

MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DOS MATERIAIS — PPGEMM

ANÁLISE DE COMPOSTOS ORGANOCLORADOS EM
EFLUENTES DE BRANQUEAMENTO DE CELULOSE POR
CROMATOGRÁFIA GASOSA COM COLUNAS CAPILARES

P O R

CELSO CAMILO MORO

ENGENHEIRO QUÍMICO

Trabalho realizado na Central Analítica do
Instituto de Química da UFRGS, dentro do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Me-
talúrgica e dos Materiais — PPGEMM

PORTO ALEGRE

1 9 8 7

ANÁLISE DE COMPOSTOS ORGANOCLORADOS EM
EFLUENTES DE BRANQUEAMENTO DE CELULOSE POR
CROMATOGRAFIA GASOSA COM COLUNAS CAPILARES

D I S S E R T A Ç Ã O

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica e dos Materiais
— PPGEMM, como parte dos requisitos para
obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

Área de Concentração: CIÊNCIA DOS MATERIAIS

P O R

CELSO CAMILO MORO

Engenheiro Químico

1 9 8 7

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração CIÊNCIA DOS MATERIAIS e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação

Orientador: Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Anildo Bristoti

Prof. Dr. Antônio Bernardo João Batista Todesco

Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu

Coordenador do PPGEMM

Prof. Dr. Ivan G. Machado

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu

- Ao Prof. Dr. Juha Knuutinen, Universidade de Jyväskylä,
Finlândia

- Ao Prof. Dr. Rosendo A. Yunes, UFSC, Florianópolis

- Ao SARMISEGETUZA RESEARCH GROUP, Santa Fé, EUA

- Ao PADCT-FINEP

- Ao Grupo de Carboquímica do Instituto de Química, UFRGS

Aos meus pais,

Gentil e Amélia Moro

B I O G R A F I A

1) DADOS PESSOAIS

Nome: Celso Camilo Moro

Filiação: Gentil Romano Moro
Amélia Damin Moro

Data do nascimento: 29 de novembro de 1953

Local de nascimento: Paranavaí - Paraná

2) FORMAÇÃO ACADÊMICA

Primária: Colégio São Paulo
Canoas - RS

Secundária: Instituto Educacional La Salle
Canoas - RS

Superior: Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Porto Alegre - RS
Cursos de Licenciatura e Bacharelado em Química e Engenharia Química

3) ATIVIDADES PROFISSIONAIS

Prof. Assistente no Instituto de Química da UFRGS

Prof. Assistente no Instituto de Química da PUCRS

RESUMO

Constituintes químicos de amostra de licor preto, não-tratado, proveniente de efluentes industriais de polpa de celulose do Sul do Brasil foram extraídos utilizando a resina macroreticular Amberlite XAD-4. Foram identificados os seguintes compostos, alguns com concentrações determinadas, utilizando-se cromatografia gasosa com coluna capilar de SE-30: fenol; guaiacol; catecol; 3,4-diclorocatecol (288 µg/l); triclorocatecol (5885 µg/l); tetraclorocatecol (16461 µg/l); 4,5,6-tricloroguaiacol (500 µg/l); 3,4,5-tricloroguaiacol; pentaclorofenol (21 µg/l); tetracloroguaiacol (423 µg/l) e triclorosiringol (173 µg/l).

Foram também determinados os índices de retenção com programação linear de temperatura sendo encontrados os seguintes valores: fenol (935); guaiacol (993); catecol (1192); 4,5,6-tricloroguaiacol (1623); 3,4-diclorocatecol (1668); 3,4,5-tricloroguaiacol (1693), pentaclorofenol (1730); 3,4,5-triclorocatecol (1751); triclorosiringol (1764); tetracloroguaiacol (1769) e tetraclorocatecol (1908).

Foi feita uma comparação entre o efluente não-tratado com o que sofreu tratamento primário e secundário e verifi-

cou-se que mesmo após o referido tratamento persistia a existência dos compostos acima mencionados apenas em menor concentração. Também foi feita uma comparação dos efluentes industriais com um efluente "artificial" obtido em laboratório através de branqueamento de papelão com hipoclorito de sódio. Verificou-se que os efluentes são bastante semelhantes.

O estudo destes compostos organoclorados nos efluentes industriais é de suma importância uma vez que eles geralmente apresentam elevado grau de toxidez e mutagenidade. Não sendo eliminados pelos processos convencionais de tratamento de efluentes terão efeito cumulativo no meio ambiente causando graves danos à fauna e à flora.

*

A B S T R A C T

Chemical components of untreated black liquor from industrial effluents of cellulose pulp from Southern Brazil were extracted using macroreticular Amberlite XAD-4 resin. The following compounds were identified qualitatively and/or quantitatively by capillary gas chromatography on a SE-30 column: phenol; guaiacol catechol; 3,4-dichlorocatechol (288 $\mu\text{g}/\text{l}$); 4,5,6-trichloroguaiacol (500 $\mu\text{g}/\text{l}$); 3,4,5-trichloroguaiacol; 3,4,5-trichlorocatechol (5885 $\mu\text{g}/\text{l}$); pentachlorophenol (21 $\mu\text{g}/\text{l}$) ; tetrachloroguaiacol (423 $\mu\text{g}/\text{l}$); trichlorosyringol (173 $\mu\text{g}/\text{l}$) and tetrachlorocatechol (16461 $\mu\text{g}/\text{l}$).

The retention indices were also determined using linear temperature programming for the following compounds and the values obtained are indicated in parenthesis: phenol (935); guaiacol (993); catechol (1192); 4,5,6-trichloroguaiacol (1623); 3,4-dichlorocatechol (1668); 3,4,5-trichloroguaiacol (1663); pentachlorophenol (1739); 3,4,5-trichlorocatechol (1751); trichlorosyringol (1764); tetrachloroguaiacol (1769) and tetrachlorocatechol (1908).

Comparison between untreated samples of black liquor and samples subjected to primary and secondary treatment showed

that the effluent continues containing all the above mentioned compounds, only in lesser quantity. A comparison was also made between the industrial effluents and an "artificial" one obtained in the laboratory by bleaching of cardboard with sodium hypochlorite. It was found that the effluents are rather similar.

The study of these chlorinated organic compounds in industrial effluents is of great importance because they are generally toxic and mutagenic. Since they are not eliminated by conventional treatment of effluents, they have a cumulative effect in the environment and cause serious damage to flora and fauna.

ÍNDICE GERAL

	Página
RESUMO	VII
ABSTRACT	IX
I — INTRODUÇÃO	1
II — DESENVOLVIMENTO DO TEMA	3
2.1 — Natureza química da madeira	3
2.1.1 — Celulose	4
2.1.2 — Hemiceluloses	7
2.1.3 — Lignina	8
2.1.4 — Outros constituintes da madeira	14
2.2 — Branqueamento da celulose	15
2.2.1 — Princípios do branqueamento	16
2.2.2 — Agentes branqueadores	20
2.3 — Compostos organoclorados	30
2.3.1 — Reações do cloro com a lignina	33
2.3.2 — Reações do hipoclorito	37
2.3.3 — Reações do dióxido de cloro	38
2.3.4 — Reações do peróxido de hidrogênio com a lignina	38

	Página
2.4 — Toxicidez e mutagenidade	40
2.4.1 — Caracterização e avaliação da toxicidez	40
2.4.2 — Classificação dos compostos tóxicos em e- fluentes de fábricas de papel	45
2.5 — Cromatografia gasosa	50
2.5.1 — Cromatografia gasosa com colunas capilares	51
2.5.2 — Variáveis importantes nas colunas capila- res	51
2.5.3 — Introdução das amostras	55
2.6 — Índices de retenção de Kováts	56
2.6.1 — Regras para o sistema de índice de reten- ção	59
2.6.2 — Índices de retenção para análise com tempe- ratura programada	61
III — PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	64
3.1 — Materiais e reagentes	64
3.2 — Resina macroreticular XAD-4	66
3.3 — Extração dos organoclorados da amostra com XAD-4 ..	73
3.4 — Análise cromatográfica	76
3.5 — Determinação dos índices de retenção	79
3.6 — Determinação da concentração e limite de detecção .	80
IV — RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
4.1 — Estudo cromatográfico com a coluna OV-101	82
4.2 — Estudo cromatográfico com a coluna SE-30	93
4.3 — Comparação entre os efluentes não-tratado, tratado e efluente sintético obtido em laboratório	122
4.4 — Análise quantitativa e determinação do limite de de- tecção	130
4.5 — Determinação dos índices de retenção	133

	Página
V — CONCLUSÕES	148
VI — SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	150
VII — REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	152

ÍNDICE DAS TABELAS

	Página
Tabela I — Notação dos estágios de branqueamento	17
Tabela II — Fatores de conversão	19
Tabela III — Efeito da temperatura na constante de hidrólise de soluções aquosas de cloro	22
Tabela IV — Valores de toxidez de vários fenóis e clorofenóis a partir da reação do Cl_2 e ClO_2 e suas combinações com o cresol	44
Tabela V — Compostos tóxicos aos peixes existentes em efluentes de fábricas de celulose e papel	46
Tabela VI — Toxidez dos principais compostos encontrados em efluentes de fábricas de celulose e papel	48
Tabela VII — Compostos aromáticos encontrados como produto da reação do cresol com Cl_2 , ClO_2 e suas misturas ...	49
Tabela VIII — Propriedades típicas da resina Amberlite XAD-4 ...	70
Tabela IX — Quantidades mínimas detectáveis e análise quantitativa na amostra do efluente não-tratado	130

	Página
Tabela X — Índices de Retenção para os componentes do cromatograma da Figura 56 tendo como referência os hidrocarbonetos $C_{10}H_{22}$, $C_{14}H_{30}$, $C_{17}H_{36}$ e $C_{19}H_{40}$	140
Tabela XI — Índice de Retenção para os componentes do cromatograma da Figura 58 tendo como referência a série homóloga dos hidrocarbonetos alifáticos de C_6 a C_{25}	144
Tabela XII — Valores médios de I em ordem crescente	145

ÍNDICE DAS FIGURAS

	Página
Figura 1 — Diagrama ilustrativo das relações entre os maiores constituintes das paredes celulares da madeira ...	8
Figura 2 — Estrutura mais provável da lignina	13
Figura 3 — Efeito da diluição no deslocamento do equilíbrio da reação (Eq. I)	21
Figura 4 — Distribuição de cloro, ácido hipocloroso e hipoclorito com relação ao pH	23
Figura 5 — Formação dos produtos da decomposição do ClO_2 em água a 70°C e pH 4 com relação ao tempo	27
Figura 6 — Formação dos produtos da decomposição do ClO_2 em água a 70°C e pH 7 com relação ao tempo	27
Figura 7 — Reação do ClO_2 com a lignina	39
Figura 8 — Toxicidade de fenóis clorados em função do número de cloros substituídos	43
Figura 9 — Esquema do equipamento usado para fabricar tubos capilares de vidro de grande comprimento	52
Figura 10 — Cálculo gráfico do índice de retenção	58

	Página
Figura 11 — Dispersão de retenção da fase líquida Emulfor-0 a 130°C	61
Figura 12 — Estrutura da resina Amberlite XAD-4	68
Figura 13 — Esquema do fenômeno de adsorção de compostos orgânicos pela resina Amberlite XAD-4	69
Figura 14 — Coluna para a extração de organoclorados	73
Figura 15 — Esquema do processo de extração dos organoclorados existentes no efluente do branqueamento de celulose para a identificação por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução e outras técnicas	75
Figura 16 — Estrutura da fase líquida, metil-silicone (OV-101, SE-30, SP-2100, DC-200, etc)	76
Figura 17 — Cromatograma representativo das primeiras amostras de extrato do efluente não-tratado de branqueamento de celulose	83
Figura 18 — Cromatograma representativo das primeiras amostras do efluente não-tratado obtido após concentração adicional da amostra	84
Figura 19 — Cromatograma representativo das primeiras amostras do extrato do efluente não-tratado obtido após sucessivas concentrações da amostra	86
Figura 20 — Cromatograma representativo da amostra do efluente não-tratado	87

	Página
Figura 21 — Cromatograma representativo da amostra do extrato do efluente não-tratado obtido após otimização das condições de análise	88
Figura 22 — Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrão de pentaclorofenol	90
Figura 23 — Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrão de 3,4,5-triclorocatecol	91
Figura 24 — Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrões de 4,5,6-tricloroguaiacol; 3,4,5-tricloroguaiacol e 3,4,5-triclorocatecol	93
Figura 25 — Cromatograma da amostra do efluente obtido em laboratório	94
Figura 26 — Cromatograma padrão do fenol	96
Figura 27 — Cromatograma padrão do catecol	97
Figura 28 — Cromatograma padrão do guaiacol	98
Figura 29 — Cromatograma padrão do pentaclorofenol	99
Figura 30 — Cromatograma padrão do 3,4-diclorocatecol	100
Figura 31 — Cromatograma padrão do 3,4,5-triclorocatecol	101
Figura 32 — Cromatograma padrão do tetraclorocatecol	102
Figura 33 — Cromatograma padrão do 4,5,6-tricloroguaiacol	103
Figura 34 — Cromatograma padrão do tetracloroguaiacol	104

	Página
Figura 35 — Cromatograma padrão do triclorosiringol	105
Figura 36 — Cromatograma padrão do 3,4,5-tricloroguaiacol	106
Figura 37 — Cromatograma representativo da amostra de extrato de efluente não-tratado	108
Figura 38 — Cromatograma representativo da amostra de extrato do efluente não-tratado do branqueamento de celulose	109
Figura 39 — Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrão de fenol	111
Figura 40 — Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrões de catecol e pentaclorofenol	112
Figura 41 — Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrões de guaiacol e triclorosiringol ..	114
Figura 42 — Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrão de 4,5,6-tricloroguaiacol	116
Figura 43 — Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrões de 3,4,5-tricloroguaiacol e 4,5,6 tricloroguaiacol	117
Figura 44 — Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrão de tetracloroguaiacol	118
Figura 45 — Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrão de 3,4-diclorocatecol	120
Figura 46 — Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrão de 3,4,5-triclorocatecol	121

	Página
Figura 47 — Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrão de tetraclorocatecol	123
Figura 48 — Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrões de 3,4-diclorocatecol e tetraclorocatecol	124
Figura 49 — Cromatograma da amostra do extrato do efluente não-tratado do branqueamento de celulose pelo processo Kraft	125
Figura 50 — Cromatograma da amostra do extrato de efluente de branqueamento de papelão com hipoclorito de sódio obtido em laboratório	126
Figura 51 — Cromatograma da amostra do extrato do efluente tratado do branqueamento de celulose	126
Figura 52 — Cromatograma padrão do hidrocarboneto $C_{10}H_{22}$	134
Figura 53 — Cromatograma padrão do hidrocarboneto $C_{14}H_{30}$	135
Figura 54 — Cromatograma padrão do hidrocarboneto $C_{17}H_{36}$	136
Figura 55 — Cromatograma padrão do hidrocarboneto $C_{19}H_{40}$	137
Figura 56 — Cromatograma de amostra do efluente não-tratado contendo os padrões dos hidrocarbonetos C_{10} , C_{14} , C_{17} e C_{19}	138
Figura 57 — Cromatograma da série homóloga dos hidrocarbonetos alifáticos	142
Figura 58 — Cromatograma da amostra do efluente não-tratado juntamente com a série de hidrocarbonetos	143

I — INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como objetivo analisar o efluente do processo de branqueamento de celulose quanto a existência de organoclorados aromáticos, principalmente clorocatecões e cloroguaiacóis, por serem estes compostos altamente prejudiciais ao meio ambiente.

