



**Pedro Filipe
Oliveira Rodrigues**

**Perfil de extratáveis no processo de
produção de pasta ao sulfito ácido**



**Pedro Filipe
Oliveira Rodrigues**

**Perfil de extratáveis no processo de produção de
pasta ao sulfito ácido**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Dmitry V. Evtuyugin, Professor Associado com Agregação o Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Engenheiro António Fernando dos Santos Prates, Responsável do Departamento de Desenvolvimento e Qualidade na CAIMA - Indústria de Celulose S.A.

“Na vida não estamos sós, não vamos sós;
Quem passa por nós deixa um pouco de si e leva um pouco
de nós.”

Antoine de Saint-Exupéry

(A todos aqueles que contribuíram para esta jornada:
colegas, amigos, professores e mentores. Agradeço-vos a
partilha de conhecimentos e de horizontes, mas também
dos vários momentos)

o júri

presidente

Prof.^a Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora.Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Eng. António Paulo Mendes de Sousa - Arguente
Investigador Sénior no RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e
Papel

Prof. Doutor Dmitry V. Evtyugin - Orientador
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da
Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de expressar o meu agradecimento à Caima - Indústria de Celulose S.A., na pessoa do Eng.^o António Prates (a quem agradeço igualmente a co-orientação e a troca de impressões), pela disponibilidade para realizar o presente trabalho e pela experiência inerente. Agradeço igualmente a disponibilidade e cooperação de todos os funcionários da Caima com que me cruzei, nomeadamente à Dr.^a Raquel Almeida, aos Engenheiros Ricardo Santos e Samuel Peres e a todos os outros que nos ajudaram e receberam, mas que não fui capaz de reter o nome (as minhas sinceras desculpas por isso).

Agradeço à Sandra Magina, pela partilha de experiência e apoio durante a parte laboratorial. Agradeço ainda à Ana Margarida Salgueiro e à Marina Matos pelas dicas e apoio, à Eng.^a Ana Caço pela disponibilidade e à Belinda Soares pelas dicas e as várias ajudas com os dados de GC-MS. Uma palavra de gratidão também às Mestres Ana Laura Frade e Joana Ferreira, pela troca de dados e pela colaboração neste projeto a três junto da Caima.

Estou igualmente grato ao professor Dmitry, não só pela orientação, mas também pela disponibilidade, incentivo, oportunidade de aprendizagem e partilha dos seus conhecimentos e experiência.

A minha gratidão a todos os que partilharam esta minha jornada em Aveiro – colegas, amigos e professores – e pelo crescimento que proporcionaram: académico e pessoal.

Agradeço finalmente, e como não podia deixar de ser, à minha família pelo apoio durante este período, nomeadamente à minha prima Maria do Rosário Oliveira pelo apoio e ajuda nos primeiros tempos em Aveiro; à minha madrinha Delfina Oliveira pelas várias contribuições ao longo destes anos e um agradecimento particular aos meus pais - em especial à minha mãe - por terem tornado esta jornada possível.

palavras-chave

extratáveis, sulfito ácido, GC-MS, *E.globulus*.

resumo

Os extratáveis são compostos de baixo peso molecular que representam 2 a 5% do peso da madeira, mas que podem afetar significativamente o processo de produção e a qualidade da pasta e papel. As pastas ao sulfito ácido caracterizam-se por serem particularmente sensíveis à presença de extratáveis. Este trabalho pretende caracterizar o perfil de extratáveis no processo de produção de pasta, ao sulfito ácido, na Caima-Indústria de Celulose S.A., com o objetivo de identificar pontos críticos e definir estratégias de mitigação e controlo destes.

Foram alvo de análise amostras de madeira ("M"), pastas de estágios de branqueamento EOP - extração alcalina ("E"); deslenhificação com oxigénio ("O"); branqueamento com peróxido ("P") - e pastas à saída da máquina de tiragem ("S"). Verificou-se que a quantificação de extratáveis é afetada pelo tipo de solvente usado na extração. Confirmou-se que o diclorometano ("DCM") caracteriza mais detalhadamente a componente lipofílica, os extratos de acetona são representativos da componente polar e apolar, enquanto a mistura etanol-tolueno (1:2, V/V) permite um valor mais elevado de extratáveis. Assim, o método de extração com acetona, apesar de ter alguns inconvenientes, é uma opção válida, aceite pela comunidade industrial. Observou-se que o cozimento remove cerca de 81% dos extratáveis da madeira em acetona. O estágio "E" remove 12,8%; o estágio "O" 38,3%; o estágio "P" 4,3% e a depuração 10,6% do teor de extratáveis restantes na pasta.

Da análise de GC-MS, verificou-se que as famílias de compostos extratáveis são removidas de forma diferente ao longo do processo. Compostos polifenólicos são removidos quase por completo durante os estágios "E" e "O". Por seu lado, os ésteres de ácidos gordos sofrem hidrólise durante a extração alcalina, destes, álcoois e ácidos gordos saturados são estáveis durante o processo de branqueamento, sendo gradualmente removidos por processos de lavagem. No entanto, observou-se o aumento de álcoois alifáticos e outros compostos (como ácidos carboxílicos) nas fases finais do processo – este aumento provou-se estar associado à adição de antiespumas. Ácidos, álcoois e outros compostos insaturados são oxidados durante o branqueamento. Os esteróis são degradados durante os estágios com oxigénio e peróxido, sendo o estágio de peróxido particularmente seletivo. Na pasta solúvel, a contribuição de álcoois, ácidos gordos (associados ao antiespuma) e triterpenóides, é muito próxima (11,5%; 10,1% e 13% respetivamente).

Da análise de amostras de madeira (madeiras de *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus nitens* e madeiras representativas de cozimentos realizados), verificou-se que a componente extratável sofre influência da presença de casca no cozimento (maioritariamente na contribuição de ácidos gordos). Apesar de não ter sido possível identificar de forma categórica a presença de madeira de *E. nitens* na amostra de madeira de cozimento, a sua eventual presença contribuirá de forma significativa para o teor de extratáveis na pasta. Como conclusão destaca-se que a estratégia de redução do teor de extratáveis deverá compreender três pontos: redução da presença de casca no cozimento, melhoria do processo de lavagem (nos estágios de branqueamento) e a otimização da adição de antiespumas (ou alteração da formulação em uso).

keywords

extractives, acid sulfite, GC-MS, *E globulus*

abstract

The extractives are wood compounds with low molecular weight which comprise from 2 to 5% of total wood weight, but with the ability to significantly affect pulp and paper production as well as its quality. Acid sulfite pulps are particularly sensitive to extractives compounds.

This work aims to characterize the extractives profile on, acid sulphite, pulp production process, established at Caima-Indústria de Celulose S.A., in order to identify the critical phases and to define strategies for mitigation and control of this component.

In this work the samples analysed were: wood ("M"), pulps from EOP bleaching stages - alkaline extraction ("E"), oxygen delignification "O", peroxide bleaching ("P") and final dissolving pulp ("S").

The results show different extractives content for different extraction solvents.

The Dichloromethane ("DCM") was confirmed as good solvent for lipophilic component, acetone extracts are representative of hydrophilic and lipophilic components and ethanol-toluene (1:2, V/V) solution allows a greater quantification value for extractives compounds. Therefore, extraction with acetone is a valid option in industrial content, although it has some limitations. The data allows to see that sulfite cooking remove about 81% of wood acetone extractives, the stage "E" removes 12,8%; the stage "O" 38,3%; the stage "P" 4,3% and the centricleaners 10,6% of remaining extractives in the pulp.

It was found from GC-MS analysis that different extractives compounds are differently removed over the process stages. Polyphenolic compounds are almost completely removed in stages "E" and "O". On the other hand, fatty acids esters are hydrolyzed in "E" stage, from which saturated fatty acids and alcohols are stable during the bleaching stages, being removed by washing stages. It was verified a rising of alcohols (and fatty acids) in late stages of the process – this increasing was proven to be associated with the anti-foam usage. Fatty acids, alcohols and other unsaturated compounds suffer oxidation during the bleaching stages. Sterols (and other terpenic compounds) suffer degradation during oxygen and peroxide stages, being the peroxide stage particularly selective.

The final dissolving pulp sample seems to be a similar contribution of fatty acids and alcohols (from de-foamer) and triterpenoids (10,1%; 11,5% and 13% respectively).

It was seen from wood samples (*E. globulus*, *E. nitens* and wood from performed cookings) that pulp extractives are correlated with bark extractives compounds (mainly fatty acids) present in the sulfite cooking. Despite no evidence of presence of *E. nitens* contribution in cooking wood has been found, the presence of such wood would significantly increase the extractives in pulp. It was concluded that the strategy to reduce the extent of extractives content in pulp should comprise three matters: the reduction of bark in wood feeding to cooking digester; the improvement of washing stages (during the bleaching) and optimization of de-foamer usage (or consider the change of formulation).

Índice

| | |
|--|------|
| Índice | xiii |
| Índice de Figuras..... | xvii |
| Índice de Tabelas..... | xvii |
| Índice de símbolos e abreviaturas..... | xix |
| 1 Introdução..... | 1 |
| 2 Revisão bibliográfica..... | 3 |
| 2.1 A Caima – Indústria de Celulose S.A..... | 3 |
| 2.1.1 O processo ao sulfito..... | 3 |
| 2.1.2 Principais fases do processo ao sulfito ácido..... | 4 |
| 2.1.3 Equipamentos..... | 9 |
| 2.1.4 Aplicações da pasta ao sulfito ácido..... | 11 |
| 2.2 Composição química da madeira..... | 13 |
| 2.2.1 Polissacarídeos..... | 13 |
| 2.2.2 Lenhina..... | 15 |
| 2.2.3 Compostos Inorgânicos..... | 16 |
| 2.2.4 Extratáveis..... | 16 |
| 2.3 Métodos de determinação de extratáveis..... | 21 |
| 2.3.1 Amostras de madeira..... | 23 |
| 2.3.2 Extração “Soxhlet”..... | 23 |
| 2.3.3 Análise de extratos..... | 23 |
| 3 Procedimento experimental..... | 25 |
| 3.1 Recolha e preparação de amostras..... | 25 |
| 3.1.1 Madeira..... | 25 |
| 3.1.2 Pasta..... | 26 |
| 3.2 Extração..... | 26 |
| 3.2.1 Extração de madeira e amostras de pasta..... | 26 |
| 3.2.2 Extratos de antiespumas..... | 27 |
| 3.3 Quantificação gravimétrica..... | 28 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.4 | Análise por GC-MS..... | 28 |
| 4 | Análise e discussão de resultados | 29 |
| 4.1 | Quantificação Gravimétrica..... | 29 |
| 4.1.1 | Perfil de extratáveis..... | 29 |
| 4.2 | Resultados de análise por GC-MS..... | 32 |
| 4.2.1 | Análise de extratáveis por grupos e compostos característicos | 33 |
| 4.2.2 | Impacto de cada fase do processo na remoção dos compostos extratáveis | 42 |
| 4.2.3 | Análise de extratáveis de madeiras..... | 46 |
| 4.3 | Análise de extratáveis de pastas críticas | 51 |
| 5 | Conclusões e sugestões de trabalho futuro | 53 |
| 6 | Bibliografia..... | 56 |
| | Anexo A: Determinação do teor de humidade | 61 |
| | A.1: Tabelas de teor de humidade | 61 |
| | Anexo B: Tabela completa de quantificação de massa de extratos..... | 63 |
| | Anexo C: Comparação entre solventes de extração | 64 |
| | Anexo D: Quantificação de extratáveis por GC-MS..... | 67 |
| | D.1: Quantificação de extratos de Diclorometano..... | 68 |
| | D.2: Quantificação de extratos de Acetona | 70 |
| | D.3: Quantificação - pasta solúvel (DCM, Acet. e ET)..... | 72 |
| | D.4: Quantificação em madeiras | 74 |
| | Anexo E: Perfis de outros compostos..... | 76 |
| | E.1: Produtos de degradação de açúcares | 76 |
| | E.2: Massa não quantificada por GC-MS | 77 |
| | E.2.1: Perfil no processo | 77 |
| | E.2.2: Influência do solvente de extração | 80 |
| | Anexo F: Cromatogramas de GC-MS | 82 |
| | F.1: Serrim (DCM & Acetona) | 82 |
| | Anexo G: Evolução de compostos ao longo do processo..... | 83 |
| | G.1: Acetona como solvente de extração | 83 |
| | G.2: Diclorometano como solvente de extração..... | 85 |
| | Anexo H: Análise de antiespumas | 87 |

| | |
|--|----|
| H.1: Método de cálculo | 87 |
| H.2: Resultados de quantificação | 88 |
| H.3: Cromatograma AE1-Advantage | 89 |
| H.4: Cromatograma AE2-Buckman..... | 90 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1: Descrição simplificada do processo implementado (adaptado de(9))..... | 3 |
| Figura 2: Perfil do teor de extratáveis ao longo do processo ao sulfito ácido..... | 31 |
| Figura 3: Perfil de ácidos gordos ao longo do processo ao sulfito ácido | 34 |
| Figura 4: Perfil de ácido hexadecanóico ao longo do processo ao sulfito ácido..... | 35 |
| Figura 5: Perfil de álcoois alifáticos ao longo do processo ao sulfito ácido | 36 |
| Figura 6: Perfil de hexadecan-1-ol ao longo do processo ao sulfito ácido..... | 37 |
| Figura 7: Perfil de esteróis ao longo do processo ao sulfito ácido..... | 38 |
| Figura 8: Perfil de β -sitosterol ao longo do processo ao sulfito ácido | 39 |
| Figura 9: Perfil de compostos polifenólicos ao longo do processo ao sulfito ácido. | 40 |
| Figura 10: Perfil de ácido elágico ao longo do processo ao sulfito ácido..... | 41 |
| Figura 11: Quantificação dos principais grupos de compostos para amostras de madeira. | 47 |
| Figura 12: Teor de extratáveis nas pastas críticas de Reatividade de Fock (28 e 71%) | 52 |
| Figura C.13: Comparação do teor de extratáveis em folha de pasta (DCM, Acet. e ET)..... | 64 |
| Figura C.14: Diferença na quantificação de grupos de compostos usando diferentes solventes. .. | 65 |
| Figura E.15: Evolução de produtos de degradação de açúcares ao longo do processo. | 76 |
| Figura E.16: Perfil de “massa não quantificada” por GC-MS, nas amostras usadas | 79 |
| Figura E.17: Evolução da fração de “massa não quantificada” ao longo do processo..... | 80 |
| Figura E.18: Massa não quantificada em função do solvente de extração (folha de pasta)..... | 81 |
| Figura F.19: Sobreposição de cromatogramas de DCM e Acet. (M1 e M2) | 82 |
| Figura H.20: Cromatograma do extrato de antiespuma AE1 (Advantage VE 3702E Sollenis) | 89 |
| Figura H.21: Cromatograma do extrato de antiespuma AE2 (Buckman)..... | 90 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Teor de extratáveis das amostras de madeira e pasta | 30 |
| Tabela A.2: Determinação do teor de humidade amostras de 18 de fevereiro de 2016 | 61 |
| Tabela A.3: Determinação de humidade de pastas críticas de Reatividade de Fock (R28 e R72) ... | 62 |
| Tabela A.4: Determinação de humidade de amostras de madeira..... | 62 |
| Tabela B.5: Resultados da quantificação gravimétrica dos extratos obtidos. | 63 |
| Tabela D.6: Quantificação (por GC-MS) de compostos ao longo do processo (DCM) | 68 |
| Tabela D.7: Quantificação (por GC-MS) de compostos ao longo do processo (Acet.)..... | 70 |
| Tabela D.8: Quantificação (por GC-MS) de compostos usando DCM, Acet. e ET. | 72 |
| Tabela D.9: Quantificação (por GC-MS) de compostos em amostras de madeira..... | 74 |
| Tabela G.10a: Variação de alguns compostos ao longo do processo (Acet.)..... | 83 |
| Tabela G.10b: Continuação da Tabela G.10a | 84 |
| Tabela G.11a: Variação de alguns compostos ao longo do processo (DCM) | 85 |
| Tabela G.11b: Continuação da Tabela G.11a | 86 |
| Tabela H.12: Principais compostos identificados nas amostras de antiespumas. | 88 |

Índice de símbolos e abreviaturas

| Símbolos | Designação |
|----------------------|---|
| _1 | Amostra/extrato obtido após extracção com diclorometano |
| _2 | Amostra/extrato obtido após extracção com acetona. |
| <i>Acet.</i> | Acetona |
| <i>ad</i> | "Air Dry"/ Seco a condições atmosféricas |
| <i>AE1</i> | Amostras/Extrato de antiespuma: Advantage VE 3702E Sollenis |
| <i>AE2</i> | Amostras/Extrato de antiespuma: Buckman |
| <i>BSFTA</i> | "Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide"/Bis(trimetilsililo)trifluoroacetamida |
| <i>DCM</i> | Diclorometano |
| <i>DP</i> | "Degree of Polymerization"/ Grau de polimerização |
| <i>E_</i> | Amostras/Extrato de pasta após Estágio "E"-Extração Alcalina |
| <i>ECF</i> | "Elemental Chlorine Free"/Isento de Cloro elementar/molecular |
| <i>EG</i> | Amostras/Extrato de madeira de <i>Eucalyptus globulus</i> após extracção com Acet. |
| <i>EN</i> | Amostras/Extrato de madeira de <i>Eucalyptus nitens</i> após extracção com Acet. |
| <i>ET/ET_</i> | Amostras/Extrato de pasta solúvel ("S") após extração com Et-Tol. |
| <i>Et – Tol.</i> | Solução etanol-tolueno (1:2, V/V) |
| <i>FD</i> | Fator de diluição (adimensional) |
| <i>GC</i> | "Gas Chromatography"/Cromatografia Gasosa |
| <i>GC – MS</i> | "Gas Chromatography-Mass Spectrometry" Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massa |
| <i>HPLC</i> | "High Performance Liquid Chromatography" Cromatografia de Fase Líquida de Elevado Desempenho |
| <i>ID</i> | Código de identificação das amostras |
| <i>L_</i> | Amostras/Extrato de pasta após prensa horizontal/pasta crua (P928) |
| <i>MSA</i> | Massa solúvel em acetona (% , m/m ou mg/kg) |
| <i>M_</i> | Amostras/Extrato de restos de madeira/estilha/serrim (18/02) |
| <i>ME</i> | Amostras/Extrato de madeiras de cozimento (Nº 1397 & 1398) após extração com Acet. |
| <i>O_</i> | Amostras/Extrato de pasta após Estágio "O"- Deslignificação com O ₂ |
| <i>P_</i> | Amostras/Extrato de pasta após Estágio "P"- Branqueamento com Peróxido |
| <i>PI</i> | Padrão Interno |
| <i>R28</i> | Amostras/Extrato de pasta crítica de Reatividade de Fock (28%) [Et.-Tol]. |
| <i>R72</i> | Amostras/Extrato de pasta crítica de Reatividade de Fock (72%) [Et-Tol.] |
| <i>RF</i> | "Response factor"/Fator de resposta do GC (adimensional) |
| <i>S_</i> | Amostras/Extrato de pasta de pasta solúvel (18/02/2016) |
| <i>SCAN</i> | "Scandinavian pulp, paper and board – Testing Committee" |
| <i>TAPPI</i> | "Technical Association of the Pulp and Paper Industry" |
| <i>TCF</i> | "Totally Chlorine Free" /Totalmente isento de Cloro |
| T_h/\overline{T}_h | Teor de humidade/teor de humidade médio (% , m/m) |
| <i>TMS</i> | "Trimethylsilane"/Trimetilsilano |
| <i>TMSCl</i> | "Trimethylchlorosilane "/Cloreto de trimetilsililo |

1 Introdução

A madeira desempenha desde tempos pré-históricos uma importante fonte de matéria-prima para a humanidade: quer para construção, quer para obtenção de energia. As aplicações da madeira foram-se diversificando à medida que a própria humanidade foi progredindo: produção de carvão para fundição de metais, utilização de óleos e resinas para aplicações navais (impermeabilizantes), potassa para aplicações na indústria vítrea e branqueamento de têxteis, produção de fibras para indústria de papel e têxteis e ainda como matéria-prima para a obtenção de vários químicos (1).

A utilização para construção e produção energética continuam a ser as principais aplicações da madeira (principalmente em zonas onde a sua obtenção é mais fácil e barata, em comparando com outras alternativas). Por esta razão, em 2002, o consumo de madeira para obtenção de energia chegou aos $1,83 \times 10^9 m^3$. Este valor representou quase 54% do consumo mundial de madeira, onde 43% deste consumo foi realizado na Ásia e a 31% em África e 4% nos Estados Unidos da América (2).

Em Portugal 35% do território nacional corresponde a floresta, 24% a agricultura, 32% a matos e pastagens (3). Por seu lado, o sector da pasta e papel corresponde a 4,7% em exportações do PIB português (valores de 2014 e 2015) (4).

A Altri é um grupo industrial português centrado na produção de pasta celulósica. Fazem parte do grupo Altri a CELBI, a CELTEJO e a CAIMA, produzindo anualmente cerca de um milhão de toneladas de pasta (5).

A Caima - Indústria de Celulose S.A., está localizada em Constância, vila portuguesa do distrito de Santarém, produzindo pasta solúvel, pelo processo ao sulfito ácido (bissulfito), em base de magnésio, a partir da madeira de *Eucalyptus globulus*. O processo inclui uma linha de branqueamento do tipo “Total Chlorine Free” (TFC), segundo uma sequência EOP (Extração alcalina, Deslenhificação com oxigénio, branqueamento com peróxido). A Caima é das poucas fábricas que na Europa – única em Portugal - que produz pasta de eucalipto branqueada pelo processo sulfito. A pasta destina-se a aplicações em nichos de mercado como nas indústrias de base química e têxtil (5).

Os extratáveis são compostos de madeira que represantam uma fração de 2 a 5% do seu peso seco. Na indústria de pasta e papel, estes compostos são responsáveis pela formação de depósitos (ou *pitch*) tanto em equipamentos como na pasta e papel. Estas acumulações podem gerar problemas graves de operacionalidade da fábrica e de qualidade da pasta e papel. Em situações extremas, estas acumulações, podem mesmo implicar a paragem da fábrica ou mesmo a perda total

1 Introdução

de produção, levando a elevados custos económicos (6, 7). No caso da produção de pasta solúvel, a quantidade de extratáveis presentes na pasta é crítica para a produção de viscosidade. A quantidade de extratáveis pode provocar a acumulação nos equipamentos, de tal medida, que impedem o processo de extrusão de filamentos. Por este motivo, as pastas solúveis para aplicação na indústria de viscosidade devem apresentar teores de extratáveis menores ou iguais a 0,1% (8).

Este trabalho pretende identificar os principais compostos extratáveis ao longo do processo ao sulfito ácido (bissulfito), de modo a identificar pontos críticos e desse modo possibilitar a definição de estratégias de mitigação da componente extratável.

O presente trabalho encontra-se dividido em cinco partes: 1. Introdução, 2. Revisão bibliográfica, 3. Procedimento experimental, 4. Análise e discussão de resultados e 5. Conclusões e sugestões de trabalho futuro.

A primeira parte (onde se insere o presente conteúdo) tem por objetivo apresentar o trabalho (em conteúdos e estrutura) bem como o seu enquadramento geral. A segunda parte, constituída pela revisão bibliográfica, visa fazer o levantamento mais detalhado do contexto do trabalho nomeadamente na descrição do processo industrial e aplicações da pasta, contextualizar os extratáveis de madeira e uma breve descrição de métodos de análise usados na análise de extratáveis em madeiras e pastas. Na terceira parte é descrito o procedimento usado: amostras recolhidas, tratamento, preparação e análise das mesmas. Na quarta parte são apresentados e discutidos os principais resultados. Tendo sido definido o perfil de extratáveis ao longo do processo: primeiro pela quantificação de matéria solúvel em acetona (MSA) – método usado na empresa (ISO 14453/ T 280) - e diclorometano (DCM) - método usado para caracterizar a componente extratável lipofílica na indústria de pasta e papel (Tappi - T 204/ ASTM - D1108) e em segundo lugar por caracterização (identificação e quantificação) dos extratos por GC-MS. Devido a diferenças nos resultados entre solventes de extração (acetona e diclorometano) estes foram comparados, usando como referência os resultados para a folha de pasta solúvel, com os resultados decorrentes da extração com etanol-tolueno (1:2, V/V), em teor de extratáveis e por quantificação por GC-MS. Considerou-se necessário, para uma melhor interpretação dos resultados obtidos, a realização de análises complementares a amostras de madeira (madeiras de cozimentos realizados, madeiras de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens*) e do antiespuma usado no processo.

Na quinta parte são apresentadas as principais conclusões do presente trabalho bem como sugestões de trabalho futuro.

2 Revisão bibliográfica

2.1 A Caima – Indústria de Celulose S.A.

A Caima é uma indústria do grupo Altri, que se encontra localizada em Constância desde 1962, dedicando-se actualmente à produção de pasta solúvel por cozimento ao sulfito ácido (bissulfito) com base de magnésio, a partir de madeira de *Eucalyptus globulus*. A unidade tem uma linha de branqueamento TCF- EOP (extração alcalina, “E”; deslenhificação com oxigénio, “O” e branqueamento com peróxido de oxigénio, “P”). Na Figura 1 é possível ver, de uma forma sintética, a descrição do processo de produção implementado.

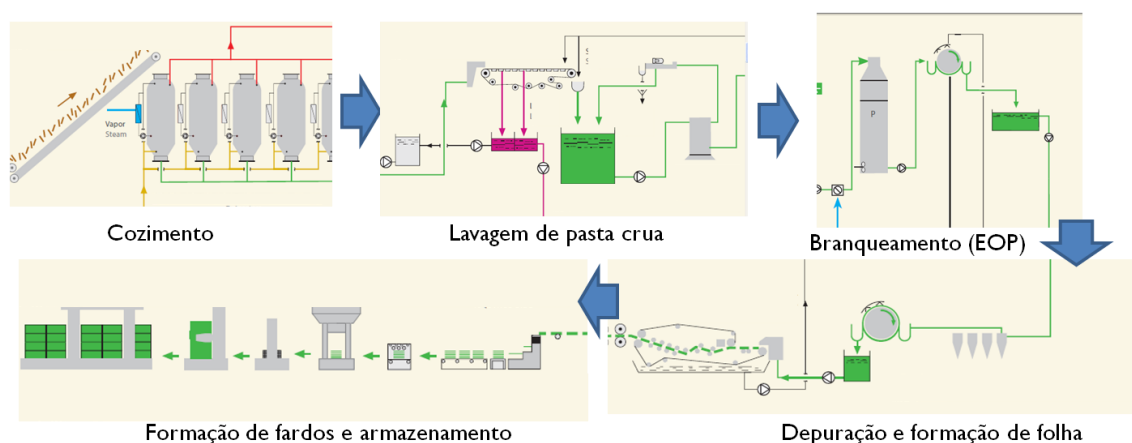


Figura 1: Descrição simplificada do processo implementado (adaptado de(9))

No processo implementado, a madeira é recepcionada, estagia no parque de madeiras, sofre descasque, é destrocada em aparas e posteriormente crivada. Uma vez a calibrada a aparas repousa/é guardada em pilhas até ser encaminhada para cozimento em digestores *batch*. Após o cozimento obtém-se a pasta crua, que é descarregada num *blowtank* até ser alvo na lavagem na prensa horizontal (P928), para remoção e recuperação de reagentes/licor de cozimento. Após a lavagem, segue-se a sequência de branqueamento EOP, com estágios intermédios de lavagem para dispersão/remoção de produtos de branqueamento. Uma vez obtida a pasta branqueada esta sofre uma correção de pH para dissolução de sais de ácidos gordos e segue para depuração onde é “purificada” em tamanho e densidade por hidrociclones antes de seguir para a formação de folha, secagem, corte e armazenamento.

2.1.1 O processo ao sulfito

A génese do processo de produção de pasta ao sulfito remonta a 1857 com a descoberta por Benjamin Tilghman, de que a madeira poderia ser amolecida e desfibrada por acção de ácido sulfuroso (H_2SO_3). O processo foi patenteado em 1867 e em 1874 foi implementada a primeira unidade de produção de pasta ao sulfito na Suécia (10). O processo ao sulfito pode ser operado segundo quatro bases catiónicas que impedem a descoloração da pasta: cálcio, sódio, magnésio e

2 Revisão bibliográfica

amónio (11). A utilização de diferentes bases - para além de cálcio - permite operar a diferentes condições de pH e desse modo aplicar o método a diferentes tipos de madeira, que normalmente são menos adequadas para o processo ao sulfito ácido. Além disso, a otimização das condições de operação permitem obter pastas de maior rendimento e de propriedades mais abrangentes. Estas melhorias permitiram diversificar a oferta de pastas a partir do processo ao sulfito e desse modo responder a grande parte das necessidades de mercado. A utilização de bases catiónicas, principalmente de magnésio e sódio, levou à implementação de sistemas de recuperação destes químicos. A recuperação química de processos de base de cálcio nunca foi praticada uma vez que, tradicionalmente, o licor gerado era simplesmente despejado no aquífero mais próximo. Mesmo os atuais processos de recuperação de calor não são viáveis para recuperação química de cálcio e enxofre, uma vez que os seus preços de mercado são muito baixos e são de fácil obtenção (10).

O processo ao sulfito baseia-se na disponibilidade de ácido sulfuroso, para reação com a lenhina. Este pode ser definido como “ SO_2 livre”, “ SO_2 combinado”, “ SO_2 total” e “ SO_2 livre verdadeiro”. O método ao sulfito, segundo a base de cálcio, tem de ser operado a baixo pH (pH 1-2), devido à relativa insolubilidade do cálcio. Valores mais altos de cálcio provocam o a precipitação de compostos durante o cozimento, levando à formação de incrustações no digestor. A utilização de bases solúveis (como magnésio, sódio e amónio) permite uma maior proporção de SO_2 na forma combinada no licor de cozimento (10). O processo ao sulfito implementado na Caima utiliza como base o magnésio. Com esta base, o cozimento decorre tipicamente em pH 1-2, mas pode ser realizado com valores de pH até 4 (12).

O processo de cozimento ao sulfito caracteriza-se por quatro reações típicas. Na primeira, o ácido sulfuroso combina-se com a lenhina e forma ácido lignossulfónico (que é relativamente pouco solúvel). Na segunda reação a base catiónica combina-se com o ácido lignossulfónico, permitindo uma maior solubilização deste. Na terceira reação, o lignossulfonato sofre degradação por consecutivas reações de hidrólise. A quarta reação envolvida no cozimento ao sulfito trata-se da hidrólise de hemiceluloses em açúcares solúveis. Esta reação é a menos desejável, uma vez que reduz o rendimento do processo. Da mesma forma, a celulose também pode sofrer degradação com o processo ao sulfito, reduzindo o seu grau de polimerização. Menor rendimento da pasta implica uma maior vulnerabilidade da celulose a reações de hidrólise. Estima-se que o valor crítico de rendimento, a partir do qual a celulose se torna vulnerável seja a partir dos 45% (10).

2.1.2 Principais fases do processo ao sulfito ácido

De uma forma geral o processo de produção de pasta ao sulfito, implementado na Caima, pode-se separar em seis fases principais, referindo-se às fases de madeira e pasta. São elas a recepção e preparação de madeira, o cozimento, a lavagem, o branqueamento, a depuração e a

tiragem. Estão integrados no processo ao sulfito outros processos auxiliares que permitem recuperar reagentes e tratar efluentes (9).

2.1.2.1 Preparação de madeiras

A preparação de madeiras pode-se referir a todos os processos que vão desde a receção de madeiras até à deposição das aparas no digestor. A estadia no “parque de madeiras” permite que a madeira perca o excesso de humidade bem como a grande maioria de compostos voláteis. Após esta a fase, a madeira é descascada e cortada em aparas sendo posteriormente crivadas de modo a garantir as dimensões indicadas para o cozimento (aparas muito grandes podem dificultam o processo de cozimento aumentando a quantidade de “incozidos”) (10, 11).

2.1.2.2 Cozimento

Na fase de cozimento, depois de colocadas as aparas no digestor de forma a aumentar o empacotamento, é adicionado vapor de água de modo a facilitar o processo de impregnação com o licor de cozimento. O processo de cozimento pode ser realizado em contínuo ou em digestores descontínuos (ou *batch*). O cozimento decorre a pressões entre 5 e 7 bar. Para garantir uma distribuição uniforme do licor pode ser usada uma bomba de recirculação ou a adição de vapor. Antes de ser atingida a temperatura final de cozimento é removida parte do licor e algum SO₂ (que é recuperados para o processo). A temperatura de cozimento é controlada pela alimentação de vapor. Quando o cozimento acaba é reduzida a pressão do digestor até 2 bar e o conteúdo do digestor é descarregado num *blowtank* (1, 10).

2.1.2.3 Remoção de nós

A pasta após o cozimento é composta por licores de cozimento residuais, fracções de madeira não devidamente deslenhificadas - ou “incozidos” (para além de aparas que não sofreram a devida impregnação do licor de cozimento, temos ainda partes de madeira de difícil impregnação como nós de madeira) e eventualmente outras partículas. Os eles (onde se incluem outras partículas de madeira não devidamente deslenhificadas) são a maior fracção de impurezas na pasta resultante do cozimento. Estas partículas precisam de ser removidos da pasta de modo a evitar falhas nos equipamentos e de modo a manter uma pasta tão uniforme quanto possível (e desse modo reduzir ao mínimo o uso de químicos de branqueamento). A prática comum na indústria é a remoção de nós antes do processo de lavagem de pasta crua. Este processo é normalmente aplicado em dois estágios de separação através de telas perfuradas. A primeira separação é feita num filtro pressurizado (na Caima a cerca de 2 bar) – onde são removidos os nós da corrente principal - e o segundo a pressão atmosférica (como na Caima: 0,01/0,02 bar) que serve para recuperar fibras arrastadas com os nós no primeiro estágio de remoção de nós (13).

2.1.2.4 Lavagem

Os processos de lavagem de pasta são usados para remover da pasta solúveis indesejados. No caso da pasta crua, a lavagem serve para recuperar licores de cozimento e remover compostos degradados durante o cozimento. Na Caima, o processo de lavagem é realizado em dois momentos, o primeiro numa prensa/lavador horizontal (compreendido entre a remoção de nós e a crivagem) e o segundo após a crivagem (constituídos por dois sistemas de lavagem de prensas rotativas – DPA-921 e DPA-928) (10, 14).

2.1.2.5 Crivagem

O processo de crivagem é usado para calibrar o tamanho dos aglomerados de fibras na pasta. Este processo é importante para permitir uma pasta uniforme para uma melhor impregnação dos reagentes de branqueamento. O processo de crivagem na Caima é realizado em duas partes: crivagem da corrente principal onde a pasta é crivada e a segunda parte onde a pasta retida na primeira crivagem é encurtada para reintrodução na corrente de pasta. As duas correntes de pasta crivada são combinadas e novamente alvo de crivagem num último estágio (13).

2.1.2.6 Branqueamento

O processo de branqueamento surge como forma de garantir a uniformidade de cor e a branquura da pasta. O processo ao sulfito produz uma pasta crua relativamente branca quando comparada com pastas de processos *kraft* e semi-químicas que escuras. Os processos de branqueamento surgem como métodos de remoção dos compostos cromóforos da pasta que normalmente são resíduos de lenhina. Existem duas abordagens nos processos de branqueamento de pastas químicas. Uma abordagem serve-se de químicos que degradam os grupos cromóforos sem destruir a lenhina. A segunda abordagem destrói completamente a lenhina. Pastas químicas de alta qualidade (tal como pasta solúvel), os métodos de branqueamento usados devem permitir a total remoção de lenhina (10).

Os agentes químicos que degradam as substâncias cromóforas sem atacar substancialmente a celulose designam-se por agentes de branqueamento seletivos. Existem três testes importantes para controlar o processo de branqueamento: o Índice Kappa ($K - kappa\ number$), que mede a quantidade de lenhina presente na amostra de pasta; a viscosidade, que permite acompanhar o tamanho da cadeia de celulose; e a monitorização de branqueamento, que permite acompanhar o grau de remoção de cromóforos da pasta (10).

O processo de branqueamento na CAIMA, é do tipo “Totally Chlorine Free” (TCF) – Totalmente Isento de Cloro. Neste processo a sequência usada é do tipo EOP em que a pasta sofre reação química com hidróxido de sódio, oxigénio e peróxido de hidrogénio (5).

2.1.2.6.1 Extração alcalina (Estágio “E”)

O processo de extração alcalina é usado de modo a remover a lenhina e a ativar a restante pasta para oxidações posteriores. Este processo é possível por solubilização da lenhina em meio alcalino, que permite ainda solubilizar alguns compostos bem como neutralizar o ácido de cozimento ainda existente na pasta. O processo decorre normalmente num meio com uma consistência entre 12 a 15% uma temperatura entre os 60 e os 80°C e um tempo de retenção na ordem de duas horas. O pH final obtido deve situar-se acima de 10,8, de modo a permitir a solubilização completa de produtos de degradação decorrentes do cozimento (10). Na produção de pasta solúvel, como é desejável a remoção de hemiceluloses, são necessárias maiores concentrações de hidróxido de sódio até 5%, bem como temperaturas mais altas (na ordem dos 100°C), maiores consistências de pastas, até 35%, e um maior tempo de retenção – três a cinco horas (1, 15). Na Caima a extração alcalina decorre entre 105 e 100°C, a 1,6 bar numa consistência de pasta média de cerca de 7%.

O processo de extração alcalina pode compreender ainda a adição de oxigénio, como ocorre na Caima (5). Este processo foi desenvolvido nos anos 80, a adição de oxigénio permite reduzir a necessidade de maiores quantidades de químicos em estágios de branqueamento posteriores, uma vez que reage com a lenhina residual presente na pasta. Para além de melhorar o branqueamento da pasta, o oxigénio também permite aumentar a reatividade da pasta nas fases subsequentes de branqueamento. A fase de extração alcalina é ainda melhorada pela adição de pequenas quantidades de peróxido de hidrogénio em conjunto com o oxigénio. A adição de peróxido permite um melhor controlo do processo de branqueamento (10).

