

A UTILIZAÇÃO DE PERÁCIDOS NA DESLIGNIFICAÇÃO E NO BRANQUEAMENTO DE POLPAS CELULÓSICAS

Lilian Borges Brasileiro*

Colégio Técnico, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte - MG

Jorge Luiz Colodette

Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Campus Universitário, 36571-000 Viçosa - MG

Dorila Piló-Veloso

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte - MG

Recebido em 18/8/00; aceito em 4/4/01

THE USE OF PERACIDS IN DELIGNIFICATION AND CELLULOSE PULP BLEACHING. Peracids are strong oxidant species and their use is being largely studied in the delignification and cellulose pulp bleaching. Some of them has already an industrial application, specially in non-conventional bleaching sequences like ECF (*Elemental chlorine free*) and TCF (*Totally chlorine free*). This review presents the main aspects of the structure, properties, preparation and reaction of peracids (peracetic acid, peroxymonosulfuric acid and their mixture) with lignin, specially for peracetic acid. Information about bleaching and delignification of wood pulps with peracids and the factors affecting its efficiency are also presented.

Keywords: peracids; pulp bleaching; delignification.

INTRODUÇÃO

A produção de polpa celulósica a partir da madeira envolve uma série de processos, cujo objetivo principal é o isolamento das fibras. No Brasil, o processo de produção de polpa química mais difundido é o processo kraft, que envolve o cozimento da madeira com uma solução contendo hidróxido e sulfeto de sódio, em temperaturas em torno de 160°C. Durante esse processo é possível remover grande parte da lignina presente na madeira (Figura 1¹⁻³). Entretanto, a polpa resultante apresenta uma coloração escura, tornando necessária a realização de branqueamentos a fim de atingir níveis de alvura aceitáveis para as diversas aplicações da celulose.

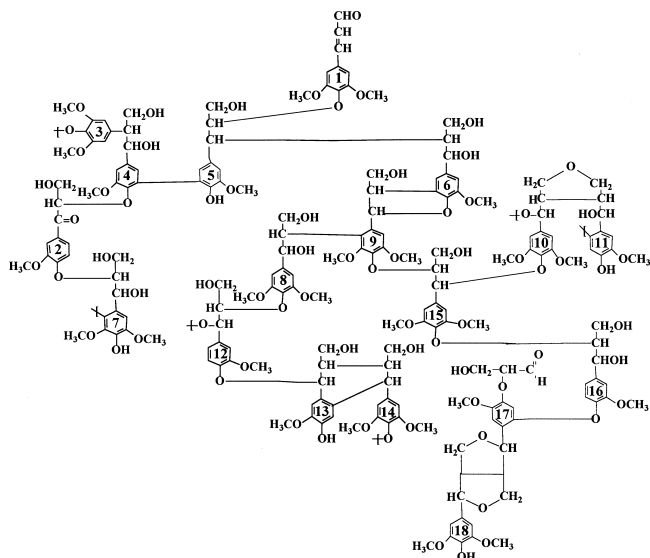


Figura 1. Estrutura proposta para a macromolécula de lignina de *Eucalyptus grandis*¹⁻³.

Os processos convencionais de branqueamento de polpas celulósicas envolvem a utilização de reagentes químicos à base de cloro (cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio), geralmente em uma série de etapas, dependendo do grau de alvura desejado. Esses processos apresentam o grande inconveniente da formação de compostos organoclorados, especialmente dioxinas e furanos, de toxidez elevada⁴⁻⁶. O grande volume de água utilizado nos processos de branqueamento e o descarte dessas águas residuárias contendo organoclorados constituem um dos mais sérios problemas ambientais do setor de celulose e papel.

Legislações ambientais mais severas e demandas crescentes do mercado por polpas branqueadas sem compostos à base de cloro têm levado à busca de processos alternativos de branqueamento. Por isso, novos reagentes têm sido estudados e o uso de cloro drasticamente reduzido. Sequências de branqueamento totalmente livres de cloro molecular (*Elemental Chlorine-Free*, ECF) estão sendo desenvolvidas e utilizadas amplamente na indústria de polpa. Sequências totalmente livres de cloro (*Totally Chlorine-Free*, TCF) também têm sido desenvolvidas, mas ainda encontram aplicação limitada.

A obtenção de alvuras elevadas e bons índices de deslignificação requerem a utilização de fortes agentes oxidantes. Em função disto, vários reagentes como oxigênio, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro e ozônio têm sido empregados. Mais recentemente, devido ao seu elevado poder oxidante^{7,8}, os perácidos passaram a ser considerados como potenciais substitutos para os reagentes clorados empregados para o branqueamento de polpas em sequências ECF e como reagentes complementares em sequências de branqueamento TCF. Além disso, as polpas branqueadas com este tipo de reagente têm apresentado bons resultados em termos de resistência, indicando baixos índices de degradação da celulose^{9,10}.

O potencial oxidante dos perácidos é bastante elevado e, considerando-se que a remoção de lignina envolve processos oxidativos, parece razoável investigá-los com este fim. A Tabela 1 mostra os potenciais de redução de alguns oxidantes usados para a deslignificação e branqueamento de polpas. Verifica-se que o ácido permonossulfúrico, H₂SO₅ (ou, mais propriamente, o ânion permonossulfato, HSO₅⁻) é um oxidante mais forte que o ácido peracético. O potencial de redução do

*e-mail: lilian@coltec.ufmg.br

ácido permonossulfúrico é superior ao do cloro e dióxido de cloro, que são eficientes agentes deslignificantes.

Tabela 1. Potenciais de redução de alguns oxidantes⁷.

Semi-reação	e_0 , V
$O_3 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$	1,78
$HClO_2 + 3 H^+ + 4 e^- \rightarrow Cl^- + 2 H_2O$	1,56
$HOCl + H^+ + 2 e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1,49
$HSO_5^- + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow HSO_4^- + H_2O$	1,44
$Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$	1,36
$ClO_2 + H^+ + e^- \rightarrow HClO_2$	1,15
$CH_3CO_3H + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow CH_3CO_2H + H_2O$	1,06
$ClO^- + H_2O + 2 e^- \rightarrow Cl^- + 2 OH^-$	0,90
$HOO^- + H_2O + 2 e^- \rightarrow 3 OH^-$	0,87
$ClO_2^- + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow Cl^- + 4 OH^-$	0,78
$O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$	0,40

Muito antes, porém, de serem empregados como reagentes de deslignificação e branqueamento de polpas celulósicas, o potencial oxidante dos perácidos já era aproveitado comercialmente na síntese de epóxidos, glicerol e resinas epóxi, como desinfetantes, fungicidas e em lavanderias^{7,11-13}.

Um dos perácidos mais estudados é o ácido peracético (Pa) que, desde o final da década de 40, vem sendo investigado como reagente de branqueamento e deslignificação para polpas químicas¹⁴⁻²¹. Recentemente, foi relatado que algumas fábricas de celulose já utilizam Pa permanentemente ou durante a produção de polpas TCF^{22,23} e que este perácido vem sendo produzido na Finlândia e na Suécia em escala industrial^{13,24}.

Em solução, os perácidos são mais voláteis e menos ácidos do que os ácidos carboxílicos correspondentes. O pKa do ácido peracético é 8,2, enquanto o pKa do ácido acético é 4,76. Essa diferença deve-se, principalmente, à tendência de Pa em formar uma ligação de hidrogênio intramolecular (Figura 2). Além disso, há uma redução do efeito indutivo do grupo acila sobre o próton devido à introdução de um segundo átomo de oxigênio²⁵.

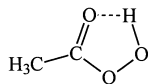


Figura 2. Estrutura provável para o ácido peracético.

O ácido permonossulfúrico (Px), ou ácido de Caro, foi descoberto no século XIX pelo químico alemão Heirich Caro. A estrutura de Px, geralmente aceita, é mostrada na Figura 3. Esse perácido é altamente reativo e oxida com facilidade compostos orgânicos e inorgânicos. A acidez de Px é bastante elevada (equação 1), contudo o ânion permonossulfato (ou caroato), HSO_5^- , é notavelmente menos ácido (equação 2²⁶) do que o ânion bissulfato, HSO_4^- . Assim, na faixa de pH de 1 a 8, em que são geralmente realizadas as reações de branqueamento e deslignificação de polpas celulósicas, a principal espécie presente nas soluções de Px é o ânion HSO_5^- .

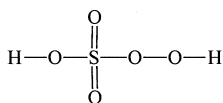
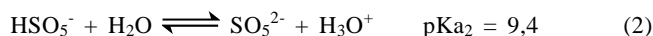
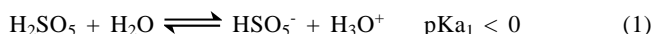


Figura 3. Estrutura provável para o ácido permonossulfúrico.



Durante o branqueamento, os perácidos são consumidos em reações de oxidação da lignina e em decomposições espontâneas e catalisadas por metais de transição²⁷⁻³². A decomposição espontânea de Pa envolve a formação de oxigênio, de acordo com o mecanismo proposto por Koubek e colaboradores³³, mostrado na Figura 4. Reações entre Pa e peróxido de hidrogênio também já foram descritas^{26,34,35}. Essas reações podem ser catalisadas por íons de metais de transição^{31,36} e os radicais hidroxila formados durante a decomposição catalisada de peróxido de hidrogênio podem, igualmente, reagir com Pa³⁷.

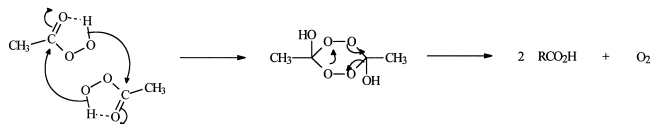


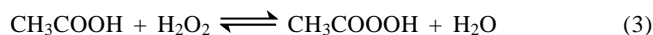
Figura 4. Decomposição espontânea de Pa³³.

PREPARAÇÃO DOS PERÁCIDOS

Vários métodos podem ser utilizados na preparação de perácidos. Dentre os mais empregados pode-se citar a oxidação de ácidos por peróxido de hidrogênio e a reação de acetaldeído com oxigênio. Reações entre anidridos de ácidos carboxílicos e peróxido de hidrogênio também podem ser usadas, dando origem a soluções livres de água e com maiores concentrações de perácidos. Geralmente, ácido sulfúrico é usado como catalisador da reação, favorecendo a formação do perácido³⁸. A utilização de enzimas (lipases) como catalisadores também já foi descrita para a geração de ácidos peroxicarboxílicos *in situ* usados em reações de epoxidação³⁹, já que em meio ácido pode ocorrer a abertura do anel do epóxido.