Para atingir este objetivo pretende-se fazer o seguinte:

— Verificar a eficiência da resina polimérica Amberlite XAD-4 como meio de extrair do efluente os compostos organoclorados.

— Identificar alguns destes compostos com o auxílio de padrões através da cromatografia gasosa com colunas capilares.

— Determinar a quantidade destes compostos no efluente analisado.

— Determinar os índices de retenção (I) para os compostos analisados e estudar algumas de suas características, co

mo por exemplo o incremento no valor de I, (ΔI), pela adiçãõ de um ou mais átomos de cloro na molécula do composto original.

— Comparar qualitativamente o efluente industrial com efluente obtido em laboratõrio.

II — DESENVOLVIMENTO DO TEMA

2.1 — Natureza química da madeira

A madeira constitui o tecido de sustentação e comunicação da árvore. Com a finalidade de servir a estas funções, em torno de 90% da madeira é formada por células grandes e fortes de paredes relativamente grossas e que uma vez separadas umas das outras formam uma fibra muito apropriada para a fabricação de papel.

O tecido da parede das células está quimicamente formado por uma mistura complexa de polímeros. Estes polímeros são classificados em dois grupos, os polissacarídeos e a lignina. Os polissacarídeos da madeira são conhecidos coletivamente como holocelulose, nome que indica a totalidade dos hidratos de carbono e constitui cerca de 70 a 80% do tecido da madeira, sendo o resto constituído pela lignina (15-30%) e pequenas quantidades de outras coisas tais como resinas, óleos, graxas, metais leves e pesados, etc. (1-5).

2.1.1— Celulose

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é um produto vegetal, faz parte do tecido de sustentação, constituinte das paredes dos vasos e das membranas de praticamente todos os vegetais.

Como espécie química foi caracterizada por Payen em 1838⁽⁶⁾. Em seu aspecto externo e interno apresenta diferenças notáveis segundo sua origem, idade ou tecidos que formava parte. Pode ser sedosa e fina como no algodão, esponjosa ou na forma de fibras endurecidas.

A celulose natural mais pura é encontrada no algodão que uma vez lavado e desengordurado contém 91,5% de celulose.

A medida em que os tecidos envelhecem se depositam nas paredes de suas células substâncias que formam com a celulose misturas, associações ou combinações mal definidas com lignina, hemiceluloses, taninos, materiais corantes, ceras, graxas, óleos essenciais e resinas.

Normalmente as celulosas são classificadas em simples, como no caso do algodão, e compostas, que apresentam acompanhantes difíceis de separar.

Cross e Bevan⁽⁷⁾ classificam as celulosas em α , β e γ , segundo o seu comportamento frente a uma solução de NaOH 19% a 20°C em um ambiente livre de O₂.

— α -celuloses ou celuloses simples — insolúveis.

— β -celuloses ou celuloses degradadas — se dissolvem porê^m reprecipitam por acidificação.

— γ -celuloses ou celuloses compostas — se dissolvem e permanecem solúveis mesmo acidificando o meio.

As celuloses compostas se dividem por sua vez em:

— ligno-celulose — encontrada na madeira.

— pecto-celulose — encontrada no linho ou cânhamo.

— muco-celulose — encontrada nos líquens, frutas e algas.

— adipo e cuto-celuloses — encontradas na cana-de-açúcar, contêm graxas ou ceras.

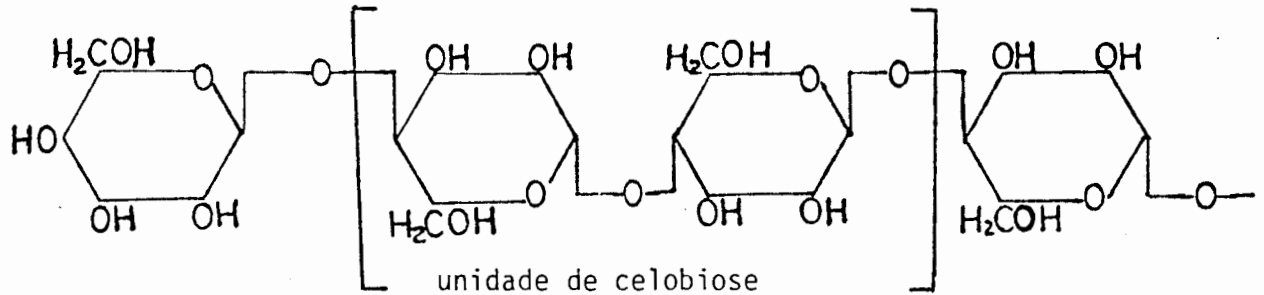
Ainda que muito escassas, se conhecem algumas celulos^oses animais⁽⁴⁾, como por exemplo a tunicina existente em alguns caracóis, bicho da seda e outros. Apesar de sua fórmula ser também $(C_6H_{10}O_5)_n$ a tunicina apresenta maior resistência à nitração e maior inércia química.

Existem também as celuloses bacterianas que recobrem as culturas de certas bactérias.

Apesar de sua semelhança com o amido não pode ser utilizada como alimento para o homem, nem por animais carnívoros, porque estes não possuem enzimas para hidrolizá-la. Somente bactérias, protozoários e caracóis tem esta capacidade. Os ruminantes digerem a celulose graças à presença de microorga-

nismos no seu intestino.

A estrutura da celulose é constituída por unidades de celobiose, ligadas entre si em ligações β -glicosídicas ou seja 1-4



O amido por sua vez apresenta ligações α -glicosídicas, ou seja 1-6, formando moléculas helicoidais irregulares enquanto que a celulose apresenta moléculas retilíneas e simétricas.

A massamolecular da celulose varia de 50.000 u a 90.000 u, correspondendo de 300 a 500 unidades C_6 .

A celulose tem baixo poder redutor, o número de cobre (número de átomo-gramas de cobre(II) reduzidos a cobre(I) por 100 g de material) é de 10,2 enquanto que para a glicose é 300.

2.1.2— Hemiceluloses

A estrutura celulósica nas paredes principais e secundárias das plantas formam um sistema contínuo, o qual é entretanto, poroso e esponjoso apresentando interstícios onde se depositam constituintes amorfos, principalmente lignina e outros polissacarídeos conhecidos como hemiceluloses. A distinção entre celulose e hemicelulose foi feita inicialmente por Schulze⁽⁸⁾ baseado na solubilidade dos últimos em álcalis diluídos.

De um modo geral pode-se caracterizar como hemiceluloses os polissacarídeos que são removíveis do tecido da madeira por extração com álcalis frios ou quentes e que podem ser hidrolizados por aquecimento em ácidos diluídos produzindo unidades monossacarídeas. Essas unidades são principalmente hexoses e pentoses.⁽⁹⁾

As relações entre os maiores constituintes da madeira está indicada na Figura 1. Existe uma separação das hemiceluloses em dois grupos, (1) as celulosanas e (2) as hemiceluloses poliuronidas.

Por várias razões não é possível identificar a quantidade total de hemiceluloses presente na madeira. Não há um método simples de extração que remova quantitativamente as hemiceluloses sem afetar os demais constituintes.

Em geral aceita-se que o total de hemiceluloses presentes na madeira situa-se entre 10 e 30% e disto mais da meta

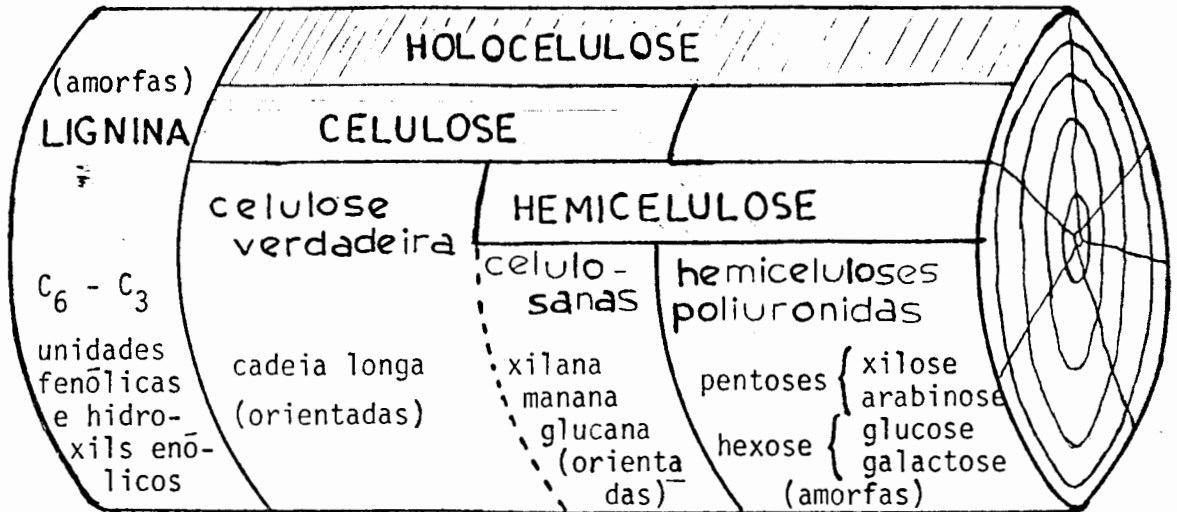


Figura 1 — Diagrama ilustrativo das relações entre os maiores constituintes das paredes celulares da madeira (4).

de é constituído de celulosanas. A relação entre as hemiceluloses poliuronidas e as celulosanas não permanece constante durante o desenvolvimento e maturação do tecido, embora esta variação não seja muito grande.

2.1.3 — Lignina

Na madeira a lignina é localizada nas lamelas médias a partir da qual penetra gradualmente para as camadas primárias e secundárias das paredes da célula.

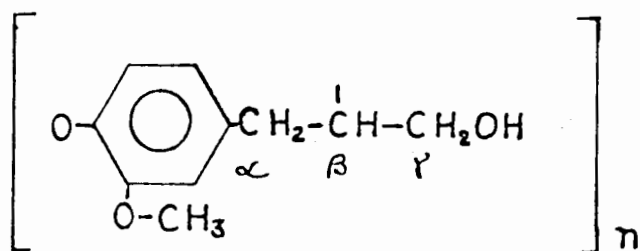
Enquanto que os polissacarídeos, tais como celulose, hemicelulose e outros são facilmente hidrolizados, produzindo

açúcares solúveis, pela ação de ácidos minerais, a lignina permanece estável sob tal tratamento. A lignina entretanto pode ser definida como a parte da madeira e palha que permanece como produto insolúvel quando tais materiais lignificados, após a remoção de taninos, resinas e outras substâncias extraíveis, são tratados com ácidos minerais fortes (1-5). A lignina também difere da celulose porque apresenta uma grande quantidade de grupos metóxi que estão ligados a anéis aromáticos da molécula de lignina. A origem da lignina é ainda desconhecida embora a idéia predominante é de que a mesma é derivada de carboidratos.

A natureza da associação da lignina com os outros constituintes da madeira é muito importante na química da celulose porque o isolamento da celulose depende diretamente da presença ou ausência de tais ligações.

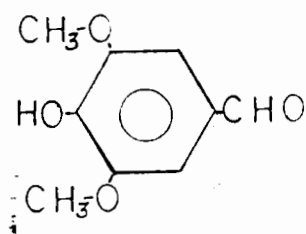
A lignina pode ser detectada por certas reações de cor, particularmente com aminas aromáticas e fenóis e alguns compostos heterocíclicos do tipo furano ou piról. Numerosos métodos têm sido propostos para a determinação quantitativa da lignina, o mais comum tem sido o método que se baseia no uso de solução de H_2SO_4 , 72%. Este método é aceitável para coníferas e para a polpa da madeira não branqueada mas não é empregado para madeiras folhosas. Para a determinação de lignina existente na polpa de madeira obtida pelo processo de sulfito ou processo Kraft pode-se usar HCl , 42%. A lignina é opticamente inativa, apresenta um índice de refração de 1,61. Aos raios-X mostra-se amorfa mas apresenta uma estrutura tridimensional. A

absorção na região UV indica uma estrutura aromática. O espectro de IV mostra a presença de compostos aromáticos, grupos saturados alifáticos, grupos hidroxilas e grupos carbonila ou ligas duplas conjugadas. Uma vez que esta banda desaparece quando a lignina é tratada com álcool metílico e ácido clorídrico chega-se a conclusão de que ela se origina de um grupo carbonila. Uma unidade molecular da lignina possui massa molecular de mais ou menos 840 u o que corresponde a cinco unidades de fenilpropano, cada qual com mais ou menos 170 u. Portanto, a lignina pode ser considerada um polímero cujo monômero é o fenilpropano ou mais especificamente o metoxifenilpropano (4).