2.1.2.6.2 Branqueamento com Oxigénio (Estágio “O”)

O processo de branqueamento por oxigénio pode ser referido como “deslenhificação por oxigénio” ou “pré-branqueamento com oxigénio”. O processo foi desenvolvido comercialmente no final dos anos 60 e início dos anos 70, a Europa. O oxigénio usado no branqueamento pode ser obtido por destilação criogénica do ar ou por adsorção (10).

O branqueamento com oxigénio baseia-se na destruição da lenhina para promover o branqueamento da pasta. Contudo, apesar de o oxigénio ser um reagente barato para o branqueamento, não é seletivo na reação com a lenhina. Por essa razão, não é possível obter pastas com elevada brancura usando oxigénio sem que haja a destruição significativa de polissacarídeos reduzindo as propriedades mecânicas da pasta. Uma das práticas mais comuns é a redução de metade da lenhina residual, em pastas cruas, por ação de oxigénio e o restante branqueamento ser realizado por ação de outros reagentes (1). O processo de branqueamento foi inicialmente implementado em sistemas de elevada consistência, 25 a 35%. No entanto, com o desenvolvimento

2 Revisão bibliográfica

de novos misturadores a aplicação em pastas de média consistência tornou-se predominante. Nestes casos, o branqueamento decorre em pastas de consistência entre 10 e 14%, a uma temperatura entre 90 a 100°C, durante 20 a 60 min e a um pH entre 9,5 e 11 (10). Na Caima, a deslenhificação com oxigénio ocorre a cerca de 100°C, a 1,3 bar e uma consistência média 7%.

2.1.2.6.3 Branqueamento com Peróxido (Estágio “P”)

A utilização de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) para branqueamento é feita tanto em pastas mecânicas como em pastas químicas. A uma temperatura de 70 a 80°C, o peróxido é usado em processos de produção de pasta branqueada, estabilizando e aumentando a brancura da pasta. A temperaturas superiores (90 a 100°C) o peróxido também pode ser usado como reagente de deslenhificação. Contudo apresenta uma seletividade inferior ao oxigénio, a ação de branqueamento do peróxido é fortemente influenciada pelo pH, que deve ser ajustado e tamponado a 10.5. A adição de silicatos, normalmente com sulfato de magnésio, actua como estabilizador e agente de tamponamento no branqueamento com peróxido (10). O processo de branqueamento pode decorrer durante 2 a 4h em pastas de consistência de 10% (11, 16). Embora as altas temperaturas favoreçam a reação de branqueamento com o peróxido, reações secundárias podem também ganhar expressão com a subida de temperatura. A estabilidade do peróxido, para além de reduzir com a temperatura, também é afectada pela presença de metais pesados. Agentes quelantes (como o EDTA) são frequentemente usados no processo com peróxido, de modo a prevenir que iões metálicos - como manganês, cobre e ferro - promovam a decomposição do peróxido (10). Na Caima o branqueamento com peróxido decorre a 92°C, 6,6 bar e uma consistência média de 11%.

2.1.2.7 Depuração

A depuração de pasta é uma fase do processo que permite a remoção de partículas cuja forma ou peso não sejam as especificadas. Essas partículas tanto podem ser areia, sólidos pesados ou simplesmente partículas de pasta demasiado grandes. Este processo decorre normalmente em hidrociclones, que consistem em unidades de forma cónica. Nestes equipamentos a alimentação é feita tangencialmente: os rejeitados são removidos pela base (fundo cónico de menor diâmetro) e a pasta segundo as especificações removidos pelo topo (zona cilíndrica de maior diâmetro). O hidrociclone separa em função da densidade da partícula e da forma desta. A combinação de hidrociclones de diferentes diâmetros permite remover eficazmente diferentes partículas conforme a sua densidade ou tamanho. Assim, hidrociclones de pequeno diâmetro são os mais indicados para remover contaminantes pesados de pequena dimensão, enquanto hidrociclones de maior diâmetro são indicados para remover partículas de maior dimensão (por exemplo: lascas) antes da máquina de pasta ou papel) (9, 10).

2.1.2.8 Tiragem

Na indústria de pasta e papel designa-se por tiragem o processo de preparação, formação e acabamento da folha. Neste caso considera-se o conjunto das seguintes fases: receção da pasta branqueada, formação de folha, secagem e corte segundo as dimensões do produto final. Uma vez cortada a pasta é pesada, comprimida e embalada em fardos (9, 10).

2.1.3 Equipamentos

No processo de produção de pasta branqueada um dos principais objetivos é a remoção da lenhina e compostos cromóforos. Estes compostos são de origem polifenólica tais como lenhina e seus derivados e precursores, bem como extratáveis com a mesma estrutura polifenólica, como taninos. Nos processos de produção de pasta a degradação destes compostos ocorre em duas fases, na fase de cozimento das aparas de madeira e na fase de branqueamento.

2.1.3.1 Cozimento/Digestor

No processo de cozimento ocorre a degradação de lenhina pelos elementos do licor de cozimento. Nestas reações pretende-se que o carbono α - das estruturas de fenilpropano fique positivamente carregado de modo a reagir instantaneamente com o ião bissulfito em solução de modo a promover a sulfonação da molécula. Grupos de ácido sulfónico são adicionados a cadeias secundárias de lenhina já oxidadas, enquanto a degradação de ligações estão limitadas às ligações éter (RO – OR). Por outro lado, em meio ácido também pode ocorrer reações de condensação entre estruturas de fenilpropano. Esta condensação resulta na formação de ligações C – C, entre estruturas de lenhina. Estas ligações são resistentes à hidrólise ácida inibindo o processo de degradação da lenhina. Estes produtos de condensação fenólica também ocorrem em madeiras resinosas, como pinhos, que apresentam um elevado conteúdo de compostos fenólicos diferentes da lenhina tornando esta madeira menos desejável para o processo ao sulfito ácido (11). Em contraponto, nas espécies de *Eucalyptus*, os extratáveis mais representativos são o ácido gálico e elágico, pois são menos suscetíveis a condensação pelo cozimento ao sulfito. Os ésteres de ácidos gordos, são relativamente estáveis no cozimento ao sulfito. No que diz respeito aos ácidos resínicos, os saturados permanecem inalterados, enquanto os insaturados diminuem ao longo do cozimento (apesar de não se verificar oxidação, redução ou polimerização destes compostos). Ao contrário do cozimento alcalino, onde a grande maioria dos extratáveis são dissolvidos ou saponificados, no cozimento ao sulfito ácido, o glicerol e os ésteres esterílicos não sofrem este tipo de reações (17).

O processo de cozimento ao sulfito ácido decorre em digestores contínuos ou descontínuos (*batch*). Os digestores mais comuns neste processo de cozimento são digestores descontínuos verticais. Estes digestores são normalmente cilíndricos, com um topo semi-esférico ou cónico e

2 Revisão bibliográfica

com uma grande abertura para enchimento com aparas e para acessos de operadores de manutenção. No topo existe uma tubagem que é usada para reduzir o excesso de gás na fase final do cozimento. A base tem um fundo cónico (normalmente com um ângulo de 70°) para facilitar as operações de descarga do digestor. Nesta parte do reator, são ajustadas as linhas de alimentação de licor, vapor, de descarga de licores de cozimento e a válvula de ligação ao *blowtank* (11).

No processo de cozimento, as aparas são colocadas no digestor de modo a uniforme para garantir um alto rendimento do ciclo de cozimento. Uma vez cheio de aparas o digestor é selado e começa a fase de impregnação das aparas. Durante a impregnação, pode ser adicionado vapor ao digestor para facilitar a impregnação ou para estabilizar a temperatura de cozimento, em conjunto com os licores de cozimento. Antes do processo de cozimento, é praticado um aumento de pressão até 9 bar – com a injeção de licor de cozimento - permitindo a impregnação completa das aparas, seguido de um “side relief”, que permite remover 25% do licor no digestor. Durante o processo de cozimento, o licor é recirculado de modo a garantir um cozimento uniforme das aparas e a temperatura de cozimento é controlada de modo a ter um perfil bem definido. Quando o cozimento se encontra na fase final, são libertados gases de cozimento, licores e é descarregado o conteúdo do digestor para um *blowtank* (11, 18).

2.1.3.2 Torre de branqueamento

O processo de branqueamento pode incluir várias fases ou reações de modo a garantir a deslinhificação e o branqueamento pretendido para a pasta. De uma forma geral cada ciclo de branqueamento apresenta a mesma sequência de equipamentos: bomba de média consistência, misturador de vapor (e químicos), torre de branqueamento e unidade de lavagem. A bomba funciona como regulador da alimentação do processo e de modo a garantir a pressão necessária para a reação. No misturador de vapor são adicionados e misturados reagentes de branqueamento. O misturador de vapor é também usado para regular a temperatura de reação de branqueamento. Uma distribuição uniforme de temperatura e químicos de branqueamento permitem atingir resultados consistentes de branqueamento com baixos consumos de reagentes e uma boa seletividade. A torre de branqueamento fornece o tempo necessário para que as reações de branqueamento decorram. Dependendo do tipo de branqueamento, o reator pode operar em fluxo ascendente ou descendente, a pressão atmosférica ou pressurizado, devendo ser projetado para uma operação em fluxo pistão. A unidade de lavagem serve para separar os produtos de branqueamento da pasta e para recuperar os químicos residuais e eventualmente alguma energia. A escolha do equipamento de lavagem depende da fase de branqueamento, bem como da sua posição na sequência de branqueamento (19).

2.1.4 Aplicações da pasta ao sulfito ácido

Para além da aplicação no fabrico de papel, as pastas de celulose (decorrentes do processo sulfito) podem ser utilizadas para a produção de viscose (“rayon”), ésteres de celulose (acetatos, propionatos, butiratos, nitratos) e éteres de celulose (carboximetilados, etilados ou metilados) designam-se por pastas solúveis. As pastas de celulose podem ter ainda a designação de “celulose química” e “pastas especiais de alta gama” (“special high alpha grades”). Uma vez que a celulose é virtualmente insolúvel nos solventes mais comuns, o objetivo dos processos de aplicação de pasta solúvel é permitir a formação de compostos celulósicos solúveis (em por exemplo soluções aquosas alcalinas). Esta solubilização, após regeneração, permite a formação de fibras, filmes e plásticos (8).

As pastas solúveis apresentam geralmente altos teores de celulose (entre 92 e 95%), baixo teor em hemicelulose (<5%), muito pouca lenhina residual (< 0,1%), baixo teor em extratáveis (< 0,1%) e minerais (< 0,1%), tendo elevada brancura (>90% ISO) e uma distribuição de pesos moleculares bastante uniformes – com viscosidade intrínseca na ordem de 400 a 500 cm³/g (8, 15).

A reatividade de pasta solúvel é um importante parâmetro de qualidade de pasta, que estima a reatividade desta com CS₂. Elevada reatividade de pasta solúvel permite uma melhoria na qualidade dos produtos de celulose e pode significar uma redução de CS₂ necessário à reação. A determinação da reatividade pode ser determinada por vários métodos. O método de Fock é o mais popular. Este método é uma réplica do método de produção de viscose à escala industrial. Nele, uma amostra de pasta solúvel é misturada numa solução de hidróxido de sódio, com dissulfureto de carbono em excesso, sendo posteriormente regenerada pela adição de ácido sulfúrico. O valor da reatividade de Fock é a fração de celulose que reage durante o teste (na forma de percentagem). No entanto, os resultados do método de Fock não são consistentes podendo sob as mesmas condições apresentar valores díspares, com um desvio padrão de 13% (20).

2.1.4.1 Viscose

A viscose (ou “rayon” ou ainda “viscose-rayon”) é uma celulose regenerada usada essencialmente como complemento de fibras naturais em vestuário (recupera as propriedades do polímero natural depois do processo de formação da fibra) (21).

O processo de produção de viscose começa pela impregnação da pasta numa solução alcalina de NaOH com uma concentração típica de 17 a 19% a uma temperatura entre 20 e 55°C. A imersão da pasta em NaOH permite que a celulose intumesça e desse modo facilite a difusão de reagentes a sua activação. Pode ser conveniente a implementação de uma fase de fragmentação da pasta de modo a aumentar área superficial da alcali-celulose e desse modo permitir uma

2 Revisão bibliográfica

despolimerização rápida da celulose e uma xantonização uniforme. O processo de redução do grau de polimerização da celulose é feito de modo controlado por ação de oxigênio atmosférico em meio alcalino (8). Esta reação de degradação da celulose é catalisada por metais de transição como Cobalto (Co) e o Manganês (Mn), sendo inibida por ação de substâncias como prata e naftaquinona (22). Neste passo, o grau de polimerização da celulose pode ser reduzido de 700-1100 até ao grau de polimerização desejado (exemplo: 500 para fibras de pneus, 350 para rayon convencional ou celofane). A degradação do grau de polimerização permite obter uma distribuição de pesos moleculares mais uniformes entre a celulose (8). A velocidade de degradação da celulose depende da temperatura, da composição de alcali-celulose e da presença de impurezas catalíticas. A velocidade de reação combinada com energia de ativação permite calcular o tempo e a temperatura de reação para casos particulares (22). Depois de degradada, a alcali-celulose reage com uma mistura de 25 a 38% de dissulfureto de carbono (CS_2), em peso para formar xantato de sódio-celulose(8). A este processo é dado o nome de xantogenação. Nele, 25% do CS_2 usado é consumido em reações secundárias (entre o CS_2 e o $NaOH$) formando subprodutos (maioritariamente tiocarbonatos) responsáveis por conferir cor laranja ao xantato (22). De seguida, é adicionado $NaOH$ para dissolver os derivados. A esta mistura chama-se viscose. A solução contém normalmente entre 6 a 9,5% de celuloses e 5,0 a 7,0% de $NaOH$ (m/m) (8) A viscose recém-formada modifica-se durante o armazenamento, diz-se que “amadurece”. Por essa razão, a viscose passa por uma fase de maturação (sendo previamente filtrada), permitindo que os xantatos tenham uma distribuição mais uniforme ao longo da cadeia de celulose (22). Depois de amadurecida, a viscose é novamente filtrada para remover o excesso de reagentes ou fibras só parcialmente convertidas. Neste ponto a viscose está pronta a ser regenerada em fibra (por extrusão) ou em filme, através de um banho em solução diluída de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (8). No caso da utilização de viscose para produção de fibras (“viscose rayon”), é necessário garantir que o processo de regeneração seja suficientemente lento de modo a obter-se o estiramento e o alinhamento desejado da fibra formada. Este processo pode ser garantido baixando a concentração de ácido por adição de sulfato de zinco (22).

A presença de impurezas pode provocar a obstrução dos orifícios de fiação ou defeitos nos produtos moldados. Uma boa filtração de viscose deve garantir não mais de 0,04% de insolúveis por massa, sendo que a partir de 0,1% é considerado que viscose está fora das especificações desejáveis. No caso de acetatos de celulose, pastas solúveis contaminadas com 0,2% de insolúveis reduzem a filtrabilidade do acetato em 40% (8).

2.2 Composição química da madeira

A madeira é um material complexo e não uniforme, em anatomia e em propriedades químicas. É constituída por diferentes tipos de células que desempenham funções específicas de suporte mecânico, transporte de água e metabolismo. Para além das diferenças entre tipos de células existem ainda diferenças em composição química consoante a parte da árvore: ramos, folhas, raízes ou casca. Existe ainda uma variação significativa da composição da madeira que ocorre no sentido radial (sentido de crescimento), com a madeira de primavera – clara e porosa - e a madeira de outono mais escura e mais densa (16)

Na produção de pasta de papel apenas é usada madeira descascada. A pasta final é composta por vários tipos de fibras, traqueídos em pastas derivadas de madeiras de resinosas, fibras e vasos no caso de pastas derivadas de folhosas (16).

Do ponto de vista químico, a madeira pode ser definida como um biopolímero tridimensional constituído por uma rede interligada de celulose, hemicelulose, lenhina, extratáveis e compostos inorgânicos. O maior componente químico de uma árvore viva é a água, mas em “base seca” as paredes celulares são constituídas maioritariamente por polissacarídeos (65-75%) combinados com lenhina (18-35%) (2). É possível distinguir em dois grandes grupos os componentes das paredes celulares da madeira: os compostos macromoleculares (celulose, hemicelulose e lenhina) que estão presentes em todas as madeiras e compostos de menor peso moleculares (extratáveis e compostos inorgânicos) que se relacionam diretamente com as espécies de madeira em género e em quantidade. As proporções e composição química de lenhina e hemiceluloses difere entre folhosas e resinosas, enquanto a celulose é um composto uniforme em todas as madeiras. Madeiras típicas de zonas temperadas assumem porções de material de alto peso molecular, nas paredes celulares, entre 97 a 99% da madeira. Para madeiras de climas tropicais o valor pode diminuir para um valor médio de 90%. De 65 a 75% da madeira consiste em polissacarídeos (1).

2.2.1 Polissacarídeos

Aproximadamente dois terços da composição da madeira são polissacarídeos (celulose e várias hemiceluloses) (16). Os polissacarídeos são hidratos de carbono, de uma forma geral os hidratos de carbono são biomoléculas que podem ser descritos como $C_n(H_2O)_n$ e cuja molécula seja uma cadeia carbónica poli-hidroxilada apresente pelo menos um grupo aldeído ou cetónico. Os hidratos de carbono mais simples – apenas uma cadeia de carbonos - assumem o nome de monossacarídeos, mas devem conter pelo menos três carbonos ($n \geq 3$). A combinação entre monossacarídeos pode gerar dissacarídeos, trissacarídeos, olissacarídeos e polissacarídeos dependendo do número de combinações (dois, três, de três a dez, onze ou mais monossacarídeos respetivamente) (23).

2.2.1.1 Holocelulose

A maior fracção de hidratos de carbono presentes na madeira deriva de polímeros de celulose e hemicelulose, outros hidratos de carbono, como amido e pectinas, têm menor expressão. À combinação de celulose (40-45%) e hemiceluloses (15-25%) dá-se o nome de holocelulose que normalmente atinge o valor de 65-70% do peso seco da madeira. Estes polímeros são constituídos por açúcares simples (monossacarídeos) maioritariamente D-glucose, D-manose, D-galactose, D-xylose, L-arabinose, ácido D-glucónico e em menores quantidades de outros monossacarídeos como a L-ramose e D-fucose. Estes polímeros têm muitos grupos hidroxilo que permitem a combinação de sacarídeos através da formação de pontes de hidrogénio (1, 2, 16).

2.2.1.2 Celulose

A celulose é o maior composto orgânico à face da terra. É um polímero derivado de unidades de β -D-glucopiranosose combinadas por ligações glicosídicas β -(1,4). A molécula base da celulose é na verdade a celobiose, uma vez que a unidade de repetição consiste em duas moléculas de β -D-glucopiranosose (combinadas por ligações β -(1,4)) (2). Como a celulose tem uma elevada tendência a criar pontes de hidrogénio intra- e intermoleculares, várias quantidades de celulose combinam-se em microfibrilas que tanto podem formar estruturas muito ordenadas (cristalinas) como menos ordenadas (amorfas). A combinação de microfibrilas originam fibrilas, que por sua vez se podem combinar dando origem a fibras de celulose. A celulose consiste em fibras compactas decorrentes da formação de pontes de hidrogénio entre moléculas permitindo obter as características típicas: elevada força de tensão e insolubilidade na grande maioria de solventes (1, 2, 16).

Na madeira de *Eucalyptus globulus*, o grau de cristalinidade da celulose situa-se nos 68%, valor muito próximo entre folhosas. Em processos *kraft*, a pasta crua – de *E. globulus* - apresenta graus de polimerização entre 2200 e 2500 (que pode ser determinado por viscosidade ou cromatografia de permeação em gel) (24).

2.2.1.3 Hemicelulose

As hemiceluloses são um dos maiores constituintes da madeira, normalmente atingindo valores de 20 a 35% do peso da madeira seca. A celulose e a maioria de hemiceluloses são hidratos de carbono estruturais na medida em que, em conjunto, formam a parede celular. As hemiceluloses encontram-se entre as fibras de celulose na parede celular. Provou-se que é difícil separar hemiceluloses de celulose e de lenhina sem alterar a hemicelulose. Para além da madeira as hemiceluloses existem em gramíneas, cereais e algumas plantas primitivas. O tipo e a quantidade de hemicelulose varia significativamente entre a estrutura da planta, o tipo de tecido, o nível de desenvolvimento, condições de crescimento, armazenamento e método de extração (1, 2, 16, 23).

As hemiceluloses são em grande parte heteropolissacarídeos. A grande maioria de hemiceluloses foi estudada extensivamente nos anos 60 e apresentam um grau de polimerização de 100 a 200. A grande maioria de unidades constituintes das hemiceluloses são hexoses (D-glucose, D-manose e D-galactose) e/ou pentoses (D-xilose e L-arabinose). Pequenas quantidades de desoxihexoses (L-ramose e L-fucose) e alguns ácidos urónicos (ácido 4-O-metil-D-glucorónico, ácido D-galacturónico e ácido D-glucurónico) estão também presentes. Estas unidades existem maioritariamente na forma de estruturas com seis membros tanto na forma α - como também na forma β . Grupos acetilo são comuns em hemiceluloses. A estabilidade química e térmica de hemiceluloses é normalmente menor do que na celulose (1, 2, 16, 23).

Em condições ao sulfito ácido, as hemiceluloses são degradadas mais rapidamente do que a celulose em monossacarídeos. Isto porque, nestas condições, as ligações arabinofuranosídicas são hidrolisadas mais rapidamente que as ligações glucopiranosídicas. No caso das folhosas, resulta que as xilanas são parcialmente estáveis em condições ao sulfito ácido devido à presença de ácido glucorónico nas cadeias secundárias, reduzindo significativamente a velocidade das reações de hidrólise (25).

No que diz respeito a hemiceluloses a madeira de *Eucalyptus globulus* caracteriza-se pelo elevado peso molecular das suas xilanas, que podem atingir um peso molecular médio (Mw) de 31 kDa. Estas xilanas são compostas por unidades de D-xilopiranosídeo unidas por ligações $\beta(1 \rightarrow 4)$, com substituições (em C-2) por ácido 4-O-metil- α -D-glucorónico, com uma frequência de 10 em cada 100 unidades de xilose. A redução do valor de Mw após cozimento *kraft* - para cerca de metade, 16 kDa – evidencia a sensibilidade destas estruturas a reações de *peeling* e de hidrólise alcalina. No cozimento ao sulfito ácido o valor do peso molecular de xilanas situa-se nos 8-10 kDa (24, 26).

2.2.2 Lenhina

O termo lenhina designa compostos amorfos, muito complexos, poliméricos de fenilpropano, considerados como materiais de incrustação. A lenhina é um polímero tridimensional é constituído por ligações C-O-C e C-C. Os precursores da lenhina são o ácido p-coumarico, álcool conífero e o álcool sinapílico. O primeiro é precursor de resinosas e folhosas – de baixa expressão, o segundo é predominante em resinosas e o segundo e terceiro são precursores de lenhina em folhosas (2). As lenhinas podem ser classificadas de várias maneiras, mas normalmente são divididas de acordo com os seus elementos estruturais (16). Todas as lenhinas da madeira dependem em grande medida de três unidades básicas: guaiacilo, siringilo e derivados de *p*-hidroxifenilo, embora existam outras unidades aromáticas em diferentes tipos de madeira. Existe uma grande variação de estruturas entre diferentes espécies de madeira. O teor de lenhina em folhosas estima-se entre 18 a 25%, enquanto

2 Revisão bibliográfica

em resinosas varia entre 25 a 35%. O fenilpropano pode ser substituído nas posições α , β ou γ , segundo a combinações de várias ligações éter e carbono-carbono (2).

A lenhina de *E globulus* apresenta uma proporção relativa de unidades de seringilpropano (S) acima de 80%, valor superior à média no que diz respeito a folhosas. Noutras espécies de *Eucalyptus*, as unidades S, representam 65-70% dos monómeros constituintes da lenhina. As unidades do tipo siringilo são mais reativas que unidades do tipo guaiacilo (G). No entanto, a extensão de reações de recondensação e repolimerização da lenhina é menor nas unidades S que nas G. Deste facto resulta que madeiras (e respectivas pastas) com elevadas proporções de S:G são mais fáceis de deslenhificar e branquear. São exemplo disso, as espécies de *Eucalyptus* e em particular *E globulus*. As lenhinas de *E. globulus* também se caracterizam por uma maior abundância de ligações $C_\beta - O - C_4$ (β -O-4), que se traduz numa menor resistência a reações de cozimento e branqueamento, favorecendo assim as aplicações na indústria de pasta e papel (24).

2.2.3 Compostos Inorgânicos

O conteúdo inorgânico da madeira corresponde, normalmente, ao seu conteúdo em cinzas, que consiste na medida aproximada de sais minerais (e outra matéria inorgânica) após combustão a uma temperatura de $575 \pm 25^\circ\text{C}$. O conteúdo inorgânico pode ser bastante elevado em madeiras com grandes quantidades de sílica, no entanto, na maioria dos casos o teor em inorgânicos é menor que 0,5%. Uma pequena fracção de inorgânicos contém uma vasta quantidade de elementos: Ca, Mg e K podem atingir 80% do teor de cinzas da madeira. Estes elementos existem na madeira provavelmente na forma de oxalatos, carbonatos, sulfatos ou ligados a grupos carboxílo em pectinas. Alguns dos compostos inorgânicos são essenciais ao crescimento da madeira. A distribuição de compostos inorgânicos e a concentração de cada elemento varia entre espécies e dentro da mesma espécie, dependendo das condições em que a madeira é formada (2).

2.2.4 Extratáveis

Designam-se por extratáveis, os compostos químicos presentes na madeira que podem ser removidos pela utilização de solventes. Em alguns casos, os extratáveis são classificados segundo o solvente usado para a sua remoção. Centenas de extratáveis foram identificados, em alguns o seu papel na árvore é bem compreendido, enquanto outros ainda não foi possível identificar a sua função (2).

A designação extratáveis é em grande medida usada para denotar compostos lipofílicos de amostras de madeira, pasta ou papel que são extraídos por ação de solventes neutros. Estes compostos insolúveis em água, extratáveis lipofílicos, são também designados por resina de madeira. Contudo, embora alguns compostos fenólicos – maioritariamente presentes no cerne -

possam ser dissolvidos em solventes orgânicos, eles não são normalmente considerados verdadeiramente como componentes de resina de madeira. Noutras circunstâncias, a designação de extratáveis refere-se de uma forma mais alargada de modo a incluir substâncias solúveis em água, incluindo desse modo todos os compostos da madeira além da celulose, hemiceluloses e lenhina (16).

Os extratáveis da madeira podem ser organizados pela sua classificação química e pela sua função na árvore. Este método também classifica os extratáveis de acordo com a sua polaridade e a sua solubilidade em vários solventes. Extratáveis lipofílicos, insolúveis em água (resina de madeira), incluem solúveis em solventes neutros - como o diclorometano ou etoxietano (éter dietílico) - e solventes orgânicos como o hexano. A resina da madeira, é maioritariamente composta por ácidos resínicos e diterpenóides presentes nos canais resínicos de resinosas, triglicerídeos e estéres de esterol presentes nas células de parênquima presentes tanto em resinosas como folhosas (16).

São consideráveis as diferenças não só entre extratáveis de resinosas e de folhosas, mas também entre espécies de madeiras. Os ácidos resínicos estão apenas presentes em resinosas e a proporção entre ácidos resínicos individuais diferem entre as espécies de madeira. A composição de ácidos gordos também difere entre resinosas e folhosas, e também, em alguma medida, entre espécies de madeira. Mais, o clima influencia a composição de ácidos gordos entre madeiras da mesma espécie. Árvores durante o crescimento em climas mais frios produzem uma proporção mais elevada de ácidos gordos di- e trienólicos, enquanto árvores em climas mais quentes têm maior proporção de ácidos gordos saturados e monoenólicos. Açúcares e amido exibem uma variação pronunciada ao longo das estações, com níveis elevados durante o inverno. Contudo, extratáveis lipofílicos não apresentam variações significativas ao longo das estações. Ao longo da direção radial, é também possível verificar variações na composição de extratáveis da madeira. A madeira de pinho apresenta uma maior quantidade de ácidos resínicos no cerne do que no borne. O cerne também contém menos triglicéridos e mais ácidos gordos livres que no borne. Açúcares, amidos, fenilglicosídeos e certos fenóis estão concentrados na parte exterior do borne. O cerne contém componentes específicos, a maioria de carácter fenólico. Os componentes da resina da madeira são de um interesse especial na produção de pasta e produção de papel, uma vez que podem provocar vários efeitos negativos, como perturbações no processamento e reduzindo a qualidade do produto final (16). São considerados componentes da resina de madeira, compostos solúveis em líquidos de baixa polaridade (hexano ou éter dietílico, por exemplo). Destes é possível destacar: compostos alifáticos (como glicerídeos, ácidos gordos e ceras), terpenos e compostos fenólicos (23).

2 Revisão bibliográfica

As resinosas caracterizam-se pelos seus extratáveis conterem todas as classes de terpenos: mono, di, tri e tetraterpenos. Várias resinosas apresentam teores de triglicerídeos na ordem de 0,3 – 0,4% e 0,08 a 0,09 em base seca (*Picea abies* and *Pinus sylvestris*). Entre glicerídeos, os triglicerídeos são os mais predominantes entre as resinosas. Entre ácidos gordos destacam-se os ácidos oleico, linoleico e octadeca-5,9,12-trienico. Entre álcoois alifáticos destacam-se hexacano-1-ol, docosano-1-ol, tetracosano-1-ol, pentacosano-1-ol e octacosano-1-ol. A maioria destes álcoois alifáticos encontra-se na forma esterificada com ácido ferúlico (1).

Entre folhosas, destaca-se uma maior contribuição entre terpenos superiores, os monoterpénos só são encontrados em algumas folhosas tropicais. Triterpenos são comuns entre folhosas de climas tropicais e temperados. No que diz respeito a esteróis, a distribuição entre folhosas é muito semelhante, sendo o β -sitosterol, o stigmasterol e o campesterol alguns dos mais comuns. Estes esteróis podem-se encontrar na forma livre ou combinada (na forma de ésteres esterólicos – com ácidos gordos - ou esteril glicosídeos – quando combinados com piranoses, como a glucopiranosose). No que diz respeito a triglicerídeos, ceras, álcoois e ácidos gordos, a constituição em folhosas e em resinosas é muito semelhante. Por exemplo, em termos de ácidos gordos (tal como nas resinosas) predominam os ácidos palmítico (hexadecanóico), oleico e linoleico (1).

Ainda em folhosas, como madeiras de *Eucalyptus* spp, e mais concretamente a madeiras de *E. globulus*, os compostos extratáveis mais relevantes são esteróis e ácidos gordos (outros conjuntos de compostos, como álcoois alifáticos, são minoritários). Os ácidos palmítico, oleico e linoleico continuam a ser os mais relevantes, podendo ser ainda identificados α - e ω -hidroxíácidos, na forma livre e esterificada. Entre os esteróis destaca-se o β -sitosterol na forma livre, esterificada, ou como glicosídeos. Tanto β -sitosterol na forma livre tal como na forma de glicosídeo resiste ao processo de cozimento *kraft*, podendo ser encontrado na pasta crua como nas águas do processo (1, 24, 27).

2.2.4.1 Principais grupos de compostos extratáveis na madeira

2.2.4.1.1 Terpenos

Os terpenos são derivados do isopreno (2-metil-1,3-butadieno, C_5H_8). Os terpenos são maioritariamente compostos cíclicos presentes tanto no reino animal como vegetal sendo responsáveis por muitas fragrâncias, odores e sabores de flores e especiarias (1). Os terpenos podem ser divididos em subclasses consoante o número de unidades de isopreno combinadas para a formação do terpeno em causa. As subclasses mais comuns são os monoterpénos ($C_{10} = 2 \times C_5$), sesquiterpenos ($C_{15} = 3 \times C_5$), diterpenos ($C_{20} = 4 \times C_5$) e triterpenos ($C_{30} = 6 \times C_5$) (23). Os terpenos são hidrocarbonetos puros, podendo incluir anéis aromáticos, como o caso do *p*-cimeno (sem nunca deixar de ser a condensação de moléculas de isopreno). Por outro lado os terpenóides

são derivados de isopreno com grupos funcionais, tais como hidroxilo, (OH), carbonilo (C=O), carboxilo (COOH), entre outros (1).

Existe uma clara diferença de composição de terpenos entre folhosas e resinosas. Enquanto em resinosas os terpenos incluem mono-, sesqui- e diterpenos em conjunto com estróis, as folhosas contém maioritariamente esteróis, triterpenóides e terpenos de grande dimensão como poliprenois. Mono- e sesquiterpenos são compostos muito característicos de resinosas (são característicos da resina produzida por estas), sendo responsáveis pelo aroma a “floresta de pinho”. Dada a sua volatilidade, estes compostos não se encontram nas pastas *kraft*, sendo frequentemente recolhidas na fração de turpentina removida do digestor durante o processo de cozimento (23).

2.2.4.1.1 Esteróis

Os Esteróis são um grupo especial de terpenos que combina um conjunto de anéis tetracíclicos, como o sitosterol (ou β -sitosterol). Na madeira os esteróis têm normalmente entre 28 a 32 átomos de carbono. Os esteróis estão relacionados com os triterpenos, mas podem ser encontrados tanto em resinosas como folhosas. O principal esterol presente na madeira de *E globulus* é o β -sitosterol. O β -sitosterol e o campesterol são estruturalmente muito próximos do colesterol, um dos principais esteróis em seres humanos e outros animais, mas que também está presente na madeira, mas em baixas quantidades (23).

2.2.4.1.2 Compostos Alifáticos

Os compostos alifáticos são ácidos e álcoois gordos (ácidos carboxílicos e álcoois de cadeia longa). No entanto, alguns hidrocarbonetos, como n-alcenos também estão presentes. Os ácidos gordos de árvores em crescimento encontram-se maioritariamente na forma de ésteres, seja esterificados com glicerol – na forma de mono-, di- ou triglicerídeos- ou esterificados com álcoois gordos (formando ceras) ou com esteróis (ésteres esterílicos) (23).

A maioria de ácidos gordos presentes em espécies de madeira têm cadeias de 16 a 24 átomos de carbono (C16 a C24), mas também é possível encontrar ácidos com cadeias de 10 a 28 átomos de carbono (C10 a C28). Normalmente, ácidos insaturados de 18 carbonos, tais como o ácido oleico, linoleico e linoléico são os principais constituintes (1).

Os álcoois gordos presentes na madeira, na forma livre ou combinados (esterificados) na forma de ceras são normalmente lineares e saturados apresentando cadeias de 16 a 28 átomos de carbono (1).

2.2.4.1.3 Compostos fenólicos

Os extratáveis da madeira também apresentam um elevado número de compostos fenólicos, pelo que uma maior subdivisão torna-se necessária. Alguns destes são claramente resíduos e

2 Revisão bibliográfica

subprodutos da biossíntese da lenhina (1). Os compostos fenólicos são normalmente encontrados apenas no cerne e na casca, onde actuam como fungicidas. Uma vez que estes compostos são solúveis em água, são removidos normalmente na fase de cozimento e por isso não estão presentes em pastas químicas. Contudo, podem ser encontrados por extração com acetona a partir de madeira e a partir de pastas mecânicas. Em conjunto com ácidos resínicos, os fenóis são responsáveis pela maior toxicidade nos efluentes de pastas mecânicas (23).

Podemos subdividir os compostos fenólicos em: fenóis monoméricos, lenhanos, estilbenos (característicos de resinosas), flavonóides e taninos (característicos das folhosas) (1).

2.2.4.1.3.1 Fenóis monoméricos

Os fenóis simples são fenóis que derivam de apenas uma molécula de fenol, formam-se decorrentes do metabolismo de síntese de lenhina. Entre estes compostos incluem-se a vanilina, p-hidroxibenzaldeído, aldeído coniferílico, p-etilfenol, coniferina e sirigina, que podem ser obtidos por isolamento de extratáveis de *Picea abies*. Outros também podem ser identificados como o quinol e hidroquinona presentes no cerne de *Pinus resinosa* e *Pinus radiata* respetivamente (1).

2.2.4.1.3.2 Lenhanos

Os lenhanos consistem em duas moléculas de fenilpropano combinadas. Alguns destes compostos apresentam estruturas diméricas também presentes na lenhina. Muitos lenhanos apresentam um anel de tetra-hidrofurano como o pinosinol, lariciresinol e a conidrina presentes nos extratáveis de espécies de *Pinus*, *Larix*, *Tsuga*, *Abies* e *Picea*. Os lenhanos são típicos do cerne, sendo que a sua quantidade no borne é negligenciável (1).

2.2.4.1.3.3 Estilbenos

Os estilbenos são característicos do cerne de pinhos. Estes compostos são maioritariamente o 4-hidroxiestilbeno, 4-metoxiestilbeno, pinosilvina e éteres de pinosilvina. Estes compostos são responsáveis pelo obscurecimento, induzido por ação da luz, da madeira bem como por dificuldades na produção de pasta por métodos ácidos (1).

2.2.4.1.3.4 Flavonóides

Os flavonóides incluem vários subgrupos como as flavonas, flavanas, flavanonas e isoflavonas. Os flavonóides derivam da flavona (2-fenil-1-benzopiran-4-ona) que se caracteriza pela integração de um anel benzénico e um anel de pirano (com partilha de carbonos entre os dois anéis). Dependendo das alterações ao anel de pirano as flavonas derivam em flavanas, isoflavanas e flavanonas. Alguns flavonóides são responsáveis pela cor da madeira e outros provocam manchas em pastas obtidas a partir de madeiras tropicais. Por esta razão, antigamente estes compostos eram usados como corantes naturais (1).

2.2.4.1.3.5 Taninos

Os taninos são compostos fenólicos com a característica de provocar a precipitação de alcalóides e proteínas. Os taninos variam de fenóis simples, até sistemas flavonóides condensados. Os taninos podem ser subdivididos em taninos hidrolizáveis e não hidrolizáveis (ou taninos condensados - flobafenos) (1).