Para o branqueamento de polpas, os perácidos são geralmente preparados pela mistura de peróxido de hidrogênio (soluções de 50 a 70%) e o ácido correspondente. Os perácidos são, em geral, preparados nas próprias fábricas de celulose pois sua elevada reatividade torna difícil o transporte e o armazenamento na forma concentrada.

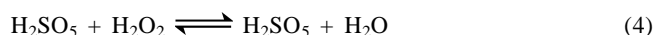
O ácido peracético pode ser preparado pela oxidação do ácido acético por peróxido de hidrogênio. Esta reação é um equilíbrio, em que estão presentes ácido acético, peróxido de hidrogênio, ácido peracético e água (equação 3). A percentagem de conversão de ácido acético e peróxido de hidrogênio em Pa é dependente da proporção molar relativa entre os reagentes e das suas concentrações^{8,40,41}. Segundo Amini⁴², uma conversão de 70% pode ser obtida usando-se 3,5 mol de ácido acético, 1 mol de peróxido de hidrogênio 50% e 0,03 mol de ácido sulfúrico concentrado. Para esta mesma proporção molar e utilizando reagentes com as mesmas concentrações, conversões de cerca de 73% também já foram observadas¹⁰.



Baixos índices de conversão contribuem para aumentar os custos do processo, uma vez que o peróxido de hidrogênio e o ácido acético residuais não são usados para o branqueamento^{43,44}. Além disso, elevadas concentrações residuais de peróxido de hidrogênio podem causar a degradação dos carboidratos da polpa, devido à sua decomposição em espécies radicalares altamente reativas. Maiores concentrações de Pa podem ser obtidas por destilação a vácuo. Nesse caso, há uma redução na quantidade de hidróxido de sódio necessária para atingir o pH inicial das reações de branqueamento, uma vez que a maior parte do ácido adicionado não está presente no destilado^{40,43,45,46}. Além disso, os excessos de ácido acético, peróxido de hidrogênio e

ácido sulfúrico, recuperados no processo de destilação, podem ser reutilizados na preparação de mais perácido⁴³. Portanto, a destilação reduz consideravelmente o custo de produção de Pa, desconsiderando-se o investimento inicial para a montagem da planta de destilação⁴⁵. Testes realizados com Pa destilado têm indicado a sua superioridade no branqueamento TCF de polpas kraft de coníferas, com relação ao ozônio e outros perácidos, inclusive Pa não destilado⁴⁷.

O ácido permonossulfúrico pode ser preparado pela oxidação do ácido sulfúrico por peróxido de hidrogênio. Após a mistura dos reagentes (exotérmica), é estabelecido um equilíbrio em que estão presentes ácido sulfúrico, peróxido de hidrogênio, ácido permonossulfúrico e água (equação 4). A conversão em Px requer elevadas relações molares entre ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio e, ainda, a utilização de reagentes em altas concentrações^{8,40,48}. Além disso, quanto maior a concentração de ácido aplicada, mais rapidamente é atingido o estado de equilíbrio⁴⁶. Amini⁴² verificou 70% de conversão para uma mistura de 2,75 mol de ácido sulfúrico concentrado e 1 mol de peróxido de hidrogênio 50%, enquanto Brasileiro e colaboradores⁹ obtiveram 74% de conversão, nas mesmas condições. Por outro lado, Anderson e colaboradores⁷ obtiveram 85% de conversão usando 2,5 mol de ácido sulfúrico e a mesma quantidade de peróxido de hidrogênio.



A adição de ácido acético ao ácido permonossulfúrico, proposta por Song⁴⁹, leva à formação de uma mistura de perácidos, contendo Pa e Px, chamada Pxa. Esse procedimento permite a obtenção de taxas de conversão significativamente mais elevadas, pois o ácido acético adicionado reage, no meio fortemente ácido, com o peróxido de hidrogênio não consumido durante a produção de Px, levando à formação de Pa^{41,46}. Entretanto, os benefícios observados no branqueamento e deslignificação de uma polpa de conífera foram muito pequenos para conversões em Pxa acima de 70% e nenhuma diferença significativa foi verificada para diferentes proporções de Pa e Px presentes na mistura⁴¹.

Segundo Nimmerfroeh e Süß⁴⁶, na preparação da mistura de perácidos (Pxa), o equilíbrio da reação de formação de Px é alterado e as reações representadas pelas equações 3 e 4 ocorrem paralelamente⁴². Alterando as proporções molares relativas dos reagentes, é possível aumentar a percentagem de conversão em perácidos^{7,48}, além de alterar a razão entre Pa e Px formados na mistura^{41,42}. Contudo, segundo Wang e colaboradores⁴¹, quando Pxa é produzido por adição de ácido acético à Px e diluído logo após a sua preparação, o equilíbrio de formação de Px (equação 4) não é alterado à medida que Pa é formado, pois a hidrólise de Px é um processo muito lento, que requer elevadas concentrações de ácido.

Utilizando ácido sulfúrico concentrado, ácido acético glacial e peróxido de hidrogênio 50%, numa proporção molar relativa de 1,5:1:1, alguns autores^{7,10,46} obtiveram 80% de conversão dos reagentes em Pxa, enquanto outros⁸ verificaram uma conversão de 91% para as mesmas condições. Quando peróxido de hidrogênio 70% é empregado, conversões mais elevadas podem ser obtidas usando menores concentrações de reagentes⁴². Entretanto, os riscos associados à utilização de soluções mais concentradas de peróxido de hidrogênio são muito maiores e o seu manuseio e armazenamento requerem cuidados especiais⁴⁰.

REAÇÕES DA LIGNINA COM PERÁCIDOS

Embora os perácidos e suas misturas estejam sendo muito investigados com o objetivo de serem usados na deslignificação e branqueamento de polpas químicas e polpas de alto rendimento, pouco se conhece sobre suas reações com a lignina,

especialmente a lignina residual encontrada nas fibras após os processos de polpação. Através dos estudos realizados com ácido peracético, principalmente, sabe-se que os perácidos podem reagir com a lignina residual através de dois mecanismos principais: reações de substituição/adicação eletrofílica e reações nucleofílicas⁴⁸.

O ácido peracético, em meio ácido, é considerado um agente deslignificante altamente seletivo, devido à sua capacidade de oxidar estruturas ricas em elétrons, como os anéis aromáticos da lignina, formando quinonas e intermediários hidroxilados ainda mais reativos do que as estruturas iniciais⁵⁰. Nas reações de Pa com fenóis e seus éteres metílicos já foi reportada a formação de quinonas, hidroquinonas, quinóis, ácidos mucônicos e lactonas^{10,51-59}.

Vários autores sugerem que as reações iniciais de Pa com a lignina envolvem a hidroxilação eletrofílica de posições ativas do anel aromático (*orto* e *para* aos grupos oxigenados)^{50,52,55,60-64}, como mostrado na Figura 5. A etapa de hidroxilação é, provavelmente, a etapa determinante da velocidade da reação⁶⁵ e alguns estudos propõem que ela ocorre efetivamente por transferência do grupo OH⁺ do perácido e não através de reações com radicais hidroxila⁶⁶⁻⁶⁸.

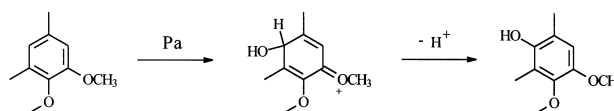


Figura 5. Hidroxilação de estruturas aromáticas por Pa⁵⁰.

Hidroxilações do anel aromático podem levar à sua desmetoxilação, através de um intermediário hemicetal (Figura 6). A desmetoxilação pode levar à formação de quinonas e, assim como os intermediários hidroxilados, estas são geralmente mais rapidamente oxidadas que os compostos iniciais. Ni e d'Entremont⁵⁸ verificaram que um aumento na concentração de Pa promoveu maior desmetoxilação, gerando mais *o*-quinonas. Como as quinonas apresentam uma coloração bastante escura, esses autores sugeriram que a carga de perácido aplicada em branqueamentos deve ser otimizada com a finalidade de obter maior ganho de alvura. Em muitos casos, apenas as *p*-quinonas têm sido isoladas, uma vez que as *o*-quinonas podem ser rapidamente oxidadas através de reações de Baeyer-Villiger, formando produtos solúveis em água⁵².

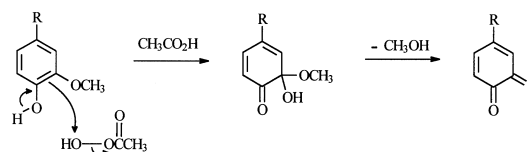


Figura 6. Desmetoxilação de estruturas aromáticas por PA⁵⁸.

As etapas finais de oxidação das estruturas aromáticas da lignina envolvem a quebra oxidativa dos anéis a partir de quinonas, levando à formação de lactonas e ácidos mucônicos. A abertura do anel aromático ocorre geralmente entre carbonos de carbonilas adjacentes, através da hidrólise de um intermediário anidrido cíclico, formado pela introdução de um oxigênio através de uma reação nucleofílica de Baeyer-Villiger^{56,58,65}, como mostrado na Figura 7.

Nas reações de substituição eletrofílica dos anéis aromáticos da lignina com perácidos (tanto Pa quanto Px), novos grupos hidroxílicos são formados, aumentando a reatividade da lignina residual para as reações posteriores com os perácidos e outros oxidantes usados no branqueamento⁶⁹. Segundo Kawamoto e colaboradores⁷⁰, os mecanismos de reação de Pa e Px com as estruturas aromáticas da lignina são idênticos,

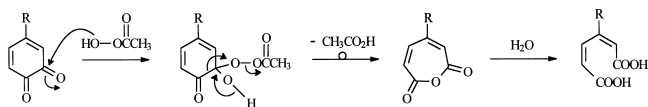


Figura 7. Abertura dos anéis aromáticos por Pa com a formação de ácidos mucônicos⁵⁶.

porém, diferenças significativas foram encontradas nas reatividades desses dois perácidos. A reatividade de Pa foi muito maior frente a estruturas aromáticas α -carbonílicas, enquanto Px foi mais reativo frente a estruturas aromáticas α -hidroxiladas e estruturas desprovidas de cadeia lateral. Esses resultados foram explicados em função das diferenças entre as reações eletrofílicas e nucleofílicas envolvidas: Px demonstrou maior caráter eletrofílico nas reações de hidroxilação do anel aromático e hidrólise das cadeias laterais, ao passo que Pa demonstrou maior caráter nucleofílico nas oxidações de Baeyer-Villiger e menor caráter nucleofílico na oxidação de α -hidroxialcoois. O mesmo tipo de sistematização foi verificado por outros autores^{10,48}.