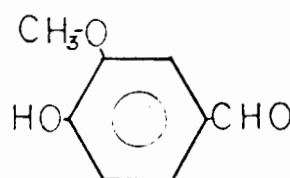


A composição elementar da lignina varia conforme a origem e o método de isolamento. A lignina isolada do abeto tem 63,5% C e 6,1% H; para outras fontes estes valores variam de 62,4 a 64,5 e de 5,4 a 6,2% respectivamente. A elucidação da natureza química da lignina é consideravelmente mais difícil do que da celulose porque é praticamente impossível isolar a lignina sem alterar sua estrutura química. O método que é aplicado com sucesso para a celulose não pode ser aplicado para a lignina uma vez que não se consegue degradar a lignina até uma unidade monomérica simples. Alguns autores (4) obtiveram pequenas quantidades de derivados de fenilpropano realizando a eta-

nólise da madeira. Alguns destes derivados apresentaram grupos etoxils, indicativo de que o etanol teria reagido com a estrutura da lignina. Não há dúvida, entretanto, que a lignina de coníferas difere das madeiras menos estáveis. Isto é mostrado pelo alto teor de grupos metoxil na lignina das últimas principalmente o grupo siringil(I) enquanto que nas coníferas predomina a vanilina(II).

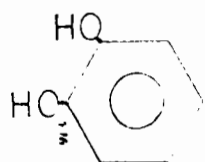


(I) Siringilaldeído

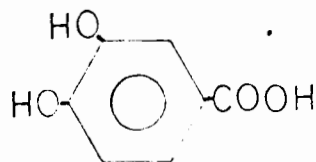


(II) Vanilina

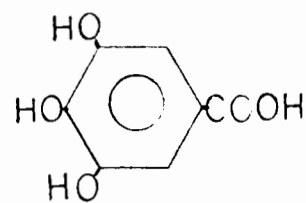
O alto teor de carbono e baixo teor de hidrogênio existente na lignina indica que se trata de estrutura altamente insaturada ou aromática. Sob fusão alcalina obtêm-se o pirocatecol(III) e o ácido protocatêcnico (IV) além de CO_2 , ácidos fôrmico, acético e oxálico. Em algumas espécies de plantas obtêm-se também o ácido gálico(V). Quando a lignina é tratada com hidróxido de sódio entre 165 a 170°C e em seguida metilada com dimetil sulfato e oxidada com permanganato de potássio obtêm-se os ácidos verático(VI), isohemipínico(VII), metahemipínico(VIII), dehidrodiverátrico(IX) e traços de ácido trimetilgálico(X). A destilação seca da lignina produz pequenas quantidades de eugenol(XI), guaiacol(XII) e ácido vanílico(XIII).



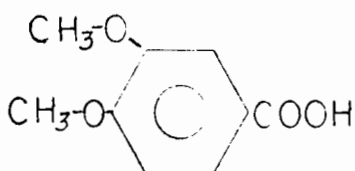
(III) Pirocatecol



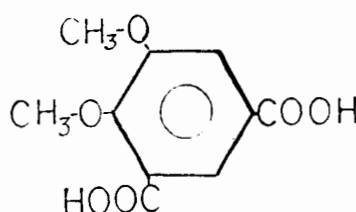
(IV) Ác. pirocatécnico



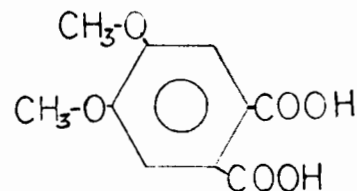
(V) Ác. gálico



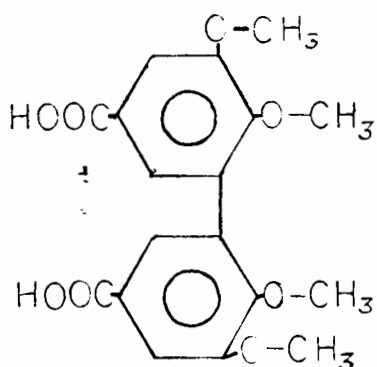
(VI) Ác. verático



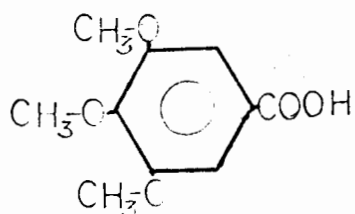
(VII) Ác. isohemipínico



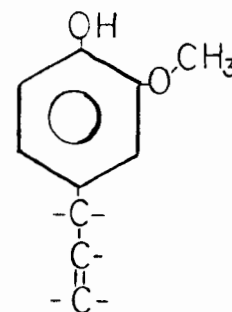
(VIII) Ác. metahemipínico



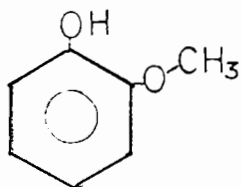
(IX) Ác. dehidrodiverático



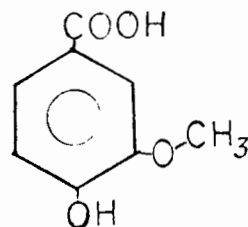
(X) Ác. trimetilgálico



(XI) eugenol



(XII) guaiacol



(XIII) Ác. vanílico

Embora a pesquisa sobre lignina é tão antiga quanto sobre celulose a estrutura da lignina é ainda desconhecida porque a lignina não pode ser reduzida a fragmentos monoméricos ou oligoméricos que poderiam dar uma conclusão a respeito da real estrutura e de suas combinações. A estrutura mais aceita é representada abaixo (XIV).

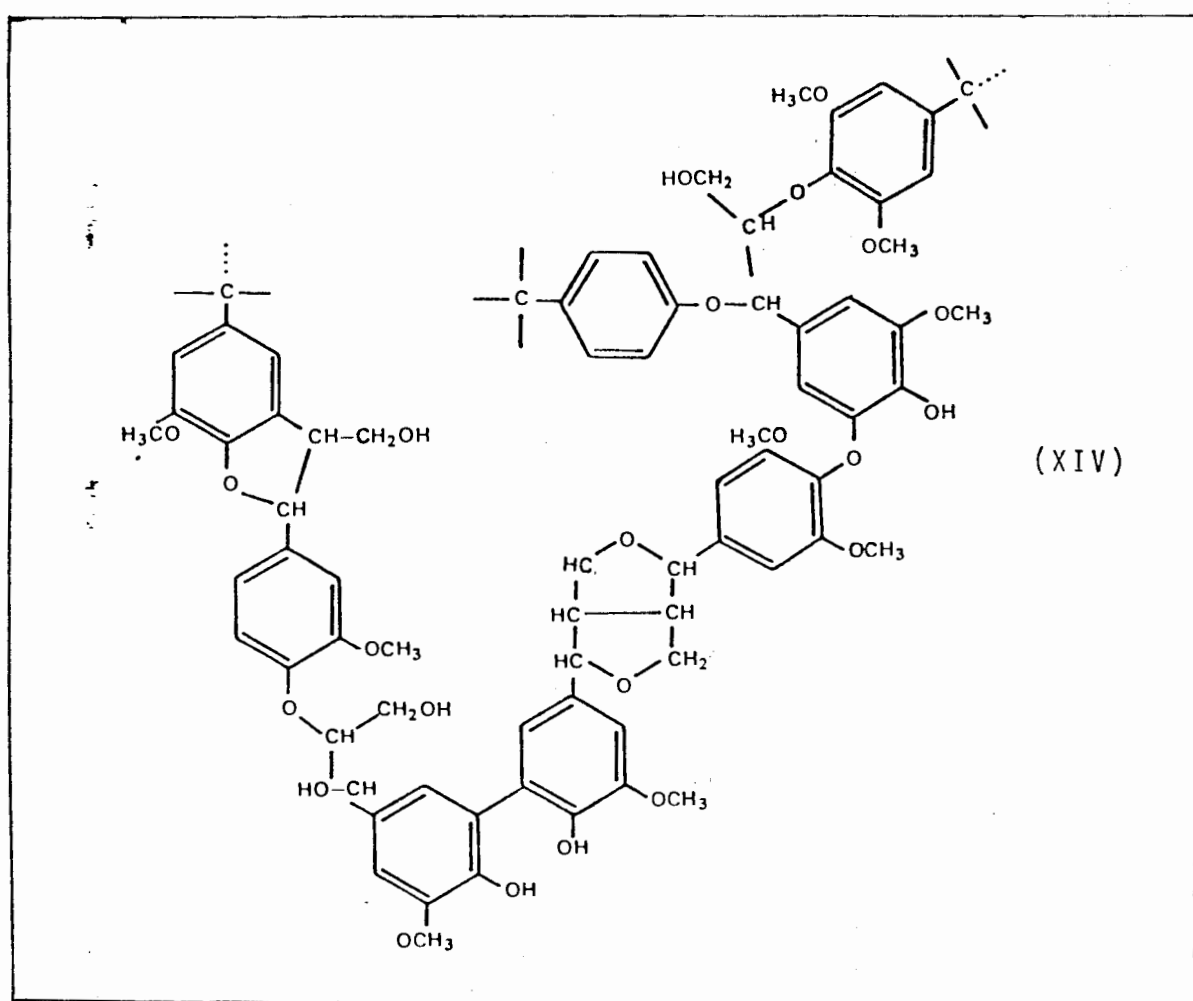


Figura 2 — Estrutura mais provável da lignina (1)

2.1.4— Outros constituintes de madeira

Além da lignina há outros constituintes da madeira que não são carboidratos, porém em menores quantidades. São os taninos, resinas, gorduras, graxas, proteínas e minerais. A quantidade destes componentes varia muito com as espécies.

As resinas consistem em ácidos resínicos, álcoois resínicos e resenos. A quantidade de resinas pode variar de 0,7 a 25% e sua presença é indesejada no processo de polpeamento.

O conteúdo de tanino na madeira também varia grandemente com as espécies. Eles são encontrados principalmente na casca. Existem dois tipos de taninos: os poliesteres que podem ser hidrolisados e os flobataninos que não sofrem hidrólise. Os taninos não sofrem modificações no processo de polpeamento e são removidos facilmente da madeira.

Os pigmentos existentes na madeira comumente usada para a fabricação de papel são muito poucos, consistem principalmente em glicosídeos de compostos fenólicos tais como flavonas e antocianinas. São facilmente removidos no processo de polpeamento (1-5).

As proteínas e os componentes minerais na madeira variam de 0,4 a 1,1% e não interferem no processo de polpeamento.

2.2 — Branqueamento da celulose

A pasta celulósica produzida por processos químicos ou mesmo por processos mecânicos se apresenta de cores variadas desde o amarelo claro até o marron escuro dependendo do tipo de madeira de que é proveniente.

Dependendo da finalidade a que se destinam estas fibras se faz necessário um tratamento a fim de eliminar a cor formando as fibras brancas.

Antigamente o branqueamento era feito por meio da exposição do material celulósico aos raios solares, porém com a descoberta de produtos químicos alvejantes, o processo de branqueamento tornou-se mais rápido e independente das condições climáticas. (10-18).

Os primeiros alvejantes químicos empregados foram: o cloro, o hipoclorito de Na, Ca ou K. Mais tarde descobriu-se o ClO_2 e principalmente durante a 2ª Guerra Mundial pesquisou-se outros agentes tais como o peróxido de H e de Na. Atualmente tem-se estudado o emprego de outros materiais, tais como peracetatos, perboratos, persulfatos, ozônio, a fim de encontrar um agente específico para cada tipo de pasta, econômico e não poluente.

2.2.1 — Princípios do branqueamento

A celulose pura é branca, porém a polpa obtida pelos processos industriais é colorida devido a presença de impurezas como lignina, resinas, materiais degradados, íons metálicos e outras.

A fim de reduzir suas propriedades de absorção de luz estes materiais devem ser oxidados, reduzidos ou hidrolizados a fim de serem mais facilmente removidos da pasta.

O objetivo principal do branqueamento é obter uma polpa mais pura, porém, além disso, visa-se também uma purificação do material e um abaixamento da viscosidade para as pastas que se destinam à dissolução.

Para se obter uma alvura alta para a pasta celulósica é necessário remover a lignina. Isto é feito parcialmente durante o cozimento através de algumas substâncias químicas que são adicionadas, tais como álcalis, sulfetos e sulfitos, altas pressões e temperatura, porém a remoção total não é conseguida a não ser a custo da degradação dos carboidratos e por isso se faz necessário o processo de branqueamento para a remoção dos restos de lignina com o mínimo de degradação da celulose. (10-18).

Um agente branqueador ideal seria aquele que pudesse atacar a lignina rápida e seletivamente. Atualmente o agente que mais se aproxima do ideal é o dióxido de cloro. O cloro é de mais baixo custo e causa apenas pequenos danos à celulose, porém não se remove totalmente a lignina fazendo-se necessário um tratamento complementar que é realizado com uma solução diluída de hidróxido de sódio, à temperatura elevada (10,13).

Muitas vezes o uso de apenas um alvejante não é suficiente para se obter o branqueamento necessário em determinada pasta de modo que as operações de branqueamento consistem geralmente de vários estágios sendo que cada estágio compreende três operações técnicas: **mistura, permanência e lavagem.**

Existem no mercado vários produtos genéricos para o alvejamento de pastas celulósicas, permitindo combinações entre eles. A existência de diferentes processos, levou a uma padronização da notação dos mesmos, onde cada estágio é representado por uma letra (Tabela I).

Tabela I — Notação dos estágios de branqueamento (10)

NOTAÇÃO	SIGNIFICADO
C	Cloração
E	Extração alcalina
H	Hipocloração
D	Dióxido de cloro
P	Peróxido
HS	Hidrossulfito ou ditionito
[EP] ou Ep	Extração alcalina com peróxido
[DC] ou Dc	Cloração com dióxido de cloro
W	Deixar de molho na água
A	Tratamento com ácido ou decloração
O	Oxigênio
PA	Ácido peracético
[]	Adição simultânea dos agentes respectivos

Assim, um processo de branqueamento do tipo CEH, por exemplo, significa a seguinte seqüência: cloração, lavagem com água, extração alcalina, lavagem com água, hipocloração e novamente lavagem com água.

Estágios separados por barra(/) significam que não há lavagem com água entre eles, por exemplo C/H, H/H, D/H.