Os taninos hidrolizáveis são ésteres de ácido gálico e seus dímeros (digálico e ácido elágico) com monossacarídeos, maioritariamente glucose. Os taninos podem ainda ser subdivididos em galotaninos (que compreendem taninos derivados de ácido gálico e ácido gálico hidrolizado) e elagitaninos (que incluem ácido elágico hidrolizado). Os taninos presentes na *Quercus petraea* são separados em quatro grandes compostos: vescalagina e castalagina (44%), vescalina e castalina. Nas espécies de *Eucalyptus* os taninos predominantes nos extratos são o ácido elágico, derivados metilados de ácido elágico e seus açúcares. Comparativamente com taninos condensados, os taninos hidrolizáveis são menos frequentes nas madeiras, apesar de a sua expressão ser considerável nas espécies *Quercus*, *Castanea*, *Eucalyptus*, *Terminalia*, *Phyllanthus* e *Caesalpinia* (1).

Os taninos condensados caracterizam-se pela combinação de 3 a 8 flavenóides entre si, podendo ser descritos como oligómeros de unidades de poli-hidroxiflavon-3-ol e flavan-3-4-diol, chegando a atingir pesos moleculares superiores a 3 000 g/mol, correspondendo à condensação de dez a onze flavenóides (1).

2.3 Métodos de determinação de extratáveis

A madeira é um material extremamente complexo e de elevada variabilidade. Não só pelo facto de existirem várias espécies de árvores que diferem consideravelmente entre si, mas também por existirem vários fatores que influenciam criticamente as propriedades da madeira, mesmo dentro da mesma espécie (2).

Para a indústria de pasta e papel é essencial caracterizar a madeira e a ajustar os parâmetros de processo de modo a garantir a qualidade do produto final, bem como a operação óptima da unidade. No que respeita aos extratáveis, esta análise é particularmente crítica devido ao facto destes poderem afetar negativamente o processo, introduzindo perturbações no funcionamento e desempenho de equipamentos, bem como reduzir a qualidade do produto final (28).

No processo de análise, o método de amostragem é determinado pelos objetivos da análise e pelo material a analisar. A amostragem da madeira é especialmente crítica para a análise de extratáveis, devido às grandes diferenças destes compostos entre os diferentes tecidos da madeira. As amostras de pasta e papel são geralmente mais homogéneas (28).

2 Revisão bibliográfica

Para a caracterização completa dos compostos, a partir de madeira fresca, é recomendado o congelamento imediato da amostra de modo a evitar alterações induzidas por enzimas e a oxidação dos extratos. As amostras de madeira podem ser armazenadas a -20 ou -24°C durante semanas ou mesmo meses. Amostras húmidas de pasta e papel são sensíveis a deterioração microbiológica e por isso também devem ser armazenadas num congelador, se tiverem de ser armazenadas por períodos superiores a alguns dias. Pasta e papel seco não se deterioram facilmente, embora a oxidação de compostos resínicos e ácidos gordos possa ocorrer (28).

Amostras húmidas necessitam normalmente de ser secas antes da extração. As amostras têm de ser especialmente secas quando se pretende utilizar solventes imiscíveis com a água, tais como alcanos. A secagem antes da desintegração da amostra facilita a própria desintegração. A desintegração não é necessária normalmente para amostras de pasta (28).

Amostras de processos alcalinos contêm sais de ácidos gordos e resínicos. De modo a extrair completamente estes ácidos das amostras, estas devem ser preparadas com ácido antes da extração. O método standard SCAN-CM 49:93 (“Scandinavian pulp, paper and board – Testing Committee”) recomenda que a amostra de pasta seja tratada com uma solução de ácido acético ($\text{pH } 2,5$) durante 10 min, a temperatura ambiente. A extração pode ser realizada após a secagem a 40°C durante uma noite (28).

Na maioria dos casos é necessário isolar os extratáveis das amostras antes da sua análise. A extração de amostras de sólidos é normalmente feita com extratores Soxlet ou Soxtec (28). A escolha de solventes é crítica, dado que diferentes solventes extraem diferentes compostos em diferentes quantidades (conforme a afinidade entre eles) (2, 28). Um vasto número de solventes tem sido usado na extração de madeira, pasta e amostras de papel. Cada solvente ou mistura de solventes produz o seu próprio extrato, que não são comparáveis diretamente com os extratos obtidos por outros solventes. Algumas das misturas de solventes típicas são (em base volúmica): etanol, etanol:benzeno (1:2); etanol:tolueno (1:2); acetona, acetona: água (9:1), diclorometano tal como outros alcanos (28).

O método standard SCAN-CM 49:93 foi implementado em 1993, substituindo o diclorometano por acetona como solvente de extração. O diclorometano é um bom solvente, mas tem certos riscos para o ambiente e para a saúde. Por outro lado a acetona é largamente usada para extração desde os anos 70 sendo um solvente standard no Canadá (CPPA Standard G13 e G20). Em comparação com o diclorometano, a acetona tem a desvantagem de também extrair alguns compostos hidrofílicos como açúcares simples e fenilglicosídeos. No entanto, a obtenção de um extrato lipofílico é possível. Para tal o extrato obtido é diluído em água seguindo-se uma extração

com um líquido apolar, como o hexano. É ainda possível determinar os componentes lipofílicos do extrato de acetona (na presença de componentes hidrofílicos), por análise cromatográfica (28). Em 1999 a Tappi definiu um método específico para a extração com acetona: T 280 pm-99 .

2.3.1 Amostras de madeira

Para amostras de madeira, é recomendado que as amostras antes da extração sofram uma preparação cuidada de modo a favorecer o processo de extração. Na preparação a madeira deve-se: 1) cortar a madeira aparas; 2) secar a frio; 3) desintegrar até se obterem partículas de tamanho inferior a 0,4 mm (40 mesh). Na desintegração deve ter-se o cuidado de gerar o mínimo calor possível. Pode-se adicionar gelo seco, de modo a evitar o aquecimento excessivo (28).

2.3.2 Extração “Soxhlet”

A recolha dos extratos para análise é habitualmente feita em extratores Soxhlet ou Soxtec. Estão disponíveis Soxhlet's de vários tamanhos indicados para diferentes quantidades de amostra, que vão desde as 0,5g até várias centenas de gramas. Os métodos standards recomendam que para a extração de 10g de amostra sejam usados 250 mL de solvente. Quanto maior o extrator Soxhlet, maior o tempo necessário para a realização de um determinado número de ciclos de extração. Para a determinação de extratos da madeira é recomendado a realização de 16 ciclos de extração. Estes 16 ciclos podem ser obtidos em 4h, para uma amostra de 10g ou em 1h, para uma amostra de madeira com 1g. O rendimento da extração é determinado normalmente por gravimetria. Contudo, para amostras mais pequenas, o método gravimétrico pode ser substituído por métodos mais sensíveis, como por exemplo Cromatografia Gasosa (GC). Nestes casos, um Soxhlet mais pequeno permite poupar tempo e solvente (28).

Aos extratos obtidos com a extração em Soxhlet é necessário remover o excesso de solvente. Tal pode ser feito por secagem no evaporador rotativo a vácuo. Uma outra forma de remoção do solvente é, para extratos com pequenas quantidades de solvente, usar uma corrente de gás inerte, como azoto, permitindo a secagem de várias amostras em paralelo (28).

2.3.3 Análise de extratos

A análise de extratos pode ser feita a várias maneiras para diferentes níveis de análise: por gravimetria; por determinação dos principais grupos de compostos e por análise individual de cada grupo de compostos (após separação do grupo de compostos) (28).

O processo gravimétrico permite determinar a massa total de extratáveis numa amostra de pasta (ou madeira). Este método pode ser suficiente para a determinação de extratáveis em análises de rotina e análises de controlo de qualidade em indústrias de pasta e papel. No entanto, para efeitos de pesquisa e para estudos detalhados do processo é necessário o estudo dos principais

2 Revisão bibliográfica

grupos de compostos. Esta determinação pode ser feita por Cromatografia Gasosa combinada com Espectrometria de Massa (GC-MS, “Gas Chromatography-Mass Spectrometry”), bem como por Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC- “High-Performance Liquid Chromatography”) (28). Neste trabalho usou-se a técnica de GC-MS, para caracterização dos extratos obtidos.

2.3.3.1 GC-MS

O GC-MS é uma excelente técnica para determinar grupos de compostos em misturas complexas, como extratáveis. Esta técnica foi desenvolvida nos anos 60 e 70, sendo atualmente um método fiável. Como o nome indica este método de análise combina cromatografia de fase gasosa com espectrometria de massa (28). Enquanto a cromatografia de fase gasosa permite uma elevada eficiência de separação de misturas orgânicas, a espectrometria de massa adiciona à capacidade de separação informação sobre a estrutura molecular, permitindo a identificação e quantificação dos compostos separados. Como o GC-MS muitas vezes para além da análise permite a impressão do relatório detalhado da análise, facilita o processamento dos resultados obtidos (28, 29). O processamento dos resultados é feito a partir das características dos gráficos da análise, nomeadamente identificação dos “picos” de análise e integração da área destes. O processo de GC-MS é particularmente adequado para a análise de compostos lipófilicos como componentes de resina (ésteres esteróides e triglicéridos) (28).

Na análise de individual de compostos, o método de GC-MS é o mais indicado dentro das técnicas GC. A identificação de espectros de massa é feita facilmente a partir de bases de dados que contêm espectros dos extratáveis mais comuns, embora alguns compostos possam faltar (como alguns ácidos resínicos) (28).

Vários trabalhos de determinação de extratáveis promovem a sililação (ou derivação de forma mais genérica) dos extratos antes da análise GC-MS, utilizando também amostras de referência de elevada pureza para quantificar o componente do extrato pretendido. Os procedimentos de derivação servem para melhorar o desempenho da cromatografia, em função da fase estacionária da coluna usada (sililação ou, melhor, trimetilsililação para o caso de colunas de sílica). A utilização de amostras de referência, padrões, permite que o processo de quantificação seja mais rigoroso (30, 31).

3 Procedimento experimental

3.1 Recolha e preparação de amostras

No processo de obtenção de extratos é recomendável que as partículas de amostra sejam suficientemente pequenas (de modo a permitir a permeação do solvente de extração) e que não gerem contaminações ou influenciam a caracterização dos extratos. Para tal, para além de eventuais cuidados na recolha de amostra, é preciso prepará-las de modo a evitar perturbações nos resultados.

As amostras foram recolhidas a 18 de Fevereiro de 2016 nas instalações da Caima - Indústria de Celulose (S.A.). Exceção feita para análises posteriores a um conjunto de madeiras, em que foram usadas amostras recolhidas noutra data.

3.1.1 Madeira

Na extração de madeiras foram usadas quatro amostras diferentes. Uma primeira amostra, recolhida a 18 de Fevereiro, baseada em restos de aparas de madeira (“estilha”) e posteriormente mais três amostras: amostras de madeira recolhida entre a madeira alimentada aos digestores e amostras recolhidas de troncos identificados como *Eucalyptus nitens* (“EN”) e *Eucalyptus globulus* (“EG”). As amostras de madeira dos digestores, cozimentos nº 1397 e nº 1398, foram usadas – em quantidades equivalentes - na constituição de um único lote de amostra de madeira de cozimento, (“Mistura de eucalipto - ME”).

A madeira usada para extração deve encontrar-se com baixa quantidade de humidade e apresentar um tamanho reduzido de aparas. Para tal, a madeira recolhida em fábrica secou durante uma semana em tabuleiros perfurados por exposição ao ar.

Nos casos de tronco de madeira - considerou-se a madeira já seca – recolhendo-se uma secção radial de tronco com cerca de 1 cm de espessura, de cada tronco. Uma vez cortado o tronco, a secção foi destrocada em aparas mais pequenas com vista à sua desintegração mecânica.

Uma vez obtidas amostras de madeira seca, esta foi desintegrada mecanicamente usando uma rede perfurada de 1 mm. O recomendado é a utilização de amostras de madeira a 40 “mesh” (cerca de 0,4 mm), a madeira desintegrada foi peneirada obtendo-se frações de tamanho inferior (“pó de serrim/madeira” (< 60 “mesh”)), uma fração de 40-60 “mesh” e frações de maiores dimensões. As frações de dimensão maior que 40 “mesh”, foram repetidamente desintegradas até 40-60 mesh.

Uma vez desintegrada a madeira, foram guardadas as respectivas frações de “pó” e de aparas calibrada (a 40 – 60 “mesh”, para todas as amostras de madeira).

3 Procedimento experimental

3.1.2 Pasta

Na preparação de pastas, é necessário garantir que os reagentes usados no processo não interferem com a extração (contaminando ou dificultando-a). Como a análise das pastas se realizou em datas posteriores à amostragem, foi necessário garantir que os reagentes usados e a própria acção do processo não degradariam a amostra. Para tal, após a recolha das amostras, em cada fase do processo as pastas foram desintegradas mecanicamente e lavadas com água desmineralizada no laboratório da empresa. Foram recolhidas amostras após a prensa horizontal (“L”), após extracção alcalina (“E”), após de branqueamento com oxigénio (“O”) e após branqueamento com peróxido (“P”).

As amostras de folha de pasta solúvel (“S”), não foram alvo de desintegração e lavagem com água desmineralizada nas instalações da fábrica. Por seu lado, dado o seu baixo teor de humidade sofreram intumescimento com água destilada durante cerca de 24h, antes de filtrada e acidificada.

Antes de ser alvo de extração, as pastas recolhidas, foram alvo de processo de acidificação durante cerca de 24h, com solução de HCl a pH 2. A acidificação serve para promover a extração de ácidos gordos e resínicos que se possam encontrar na forma de sais e que de outra forma não seriam extraídos. Optou-se pelo uso de HCl, em detrimento de H_2SO_4 , devido à possibilidade de formação de gesso ($CaSO_4$) o que poderia reduzir a eficácia da extração. Uma vez acidificada a pasta, esta foi filtrada e neutralizada com água destilada até atingir um pH próximo de 5. Após neutralização, a pasta secou a temperatura ambiente e por exposição ao ar durante cerca de uma semana. Para análises mais céleres, é recomendado a secagem durante uma noite a 40°C (28). No entanto, ao longo deste trabalho optou-se por evitar o uso de temperatura (superior à temperatura ambiente) para a preparação os extratos. Esta opção tem por base evitar que o efeito da temperatura altere os resultados obtidos.

3.2 Extração

3.2.1 Extração de madeira e amostras de pasta

Antes da extração de qualquer amostra procedeu-se, à determinação do seu teor de humidade (com vista a traduzir a massa de extrato em base seca). Na determinação do teor de humidade, foram usadas três réplicas, com cerca de 0,5 g cada. A determinação do teor de humidade foi feita pelo quociente entre a diferença de massa antes e após secagem em estufa (durante uma noite) a 105°C - massa de água removida – e massa inicial da amostra, multiplicado por cem. O valor determinado, é a média das três réplicas.

As extrações de madeira e pasta realizadas neste trabalho foram extrações Soxhlets. Como solvente usou-se diclorometano (DCM) e acetona para as principais amostras do processo.

Posteriormente realizou-se um ensaio comparativo de solventes usando uma mistura de etanol-tolueno (1:2, V/V) e usando como amostra a folha de pasta solúvel (“ET”). De uma forma geral, usou-se um volume de solvente aproximadamente igual ao triplo da capacidade volumétrica do extrator (ex. num Soxhlet com 70 mL de capacidade, usou-se um balão de 250 mL, com cerca de 210 mL de solvente). Enquanto para pastas foram usadas, cerca de, 20 gramas de amostra (Soxhlet de 250 mL), para amostras de madeira usaram-se amostras com cerca de 10g (Soxhlets de 70 mL). As extrações realizaram-se durante períodos de cerca de oito horas, com três a quatro descargas por hora, de modo a garantir a totalidade da extração.

3.2.2 Extratos de antiespumas

Da análise dos de GC-MS obtidos verificou-se um aumento bastante significativo de álcoois alifáticos após a tiragem, em comparação com a amostra de pasta recolhida após o estágio anterior (Estágio “P”). Entre os dois pontos de recolha referidos não ocorre reação que justifique esta variação de resultados. Uma das hipóteses levantadas foi o aumento verificado estar correlacionado com a adição de antiespuma. Promoveu-se a análise dos antiespumas usados em fábrica com vista a validar esta hipótese.

Os antiespumas analisados foram fornecidos pela CAIMA – Indústria de Celulose (S.A.). De modo a ser possível obter um extrato em condições semelhantes aos obtidos nas amostras de pasta, promoveu-se a diluição, acidificação, extração com fase orgânica e remoção de água antes de determinar a massa do extrato obtido.

Na diluição, usou-se 1 mL de antiespuma que foi diluído num balão de 500 mL com água destilada. De modo a garantir as mesmas condições das extrações de pasta, determinou-se o pH da solução aquosa e acidificou-se até valores entre pH 1 e pH 2, com uma solução de ácido clorídrico. Para remover os extratos da solução aquosa usou-se diclorometano (DCM) em contacto com a solução aquosa de antiespuma, num funil de decantação. Por cada volume de solução de antiespuma usou-se um volume de diclorometano para promover o contacto entre as fases e promover a extração. Realizaram-se três tomas de diclorometano para promover a remoção dos extratos, com a devida mistura entre as fases. As derivações para GC-MS devem ser realizadas na ausência de água, assim, cada fase orgânica - recolhida do funil de decantação – foi filtrada com sulfato de sódio anidro antes de transferida para um balão de fundo redondo. Uma vez recolhida a acetona com extrato, para o balão de fundo redondo – previamente pesado – o diclorometano foi removido primeiro por secagem em evaporador rotativo e posteriormente por secagem em forno a vácuo. Uma vez seco o extrato determinou-se a sua massa por diferença entre as massas do balão usado. Uma vez determinada a massa de extrato recolhido do antiespuma, a sua quantificação é fácil (em mg/mL) uma vez que é conhecido o volume e o fator de diluição usado. O exemplo de

3 Procedimento experimental

cálculo e restantes dados relativamente à análise e resultados de antiespumas podem ser consultados no Anexo H: Análise de antiespumas.

3.3 Quantificação gravimétrica

A quantificação gravimétrica é um método relativamente rápido de determinação de extratáveis de uma amostra. Apesar de não ser um método muito detalhado por ser o suficiente para avaliar - de uma forma geral - a qualidade do produto obtido. Sendo a utilização de acetona um método standard para a quantificação de extratáveis na indústria de pasta e papel, o teor de massa solúvel em acetona (MSA) é uma das variáveis consideradas nos parâmetros de qualidade.

A determinação de massa de extrato obtida foi feita após secagem do solvente de extração usado. Para tal, primeiro removeu-se o solvente do extrato obtido usando um evaporador rotativo. De seguida, transferiu-se o extrato quantitativamente para um balão de menor dimensão (previamente pesado) no qual foi seco o restante solvente, primeiro no evaporador rotativo e posteriormente por acção de um forno de vácuo, durante cerca de oito horas. A massa de extrato obtido foi determinada por diferença entre a massa de balão com extrato e balão vazio. O teor de extrato, em base seca, é determinado pelo quociente entre a massa de extrato obtido e a massa seca de amostra usada, multiplicada por cem (como descrito nos métodos T204/T280 e D1107/D1108).

3.4 Análise por GC-MS

Uma vez obtidos os extratos, estes foram preparados para injeção em GC-MS. Para tal, usaram-se massas de extrato compreendidas entre 15 e 20 mg e procedeu-se à sua derivação (sililação) em derivados de TMS – trimetilsililo.

Neste processo, dissolveram-se as massas de extrato (de massas entre 15 e 20 mg) numa solução de piridina (0,5 mL) com tetracosano (Padrão Interno - PI - 0,5mg/mL). A sililação ocorreu por adição de 250 µl de bis(trimetilsililo)trifluoroacetamida (BSTFA) e 50 µl de trimetilclorosilano. Dissolveu-se o conteúdo e as amostras a usar repousaram durante doze horas à temperatura ambiente, mas resguardadas da luz, antes de serem analisadas em GC-MS. Cada amostra foi apenas analisada uma vez num equipamento “Trace Gas Chromatograph 2000”, combinado com um “Finnigan Trace MS “ detetor de massa, usando uma coluna capilar “DB-1J&W” (30mx0.32mm i.d., 0.25 µm de espessura de filme), usando hélio como gás de arrasto (35cm/s). As condições cromatográficas foram as seguintes: temperatura inicial - 80°C durante 5min.; rampa de aquecimento - 4°C/min.; temperatura final – 285°C durante 10min.; temperatura do injector 290°C; “transfer line temperature” – 290°C; “split ratio” 1:67 (30, 32). Os compostos foram identificados como TMS derivados, por comparação do espectro de massa com a base de dados do GC-MS e com espectros de massa de compostos puros previamente determinados.

4 Análise e discussão de resultados

4.1 Quantificação Gravimétrica

Como referido foram recolhidas amostras de madeira e pasta nas instalações da Caima. Inicialmente recolheram-se amostras de serrim - a partir de restos do corte de madeiras - por se ter considerado indicado para o processamento da madeira (a secagem e desintegração seria facilitada). As amostras de serrim foram alvo de extração com diclorometano (M1) e acetona (M2). Da análise GC-MS destes extratos verificou-se que estas amostras apresentavam elevados valores de polifenólico que poderiam estar associados à presença de casca. Por este motivo procedeu-se a recolha de novas amostras de madeira para servirem de comparação: amostras de madeira usada em cozimentos – cozimentos N° 1397 e 1398 – (“ME”), madeira de *Eucalyptus globulus* (“EG”) e madeira de *Eucalyptus nitens* (“EN”). Devido aos resultados obtidos com diclorometano e acetona, optou-se pelo uso de apenas acetona na obtenção de extratos das novas amostras de madeira (ME, EG e EN).

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da determinação da massa de extratos obtidos (tabela completa no Anexo A, com as massas de extrato obtidas e o teor de humidade). Nesta Tabela 1 é possível verificar diferenças significativas no teor de extratáveis em função do solvente usado. Também é possível verificar que a amostra de madeira recolhida a 18 de Fevereiro produz uma quantidade de extrato significativamente superior à amostra de madeira recolhida nos digestores (usando a acetona como o mesmo solvente de extração – M2 vs ME). Nos resultados apresentados a seguir serão comparados os resultados de M1, M2 (serrim) e ME

4.1.1 Perfil de extratáveis

Na Figura 2 são apresentados os resultados do teor de extrato por massa de amostra (% , m/m), em base seca. Dado que 1 kg de madeira gera cerca de 0,5 kg de pasta, deve-se considerar que - para efeitos de equivalência - o valor de extratáveis na madeira corresponde ao dobro do valor apresentado (em base de massa de madeira). Assim é possível perceber, pela Figura 2, que o solvente usado na extração influencia diretamente o teor de extratos obtidos. Neste caso, verificamos que o teor de extratáveis é sempre superior quando é usada acetona como solvente. No entanto, em comparação com os extratos obtidos com acetona, os extratos de diclorometano quase não sofrem variação ao longo do processo.

Este facto levantou a hipótese de os extratos obtidos com diclorometano poderem ser diferentes e complementares dos extratos de acetona. Isto é, dado que a variação do teor de extrato de acetona sofre uma redução de dez vezes mas o teor de diclorometano é apenas reduzido a cerca de um terço, ficou a dúvida se os extratos obtidos seriam diferentes entre si e, como tal, se o teor de

4 Análise e discussão de resultados

real de extratáveis seria algo próximo da soma das duas componentes. Por este motivo, realizaram-se análises de GC-MS a todas as amostras obtidas e decidiu-se a realização de nova extração, com um terceiro solvente (mistura de etanol-tolueno, na proporção de 1:2, em base volumétrica), de modo a confirmar ou não a diferença significativa entre os extratos de diclorometano e acetona.

Tabela 1: Teor de extratáveis das amostras de madeira e pasta

| Amostra | ID | Solv. | Extrato | |
|-------------------------------|------|---------|---------|-------|
| | | | % | mg/kg |
| Serrim | M1 | DCM | 0,37 | 3718 |
| | M2 | Acetona | 1,50 | 15006 |
| Pasta Crua (lavada) | L1 | DCM | 0,37 | 3667 |
| | L2 | Acetona | 0,47 | 4694 |
| Estág. "E" | E1 | DCM | 0,26 | 2587 |
| | E2 | Acetona | 0,41 | 4106 |
| Estág. "O" | O1 | DCM | 0,19 | 1921 |
| | O2 | Acetona | 0,23 | 2316 |
| Estág. "P" | P1 | DCM | 0,18 | 1751 |
| | P2 | Acetona | 0,21 | 2062 |
| Máquina de Tiragem | S1 | DCM | 0,12 | 1242 |
| | S2 | Acetona | 0,16 | 1573 |
| | ETI | Et-Tol. | 0,27 | 2659 |
| | ETII | Et-Tol. | 0,22 | 2174 |
| Pastas Críticas ^{a)} | R28 | Et-Tol. | 0,31 | 3135 |
| | R71 | Et-Tol. | 0,44 | 4370 |
| Amostras de madeira | EG | Acetona | 1,18 | 11845 |
| | ME | Acetona | 1,23 | 12262 |
| | EN | Acetona | 1,26 | 12558 |

a) As pastas críticas referem-se as pastas de arquivo com valores extremos (máximo e mínimo) de Reatividade de Fock (28 e 71%).

Esta questão considerou-se relevante porque um objetivo secundário deste trabalho era perceber se o teor de extratáveis na pasta solúvel afectava negativamente a Reatividade de Fock. Dada esta questão não ser o principal mote do trabalho, optou-se apenas pelo estudo no teor de extratáveis de duas pastas críticas de Reatividade de Fock (em arquivo do histórico de produção da Caima-Indústria de Celulose S.A.). Como o material em arquivo também era limitado, optou-se por realizar o estudo do efeito dos solventes, nas folhas de pasta solúvel recolhidas a 18 de Fevereiro, para posterior escolha de solvente para as amostras de pastas críticas de Reatividade de Fock (R28 e R71).

Os resultados gravimétricos e de quantificação de GC-MS entre solventes encontra-se no Anexo C: Comparação entre solventes; as tabelas de quantificação de compostos de GC-MS, encontram-se no Anexo D.3: Comparação da quantificação de Compostos entre solventes.

Os resultados da extração com etanol-tolueno (ver Anexo C), vão de encontro ao esperado onde existe uma certa complementaridade entre os extratos de acetona e diclorometano. Tal é visível pelo facto de o teor de extratáveis determinado com a mistura de etanol-tolueno se aproximar à soma do teor de extratáveis de acetona e diclorometano. O mesmo é possível verificar pelos resultados de quantificação por GC-MS. No entanto, podemos afirmar que o teor de acetona é um valor parcial (o valor real do teor de extratáveis aproximar-se-á dos resultados obtidos usando etanol-tolueno), mas é representativo do perfil real de compostos obtidos. No que diz respeito ao processo, os resultados da Tabela 1 e apresentados na Figura 2 verificamos uma variação considerável entre as amostras de madeira recolhida inicialmente (serrim) e a madeira de cozimento (ME). Estes resultados indiciam a não representatividade da amostra inicialmente recolhida devido a um elevada fracção de casca.

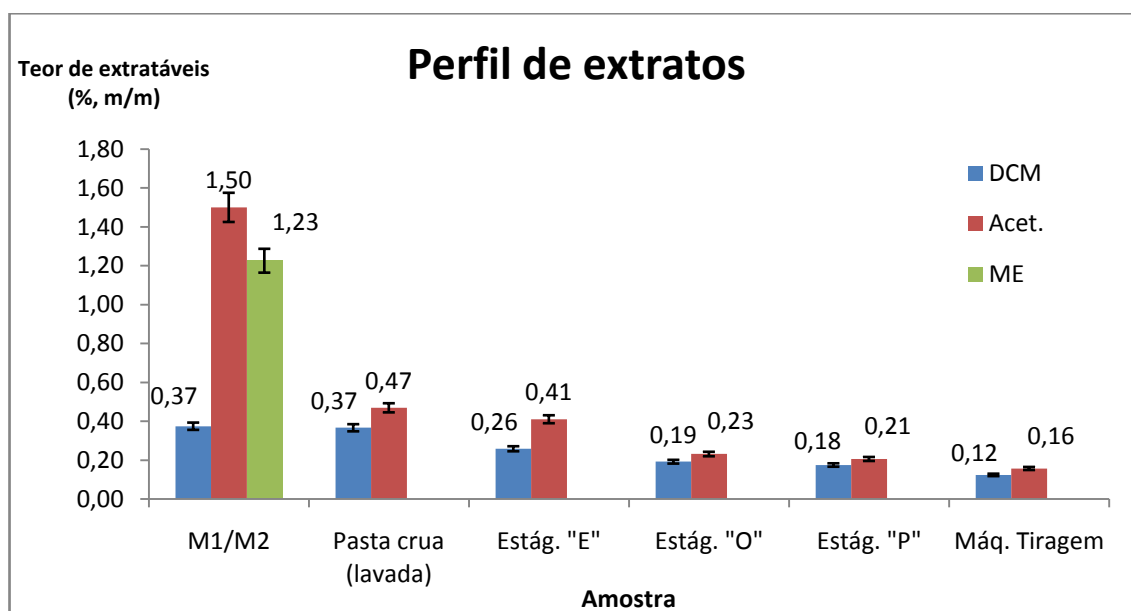


Figura 2: Perfil do teor de extratáveis ao longo do processo ao sulfito ácido

No que diz respeito ao processo, o cozimento apresenta uma redução de cerca de 84% do teor de extratáveis em relação à amostra de serrim (M2) e 81% em relação à amostra de madeira de cozimento (ME) - usando em ambos os casos acetona como solvente. Em termos de pasta, a extração alcalina remove 12,8%, o estágio de deslinhificação com oxigénio 38,3%, o estágio de branqueamento com peróxido 4,3% e a depuração 10,6% do teor de extratáveis em acetona. Usando diclorometano como solvente a variação do teor de extratáveis no cozimento é de 50,7% em relação à madeira (M1), enquanto na extração alcalina é 29,5%, na deslinhificação com oxigénio 18,2%, no branqueamento com peróxido 4,6% e na depuração 13,9% dos extratáveis em relação aos valores de pasta crua (L1) obtidos (consultar Anexo G: Evolução de compostos ao longo do processo).

4.2 Resultados de análise por GC-MS

Uma vez obtida a análise preliminar, com os extratos dos dois solventes, ponderou-se fazer a análise apenas aos extratos de acetona. Tal prendia-se com a expectativa de a acetona permitir uma maior massa de extratáveis obtidos, bem como um espectro mais alargados dos mesmos. Isto é, enquanto o diclorometano só permitia a extração de compostos apolares como ácidos e álcoois alifáticos (“gordos”) a acetona permitia, ainda, identificar compostos fenólicos hidrolisáveis (como ácido elágico).

A quantificação foi realizada por referência com o Padrão Interno (tetracosano), por integração da área de GC. Os resultados detalhados bem como o procedimento de quantificação pode ser consultado no Anexo D.

No entanto, após uma análise mais detalhada dos ensaios comparativos entre solventes de extração (diclorometano e acetona), verificou-se que a acetona promove a extração de vários compostos polares, entre os quais piranoses e vários outros compostos derivados da degradação de açúcares. Estes compostos, em vários momentos, interferem na análise de GC-MS uma vez que apresenta tempos de retenção iguais (ou muito próximos) de outros compostos, mas por estarem em maior concentração impedem a sua identificação no espectro de massa. Por este motivo realizaram-se análises de GC-MS de todos os extratos obtidos (usando acetona e diclorometano), bem como dos extratos obtidos usando etanol-tolueno - para as correspondentes amostras de pasta solúvel. Os resultados obtidos usando extratos de etanol-tolueno serviram para majorar a quantificação dos extratáveis em causa.

No Anexo D estão as tabelas de quantificação dos vários ensaios com GC-MS (D.1- Quantificação de compostos por DCM; D2- Quantificação de compostos por Acetona; D.3- tabela de quantificação de pasta solúvel usando os três solventes - diclorometano, acetona e etanol-tolueno; D.4 - tabela de quantificação de extratos das várias amostras de madeira usando acetona como solvente). Infelizmente, o método de análise de GC-MS não é absoluto, pelo que se obteve apenas a identificação de uma fração da massa de extrato obtida. Existem várias razões para o facto, sendo elas: limitações na base de dados (de espectros de massa) usada, impedindo a identificação de todos os compostos no GC, e limitações do equipamento/método de análise (que apenas permite a identificação dos compostos que são volatilizados segundo as condições definidas). Por este motivo, temos compostos não identificados quantificados e uma fração de massa não quantificada na análise GC-MS.

No que diz respeito aos valores de quantificação determinados, deve-se ter em conta que os mesmos apresentam um grau de incerteza considerável. Isto porque, em primeiro lugar, não

existem métodos absolutos e, em segundo lugar, devido a extensão do trabalho (mais propriamente do número de amostras a processar) não foi possível realizar todos os passos uma quantificação mais rigorosa. Assim, reconhece-se que o trabalho de quantificação – para ter validade e confiança nos valores determinados dever-se-ia: 1) ter usado um conjunto de vários padrões internos (idealmente um para cada conjunto de compostos: um álcool alifático, um ácido gordo, um esteroide e um composto polifenólico); 2) compostos semelhantes para definir uma recta de calibração para estimar o factor de resposta (RF- “response factor”) do equipamento (considerou-se o factor de resposta, RF=1, dado ser o valor aproximado para os ensaios previamente realizados no equipamento em trabalhos semelhantes); 3) o valor de área estimado para cada composto deveria ser a média de pelo menos três valores (o que excederia o tempo previsto para a realização do presente trabalho) - (30, 33, 34).

4.2.1 Análise de extratáveis por grupos e compostos característicos

Nesta secção será analisada a evolução dos principais grupos de compostos ao longo do processo bem como alguns dos compostos característicos associados. A análise realizada baseia-se na apresentação gráfica dos resultados presentes no Anexo D.1 e D.2 resultantes da quantificação dos extratos de várias amostras do processo obtidos com DCM e acetona respectivamente. Para além de triterpenóides, polifenólicos, álcoois e ácidos gordos, a análise de GC-MS permitiu caracterizar outros grupos de compostos como ácidos carboxílicos de cadeia curta ($C < 6$), produtos de degradação de açúcares (característicos do processo ao sulfito), outros compostos e a evolução da massa não quantificada estimada. A interpretação destes resultados pode ser feita por consulta das tabelas presentes no Anexo D.1 e D.2, bem como no Anexo E: Perfis de outros compostos identificados.

Relembra-se que, para efeitos de equivalência de extratáveis entre madeira e pasta, deve-se considerar que o teor de extratáveis na madeira apresentado (em mg/kg de amostra) corresponde a cerca de metade do valor espectável (dado que 1kg de madeira gera 0,5 kg de pasta, devido à lenhina removida durante o processo de cozimento).

4.2.1.1 Ácidos gordos

Na Figura 3 é possível ver a evolução do perfil de ácidos gordos ao longo do processo e em função do solvente de extração. Se por um lado, usando diclorometano, os ácidos gordos diminuem – de uma forma geral – ao longo do processo, por outro - para os extratos obtidos com acetona – temos um máximo destes de compostos logo após a extração alcalina. Uma vez que se tratam das mesmas amostras, estes resultados evidenciam uma complementaridade de propriedades de extração entre os dois solventes.

4 Análise e discussão de resultados

A nível mais particular, significa apenas que a extração alcalina promove a degradação das estruturas onde se encontram os ácidos gordos, permitindo que passem de estruturas apolares para estruturas mais polares. Como referido anteriormente, tal poderá advir da hidrólise de ésteres nomeadamente de glicéridos e ceras que seriam extraídos com diclorometano na prensa horizontal mas que após a extração alcalina se apresentam na forma polar (hidrolisada).

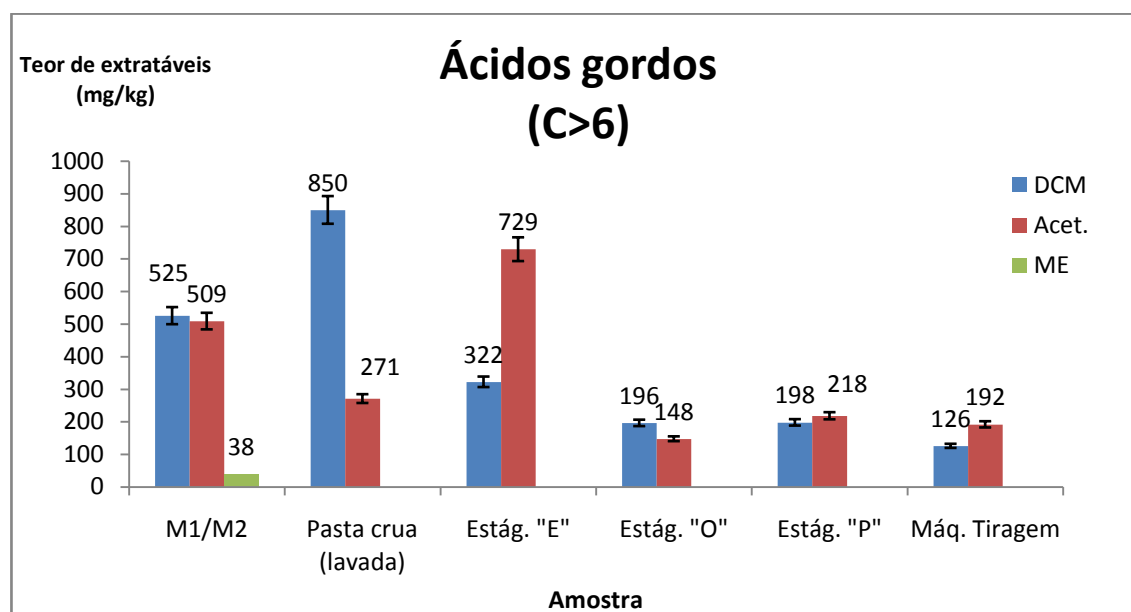


Figura 3: Perfil de ácidos gordos ao longo do processo ao sulfito ácido

No que diz respeito à amostra de madeira de cozimento os resultados apresentados, advém da elevada quantificação de derivados de açúcares durante a análise de GC-MS, que poderão ter influenciado a quantificação destes compostos.