Para a oxidação com Pa de substâncias-modelo de lignina, fenólicas e eterificadas, Farrand e Johnson⁵⁵ sugeriram que dois mecanismos competitivos pareciam estar envolvidos: (1) a conversão em *o*-quinonas, seguida da formação de ácidos mucônicos e das lactonas correspondentes; (2) a hidroxilação do anel aromático na posição 5, seguida de sua abertura e formação de lactonas (Figura 8). O tipo de substrato influencia diretamente a ocorrência de um ou outro mecanismo. Lai e Sarkanen⁵⁴ mostraram que as estruturas fenólicas, tipo guaiacila (Figura 9a), reagiram com Pa dando origem preferencialmente a lactonas, enquanto as estruturas guaiacílicas eterificadas e as siringílicas (Figura 9b) foram inicialmente hidroxiladas formando, em seguida, *p*-quinonas que levaram, finalmente, à abertura do anel. Através da oxidação de ligninas de coníferas e folhosas com Pa, Lai e Sarkanen⁵⁴ obtiveram produtos muito semelhantes. Como o número de grupos metoxílicos nas ligninas de folhosas é superior ao das ligninas de coníferas, esses autores esperavam encontrar maiores quantidades de grupos metoxílicos nos produtos de reação dessas ligninas. Entretanto, o conteúdo de grupos metoxílicos das ligninas de folhosas foi apenas ligeiramente superior, divergindo do mecanismo aceito de abertura de anéis aromáticos para a formação de

ácidos mucônicos e lactonas (Figura 7). Assim, foi proposto que a quebra oxidativa dos anéis aromáticos de grupos guaiacílicos e siringílicos poderia, também, ocorrer a partir de *p*-quinonas, segundo o esquema mostrado na Figura 10.

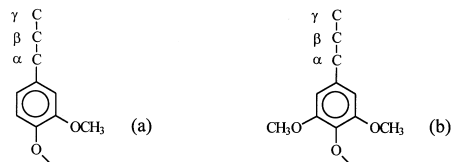


Figura 9. Unidades guaiacílica (a) e siringílica (b) das ligninas.

No tratamento de uma polpa com Pa, a abertura do anel aromático torna a lignina oxidada mais hidrofílica, contribuindo para a sua solubilização no licor de branqueamento^{71,72}. A formação de grupos ácidos também favorece a solubilização de fragmentos de lignina, especialmente durante os estágios de extração alcalina, em virtude da sua ionização. Albrecht e Nicholls⁷³, estudando a lignina solúvel após a deslignificação de uma polpa de conífera com Pa, determinaram que o conteúdo de grupos carboxílicos aumentou e o conteúdo de grupos metoxílicos foi reduzido, relativamente ao da lignina original. Esses resultados estão de acordo com aqueles observados nos estudos com substâncias-modelo, em que as reações de desmetoxilação e abertura do anel aromático são bastante significativas, como discutido anteriormente.

As cadeias laterais da lignina também reagem com os perácidos, segundo reações eletrofílicas, como a quebra de ligações éter β -arila (Figura 11). Essas ligações são as principais responsáveis pela conexão das unidades arilpropanóides da lignina em sua estrutura macromolecular (Figura 1). Ligações entre os núcleos aromáticos e os carbonos α das cadeias laterais também podem ser quebradas, rapidamente, levando à formação de aldeídos que são oxidados a ácidos carboxílicos ou a acetais, dependendo do caráter elétron doador dos grupos substituintes das cadeias laterais, R_1 (Figura 12). Os acetatos podem, então, ser hidrolisados, em condições ácidas ou alcalinas. As reações propostas podem levar à despolimerização da molécula de lignina, acompanhada da formação de hidroxilas fenólicas e de grupos carbonílicos.

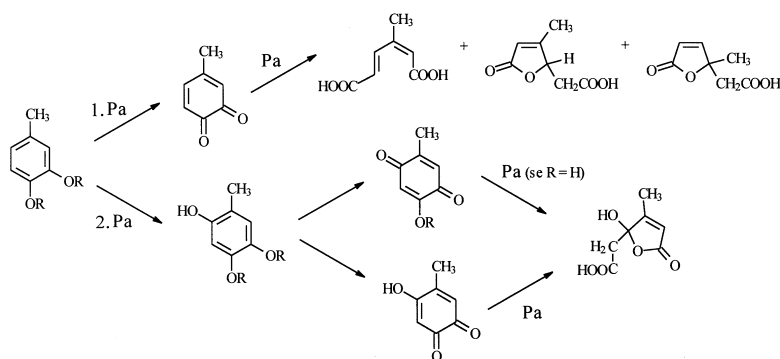


Figura 8. Formação de ácidos mucônicos e lactonas a partir da oxidação de estruturas aromáticas por Pa⁵⁵.

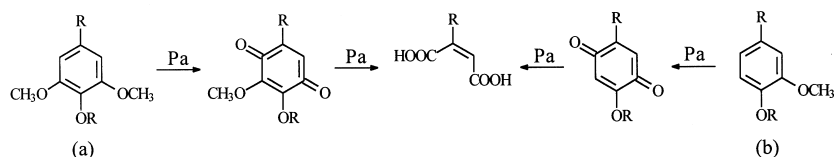


Figura 10. Oxidação de compostos siringílicos (a) e guaiacílicos (b) por Pa⁵⁴.

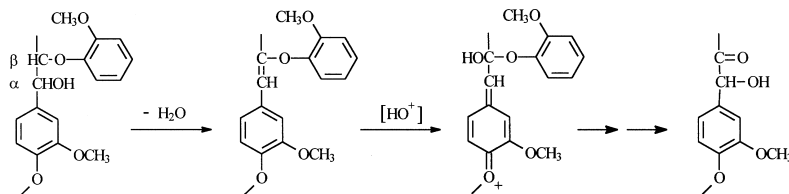


Figura 11. Quebra de ligação éter β -arila por adição eletrofílica de perácido⁷⁴.

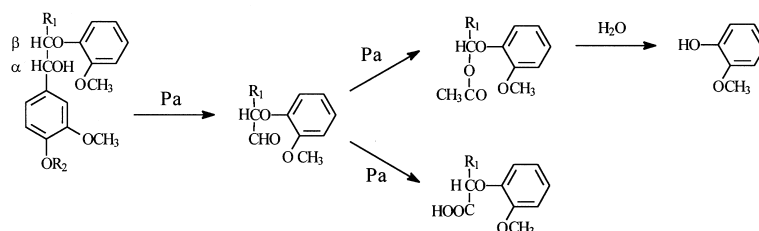


Figura 12. Reação de compostos β -arila com Pa⁷⁵.

Outras reações das cadeias laterais da lignina são as reações nucleofílicas de oxidação de compostos carbonílicos, como a reação de Baeyer-Villiger, mostrada na Figura 13. Segundo Nimz e Schwind⁵⁷, essas reações competem com a hidroxilação dos anéis aromáticos da lignina, dependendo do pH utilizado. Já foram verificadas tanto em condições neutras^{56,58}, quanto em condições ácidas⁵⁵ e, praticamente, foram muito pouco influenciadas pela eterificação de hidroxilas fenólicas ou pela presença de metoxilas ligadas aos núcleos aromáticos. Em meio alcalino, é evidente a participação do ânion peracetato, fortemente nucleofílico^{33,76,77}. A hidrólise dos ésteres formados através da oxidação de Baeyer-Villiger leva à produção de hidroquinonas, cuja oxidação a quinonas é desfavorecida em pH 7⁵⁸. Nos estudos realizados por Brasileiro e colaboradores^{10,59}, com uma série de substâncias-modelo de lignina, foi verificado que a presença de grupos substituintes α -carbonílicos e insaturados demonstrou a importância das reações de oxidação das cadeias laterais. Para algumas substâncias, as reações do núcleo aromático foram, ao que parece, relativamente de menor importância do que as reações das cadeias laterais.

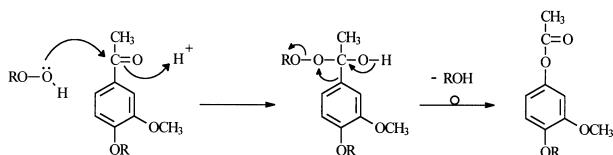


Figura 13. Reação nucleofílica de perácido com composto α -carbonílico (oxidação de Baeyer-Villiger)⁴⁸.

Estruturas da lignina residual contendo quinonas e duplas ligações entre os carbonos α e β das cadeias laterais constituem grupos cromóforos, que podem ser removidos da polpa por reação com Pa⁷⁸. Neste caso, as reações podem ser realizadas em pH 7 a 8, nos quais as reações de degradação dos anéis aromáticos não são favorecidas, podendo ser usadas para o branqueamento de polpas mecânicas⁷⁹. Nessas condições, o ânion peracetato é a espécie reativa, devido à sua elevada nucleofilicidade⁷⁶.

Também muito conhecida, a reação de epoxidação por perácidos é um tipo de reação de adição eletrofílica utilizada desde o início do século⁸⁰. Na degradação do isoeugenol, Oki e colaboradores⁸¹ sugeriram que a epoxidação da dupla ligação parece ser uma das primeiras etapas de reação. Reações de epoxidação com Pa, também, parecem estar envolvidas na

remoção de estruturas tipo coniferaldeído⁸². Swern¹¹ apresenta uma compilação de centenas de compostos etilênicos que podem ser epoxidados por perácidos orgânicos.

A seletividade do ácido peracético está relacionada à sua baixa reatividade com hidroxilas alcoólicas, abundantes na celulose e hemiceluloses. Entretanto, Pa pode reagir com os carboidratos da polpa em alguma extensão. A partir dos resultados de Jääskeläinen e Poppius-Levlin⁸³, verificou-se que devem existir pelo menos dois tipos de reações contribuindo para a despolimerização dos carboidratos. A primeira, dominante em pH baixo, é a hidrólise ácida, que envolve a quebra das ligações glicosídicas, promovendo a redução da viscosidade da polpa. A segunda, que ocorre principalmente em meio levemente ácido a neutro, está relacionada à reação dos carboidratos da polpa com produtos de degradação do ácido peracético. O principal polissacarídeo dissolvido durante os branqueamentos com Pa foi a arabinoglicuronoxilana, provavelmente devido à maior facilidade de hidrólise de estruturas furanosídicas, como a arabinose. No branqueamento TCF de polpas de coníferas e folhosas com Pa, Fuhrmann e colaboradores⁸⁴ verificaram que foi muito pequena a solubilização de xilanas e não houve a formação de grupos carbonílicos na celulose. Ainda segundo Jääskeläinen e colaboradores⁸⁵, o ácido peracético também pode reagir com os monossacarídeos dissolvidos, formando aldoses e ácidos aldônicos de menores cadeias carbônicas.