As variáveis de cada estágio de branqueamento são: a quantidade de reagentes adicionada, a consistência da pasta, a temperatura, o pH e o tempo de contato da pasta com o reagente.

— Quantidade de reagentes

A quantidade de reagente é expressa em quilograma de reagente quimicamente ativo por tonelada de pasta seca não branqueada, (kg/ton), ou no caso de reagentes como hipoclorito, clorito e dióxido de cloro, em quilograma de reagente quimicamente ativo por tonelada de pasta seca não branqueada e de cloro ativo. O mesmo acontece com oxidantes que não são a base de cloro, como peróxidos e permanganatos. Estes podem ser expressos também como quilograma de agente quimicamente ativo por tonelada de pasta seca não branqueada e de oxigênio ativo.

As quantidades dos outros reagentes químicos (ácidos, agentes tensoativos, etc.) usadas no estágio de branqueamento, são expressas apenas em kg/ton.

Tabela II — Fatores de conversão (10)

OXIDANTE	EQUIVALENTE POR UNIDADE DE OXIDANTE	
	Cloro ativo (kg)	Oxigênio ativo (kg)
NaClO	0,93	0,21
NaClO ₂	1,57	0,35
ClO ₂	2,63	0,59
Na ₂ O ₂	0,91	0,20
H ₂ O ₂	2,09	0,47
KMnO ₄	1,11	0,25

— Consistência

A consistência de uma suspensão de pasta celulósica é definida como sendo a quantidade de pasta em um dado peso da suspensão, por exemplo 10% da consistência significa uma tonelada de pasta em 9 m³ de água (10).

As operações são classificadas em alta, média e baixa consistência.

Alta consistência: 20-40%, geralmente 25-35%.

Média consistência: 6-20%, geralmente 10-18%

Baixa consistência: 0-6%

A classificação das consistências se faz necessária pois para cada tipo de consistência são necessários equipamen-

tos especiais para bombeamento da solução.

— Temperatura

A temperatura é geralmente mantida constante em um dado estágio do branqueamento.

— Tempo de retenção

O tempo de retenção inclui o tempo de reação e o tempo consumido na adição dos reagentes e o período em que permanece em contato com eles após a diluição.

Os resultados de um processo de branqueamento, assim como de cada estágio são caracterizados em termos de rendimento da pasta e das análises feitas no licor de branqueamento e na própria pasta.

2.2.2— Agentes branqueadores

De modo geral os agentes branqueadores podem ser divididos em oxidantes e redutores. Na primeira classe estariam incluídos o cloro, o hipoclorito, o clorito, o dióxido de cloro e os peróxidos; na segunda classe os ditionitos, borohidretos e outros.

— Cloro

O cloro quando dissolvido em água, sofre hidrólise reversível formando ácido clorídrico, hipocloroso segundo a reação.

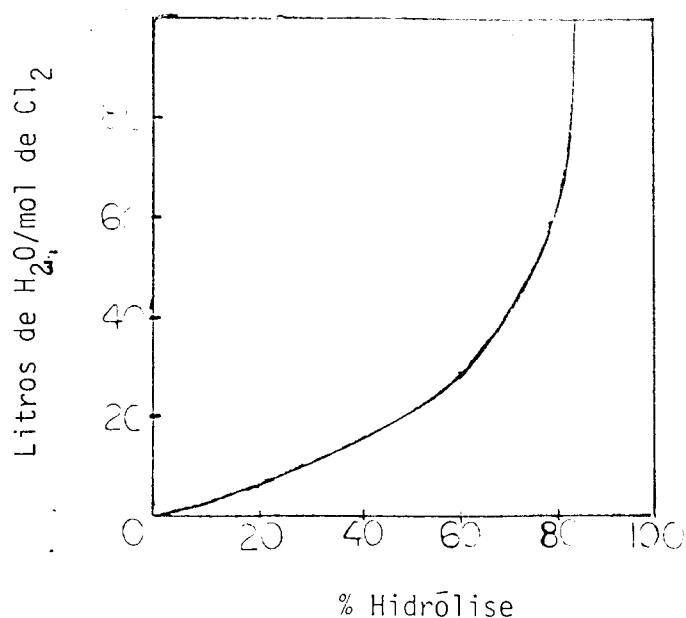
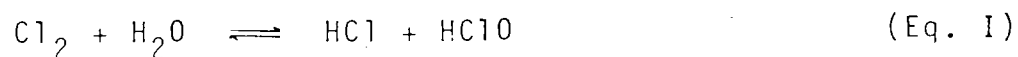


Figura 3 — Efeito da diluição no deslocamento do equilíbrio da reação (Eq. I).

O ácido clorídrico se encontra completamente dissociado em solução aquosa enquanto que o hipocloroso apenas parcialmente.



No sistema cloro-água, a regulagem da concentração dos seus vários componentes permite alterar a composição relativa do sistema de maneira definida, e conseqüentemente, conforme um certo grau de controle sobre a cloração. Por exemplo, um aumento da temperatura ou da diluição causa um deslocamento de equilíbrio em (Eq.I) para a direita o que é exemplificado pela Figura 3 e Tabela III. (10,14-16,18).

Tabela III — Efeito da temperatura na constante de hidrólise de soluções aquosas de cloro (10)

$K \times 10^{-4}$	T (°C)
1,46	0
2,81	15
3,94	25
5,10	35
6,05	45

onde K se refere à reação (Eq. I).

$$K = \frac{[H^+][Cl^-][HClO]}{[H_2O][Cl_2]} \quad (\text{Eq. IV})$$

O pH é a melhor maneira de controlar a composição da solução pois dependendo da concentração do ion H^+ podemos ter um aumento da concentração de Cl_2 ou de $HClO$.

À medida que a concentração de H^+ diminui o equilíbrio da reação (Eq. III) desloca-se para a direita. Em pH 10 o ácido

hipocloroso está quase 100% dissociado em íons hipoclorito. A distribuição do cloro, ácido hipocloroso e hipoclorito pode ser calculada usando-se as constantes de equilíbrio das reações (Eq. I) e (Eq. III), para toda faixa de pH (Figura 4).

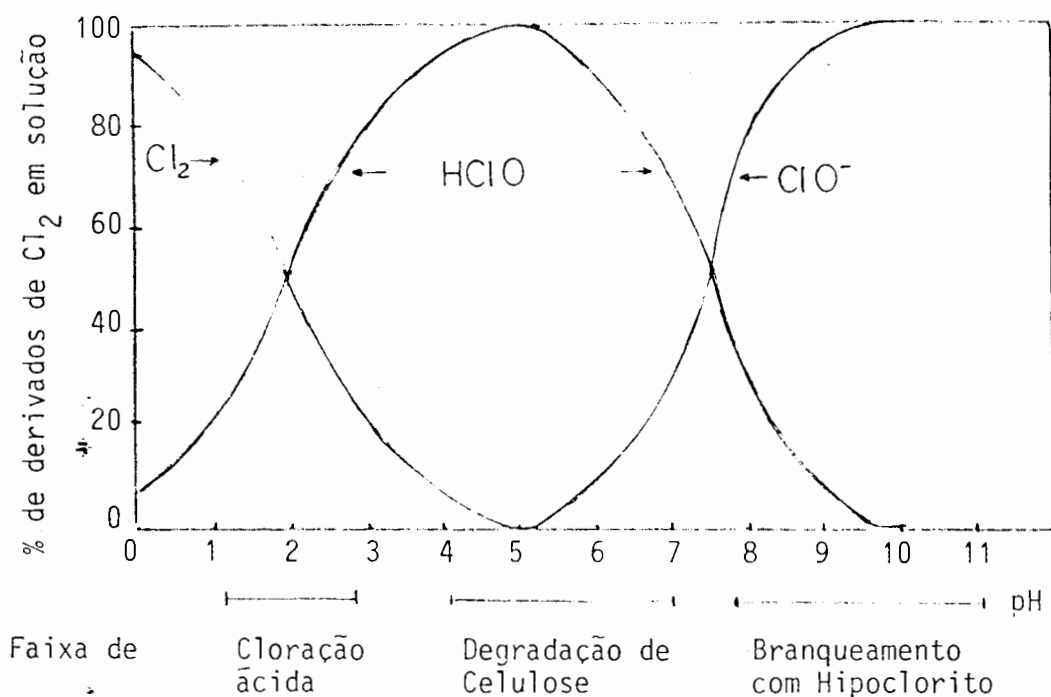


Figura 4 — Distribuição de cloro, ácido hipocloroso e hipoclorito com relação ao pH ⁽¹⁰⁾

A cloração propriamente dita ocorre em meio fracamente ácido, tendo como agente principal o cloro, responsável por reações de substituição e adição. Além de reagir com a lignina o cloro, sob as condições que prevalecem durante a cloração, também é capaz de reagir com a celulose causando a sua degradação (10,14-16,18).

O cloro elementar é particularmente adequado para a aplicação na fase inicial do branqueamento, porque além de so-

lubilizar parte da lignina, torna grande parte da remanescente suscetível à degradação nos estágios que se seguem de extração alcalina e de oxidação.

— Hipocloritos

O hipoclorito de cálcio foi o primeiro reagente químico utilizado para branquear pastas celulósicas. Seu uso, assim como o do hipoclorito de sódio, tem continuado através dos anos devido ao baixo custo dos reagentes e à possibilidade de se controlar a degradação da celulose.

Antigamente o hipoclorito era usado sozinho para branqueamento num único estágio; hoje ele é usado em processos multi-estágio geralmente após a cloração e extração alcalina.

O branqueamento com hipoclorito deve ser realizado em pH alcalino uma vez que o ácido hipocloroso somente se dissocia completamente acima de pH 9.5.

O hipoclorito não é um agente muito específico para a lignina porém o fato de se poder controlar o seu efeito sobre a celulose, e conseqüentemente o grau de polimerização da pasta faz com que ele seja bastante usado, principalmente na manufatura de pastas para a dissolução ⁽¹⁰⁾.

O alvejamento de uma pasta celulósica pelo hipoclori

to se dá através da oxidação da lignina. São atacados os grupos fenílicos livres ou os éteres fenólicos ligados à posição α ou β da estrutura fenilpropano da lignina. A presença contínua de álcalis no branqueamento com hipoclorito leva a solubilização dos produtos da reação.

A maior afinidade do hipoclorito pela lignina em relação aos carboidratos permite uma certa margem de operação no início do processo, porém, à medida que o teor de lignina vai diminuindo deve-se tomar cuidado para que nos estágios finais de branqueamento o hipoclorito não ataque a celulose, regulando-se as condições do branqueamento (10).

A extensão e velocidade das reações que ocorrem na hipocloração dependem da natureza da polpa da temperatura, do pH, do tempo de retenção e da quantidade de hipoclorito no sistema.

O hipoclorito é um agente branqueador bastante eficiente que, empregado em condições ótimas, pode até mesmo aumentar a resistência através do aumento das ligações entre as fibras devido à dissolução da lignina. No que concerne a escolha de hipoclorito de sódio ou cálcio, pode-se dizer que seus efeitos branqueadores são iguais, porém o primeiro é mais fácil de preparar e manusear, uma vez que não leva a depósitos e incrustações.

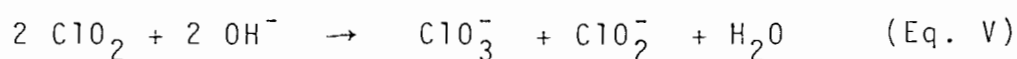
— Dióxido de cloro

A descoberta de que o ClO_2 podia ser utilizado como agente deslignificante altamente seletivo ocorreu por volta de 1920, porém o seu uso comercial só se tornou importante nos últimos anos. O dióxido de cloro é usado em pequenas quantidades e somente nos estágios finais de branqueamento devido ao seu custo relativamente elevado (10,13).

O dióxido de cloro em condições normais de temperatura e pressão é um gás amarelo, semelhante ao cloro, porém muito mais tóxico e corrosivo, além de ser instável. O gás puro se decompõe a 30°C e explode a 50°C . A decomposição é catalizada pela presença de impurezas e também pela luz solar. No estado líquido, ou comprimido o perigo de explosão é maior de forma que as indústrias devem produzi-lo nas suas próprias dependências e estocá-lo na forma de solução aquosa diluída. A preparação do mesmo pode ser feita através da ação do ácido sulfúrico sobre clorato de potássio.

Mesmo em solução aquosa, o dióxido de cloro não é estável, reagindo de maneira complexa, sendo que os produtos da reação variam de acordo com a temperatura e o pH (Figura 5 e 6).

Em pH 4 a decomposição é lenta sendo o principal produto da decomposição o clorato enquanto que em pH 7 a decomposição é rápida formando quantidades equimolares de clorato e clorito segundo a reação



A porcentagem de dióxido de cloro convertida em clorato não é útil no branqueamento exercendo até uma influência negativa, uma vez que consome um equivalente de oxidação.