4.2.1.1.1 Perfil de ácido hexadecanóico

O ácido hexadecanóico é um dos principais compostos associados aos extratos de madeira e pasta de *Eucalyptus globulus*, responsáveis pela formação de *picth* (30).

Segundo a Figura 4, verificamos que do ponto de vista da evolução da quantidade deste composto ao longo do processo, ocorrem máximos (também visíveis noutros ácidos) no final do cozimento e no final do estágio de extração alcalina (Estágio "E") – com a “inversão de solvente”- já referida, associada ao efeito de hidrólise (ácida e alcalina).

O resultado quantificação para a amostra de madeira de cozimento (ME), não deverá ser o real uma vez que nas amostras de madeiras analisadas (ME, EG e EN) a análise de GC-MS, apresentou para o tempo de retenção próximo do esperado para o ácido hexadecanóico (RT =34.14 min.) a identificação de um outro composto associado a açúcares – talose (RT= 34.18 min.). Por este

motivo, devido a co-eluição dos dois compostos, não foi possível quantificar o teor de ácido hexadecanóico nas amostras de madeira indicadas.

A maior variação (tanto nominal como relativa) ocorre após o branqueamento com oxigénio, sendo por isso o estágio crítico. No entanto, o ligeiro aumento no estágio de branqueamento com peróxido (Estágio "P"), não é só consistente entre os dois solventes de extração, como também se verifica em outros ácidos gordos (como, por exemplo, nos casos dos ácidos octadecanóico e eicosanóico). Este ligeiro aumento é consistente com a adição de antiespumas, uma vez que estes compostos também estão presentes no extrato de antiespuma analisado em quantidades significativas.

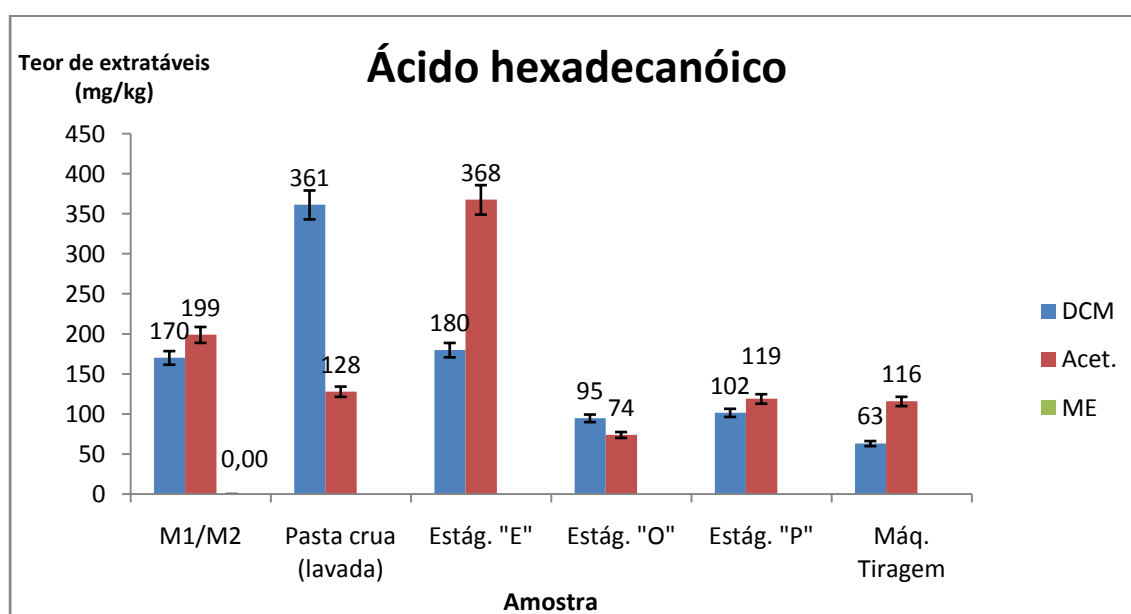


Figura 4: Perfil de ácido hexadecanóico ao longo do processo ao sulfito ácido

Outro fenómeno de ressalva é a diminuição da quantificação de ácidos gordos entre o último estágio de branqueamento e a folha de pasta – máquina de tiragem - apesar de não existir uma reação característica nestes compostos entre os referidos estágios. Esta diminuição poder-se-á justificar com o tratamento sofrido pela pasta entre os dois pontos de recolha: a correcção de pH e a depuração. Por um lado a correcção de pH por adição de ácido pode estar a permitir a protonação do grupo carboxílico, permitindo a sua libertação de complexos catiónicos (como iões magnésio), favorecendo a sua dissolução no meio aquoso. Por outro lado, a depuração - combinada com a adição de antiespumas - permitirá a remoção destes compostos pelo efeito provocado pelos hidrociclones. Ou seja, é possível que a depuração permita a agregação parcial destes ácidos favorecendo a sua eliminação. Tal poderá vir a ser confirmado pela análise do material rejeitado no processo de depuração.

4.2.1.2 Álcoois de cadeia longa

No que diz respeito à madeira, os álcoois de cadeia longa estão em grande parte associados a ceras (1). Na Figura 5 é possível visualizar o perfil de álcoois alifáticos ao longo do processo. Destaca-se o valor semelhante na quantificação entre a amostra de serrim e a amostra de madeira de cozimento. No que diz respeito ao processo, o perfil apresentado é semelhante a grande parte dos compostos associados este grupo. Destaca-se o perfil final destes compostos, onde a quantificação apresenta-se estável durante os estágios de branqueamento (Estágio “O” e “P”) e aumenta na pasta final – este aumento estará associado ao uso de antiespumantes.

4.2.1.2.1 Perfil de hexadecan-1-ol

O hexadeca-1-nol, é um dos compostos mais abundantes associados aos extratos de madeira e pasta de *E. globulus*. No que diz respeito ao perfil deste composto ao longo do processo, Figura 6, apesar de haver discrepâncias entre o perfil obtido por diclorometano e acetona nas primeiras três amostras, podemos considerar consistentes os resultados obtidos para os estágios de branqueamento com oxigênio e peróxido e para a folha de pasta.

Ao longo do processo é perceptível que estes compostos vão sendo removidos fruto de processos de hidrólise ácida e alcalina, bem como sob o efeito de oxidação usados no branqueamento.

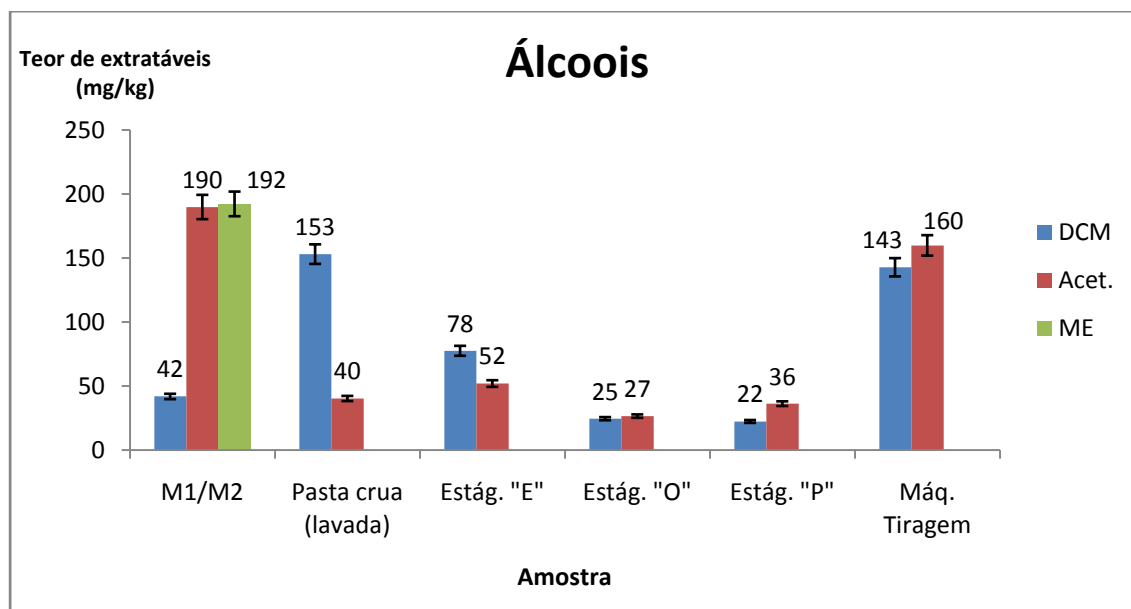


Figura 5: Perfil de álcoois alifáticos ao longo do processo ao sulfito ácido

No entanto, é evidente o aumento destes compostos no produto final (e no estágio de branqueamento com peróxido, segundo os vários ensaios e usando diclorometano e acetona). Este aumento estará relacionado com a adição de antiespumantes (baseados em álcoois alifáticos) usados

para favorecer os processos finais de depuração e formação de folha. Esta presunção vai de acordo com os resultados obtidos da análise de GC-MS do extrato de antiespuma em uso à data da recolha de pastas (consultar Anexo H: Análise de antiespumas), onde entre os principais compostos identificados estão álcoois alifáticos como: decan-1-ol, tetradecan-1-ol e hexadecan-1-ol.

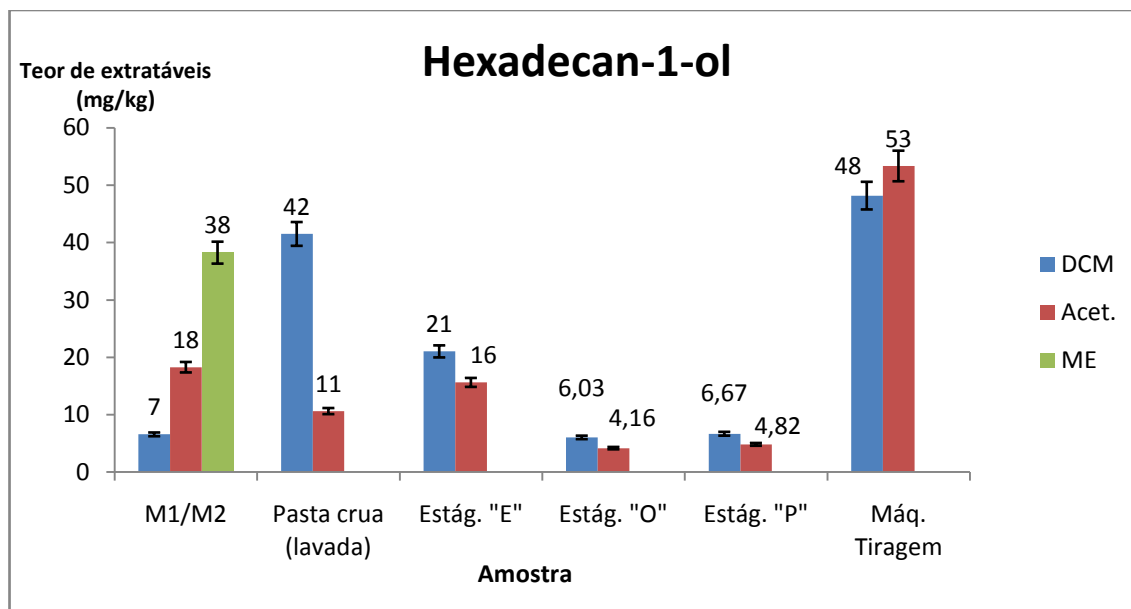


Figura 6: Perfil de hexadecan-1-ol ao longo do processo ao sulfito ácido

Os resultados obtidos para as amostras iniciais não são facilmente explicáveis, principalmente pela discrepância de perfil: o máximo quantificado usando diclorometano, não corresponde ao máximo quantificado usando acetona (pasta crua (L) vs extração alcalina (E)). No entanto, podemos associar estes perfis a fenómenos de hidrólise ácida e alcalina de esteres – referida anteriormente -nomeadamente ceras constituídas por álcoois e ácidos gordos. Assim, durante a extração alcalina as ceras sofrerão hidrólise e os álcoois associados a elas serão removidos durante o processo de lavagem. Esta explicação dá consistência aos resultados uma vez que se verifica um ligeiro aumento da quantificação destes álcoois na pasta de extração alcalina quer usando DCM quer acetona. Tal como outros compostos, o processo de branqueamento consegue remover quase a totalidade este tipo de compostos. No caso dos álcoois alifáticos, a maior variação (nominal e relativa) ocorre com o Estágio “O”, sendo por isso o estágio crítico da remoção destes compostos (não ocorre uma redução significativa após o estágio com peróxido).

Como referido, ocorre um aumento muito pronunciado na quantificação hexadecan-1-ol entre o último estágio de branqueamento e a folha de pasta solúvel, estando associado à adição de antiespumas. A adição de antiespumas implica um aumento bastante significativo no teor de álcoois alifáticos, apesar de permitir uma redução do teor de extratáveis final. A otimização da

4 Análise e discussão de resultados

adição de antiespumas ou a sua substituição por formulações com menores teores de álcoois alifáticos poderá ter um impacto considerável no teor de extratáveis final.

4.2.1.3 Esteróis

Os esteróis estão entre os compostos maioritários identificados em extratos de casca, madeira e pasta de *Eucalyptus globulus*. Estão ainda associados às formações de *pitch* em processos de produção de pasta e papel. O β -sitosterol é o esteroide mais representativo deste grupo de compostos podendo encontrar-se na forma esterificada com ácidos gordos ou glicosídeos (30).

Na Figura 7 está apresentado o perfil de esteróis ao longo do processo ao sulfito ácido. As diferenças nos valores verificados entre as amostras de madeira – madeira de cozimento (ME) e serrim de madeira (M2) usando acetona – poderão estar relacionados com fenómenos de co-eluição na amostra de madeira de cozimento, impedindo a devida quantificação na amostra de cozimento.

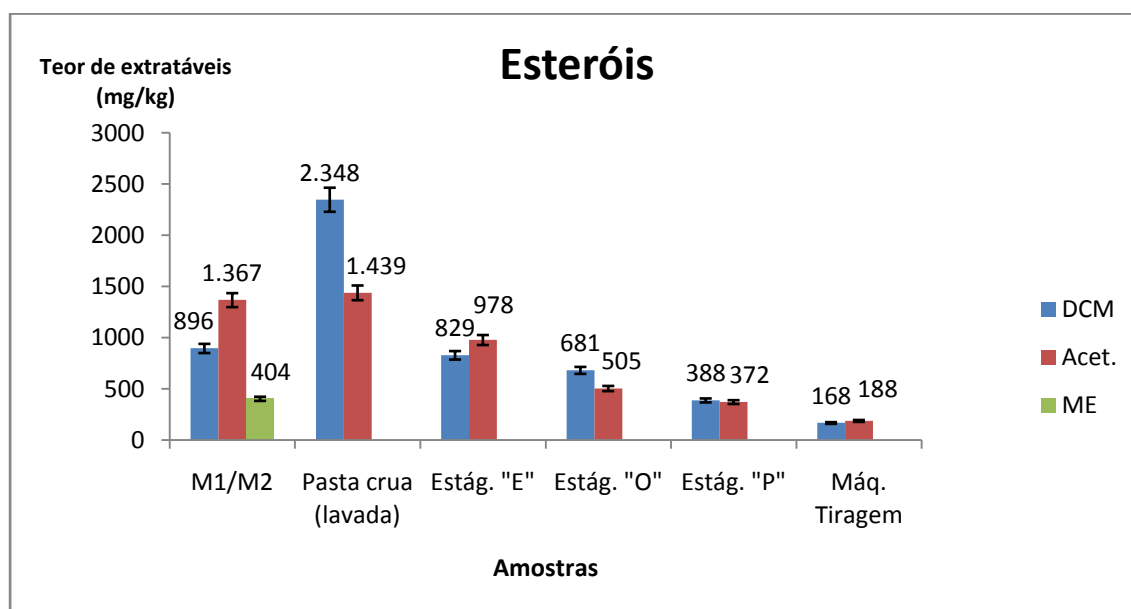


Figura 7: Perfil de esteróis ao longo do processo ao sulfito ácido

Da mesma forma que os ácidos gordos e álcoois alifático, o perfil de esteróis estará relacionado com fenómenos de hidrólise alcalina de ésteres e ligações glicosídicas durante a extração alcalina. Deste modo o diclorometano extrairia em maior quantidade na forma de ésteres, antes da extração alcalina e após a qual parte dos esteróis seriam removidos durante a lavagem.

No entanto, é visível que o processo é eficiente na remoção deste tipo de compostos permitindo a redução até cerca de 10% do teor destes compostos, em relação ao seu valor na pasta crua (valores de quantificação com acetona). Os resultados do β -sitosterol seguem a mesma

tendência e a diminuição da quantificação após extração alcalina vai de encontro à explicação apresentada.

4.2.1.3.1 β -sitosterol

O β -sitosterol, é um esterol, identificado tanto na madeira como na pasta analisada, ao longo de todo o processo, apresentando sendo sempre o esterol de em maior abundância. Por essa razão é um dos compostos característicos da massa de extráveis obtida ao longo do processo.

Do perfil obtido, Figura 8, o β -sitosterol segue o perfil geral de esteróis ao longo do processo. A maior quantidade deste composto, em valor absoluto, é removida na extração alcalina (Estágio “E”), enquanto em valor relativo ocorre no branqueamento com peróxido. O estágio de extração alcalina, permitirá hidrólise da forma esterificada, facilitando a sua remoção por lavagem. Por seu lado o estágio com peróxido permitirá aumentar a polaridade da molécula, contribuindo também para a solubilização desta molécula no licor (facilitando ainda mais a remoção durante a lavagem). Por tudo isto, não é fácil distinguir qual o estágio crítico para os esteróis, uma vez que existe uma contribuição complementar entre os estágios. Eventualmente poder-se-á considerar que, dada a sensibilidade dos esteróis ao peróxido, pequenos aumentos da carga de reagentes durante o estágio “P”, possam ser benéficos.

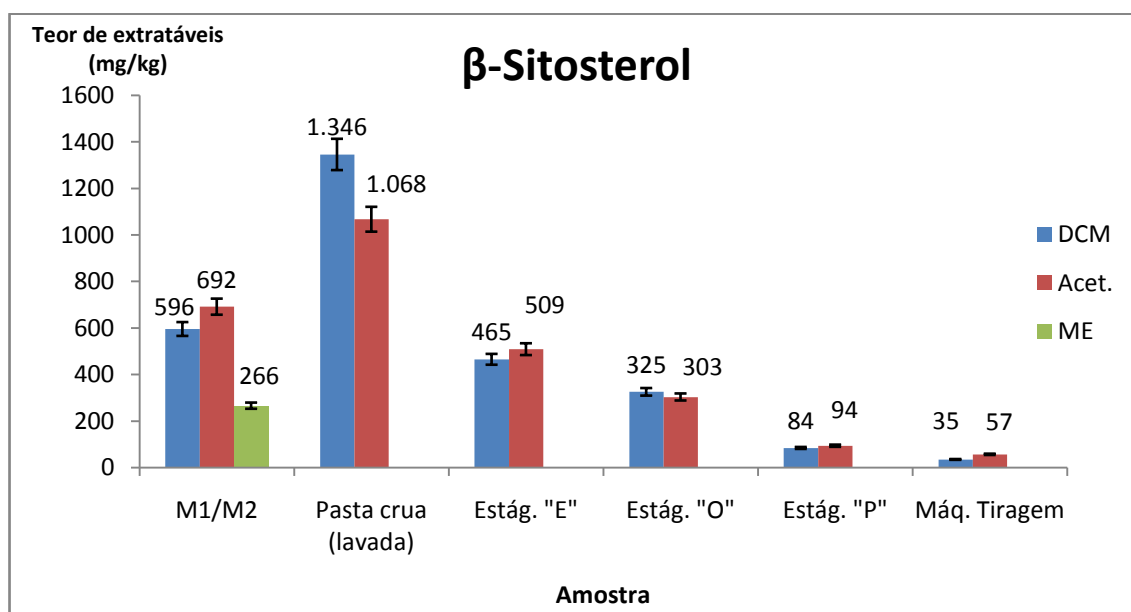


Figura 8: Perfil de β -sitosterol ao longo do processo ao sulfito ácido

No trabalho de Freire, *et al* (2006) (30), é referido que a reação com ozono é a mais eficaz na degradação de β -sitosterol em comparação com oxigénio e peróxido (gerando, no entanto, compostos polares não detectáveis pelo método de GC-MS). No entanto, pelos resultados

4 Análise e discussão de resultados

apresentados e pela linha de branqueamento já instalada, não se vislumbram vantagens significativas na eventual instalação de um estágio com ozono.

4.2.1.4 Terpenos

Escaleno é um dos poucos compostos associados a terpenos (“puros”) distinguidos inequivocamente. Apesar de ser possível a sua identificação até à extração alcalina, nos extratos obtidos por diclorometano, não assume valores superiores a 20 mg/kg. Por esse motivo não foi alvo de análise de grande detalhe. Ainda assim, assume o seu valor máximo após o cozimento quando atinge o valor de 18,59 mg/kg de amostra, deixando de ser identificável após o estágio “O”. Isto significará, que dada a sua natureza poli-insaturada, que durante o Estágio “O” deverá ser oxidado em compostos de menor peso molecular.

4.2.1.5 Perfil de compostos polifenólicos

O perfil de compostos polifenólicos tem maior expressão nos estágios iniciais do processo de produção de pasta, Figura 9. Esta prevalência deve-se à presença de taninos hidrolisáveis (como ácido gálico e elágico – galotaninos e elagitaninos) e a taninos condensáveis (como a catequina, um flavan-3-ol), que são degradados em grande medida durante o cozimento – exceção feita ao ácido elágico que prevalece até ao Estágio “O”.

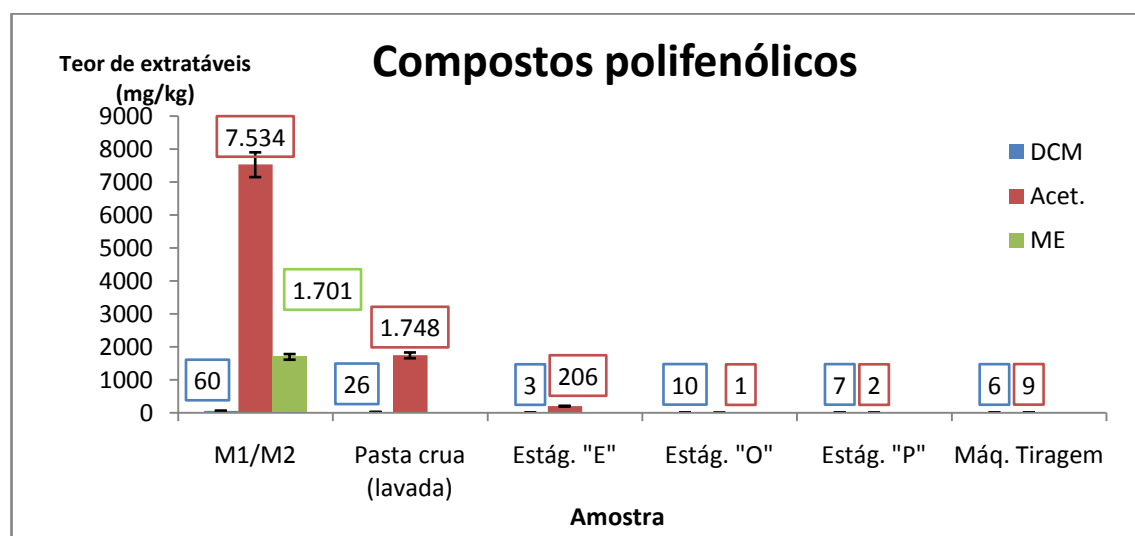


Figura 9: Perfil de compostos polifenólicos ao longo do processo ao sulfito ácido.

Como referido a amostra de serrim (M2) inicialmente recolhido, apresenta elevados valores de polifenólicos, suspeitando-se estar associados à presença de casca na amostra. Da análise de outras amostras de madeira confirmou-se esta suspeita, pela significativa redução do teor de polifenólicos na amostra de cozimento (ME). Ainda assim, vários compostos polifenólicos têm maior expressão na amostra de madeira de cozimento (ME) que na amostra de *E. globulus*, indiciando a presença significativa de casca.

Do perfil de compostos polifenólicos, verifica-se que o processo é eficaz na remoção destes compostos. Considerando a amostra ME como amostra de referência, ao invés da amostra M2, verifica-se que os resultados obtidos estão dentro do esperado, sendo o cozimento responsável pela remoção de cerca de 50% do teor de polifenólicos presentes na madeira.

4.2.1.5.1 Perfil de ácido elágico

Considerou-se o ácido elágico como um composto polifenólico representativo ao longo do processo. Tal deve-se ao facto de chegar a representar, sozinho, 40% da massa total de extratos (obtidos usando acetona a partir de pasta crua, recolhida após lavagem) e pelo facto de resistir ao processo de cozimento (a catequina e os ácidos gálico e siríngico não). Este composto só é detectado quando, em algumas amostras, é usada acetona como solvente de extração. Por este motivo, em vários trabalhos de análise de extratos de madeira (e pasta), este composto não aparece mencionado, nem quantificado, uma vez que se centram na análise da componente lipofílica.

Na Figura 10 está apresentado o perfil de ácido elágico ao longo do processo ao sulfito ácido (apenas observado nos extratos obtidos com acetona).

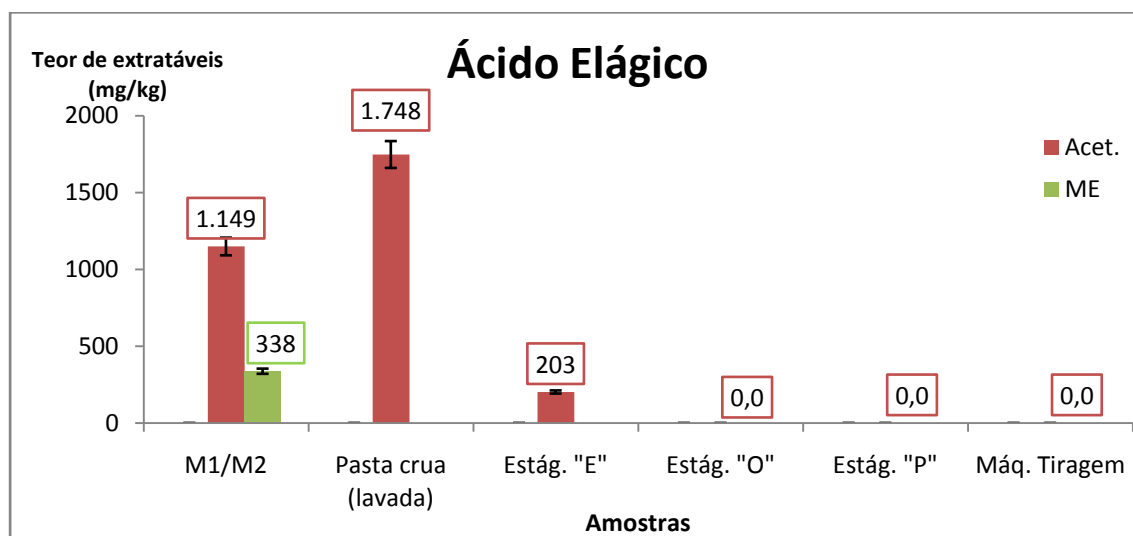


Figura 10: Perfil de ácido elágico ao longo do processo ao sulfito ácido.

No que diz respeito às amostras de madeira, os resultados para a amostra de cozimento (ME) diferem significativamente do valor esperado, podendo ter-se que considerar que a quantificação de ácido elágico na amostra de cozimento usado não seja significativa em relação à pasta recolhida ou como se verifica nos resultados das amostras de madeira (Capítulo 4.2.3), poder-se-á dever contribuições de outros materiais (como casca e/ou outra espécies de madeira). Apesar de a extração alcalina conseguir remover uma grande parte deste composto, este apenas desaparece completamente após o branqueamento com oxigénio (Estágio "O").

4 Análise e discussão de resultados

No entanto, refira-se que aquando do estágio de extração alcalina (Estágio “E”), a variação sofrida pelo ácido elágico não se reflete na totalidade da variação do teor de extratáveis entre as amostras de pasta crua e pasta pós extração alcalina. Esta variação, em termos de ácido elágico é de cerca de 1500 mg/kg de pasta seca, correspondendo a uma variação de 0,15% no teor de extratáveis. Assim, o teor de extratáveis para pasta alcalina (“E2”) – admitido só a contribuição da variação do ácido elágico – seria de 3194 mg/kg ou cerca de 0,32%, ao invés do valor verificado de 4106 mg/kg (0,41%). Isto significa que durante a extração alcalina o ácido elágico não é removido, como seria de supor pelos resultados obtidos, sendo na verdade degradado numa (ou mais formas) que impedem a sua identificação por GC-MS.

Os compostos polifenólicos como o ácido gálico e o ácido elágico são referenciados como sendo sensíveis ao aquecimento e a meios alcalinos, dos quais resulta a libertação de dióxido de carbono (descarboxilação). Estas reações estão tipicamente associadas aos cozimentos *kraft* (1, 35, 36). No caso do processo sulfito em causa, as condições de operação da unidade de extração alcalina funciona a cerca de 2 bar e 100°C, francamente abaixo das condições típicas de cozimento *kraft* (160-180°C e 7-11 bar) (1, 37, 38). Hemingway e Hillis (1971) (35), verificaram a elevada formação de produtos de descarboxilação de ácido elágico em condições *kraft*. Em condições de cozimento ao sulfito neutro (NSSC), verificaram que o grau de descarboxilação do ácido elágico é menor, mas ainda assim significativo (35). Este tipo de compostos está associado à formação de *pitch* em unidades de produção de pasta *kraft*, como sais de magnésio e sódio (36). É possível que esta reação de descarboxilação também esteja a decorrer com o ácido elágico, durante a extração alcalina, mesmo que de forma parcial – removendo apenas um grupo carboxílo – uma vez que as condições de reação são diferentes das reportadas nos trabalhos referidos. A evolução de “massa não quantificada estimada” (Anexo E.1.1) vai ao encontro desta hipótese, com o aumento verificado logo após a extração alcalina, em quantidades dentro do intervalo de ácido elágico degradado. Apesar dos resultados obtidos (a variação da quantificação dos extratos, de ácido elágico e o estágio onde ocorre a variação) serem consistentes com a hipótese apresentada, é necessário realizar trabalho mais detalhado de modo a confirmar esta hipótese e de modo a compreender até que ponto este fenómeno está a influenciar o teor de extratáveis no processo em causa ou se existem outras reações responsáveis pela não redução do teor de extratáveis.

4.2.2 Impacto de cada fase do processo na remoção dos compostos extratáveis

Cada fase do processo tem impacto na composição e quantificação dos extratáveis presentes na pasta processada. Ao longo deste tópico tentar-se-á descrever que alterações ocorrem na componente extratável de pasta ao longo do processo de produção de pasta usado na CAIMA tendo por base os perfis já apresentados bem como a evolução da quantificação dos diversos compostos

em relação aos estágios anteriores (recomenda-se a consulta do Anexo G: Variação de compostos ao longo do processo).

4.2.2.1 Cozimento

O fenómeno mais relevante durante o processo de cozimento ao sulfito ácido, no que diz respeito aos extratáveis, é facto de compostos polifenólicos – maioritariamente taninos hidrolisáveis nomeadamente derivados de ácido gálico e elágico – serem menos susceptíveis a condensação do que outros compostos polifenólicos sob as mesmas condições de cozimento (17).

Considerando como referência geral a amostra de madeira de cozimento (ME), o cozimento contribui numa redução significativa do teor de polifenólicos (cerca de 50%), tendo sido removido a totalidade de ácido gálico e catequina. A variação redução de álcoois alifáticos é semelhante considerando a amostra ME ou a amostra de serrim (M2), cerca de 90%.

Os resultados de ME não são coerentes para esteróis e ácidos gordos (devido a fenómenos de co-eluição durante a análise de GC) da qual resultaria um aumento na quantificação de esteróis e ácidos gordos entre as amostras de madeira e a amostra de pasta crua.

4.2.2.2 Estágio de extração alcalina

O estágio de extração alcalina é um estágio de purificação e controlo de pentosanas. A extração alcalina, no processo ao sulfito, permite remover e neutralizar reagentes cozimento (decorrentes de *carry-over*), dissolver ésteres de ácidos gordos, remover compostos cromóforos da pasta, bem como permitir a “abertura” das fibras favorecendo a difusão de reagentes no processo de branqueamento. Este procedimento é particularmente relevante no processo de produção de pastas químicas com elevado teor de celulose (8, 39).

A hidrólise ácida de ésteres de ácidos gordos é limitada, sendo estes compostos mais sensíveis a hidrólise alcalina (40). Os resultados obtidos vão nesse sentido, uma vez que se verifica o aumento na quantificação de álcoois (cerca de 29% em relação ao teor de pasta crua) e ácidos gordos (cujo teor na pasta quase que triplica de 270 mg/kg na pasta crua para quase 730 mg/kg) enquanto ocorre uma redução de cerca de 50% na quantificação de glicerol. O aumento da quantificação de ácidos gordos é resultado do aumento geral de todos os ácidos gordos identificados (nomeadamente: ácidos tetradecanóico, hexadecanóico, octadecanóico, eicosanóico, docosanóico, tricosanóico e tetracosanóico). Este efeito só se verifica na quantificação dos extratos de acetona. Ao invés, os extratos obtidos com diclorometano que apresentam uma tendência oposta, onde a norma é a sua redução. A diferença na quantificação em função do solvente deve basear-se com a alteração na polaridade das moléculas e por esse motivo a tendência ser inversa entre os extratos de diclorometano e acetona.

4 Análise e discussão de resultados

Os esteróis sofrem um decréscimo ligeiro de cerca de 33% (na acetona, o dobro, 61% no caso do diclorometano) enquanto compostos polifenólicos (à conta do decréscimo de ácido elágico) sofre uma redução de 88%.

Dos resultados obtidos, conjectura-se que o ácido elágico sofra degradação química durante a extração alcalina, uma vez que a redução verificada por análise de GC-MS não se traduz totalmente no teor de extratáveis (35, 36). Neste sentido, verifica-se um aumento do teor de massa não quantificada por GC-MS após a extração alcalina que pode estar correlacionado com a evolução de ácido elágico, bem como eventuais contribuições de fenómenos de *peeling* (consultar Anexo E.2-Massa não quantificada por GC-MS). As hipóteses apresentadas necessitam de análises mais detalhadas para serem validadas.

4.2.2.3 Estágio de oxigénio

O estágio “O” é a fase do processo que, logo a seguir ao cozimento, apresenta uma maior redução no teor de extratáveis. A redução aplica-se a todos os compostos quantificados, havendo apenas alguns compostos de baixo peso molecular que apresentam um ligeiro aumento – ex: ácido nonanóico e ácido 3,4-dihidroxi-propanóico (Consultar anexo G: Evolução de compostos ao longo do processo Tabelas 10 a 14). Este aumento estará associado a ao efeito de oxidação sofrido por alguns compostos, tais como celulose e derivados e alguns extratáveis (esteróis e ácidos gordos insaturados). Os esteróis e álcoois apresentam uma redução de cerca de 50%, enquanto os ácidos gordos apresentam uma redução de cerca de 80%, o ácido elágico (polifenólico) desaparece completamente durante o estágio com oxigénio. O estágio “O” surge, assim, como o estágio de branqueamento mais relevante na remoção de compostos extratáveis. No entanto, deve-se ter em atenção que ao optar-se por condições mais agressivas, com vista a redução do teor de extratáveis - para além de poder provocar um aumento da degradação da celulose – as reações com extratáveis irá focar-se em compostos insaturados e esteróis, compostos alifáticos não serão afectados pelo processo. (30, 36, 39, 41).

4.2.2.4 Estágio de peróxido

O estágio “P” usado na Caima surge como forma de controlar a brancura e a viscosidade da pasta. O processamento de pasta com peróxido apresenta desvantagens semelhantes ao processo de deslenhificação com oxigénio, nomeadamente no que diz respeito à degradação de celulose (39).

No que diz respeito aos extratáveis, o estágio de peróxido é o que apresenta menor impacto nesta variável nominal e percentualmente em todo o processo (não se alterando em função do solvente de extração usado). A contribuir para este facto está o aumento da quantificação de vários compostos ao longo do estágio de peróxido – usando acetona. Na quantificação do extrato de acetona a regra é o aumento da quantificação dos principais grupos de compostos, excepto nos

esteróis que ocorre uma diminuição significativa (133 mg/kg). No extrato de DCM a regra é uma diminuição de 2 mg/kg (dos principais grupos) exceção feita para ácidos gordos em que se verifica um aumento nessa ordem e para os esterós em que a diminuição é de cerca de 293 mg/kg.

Estes resultados advêm das reações de oxidação geradas pelo estágio. A interpretação do impacto do estágio pode ser feita grupo a grupo e tentando perceber a origem das contribuições para a variação verificada.

O aumento verificado nos produtos de degradação de açúcares e ácidos carboxílicos de cadeia curta ($C < 6$) advêm dos processos de oxidação de celulose referidos previamente (39, 42, 43). O aumento verificado nos ácidos gordos pode ser lido de duas grandes contribuições: a degradação de ácidos gordos insaturados (ácidos (9Z)-octadec-9-enóico e (9Z,12)-9,12-octadecadienóicos – oleico e linoléico respectivamente) e da adição de antiespumas. Nos trabalhos publicados por C.R. Freire (30, 41), é referido que compostos insaturados como (ácidos oleico e linoléico), podem ser degradados em vários ácidos alifáticos de cadeia (mais) curta como ácidos hexanóico, heptanóico, octanóico, octadienóico, nonanóico e azelaico). Nos resultados obtidos é possível identificar estes compostos entre os extratos de acetona e DCM nos estágios de oxigénio e peróxido (com maior expressão neste último – consultar tabelas de quantificação e variação de compostos Anexos D e G). A influência de antiespumas, poderá ter contribuído para os produtos de degradação de ácido oleico e linoleico, bem como dos outros compostos como ácidos gordos (e alguns álcoois). Note-se que os ácidos oleico, linoleico e hexadecacóico, bem como hexadecanol (entre outros compostos) foram identificados na formulação do antiespuma em uso à data) – consultar Anexo H: Análise de antiespumas.