Os perácidos podem reagir também com grupos ácidos ligados principalmente às xilanas das hemiceluloses (ácidos urônicos e hexenurônicos; Figura 14). Heikkilä e colaboradores⁸⁶ demonstraram que as reações com Pa podem envolver tanto o ataque eletrofílico primário à dupla ligação dos ácidos hexenurônicos, promovendo a sua hidroxilação, quanto o ataque nucleofílico secundário aos grupos carbonílicos formados após a hidrólise dos compostos hidroxilados (Figura 15). Essas reações competem com as reações eletrofílicas de Pa com a lignina, de modo que a prévia remoção dos ácidos urônicos pode favorecer a eficiência do branqueamento com perácidos.

DESLIGNIFICAÇÃO E BRANQUEAMENTO COM PERÁCIDOS

A tecnologia de produção de polpas TCF, utilizando oxigênio e peróxido de hidrogênio para o branqueamento, permite a obtenção de alvuras de cerca de 85% ISO para madeiras de folhosas. Atualmente, essas alvuras são consideradas baixas e só podem ser melhoradas quando as polpas são mais

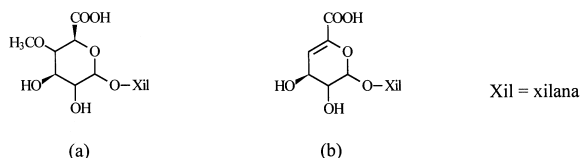


Figura 14. Estrutura de ácidos (a) 4-O-metilglicurônico e (b) 4-desoxi-4-hexenurônico.

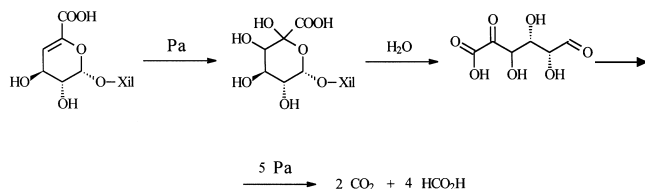


Figura 15. Oxidação de ácidos hexenurônicos por Pa⁸⁶.

intensamente deslignificadas. Maiores índices de deslignificação têm sido obtidos a partir da utilização de ozônio, mas ácido peracético (Pa) e ácido permonossulfúrico (Px) também têm sido estudados com este fim^{7,8,45,87-92}. Aplicações industriais desses perácidos já foram relatadas^{23,37}.

A utilização de perácidos para a produção da polpa TCF pode reduzir a quantidade de peróxido de hidrogênio aplicada nos estágios alcalinos, promovendo maior remoção de lignina residual e colaborando para manter a estabilidade da alvura. Alguns testes realizados industrialmente, com parte da carga de peróxido de hidrogênio substituído por Px⁹³ ou pela mistura de Pa e Px (Pxa), como mostrado por Anderson e colaboradores⁷, permitiram a obtenção de maiores alvuras. As maiores perdas de viscosidade também verificadas não refletiram, contudo, redução nas propriedades físico-mecânicas da polpa. Resultados semelhantes também foram obtidos laboratorialmente quando polpas kraft convencionais ou previamente deslignificadas com oxigênio (kraft-O) foram branqueadas através de seqüências TCF utilizando Pa, Px e Pxa^{9,10}. A utilização de Pxa também tem sido apontada como uma alternativa para o branqueamento TCF de fibras recicladas, permitindo a obtenção de alvuras elevadas e, ao mesmo tempo, redução significativa nas dosagens dos reagentes empregados⁹⁴.

Os perácidos também apresentam grande potencial para a substituição de dióxido de cloro no branqueamento de polpas químicas em seqüências ECF, sendo o investimento de capital para sua implementação relativamente baixo⁹¹. Tal possibilidade é bastante interessante no caso de fábricas de celulose que apresentam baixa capacidade de geração de dióxido de cloro, que constitui a principal dificuldade para a transformação de processos de branqueamento convencionais em processos ECF. Os perácidos contribuem, também, para aumentar o poder oxidante dessas seqüências. Além disso, a substituição de dióxido de cloro por outros oxidantes é desejável por razões ambientais, considerando que na redução de dióxido de cloro a cloreto forma-se certa quantidade de cloro, podendo ocorrer a cloração dos materiais orgânicos^{95,96}. Há ainda a possibilidade de aplicar dióxido de cloro junto com Pa (ou Pxa), na mesma solução de branqueamento, alcançando maior nível de alvura do que aquele obtido quando os reagentes são usados separadamente^{8,17,97}. Esses dois oxidantes não reagem entre si rapidamente e apresentam condições ótimas de aplicação muito semelhantes. A compatibilidade entre esses reagentes aumenta as possibilidades de utilização dos perácidos em fábricas já existentes. A forma de aplicação dos perácidos nas seqüências de branqueamento ECF ou TCF, objetivando maiores ganhos de alvura, tem sido um dos principais objetos de estudo de muitos trabalhos na área^{7,8,40,47,69,88,90-92,98,99}.

Comparando ácido peracético e cloro para o branqueamento

e deslignificação de polpas químicas, Bailey e Dence²¹ determinaram que Pa foi menos eficiente na deslignificação, embora o ganho de alvura observado tenha sido maior. No mesmo trabalho, foi mostrado que Pa foi menos eficiente no branqueamento do que dióxido de cloro e hipoclorito de sódio, porém mais seletivo do que este último. Usado previamente ao estágio de deslignificação com oxigênio e após a remoção de íons metálicos Px mostrou-se tão efetivo quanto cloro¹⁰⁰. A substituição de um estágio de dióxido de cloro, em uma seqüência ECF, por perácidos (Pa, Px e Pxa) produziu polpas branqueadas de alvuras e viscosidades ligeiramente inferiores¹⁰. Porém, a reversão de alvura verificada na utilização de Px e Pxa no branqueamento de uma polpa kraft convencional foi menor do que para a seqüência de referência, usando dióxido de cloro.

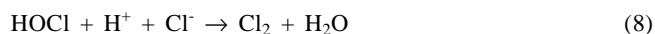
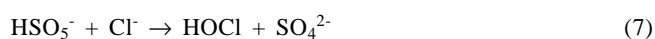
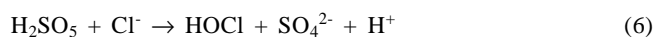
Alguns autores sugerem que os perácidos (bem como ozônio, cloro, dióxido de cloro e dióxido de nitrogênio) são capazes de ativar a lignina para os estágios posteriores com peróxido de hidrogênio, produzindo polpas com menores conteúdos de lignina e maiores alvuras^{8,40,46,101-103}. A ativação resulta das reações dos perácidos com a lignina residual, modificando os grupos funcionais presentes de modo a deixá-los mais susceptíveis ao ataque por outros reagentes. Acredita-se que o principal mecanismo de ativação esteja relacionado à formação de novos grupos fenólicos¹⁰⁴. Entretanto, analisando as ligninas residuais de polpas tratadas com ácido peracético, Jääskeläinen e Poppius-Levlin¹⁰⁵ observaram que o conteúdo de grupos metoxílicos e fenólicos dessas polpas não foi afetado e, portanto, a formação desses grupos não poderia ser a responsável pelo aumento na reatividade da lignina. Por outro lado, houve um aumento no conteúdo de grupos carbonílicos conjugados, especialmente nas reações realizadas em meio mais ácido (pH 3,3), além de um aumento no conteúdo de grupos carboxílicos livres e esterificados. Tais modificações na estrutura das ligninas residuais devem ter sido responsáveis, segundo Jääskeläinen e Poppius-Levlin¹⁰⁵, pela solubilidade dessas ligninas e aumento na branqueabilidade das polpas em tratamentos posteriores com peróxido de hidrogênio.

A ativação por perácidos foi constatada por Liebergott⁴⁴, quando Pa foi usado previamente a um estágio de oxigênio e quando Pxa foi usado previamente a um estágio de peróxido de hidrogênio. Os resultados obtidos por esse autor mostraram maior eficiência quando a polpa não foi lavada entre os estágios de perácidos e extração alcalina ou peróxido de hidrogênio, de modo que o potencial oxidante do peróxido de hidrogênio residual do estágio de perácido foi aproveitado no estágio seguinte. A deslignificação de polpas com Pxa também melhorou a eficiência do branqueamento de um estágio de peróxido de hidrogênio pressurizado (Pp)⁹¹. Kronis⁹⁸ utilizou Px como pré-tratamento para estágios de oxigênio, ozônio e extração alcalina reforçada com oxigênio e peróxido de hidrogênio (Eop), obtendo resultados de seletividade superiores ao das polpas não pré-tratadas.

Para uma polpa kraft de eucalipto, a combinação de estágios Pxa e Eop forneceu cerca de 60% de deslignificação⁴⁰. Num estudo semelhante, Liebergott⁴⁴ constatou que o percentual de deslignificação de estágios PxaEop foi o mesmo obtido por um tratamento ozônio-Eop, mas com uma perda de viscosidade significativamente menor. Outros perácidos (Pa e Px) não apresentaram, contudo, a mesma eficiência de deslignificação e branqueamento, mas foram mais seletivos na remoção de lignina.

Outros reagentes têm sido usados com o objetivo de ativar os estágios de peróxido de hidrogênio e, entre esses, pode-se citar o tetracetililenodiamina (TAED). Em sua reação com peróxido de hidrogênio, dependendo do pH, TAED pode levar à formação de ácido peracético ou do ânion peracetato, potencializando o efeito branqueador e deslignificante da mistura¹⁰⁶. Esse mesmo efeito foi observado por Sain e colaboradores¹⁰⁷ no branqueamento de uma polpa termomecânica, usando a reação de TAED com perborato de sódio, para geração de Pa.

Embora apresentem maior seletividade do que o ozônio, os perácidos geralmente fornecem polpas branqueadas de viscosidades inferiores àquelas obtidas nos processos convencionais^{10,108}. Em função disso, algumas formas de proteger a viscosidade têm sido estudadas, como a remoção de íons metálicos, previamente aos estágios com perácidos (por quelação ou lavagem ácida da polpa), e o controle das condições de branqueamento (pH, temperatura, concentração do oxidante e tempo de reação). Também já foi descrita com esta finalidade a adição de íons cloreto ao branqueamento com Px¹⁰⁹. Nas condições do experimento, houve uma aceleração da degradação da lignina simultaneamente à redução da despolimerização da celulose. Essas observações foram justificadas considerando que os íons cloreto provavelmente reagem com ânions radicais sulfato (equação 5), gerados na decomposição de Px e capazes de degradar a celulose. Por outro lado, os íons cloreto também reagem com Px, formando cloro (equações 6 a 8), que é um eficiente agente de branqueamento e deslignificação, mas que leva à produção dos indesejáveis compostos organoclorados.