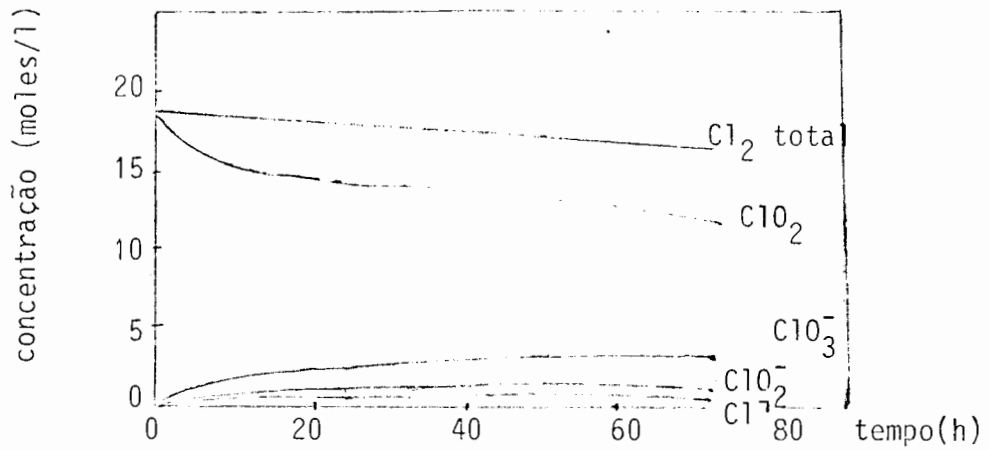


Figura 5 — Formação dos produtos de decomposição do ClO₂ em água a 70°C e pH 4 com relação ao tempo (10)

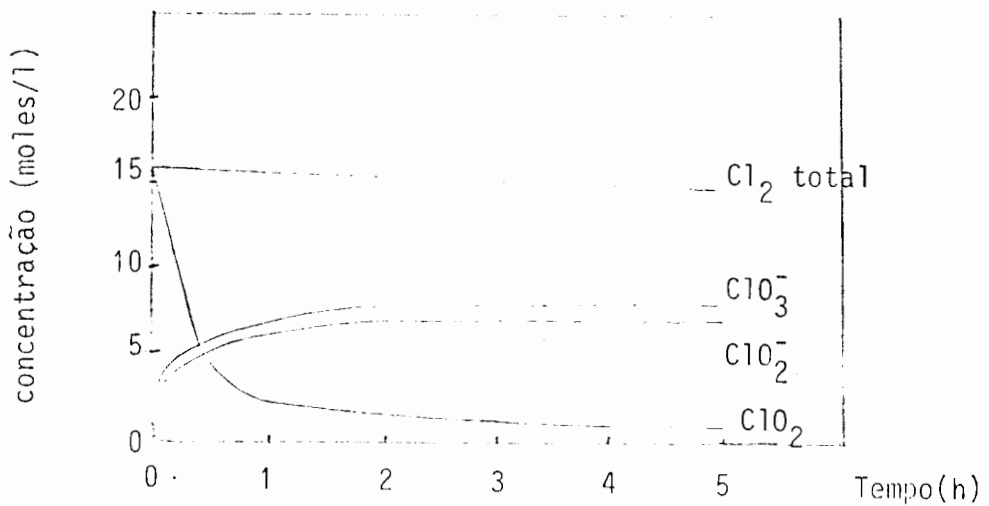


Figura 6 — Formação dos produtos da decomposição do ClO₂ em água a 70°C e pH 7 com relação ao tempo (10)

O dióxido de cloro é utilizado em estágios finais de branqueamento, podendo substituir o hipoclorito na seguinte se

seqüência, CED, ou então participar de seqüências que envolvem outros agentes oxidantes, como por exemplo CEHD, CEHDED, CEHDP.

O dióxido de cloro ataca a cadeia polimérica da lignina promovendo a desmetilação das unidades monoméricas e a destruição da estrutura aromática pelo rompimento de anéis dando produtos intermediários orto e para quinonas.

O dióxido de cloro é um agente seletivo pois ataca os componentes da lignina sem danificar a fração celulósica. Esta especificidade torna possível o branqueamento de qualquer tipo de pasta, conseguindo-se maiores graus de alvuras além de tornar as operações e procedimentos mais flexíveis.

— Peróxido de hidrogênio

Há muito tempo é conhecido o poder branqueador do peróxido de hidrogênio, porém o seu uso na prática só foi possível após a descoberta de agentes capazes de estabilizá-lo em solução. O peróxido de hidrogênio é empregado em estágios finais de branqueamento a fim de eliminar o que os outros agentes branqueadores não conseguiram para se obter um elevado grau de alvura (10,17).

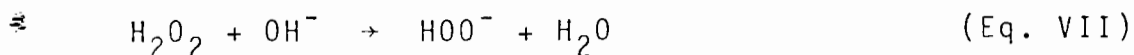
O peróxido não tem ação pronunciada de deslignificação sobre a pasta celulósica, sendo sua função a eliminação da cor causada pela presença de compostos de origens naturais e

de compostos formados durante as operações de polpação e branqueamento.

O peróxido de hidrogênio é um ácido fraco e que quando em solução forma o íon hidroperoxila (HO_2^-), ao qual se atribui a ação branqueadora.



A ação do íon hidroperoxila só se dá em condições alcalinas ou seja entre pH 10 a 11,5 onde



Nesta faixa de pH ocorre também a decomposição do peróxido em água e oxigênio, sendo esta reação catalizada tanto por impurezas metálicas, compostos orgânicos e bactérias existentes no licor alcalino ou provenientes da polpa.

O uso eficaz do peróxido como agente branqueador está diretamente ligado a inativação dos agentes catalíticos da sua decomposição. A desativação dos catalizadores pode ser realizada por meio de absorção ou complexação dos metais. A absorção pode ser feita pelo silicato de sódio ou estanato e a complexação por sulfato de magnésio ou pirofosfato de sódio. Tem se estudado o uso de quelantes tais como o EDTA, Na_5DPA e outros.

Nos processos de branqueamento com peróxido deve-se, além dos estabilizantes, adicionar tampões e anticorrosivos, os

primeiros para manter o pH na região adequada e os últimos para diminuir o desgaste dos materiais devido à corrosão.

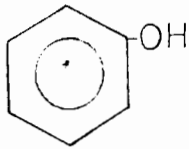
O mecanismo de alvejamento dos peróxidos é diferente dos outros agentes oxidantes já abordados. O peróxido não ataca a lignina, apenas bloqueia ou altera os grupos cromóforos ligados à cadeia da lignina, portanto não há perda de material por dissolução mantendo o rendimento da pasta.

O branqueamento com peróxidos leva a uma alvura mais estável do que a obtida por qualquer outro agente, o que é explicado pela combinação da alta temperatura, alcalinidade, tempo de retenção longo e pelo grande poder oxidante do mesmo.

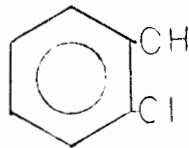
2.3 — Compostos organoclorados

Os compostos organoclorados são uma grande parcela dos produtos resultantes da ação do cloro ou de seus derivados com a lignina e também com a celulose durante o processo de branqueamento. Estes produtos abrangem uma variedade muito grande de compostos que podem ser classificados nos seguintes grupos: (12,14,18-33).

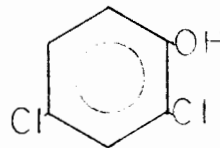
1. Fenol e derivados clorados



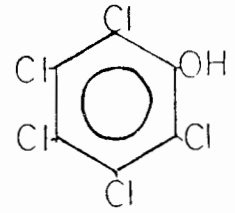
fenol



2-clorofenol

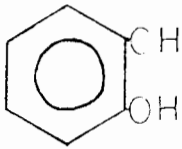
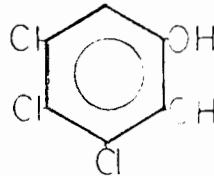


2,4-diclorofenol

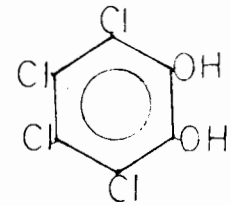


pentaclorofenol

2. Catecol e derivados clorados (cloro 1,2 - benzeno dióis)

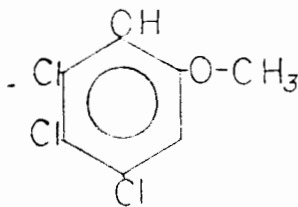
1-2-dihidroxibenzeno
(catecol)

3,4,5-triclorocatecol

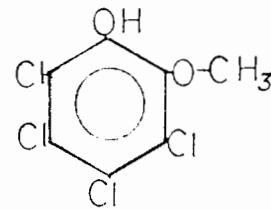


tetraclorocatecol

3. Guaiacol e derivados clorados (cloro-2-metóxi-fenóis)

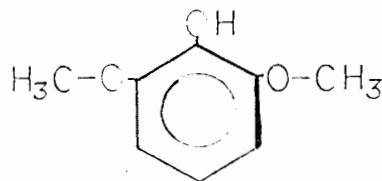


4,5,6-tricloroguaiacol

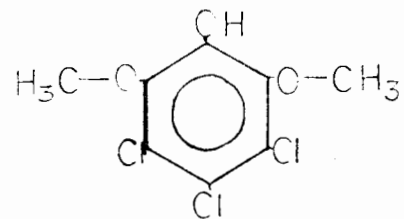


tetracloroguaiacol

4. Siringol e derivados clorados (2,6-dimetóxi-fenóis)



Siringol



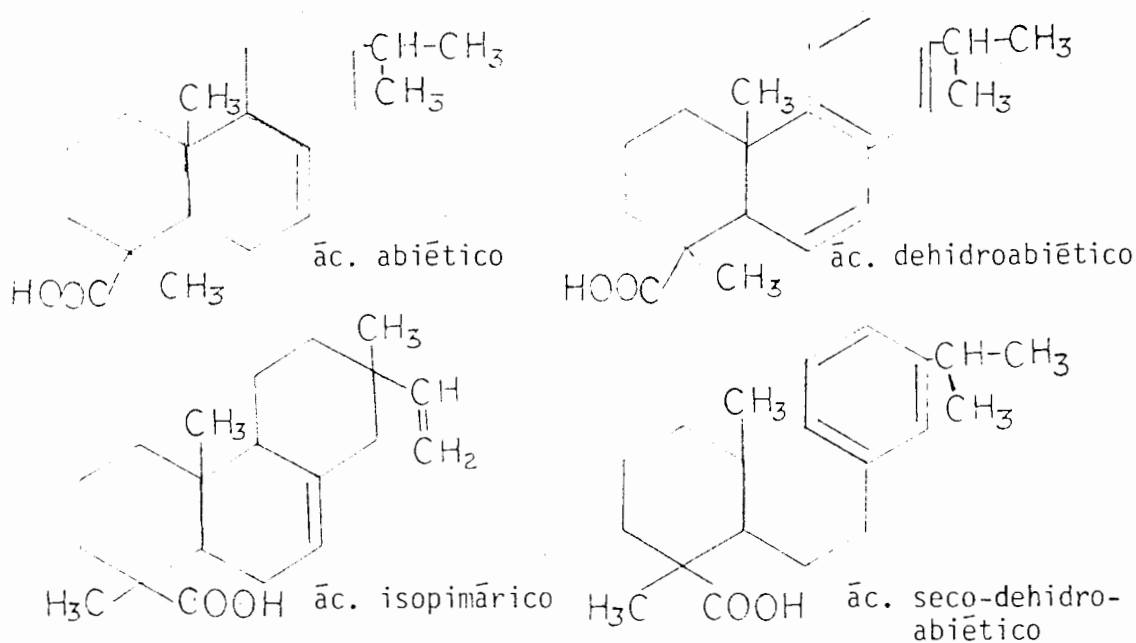
triclorosiringol

5. Ácidos carboxílicos

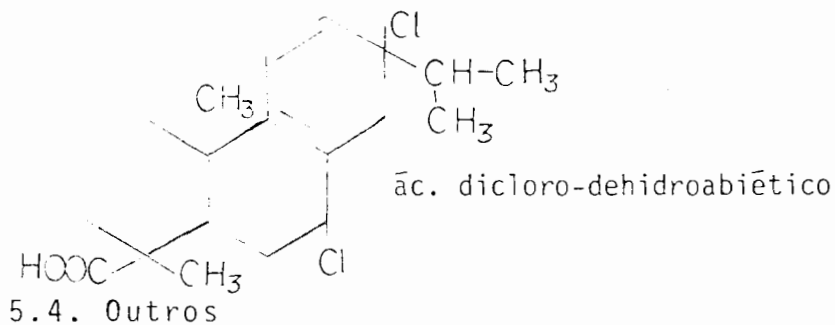
5.1. Graxos

Ac. oleico, linoleico, linolênico e palmitoleico e outros.

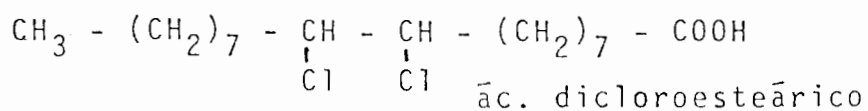
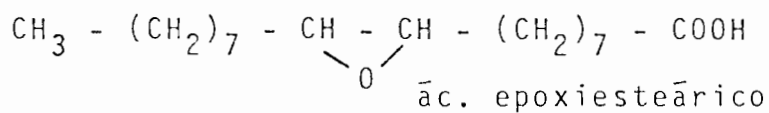
5.2. Resínicos



5.3. Resínicos-clorados



5.4. Outros



6. Álcoois diterpenos - pimariol, isopimariol, abietal
7. Juvabiois - juvabiol, juvabiona, dehidrojuvabiona
8. Outros - abienal, eugenol, isoeugenol, isopimariol, tri-e tetracloropropeno, tri-e tetraclorotiofeno, dicloro-3-hidrôxi-cumeno, mono-, di-e tricloropirona, monoclorobenzaldeido, trimetôxi-triclorobenzeno.

Dos compostos enumerados, os que mais preocupam são os clorados pois apresentam grande atividade mutagênica e são muito estáveis nos efluentes, resistindo aos principais métodos de tratamento primário e secundário (23-32).

2.3.1— Reações do cloro com a lignina

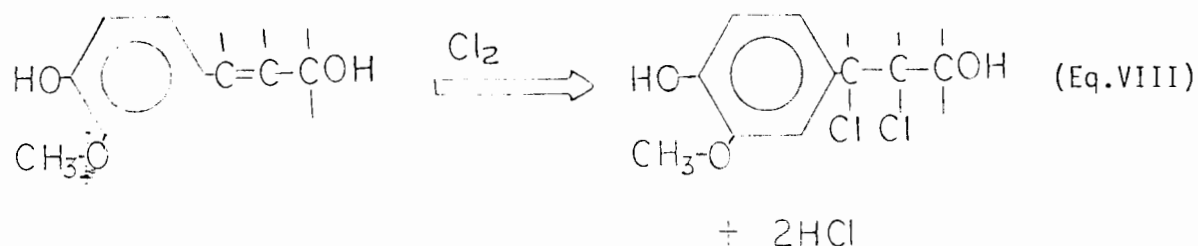
Como já foi citado a lignina é uma substância polimérica amorfa formada de unidades básicas derivadas do guaiacil e siringil propano. A primeira variedade diz respeito à lignina proveniente de coníferas enquanto que a lignina proveniente das folhosas apresenta as duas variedades (1-10,30).