No que diz respeito aos esteróis, é possível verificar que a tendência de redução não se verifica para todos os compostos. Tal deverá estar relacionado com o processo de oxidação de esteróis do qual são gerados derivados, de estrutura semelhante, responsáveis pela formação de depósitos (30, 36).

Em suma, o resultado do processo de branqueamento com peróxido é o balanço da soma da contribuição da adição de antiespumas (em compostos de formulação e formas oxidadas), produtos de degradação de açúcares e ácidos decorrente da oxidação da celulose e as contribuições do processo de degradação de esteróis.

4.2.2.5 Depuração

O processo de depuração é um processo mecânico, ainda assim verifica-se que, do ponto de vista de variação de extratáveis, é uma das fases com maior impacto na variação relativa de extratáveis, sendo que em variação absoluta de massa de extratáveis aproxima-se bastante do

4 Análise e discussão de resultados

desempenho da extração alcalina (permitindo uma remoção de 489 mg/kg). O efeito da depuração é semelhante entre os extratos de acetona e DCM, onde as variações correspondem a uma redução de cerca de 500 mg/kg correspondendo a cerca de 10.6% para a acetona e 13.9% para DCM.

Mais, apesar ser um estágio com uma redução significativa da componente extratável, as variações não são lineares para todos os compostos. Isto porque, à conta da adição de antiespumas – usado para evitar a formação de espumas, que podem dificultar o desempenho dos equipamentos de lavagem e depuração de pasta (44) – é possível verificar o aumento na quantificação de álcoois alifáticos. No entanto, apesar deste aumento (que passa de 46 mg/kg, para 160 mg/kg), o teor geral de extratáveis na pasta é reduzido em cerca de 23% em relação ao estágio de peróxido. Assim, a fase de depuração permite reduzir de forma significativa compostos como esteróis e ácidos gordos, sendo que o impacto poderá ser ainda maior se for possível otimizar o uso de antiespumas de modo a reduzir a contribuição de álcoois alifáticos para o teor de extratáveis na pasta.

4.2.3 Análise de extratáveis de madeiras

Os resultados de GC-MS da amostra M2 - inicialmente recolhida (restos do corte de madeira – serrim - 18 de Fevereiro) - apresentam uma quantidade bastante significativa de compostos polifenólicos, entre os quais destacam-se ácidos gálico e elágico, bem como catequina. A presença destes compostos, nas proporções apresentadas poderá indiciar presença significativa de casca de eucalipto. Este conjunto de análises serviu não só para verificar se a amostra recolhida (M2) era representativa da madeira usada no cozimento (comparado com amostras de madeira de cozimento alimentada aos digestores – cozimentos nº 1397 e 1398 – ME), mas também para comparar com extratos de madeira de *Eucalyptus globulus* (EG) e *Eucalyptus nitens* (EN). A análise entre madeiras serviu para associar compostos de extratáveis com cada tipo de madeira, tentar identificar compostos típicos e compreender em que extensão a presença de madeira de *E. nitens* pode influenciar o teor de extratáveis na pasta final. Optou-se pela obtenção de extratos usando apenas acetona por permitir a análise alargada de vários compostos de forma significativa.

Dos resultados obtidos logo após a quantificação gravimétrica, ganhou consistência a hipótese de a amostra de madeira recolhida inicialmente (M2) não ser representativa da madeira de cozimento: o teor de extratáveis determinado a partir da madeira usada no cozimento é de cerca de 1,23%, contra 1,5% determinado inicialmente (usando acetona como solvente). Em comparação com os restantes resultados, verificou-se que o teor de extratáveis para amostra de serrim é superior a todas as amostras restantes. No entanto, o teor de extratáveis, em espécies de *Eucalyptus*, varia com o solvente de extração (45–47), variáveis de crescimento (como idade e local de crescimento) (47, 48) e ainda com a ação de microorganismos (49–51). De modo a confirmar a

representatividade da amostra, bem como eventuais contribuições para a origem de extratáveis do processo, procedeu-se a análise de GC-MS.

Os resultados da análise GC-MS (Anexo D.4: Quantificação em madeiras) permitem distinguir alguns compostos das várias amostras (como alguns polifenólicos). No entanto, só é possível confirmar uma presença significativa de casca de *E. globulus*, a presença de madeira de *E. nitens*, apesar de indiciada pela análise de GC, não é inequívoca. Na Figura 11 estão apresentados os resultados de quantificação dos principais grupos de compostos das diferentes amostras de madeira analisadas tendo por base a extração com acetona.

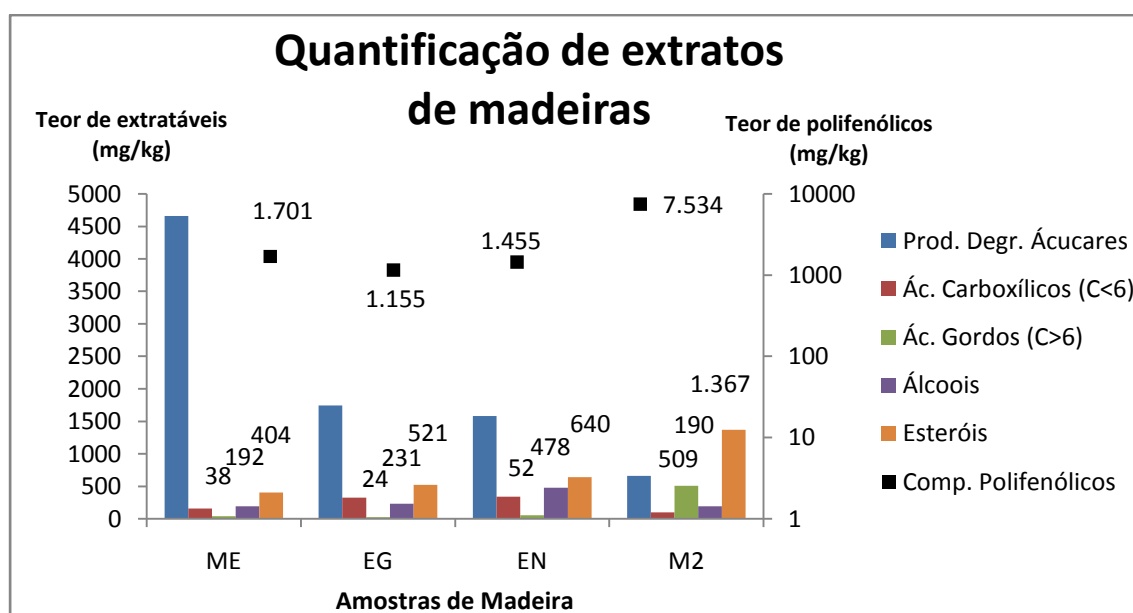


Figura 11: Quantificação dos principais grupos de compostos para amostras de madeira.

Dos resultados obtidos a amostra de “serrim” apresenta os valores mais elevados de ácidos gordos (C>6), esteróis e compostos polifenólicos. No que diz respeito a álcoois (alifáticos), o valor mais elevado foi obtido para a amostra de *E. nitens*. A amostra de madeira de cozimento apresenta o valor mais elevado de açúcares e derivados, que pode-se dever a uma menor degradação biológica.

4.2.3.1 Extratáveis de Madeira de *E. globulus*

A madeira de *E. globulus* caracteriza-se por apresentar o mais baixo teor de extratáveis lipofílicos dentro do género de *Eucalyptus*. A maioria dos compostos lipofílicos da madeira de *E. globulus*, são ácidos gordos e esteróis, dos quais se destacam o β -sitosterol na forma livre, esterificada ou de glicosídeos (24, 45, 52).

Os resultados obtidos da quantificação de extratáveis da madeira de *E. globulus* vão neste sentido, no entanto outros compostos apresentam-se como relevantes devido ao método de análise

4 Análise e discussão de resultados

usado. A acetona permitiu a obtenção de uma elevada quantidade de polifenólicos, ácidos carboxílicos de cadeia curta (C<6), sacarídeos (maioritariamente piranoses e hexoses) e compostos não identificados (por limitações da base de dados usada). Por outro lado, as condições de análise de GC-MS não permitiram a quantificação da totalidade da matéria extratável, existindo um valor de massa é déficit (massa não quantificada - valor estimado). Alguns compostos como o ácido hexadecanóico poderão não ter sido identificados (e quantificados) - nas amostras de madeira de cozimento, ME, *E. globulus*, EG, e *E. nitens*, EN – por nas condições de GC usadas, apresentarem tempos de retenção iguais a outros compostos (no caso do ácido hexadecanóico, o pico espectável foi identificado como talose: RT de 34,19 min).

Para além da diferença associada ao solvente de extração usado (quantificação de polifenólicos), é possível verificar quantificações diferentes para álcoois alifáticos e para ácidos gordos, face aos resultados apresentados por Rencoret (2007) (52), e Gutiérrez, *et al* (1999), (53) – os valores obtidos foram de 23,68 mg/kg para ácidos gordos (vs 306,7 e 276,9 mg/kg respectivamente) e de 231,43 mg/kg para álcoois alifáticos (vs 2,4 e 3,6 mg/kg respectivamente). Esta diferença de resultados pode dever-se ao historial da amostra usada, mais concretamente ao tempo entre o abate e análise e exposição ou não a agentes de degradação de madeira, como fungos, ou à combinação destes com os factores de crescimento e origem da madeira. As diferenças de método de análise não justificam a diferença uma vez que a reação com BSFTA não provoca o processo de degradação de ésteres como ceras e glicéridos (27). Assim, as diferenças obtidas podem estar relacionadas com uma maior prevalência de ceras em detrimento de ácidos gordos por oposição às amostras usadas nos restantes trabalhos. Os resultados obtidos para esteróis aproximam-se obtidos por Rencoret, (2007) (52) e Gutiérrez, *et al* (1999), (53), sendo que o valor determinado para o β -sitosterol encontra-se entres os valores determinados pelos dois autores (379,87 mg/kg vs 494 e 190,3 mg/kg – respectivamente). Outros compostos, como o ácido 9-octadecenóico e β -sitostanol (“stigmastanol”) aproximam-se dos valores quantificados pelos trabalhos destes autores legitimando os resultados obtidos.

4.2.3.2 Extratáveis de Madeira de *E. nitens*

As plantações de de *E. nitens* têm aumentado nos últimos anos, nomeadamente no Chile, Australia, África do Sul, Portugal e Espanha, devido ao seu rápido crescimento e à maior resistência a baixas temperaturas que *E. globulus* (54, 55). No entanto, esta opção tem repercussões na indústria de pasta e papel, nomeadamente ao menor rendimento em pasta (devido à menor densidade da madeira) e ao maior teor em extratáveis em *E. nitens* (45, 52). A análise de madeira de *E. nitens* surge como forma de complementar o estudo dos extratos de madeira e pasta

recolhido, tentar perceber o seu impacto no processo e a sua eventual presença entre a madeira usada no cozimento ao sulfito ácido.

Dos resultados obtidos, não foi possível identificar nenhum composto extratável como característico da madeira da madeira de *E. nitens*. No entanto, foi possível distinguir diferenças bastante consideráveis entre a madeira de *E. globulus* e *E. nitens*. Entre algumas das diferenças mais notórias encontram-se a quantificação de compostos polifenólicos. Enquanto em *E. globulus* é possível encontrar quantidades residuais de catequina (associada à casca de *Eucalyptus* spp), em *E. nitens* não se verifica este composto (16). Por outro lado, o oposto ocorre no que diz respeito ao ácido elágico, onde a quantificação em *E. nitens* é muito superior à quantificação de *E. globulus*, cerca de cinco vezes. Outras diferenças menos expressivas são notórias entre elas: a quantificação de dietileno glicol é substancialmente superior na madeira de *E. nitens* e a madeira de *E. globulus* apresenta um esteróide que não é identificado na madeira de *E. nitens* ($RT = 56,36$ min. de análise de GC). O dietileno glicol (ponto de ebulição 244°C) não é a primeira vez que é identificado em madeiras de eucalipto, no trabalho de D. Patinha (56), também é identificado este composto na extracção de casca de *E. grandis x globulus* com DCM. A presença deste composto pode estar associada à resistência de alguns eucaliptos a factores como pragas ou a variações de temperatura.

À semelhança da quantificação de *E. globulus*, a quantificação dos principais grupos de extratos de *E. nitens* apresenta a mesma tendência e diferença de resultados com a bibliografia: a quantificação de ácidos gordos foi de 52,0 e de 477,9 mg/kg para álcoois alifáticos contra 432,2 e 7,2 mg/kg de Rencoret, J. (52). No entanto, a tendência de superioridade da quantificação dos extratos de *E. nitens* em relação ao *E. globulus* é inalterável nos principais grupos de compostos, bem como na maioria dos compostos comuns. Estes resultados são particularmente relevantes, dado que alguns compostos estão associados a formação de *pitch*, de forma directa (sendo identificados no depósitos) e/ou por se degradarem em fases do processo (de branqueamento) em compostos com tendência a formar depósitos. Entre estes compostos destacam-se o hexadecan-1-ol, os ácidos oleicos e linoneico, octadecan-1-ol, β -sitosterol e β -sitostanol (30, 36, 57).

4.2.3.3 Extratáveis em amostra de madeira de cozimento

Como referido, entre as amostras de madeira usadas distinguem-se a presença de polifenólicos como o ácido gálico, o ácido elágico e a catequina. Ambos os compostos distinguem-se na amostra “M2”, apresentando valores muito elevados em comparação com as restantes amostras. A catequina não se verifica na amostra de *E. nitens*, verificando-se o valor mais elevado para a amostra “M2”, um valor intermédio para amostra de cozimento (ME) e um valor residual para a amostra de *E. globulus*.

4 Análise e discussão de resultados

A catequina está associada à casca de *E. globulus*, no entanto, como só pode ser obtido através da extracção com solventes polares (58) e como a maioria de compostos polifenólicos não resiste ao cozimento *kraft* (e dada a sua implementação mundial) a análise de extratáveis têm-se centrado na componente lipofílica. Os resultados de quantificação de catequina, para a amostra de serrim (“M2”) são próximos dos valores estimados pelo trabalho de Santos, *et al* (2011) (58) para a casca de *E. globulus*, desde logo deverá indicar a presença de elevada de casca nesta amostra. De forma semelhante, o teor deste composto na amostra de madeira de cozimento (“ME”), apresenta valores elevados em relação à amostra de madeira de *E. globulus*, o que poderá indicar uma presença significativa de casca na madeira de cozimento.

Outros compostos, como os ácidos gálico e elágico, deverão apresentar contribuições decorrentes da presença de casca na amostra analisada (ME). Nestes casos o valor determinado para a amostra M2, é significativamente superior aos valores determinados no trabalho de Santos, *et al* (2011) (58), podendo evidenciar contribuições não só de casca, mas também de madeiras: *E. globulus* e *E. nitens*. Dado o foco, já referido, na componente lipofílica não foi possível cruzar os presentes dados de quantificação de polifenólicos com outras referências, pelo que poderá ser relevante a extensão da presente análise para uma melhor caracterização desta componente.

Ao contrário do que era esperado, existem compostos que apresentaram valores inferiores na amostra de madeira de cozimento do que nas restantes amostras analisadas. Deste modo, é impossível afirmar categoricamente que as amostras de madeira de cozimento e a para recolhidas são realmente misturas de casca e madeiras de *E. globulus* e *E. nitens*. Alguns dos compostos que apresentam menores teores de quantificação na amostra de madeira de cozimento são os ácidos siríngico e octadec-11-enóico, o hexadecan-1-ol o β -sitosterol e β -sitostanol. Estas diferenças tanto podem estar associados a erros experimentais bem como a própria variabilidade da madeira (variáveis de crescimento e de degradação da madeira, já referidas) (47–51). Estas variações introduzem um maior grau de incerteza à quantificação realizada, dificultam o processo de estimativa de eventuais fracções de cada componente, bem como a possível origem dos compostos.

Apesar das dificuldades geradas pela quantificação de alguns compostos, ainda assim, é possível definir perfis relativos entre alguns dos compostos das amostras analisadas. Por exemplo, as amostras de madeira de cozimento apresentam um perfil de ácido elágico, β -sitosterol e β -sitostanol mais próximos do serrim (“M2”) e da madeira de *E. nitens*, do que da madeira de *E. globulus*. Isto torna claro que não existe apenas madeira de glóbulos no cozimento. Neste caso específico pode existir madeira de *E. nitens*, sem que seja perceptível a sua influência nestes compostos, dado que a razão entre β -sitosterol e ácido elágico é próxima de 1:1 (*E. globulus* 3.7: 1 e casca 1: 1.5).

Note-se que a opção pela utilização de extratos de acetona, sem re-dissolução do extrato em DCM/clorofórmio, tem a desvantagem de gerar extratos com compostos hidrofílicos como açúcares e outros compostos (28). Neste caso, devido à elevada peso da contribuição de compostos associados a açúcares, há que admitir eventuais erros de quantificação gerados por fenómenos de co-eluição durante a análise de GC-MS (33). Recorde-se a hipótese anteriormente apresentada, de co-eluição da talose com o ácido hexadecanóico, impedindo a quantificação deste último, apesar de constar em vários outros trabalhos onde foi realizada a análise de extratos de madeira de *E. globulus* (36, 52). Em contrapartida, a opção pela acetona permitiu a caracterização de polifenólicos nas amostras de madeira (e pasta), não realizada em trabalhos anteriores e a sua eventual correlação com o teor de extratáveis e depósitos de *pitch* – que apesar de reconhecido, não é estudado neste trabalho em detalhe (35, 36).

4.3 Análise de extratáveis de pastas críticas

Uma vez traçado o perfil de extratáveis ao longo do processo e escolhido o solvente, realizaram-se extrações das pastas críticas (máximos e mínimos) de Reatividade de Fock, para verificar se existe correlação possível entre a reatividade das pastas e o seu teor de extratáveis. Assim, foram recolhidas amostras correspondendo a valores de Reatividade de Fock igual a 28% (R28 - lote nº 151 097 501, de 27 de Novembro de 2015) e igual a 71% (R71 - lote nº 150 574 508, de 3 de julho de 2015). As pastas críticas sofreram a mesma preparação que as restantes pastas analisadas (intumescimento, desintegração, acidificação, neutralização e secagem). No processo de extração repetiu-se a extração usando uma mistura de etanol-tolueno (1:2, V/V), dado apresentar valores superiores de extrato por massa de amostra (como verificado previamente). A extração decorreu no mesmo período de tempo que as restantes (cerca de 8h).

Como apresentado na Tabela 1 e na Figura 12, ambas as pastas apresentam valores elevados de extratáveis: R28 = 0,28% e R71 = 0,44% (superiores ao teor de extratáveis obtido para as pastas recolhidas a 18 de fevereiro). Dada a relação obtida entre o teor de extratos de acetona e etanol-tolueno (o teor de acetona corresponde a cerca 65% do teor de etanol-tolueno), os valores de Massa Solúvel em Acetona (MAS) para R28 estimam-se em 0,204% e para o R71 em 0,284%. Os respectivos valores em arquivo destas pastas correspondem a um teor de MSA de 0,189%, para a R28 e de 0,185% para a R71.

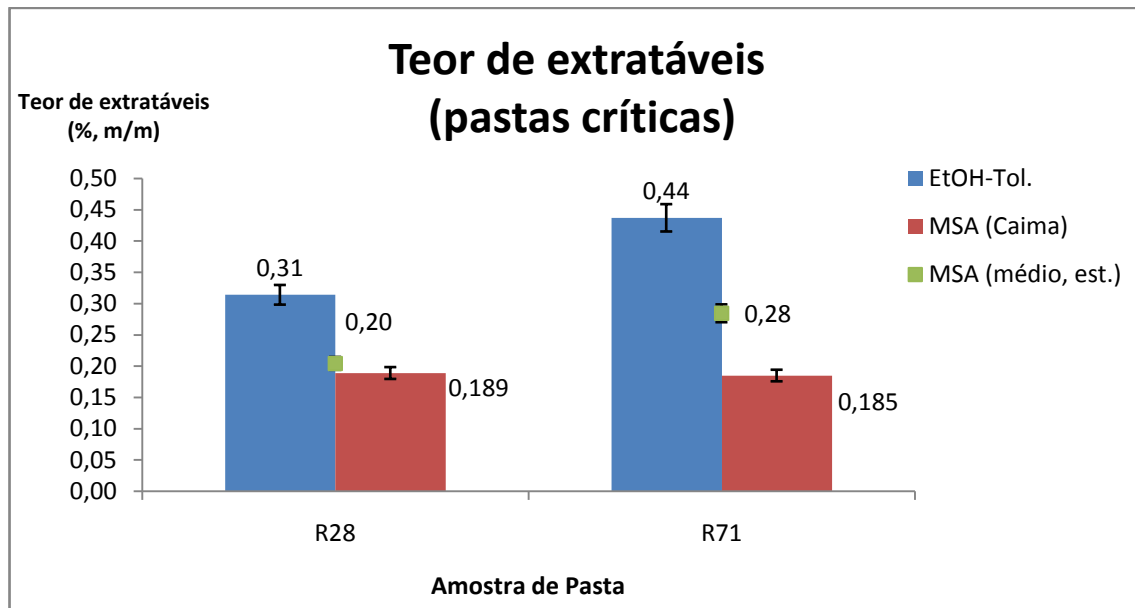


Figura 12: Teor de extratáveis nas pastas críticas de Reatividade de Fock (28 e 71%)

Dos resultados obtidos verifica-se que a reatividade e o teor de extratáveis não têm dependência linear entre si. Ou seja, valores elevados do teor em extratáveis podem não significar baixa reatividade e valores de extratáveis baixos não significam valores elevados de reatividade. No entanto, destaca-se que os valores determinados que constam em arquivo, não apresentam a mesma correlação dos valores expectáveis. Isto é, os valores de R28 e R71 em arquivo, apresentam resultados de MSA bastante próximos, por outro lado os resultados obtidos na reprodução da extração apresentam valores com uma diferença de cerca de 30%. No entanto, nada se pode concluir a este respeito uma vez que seriam necessários mais dados para confirmar se existem motivos para esta diferença ou apenas se deveu as questões experimentais

Por outro lado, as amostras usadas – de pastas críticas de Reatividade de Fock - referem-se a datas próximas do arranque da unidade após a reconversão da unidade. Por esse motivo, o elevado o teor de extratáveis dever-se-á a diferenças do rendimento do processo. Isto é, menor rendimento de pasta implicará maior teor de extratáveis, dado o maior consumo de madeira, para uma mesma base de produção de pasta (ou uma menor conversão em pasta): o rendimento do processo para R28 foi de 42,2% (toneladas de madeira/tonelada de pasta, ad - “air dry”), enquanto R71 foi de 44,8% (toneladas de madeira/tonelada de pasta, ad).

5 Conclusões e sugestões de trabalho futuro

Os resultados deste trabalho salientam, mais uma vez, a importância da natureza do solvente no teor e constituição dos compostos extratáveis.

Foi possível confirmar diferenças nos resultados de extração em função da escolha de solvente. O Diclorometano permite caracterizar com maior detalhe a componente lipofílica, a acetona é representativa dos principais compostos extratáveis e a mistura etanol-tolueno permite obter resultados de quantificação de extratáveis mais elevados. Os resultados obtidos para a folha de pasta solúvel, usando etanol-tolueno, apresentam um certo grau de complementaridade entre acetona e DCM que se traduzem (de uma forma geral) em resultados próximos da soma entre os dois solventes. Assim, a proximidade entre resultados para a folha de pasta solúvel pode indicar a complementaridade entre compostos extratáveis. Apesar desta diferença não se traduzir nos resultados de quantificação de GC-MS, tal poderá dever-se ao método de análise não ser o mais indicado, uma vez que foi detectado um défice na massa quantificada que poderá estar associado a compostos de elevado peso molecular, como esteril esteres, que podem sobreviver ao processo de branqueamento TCF e que não são detectáveis sob as condições de análise realizadas.

Apesar das limitações, a acetona é representativa dos compostos extratáveis, justificando-se a sua utilização como solvente de extração em contexto industrial.

Da análise de pastas críticas verificou-se que não existe correlação directa entre o teor de extratáveis e os valores de Reatividade de Fock: baixos de extratáveis não corresponderam a elevados valores de reatividade e elevados valores de reatividade foram detectados em pastas com valores relativamente elevados de extratáveis (MSA e extratáveis em ET).

Observou-se que o cozimento remove cerca de 81% dos extratáveis da madeira em acetona. O estágio “E” remove 12,8%, o estágio “O” 38,3%, o estágio “P” 4,3% e a depuração 10,6% do teor de extratáveis restantes na pasta.

Da análise das amostras do processo verificou-se que este permite degradar grande parte dos compostos extratáveis presentes na pasta. Compostos polifenólicos são quase na totalidade eliminados após Estágios “E” e “O”. Ácidos gordos sofrem hidrólise durante a extração alcalina. Destes, compostos saturados são estáveis durante os estágios de branqueamento sendo gradualmente removidos por processos de lavagem. A adição de antiespumas nos estágios finais do processo reflecte-se na quantificação de compostos extratáveis (como álcoois alifáticos e alguns ácidos gordos). Compostos insaturados (como alguns álcoois e ácidos gordos) são oxidados durante o processo de branqueamento, que dependendo do compostos pode-se reflectir a compostos de

5 Conclusões e sugestões de trabalho futuro

menor peso molecular ou simplesmente a compostos mais polares. Os esteróis são particularmente sensíveis ao processo de branqueamento com peróxido.

Na folha de pasta solúvel, o teor (em acetona) de ácidos gordos é cerca de 10,1%, de álcoois 11,5% (estes dois grupos de compostos por influência do antiespuma) e de 13% associados a triterpenóides (maioritariamente esteróis) e seus produtos de oxidação.

Em comparação com trabalhos semelhantes destaca-se a incapacidade de identificação de vários compostos de elevado peso molecular.

Dos resultados obtidos, verifica-se que grande parte de compostos polifenólicos é removida durante o processo de cozimento (ácidos gálico e siríngico bem como catequina) e cerca de 81% dos extratáveis na madeira.

A extração alcalina para além de permitir a hidrólise de ésteres de ácidos gordos, permite uma redução acentuada na quantificação de ácido elágico. No entanto, essa redução não se reflete no teor total de extratáveis. Esta discrepância poderá dever-se a dois factores: a fenómenos de descarboxilação (parcial ou total) de ellagitaninos em condições alcalinas e/ou a fenómenos de *peeling* durante este estágio. Estes dois fenómenos de forma combinada ou individualizada podem justificar estes factos, que se presume também estar relacionado com o aumento de massa não quantificada de GC-MS após este estágio. De uma forma geral, este estágio remove cerca de 12,8% do teor de extratáveis na pasta.

O oxigénio é o estágio que permite uma maior redução do teor de extratáveis (cerca de 38,3%), que se traduz em todos os principais grupos de compostos presentes na pasta.

O estágio com peróxido é o que menos contribuí para a redução do teor de extratáveis (cerca de 4.3%), apesar de ser particularmente selectivo na remoção de esteróis.

A adição de antiespumas, apesar de se refletir no aumento na quantificação de vários compostos permite que a depuração seja atrás do cozimento e do estágio com oxigénio um dos estágios com maior capacidade de remoção de compostos extratáveis (10,6%).

Da análise de amostras de madeira de cozimento verificou-se que amostra inicialmente recolhida não é representativa da madeira de cozimento, pelo elevado teor de casca que se reflete na quantificação de compostos polifenólicos. Apesar disso, a amostra de madeira de cozimento apresenta elevados valores de polifenólicos em comparação com a madeira de *E. globulus* analisada. Por este motivo, a presença de casca no cozimento será significativa, contribuindo para o teor de extratáveis na pasta.

Da análise de madeira de *E. nitens*, apesar de não ter sido possível correlacionar a sua presença na amostra de madeira de cozimento os resultados obtidos permitem confirmar que a sua eventual presença no cozimento contribuirá significativamente para o aumento do teor de extratáveis na pasta.

Por comparação dos resultados de quantificação dos extratos de madeira com outros trabalhos verificaram-se algumas variações de resultados. No entanto, as tendências gerais nas madeiras de *E. globulus* e *E. nitens* são semelhantes. Estas variações de resultados, com bibliografia bem como entre as amostras em causa poderão estar correlacionados com vários factores como a altura do abate das madeiras e o efeito da degradação biológica da madeira ou ainda com a própria variabilidade da madeira (em factores de crescimento e variabilidade genética).

A estratégia de redução do teor de extratáveis deverá compreender três pontos: redução da presença de casca no cozimento, melhoria do processo de lavagem (nos estágios de branqueamento) e a otimização da adição de antiespumas (ou alteração da formulação em uso).

Recomenda-se complementar os resultados obtidos neste trabalho com outras condições de análise de modo a identificar outros compostos (como triglicerídeos e ésteres esterílicos). Recomenda-se ainda a utilização de outros métodos de análise, para identificação de outros compostos de elevado peso molecular (ou polaridade) que poderão não ser facilmente identificados por GC-MS. Pode ser recomendável a análise a eventuais depósitos industriais e efluentes do processo (como licores, águas de lavagem ou mesmo material rejeitado na depuração). Estes trabalhos devem ser realizados com vista a confirmar os indícios apresentados, nomeadamente o eventual fenómeno de descarboxilação de ácido elágico durante a extração alcalina.

O estudo de otimização da depuração pode ser relevante - não só - para mitigar o efeito da adição de antiespumas, bem como a sua eventual operação com vista uma redução eficaz do teor de extratáveis na pasta.

6 Bibliografia

1. FENGEL, Dietrich e WEGENER, Gerd. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. 1. Múchen : DE Gruyter, 1984. ISBN 3-935638-39-6.
2. ROWELL, Roger M., PETTERSEN, Roger, HAN, James S., ROWELL, Jeffrey S. e TSHABALALA, Mandla A. Cell Wall Chemistry. In : ROWELL, Roger M. (ed.), *Handbook of Wood Chemistry and wood Composites*. Boca Raton : Taylor & Francis, 2005. p. 35–61.
3. UVA, Jose Sousa. *Áreas dos usos do solo e das espécies florestais de Portugal Continental em 1995, 2005 e 2010* [online]. 2013. Lisboa : Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território. [Accessed 31 Outubro 2015]. Available from: <http://goo.gl/JAZC2q>
4. AICEP. Portugal - Ficha país (setembro de 2015). *AICEP-Portugal Global* [online]. 2015. [Accessed 25 Novembro 2015]. Available from: <http://goo.gl/DsAoOd>
5. CAIMA INDÚSTRIA DE CELULOSE S.A. *Caima - 125 anos a dar vida à pasta*. 2014. N. C. : Altri SGPS S.A.
6. ISHIDA, Yasuyuki, GOTO, Kuniyoshi, YOKOI, Hiroaki, TSUGE, Shin, OHTANI, Hajime, SONODA, Tetsuya e ONA, Toshihiro. Direct analysis of phenolic extractives in wood by thermochemolysis-gas chromatography in the presence of tetrabutylammonium hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007. Vol. 78, no. 1, p. 200–206. DOI 10.1016/j.jaap.2006.06.009.
7. HILLIS, W. E. e SUMIMOTO, M. Effect of extractives on pulping. In : ROWE, John W. (ed.), *Natural products of woody plants*. 1. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1989. p. 880–920. ISBN 3-540-50300-5.
8. HINCK, J. F., CASEBIER, R. L. e HAMILTON, J. K. Dissolving pulp manufacture. In : INGRUBER, O. V. KOCUREK, M. J. WONG, A (ed.), *Pulp and Paper Manufacture Vol. 4: Sulfite Science & Technology and Paper Manufacture Vol. 4: Sulfite Science & Technology*. 3. Montreal : Technical Section Canadian Pulp and Paper Association, 1993. p. 213–243. ISBN 1-919893-22-8 (v. 4).
9. CAIMA INDÚSTRIA DE CELULOSE S.A. *Diagrama do processo*. 2014. N. C. : Altri SGPS S.A.
10. SMOOK, Gary A. *Handbook of Pulp & Paper Technologists*. 3. Vancouver : Angus Wild Publications Inc, 2002. ISBN 0-9694628-5-9.
11. INGRUBER, O. V. Sulfite Science. In : INGRUBER, O. V., KOCUREK, M. J. e WONG, A (eds.), *Pulp and Paper Manufacture Vol. 4: Sulfite Science & Technology*. 3. Montreal : Technical Section Canadian Pulp and Paper Association, 1993. p. 1–47. ISBN 1-919893-22-8 (v. 4).
12. SIXTA, Herbert. Sulfite Chemical Pulping: Alternative Sulfite Pulping Concepts. In : SIXTA, Herbert (ed.), *Handbook of pulp*. 1. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2006. p. 465–482. ISBN 3-527-30999-3.
13. KROTSCHHECK, Andreas W. Pulp Screening, Cleaning, and Fractionation. In : SIXTA, Herbert (ed.), *Handbook of pulp*. 1. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2006. p. 561–608. ISBN 3-527-30999-3.
14. KROTSCHHECK, Andreas W. Pulp Washing. In : SIXTA, Herbert (ed.), *Handbook of pulp*. 1. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2006. p. 511–560. ISBN 3-527-30999-3.
15. SIXTA, Herbert. Pulp properties and applications: Dissolving grade pulp. In : SIXTA, Herbert (ed.), *Handbook of pulp*. 1. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2006. p. 1022–1067. ISBN 3-527-30999-3.

16. SJÖSTROM, Eero. *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. 2. New York : Academic Press, Inc., 1993. ISBN 0-12-647481-8.
17. POTTHAST, Antje. Sulfite Chemical Pulping: Reactions of Extractives. In : SIXTA, Herbert (ed.), *Handbook of pulp*. 1. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2006. p. 425–427. ISBN 978-3-527-30999-3.
18. SIXTA, Herbert. Sulfite Chemical Pulping: Process Chemistry of Acid Sulfite Pulping. In : SIXTA, Herbert (ed.), *Handbook of pulp*. 1. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2006. p. 427–464. ISBN 3-527-30999-3.
19. KROTSCHHECK, Andreas W. Pulp Bleaching: Bleaching Operations and Equipment. In : SIXTA, Herbert (ed.), *Handbook of pulp*. 1. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2006. p. 613–628. ISBN 3-527-30997-7.
20. TIAN, Chao, ZHENG, Linqiang, MIAO, Qingxian, NASH, Chris, CAO, Chunyu e NI, Yonghao. Improvement in the Fock test for determining the reactivity of dissolving pulp. *Tappi Journal*. 2013. Vol. 12, no. 11, p. 21–26.
21. HIKASA, Jun-Ichi. Regenerated Cellulosics. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4. John Wiley & Sons, 1993.
22. NEVELL, T. P. e ZERONIAN, S. H. *Cellulose Chemistry and its Applications*. Chichester : Ellis Horwood Limited, 1985. ISBN 0-85312-704-2.
23. GELLERSTEDT, Göran, EK, Monica e HENRIKSSON, Gunnar. *Wood chemistry and biotechnology*. Berlin : Walter de Gruyter GmbH & Co, 2009. ISBN 978-3-11-021339-3.
24. NETO, Carlos Pascoal, EVTUGUIN, Dmitry, PINTO, Paula, SILVESTRE, Armando e FREIRE, Carmen. *Química da Madeira de Eucalyptus globulus: especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento* [online]. 2005. N. C. : Tecnicelpa. [Accessed 11 Outubro 2015]. Available from: <http://goo.gl/qqC0iw>
25. POTTHAST, Antje. Chemistry of (Acid) Sulfite Cooking: Reactions of Carbohydrates. In : SIXTA, Herbert (ed.), *Handbook of pulp*. 1. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2006. p. 416–454. ISBN 3-527-30999-3.
26. SHATALOV, A A, EVTUGUIN, D V e PASCOAL NETO, C. (2-O-alpha-D-galactopyranosyl-4-O-methyl-alpha-D-glucurono)-D-xylan from Eucalyptus globulus Labill. *Carbohydrate research*. 20 Julho 1999. Vol. 320, no. 1-2, p. 93–9.
27. GUTIÉRREZ, Ana e DEL RÍO, José C. Gas chromatography/mass spectrometry demonstration of steryl glycosides in eucalypt wood, kraft pulp and process liquids. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2001. Vol. 15, no. 24, p. 2515–2520. DOI 10.1002/rcm.537.
28. HOLMBOM, B. Extractives. In : SJÖSTROM, Eero e ALÉN, Raimo (eds.), *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking*. Berlin : Springer, 1999. p. 125–148. ISBN 3-540-63102-X.
29. MONTANA, Anthony J. Hyphenated Instruments. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4. John Wiley & Sons, 1993.
30. FREIRE, Carmen S R, SILVESTRE, Armando J D, PASCOAL NETO, Carlos e EVTUGUIN, Dmitry V. Effect of oxygen, ozone and hydrogen peroxide bleaching stages on the contents and composition of extractives of Eucalyptus globulus kraft pulps. *Bioresource Technology*. 2006. Vol. 97, no. 3, p. 420–428. DOI 10.1016/j.biortech.2005.03.006.
31. COSTA, Elisabete V., LIMA, Diana L D, EVTYUGIN, Dmitry V. e ESTEVES, Valdemar I. Development and application of a capillary electrophoresis method for the determination of ellagic acid in E. globulus wood and in filtrates from E. globulus kraft pulp. *Wood Science and Technology*.