A utilização de perácidos para o branqueamento e deslignificação não causa grandes modificações nas propriedades físico-mecânicas das polpas finais^{9,10,44,47,69,91}. Alguns autores, porém, constataram que a resistência à tração de polpas branqueadas com perácidos diminuiu com o aumento do refino, comparativamente às polpas branqueadas com ozônio⁸⁸.

Recentemente, foi investigada a possibilidade de reutilização do efluente do estágio de ácido peracético, em nível laboratorial e em escala piloto^{110,111}. Os resultados indicaram que processos de evaporação são apropriados para purificação desse efluente e que o condensado pode ser reutilizado sem prejuízo da qualidade da polpa e sem afetar o consumo de reagentes. Segundo Basta e colaboradores⁴⁷, os efluentes mais indicados para recirculação são aqueles derivados de seqüências de branqueamento usando Pa destilado.

Aplicações de perácidos em processos de polpação também estão descritas na literatura¹¹²⁻¹¹⁷. Dos perácidos utilizados destacam-se os ácidos peracético, pernitrico, permonofosfórico e perfórmico, este último já tendo sido testado em escala piloto¹¹⁸.

Influência do Tipo de Madeira e Polpa

A madeira utilizada na produção de celulose e o processo empregado para preparação da polpa podem influenciar grandemente o processo de branqueamento^{99,119}. Isto pode ser facilmente compreendido quando são consideradas as diferenças nas composições químicas de madeiras de coníferas (gymnospermas) e folhosas (angiospermas), especialmente no que diz respeito à lignina.

As ligninas de coníferas, também classificadas como ligninas guaiacílicas, são formadas principalmente por estruturas arilpropanóides guaiacílicas (Figura 9a). Por sua vez, as ligninas de folhosas, classificadas como guaiacil-siringílicas, apresentam tanto estruturas arilpropanóides guaiacílicas quanto siringílicas (Figura 9b). Nas ligninas, essas estruturas apresentam-se polimerizadas e associadas à celulose e às hemiceluloses¹²⁰⁻¹²².

Considerando que a presença de grupos oxigenados ligados ao anel aromático aumenta a sua reatividade nas reações de substituição eletrofílica, é razoável supor que diferentes tipos de madeiras apresentem diferenças de reatividade frente ao branqueamento e à deslignificação com perácidos. Nessas substituições eletrofílicas, naturalmente, os substratos di-oxigenados têm apresentado maiores reatividades do que os mono-oxigenados, o

mesmo ocorrendo para os compostos hidroxilados quando comparados com aqueles eterificados⁵⁵. Já foi constatado que estruturas do tipo siringila (tri-oxigenadas) são mais reativas do que as do tipo guaiacila (di-oxigenadas)¹²³, como mostram os resultados apresentados na Figura 16.

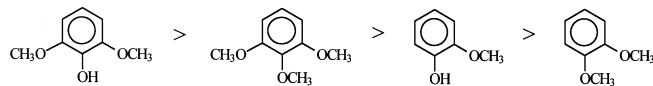


Figura 16. Reatividade relativa de substratos aromáticos com Pa¹²⁵.

No branqueamento de polpas, Hill e colaboradores⁴³ verificaram que uma mistura de polpas de folhosas foi mais facilmente deslignificada e branqueada com Pa destilado do que uma polpa de conífera. De modo semelhante, Ishikawa e colaboradores¹²⁴, Sakai e Kondo¹²⁵ e Lai e Sarkanen⁵⁴, estudando a oxidação de várias ligninas por Pa, observaram que as ligninas de folhosas apresentaram maior reatividade. Estas observações estão relacionadas ao conteúdo de grupos metoxílicos (superior nas folhosas), os quais contribuem para aumentar a reatividade dos anéis aromáticos nas reações com os perácidos.

Entre os diversos perácidos também ocorrem diferenças nos resultados de branqueamento e deslignificação de polpas, as quais podem ser mais ou menos acentuadas dependendo do tipo de polpa utilizada. Estudando o branqueamento de uma polpa kraft através das seqüências PaP, PxP, PxaP (em que o segundo P representa um estágio de peróxido de hidrogênio), Geng e colaboradores⁸ verificaram que a seqüência PxaP forneceu os maiores índices de deslignificação e ganho de alvura. Por sua vez, a seqüência PxP apresentou melhores resultados do que PaP, embora Px tenha mostrado menor conversão do que Pa durante o processo de preparação. Empregando uma polpa kraft de menor teor de lignina residual, esses autores verificaram que todos os perácidos demonstraram aproximadamente a mesma eficiência na ativação do estágio de peróxido de hidrogênio.

Influência de Metais

O tipo e concentração de íons metálicos presentes na madeira e na polpa também contribuem para um comportamento diferenciado durante o processo de branqueamento, especialmente quando são utilizados reagentes derivados do oxigênio. Os metais também podem ser adsorvidos pela polpa através da água de processo, dos reagentes e do contato com os equipamentos utilizados na sua produção.

Os íons metálicos podem estar presentes na polpa associados aos ácidos hexenurônicos através de forças coulômbicas e químicas¹²⁶, principalmente, devido à presença da dupla ligação no anel desses ácidos, que favorece a sua excepcional capacidade quelante. A remoção desses grupos ácidos reduz a afinidade da polpa por íons metálicos, permitindo a redução do consumo de reagentes e da quantidade de agentes quelantes usados¹²⁷.

Já é bastante conhecido o fato de que a presença de metais de transição pode comprometer o desempenho de peróxido de hidrogênio no branqueamento TCF de polpas, promovendo a sua decomposição^{126,128-133}. O mesmo tem sido sugerido no caso dos perácidos. Os íons manganês, cobre, ferro e cobalto são conhecidos por acelerar a decomposição de Pa em soluções aquosas, levando à formação de monóxido e dióxido de carbono, oxigênio, ácido acético e etanol^{11,27-30,37,134}. Entretanto, alguns autores demonstraram que o branqueamento com Pa pode ser realizado efetivamente mesmo sem a remoção desses íons^{23,43-45}. De acordo com experimentos realizados por Dahl e colaboradores¹³⁵, a presença de alguns íons metálicos não causou nenhum efeito regular na deslignificação de uma polpa de conífera branqueada com Pa, mas a alvura e a viscosidade foram fortemente afetadas pela

presença de íons ferro e ligeiramente afetadas por íons cobre. Esses experimentos também mostraram que todo o perácido adicionado foi completamente consumido na presença desses íons, o que pode ser uma das razões para a redução da alvura por reversão. A redução na viscosidade, por sua vez, pode estar relacionada à decomposição de Pa em radicais que podem reagir com a celulose, despolimerizando-a. Realizando experimentos semelhantes, Chang⁴⁸ mostrou que Pa é muito mais sensível à presença de íons metálicos do que Px, sendo que manganês apresentou o efeito menos deletério.

Por outro lado, em seus experimentos com Pa destilado e em equilíbrio, Devenyns e colaboradores⁴⁵ verificaram que a despolimerização da celulose não estava relacionada ao consumo do perácido e sim ao consumo de peróxido de hidrogênio residual, presente na solução de Pa não destilado. Yuan e colaboradores¹³⁶ também constataram que a viscosidade de polpas branqueadas está fortemente relacionada ao consumo de peróxido de hidrogênio em reações de decomposição. A decomposição de peróxido de hidrogênio pode ser catalisada pelos metais, levando à formação de espécies radiculares capazes de promover a degradação da celulose. Assim, para a utilização de perácidos (que contêm certo percentual de peróxido de hidrogênio residual) no branqueamento TCF de polpas é importante controlar a concentração dos metais de transição. No branqueamento de polpas kraft-O de eucalipto, Pereira¹³⁷ observou que a seqüência PxaQPp, em que Q representa um estágio de quebração, foi mais efetiva do que a seqüência QPxaPp, sugerindo que peróxido de hidrogênio é mais sensível à presença de metais do que a mistura de perácidos. Resultados semelhantes foram constatados por Brasileiro¹⁰ comparando-se as seqüências PaQPp e QPaPp.

Chang⁴⁸ verificou que a presença de 0,5 ppm de manganês, cobre e ferro pode provocar a decomposição de Px e que essa decomposição pode ser aumentada, principalmente, com o aumento do pH. Segundo ele, manganês e cobre apresentaram o efeito mais deletério. Investigações semelhantes, realizadas por Francis e colaboradores¹⁰⁸, mostraram que cobalto em altíssimas concentrações apresentou o efeito catalítico mais efetivo em pH 2 e pH 5 e que, com exceção de cobre em pH 8, nenhum dos metais estudados teve efeito muito significativo nas decomposições de Px. A adição de estabilizantes produziu grande redução na decomposição do perácido induzida pelos íons metálicos. A remoção desses íons por tratamentos com agentes quelantes ou lavagem ácida da polpa, também tem promovido ganhos de seletividade nos branqueamentos com perácidos^{37,45,48,91,92,135,136,138}.

Os íons magnésio, por sua vez, são benéficos para os estágios de Px e peróxido de hidrogênio^{89,139}. Muitos mecanismos já foram postulados para explicar o seu efeito¹²⁹, mas o mais difundido é o de que os íons magnésio formam complexos estáveis com os íons metálicos através de pontes *oxo* ou *hidroxilo*¹⁴⁰, previnando as reações entre os metais de transição e os reagentes de branqueamento^{141,142}. A baixa acidez dos estágios com perácidos pode levar, entretanto, à remoção de íons magnésio da polpa, como foi verificado por Secombe e colaboradores⁹³ no branqueamento com Px.

Influência da Dosagem de Perácidos

A seletividade na degradação da lignina e a eficiência do branqueamento com perácidos podem ser melhoradas em função das condições usadas. Concentrações mais elevadas de Pa no branqueamento de polpas mecânicas, por exemplo, podem produzir maiores alvuras⁷⁸. Resultados semelhantes foram verificados por Bailey e Dence²¹, para polpas de alto rendimento, e por Hill e colaboradores⁴³, para polpas kraft de coníferas e folhosas. Yuan e colaboradores¹³⁶ também obtiveram resultados semelhantes para polpas kraft de coníferas, embora o processo não tenha sido tão eficiente, já que para cargas elevadas de Pa os grupos cromóforos da lignina foram consumidos rapidamente, enquanto a concentração do perácido permaneceu alta, permitindo a ocorrência de reações de decomposição desse reagente.