As reações do cloro com a lignina podem ser de adi-

ção e substituição.

— Reações de adição

Consistem em reações rápidas que não desempenham papel relevante na cloração da pasta. Durante certas reações não ocorre formação de ácido clorídrico. Ex.: (10)

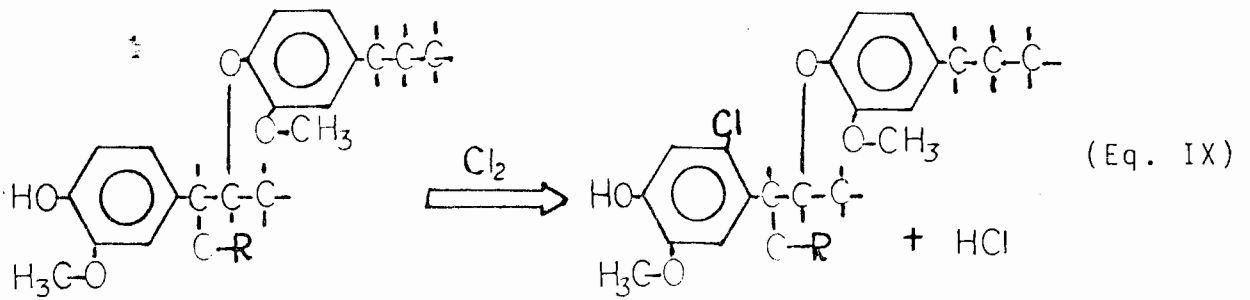


— Reações de substituição

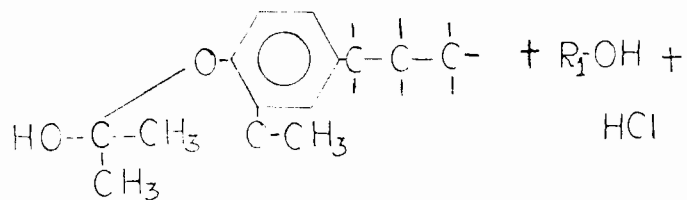
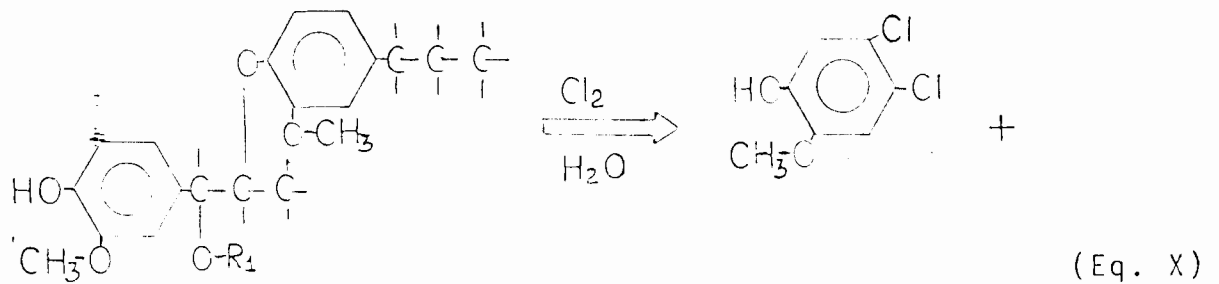
Esta reação também é rápida e ocorre no núcleo aromático, geralmente nas posições 6 ou 5 (Reação de substituição I) Tanto esta como a reação de adição não "quebram" a molécula de lignina e portanto não a solubilizam em água (10).

Caso o carbono α da cadeia lateral tenha um grupo hidroxila ou alquiléter, então ocorrerá uma reação posterior com cloro que levará à degradação da lignina formando produtos solúveis (Reação de substituição II). Este tipo de reação é predominante no estágio de cloração e sua velocidade depende da temperatura.

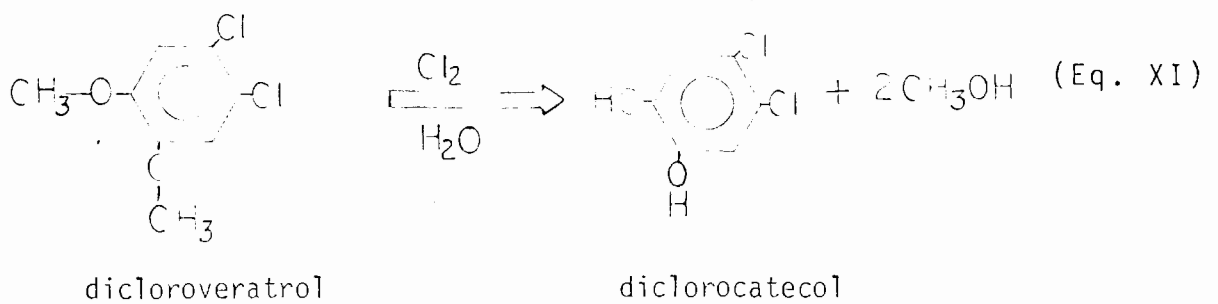
— Reação de substituição I



— Reação de substituição II

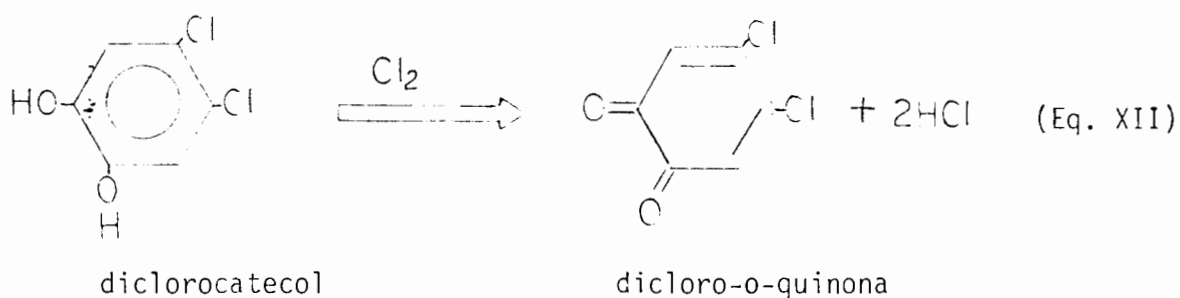


Outra reação que ocorre largamente é a reação de de-
alquilação



O diclorocatecol, por sua vez, sofre oxidação formando compostos fortemente coloridos (quinonas) aos quais se atribui a coloração alaranjada das pastas quando cloradas. Este tipo de oxidação se processa lentamente e a pequena quantidade de ácido hipocloroso ainda presente em função do equilíbrio clo-ro-água também atua como oxidante.

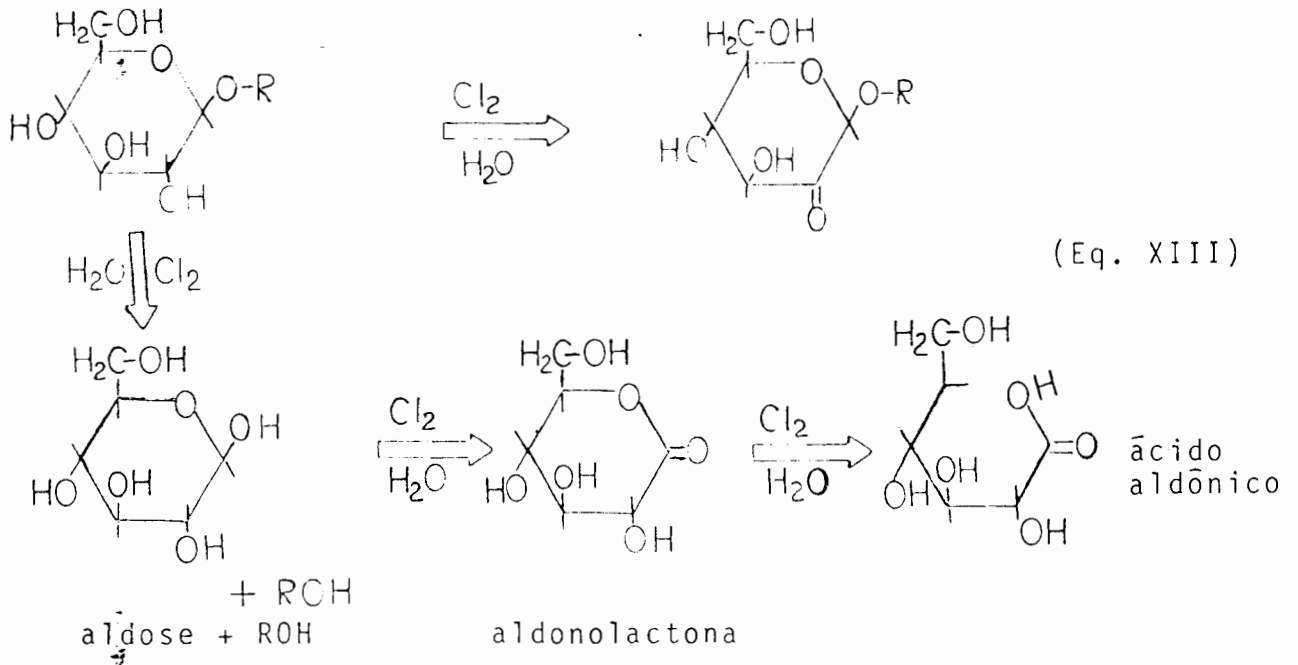
— Reação de oxidação



As quinonas são estáveis em meio ácido, porém em meio alcalino ocorre a substituição dos átomos de Cl^- por OH^- tornando-as solúveis.

Além de reagir com a lignina, o cloro, sob as condições que prevalecem durante a cloração, também é capaz de reagir com a celulose causando sua degradação. Em tais circunstâncias o cloro não age especificamente, mas atua em várias posições da unidade monomérica da celulose levando a um aumento do número de carboxilas e carbonilas (4,5,7,10,16).

— Reação do cloro com a celulose



2.3.2— Reação do hipoclorito

A ação do hipoclorito se dá através da destruição oxidativa da lignina. O hipoclorito ataca preferencialmente os grupos fenólicos livres ou os éteres fenólicos ligados à posição α ou β da estrutura da lignina. A destruição desta por este meio leva a fragmentos suficientemente pequenos para a solubilização e às vezes chega até a formação de dióxido de carbono (10-12, 24-32).

A celulose pode reagir com o hipoclorito de três maneiras:

- introdução de grupos carbonilas;
- oxidação para grupos carboxilas;
- despolimerização.

O hipoclorito tem maior afinidade pela lignina, porém à medida que esta é degradada começa a atacar a celulose, e portanto deve-se controlar muito bem o processo.

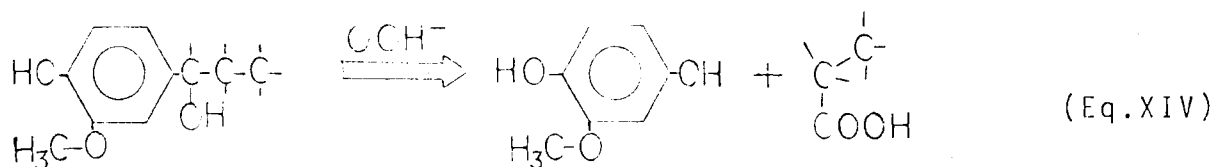
2.3.3— Reações do dióxido de cloro

O dióxido de cloro ataca a cadeia polimérica da lignina, promovendo a desmetilação das unidades monômeras e a destruição da estrutura aromática pelo rompimento das anéis, dando como produtos intermediários orto e paraquinonas (10,13,33).

O dióxido de cloro não ataca a fração celulósica (7,10).

2.3.4— Reações do peróxido de hidrogênio com a lignina

O peróxido de hidrogênio atua sobre a lignina partindo as ligações entre o anel aromático e a cadeia lateral, produzindo fenóis metoxi-fenóis e ácidos carboxílicos. Os compostos aromáticos podem por sua vez sofrer novos processos de oxidação e degradação (10,15,17).



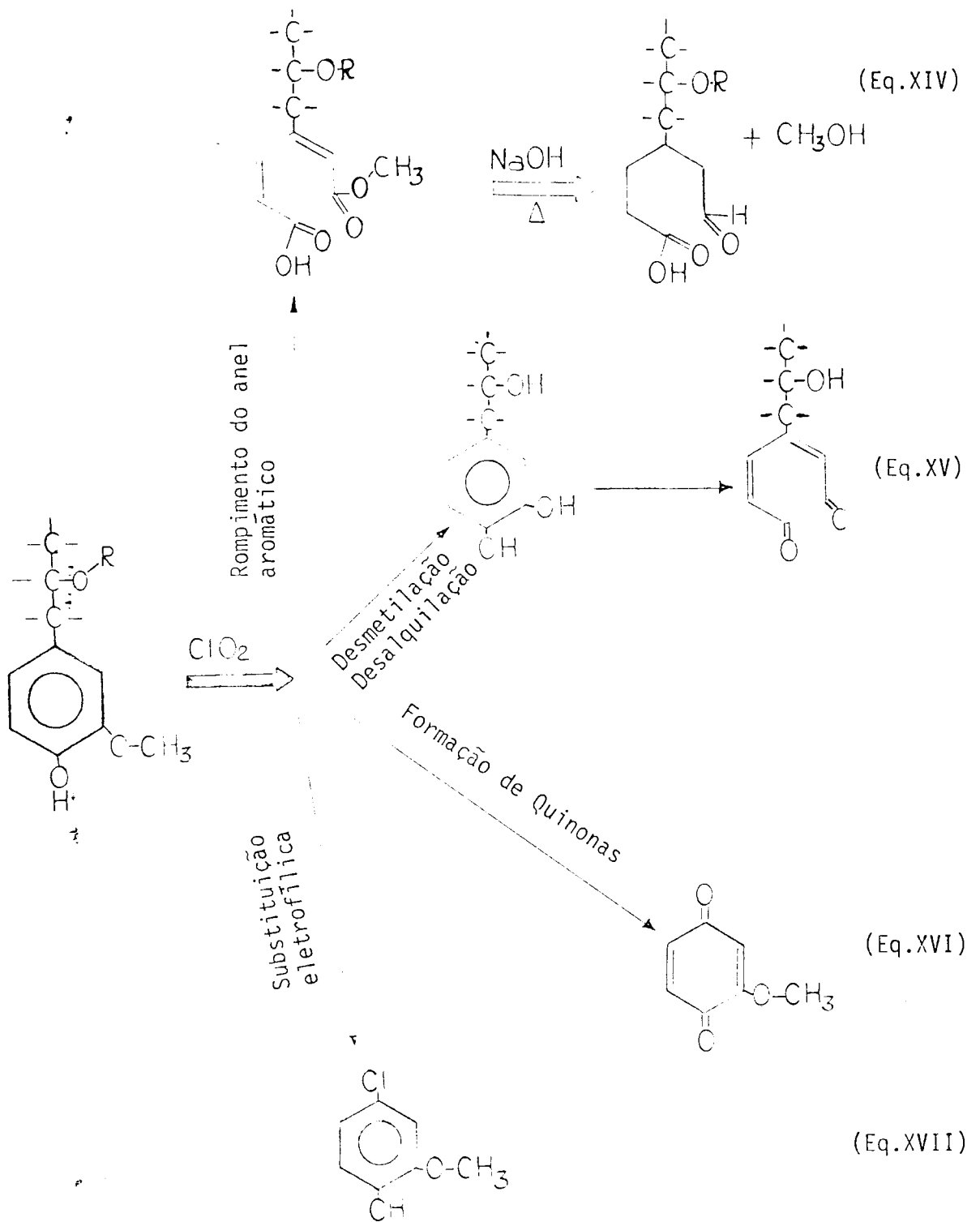


Figura 7 — Reação do ClO₂ com a lignina (10)

2.4 — Toxidez e mutagenidade

2.4.1 — Caracterização e avaliação da toxidez

A toxidez dos efluentes das fábricas de celulose e papel tem sido objeto de estudo em todas as partes do mundo, tendo sido publicados inúmeros trabalhos neste sentido, no Japão, no Canadá, na Suécia, na Finlândia e em outros locais onde a preocupação com os efluentes e sua influência no meio ambiente é considerada (20,21,23,34-42).