6 Bibliografia

2014. Vol. 48, no. 1, p. 99–108. DOI 10.1007/s00226-013-0584-1.
32. MENDES, Joana A S, XAVIER, Ana M R B, EVTUGUIN, Dmitry V. e LOPES, Luísa P C. Integrated utilization of grape skins from white grape pomaces. *Industrial Crops and Products*. 2013. Vol. 49, p. 286–291. DOI 10.1016/j.indcrop.2013.05.003.
 33. SKOOG, Douglas A., WEST, Donald Markham., HOLLER, F. James. e CROUNCH, S.R. Cromatografia gasosa. In : SKOOG, Douglas A., WEST, Donald Markham., HOLLER, F. James. e CROUNCH, S.R. (eds.), *Fundamentos de química analítica*. 8. São Paulo : Thomson, 2006. p. 899–923.
 34. FREIRE, Carmen S R, PINTO, Paula C R, SANTIAGO, Ana S, SILVESTRE, Armando J D, EVTUGUIN, Dmitry V e NETO, Carlos Pascoal. Comparative Study of Lipophilic Extractives of Hardwoods and Corresponding Ecf Bleached Kraft Pulps. *BioResouces* [online]. 2006. Vol. 1, no. 1, p. 3–17. [Accessed 13 Novembro 2015]. Available from: <https://goo.gl/NQBqxR>
 35. HEMINGWAY, Richard W. e HILLIS, W. E. Behavior of Ellagitannins, Gallic Acid, and Ellagic Acid Under Alkaline Conditions. *The Journal of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry* [online]. 1971. Vol. 54, no. 6, p. 933–936. Available from: <http://goo.gl/axnjzs>
 36. DEL RÍO, José C., ROMERO, Javier e GUTIÉRREZ, Ana. Analysis of pitch deposits produced in Kraft pulp mills using a totally chlorine free bleaching sequence. *Journal of Chromatography A*. 2000. Vol. 874, no. 2, p. 235–245. DOI 10.1016/S0021-9673(00)00111-4.
 37. SJOSTROM, Eero. Pulping Chemistry: Kraft Pulping. In : *Wood Chemistry: fundamentals and applications*. 1. New York : Academic Press, Inc., 1981. p. 124–143. ISBN 0-12-647480-X.
 38. SIXTA, Herbert, POTTHAST, Antje e KROTSCHKEK, Andreas W. Chemical Pulping Processes: Kraft Pulping. In : SIXTA, Herbert (ed.), *Handbook of pulp*. 1. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH &Co., 2006. p. 111–391. ISBN 978-3-527-30999-3.
 39. GELLERSTEDT, Goran. Pulping Chemistry. In : HON, David N. S e SHIRAISHI, Nobou (eds.), *Wood and Cellulosic Chemistry*. 2. New York : Marcel Dekker, Inc., 2001. p. 859–906. ISBN 0-8247-0024-4.
 40. JANSSON, Marianne Björklund e NILVEBRANT, Nils-Olof. Wood Extractives: Wood resin in pulping and bleaching. In : EK, Monica, GELLERSTEDT, Göran e HENRIKSSON, Gunnar (eds.), *Wood Chemistry and Biotechnology*. 1. Berlin : DE Gruyter, 2009. p. 162–167. ISBN 978-3-11-021339-3.
 41. FREIRE, C. S. R., SILVESTRE, A. J. D. e NETO, C. Pascoal. Oxidized Derivatives of Lipophilic Extractives Formed during Hardwood Kraft Pulp Bleaching. *Holzforschung*. 2003. Vol. 57, no. 5, p. 503–512. DOI 10.1515/HF.2003.075.
 42. SCHWANNINGER, Manfred. Chemistry of hydrogen peroxide bleaching. In : SIXTA, Herbert (ed.), *Handbook of pulp*. 1. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH &Co., 2006. p. 853–859. ISBN 3-527-30999-3.
 43. SÜSS, Hans-Ullrich. Hydrogen Peroxide Bleaching: Application in TCF Sulfite Pulp Bleaching. In : SIXTA, Herbert (ed.), *Handbook of pulp*. 1. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH &Co., 2006. p. 877–880.
 44. KROTSCHKEK, Andreas W. Centrifugal Cleaning Theory. In : SIXTA, Herbert (ed.), *Handbook of pulp*. 1. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH &Co., 2006. p. 579–586. ISBN 3-527-30999-3.
 45. RENCORET, Jorge., GUTIÉRREZ, Ana. e DEL RÍO, José Carlos. Chemical composition of different Eucalyptus wood species used for paper pulp manufacturing. In : *Proceedings of the 9th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Vienna, Austria, August 27-30, Advances in Chemistry and Processing of Lignocellulosics* [online]. Sevilla, 2006. p. 447–450. Available from: <http://hdl.handle.net/10261/86415>

46. SILVÉRIO, Flaviano Oliveira, BARBOSA, Luiz Cláudio de Almeida, GORMIDE, José Lívio e VELOSO, Dorilá Piló. Metodologia de Extração e Determinação do Teor de Extrativos em Madeiras de Eucalipto. *Revista Árvore* [online]. 2006. Vol. 30, no. 6, p. 1009–1016. DOI 10.1590/S0100-67622006000600016. Available from: <http://goo.gl/LUcTbg>
47. MORAIS, Maria C e PEREIRA, Helena. Variation of extractives content in heartwood and sapwood of *Eucalyptus globulus* trees. *Wood Science and Technology*. 2012. Vol. 46, no. 4, p. 709–719. DOI 10.1007/s00226-011-0438-7.
48. KILULYA, Kessy F., MSAGATI, Titus A M, MAMBA, Bhekhe B., CATHERINE NGILA, J. e BUSH, Tamara. Effect of site, species and tree size on the quantitative variation of lipophilic extractives in *Eucalyptus* woods used for pulping in South Africa. *Industrial Crops and Products* [online]. 2014. Vol. 56, p. 166–174. DOI 10.1016/j.indcrop.2014.02.017. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.02.017>
49. FARRELL, Roberta L, HATA, Kunio e WALL, Mary Beth. Solving Pitch Problems in Pulp and Paper Processes by the Use of Enzymes or Fungi. *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*. 1997. Vol. 57, no. Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, p. 197–212. DOI 10.1007/BFb0102075.
50. GUTIÉRREZ, Ana, DEL RÍO, José C., MARTÍNEZ, María Jesús e MARTÍNEZ, Angel T. Fungal degradation of lipophilic extractives in *Eucalyptus globulus* wood. *Applied and Environmental Microbiology*. 1999. Vol. 65, no. 4, p. 1367–1371.
51. MARTÍNEZ-ÍÑIGO, M. J., GUTIÉRREZ, A., DEL RÍO, J. C., MARTÍNEZ, M. J. e MARTÍNEZ, A. T. Time course of fungal removal of lipophilic extractives from *Eucalyptus globulus* wood. *Journal of Biotechnology*. 2000. Vol. 84, no. 2, p. 119–126. DOI 10.1016/S0168-1656(00)00345-X.
52. RENCORET, Jorge, GUTIÉRREZ, Ana e DEL RÍO, José C. Lipid and lignin composition of woods from different eucalypt species. *Holzforschung*. 2007. Vol. 61, no. 2, p. 165–174. DOI 10.1515/HF.2007.030.
53. GUTIÉRREZ A, DEL-RIO JC, GONZÁLEZ-VILA FJ, Martín F. Chemical Composition of Lipophilic Extractives from *Eucalyptus globulus* Labill. Wood. *Holzforschung*. 1999. Vol. 53, p. 481–486. DOI 10.1515/HF.1999.079.
54. MARDONES, Lorena, GOMIDE, José Livio, FREER, Juanita, FERRAZ, André e RODRÍGUEZ, Jaime. Kraft pulping of *Eucalyptus nitens* wood chips biotreated by *Ceriporiopsis subvermispora*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2006. Vol. 81, no. 4, p. 608–613. DOI 10.1002/jctb.1438.
55. CLARKE, C. R. E. Wood and pulp properties of four New South Wales provenances of *E. nitens* grown on a warm and a cold site in South Africa. *Appita Journal*. 2000. Vol. 53, no. 3, p. 231–236.
56. PATINHA, D. J S, DOMINGUES, R. M A, VILLAVERDE, J. J., SILVA, A. M S, SILVA, C. M., FREIRE, C. S R, NETO, C. Pascoal e SILVESTRE, A. J D. Lipophilic extractives from the bark of *Eucalyptus grandis* x *globulus*, a rich source of methyl morolate: Selective extraction with supercritical CO₂. *Industrial Crops and Products*. 2013. Vol. 43, no. 1, p. 340–348. DOI 10.1016/j.indcrop.2012.06.056.
57. FREIRE, Carmen S. R., SILVESTRE, Armando J. D., PEREIRA, Cláudia C. L., NETO, Carlos Pascoal e CAVALEIRO, José A. S. NEW LIPOPHILIC COMPONENTS OF PITCH DEPOSITS FROM AN *EUCALYPTUS GLOBULUS* ECF BLEACHED KRAFT PULP MILL. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2002. Vol. 22, no. 1, p. 55–66. DOI 10.1081/WCT-120004434.
58. SANTOS, Sónia A O, FREIRE, Carmen S R, DOMINGUES, M. Rosário M, SILVESTRE, Armando J. D. e NETO, Carlos Pascoal. Characterization of phenolic components in polar extracts of *eucalyptus globulus* labill. Bark by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2011. Vol. 59, no. 17, p. 9386–9393.

6 Bibliografia

DOI 10.1021/jf201801q.

59. HENRIKSSON, Gunnar e LENNHOLM, Helena. Cellulose and Carbohydrate Chemistry. In : EK, Monica, GELLERSTEDT, Göran e HENRIKSSON, Gunnar (eds.), *Wood Chemistry and Biotechnology*. 1. Berlin : DE Gruyter, 2009. p. 71–99. ISBN 978-3-11-021339-3.
60. FERNANDEZ, M. P., WATSON, P. A. e BREUIL, C. Gas chromatography-mass spectrometry method for the simultaneous determination of wood extractive compounds in quaking aspen. *Journal of Chromatography A*. 2001. Vol. 922, no. 1-2, p. 225–233. DOI 10.1016/S0021-9673(01)00948-7.
61. SILVÉRIO, Flaviano O., BARBOSA, Luiz C. A., MALTHA, Célia R.A Maltha, SILVESTRE, Armando J. D., PILO-VELOSO, Dorila e GOMIDE, José L. Characterization of lipophilic wood extractives from clones of *Eucalyptus urograndis* cultivate in Brazil. *BioResouces*. 2007. Vol. 2, no. 2, p. 157–168.

Anexo A: Determinação do teor de humidade

A determinação do teor de humidade foi realizada de forma semelhante ao método Tappi T 550. No entanto, dado que algumas amostras eram de dimensão mais escassas (pastas de arquivo) usou-se menores massas para a determinação do teor de humidade. Assim, inicialmente tentou-se pelo menos que cada réplica tivesse cerca de 0,5 g de amostra. No caso das pastas críticas, por uma questão de preservação de amostra R28 o valor usado esteve compreendido entre 300 e 500 mg.

O teor de humidade foi calculado como massa de água por massa de amostra seca (segundo os pressupostos da norma).

$$\text{Teor de humidade (\%)} = \frac{(m_{\text{húmida}} - m_{\text{seca}})}{m_{\text{húmida}}} \times 100 = \frac{m_{H_2O}}{m_{\text{húmida}}} \times 100 = T_h \quad (1)$$

Para efeitos de cálculo considerou-se, para cada amostra, o teor de humidade como a média das três réplicas.

A.1: Tabelas de teor de humidade

Tabela A.2: Determinação do teor de humidade amostras de 18 de fevereiro de 2016

| Amostra | ID | mg | | | % | |
|--------------------|----|-----------|---------|------------|-------|------------------|
| | | m. húmida | m. seca | m. de água | T_h | $\overline{T_h}$ |
| Serrim | M1 | 506,0 | 466,0 | 40,0 | 7,91 | 8,04 |
| | M2 | 631,7 | 580,8 | 50,9 | 8,06 | |
| | M3 | 632,7 | 581,0 | 51,7 | 8,17 | |
| Pasta crua | L1 | 1474,7 | 1331,6 | 143,1 | 9,70 | 9,67 |
| | L2 | 1812,2 | 1637,0 | 175,2 | 9,67 | |
| | L3 | 1329,5 | 1201,3 | 128,2 | 9,64 | |
| E. Alcalina ("E") | E1 | 1316,5 | 1211,6 | 104,9 | 7,97 | 8,10 |
| | E2 | 1139,8 | 1045,8 | 94,0 | 8,25 | |
| | E3 | 1651,2 | 1517,9 | 133,3 | 8,07 | |
| Estágio "O" | O1 | 1124,9 | 1040,5 | 84,4 | 7,50 | 7,54 |
| | O2 | 1289,4 | 1192,5 | 96,9 | 7,52 | |
| | O3 | 1403,6 | 1297,1 | 106,5 | 7,59 | |
| Estágio "P" | P1 | 1217,9 | 1126,1 | 91,8 | 7,54 | 7,56 |
| | P2 | 1126,5 | 1041,0 | 85,5 | 7,59 | |
| | P3 | 1197,3 | 1107,0 | 90,3 | 7,54 | |
| Máquina de tiragem | S1 | 1141,8 | 1060,1 | 81,7 | 7,16 | 7,09 |
| | S2 | 1147,6 | 1066,2 | 81,4 | 7,09 | |
| | S3 | 1198,3 | 1114,1 | 84,2 | 7,03 | |

Tabela A.3: Determinação de humidade de pastas críticas de Reatividade de Fock (R28 e R72)

| Amostra | ID | m. húmida | m. seca | m. de água | T_h | \overline{T}_h |
|-----------------|--------|-----------|---------|------------|-------|------------------|
| Pastas Críticas | R28I | 391,2 | 363,3 | 27,9 | 7,13 | 7,16 |
| | R28II | 311 | 288,5 | 22,5 | 7,23 | |
| | R28III | 372,8 | 346,3 | 26,5 | 7,11 | |
| | R72I | 378,5 | 350,6 | 27,9 | 7,37 | 7,21 |
| | R72II | 479,5 | 444,9 | 34,6 | 7,22 | |
| | R72III | 487,8 | 453,4 | 34,4 | 7,05 | |

Tabela A.4: Determinação de humidade de amostras de madeira

| Amostra | ID | m. húmida | m. seca | m. de água | T_h | \overline{T}_h |
|---------------------------------|-------|-----------|---------|------------|-------|------------------|
| <i>E. globulus</i> (EG) | EGI | 462,5 | 416,2 | 46,3 | 10,01 | 9,56 |
| | EGII | 493,2 | 450,4 | 42,8 | 8,68 | |
| | EGIII | 560,3 | 504,3 | 56,0 | 9,99 | |
| Mist. <i>Eucalyptus</i> (ME) | MEI | 501,2 | 458,2 | 43,0 | 8,58 | 8,61 |
| | MEII | 627,9 | 573,8 | 54,1 | 8,62 | |
| | MEIII | 519,9 | 475,0 | 44,9 | 8,64 | |
| <i>E. nitens</i> (EN) | ENI | 574,0 | 524,6 | 49,4 | 8,61 | 8,19 |
| | ENII | 506,6 | 466,2 | 40,4 | 7,97 | |
| | ENIII | 550,0 | 506,1 | 43,9 | 7,98 | |

Anexo B: Tabela completa de quantificação de massa de extratos

Tabela B.5: Resultados da quantificação gravimétrica dos extratos obtidos.

| Amostra | ID | Solv. | Extrato | | | \bar{T}_h (%) |
|------------------------|------|---------|---------|------|-------|--------------------|
| | | | mg | % | mg/kg | |
| Serrim | M1 | Dcm | 40,4 | 0,37 | 3718 | 8,05 |
| | M2 | Acet. | 165,0 | 1,50 | 15006 | |
| Pasta Crua (lavada) | L1 | Dcm | 67,0 | 0,37 | 3667 | 9,67 |
| | L2 | Acet. | 80,7 | 0,47 | 4694 | |
| Estág. "E" | E1 | Dcm | 41,4 | 0,26 | 2587 | 8,10 |
| | E2 | Acet. | 76,2 | 0,41 | 4106 | |
| Estág. "O" | O1 | Dcm | 37,7 | 0,19 | 1921 | 7,54 |
| | O2 | Acet. | 44,5 | 0,23 | 2316 | |
| Estág. "P" | P1 | Dcm | 33,0 | 0,18 | 1751 | 7,56 |
| | P2 | Acet. | 39,2 | 0,21 | 2062 | |
| Máquina de tiragem | S1 | Dcm | 23,8 | 0,12 | 1242 | 7,09 |
| | S2 | Acet. | 30,5 | 0,16 | 1573 | |
| | ETI | Et-Tol. | 43,0 | 0,27 | 2659 | |
| | ETII | Et-Tol. | 37,2 | 0,22 | 2174 | |
| Pastas Críticas | R28 | Et-Tol. | 48,4 | 0,31 | 3135 | 7,16 |
| | R72 | Et-Tol. | 49,2 | 0,44 | 4370 | 7,21 |
| Amostras de madeira | EG | Acet. | 101,4 | 1,18 | 11845 | 9,56 |
| | ME | Acet. | 119,7 | 1,23 | 12262 | 8,61 |
| | EN | Acet. | 119,9 | 1,26 | 12558 | 8,19 |

Anexo C: Comparação entre solventes de extração

Foram realizadas extrações com etanol-tolueno com vista a verificar a distribuição de compostos químicos em função do solvente. Os resultados obtidos por GC-MS vão na linha dos resultados obtidos gravimetricamente: a quantificação dos grupos individualizados para o extrato de etanol-tolueno, aproxima-se da soma entre os extratos de acetona e diclorometano para os mesmos grupos de compostos químicos (Figuras C.13 e C.14).

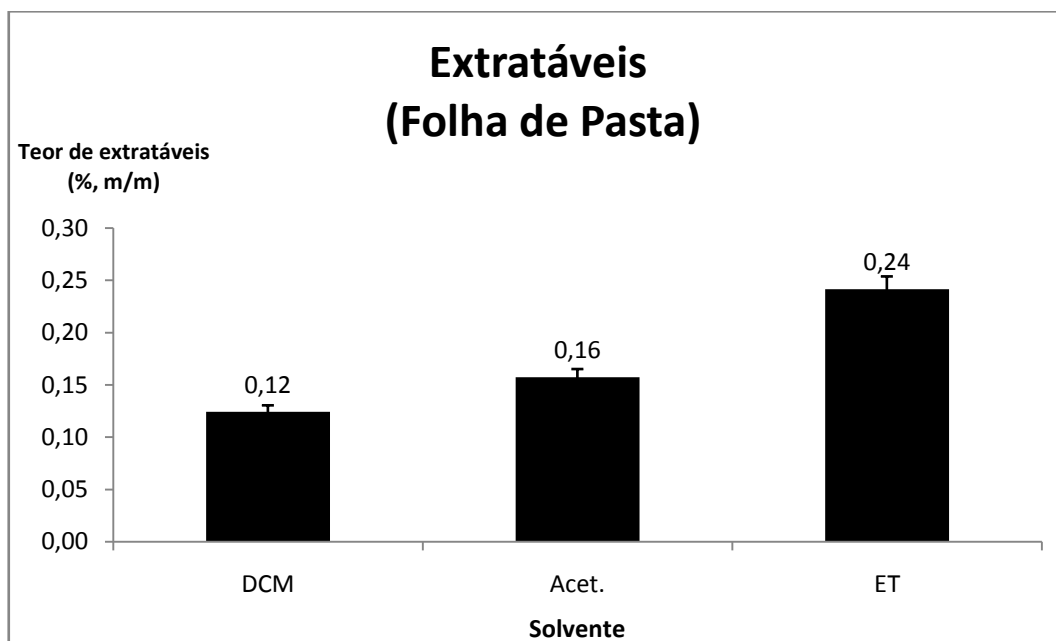


Figura C.13: Comparação do teor de extratáveis em folha de pasta (DCM, Acet. e ET).

Destes resultados comparativos entre os diferentes solventes (Consultar resultados detalhados no Anexo D.3), verificamos uma maior sensibilidade de extração da mistura etanol-tolueno para quase todos os compostos comuns. No entanto, existem pequenas exceções: compostos que não foram quantificados em alguns dos solventes usados para a mesma pasta. Excepto estes casos, a regra geral é, para os compostos identificados nos três solventes a quantificação para o extrato obtido com etanol-tolueno é superior aos dois restantes solventes. Ou seja, apesar de a utilização de etanol tolueno na extração permitir uma maior/melhor quantificação dos extratos obtidos, ainda assim, este solvente apresenta algumas limitações no que diz respeito à componente lipofílica. Por exemplo, para a amostra de folha de pasta solúvel, compostos como o decanol, o ácido hexadecanóico e heptadecanol só foram identificados (ainda que de forma vistigial) no extrato de diclorometano de folha de pasta solúvel. Tal pode-se dever às propriedades do solvente de extração ou ao facto de devido à extração de outros compostos, nomeadamente produtos de degradação de açúcares, estas frações não terem sido identificadas por GC-MS nos restantes solventes usados. Por esta razão, vários autores sugerem outros

procedimentos de modo a que a componente inerente aos derivados de açúcares não interfiram no processo de quantificação. Alguns desses são a dissolução dos extratos em compostos lipofílicos (como diclorometano e hexano). Todos os processos apresentam vantagens e desvantagens, por isso a escolha do método deverá ser consciente em virtude da análise que se pretende realizar. Por exemplo, o método “standard” de extração para a indústria de pasta e papel, é indicado para a quantificação de compostos polares como esteróis e compostos fenólicos, mas pode ser insuficiente no que diz respeito à quantificação da componente hidrofílica, como alguns ácidos carboxílicos e álcoois de cadeia longa. Assim, é indicada uma avaliação prévia de cada procedimento e solvente, de modo a que os resultados da análise sejam tão rigorosos quanto possível e se os ganhos na detecção/identificação são os mais indicados.

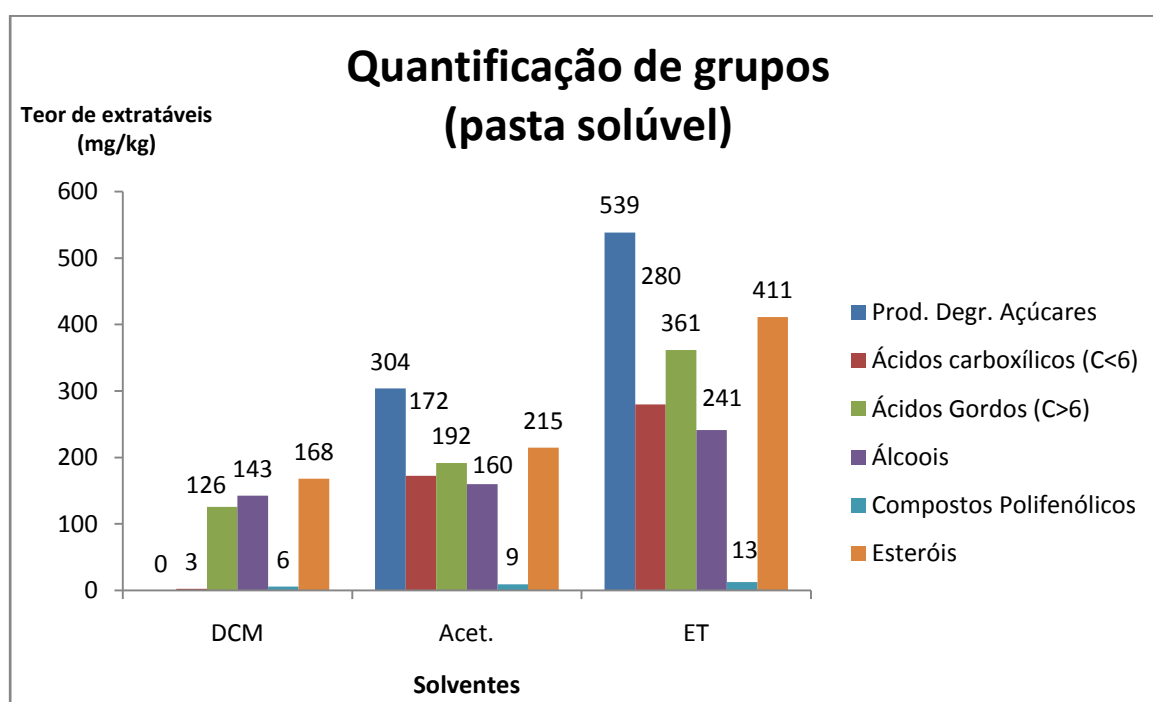


Figura C.14: Diferença na quantificação de grupos de compostos usando diferentes solventes.

O processo de produção de pasta solúvel, usado na Caima, Indústria de Celulose S.A., serve-se do cozimento ao sulfito (bissulfito), em base de magnésio e de um processo de branqueamento do tipo EOP, de modo a obter pasta solúvel de elevada qualidade para fornecer o mercado de viscose-rayon. Neste sentido, o principal objetivo é otimizar o processo de modo a que o produto final seja celulose tão pura quanto possível com o mínimo de compostos extratáveis. Os compostos extratáveis são responsáveis pela acumulação de depósitos (*pict*) durante o processo de produção de viscose que pode obstruir os orifícios durante o processo de extrusão da viscose (8).

A maioria dos compostos associados a formação deste *pitch*, são compostos alifáticos de cadeia longa, sendo frequentemente referenciados os ácidos hexadecanóico, docosanóico, tetracosanóico e hexacosanóico (30). Outros compostos, como álcoois alifáticos, esteróis e compostos polifenólicos também podem ser responsáveis por problemas de acumulação de *pitch* nos processos de pasta e seus derivados.

O perfil de extratáveis, a nível quantitativo sofre uma forte influência do solvente usado para a realização da extração (28). No entanto, em termos de desempenho ao longo do processo estes não sofrem variações significativas entre si. Ou seja, se um determinado grupo de compostos sofre um aumento ou diminuição significativa ao longo do processo, a escolha do solvente não irá interferir no perfil deste composto. O único aspecto, que como referido, sensível à escolha de solventes é a quantificação e a capacidade desse solvente identificar ou não alguns dos compostos.

Por exemplo, no caso de extratos obtidos usando diclorometano, temos que os compostos mais significativos são compostos de elevado peso molecular, como os esteróis, os ácidos gordos e alcóois (maioritariamente alcóois alifáticos).

Para o caso da acetona, o mais significativo é o impacto dos compostos derivados de açúcares no perfil de extratáveis, bem como na quantidade de compostos polifenólicos obtida (na amostra de serrim). No caso dos compostos polifenólicos o efeito é muito significativo, principalmente se compararmos com os extratos de diclorometano onde este tipo de compostos é residual.

No que diz respeito à quantificação obtida por cada tipo de compostos, em função do solvente, é possível verificar uma discrepância entre resultados para os mesmos estágios/amostras. Tal significa de certa forma a afinidade entre solventes e a polaridade dos compostos extraídos. Isto é, existe uma complementaridade entre extrações em função da polaridade dos compostos: o diclorometano extrai compostos maioritariamente apolares, enquanto a acetona extrai maioritariamente compostos polares.

O efeito da polaridade de solventes é particularmente evidente quando nos referimos aos compostos polifenólicos: a quantificação deste extrato obtido com diclorometano é residual quando comparada com a quantificação do extrato da mesma amostra mas obtido com acetona. Este caso é particularmente flagrante nos extratos obtidos a partir de amostras representativas de fases iniciais do processo – particularmente madeira, pasta crua e extração alcalina. Por este motivo justifica-se o uso de solventes polares para a obtenção de extratos de um espectro mais alargado que meramente a análise da componente lipofílica.

Anexo D: Quantificação de extratáveis por GC-MS

A quantificação dos estratos foi feita por integração da área do GC e correlacionando-a com a área do padrão interno. Para efeitos de quantificação de massa de extrato por massa de amostra seca, considerou-se que proporção da matéria quantificada por GC-MS na massa usada para a análise é igual à proporção na restante massa de extrato. Assim a quantificação por GC-MS é dada pela Equação (2) onde F_R – é o factor de resposta do GC (em análises anteriores foi determinada em 1), $[PI]$ - é a concentração do padrão interno na mistura (0,25 mg/mL), A_a - é a área no analito, A_{PI} é a área do padrão interno, Q_A é a quantificação do analito (mg/mL).

$$Q_a(mg/ml) = \frac{A_a}{A_{PI}} \times F_R \times [PI] (mg/ml) \quad (2)$$

Considerando que o volume da mistura é igual a 1 mL, a quantificação vem em mg. Correlacionando a massa de analito determinada/ quantificada com massa de extrato usada na análise e a massa total de extrato obtido podemos estimar o teor de cada composto na amostra. Seja Q_{T_a} - a massa de analito por massa de amostra (mg de extrato/analito por kg de amostra); Q_a a massa quantificada por GC-MS, $Q_{extrato\ usado}$ a massa de extrato usada da análise GC-MS e $m_{extrato}$ traduz a massa de extrato por massa de amostra seca, o valor de Q_{T_a} é dado pela pelo produto entre a fracção de analito na amostra derivatizada e o teor total de extrato, Equação (3).

$$Q_{T_a}(mg/kg) = \frac{Q_a(mg/mL) \times 1 (mL)}{Q_{extrato\ analisado}(mg)} \times m_{extrato}(mg/kg) \quad (3)$$

D.1: Quantificação de extratos de Diclorometano

Tabela D.6: Quantificação (por GC-MS) de compostos ao longo do processo (DCM)

| Principais compostos | RT (min.) | Diclorometano | | | | | |
|--|-----------|---------------|-------|-------|------|-------|------|
| | | mg/kg | | | | | |
| | | M1 | L1 | E1 | O1 | P1 | S1 |
| 1,2-Etanodiol | 3,68 | 0,0 | 3,3 | 0,0 | 1,9 | 0,0 | 1,4 |
| Ácido 2-hidroxiopropanóico | 5,65 | 7,7 | 15,4 | 11,4 | 5,9 | 6,5 | 1,9 |
| Ácido hexanóico | 5,78 | 2,2 | 3,7 | 1,5 | 3,4 | 1,0 | 0,7 |
| Ácido 3-hidroxiopropanóico | 8,27 | 4,1 | 1,1 | 1,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido Benzóico | 11,56 | 0,0 | 2,6 | 0,0 | 3,6 | 1,4 | 0,7 |
| Dietileno Glicol | 11,91 | 22,4 | 11,9 | 2,9 | 2,7 | 1,4 | 0,5 |
| Ácido Octanóico | 12,32 | 0,0 | 2,1 | 0,0 | 1,4 | 0,7 | 0,4 |
| Glicerol | 13,63 | 2,8 | 8,7 | 3,9 | 0,8 | 1,9 | 0,7 |
| 3,5-di(1,1-dimetiletil)1,2-Benzenodiol | 15,08 | 0,9 | 1,4 | 0,0 | 2,3 | 1,5 | 0,7 |
| Ácido Nonanóico | 15,55 | 4,0 | 4,6 | 4,1 | 4,4 | 3,7 | 1,6 |
| Ácido decanóico | 18,60 | 2,3 | 1,5 | 1,4 | 1,5 | 1,5 | 0,7 |
| Anisalaldeído | 19,96 | 3,8 | 2,5 | 1,5 | 1,8 | 1,3 | 0,5 |
| 2,6-ditertbutilfenol | 21,11 | 4,7 | 10,2 | 0,0 | 4,6 | 3,7 | 2,0 |
| Decan-1-ol | 22,20 | 0,0 | 0,6 | 0,9 | 0,5 | 0,5 | 0,3 |
| Ácido dodecanóico | 24,30 | 0,0 | 3,9 | 2,8 | 2,7 | 1,6 | 1,0 |
| Éster 4-metoxi-3-hidroxiacetilbenzóico | 24,64 | 2,7 | 6,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido anísico | 27,07 | 5,8 | 1,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,8 |
| Tetradecan-1-ol | 27,54 | 0,0 | 1,7 | 1,5 | 1,3 | 0,9 | 4,5 |
| Ácido azeláico | 28,10 | 0,0 | 2,6 | 1,8 | 2,6 | 2,9 | 1,1 |
| Ácido Tetradecanóico | 29,43 | 6,4 | 11,0 | 8,3 | 7,7 | 5,0 | 3,2 |
| Ácido Siringico | 30,36 | 43,0 | 1,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido pentadecanóico | 31,83 | 4,5 | 6,3 | 5,5 | 4,5 | 4,8 | 2,4 |
| Hexadecan-1-ol | 32,35 | 6,6 | 37,6 | 21,0 | 6,0 | 6,7 | 48,2 |
| Ácido Gálico | 32,56 | 5,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido <i>cis</i> -9-Hexadecenóico | 33,40 | 12,6 | 5,4 | 5,7 | 3,2 | 1,4 | 0,7 |
| Ácido Hexadecanóico | 34,14 | 170,2 | 327,2 | 179,9 | 94,7 | 101,5 | 63,2 |
| Octadecan-1-ol | 36,11 | 7,2 | 46,6 | 26,5 | 6,2 | 5,6 | 53,8 |
| Ácido Heptadecanóico | 36,31 | 4,9 | 11,9 | 10,6 | 3,0 | 3,6 | 6,6 |
| <i>cis</i> -9-Octadecan-1-ol | 36,80 | 5,7 | 36,9 | 24,8 | 5,9 | 5,2 | 33,4 |
| Ácido (Z,Z) 9,12-Octadecadienóico | 37,55 | 153,5 | 6,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido 11 - <i>cis</i> -octadecenóico | 37,76 | 90,1 | 73,9 | 18,1 | 10,3 | 3,9 | 3,7 |
| Deriv. Ác. 11- <i>cis</i> -octadecenóico | 37,91 | 3,8 | 63,9 | 9,6 | 3,1 | 1,9 | 0,0 |
| Ácido octadecanóico | 38,43 | 18,2 | 36,3 | 15,2 | 10,0 | 10,4 | 9,6 |
| Deriv. Ác. (Z,Z) 9,12- Octadecadienóico | 38,62 | 0,0 | 51,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido Nonadecanóico | 40,49 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,7 | 0,0 |
| Ácido di-hidroxi mandeleico | 40,88 | 0,0 | 1,5 | 1,0 | 0,9 | 0,9 | 1,7 |
| Ácido Eicosanóico | 42,44 | 8,8 | 20,2 | 6,0 | 3,7 | 5,3 | 3,6 |
| Heptadecan-1-ol | 42,82 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,1 | 0,8 |
| Ergosta-8,14-dien-3-ol | 44,31 | 0,0 | 10,9 | 2,7 | 3,2 | 4,8 | 2,1 |
| Aromático condensado (não identificado) | 44,70 | 4,8 | 6,5 | 6,0 | 3,5 | 3,3 | 4,1 |
| Éster 2,3-dihidroxi propil-hexadecanóico | 45,56 | 0,0 | 9,6 | 2,5 | 1,5 | 2,5 | 0,0 |
| Ácido docosanóico | 46,16 | 16,5 | 55,6 | 18,3 | 15,2 | 17,7 | 10,8 |
| Ciclanostan-3,7-diol | 47,95 | 9,1 | 15,5 | 8,7 | 7,3 | 9,3 | 5,7 |

| Principais compostos | RT (min.) | Diclorometano | | | | | |
|---------------------------------------|-----------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | mg/kg | | | | | |
| | | M1 | L1 | E1 | O1 | P1 | S1 |
| Ácido tricosanóico | 48,23 | 4,7 | 2,6 | 2,2 | 2,1 | 2,4 | 1,3 |
| Esqualeno | 49,09 | 17,8 | 16,8 | 7,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido Tetracosanóico | 49,65 | 25,0 | 82,0 | 31,6 | 24,9 | 25,8 | 15,8 |
| Monoglicerol de octadecadienoico | 50,87 | 0,0 | 0,0 | 3,0 | 1,9 | 2,5 | 0,0 |
| Catequina | 51,01 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Lanost-8-en-3-ona (deriv.) | 51,26 | 0,0 | 10,9 | 4,4 | 3,7 | 3,9 | 0,0 |
| Hexadecosan-1-ol | 51,55 | 0,0 | 3,7 | 2,1 | 1,3 | 1,5 | 1,4 |
| Deriv. β -sitosterol | 52,09 | 8,6 | 14,4 | 5,4 | 5,8 | 4,4 | 6,2 |
| Deriv. Stigmasterol | 52,50 | 0,0 | 19,0 | 11,1 | 11,7 | 9,9 | 6,4 |
| Deriv. Lanostan-7-ol | 52,86 | 19,8 | 96,9 | 51,0 | 48,1 | 37,3 | 14,3 |
| Stigmasterol (deriv.) | 54,01 | 0,0 | 51,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| α -Tocoferol | 54,17 | 29,7 | 21,4 | 17,7 | 15,4 | 3,5 | 2,2 |
| Octacosan-1-ol | 54,67 | 69,1 | 12,3 | 12,7 | 8,1 | 6,5 | 4,2 |
| Deriv. Colest-2-eno naftaleno | 55,15 | 0,0 | 21,3 | 4,4 | 6,2 | 10,2 | 3,9 |
| Ácido carotenóico | 55,91 | 0,0 | 39,5 | 23,0 | 16,1 | 6,8 | 0,0 |
| Stigmastan-7-ona | 56,71 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 3,3 | 0,0 |
| Deriv. colest-2-eno naftaleno | 56,86 | 0,0 | 20,6 | 9,5 | 17,1 | 8,0 | 4,0 |
| Ácido Elágico | 56,86 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| β -sitosterol | 57,20 | 595,6 | 1219,6 | 465,2 | 325,4 | 84,1 | 34,7 |
| Sitostanol | 57,34 | 102,7 | 347,1 | 106,1 | 115,5 | 73,7 | 31,8 |
| Deriv. Colestonona | 57,72 | 0,0 | 64,2 | 40,0 | 37,1 | 29,4 | 6,4 |
| Colestanona | 58,15 | 20,8 | 94,6 | 27,3 | 22,2 | 0,0 | 0,0 |
| Deriv. Stigmast-4-en-3-ona | 59,28 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 11,6 | 5,7 |
| Deriv. Lanostane-7,11-dione | 61,95 | 0,0 | 37,0 | 19,7 | 24,4 | 49,5 | 24,6 |
| Deriv. Colest-2-eno naftaleno | 62,72 | 40,3 | 27,3 | 14,6 | 10,9 | 28,0 | 14,3 |
| Deriv. Pregn-4-eno-3,20-diona | 63,38 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Principais Grupos de Compostos | | | | | | | |
| Produtos de degradação de açúcares | | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Compostos não identificados | | 266,4 | 210,7 | 44,9 | 55,7 | 13,3 | 12,7 |
| Matéria total quantificada | | 1834,5 | 3333,6 | 1308,4 | 985,0 | 644,9 | 462,8 |
| Massa não quantificada | | 1883,9 | 333,9 | 1278,6 | 935,8 | 1106,3 | 779,3 |
| Massa total | | 3718,4 | 3667,5 | 2587,0 | 1920,7 | 1751,2 | 1242,0 |
| Por grupos: | | | | | | | |
| Ácidos carboxílicos (C<6) | | 14,0 | 20,2 | 14,4 | 9,3 | 7,5 | 2,6 |
| Ácidos gordos (C>6) | | 525,4 | 770,0 | 322,3 | 196,2 | 197,8 | 125,7 |
| Álcoois Alifáticos | | 41,9 | 138,6 | 77,6 | 24,5 | 22,4 | 142,8 |
| Compostos Fenólicos | | 60,0 | 23,3 | 2,6 | 9,5 | 7,3 | 5,6 |
| Esteróis | | 895,6 | 2127,0 | 828,7 | 681,5 | 388,3 | 167,8 |
| Outros | | 31,2 | 43,9 | 17,9 | 8,2 | 8,3 | 5,5 |