Segundo os resultados apresentados por Bailey e Dence²¹, Hill e colaboradores⁴³ e Devenyns e colaboradores⁴⁵ para diferentes tipos de polpas branqueadas com Pa, o aumento na concentração do perácido também promoveu um aumento na deslignificação. Entretanto, maiores concentrações de perácido colaboraram para a diminuição da seletividade do processo, tendo em vista as reduções de viscosidade das polpas branqueadas. Em pH neutro ou levemente ácido, a degradação dos carboidratos da polpa também foi bastante dependente da concentração de Pa, como foi verificado por Jääskeläinen e Poppius-Levlin⁸³. Essa degradação é causada pelas espécies reativas resultantes da decomposição do perácido, cuja formação é tanto maior quanto maior for a concentração de Pa aplicado.

Em branqueamentos TCF realizados com Px, Devenyns e colaboradores¹⁴³ verificaram que o aumento na concentração do perácido causou a redução no conteúdo de lignina de uma polpa sulfito, embora o ganho de alvura tenha sido pouco significativo. Resultados de deslignificação semelhantes foram obtidos por Kronis⁹⁸, para polpas de folhosas, e por Allison e colaboradores¹⁴⁴, para polpas kraft de coníferas.

No branqueamento de polpas kraft-O de eucalipto usando Pxa, Barna e colaboradores⁹² observaram que a elevação na concentração do perácido ocasionou o aumento da alvura e do índice de deslignificação. A viscosidade das polpas, entretanto, foi reduzida em até 10%, quando a concentração de Pxa aumentou de 0,14 para 0,70%.

No branqueamento de polpas kraft-O de coníferas, Liebergott⁴⁴ constatou que a influência da concentração de perácido aplicado foi mais significativa no caso de Px e Pxa do que de Pa, considerando o percentual de deslignificação e o ganho de alvura. A viscosidade, por sua vez, apresentou um resultado negativo em função do aumento da concentração dos perácidos. Neste caso, o efeito menos pronunciado foi observado para a polpa branqueada com Pxa, a qual apresentou as menores viscosidades mesmo para baixas concentrações do perácido.

Influência do pH

O controle do pH de reação é essencial para garantir a máxima deslignificação e alvura, além da menor degradação da celulose. A melhor eficiência de deslignificação dos perácidos tem sido verificada em meio ácido^{10,43,108,114}. No caso de Pa não destilado, o melhor pH inicial para o branqueamento de uma polpa kraft de conífera foi de 4 a 5, enquanto para Pa destilado foi de 5 a 8¹⁴⁵. Por outro lado, os resultados obtidos por Basta e colaboradores⁴⁷, para outra polpa kraft de conífera, indicaram que o melhor pH para a realização dos estágios com perácidos (Px, Pa destilado e não destilado) está entre 5 e 6. Para o branqueamento TCF de polpas sulfito, as reações conduzidas com Px em pH 5 a 7 forneceram polpas de elevada resistência mecânica, com mínima perda do potencial oxidante do perácido¹⁴³.

Para as reações realizadas em meio neutro, a deslignificação com a quebra das estruturas aromáticas não é muito favorecida, de modo que tais condições podem ser utilizadas para o branqueamento de polpas mecânicas⁷⁸. Entretanto, Yuan e colaboradores¹³⁶ demonstraram que nessas condições o uso de Pa foi menos eficiente, já que a maior parte do perácido foi consumido em reações de decomposição.

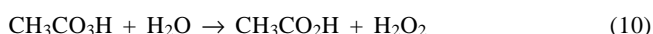
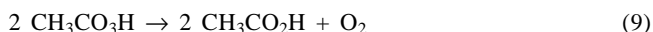
Embora a eficiência dos perácidos seja maior em meio ácido, condições de reação fortemente ácidas (pH < 1) podem provocar extensiva degradação da celulose¹⁰⁰. Essa degradação tem sido atribuída à hidrólise das ligações glicosídicas, que parece ser independente da concentração do reagente oxidante, mas que se intensifica com a elevação da temperatura, como determinado por Jääskeläinen e Poppius-Levlin⁸³ para o branqueamento de uma polpa kraft com Pa. Nesses experimentos, a redução da viscosidade, embora pequena (inferior a 10%), apresentou uma relação direta com o aumento da concentração dos carboidratos dissolvidos no licor de branqueamento (celulose e hemiceluloses). Considerando que a medida de viscosidade indica o grau médio de

polimerização da celulose, esses resultados sugeriram a redução do tamanho de suas cadeias. O pH 5 foi aquele em que foi observada a menor taxa de hidrólise ácida da celulose.

Para Px, Troughton e colaboradores⁸⁹ determinaram que, abaixo de pH 2, ocorre a hidrólise da celulose, prejudicando as propriedades físico-mecânicas da polpa. Segundo Thompson¹⁴⁶ e Marsh e Edwards¹⁴⁷, o meio ácido favorece a formação de radicais, especialmente o ânion radical sulfato (SO_4^-), que seria a principal espécie responsável pela degradação da celulose em reações de branqueamento realizadas em pH abaixo de 3.

Por outro lado, nas reações com Pa em meio levemente ácido ou neutro, a degradação dos carboidratos ocorreu devido à decomposição do perácido em espécies oxigenadas reativas, como radicais e oxigênio singlete¹³⁶. Esse tipo de degradação demonstrou ser altamente dependente da concentração do perácido. Entretanto, não foi constatada nenhuma correlação entre a degradação dos carboidratos e as perdas de viscosidade, sugerindo que houve apenas a remoção de grupos terminais, sem redução do tamanho das cadeias⁸³.

A decomposição dos perácidos é profundamente dependente do pH. Yuan e colaboradores¹⁴⁸ demonstraram que, numa faixa de pH de 5,5 a 8,2, a decomposição espontânea de Pa em ácido acético e oxigênio¹¹ (equação 9; Figura 4) foi a principal responsável pelo consumo do perácido no meio de reação, o qual foi de 96%¹⁴⁹. Nesta faixa de pH, a hidrólise de Pa, formando ácido acético e peróxido de hidrogênio (equação 10), foi desprezível, o mesmo tendo sido constatado por Zhang e colaboradores³⁷. Em pH de 8,2 a 9, além da decomposição, passou a ocorrer a hidrólise de Pa. A máxima decomposição de Pa ocorreu em pH 8,2, que é equivalente ao pKa desse perácido³³.



Para Px, acima de pH 6, ocorre a rápida decomposição em oxigênio e íons sulfato, levando à perda do poder oxidante do perácido e elevando os custos do processo. Ball e Edwards²⁶ determinaram que a decomposição espontânea de Px atingiu um valor máximo em pH 9,4, que é equivalente ao pKa₂ desse perácido. A dependência da estabilidade de Px em função da alcalinidade da solução foi mostrada por Allison e McGrouther¹³⁸, que determinaram um elevado consumo de Px, em pH 10, para reações de branqueamento de polpas kraft de conífera, ao contrário do observado em pH 4.

Influência da Temperatura

A melhor seletividade dos perácidos tem sido observada em temperaturas de 50 a 70°C⁶⁹. O aumento da temperatura pode promover a maior solubilização dos carboidratos da polpa durante o branqueamento com Pa, independentemente do pH de reação⁸³. Com o aumento da temperatura, em meio ácido, aumenta a velocidade de hidrólise dos carboidratos, enquanto em meio neutro ou levemente ácido, há maior decomposição do perácido em espécies menos seletivas. Em experimentos de branqueamento com Pa e Pxa, Brasileiro¹⁰ verificou que a elevação da temperatura de 50 para 70°C promoveu um aumento na deslignificação de uma polpa industrial previamente deslignificada com oxigênio. Embora tenha ocorrido uma redução na viscosidade das polpas com a elevação da temperatura, os resultados observados a 90°C demonstraram uma redução muito mais significativa na seletividade do processo, enquanto o ganho de deslignificação foi pequeno. Esses resultados podem estar relacionados com a maior decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila, reconhecidamente pouco seletivos¹⁵⁰, e com a decomposição do próprio perácido⁴⁸.

Devenyns e colaboradores⁴⁵ sugeriram que o branqueamento com Pa não destilado poderia promover a deslignificação

seletivamente desde que fossem usadas baixas temperaturas. Em temperaturas mais altas (70 a 90°C), deveria ser utilizado Pa destilado. Nimmerfroeh e Süß⁴⁶, por sua vez, objetivando uma viscosidade de 20mPa.s para o branqueamento de uma polpa de conífera, pré-deslignificada com oxigênio, observaram que Pa destilado poderia ser utilizado a 90°C, mas Pa não destilado deveria ser utilizado a 70°C. Segundo esses autores, tal comportamento deve-se ao elevado conteúdo de peróxido de hidrogênio residual da solução de Pa não destilado. Em temperaturas mais altas, é maior a decomposição de peróxido de hidrogênio e, portanto, maior a formação de espécies radiculares e menor a seletividade do branqueamento. Além disso, como foi demonstrado por Yuan e colaboradores¹⁴⁹, em temperaturas mais altas é maior a hidrólise de Pa, contribuindo ainda mais para aumentar a concentração de peróxido de hidrogênio na solução. Para Pxa também foi demonstrado que temperaturas mais altas (90°C) são extremamente prejudiciais à seletividade do processo⁴⁸. Porém, a elevação da temperatura causou apenas um pequeno efeito no ganho de alvura e um efeito moderado na deslignificação de polpas de coníferas e folhosas⁸⁸.

Influência do Tempo de Reação

No branqueamento de polpas, maiores tempos de reação, em geral, influenciam positivamente os resultados de deslignificação e negativamente os resultados de viscosidade. O efeito observado sobre o ganho de alvura das polpas costuma ser pouco significativo. Este comportamento pode ser verificado no trabalho realizado por Hill e colaboradores⁴³, para o branqueamento com Pa de uma polpa de conífera e de uma mistura de polpas de folhosas. Em seu trabalho, foram investigados vários tempos de reação e os resultados mostraram-se dependentes da temperatura e da concentração do perácido. Esta dependência também foi verificada por Devenyns e colaboradores⁴⁵ para o branqueamento de uma polpa de folhosas com Pa e por Brasileiro¹⁰ para o branqueamento de polpas kraft de folhosas com Pa, Px e Pxa.