Os efluentes da fabricação da celulose e do papel contêm produtos de degradação da lignina e da celulose que são obtidos no processo de polpação e no branqueamento. Num processo típico a polpa não branqueada é submetida a cinco ou seis estágios sequenciais representados como CE(H)DED. Os efluentes produzidos pela lavagem da polpa após cada estágio são normalmente combinados em correntes ácidas e básicas antes de serem conduzidas ao esgoto (34-42).

Os ensaios de toxidez dos efluentes tem sido feitos em aquários de vidro com peixes mantidos a uma temperatura constante onde se adiciona uma certa quantidade de substância da qual se quer determinar a toxidez.

O grau de toxidez dos compostos pode ser medido de duas maneiras 96 h LC 50, ou seja, concentração letal para 50% de sobrevivência em 96 horas de exposição, em mg/l, ou LT 50,

isto é, tempo letal para 50% da população (min) para várias concentrações.

Foi também definida ⁽³⁸⁾ a unidade de toxidez (TU) onde

$$TU = \frac{\text{concentração real de um composto}}{\text{valor de 96 h LC 50 do composto}} \quad (\text{Eq. XIX})$$

de forma que a toxidez total de um efluente pode ser expressa por um número obtido pela adição das unidades de toxidez de cada componente individualmente.

Quanto à mutagenidade duas linhas de pesquisa tem sido feitas neste sentido: ⁽³⁹⁾

1º) Estudos bioquímicos para a verificação da modificação do metabolismo dos carboidratos de salmões após longo ou curto tempo de permanência em meio contendo afluente das fábricas; modificações no quimismo do sangue e outros fatores que constituem perfil clínico da resposta dos peixes aos efluentes do processo Kraft.

2º) Estudos fisiológicos procurando medir a resposta em termos de respiração, tolerância à temperatura, velocidade de movimentação e outros fatores.

Estudos recentes ⁽³⁴⁾ sustentam a hipótese de que os efluentes do processo de branqueamento, e também os outros efluentes da fábrica de papel, afetam os peixes interferindo no

processo de transferência de oxigênio através das guelras.

Schaumburg et alii (35) indicaram um acréscimo na frequência do reflexo de purificação das guelras, enquanto Davis (36) mostrou o efeito do efluente no fluxo de ventilação da água nas guelras, na taxa de adsorção de oxigênio, nos padrões de respiração e na pressão de oxigênio arterial.

Os autores mencionados (34) mostram que concentrações subletais de efluentes dos processos de branqueamento reduzem a velocidade máxima de natação e sugerem o modo pelo qual as substâncias tóxicas são absorvidas. Segundo eles isto se dá por absorção das substâncias no tecido epitelial das guelras.

Outro estudo realizado por Voss et alii (14) especificamente com clorofenóis mostrou que a toxidez dos mesmos varia com o pH devido aos diferentes valores de pKa dos fenóis.

A diferença de toxidez pode ser explicada pela maior facilidade de penetração nas membranas biológicas pelos ácidos fracos na forma não ionizada, ou seja, quanto menor o pH do efluente maior é a toxidez destes compostos.

A relação entre o número de cloro substituídos e a toxidez química é ilustrada na Figura 8. A regra geral é de quanto maior é o número de átomos de cloro substituídos no composto, maior é a toxidez. O grau de toxidez dos compostos foi medido em termos de 96 h LC 50 (14).

Segundo os estudos realizados nos últimos anos ficou claro que os efluentes dos processos de branqueamento de celu-

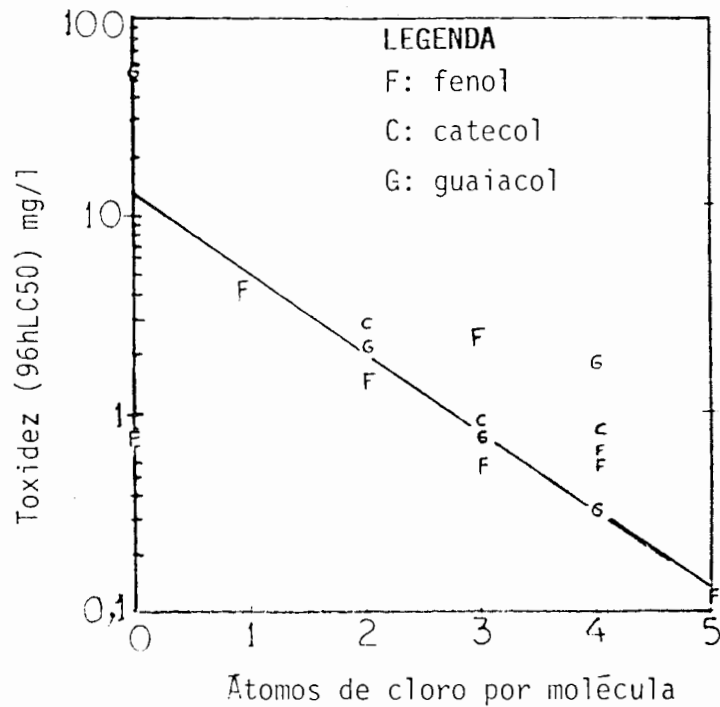


Figura 8 — Toxidez de fenóis clorados em função do número de cloro substituídos (14).

lose contém substâncias mutagênicas, sendo que os efluentes do estágio de cloração são a maior fonte de compostos genotóxicos (39).

A biodegradação dos compostos organoclorados ocorre muito lentamente, assim os clorofenóis e ácidos resínicos clorados, que são os principais agentes mutagênicos, são muito dificilmente eliminados nos sistemas de biotratamento, utilizados normalmente na maioria das fábricas de papel, podendo os mesmos serem encontrados nas águas dos rios e lagos para onde são despejados os efluentes.

Também foram realizados estudos no sentido de mudar

o Cl_2 por ClO_2 parcial ou totalmente a fim de verificar a influência na toxidez dos efluentes (33). O resultado apresentado na Tabela IV, mostra que com a crescente substituição do Cl_2 por ClO_2 ocorre uma diminuição da toxidez.

Tabela IV — Valores de toxidez de vários fenóis, clorofenóis a partir da reação do cloro e dióxido de cloro e suas combinações com o cresol (33).

Composto	Tempo de exposição(h)	LC 50 ppm OCT*	Sistema de reação	Tempo de exposição	LC 50 ppm OCT
Cresol	24	14,5	100% ClO_2	24	89
6-clorocresol	24	4,8	100% ClO_2	48	25
5,6-diclorocresol	24	1,3	50 → 50**	24	42
2,5,6-triclorocresol	24	0,7	50 → 50	48	6
5-cloro-4-metilcatecol	24	1,8	50/50***	24	10
6-cloro-4-metilcatecol	24	0,7	50/50	48	1,4
2,5,6-tricloro-4-metilcatecol	24	0,6	100% Cl_2	24	10
			100% Cl_2	48	2

* Organo clorado total

** Tratamento seqüencial D + C

*** Tratamento simultâneo D/C

A explicação para este fato é de que a reação com o ClO_2 produz menos compostos aromáticos do que o Cl_2 .

Um outro tipo de estudo foi feito por diversos pesquisadores (14,23,41) a fim de relacionar o tipo de madeira utilizado na fabricação de papel com o tipo e a quantidade de com

postos tóxicos produzidos. Os resultados obtidos mostram que os efluentes dos processos de polpeamento e branqueamento utilizando-se madeiras "moles" tais como o pinho, cedro e abeto a apresentam maior quantidade e variedade de compostos tóxicos, principalmente ácido resinínicos que quase não são encontrados em efluentes de madeira "dura" como por exemplo o eucalipto e a acácia.

Os efluentes originários do tratamento de madeiras "duras" apresentam cerca de 2 a 5 vezes menor quantidade de clorofenóis do que os de madeira "mole" (14).

2.4.2 — Classificação dos compostos tóxicos em efluentes de fábricas de papel

As primeiras investigações, realizadas em 1949, mostravam que os constituintes voláteis do processo Kraft, isto é, gás sulfídrico, metilmercaptanas, sulfeto de metila, eram tóxicos aos peixes, porém nos últimos anos muitos outros compostos tóxicos não voláteis foram identificados e sua contribuição a toxidez dos efluentes foi avaliada (34).

As técnicas de identificação destes compostos foram se aprimorando, de modo que a caracterização de maior número de compostos, mesmo presentes em pequenas quantidades, se tornou possível. A Tabela V apresenta os diferentes tipos de com-

Tabela V — Compostos tóxicos aos peixes existentes em efluentes de fábricas de celulose e papel (34)

COMPOSTOS	CONTRIBUIÇÃO TÓXICA		
	MAIOR	MÉDIA	MENOR
Ácidos resínicos Abiético, dehidroabiético, isopimárico levopimárico, palústrico, pimárico sandaracopimárico, neoabiético	KP D M,S		
Ácidos resínicos clorados mono e dicloroabiético		KC	
Ácidos graxos insaturados Oleico, linoleico, linolênico, palmitoleico		KP	D,M
Fenóis clorados Clorofenóis, clorocatecóis, cloroguaiacóis		KC	
Álcoois diterpenos Pimarol, isopimarol, dehidroabietal, abietal		M	D
Juvabióis Juvabiol, juvabiona, dehidrojuvabiona			M
Outros ácidos Epoxiesteárico, dicloroesteárico		KC	
Outros neutros Abienol, eugenol, isoeugenol, 1,3-epimanol		S	D

Abreviações:

- K = Kraft
- P = polpação
- D = descascamento
- M = mecânico
- S = sulfito
- C = cáustico

postos tóxicos, seu grau de toxidez e a sua origem dentro do processo de fabricação de celulose ou papel.

Os compostos responsáveis pelo alto índice de toxidez dos efluentes do processo Kraft são os ácidos resinosos e ácidos graxos insaturados. Eles foram encontrados em diferentes tipos de efluentes. A partir do estágio de cloração da polpa as frações cloradas da lignina são muito importantes. Estes compostos são principalmente derivados clorados de fenóis e de ácidos. Compostos neutros obtidos pela degradação da lignina, clorados ou não também são encontrados.

Dentre esta grande variedade de compostos, os que apresentam maior índice de toxidez, são os ácidos resínicos e seus derivados clorados, seguidos pelos clorofenóis e em terceiro lugar outros compostos resultantes da degradação da lignina.

Além dos compostos citados na Tabela V tem sido encontrados outros, porém em quantidades bem menores. Lindström e Nordin ⁽¹⁹⁾ encontraram uma série de compostos organoclorados neutros cuja concentração no efluente é menor que 0,1 g por tonelada de polpa processada, porém devido a afinidade que estes compostos tem com as gorduras são facilmente absorvidos pelos organismos marinhos.

Estes compostos são o tricloroaleno, tetracloropropeno, pentacloropropeno, monocloroacetilfurano, tri- e tetraclorotiofeno, mono-, di-, tricloropirona, monoclorobenzaldeido, trime tóxicotriclorobenzeno.

A Tabela VI apresenta os valores de toxidez medidas em termos de 96 h LC 50 (mg/l) para os diferentes compostos encontrados em efluentes de fabricação de papel e celulose. Os ensaios foram feitos com peixes (trutas e salmões) que foram mantidos em ambientes com concentrações conhecidas dos diferentes compostos puros a temperatura de $12 \pm 1^{\circ}\text{C}$, pH tamponado em 6,4 (42).