D.2: Quantificação de extratos de Acetona

Tabela D.7: Quantificação (por GC-MS) de compostos ao longo do processo (Acet.)

| Principais compostos | RT (min) | Acetona | | | | | |
|--|----------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | mg/kg | | | | | |
| | | M2 | L2 | E2 | O2 | P2 | S2 |
| 1,2-Etanodiol | 3,68 | 50,2 | 0,0 | 0,0 | 5,2 | 9,1 | 0,0 |
| 1,2-Propanodiol | 4,11 | 93,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 4-Metil-4-hidroxi-2-pentanona | 4,63 | 700,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 3,4 | 0,0 |
| Ácido 2-hidroxiopropanóico | 5,65 | 74,6 | 56,0 | 130,9 | 100,9 | 133,7 | 162,0 |
| Ácido hidroxiacético | 6,08 | 0,0 | 7,0 | 4,3 | 1,8 | 7,3 | 0,0 |
| Ácido 4-oxopentanóico | 7,16 | 0,0 | 0,0 | 4,0 | 2,5 | 5,7 | 2,0 |
| Ácido 3-hidroxiopropanóico | 8,27 | 0,0 | 6,5 | 15,0 | 6,7 | 4,7 | 2,9 |
| Ácido 2-hidroxi, 2-metilbutanóico | 8,29 | 25,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Dietileno Glicol | 11,91 | 28,1 | 6,4 | 7,1 | 5,7 | 8,7 | 3,8 |
| Glicerol | 13,63 | 48,9 | 147,5 | 73,9 | 47,0 | 45,6 | 71,9 |
| Ácido Nonanóico | 15,55 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,5 | 4,0 | 2,8 |
| Ácido 3,4-dihidroxi-propanóico | 18,63 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,5 | 9,6 | 5,3 |
| Ácido 7-oxi-7metil-octadecanóico | 19,94 | 29,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Decan-1-ol | 22,20 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,5 | 2,7 | 4,7 |
| Ácido dodecanóico | 24,30 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 4,9 | 0,0 |
| Ácido anísico | 27,07 | 31,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 6,6 |
| Tetradecan-1-ol | 27,54 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,4 | 2,8 | 6,9 |
| Ácido azeláico | 28,10 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 6,1 | 3,7 |
| Ácido 3,5-dihidroxibenzóico | 28,89 | 21,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido Tetradecanóico | 29,43 | 0,0 | 11,6 | 35,8 | 9,9 | 6,6 | 6,8 |
| Ácido Siringico | 30,36 | 112,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido pentadecanóico | 31,83 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 6,9 | 6,3 |
| Hexadecan-1-ol | 32,35 | 18,3 | 10,6 | 15,6 | 4,2 | 4,8 | 53,4 |
| Ácido Gálico | 32,56 | 4741,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido Hexadecanóico | 34,14 | 198,9 | 128,0 | 367,5 | 74,0 | 118,9 | 115,8 |
| Ácido Fenilacético | 34,25 | 88,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido 9z-octadecenóico | 34,91 | 0,0 | 0,0 | 24,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Cis-9-Octadecen-1-ol | 36,11 | 0,0 | 12,8 | 15,6 | 4,2 | 3,9 | 61,0 |
| Ácido Heptadecanóico | 36,31 | 0,0 | 6,0 | 4,7 | 2,0 | 3,4 | 7,9 |
| Octadecan-1-ol | 36,80 | 0,0 | 10,5 | 13,6 | 3,5 | 4,3 | 30,2 |
| Ácido 9,12-Octadecadienóico | 37,55 | 116,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido 9-octadecenóico | 37,76 | 163,8 | 48,5 | 31,0 | 6,7 | 5,2 | 7,9 |
| Ácido octadecanóico | 38,43 | 0,0 | 10,4 | 72,9 | 6,9 | 7,9 | 10,5 |
| Ácido 9,12-Octadecadienóico (ZZ) | 39,47 | 0,0 | 7,9 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido dihidroximandeleico | 40,88 | 0,0 | 0,0 | 3,7 | 1,2 | 1,7 | 2,7 |
| Ácido Eicosanóico | 42,44 | 0,0 | 7,1 | 13,8 | 4,6 | 8,5 | 5,6 |
| Ergosta-8,14-dien-3-ol | 44,31 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,6 | 6,0 | 0,0 |
| Aromático condensado não identificado | 44,70 | 0,0 | 4,7 | 45,3 | 5,6 | 8,5 | 7,3 |
| Éster 2,4-dihidroxi-Metilbenzóico | 45,53 | 51,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Éster 2,3-dihidroxi-propil-hexadecanóico | 45,56 | 0,0 | 7,4 | 11,2 | 1,2 | 2,2 | 0,0 |

| Principais compostos | RT (min) | Acetona | | | | | |
|--|----------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | mg/kg | | | | | |
| | | M2 | L2 | E2 | O2 | P2 | S2 |
| Ácido tricosanóico | 48,23 | 0,0 | 0,0 | 32,2 | 2,8 | 3,7 | 2,9 |
| Ácido Tetracosanóico | 49,65 | 0,0 | 28,5 | 59,5 | 24,1 | 23,3 | 11,5 |
| Derivados de β -sitosterol | 50,87 | 0,0 | 0,0 | 4,9 | 2,4 | 3,9 | 0,0 |
| Catequina | 51,01 | 1337,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Derivados de Esteróis | 51,26 | 0,0 | 0,0 | 31,6 | 3,3 | 4,2 | 3,1 |
| Derivado de Colestenol | 52,09 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 3,3 | 5,4 | 6,4 |
| Stigmasterol | 52,50 | 0,0 | 0,0 | 52,6 | 7,0 | 25,9 | 12,1 |
| Lanostanol | 52,86 | 41,7 | 38,5 | 112,5 | 37,2 | 40,2 | 18,9 |
| α -Tocoferol | 54,17 | 57,0 | 0,0 | 23,4 | 4,3 | 0,0 | 0,0 |
| Derivados de Esteróis | 55,15 | 0,0 | 7,3 | 7,5 | 4,7 | 7,7 | 0,0 |
| Derivados de Esteróis | 55,55 | 0,0 | 0,0 | 27,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 11,17-dihidroxi-Pregn-4-ene-3,20-diona | 56,36 | 176,2 | 45,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Derivado de Colestenol | 56,86 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 7,6 | 17,8 | 10,1 |
| Ácido Elágico | 56,86 | 1149,3 | 1747,5 | 202,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| β -sitosterol | 57,20 | 691,5 | 1067,6 | 508,9 | 303,3 | 93,7 | 56,6 |
| Sitostanol | 57,34 | 163,7 | 253,1 | 138,9 | 121,6 | 80,3 | 41,0 |
| Colestanona | 58,15 | 0,0 | 16,9 | 60,9 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Derivados de Esteróis | 61,95 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 47,7 | 19,2 |
| Derivado de Colestenol | 62,72 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 28,2 | 14,3 |
| Deriv. Pregn-4-eno-3,20-diona | 63,38 | 237,3 | 3,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Principais Grupos de Compostos | | | | | | | |
| Produtos de degradação de açúcares | | 1639,8 | 332,5 | 250,8 | 98,7 | 282,8 | 303,8 |
| Compostos não identificados | | 1650,3 | 22,2 | 648,6 | 44,3 | 38,4 | 35,8 |
| Matéria total quantificada | | 13738,5 | 4073,7 | 3138,5 | 989,8 | 1167,9 | 1140,1 |
| Massa não quantificada | | 1267,8 | 620,8 | 967,1 | 1325,8 | 893,7 | 432,4 |
| Massa total | | 15006,3 | 4694,4 | 4105,6 | 2315,7 | 2061,7 | 1572,6 |
| Por grupos: | | | | | | | |
| Ácidos carboxílicos (C<6) | | 99,6 | 69,5 | 154,2 | 114,4 | 161,0 | 172,3 |
| Ácidos gordos (C>6) | | 508,7 | 270,8 | 729,4 | 147,5 | 218,1 | 191,7 |
| Álcoois Alifáticos | | 189,8 | 40,3 | 52,0 | 26,6 | 36,3 | 159,9 |
| Compostos Fenólicos | | 7533,6 | 1747,5 | 206,3 | 1,2 | 1,7 | 9,3 |
| Esteróis | | 1367,4 | 1438,7 | 978,0 | 504,6 | 372,0 | 188,2 |
| Outros | | 749,3 | 152,2 | 119,2 | 52,6 | 57,6 | 79,2 |

D.3: Quantificação - pasta solúvel (DCM, Acet. e ET)

Tabela D.8: Quantificação (por GC-MS) de compostos usando DCM, Acet. e ET.

| Principais compostos | RT (min.) | Pasta Solúvel (18/02) | | |
|--|-----------|-----------------------|-------|-------|
| | | mg/kg | | |
| | | S1 | S2 | ET |
| 1,2-Etanodiol | 3,68 | 1,4 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido 2-hidroxiopropanóico | 5,65 | 1,9 | 162,0 | 236,0 |
| Ácido hexanóico | 5,78 | 0,7 | 0,0 | 5,9 |
| Ácido hidroxiacético | 6,08 | 0,0 | 0,0 | 8,1 |
| Ácido 4-oxopentanóico | 7,16 | 0,0 | 2,0 | 2,9 |
| Fenilmetanol | 8,22 | 0,0 | 0,0 | 17,1 |
| Ácido 3-hidroxiopropanóico | 8,27 | 0,0 | 2,9 | 8,4 |
| Ácido benzóico | 11,56 | 0,7 | 0,0 | 7,6 |
| Dietileno Glicol | 11,91 | 0,5 | 3,8 | 6,0 |
| Ácido octanóico | 12,32 | 0,4 | 0,0 | 2,4 |
| Glicerol | 13,63 | 0,7 | 71,9 | 51,4 |
| Ácido butanodióico | 14,01 | 0,0 | 0,0 | 4,1 |
| 3,5 di-(1,1dimetil-etil)-1,2-Benzenodiol | 15,08 | 0,7 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido nonanóico | 15,55 | 1,6 | 2,8 | 6,4 |
| Ácido decanóico | 18,60 | 0,7 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido 3,4-di-hidroxi-propanóico | 18,63 | 0,0 | 5,3 | 14,6 |
| Anisaldeído | 19,96 | 0,5 | 0,0 | 3,8 |
| 2,6-di-tert-butilfenol | 21,11 | 2,0 | 0,0 | 2,8 |
| Decan-1ol | 22,20 | 0,2 | 4,7 | 1,4 |
| Ácido dodecanóico | 24,30 | 1,0 | 0,0 | 3,2 |
| Ácido anísico | 27,07 | 0,8 | 6,6 | 3,8 |
| Tetradecanol | 27,54 | 4,5 | 6,9 | 10,5 |
| Ácido azeláico | 28,10 | 1,1 | 3,7 | 5,6 |
| Ácido 3,5-dihidroxibenzóico | 28,89 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido tetradecanóico | 29,43 | 3,2 | 6,8 | 10,5 |
| Ácido siríngico | 30,36 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido pentadecanóico | 31,83 | 2,4 | 6,3 | 7,5 |
| Hexadecan-1-ol | 32,35 | 48,2 | 53,4 | 78,9 |
| Ácido gálico | 32,56 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido <i>cis</i> -9-hexadecenóico | 33,40 | 0,7 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido hexadecanóico | 34,14 | 63,2 | 115,8 | 210,2 |
| <i>cis</i> -9-octadece-1nol | 36,11 | 53,8 | 61,0 | 86,0 |
| Ácido heptadecanóico | 36,31 | 6,6 | 7,9 | 10,7 |
| Octadecan-1-ol | 36,80 | 33,4 | 30,2 | 38,5 |
| Ácido octadecadienóico | 37,55 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido octadecenóico | 37,76 | 3,7 | 7,9 | 14,1 |
| Ácido octadecanóico | 38,43 | 9,6 | 10,5 | 21,9 |
| Ácido octadecadienóico | 38,62 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido 3,4-dihidroximandeleico | 40,88 | 1,7 | 2,7 | 2,3 |
| Ácido eicosanóico | 42,44 | 3,6 | 5,6 | 7,1 |
| Heptadecan-1-ol | 42,82 | 0,8 | 0,0 | 2,6 |
| Ergosta-8,14-dien-3-ol | 44,31 | 2,1 | 0,0 | 6,0 |
| Aromático condensado (não identificado) | 44,70 | 4,1 | 7,3 | 11,1 |

| Principais compostos | RT (min.) | Pasta Solúvel (18/02) | | |
|---------------------------------------|-----------|-----------------------|--------|--------|
| | | mg/kg | | |
| | | S1 | S2 | ET |
| Ácido docosanóico | 46,16 | 10,8 | 10,1 | 24,0 |
| Ciclolanostan-3,7-diol | 47,95 | 5,7 | 6,6 | 0,0 |
| Ácido tricosanóico | 48,23 | 1,3 | 2,9 | 5,6 |
| Ácido tetracosanóico | 49,65 | 15,8 | 11,5 | 32,4 |
| Catequina | 51,01 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Lanost-8-en-3-ona (deriv.) | 51,26 | 0,0 | 3,1 | 5,5 |
| Hexadecosan-1-ol | 51,55 | 1,4 | 0,0 | 1,6 |
| Deriv. β -sitosterol | 52,09 | 6,2 | 6,4 | 15,7 |
| Deriv. stigmasterol | 52,50 | 6,4 | 12,1 | 10,5 |
| Deriv. lanostan-7-ol | 52,86 | 14,3 | 18,9 | 34,0 |
| α -tocoferol | 54,17 | 2,2 | 0,0 | 5,8 |
| Aromático não identificado | 54,65 | 0,0 | 0,0 | 9,3 |
| Octacosan-1-ol | 54,67 | 4,2 | 0,0 | 0,0 |
| Deriv. Colest-2-eno naftaleno | 55,15 | 3,9 | 0,0 | 16,0 |
| Ácido carotenóico | 55,91 | 0,0 | 0,0 | 7,5 |
| Stigmastan-7-ona | 56,71 | 0,0 | 0,0 | 2,7 |
| Deriv. colest-2-eno naftaleno | 56,86 | 4,0 | 10,1 | 7,2 |
| β -sitosterol | 57,20 | 34,7 | 56,6 | 70,1 |
| Sitostanol | 57,34 | 31,8 | 41,0 | 61,2 |
| Deriv. colesteno | 57,72 | 6,4 | 0,0 | 31,5 |
| Deriv. stigmast-4-en-3-ona | 59,28 | 5,7 | 0,0 | 12,4 |
| Deriv. lanostane-7,11-dione | 61,95 | 24,6 | 19,2 | 40,7 |
| Deriv. colestano | 62,16 | 0,0 | 0,0 | 58,2 |
| Deriv. colest-2-eno naftaleno | 62,72 | 14,3 | 14,3 | 24,6 |
| Deriv. pregn-4-eno-3,20-diona | 63,38 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Principais Grupos de Compostos | | | | |
| Principais Grupos de Compostos | | mg/kg | | |
| | | S1 | S2 | ET |
| Prod. de degradação de açúcares | | 0,0 | 303,8 | 538,6 |
| Compostos não identificados | | 12,7 | 35,8 | 91,4 |
| Matéria total quantificada | | 462,7 | 1140,1 | 2015,7 |
| Massa não quantificada | | 779,3 | 432,4 | 642,8 |
| Massa total | | 1242,0 | 1572,6 | 2658,5 |
| Por grupos: | | | | |
| Ácidos carboxílicos (C<6) | | 2,6 | 172,3 | 280,0 |
| Ácidos gordos (C>6) | | 125,7 | 191,7 | 361,5 |
| Álcoois Alifáticos | | 142,7 | 159,9 | 241,1 |
| Compostos Fenólicos | | 5,6 | 9,3 | 12,6 |
| Esteróis | | 167,8 | 188,2 | 411,1 |
| Outros | | 5,5 | 79,2 | 79,4 |

D.4: Quantificação em madeiras

Tabela D.9: Quantificação (por GC-MS) de compostos em amostras de madeira

| Principais compostos | RT (min.) | mg/kg | | | |
|-----------------------------------|--------------|--------|--------|--------|--------|
| | | ME | EG | EN | M2 |
| Etanodiol | 3,68 | 14,9 | 23,8 | 68,5 | 50,2 |
| Propan-1,2-diol | 4,11 | 14,8 | 22,2 | 65,5 | 93,3 |
| 4-metil-4-hidroxi-pentan-2-ona | 4,63 | 1407,2 | 2554,5 | 3813,9 | 700,4 |
| 4-hidroxi-pentan-2-ona | 5,00 | 38,5 | 63,1 | 93,5 | 0,0 |
| Ácido 2-hidroxiopropanóico | 5,65 | 124,8 | 300,6 | 331,1 | 74,6 |
| Tetradecan-1-ol | 6,03 | 0,0 | 12,9 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido hidroxiacético | 6,08 | 14,0 | 0,0 | 6,4 | 0,0 |
| Fenilmetanol | 8,22 | 5,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido 2-hidroxi, 2-metilbutanóico | 8,29 | 0,0 | 7,0 | 0,0 | 25,0 |
| Ácido 3-hidroxiopropanóico | 8,45 | 8,9 | 18,5 | 0,0 | 0,0 |
| Butan-1-ol | 8,74 | 5,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Hexan-1-ol | 9,13 | 5,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 4-Metil, 1-penteno-2,3-diol | 10,42 | 18,1 | 28,7 | 42,3 | 0,0 |
| 4-metil, 2-penten-2,4-diol | 10,96 | 8,9 | 19,5 | 33,7 | 0,0 |
| Dietileno Glicol | 11,91 | 7,6 | 0,0 | 121,5 | 28,1 |
| Glicerol | 13,63 | 131,9 | 141,6 | 94,2 | 48,9 |
| Ácido Butanodióico | 14,01 | 9,9 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Tetradecanol | 14,06 | 0,0 | 6,4 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido 7-oxi,7-metil octadecanóico | 19,94 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 29,2 |
| Benzen-1,2,3-triol | 21,41 | 3,3 | 6,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido anísico | 27,07 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 31,0 |
| Ácido 3,5-dihidroxibenzóico | 28,89 | 0,0 | 0,0 | 27,8 | 21,0 |
| Ácido Siringico | 30,38 | 11,3 | 74,5 | 37,7 | 112,4 |
| Hexadecan-1-ol | 32,35 | 38,2 | 56,3 | 46,7 | 18,3 |
| Ácido Gálico | 32,56 | 1250,0 | 880,6 | 622,9 | 4741,8 |
| Ácido Hexadecanóico | 34,14 | _(1) | _(1) | _(1) | 198,9 |
| Ácido Fenilacético | 34,25 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 88,8 |
| Ácido hidroxi-benzóico | 34,36 | 0,0 | 0,0 | 86,4 | 0,0 |
| Octadec-9Z-enol | 36,11 | 55,9 | 46,3 | 80,8 | 0,0 |
| Octadecanol | 36,80 | 17,7 | 15,2 | 18,9 | 0,0 |
| Ácido (Z,Z) 9,12-octadecadienóico | 37,55 | 17,8 | 0,0 | 21,0 | 116,8 |
| Ácido 11-cis- Octadecenóico | 37,76 | 20,6 | 23,7 | 31,0 | 163,8 |
| Éster 2,4-dihidroxiMetilbenzóico | 45,53 | 5,5 | 13,3 | 59,0 | 51,6 |
| Deriv. ácido polihidroxibenzóico | 45,56 | 6,6 | 21,1 | 60,8 | 0,0 |
| Deriv. ácido polihidroxibenzóico | 46,89 | 0,0 | 13,4 | 2,2 | 0,0 |
| Deriv. ácido polihidroxibenzóico | 47,21 | 7,5 | 22,8 | 37,0 | 0,0 |
| Catequina | 51,01 | 79,2 | 19,9 | 0,0 | 1337,7 |
| Lanosterol | 52,86 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 41,7 |
| α -Tocoferol | 54,17 | 33,3 | 26,0 | 0,0 | 57,0 |
| 3,3-dihidroxi-caroten-diona | 54,47 | 0,0 | 0,0 | 83,2 | 0,0 |

| Principais compostos | RT (min.) | mg/kg | | | |
|--|--------------|---------|---------|---------|---------|
| | | ME | EG | EN | M2 |
| 11,17-dihidroxi-Pregn-4-ene-3,20-diona | 56,36 | 53,7 | 37,2 | 0,0 | 176,2 |
| Ácido Elágico | 56,86 | 337,7 | 103,2 | 520,8 | 1149,3 |
| β-sitosterol | 57,20 | 265,9 | 379,9 | 440,0 | 691,5 |
| Sitostanol | 57,34 | 50,9 | 77,8 | 116,3 | 163,7 |
| Deriv. Pregn-4-eno-3,20-diona | 63,38 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 237,3 |
| | | | | | |
| Açúcares (e derivados) | | 4660,9 | 1742,6 | 1582,1 | 662,3 |
| Compostos não identificados | | 235,3 | 259,2 | 502,8 | 1065,4 |
| Matéria total quantificada | | 8966,7 | 7018,0 | 9048,2 | 12176,2 |
| Massa não quantificada | | 3295,1 | 4523,5 | 3189,0 | 2830,1 |
| Massa total | | 12261,8 | 11541,5 | 12237,2 | 15006,3 |
| Por grupos: | | | | | |
| Ácidos carboxílicos (C<6) | | 157,7 | 326,2 | 337,6 | 99,6 |
| Ácidos gordos (C>6) | | 38,4 | 23,7 | 52,0 | 508,7 |
| Álcoois Alifáticos | | 192,3 | 231,4 | 478,0 | 189,8 |
| Compostos Fenólicos | | 1700,9 | 1154,9 | 1454,7 | 7533,6 |
| Esteróis | | 403,8 | 520,8 | 639,5 | 1367,4 |
| Outros | | 1577,5 | 2759,2 | 4001,6 | 749,3 |

(1) – Nas amostras de madeira EG, ME e EN, a $RT = 34,14 \text{ min.}$ o composto associado a este pico foi identificado como sendo talose (ou derivado).

Anexo E: Perfis de outros compostos

E.1: Produtos de degradação de açúcares

Os açúcares são compostos químicos usados por toda a natureza como fonte de energia ou como elementos estruturais dos seres vivos. As formas mais simples (ou monoméricas) são habitualmente usadas como fontes de energia, prontas a serem usadas. As formas poliméricas podem servir como compostos de armazenamento de energia, como o amido ou como materiais estruturais das plantas, como a celulose usada na constituição das paredes celulares (16, 59).

O processo de cozimento ao sulfito é característico pela quantidade de açúcares que são hidrolisados pelo processo de cozimento (11). No processo de produção de pasta o branqueamento pode provocar aumentar o processo de degradação de celulose e hemiceluloses de desse modo provocar um aumento na quantidade de açúcares degradados (43). Assim podemos tentar explicar a evolução na quantificação de produtos de degradação de açúcares, verificada na Figura E.15, em duas fases: a primeira fase corresponde a remoção de açúcares pelo “processamento químico/ cozimento” e a segunda fase decorre do processo de branqueamento (42).

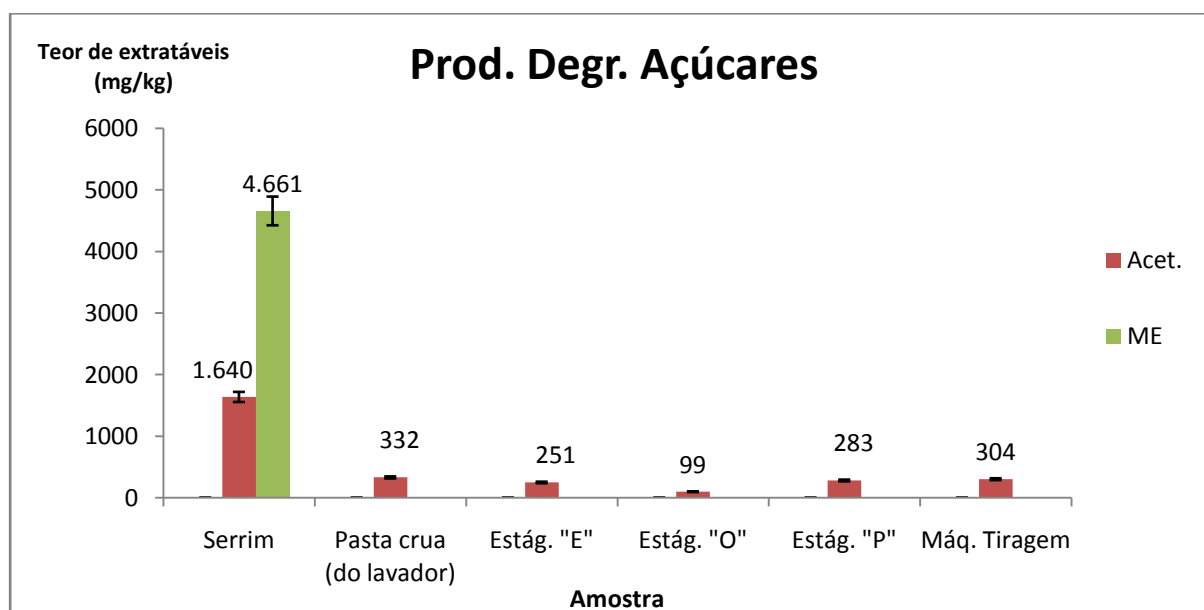


Figura E.15: Evolução de produtos de degradação de açúcares ao longo do processo.

No que diz respeito ao cozimento, caracteriza-se pela influência do processo ao sulfito na degradação de alguns sacarídeos, onde principalmente as hemiceluloses são sensíveis a degradação. Como resultado o licor ao sulfito é rico em vários produtos de degradação de açúcares. No que diz respeito à pasta, a maioria dos compostos derivados de açúcares são removidos da pasta nos processos de lavagem que permitem recuperar reagentes de cozimento. Deste modo justifica-se a redução do teor de açúcares com o cozimento (10, 11).

No que diz respeito ao processo de branqueamento, existem dois factores de elevada relevância: reações de *peeling* e degradação de polissacarídeos. Se por um lado as reações de *peeling* promovem a condensação de sacarídeos, por outro, o branqueamento com oxigénio e peróxido podem provocar a degradação de estruturas terminais de celulose (25). Os resultados obtidos evidenciam a redução do teor de produtos de degradação de açúcares durante os estágios de extracção alcalina e oxigénio. Esta redução pode justificar-se pelo efeito combinado do branqueamento com o processo de lavagem, permitindo a remoção destes compostos. O efeito de *peeling* não pode ser descartado, uma vez que os resultados obtidos não permitem a interpretação deste tipo de reações. No entanto, verificou-se, que o estágio de extracção alcalina apresenta um valor consistente de massa não quantificada (em relação em todas as amostras recolhidas, apresentando um perfil semelhante para extratos obtidos com acetona e com diclorometano) – consultar Anexo E.2 e Tabelas de quantificação e Evolução de compostos). Presume-se que a contribuição desta componente se centre em compostos de elevado peso molecular ou compostos de elevada polaridade para o método de análise realizado

E.2: Massa não quantificada por GC-MS

E.2.1: Perfil no processo

Durante o processo de análise de extratos das várias amostras recolhidas verifica-se que a o teor total de compostos identificados por GC-MS é inferior ao esperado. Este facto deve-se à dificuldade de identificação de compostos com elevado ponto de ebulição (ex: ésteres esterílicos e triglicéridos). A identificação deste tipo de compostos, por GC-MS, necessita de condições de análise mais específicas (27, 60).

No caso dos ésteres esterílicos e triglicéridos, a sua identificação por GC-MS necessita de ser realizada em colunas de cromatografia mais curtas - que a usada neste trabalho - de modo a permitir a identificação de compostos com maior ponto de ebulição (30, 57, 60), ou através de uma análise complementar em que os extratos passam por uma hidrólise alcalina antes da derivação para GC-MS (53, 61). Exemplo deste facto são os resultados de GC obtidos para as amostras de madeira, onde os compostos de maior peso molecular identificados são esteróis e derivados. Por outro lado, é possível identificar ésteres esterílicos e até triglicéridos pelo mesmo princípio, podendo ser necessárias condições ou equipamentos de análise diferentes (36, 45, 60). Ou seja, a análise realizada é desde logo limitada em termos de janela de resultados, ficando aquém dos resultados possíveis para este tipo de trabalhos.

Podemos assumir assim que a massa não quantificada (ou em falta) por GC-MS, deverá corresponder (mesmo que parcialmente) a compostos de elevado peso molecular e ponto de ebulição, como ésteres esterílicos ou triglicéridos. Isto porque neste trabalho só são identificados compostos

lipofílicos de cadeias até 18 e 24 carbonos (álcoois e ácidos gordos respectivamente), enquanto existem referenciados compostos alifáticos de cadeias longas até 28 carbonos (e superiores em alguns casos) – ácido octacosanóico e octacosan-1-ol – associados aos extratos de *Eucalyptus* spp, nomeadamente *E. globulus* (30, 48, 56, 57, 61). Considerando a massa não quantificada como um conjunto (de vários compostos), podemos ter uma ideia do que ocorre ao longo do processo em função do perfil de quantificação, do seu peso relativo e da sua distribuição em função do solvente usado.

Assim, pela Figura E.16, verificamos que a componente não quantificada tem um perfil próprio ao longo do processo, bem como em função do solvente usado na extração. Apesar de não ser possível identificar detalhadamente os compostos em causa, bem como a sua evolução, é possível inferir algumas conclusões em função do perfil apresentado.

Da Figura E.16, verificamos um perfil característico da massa não quantificada por GC-MS. Nas extratos de madeira verificamos uma diferença considerável entre os os extratos de acetona e de diclorometano, onde a massa não quantificada, não só apresenta um valor superior nos extratos de DCM, como o peso relativo também é consideravelmente superior aos valores de acetona. Isto significa, que uma fração considerável destes compostos não quantificados será de natureza lipofílica (como o caso de triglicéridos e ésteres esterílicos), o que vai de encontro ao esperado. Por outro lado, o peso relativo obtido não fornece muita informação no caso da acetona, uma vez que o teor de extrato desta amostra apresentou um valor anormalmente elevado de compostos polifenólicos e por isso tiraram expressão ao peso relativo da componente não quantificada. No caso do diclorometano, o peso relativo permite perceber a distribuição da componente lipofílica e os principais compostos associados. Ou seja, grande parte dos compostos não quantificados, nos extratos de madeira, são compostos maioritariamente lipofílicos e de elevado peso molecular como triglicéridos e ésteres esterílicos.

Os resultados obtidos, a matéria não quantificada, nas amostras de pasta crua (P928) vão de encontro à hipótese apresentada anteriormente, já que ocorre uma diminuição acentuada no valor nominal e do seu peso relativo (que para ambos os solventes se situa em cerca de 10%). Isto porque o cozimento ao sulfito ácido permite a hidrólise de grande parte dos ésteres de ácidos gordos, permitindo a sua quantificação por GC-MS (17).

Em contraciclo, os resultados obtidos para os extratos do estágio “E”, sofrem um aumento considerável, em relação aos resultados do estágio anterior (pasta crua-P928). Estes resultados deverão estar relacionados com a degradação sofrida pelo ácido elágico (referida anteriormente). Recorde-se que a diminuição sofrida pelo ácido elágico durante a extracção alcalina é cerca de 1500 mg/kg (0,15%). O aumento estimado de massa não quantificada é cerca de 945 mg/kg para os extratos de DCM e cerca de 346 mg/kg para os extratos de acetona. Ou seja, mesmo admitindo que uma parte do ácido elágico possa

ser eliminada durante o estágio de extração alcalina, o aumento estimado de massa não quantificada encontra-se dentro dos valores de ácido elágico “degradado”, dando consistência à hipótese de degradação química durante o estágio de extração alcalina. Refira-se que del Río, et al (2000) (36) identificou compostos polifenólicos dentro da componente lipofílica associada aos depósitos de *pitch*, num processo *kraft* com branqueamento TCF. Destes resultados, pode ser legítimo relacionar - a partir do estágio de extração alcalina - o perfil de massa não quantificada com a evolução dos extratos de ácido elágico degradados quimicamente. No entanto, devemos ter em mente que o processo de branqueamento poderá também influenciar esta componente, contribuindo com compostos oxidados (como esteróis e derivados) que após estágios de branqueamento poder-se-ão tornar demasiado polares para identificação por GC-MS, contribuindo desse modo para a massa de compostos não quantificados (30).

No que diz respeito aos estágios “O”, “P” e à amostra da Máquina de Tiragem, a análise da matéria não quantificada é limitada uma vez que os processos de branqueamento não são homogêneos tendo diferentes impactos - consoante o tipo de compostos em causa – impossibilitando uma leitura mais detalhada desta componente. No entanto, poderemos tentar levantar algumas hipóteses, com base em trabalhos publicados, que permitam explicar o perfil verificado. Para uma leitura mais apurada e rigorosa destes resultados é necessária a realização de mais trabalho laboratorial que deverá ser orientado para o estudo de compostos de elevado peso molecular.

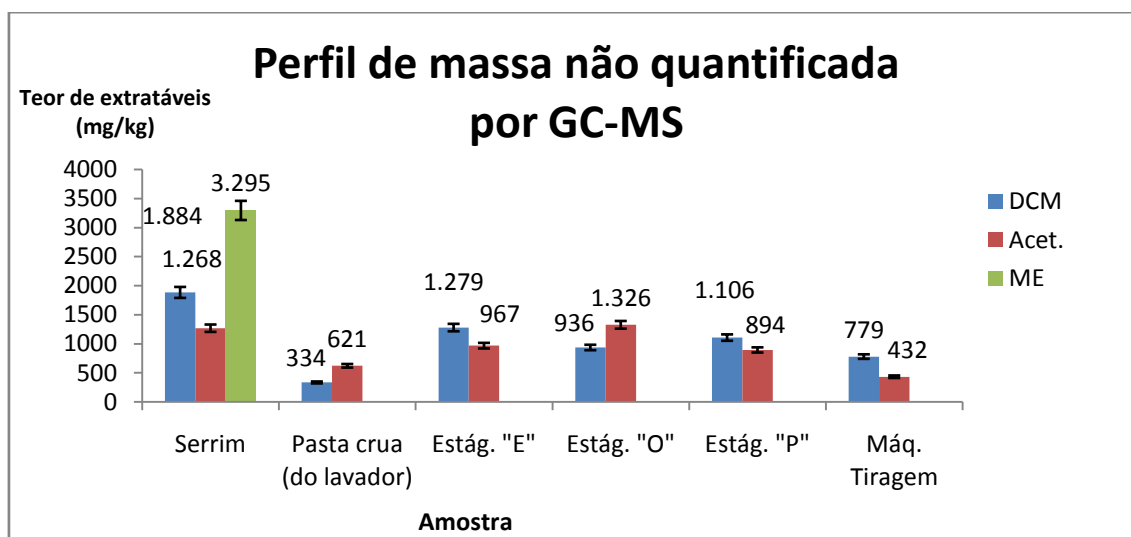


Figura E.16: Perfil de “massa não quantificada” por GC-MS, nas amostras usadas

Neste sentido é possível verificar que o perfil da massa não quantificada é diferente, a partir dos estágios de branqueamento, em função do solvente de extração usado. Enquanto é atingido um máximo absoluto no Estágio “O”, nos extratos de acetona, nos extratos de DCM, nesse mesmo estágio, existe um mínimo relativo entre os estágios de branqueamento. Esta diferença de perfil não pode ser justificada

com os resultados obtidos, uma vez que podem resultar da concertação de vários factores tais como diferentes contribuições de extratáveis, afectados ou não, pelo processo de deslenhificação com oxigénio e peróxido.

No que diz respeito aos estágios finais, é possível sim afirmar que o processo de depuração é mais selectivo na remoção de extratáveis polares do que apolares. Na Figura E.16, é possível verificar que tanto para DCM como Acetona, a massa não quantificada decresce nas últimas duas fases do processo. No entanto, o comportamento do peso relativo de ambos é distinto: é estável nos extratos de DCM mas decresce nos extratos de acetona, visível na Figura E.17. Esta diferença, dado que não ocorre reacção entre as duas últimas fase de recolha de amostras, dever-se-á ao efeito da depuração. Assim, durante a depuração, os compostos polares de elevado peso molecular terão maior tendência a agregarem, favorecendo o processo de eliminação, que compostos apolares, cuja a remoção é linear não variando em termos relativos.