Investigando o tempo de reação no branqueamento de polpas kraft de coníferas, Allison e McGrouther¹³⁸ observaram que o efeito sobre a deslignificação não foi muito significativo, verificando apenas uma pequena redução na viscosidade das polpas. Tal redução, contudo, não representou alterações na seletividade do processo.

Os efeitos benéficos do branqueamento de polpas químicas com Pxa foram verificados após, aproximadamente, 30 minutos de reação⁸⁸. Para uma mesma concentração do perácido, o percentual de deslignificação e o ganho de alvura aumentaram rapidamente no início da reação, mas aumentaram mais lentamente ou foram praticamente constantes (como no caso do ganho de alvura) após os 30 minutos iniciais. A perda de viscosidade aumentou gradativamente com o aumento do tempo de reação, sendo excepcionalmente acentuada para a temperatura de 90°C, principalmente, nos primeiros 20 minutos de branqueamento.

CONCLUSÃO

Na busca de substitutos para os reagentes clorados empregados no branqueamento de polpas celulósicas, os perácidos têm sido estudados, especialmente, em função do seu forte caráter oxidante e da sua seletividade nas reações com a lignina. A possibilidade de utilização desses reagentes em seqüências de branqueamento não convencionais, como as seqüências ECF e TCF, constitui uma importante contribuição para a redução das concentrações de compostos organoclorados gerados em fábricas de celulose e papel.

Além dos benefícios ambientais, o uso dos perácidos apresenta vantagens sobre outros reagentes não clorados, como peróxido de hidrogênio e ozônio, já que permitem maiores índices de deslignificação, promovendo assim menores reversões de alvura após o branqueamento e possibilitando menor degradação da celulose e a produção de polpas de maior resistência.

As principais reações dos perácidos com substâncias-modelo de lignina, descritas na literatura, envolvem a hidroxilação eletrofílica do anel aromático e, posteriormente, a sua quebra originando lactonas e os ácidos mucônicos correspondentes. Mas as reações com as cadeias laterais da lignina, como a quebra eletrofílica de ligações éter β -arila, reações nucleofílicas de oxidação de compostos carbonílicos e reações de adição eletrofílica, também apresentam contribuições significativas para o processo de deslignificação. Portanto, conhecer as reações entre perácidos e as diferentes estruturas presentes nas ligninas e controlar os parâmetros operacionais, como os apresentados nesta revisão, é fundamental para garantir a obtenção de maior eficiência nos processos de branqueamento utilizando esse tipo de reagente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Piló-Veloso, D.; Nascimento, E. A.; Morais, S. A. L.; *Quim. Nova* **1993**, *16*, 435.
- Piló-Veloso, D.; Nascimento, E. A.; Drumond, M. G.; Morais, S. A. L.; *3rd Braz. Symp. Chem. Lign. Other Wood Comp.*, Belo Horizonte, MG, 1993, 150.
- Nascimento, E. A.; Morais, S. A. L.; Piló-Veloso, D.; Menezes, S. M. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1994**, *5*, 5.
- Rappe, C.; Andersson, R.; Bergqvist, P. A.; Brohede, C.; Hansson, M.; Kjeller, L. O.; Lindstroem, G.; Marklund, S.; Nygren, M.; *Chemosphere* **1987**, *16*, 1603.
- Eriksson, K. -E. L.; *Wood Sci. Technol.* **1990**, *24*, 79.
- Bowen, I. J.; Shu, J. C. L.; *Tappi J.* **1990**, *73*, 205.
- Anderson, J. R.; Wilkinson, W.; Amini, B.; *81st Ann. Meet. Can. Pulp Pap. Assoc., Tech. Sect.*, Montreal, 1995.
- Geng, Z. P.; Chang, H. -M.; Jameel, H.; Evans, B.; Amini, B.; Webster, J. R.; *Tappi Pulp. Conf.*, Atlanta, 1993.
- Brasileiro, L. B.; Colodette, J. L.; Piló-Veloso, D.; *5th Braz. Symp. Chem. Lign. Wood Comp.*, Curitiba, PR, 1997.
- Brasileiro, L. B.; *Tese de Doutorado*; UFMG, Belo Horizonte, MG, 1999.
- Swern, D. In *Organic Reactions*; Adams, R.; Blatt, A. H.; Cope, A. C.; McGrew, F. C.; Niemann, C.; Snyder, H. R.; Ed.; Wiley-Interscience; New York, 1970; v.7, p. 378.
- Muecke, H.; *Pharmazie* **1977**, *32*, 612.
- Poppius-Levlin, K.; Jaaskelainen, A. S.; Seisto, A.; Fuhrmann, A.; *ACS Symp. Ser.* **2000**, *742*, 471.
- Poljak, A.; *Angew. Chem.* **1948**, *60*, 45.
- Mcewen, R. L.; Sheldon, F. R.; Can. Pat. n.461242, Nov. 22, 1949.
- The Bleaching of Pulp*; Hatch, R. S.; Ed.; Tappi; New York, 1953; Monograph n.10, p.106.
- Rapson, W. H.; *Tappi J.* **1956**, *39*, 284.
- The Bleaching of Pulp*; Rapson, W. H.; Ed.; Tappi; New York, 1963; Monograph n.27, p.167.
- Prett, K.; Thurnher, K.; Can. Pat. n.654944, Jul. 31, 1962.
- Christiansen, C. B.; Burrow, G. L.; Parker, W. F.; Laboratory studies of peracetic acid bleaching. Reprints from *Tappi Ann. Meet.*, 1965.
- Bailey, C. W.; Dence, C. W.; *Tappi* **1966**, *49*, 9.
- Strandell, B.; Myhrman, L. -E.; *Svensk Papperstid.* **1996**, *93(3)*, 36.
- Basta, J.; *Tappi Pulp. Conf.*, 1995.
- Järventaus, J.-P.; *Kemira* **1997**, *21*, 30.
- Organic Peroxides*; Ando, W., Ed.; John Wiley & Sons; New York, 1992.
- Ball, D. L.; Edwards, J. O.; *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1125.
- Kagan, M. J.; Lubarsky, G. D.; *J. Phys. Chem.* **1935**, *39*, 837.
- Vrbaski, T.; Brihta, I.; *Arch. Za Kemiju* **1954**, *26*, 267.
- Koubek, E.; *Ph.D Thesis*; Brown University, 1964.
- Allen, G. C.; Aguilo, A.; *Adv. Chem. Ser.* **1968**, *76*, 363.
- McDonough, T. J. M.; *Ph.D Thesis*; University of Toronto, 1972.
- Yuan, Z.; *Ph.D Thesis*; University of New Brunswick, 1997.
- Koubek, E.; Hagggett, M. L.; Battaglia, C. J.; Ibne-Rasa, K. M.; Pyun, H. Y.; Edwards, J. O.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2263.
- Goodman, J. F.; Robson, P.; *J. Chem. Soc.* **1963**, 2781.
- Akiba, K.; Simamura, O.; *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2519.
- Evans, D. F.; Upton, M. W.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1151.
- Zhang, X. -Z.; Francis, R. C.; Dutton, D. B.; Hill, R. T.; *Tappi Pulp. Conf.*, Montreal, 1998.
- Poppius, K.; Laamanen, L.; Sundquist, J.; Wartiovaara, I.; Kauliomaki, S.; *Pap. Puu* **1986**, *68*, 87.
- Bjorkling, F.; Godtfredsen, S. E.; Kirk, O.; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1990**, 1301.
- Amini, B.; Webster, J. R.; *Tappi Pulp. Conf.*, San Diego, 1994.
- Wang, S.; Chang, H.-m.; Jameel, H.; *Tappi Pulp. Conf.*, San Diego, 1994.
- Amini, B.; *Emerg. Pulp. Bleach. Technol. Workshop*, Durham, 1995.
- Hill, R. T.; Walsh, P. B.; Hollie, J. A.; *Tappi Pulp. Conf.*, Boston, 1992.
- Liebergott, N.; *Tappi Pulp. Conf.*, San Diego, 1994.
- Devenyns, J.; Desprez, F.; Troughton, N.; *Non-Chlorine Bleach. Conf.*, Hilton Head, 1993.
- Nimmerfroh, N.; Süß, H. U.; *Non-Chlorine Bleach. Conf.*, Amelia Island, 1995.
- Basta, J.; Holtinger, L.; Hällström, A.-S.; Lundgren, P.; *Tappi Pulp. Conf.*, San Diego, 1994.
- Chang, H.-m.; *Emerg. Pulp. Bleach. Technol. Workshop*, Durham, 1995.
- Song, J.; *Int. Symp. Wood Pulp. Chem.*, 1993.
- Johnson, D. C.; *Int. Symp. Delignification with Oxygen, Ozone and Peracids*, Raleigh, 1980.
- Elvidge, J. A.; Linstead, R. P.; Sims, P.; *J. Chem. Soc.* **1951**, 3386.
- Davidge, H.; Davies, A. G.; Kenyon, J.; Mason, R. F.; *J. Chem. Soc.* **1958**, 4569.
- Morgan, L. R., Jr.; *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1208.
- Lai, Y.-Z.; Sarkanen, K. V.; *Tappi* **1968**, *51*, 449.
- Farrand, J. C.; Johnson, D. C.; *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3606.
- Strumila, G.; Rapson, H.; *Pulp Pap. Can.* **1975**, *76*, 74.
- Nimz, H. H.; Schwind, H.; *Cellul. Chem. Technol.* **1979**, *13*, 35.
- Ni, Y.; d'Entremont, M.; *Int. Symp. Wood Pulp. Chem.*, Montreal, 1997.
- Brasileiro, L. B.; Colodette, J. L.; Piló-Veloso, D.; *6th Braz. Symp. Chem. Lign. Wood Comp.*, Guaratinguetá, 1999.
- Henderson, G. G.; Boyd, R.; *J. Chem. Soc.* **1910**, *97*, 1659.
- Böeseken, J.; Engelberts, R.; *Proc. Acad. Sci.* **1931**, *34*, 1292.
- Böeseken, J.; Metz, C. F.; Plum, J.; *Rec. Trav. Chim.* **1935**, *54*, 345.
- Van Wacek, A.; Friedler, R.; *Monatsh. Chem.* **1949**, *80*, 170.
- Hart, H.; *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 337.
- Marshall, R. A. G.; Naylor, R.; *J. Chem. Soc., Perkin II* **1974**, 1242.
- Roitt, W.; *J. Chem. Soc.* **1949**, 3060.
- Weisenborn, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1329.
- Norman, R. O. C.; Smith, J. R. L. In *Oxidases and related redox systems*; King, T. J., Mason, H. S., Morrison, M., Ed.; Wiley; New York, 1965; v.1, p.131.
- Süß, H. U.; Nimmerfroh, N. F.; Mambrim Filho, O.; *J. Pulp Pap. Sci.* **1997**, *23*, J517.
- Kawamoto; Chang, H.-m.; Jameel, H.; *Int. Symp. Fiber Sci. Technol.*, Helsinki, 1994.
- Gellerstedt, G.; Heuts, L.; *J. Pulp Pap. Sci.* **1997**, *23*, J335.
- Liukko, S.; Poppius-Levlin, K.; *Int. Pulp Bleach. Conf.*, Helsinki, 1998.