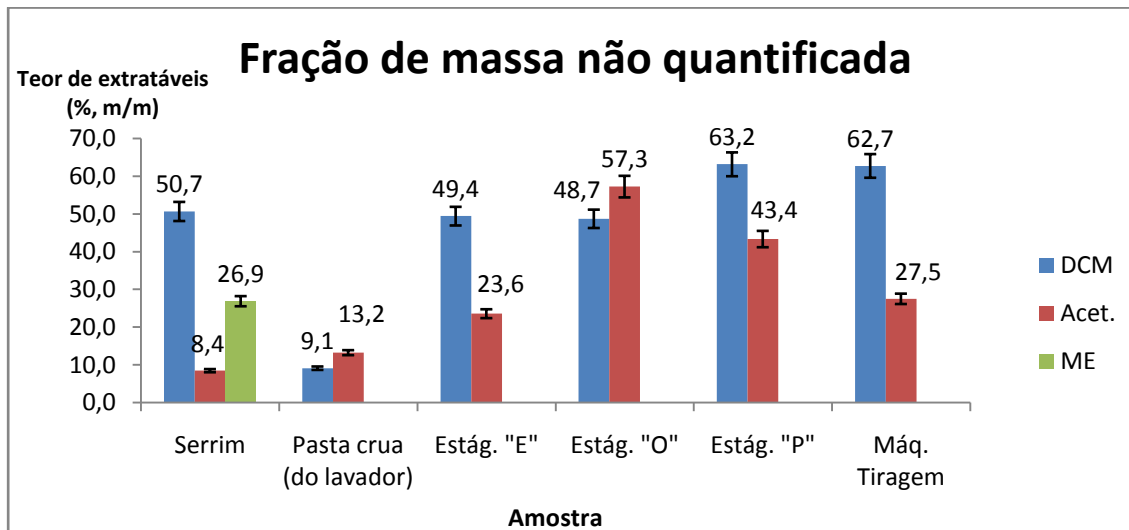


Figura E.17: Evolução da fração de “massa não quantificada” ao longo do processo

E.2.2: Influência do solvente de extração

Como referido anteriormente, a escolha do solvente de extração influencia o teor de extratáveis obtido não só em quantidade, mas também na própria composição e distribuição dos compostos no extrato obtido. Assim, é também pertinente perceber a distribuição do “teor de massa não quantificada estimada” em função do solvente de extração. Para isso, comparou-se os resultados obtidos de GC-MS para as mesmas amostras de pasta solúvel, mas usando três solventes: diclorometano, acetona, e etanol-tolueno (1:2, V/V). Os resultados são apresentados na Figura E.18, na forma de teor de massa não quantificada estimada (mg/kg) e do seu respectivo peso relativo (em percentagem, %) face a massa total de extrato obtido (os resultados em detalhe podem ser consultados no Anexo C: Comparação entre solventes de extração).

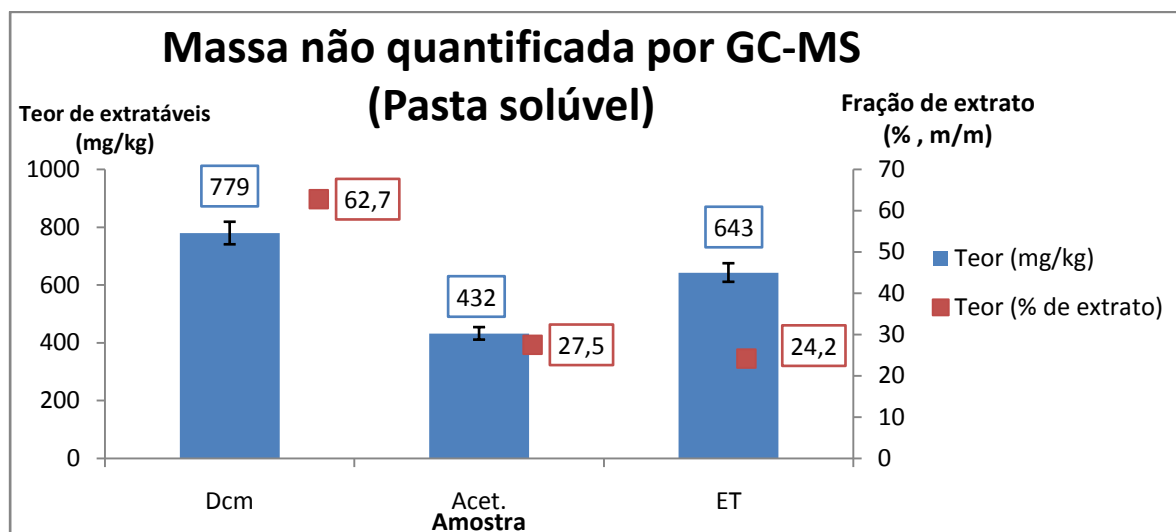


Figura E.18: Massa não quantificada em função do solvente de extração (folha de pasta)

Da Figura E.18, é possível verificar que a complementaridade entre solventes de extração, no que diz a massa de extrato obtida, não se verifica na “massa não quantificada estimada”. No caso, o valor obtido é máximo no extrato de DCM. Dado que o teor de extratáveis obtido por ET é o valor mais próximo do valor real, a discrepância de resultados apresentada deverá ter por base erros experimentais. No entanto, é possível afirmar que os compostos não quantificados por GC-MS, nas amostras de pasta analisada, têm uma natureza tendencialmente lipofílica, apesar de poderem apresentar algumas estruturas polares, justificando deste modo os resultados obtidos por acetona. Assim, será de esperar que os compostos de elevado peso molecular, presentes na pasta final, serão maioritariamente lipofílicos mas com alguma solubilidade em acetona. Em termos de peso relativo, esta componente é mais significativa quando se usa diclorometano, cerca de 60%, tendo um peso médio de cerca de 26% quando se usa acetona e etanol-tolueno. Estes resultados permitem indicar que uma parte significativa, da componente extratável é de elevado peso molecular e de natureza lipofílica. Ao contrário do que poderia ser de esperar, estes compostos não estarão relacionados com os produtos do processo de branqueamento usado, que forma produtos oxidados que - por serem demasiado polares - nem sempre são detectáveis por análise de GC-MS (neste caso, as formas não identificadas são tendencialmente apolares) (30). No entanto, o valor mínimo da “componente não quantificada estimada” é verificado na pasta crua usando DCM e na folha de pasta solúvel usando acetona. Esta leitura dos resultados levanta dúvidas, se esta componente é estável ao longo de todo o processo e qual é o real impacto dos processos de branqueamento. Por tudo isto, deverá ser realizado mais trabalho no sentido de tentar esclarecer estas questões.

Anexo F: Cromatogramas de GC-MS

F.1: Serrim (DCM & Acetona)

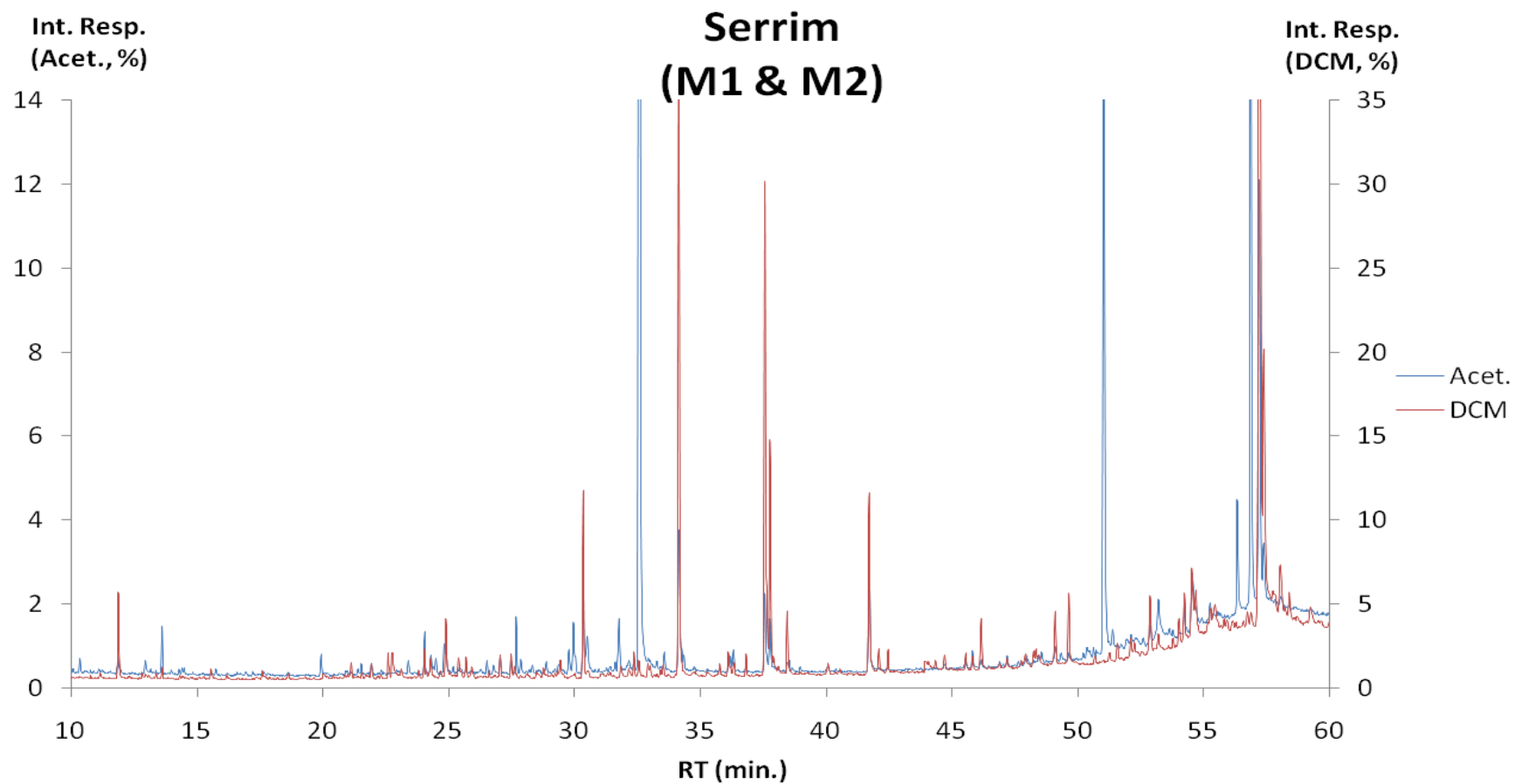


Figura F19: Sobreposição de cromatogramas de DCM e Acet. (M1 e M2)

Anexo G: Evolução de compostos ao longo do processo

G.1: Acetona como solvente de extração

Tabela G.10a: Variação de alguns compostos ao longo do processo (Acet.).

| Principais compostos | RT (min) | Variação entre Estágios | | | | | | | | | |
|--|-------------|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|
| | | ME->L2 | | L2->E2 | | E2->O2 | | O2->P2 | | P2->S2 | |
| | | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % |
| Ácido 2-hidroxiopropanóico | 5,65 | -193,6 | -77,6 | 74,9 | 133,6 | -30,0 | -53,5 | 32,8 | 58,6 | 28,3 | 50,5 |
| Glicerol | 13,63 | -116,2 | -44,1 | -73,6 | -49,9 | -26,9 | -18,3 | -1,4 | -0,9 | 26,3 | 17,8 |
| Decanol | 22,2 | 0,0 | - | 0,0 | - | 1,5 | - | 1,2 | - | 1,9 | - |
| Ácido dodecanóico | 24,3 | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - | 4,9 | - | -4,9 | - |
| Tetradecanol | 27,54 | 0,0 | - | 0,0 | - | 2,4 | - | 0,4 | - | 4,1 | - |
| Ácido tetradecanóico | 29,43 | 11,6 | - | 24,2 | 208,1 | -25,9 | -223,0 | -3,3 | -28,7 | 0,2 | 1,9 |
| Ácido pentadecanóico | 31,83 | -22,6 | -100,0 | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - |
| Hexadecanol | 32,35 | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - | 6,9 | - | -0,6 | - |
| Ácido gálico | 32,56 | -65,9 | -86,1 | 5,0 | 47,0 | -11,5 | -107,9 | 0,7 | 6,2 | 48,5 | 457,1 |
| Ácido hexadecanóico | 34,14 | -2499,9 | -100,0 | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - |
| Ácido 9z-octadecenóico | 34,91 | 0,0 | - | 24,1 | - | -24,1 | - | 0,0 | - | 0,0 | - |
| Octadecanol | 36,11 | -99,0 | -88,5 | 2,8 | 21,8 | -11,4 | -89,2 | -0,3 | -2,4 | 57,1 | 445,6 |
| Ácido heptadecanóico | 36,31 | 6,0 | - | -1,2 | -20,8 | -2,7 | -45,2 | 1,3 | 22,5 | 4,5 | 75,7 |
| Octadecanol | 36,8 | 10,5 | - | 3,1 | 29,7 | -10,1 | -96,5 | 0,8 | 7,6 | 25,9 | 246,9 |
| Ácido 9,12-octadecadienóico | 37,55 | -35,5 | -100,0 | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - |
| Ácido 9-octadecenóico | 37,76 | 7,3 | 17,6 | -17,5 | -36,1 | -24,3 | -50,1 | -1,5 | -3,0 | 2,7 | 5,5 |
| Ácido octadecanóico | 38,43 | 10,4 | - | 62,5 | 601,7 | -66,1 | -635,7 | 1,0 | 10,1 | 2,6 | 24,6 |
| Ácido 9,12-octadecadienóico (ZZ) | 39,47 | 7,9 | - | -7,9 | -100,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido eicosanóico | 42,44 | 7,1 | - | 6,7 | 94,2 | -9,1 | -129,0 | 3,9 | 54,5 | -2,8 | -40,2 |
| Aromático condensado não identificado | 44,7 | 4,7 | - | 40,6 | 865,1 | -39,7 | -846,2 | 3,0 | 62,9 | -1,2 | -26,0 |
| Éster 2,3-dihidroxiopropil-hexadecanóico | 45,56 | -5,8 | -43,7 | 3,8 | 50,5 | -9,9 | -133,8 | 0,9 | 12,5 | -2,2 | -29,2 |
| Ácido docosanóico | 46,16 | 15,5 | - | 61,2 | 394,8 | -63,8 | -411,5 | 3,8 | 24,3 | -6,6 | -42,3 |
| Ácido tricosanóico | 48,23 | 0,0 | - | 32,2 | - | -29,4 | - | 0,9 | - | -0,8 | - |
| Ácido tetracosanóico | 49,65 | 28,5 | - | 31,0 | 109,0 | -35,4 | -124,3 | -0,8 | -2,9 | -11,7 | -41,3 |

Tabela G.10b: Continuação da Tabela G.10a

| Principais compostos | RT (min) | Variação entre Estágios | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-------------|-------------------------|--------|---------|--------|---------|---------|--------|-------|--------|-------|
| | | ME->L2 | | L2->E2 | | E2->O2 | | O2->P2 | | P2->S2 | |
| | | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % |
| Catequina | 51,01 | -158,3 | -100,0 | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - |
| Stigmasterol | 52,5 | 0,0 | - | 52,6 | - | -45,6 | - | 18,9 | - | -13,8 | - |
| Lanostanol | 52,86 | 38,5 | - | 74,0 | 192,2 | -75,3 | -195,5 | 3,0 | 7,8 | -21,3 | -55,4 |
| α-tocoferol | 54,17 | -66,5 | -100,0 | 23,4 | - | -19,2 | - | -4,3 | - | 0,0 | - |
| Ácido elágico | 56,86 | 1072,2 | 158,8 | -1544,9 | -88,4 | -202,6 | -11,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| β-sitosterol | 57,2 | 535,8 | 100,7 | -558,7 | -52,3 | -205,6 | -19,3 | -209,6 | -19,6 | -37,0 | -3,5 |
| Sitostanol | 57,34 | 151,3 | 148,5 | -114,2 | -45,1 | -17,3 | -6,9 | -41,2 | -16,3 | -39,4 | -15,6 |
| Colestanona | 58,15 | 16,9 | - | 44,0 | 259,9 | -60,9 | -359,9 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Deriv. pregn-4-eno-3,20-diona | 63,38 | 3,8 | - | -3,8 | -100,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Prod. de degradação de açúcares | | -2947,1 | -89,9 | -81,7 | -24,6 | -152,1 | -45,8 | 184,2 | 55,4 | 20,9 | 6,3 |
| Compostos não identificados | | -3278,3 | -99,3 | 626,4 | 2820,3 | -604,3 | -2720,8 | -5,9 | -26,5 | -2,6 | -11,6 |
| Massa total quantificada | | -10389,6 | -71,8 | -935,2 | -23,0 | -2148,7 | -52,7 | 178,1 | 4,4 | -27,8 | -0,7 |
| Massa não quantificada | | -9439,5 | -93,8 | 346,3 | 55,8 | 358,7 | 57,8 | -432,1 | -69,6 | -461,3 | -74,3 |
| Massa total | | -19829,1 | -80,9 | -588,8 | -12,8 | -1789,9 | -38,3 | -254,0 | -4,3 | -489,1 | -10,6 |
| Por grupos: | | | | | | | | | | | |
| Ácidos carboxílicos(C<6) | | -208,2 | -75,0 | 84,7 | 121,9 | -39,8 | -57,2 | 46,6 | 67,0 | 11,3 | 16,2 |
| Ácidos gordos (C>6) | | 194,1 | 252,9 | 458,6 | 169,3 | -581,8 | -214,8 | 70,6 | 26,1 | -26,4 | -9,8 |
| Álcoois alifáticos | | -344,2 | -89,5 | 11,7 | 29,0 | -25,4 | -63,1 | 9,7 | 24,1 | 123,6 | 306,7 |
| Comp. polifenólicos | | -1654,3 | -48,6 | -1541,2 | -88,2 | -205,1 | -11,7 | 0,5 | 0,0 | 7,6 | 0,4 |
| Esteróis | | 631,0 | 78,1 | -460,6 | -32,0 | -473,4 | -32,9 | -132,6 | -9,2 | -183,8 | -12,8 |
| Outros | | -3002,9 | -95,2 | -33,0 | -21,7 | -66,6 | -43,8 | 5,0 | 3,3 | 21,6 | 14,2 |

Nota: o valor percentual de variação, no caso dos valores de pasta, é em referência ao teor de extratáveis na pasta crua (L2).

G.2: Diclorometano como solvente de extração

Tabela G.11a: Variação de alguns compostos ao longo do processo (DCM)

| Principais compostos | RT (min.) | Variação entre Estágios | | | | | | | | | |
|---|--------------|-------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| | | M1->L1 | | L1->E1 | | E1->O1 | | O1->P1 | | P1->S1 | |
| | | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % |
| Dietileno Glicol | 11,91 | -32,8 | -73,3 | -9,0 | -75,5 | -0,3 | -2,3 | -1,3 | -10,6 | -0,9 | -7,8 |
| Glicerol | 13,63 | 3,2 | 57,1 | -4,8 | -55,5 | -3,0 | -34,9 | 1,1 | 12,5 | -1,2 | -14,3 |
| Decanol | 22,20 | 0,6 | - | 0,3 | 51,8 | -0,4 | -65,3 | 0,0 | -4,7 | -0,2 | -33,2 |
| Ácido dodecanóico | 24,30 | 3,9 | - | -1,1 | -28,8 | -0,1 | -2,9 | -1,0 | -25,9 | -0,6 | -16,1 |
| Tetradecanol | 27,54 | 1,7 | - | -0,2 | -13,7 | -0,2 | -9,5 | -0,4 | -22,1 | 3,5 | 207,3 |
| Ácido tetradecanóico | 29,43 | -1,8 | -14,4 | -2,7 | -24,5 | -0,6 | -5,8 | -2,7 | -24,3 | -1,8 | -16,4 |
| Ácido siríngico | 30,36 | -84,7 | -98,4 | -1,4 | -100,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido pentadecanóico | 31,83 | -2,7 | -30,4 | -0,8 | -13,0 | -0,9 | -14,6 | 0,3 | 4,4 | -2,4 | -38,2 |
| Hexadecanol | 32,35 | 24,5 | 186,7 | -16,6 | -44,1 | -15,0 | -39,9 | 0,6 | 1,7 | 41,5 | 110,4 |
| Ácido gálico | 32,56 | -9,9 | -100,0 | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - |
| Ácido hexadecenóico | 33,40 | -19,8 | -78,7 | 0,3 | 6,2 | -2,5 | -46,3 | -1,9 | -34,6 | -0,7 | -12,4 |
| Ácido hexadecanóico | 34,14 | -13,1 | -3,9 | -147,4 | -45,0 | -85,1 | -26,0 | 6,8 | 2,1 | -38,3 | -11,7 |
| Octadecanol | 36,11 | 32,1 | 221,5 | -20,1 | -43,1 | -20,3 | -43,5 | -0,6 | -1,3 | 48,2 | 103,6 |
| Ácido heptadecanóico | 36,31 | 2,1 | 21,8 | -1,3 | -11,0 | -7,5 | -63,4 | 0,6 | 4,7 | 3,0 | 25,2 |
| Octadecanol | 36,80 | 25,5 | 222,6 | -12,2 | -32,9 | -18,9 | -51,1 | -0,7 | -1,9 | 28,2 | 76,3 |
| Ácido (Z,Z) 9,12-octadecadienóico | 37,55 | -300,9 | -98,0 | -6,0 | -100,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido 11 -cis-octadecenóico | 37,76 | -106,4 | -59,0 | -55,8 | -75,5 | -7,7 | -10,5 | -6,5 | -8,8 | -0,2 | -0,3 |
| Ácido octadecanóico | 38,43 | -0,1 | -0,3 | -21,1 | -58,2 | -5,2 | -14,3 | 0,5 | 1,3 | -0,8 | -2,2 |
| Ácido nonadecanóico | 40,49 | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - | 2,7 | - | -2,7 | - |
| Heptadecanol | 42,82 | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - | 2,1 | - | -1,3 | - |
| Ergosta-8,14-dien-3-ol | 44,31 | 10,9 | - | -8,2 | -75,0 | 0,5 | 4,6 | 1,6 | 15,0 | -2,7 | -25,2 |
| Éster 2,3-dihidroxipropil-hexadecanóico | 45,56 | 9,6 | - | -7,1 | -74,1 | -1,0 | -10,1 | 1,0 | 10,4 | -2,5 | -26,2 |
| Ácido docosanóico | 46,16 | 22,5 | 68,3 | -37,3 | -67,1 | -3,1 | -5,6 | 2,5 | 4,6 | -6,9 | -12,4 |
| Ciclolanostan-3,7-diol | 47,95 | -2,6 | -14,2 | -6,8 | -43,7 | -1,4 | -9,2 | 2,0 | 12,6 | -3,6 | -22,9 |
| Esqualeno | 49,09 | -18,8 | -52,8 | -9,8 | -58,2 | -7,0 | -41,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido tetracosanóico | 49,65 | 32,0 | 63,9 | -50,4 | -61,5 | -6,6 | -8,1 | 0,9 | 1,1 | -10,1 | -12,3 |

Tabela G.11b: Continuação da Tabela G.11a

| Principais compostos | RT (min.) | Variação entre Estágios | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------|-------------------------|-------|---------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|
| | | M1->L1 | | L1->E1 | | E1->O1 | | O1->P1 | | P1->S1 | |
| | | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % |
| Catequina | 51,01 | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - |
| Stigmasterol | 52,50 | 19,0 | - | -7,9 | -41,5 | 0,6 | 3,1 | -1,8 | -9,4 | -3,5 | -18,3 |
| Lanosterol | 52,86 | 57,2 | 144,4 | -45,8 | -47,3 | -2,9 | -3,0 | -10,9 | -11,2 | -23,0 | -23,7 |
| α -Tocoferol | 54,17 | -37,9 | -63,9 | -3,7 | -17,1 | -2,3 | -10,8 | -11,9 | -55,6 | -1,4 | -6,4 |
| Ácido carotenóico | 55,91 | 39,5 | - | -16,5 | -41,8 | -6,9 | -17,6 | -9,3 | -23,4 | -6,8 | -17,2 |
| Ácido elágico | 56,86 | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - |
| β -sitosterol | 57,20 | 28,4 | 2,4 | -754,3 | -61,9 | -139,8 | -11,5 | -241,3 | -19,8 | -49,4 | -4,1 |
| Sitostanol | 57,34 | 141,7 | 69,0 | -241,0 | -69,4 | 9,4 | 2,7 | -41,8 | -12,1 | -41,8 | -12,1 |
| Colestanona | 58,15 | 53,0 | 127,2 | -67,4 | -71,2 | -5,1 | -5,4 | -22,2 | -23,5 | 0,0 | 0,0 |
| Prod. de degradação de açúcares | | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - | 0,0 | - |
| Compostos não identificados | | -322,2 | -60,5 | -165,8 | -78,7 | 10,8 | 5,1 | -42,5 | -20,2 | -0,6 | -0,3 |
| Massa total quantificada | | -335,3 | -9,1 | -2025,2 | -60,8 | -323,4 | -9,7 | -340,0 | -10,2 | -182,2 | -5,5 |
| Massa não quantificada | | -3434,0 | -91,1 | 944,7 | 283,0 | -342,9 | -102,7 | 170,5 | 51,1 | -327,0 | -97,9 |
| Massa total | | -3769,3 | -50,7 | -1080,5 | -29,5 | -666,3 | -18,2 | -169,5 | -4,6 | -509,2 | -13,9 |
| Por grupos: | | | | | | | | | | | |
| Ácidos carboxílicos(C<6) | | -7,8 | -27,9 | -5,7 | -28,5 | -5,1 | -25,4 | -1,8 | -8,9 | -4,9 | -24,5 |
| Ácidos gordos (C>6) | | -280,9 | -26,7 | -447,7 | -58,1 | -126,1 | -16,4 | 1,6 | 0,2 | -72,1 | -9,4 |
| Álcoois alifáticos | | 54,9 | 65,5 | -61,1 | -44,1 | -53,0 | -38,2 | -2,2 | -1,6 | 120,4 | 86,8 |
| Compostos Fenólicos | | -96,7 | -80,6 | -20,7 | -89,0 | 7,0 | 30,1 | -2,2 | -9,5 | -1,7 | -7,4 |
| Esteróis | | 335,8 | 18,8 | -1298,3 | -61,0 | -147,2 | -6,9 | -293,1 | -13,8 | -220,5 | -10,4 |
| Outros | | -18,5 | -29,7 | -26,0 | -59,2 | -9,7 | -22,2 | 0,1 | 0,2 | -2,8 | -6,3 |

Nota: o valor percentual de variação, no caso dos valores de pasta, é em referência ao teor de extratáveis na pasta crua (L1).

Anexo H: Análise de antiespumas

H.1: Método de cálculo

Na quantificação por GC, determinou-se a concentração dos compostos identificado, C_i 's, relacionando a área de cada composto (resultantes da integração do cromatograma) com a área do padrão interno (área do analito de concentração desconhecida – A_{C_i} , sobre a área do padrão interno – A_{P_i} (de concentração definida, $[PI]$) multiplicado pelo factor de resposta do equipamento ($FR \cong 1$):

$$[C]_i \left(\frac{mg}{mL} \right) = \frac{A_{C_i}}{A_{P_i}} \times [PI] (mg/mL) \times FR \quad (4)$$

Considerando que volume da solução de derivação é 1 mL, obtemos a massa de analito na solução:

$$[C]_i (mg/mL) \times 1 (mL) = m_{C_i} (mg) \quad (5)$$

Tendo a massa do extrato usada na derivação do extrato (m_{ED}), podemos estimar a massa total de analito na amostra total (m_{TE}). Desta forma, e atendendo ao volume de amostra usada (V_{usado}) para obter a massa de amostra de extrato e o factor de diluição (FD) podemos estimar o teor de analito (C) na amostra inicial de antiespuma ($[C]_{AE}$) em unidades de massa por volume de amostra não diluída (mg/mL).

$$[C]_{AE} (mg/mL) = \frac{m_{C_i} (mg)}{m_{ED} (mg)} \times \frac{m_{TE} (mg)}{V_{usado} (mL)} \times FD \quad (6)$$

Assim é possível estimar o teor de cada analito na amostra. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela H.12. Os cromatogramas são apresentados nas Figuras H.20 e H.21.

H.2: Resultados de quantificação

Tabela H.12: Principais compostos identificados nas amostras de antiespumantes.

| Principais compostos | RT (min.) | mg/mL | |
|-----------------------------|-----------|-------|-------|
| | | AE1 | AE2 |
| Etanodiol | 3,54 | 1,09 | 0,00 |
| Ácido Propanóico | 5,42 | 0,70 | 0,00 |
| Não identificado | 10,71 | 0,00 | 0,48 |
| Triglicerol | 12,77 | 1,23 | 0,09 |
| Deriv. Furanona | 15,98 | 0,43 | 0,23 |
| Deriv. Ácido Butanóico | 24,55 | 0,34 | 0,00 |
| Deriv. Ácido Pentanóico | 24,96 | 0,10 | 0,00 |
| Deriv. Ácido pentanóico | 25,43 | 0,23 | 0,59 |
| Deriv. Ácido pentanóico | 25,61 | 10,54 | 5,62 |
| Tetradecan-1-ol | 27,31 | 0,26 | 0,00 |
| Deriv. Ac. Pentanóico | 30,81 | 0,81 | 0,00 |
| Deriv. Ac. Pentanóico | 31,09 | 0,37 | 0,00 |
| Hexadecan-1-ol | 32,08 | 3,30 | 1,57 |
| Ácido Gálico | 32,26 | 0,33 | 0,00 |
| Ácido Hexadecanóico | 33,87 | 2,26 | 0,89 |
| Octadec-9Z-enol | 35,81 | 4,62 | 2,05 |
| Octadecan-1-ol | 36,51 | 2,67 | 18,18 |
| Ácido 9,12-Octadecadienóico | 37,28 | 0,79 | 0,00 |
| Ácido 9z-Octadecenóico | 37,48 | 0,82 | 0,00 |
| Ácido octadecanóico | 38,21 | 0,23 | 0,91 |
| Éster propil-hexadecanóico | 41,96 | 0,00 | 4,89 |
| Deriv. Fenil-Decanona | 42,51 | 1,16 | 0,00 |
| Éster propil-hexadecanóico | 45,26 | 1,29 | 4,89 |
| Não identificado | 45,99 | 0,20 | 0,00 |
| Não identificado | 46,78 | 0,00 | 1,43 |
| Éster propil-octadecanóico | 48,7 | 0,57 | 0,00 |
| Não identificado | 48,81 | 0,24 | 0,00 |
| Não identificado | 49,36 | 0,41 | 0,00 |
| Não identificado | 51,19 | 0,66 | 0,73 |
| Não identificado | 55,19 | 0,00 | 0,77 |
| β -sitosterol | 56,86 | 1,44 | 2,23 |
| | | | |
| Ácidos carboxílicos (C<6) | | 13,09 | 6,21 |
| Ácidos gordos (C>6) | | 5,96 | 11,59 |
| Álcoois Alifáticos | | 10,85 | 21,80 |
| Compostos Fenólicos | | 0,33 | 0,00 |
| Esteróis | | 1,44 | 2,23 |
| Outros | | 5,42 | 3,72 |

H.3: Cromatograma AE1-Advantage

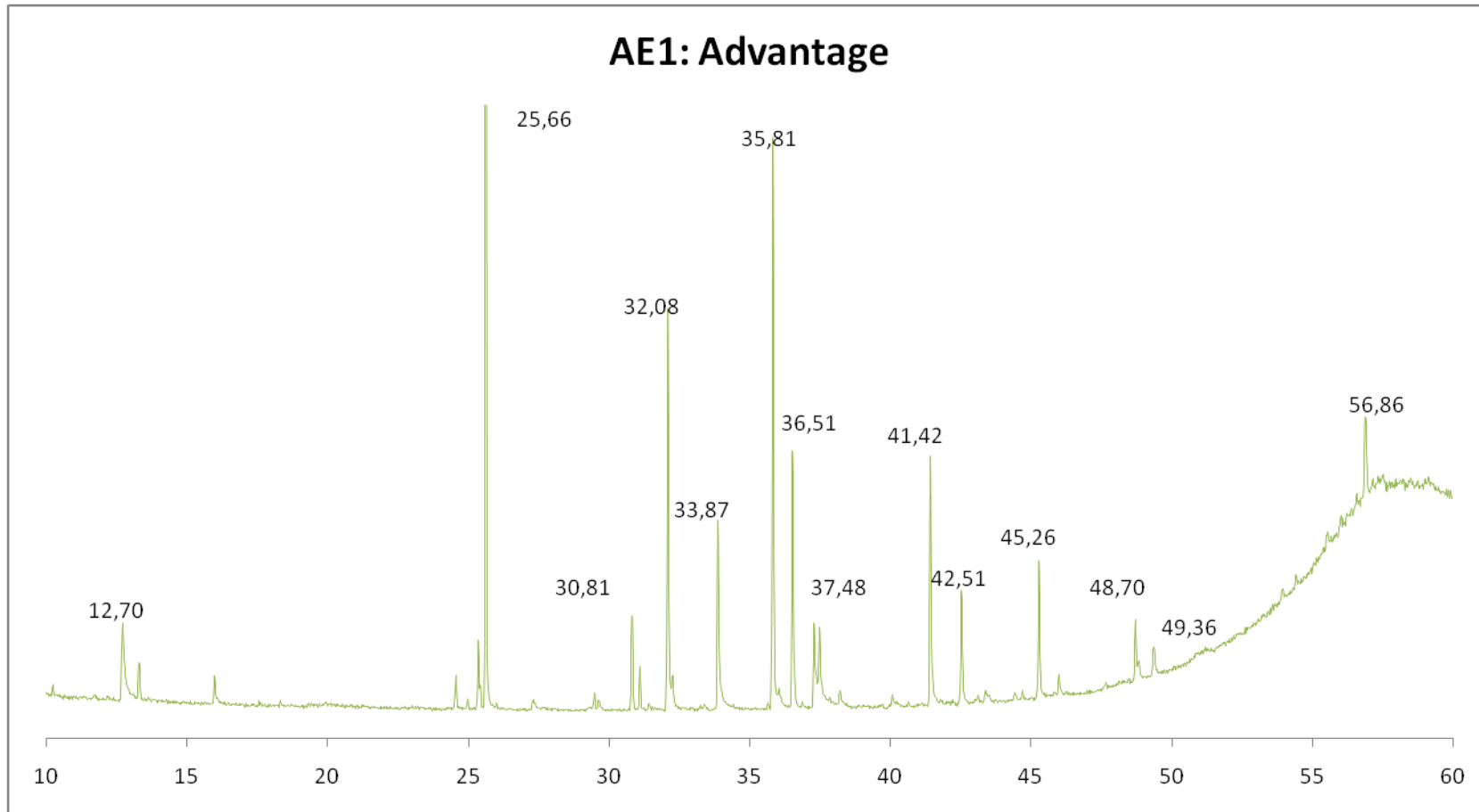


Figura H.20: Cromatograma do extrato de antiespuma AE1 (Advantage VE 3702E Sollenis)

H.4: Cromatograma AE2-Buckman

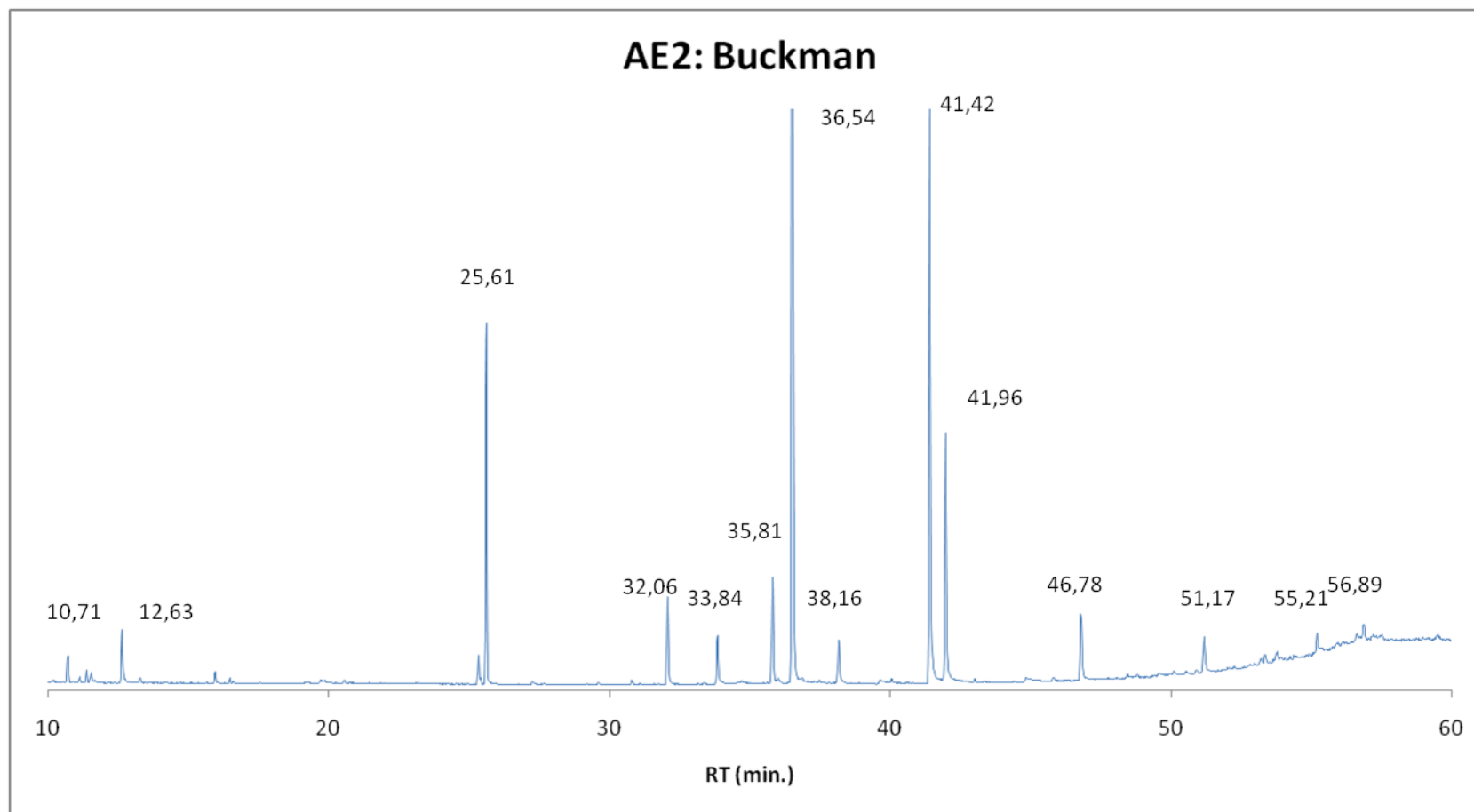


Figura H.21: Cromatograma do extrato de antiespuma AE2 (Buckman)