73. Albrecht, J. S.; Nicholls, G. A.; *Pap. Puu* **1974**, 56, 927.
74. Gierer, J.; *Holzforchung* **1982**, 36, 55.
75. Sakai, K.; Kuroda, K.; Kishimoto, S.; *Tappi* **1972**, 55, 1702.
76. McIsaac, J. et al.; *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 1037.
77. McDonough, T. J.; Rapson, W. H.; *CPPA Trans. Tech. Sect.* **1975**, 1, 12.
78. Li, Z.; Ni, Y.; Van Heiningen, A. R.; *Pulp Pap. Can.* **1997**, 98, 34.
79. Rapson, W. H.; *Appita* **1969**, 23, 102.
80. Prilezhaev, N. A.; *Ber.* **1909**, 42, 4811.
81. Oki, T.; Okubo, K.; Ishikawa, H.; *J. Japan Wood Res. Soc.* **1974**, 20, 89.
82. Fleck, J. A.; *Ph.D Thesis*; The Institute of Paper Chemistry, Appleton, 1975.
83. Jääskeläinen, A.-S.; Poppius-Levlin, K.; *Int. Pulp Bleach. Conf.*, Helsinki, 1998.
84. Fuhrmann, Z.; Li, X.-L.; Rautonen, R.; *Tappi Pulp. Conf.*, San Francisco, 1997.
85. Jääskeläinen, A. S.; Tapanila, T.; Poppius-Levlin, K.; *J. Wood Chem. Technol.* **2000**, 20, 43.
86. Heikkilä, M.; Räsänen, E.; Stenberg, H.; Vuorinen, T.; *Int. Pulp Bleach. Conf.*, Helsinki, 1998.
87. Sundara, R. P.; Kronis, J. D.; *Tappi Pulp. Conf.*, Atlanta, 1998.
88. MacConachie, P. T. F.; Anderson, J. R.; Amini, B.; *Can. Pulp Pap. Ass., 1993 Whestler Conf.*, Whestler, 1993.
89. Troughton, N. A.; Desprez, F.; Devenyns, J.; *Bienn. Workshop Emerg. Pulp. Chlorine-Free Bleach. Technol.*, Raleigh, 1993.
90. Silva Filho, L. L.; Miranda, C. R.; *O Papel* **1995**, 3, 28.
91. Barna, J.; Colodette, J. L.; Salvador, E.; Maia, E. R. P.; *Tappi Pulp. Conf.*, Nashville, 1996.
92. Barna, J.; Salvador, E.; Pereira, E. R.; Colodette, J. L.; *O Papel* **1996**, 57, 69.
93. Seccombe, R.; Martens, H.; Haakana, A.; *O Papel* **1996**, 57, 37.
94. Szegda, S. J.; *Tappi Pulp. Conf.*, San Diego, 1994.
95. Rydholm, S.; *Pulping Processes*; John Wiley & Sons, 1965.
96. Ljunggren, S.; Gunnarsson, P.-I.; Kolar, J.; *2nd European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Grenoble, 1992.
97. Jakara, J.; Paren, A.; Autio, P.; *53rd Appita Ann. Gen. Conf. Proc.*, 1999.
98. Kronis, J. D.; *Emerg. Pulp. Bleach. Technol. Workshop*, Durham, 1995.
99. Colodette, J. L.; Gomide, J. L.; Salles, D. V. C.; Brito, A. S. C. H.; *O Papel* **1996**, 57, 41.
100. Springer, E. L.; McSweeney, J. D.; *Tappi Pulp. Conf.*, Boston, 1992.
101. Amini, B.; Barna, J.; *26^o Congresso Anual de Celulose e Papel*, São Paulo, SP, 1993.
102. Pereira, E. R. et al.; *27^o Congresso Anual de Celulose e Papel*, São Paulo, SP, 1994.
103. Barna, J. et al.; *28^o Congresso Anual de Celulose e Papel*, São Paulo, SP, 1995.
104. Lachenal, D.; *Bienn. Workshop Emerg. Pulp. Chlorine-Free Bleach. Technol.*, Raleigh, 1993.
105. Jääskeläinen, A. S.; Poppius-Levlin, K.; *Nord. Pulp Paper Res.* **1999**, 14, 116.
106. Croud, V. B.; Mathews, A. J.; *Int. Pulp Bleach. Conf.*, Helsinki, 1998.
107. Sain, M. M.; Daneault, C.; Parenteau, M.; *Can. J. Chem. Eng.* **1997**, 75, 62.
108. Francis, R. C.; Zhang, X.-Z.; Froass, P. M.; Tamer, O.; *Bienn. Workshop Emerg. Pulp. Chlorine-Free Bleach. Technol.*, Raleigh, 1993.
109. Francis, R. C.; Troughton, N. A.; Zhang, X.-Z.; Hill, R. T.; *Tappi J.* **1994**, 77, 135.
110. Dahl, O.; Tirri, T.; Niinimäki, J.; *Int. Pulp Bleach. Conf.*, Helsinki, 1998.
111. Dahl, O.; Niinimäki, J.; Ämmälä, A.; Kuopanportti, H.; *Tappi Pulp. Conf.*, Montreal, 1998.
112. Minor, J. L.; Springer, E. L.; *Pap. Puu* **1990**, 72, 967.
113. Minor, J. L.; Springer, E. L.; *Pap. Puu* **1993**, 75, 241.
114. Springer, E. L.; *Tappi J.* **1990**, 73, 175.
115. Poppius-Levlin, K.; Mustonen, R.; Huovila, T.; Sundquist, J.; *Pap. Puu* **1991**, 73, 154.
116. Springer, E. L.; *Tappi J.* **1994**, 77, 103.
117. Van Winkle, S. C.; Glasser, W. G.; *J. Pulp Pap. Sci.* **1995**, 21, J37.
118. Seisto, A.; Poppius-Levlin, K.; Jousimaa, T.; *Tappi Pulp. Conf.*, Chicago, 1995.
119. Silva, D. J.; *Dissertação de Mestrado*; UFV, Viçosa, MG, 1996.
120. Karlsson, O.; Westermark, U.; *J. Pulp Pap. Sci.* **1996**, 22, J397.
121. Johnson, K. G.; Overend, R. P.; *Holzforchung* **1991**, 45, 469.
122. Kosiková, B.; Ebringerová, A.; *Wood Sci. Technol.* **1994**, 28, 291.
123. Sakai, K.; Kondo, T.; *J. Japan Wood Res. Soc.* **1966**, 12, 57.
124. Ishikawa, H. et al.; *Japan Tappi* **1965**, 19, 393.
125. Sakai, K.; Kondo, T.; *J. Japan Wood Res. Soc.* **1966**, 12, 315.
126. Devenyns, J.; Desprez, F.; Troughton, N.; Plumet, L.; *Tappi Pulp. Conf.*, San Diego, 1994.
127. Devenyns, J.; Chauveheid, E.; *Int. Symp. Wood Pulp. Chem.*, Montreal, 1997.
128. Smith, P. K.; McDonough, T. J.; *Svensk Papperstid.* **1985**, 12, R106.
129. Colodette, J. L.; *Ph.D Thesis*; State University of New York, 1986.
130. Colodette, J. L.; Dence, C. W.; *J. Pulp Pap. Sci.* **1989**, 15, J79.
131. Garland, C. P.; Nelson, P. J.; *Appita* **1989**, 42, 354.
132. Brown, D. G.; Abbot, J.; *J. Wood Chem. Technol.* **1995**, 15, 85.
133. Lapiere, L.; Bouchard, J.; Berry, R. M.; Van Lierop, B.; *81st Ann. Meeting Can. Pulp Pap. Ass., Tech. Sect.*, Montreal, 1995.
134. Zhang, X.-Z.; Francis, R. C.; Dutton, D. B.; Hill, R. T.; *Can. J. Chem.* **1998**, 76, 1064.
135. Dahl, O.; Niinimäki, J.; Tirri, T.; Jääskeläinen, A.-S.; Kuopanportti, H.; *Tappi Pulp. Conf.*, San Francisco, 1997.
136. Yuan, Z.; d'Entremont, M.; Ni, Y.; Van Heiningen, A. R. P.; *Tappi Pulp. Conf.*, San Francisco, 1997.
137. Pereira, E. R.; *Dissertação de Mestrado*; UFV, Viçosa, MG, 1995.
138. Allison, R. W.; McGrouther, K. G.; *Tappi J.* **1995**, 78, 134.
139. Drefus, C.; *Can. Pat.* 433069, Feb. 12, 1946.
140. Gilbert, A. F.; Pavlovova, E.; Rapson, W. H.; *Tappi* **1973**, 56, 95.
141. Abbot, J.; *J. Pulp Pap. Sci.* **1991**, 17, J10.
142. Zeronian, S. H.; Inglesby, M. K.; *Cellulose* **1995**, 2, 265.
143. Devenyns, J.; Troughton, N.; Desprez, F.; *Tappi Pulp. Conf.*, San Diego, 1994.
144. Allison, R. W.; McGrouther, K. G.; Lachenal, D.; De Choudens, C.; Angelier, R.; *Tappi Pulp. Conf.*, San Diego, 1994.
145. Vuorenvirta, K.; Panula-Onto, S.; Fuhrmann, A.; *Int. Pulp Bleach. Conf.*, Helsinki, 1998.
146. Thompson, R. C.; *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1005.
147. Marsh, C.; Edwards, J. O.; *Prog. React. Kinet.* **1989**, 15, 35.
148. Yuan, Z.; Ni, Y.; Van Heiningen, A. R. P.; *Can. J. Chem. Eng.* **1997**, 75, 37.
149. Yuan, Z.; Ni, Y.; Van Heiningen, A. R. P.; *Can. J. Chem. Eng.* **1997**, 75, 42.
150. Lachenal, D.; De Choudens, C.; Monzie, P.; *Tappi* **1980**, 63, 119.