Tabela VI — Toxidez dos principais compostos encontrados em efluentes de fábrica de celulose e papel (42)

COMPOSTO	96 h LC 50 (mg/l)
Guaiacol	44
Fenol	7,7
Abietol	1,8
Ácido epoxiesteárico	1,5
Ácido dehidroabiético	1,1
Ácido abiético	0,7
Ácido pimárico	0,8
Ácido palústrico	0,5
Ácido isopimárico	0,4
Pimarol	0,3
Isopimarol	0,3
Dehidroabietol	0,8
m-clorofenol	2,1
o-clorofenol	2,9
2,5-diclorofenol	1,7
2,4,6-triclorofenol	0,45
2,3,4,5-tetraclorofenol	0,48
Pentaclorofenol	0,096
3-4-diclorocatecol	2,7
Tetraclorocatecol	0,8
4-5-dicloroguaiacol	7,3
3,4,5-tricloroguaiacol	0,75
Tetracloroguaiacol	0,32
Ácido monoclorodehidroabiético	0,60
Ácido diclorodehidroabiético	0,60

De acordo com Nonni e Dence ⁽³³⁾ o grau de toxidez dos efluentes poderia ser diminuído se fosse trocado o Cl_2 por ClO_2 , no processo de branqueamento da celulose, uma vez que o uso de ClO_2 gera menos compostos organo-clorados, particularmente os policlorados. Nas reações da lignina com cloro resulta que mais de 99% do substrato foi consumido ocorrendo a produção de uma variedade de organo-clorados aromáticos enquanto que a mesma reação usando ClO_2 consome aproximadamente 75% do substrato e não produz quantidades detectáveis de organo-clorados aromáticos. A conclusão que os autores chegaram é de que a total ou parcial substituição do Cl_2 por ClO_2 no estágio de cloração é benéfica sob o ponto de vista de produzir um efluente com menor quantidade de íon cloreto além de reduzir também a quantidade de produtos organo-clorados aromáticos (Tabela VII).

Tabela VII— Compostos aromáticos encontrados como produto da reação do cresol com cloro, dióxido de cloro e suas misturas ⁽³³⁾

COMPOSTOS	% ClO_2 / % Cl_2		RENDIMENTO MOL %				
	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0		
Cresol	3,0	13,0	27,9	40,3	40		
6-clorocresol	15,0	59,2	50,1	40,4	21,0		
5,6-diclorocresol	20,0	9,0	5,0	traços	0,0		
2,5,6-triclorocresol	1,0	2,0	0,1	0,0	0,0		
4-metilcatecol	0,3	0,9	1,6	2,0	6,0		
5-cloro-4-metilcatecol	1,5	0,5	2,0	0,1	3,0		
5-6-dicloro-4-metilcatecol	2,0	1,5	1,0	0,1	0,0		
3-5-6-tricloro-4-metilcatecol	0,1	traços	traços	0,0	0,0		
Total de aromáticos	42,9	36,1	87,7	82,5	70,0		
Total de cloroaromáticos	39,6	72,2	58,2	40,2	24,0		
	Percentual de produtos clorados						
	92	84	66	49	34		

2.5 — Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica analítica que nos últimos anos tem tido grande desenvolvimento tanto para a pesquisa como também para análises de rotina em laboratórios industriais (43-62). A CG é uma técnica que se baseia na separação dos componentes de uma mistura seguida de uma detecção de cada componente individualmente, sendo que essa detecção pode ser usada para análise qualitativa e também quantitativa. O processo de separação ocorre dentro de uma coluna através da interação de cada componente da mistura com duas fases imiscíveis, uma fixa, podendo ser líquida ou sólida, e outra móvel (gás). A maior eficiência do processo cromatográfico deve-se portanto à capacidade que a fase fixa tem de separar os diferentes componentes por diferença de tempo de retenção dos mesmos no interior da coluna. As interações do soluto com a fase fixa são do tipo adsorção ou partição e dependem fundamentalmente das características químicas da fase e do soluto e também da temperatura de operação.

O emprego da CG nos últimos anos se dividiu em duas categorias principais quanto ao tipo de colunas utilizadas. A cromatografia com colunas empacotadas e a cromatografia com colunas capilares. A aplicabilidade de uma ou outra técnica depende de uma série de fatores tais como: resolução, tempo de análise, temperatura máxima de trabalho, limite de detecção, quantidade de amostra, inércia química do sistema, durabilidade da coluna, transferência da amostra para a coluna, etc. (59).

2.5.1 — Cromatografia com colunas capilares

O uso de tubos capilares para a confecção de colunas cromatográficas foi proposto inicialmente em 1957 por M.J.E. Golay a fim de substituir as colunas empacotadas, uma vez que a presença das partículas do suporte retardavam muito a velocidade de deslocamento do soluto através da coluna. Segundo Golay a coluna capilar apresentando tubo aberto sem restrições ao deslocamento do gás de arraste e com ele o soluto proporcionariam uma análise mais rápida. A fase estacionária ficaria retida na superfície interna do tubo formando um filme de líquido muito fino a fim de permitir as interações necessárias para a separação cromatográfica (44,45).

2.5.2 — Variáveis importantes nas colunas capilares

As principais variáveis nas colunas capilares são: o material do tubo; o comprimento; o diâmetro interno e a espessura da fase estacionária.

— Material do tubo

Inicialmente as colunas capilares foram preparadas com metais. Três substâncias foram usadas para esta finalidade: cobre, níquel e aço inoxidável. O cobre é geralmente muito ati

vo e então, exceto para amostras não polares, seu uso não é re-
comendado, o níquel é o mais adequado porém seu alto custo di-
ficultou sua utilização de modo que o mais usado foi o aço ino-
xidável.

O aço inoxidável apresenta inúmeras vantagens. É fá-
cil de dobrar, não quebra, tem boa condutividade térmica, é ob-
tido em diferentes diâmetros internos e externos, e utilizando
encaixes apropriados pode ser facilmente conectado às outras
partes do cromatógrafo. Entretanto apresenta como defeito o fa-
to de que suas paredes são ligeiramente ásperas, sujas e ati-
vas em relação às moléculas polares.

O vidro foi introduzido por Desty (46) por volta de
1960. Embora não completamente inativo, o vidro representa o
material que mais se aproxima do ideal para a preparação de co-
lunas capilares. Não pode ser obtido diretamente no diâmetro
desejado, porém este problema foi solucionado pela invenção do
equipamento de estirar tubos capilares (Figura 9) (63-67).

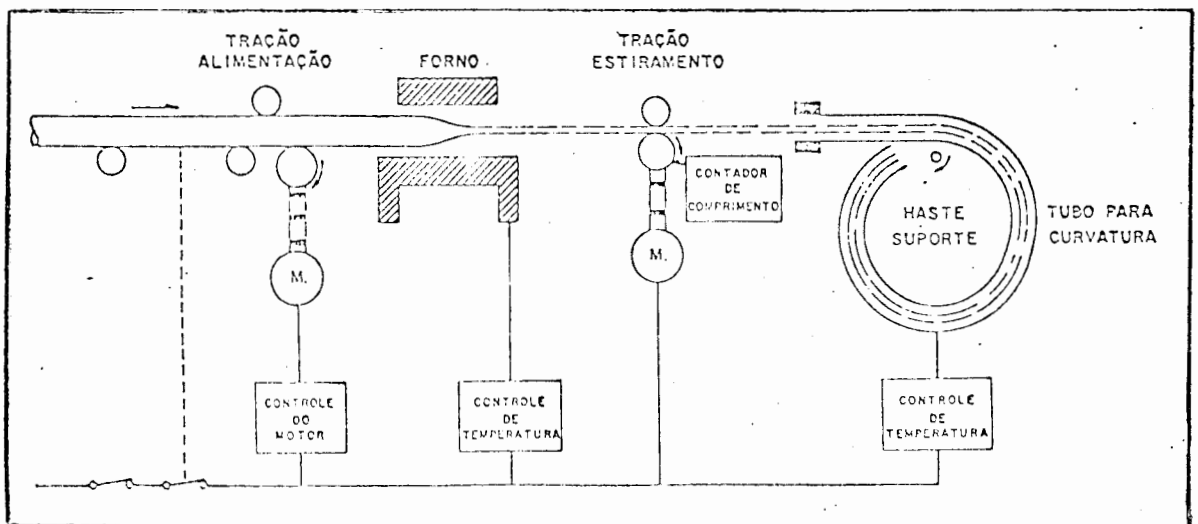


Figura 9 — Esquema do equipamento usado para fabricar tubos capilares de vidro de grande comprimento.

Um dos problemas do capilar de vidro é a fragilidade e a dificuldade de conexão do tubo ao equipamento com um mínimo de volume morto. O principal problema está no fato que o tubo de vidro é pouco molhável pela fase líquida o que impossibilita a formação de um filme uniforme da fase. Este problema foi proposto por Halasz e Schneider ⁽⁵¹⁾ no Simpósio de Edimburgo em 1961.

A pouca facilidade de recobrimento em tubos de vidro foi com o tempo resolvida e hoje existem muitos métodos para a preparação da parede interna do tubo tornando a fase fixa quimicamente ligada ao tubo ⁽⁶²⁻⁶⁵⁾.

Recentemente (1979) Dandenau e Zerenner ⁽⁴⁷⁾ testaram e aprovaram a sílica fundida como material de fabricação de colunas e a Hewlett-Packard lançou no mercado colunas com diâmetro interno de 0,25 mm. A sílica fundida apresenta inúmeras vantagens em relação ao vidro, porém para que possa ser utilizada ela deve ser recoberta externamente com um filme de poliamida a fim de torná-la flexível. Além disso a sílica fundida é mais inerte que o vidro e apresenta maior estabilidade térmica. As desvantagens são o seu alto custo (no Brasil) e a limitação da temperatura máxima de utilização devido ao recobrimento externo e um menor número de fases líquidas possíveis de serem utilizadas.

— Outras variáveis

O comprimento, o diâmetro interno, a espessura do

filme da fase estacionária e outras variáveis influem diretamente na eficiência da coluna (56,58). A seguinte expressão deduzida por Haarhoff e Pretorius (66) apresenta estes fatores e suas relações.

$$H_{\text{BAR}} = \left[\frac{2(1+k)^2 D_i}{k^2 V_i} + \left(\frac{1+6k+11k^2}{24 k^2} \right) r_i^2 (1-\theta)^2 \frac{V_i}{D_i} \right] y_1(p) + \left(\frac{2\theta^2 r_i^2 V_i}{3 k D_1} \right) y_2(p)$$

(Eq. XX)

onde

D_i = difusividade do soluto na fase gasosa na entrada da coluna

D_1 = difusividade do soluto na fase líquida

H_{BAR} = altura equivalente de um prato teórico baseada na retenção aparente

K = razão entre a concentração do soluto nas fases gasosa e líquida

k = razão entre a massa do soluto nas fases líquida e gasosa

p = razão entre a pressão do gás na entrada e na saída

r_i = raio interno do tubo capilar

V_i = velocidade média radial do gás na entrada da coluna

θ = razão entre a espessura da fase líquida e o raio do capilar

$$y_1(p) = \frac{9(p^4-1)(p^2-1)}{8(p^3-1)^2}$$

(Eq. XXI)

$$y_2(p) = \frac{3p(p^2-1)}{2(p^3-1)} \quad (\text{Eq. XXII})$$

$$k = \frac{2\theta - \theta^2}{(1-\theta)^2 K} \quad (\text{Eq. XXIII})$$

Grandes eficiências podem ser obtidas tanto em capilares estreitos como em capilares largos, porém observa-se que os capilares estreitos são mais interessantes quando se quer uma análise rápida.

2.5.3 — Introdução das amostras

As colunas capilares apresentam pequena capacidade de amostragem de modo que se utilizarmos uma micro-seringa convencional para introduzir a amostra poderemos saturar a coluna, assim a quantidade de amostra que entra na coluna deve ser reduzida através de um sistema de divisão de fluxos sendo uma parte da amostra dirigida para a coluna e a outra desviada para fora. Este método é chamado injeção com divisão de amostra ("Split").

Num certo número de casos, a amostra é uma solução diluída e não há interesse no solvente. Em tais casos pode-se introduzir a amostra sem divisão de fluxo ("Splitless") e desprezar a saturação no pico do solvente. Entretanto pode-se ter

dois tipos de problemas. Primeiro, o volume da amostra sendo grande relativamente ao baixo fluxo do gás de arraste faz com que a quantidade de amostra evaporada encha uma grande extensão da coluna tornando-a inativa; segundo, o grande volume de amostra desloca do equilíbrio o injetor durante a evaporação da amostra causando uma variação dos padrões de fluxo que retornará lentamente ao estado de equilíbrio. Em ambos os casos o pico do solvente terá uma enorme cauda que poderá cobrir alguns picos da amostra. A fim de eliminar este problema Grob (57) desenvolveu uma técnica especial, denominada efeito-solvente que é bastante útil em muitos casos.

Existe ainda um terceiro método de introdução de amostra. Trata-se do sistema de injeção direta a frio ("on column"). Neste sistema a amostra é introduzida a frio dentro da coluna utilizando-se uma seringa com ponta adaptada a um tubo de sílica de diâmetro inferior ao da coluna de modo que a amostra é depositada no estado líquido dentro da coluna. As colunas para este tipo de injeção devem ter diâmetro interno superior a 0,50 mm.

2.6 — Índices de retenção de Kováts

Desde os primeiros trabalhos sobre cromatografia gasosa apresentados na literatura os autores mencionavam o fato

que o tempo ou o volume de retenção de uma substância pura numa certa coluna cromatográfica é um valor característico que poderia ser utilizado para identificação dos componentes de uma mistura (68-73).

Desde o começo da cromatografia gasosa numerosos autores buscaram encontrar a melhor maneira de coletar e expressar os dados de retenção que possibilitassem uma generalização. Neste sentido foram feitas algumas proposições, mas foi Kováts (69) que em 1958 introduziu o assim chamado "Sistema de Índices de Retenção". Neste sistema o índice de retenção de uma espécie é a expressão do seu comportamento em relação a uma escala determinada por uma série de substâncias padrões. Segundo Kováts o índice de retenção de uma determinada espécie é expresso por:

$$I = 100 \frac{\log V_r'(x) - \log V_r'(nCz)}{\log V_r'(nCz+1) - \log V_r'(nCz)} + 100z \quad (\text{Eq. XXIV})$$

onde

V_r' = Volume de retenção ajustado

nCz = parafina normal com z átomos de carbono

z = número de átomos de carbono

$$e \quad V_r(nCz) \leq V_r(x) \leq V_r(nCz+1)$$

A determinação de I consiste em três etapas:

1. A amostra e a mistura das correspondentes n-parafinas são analisadas e se determina V_r' ou t_r' .

2. Estes valores são transferidos para uma escala logarítmica onde os valores das n-parafinas estão equidistantes.

3. Uma nova escala linear \bar{I} é obtida a partir da escala logarítmica com números arbitrários sendo a distância entre cada parafina dividida em 100 partes iguais (Figura 10).

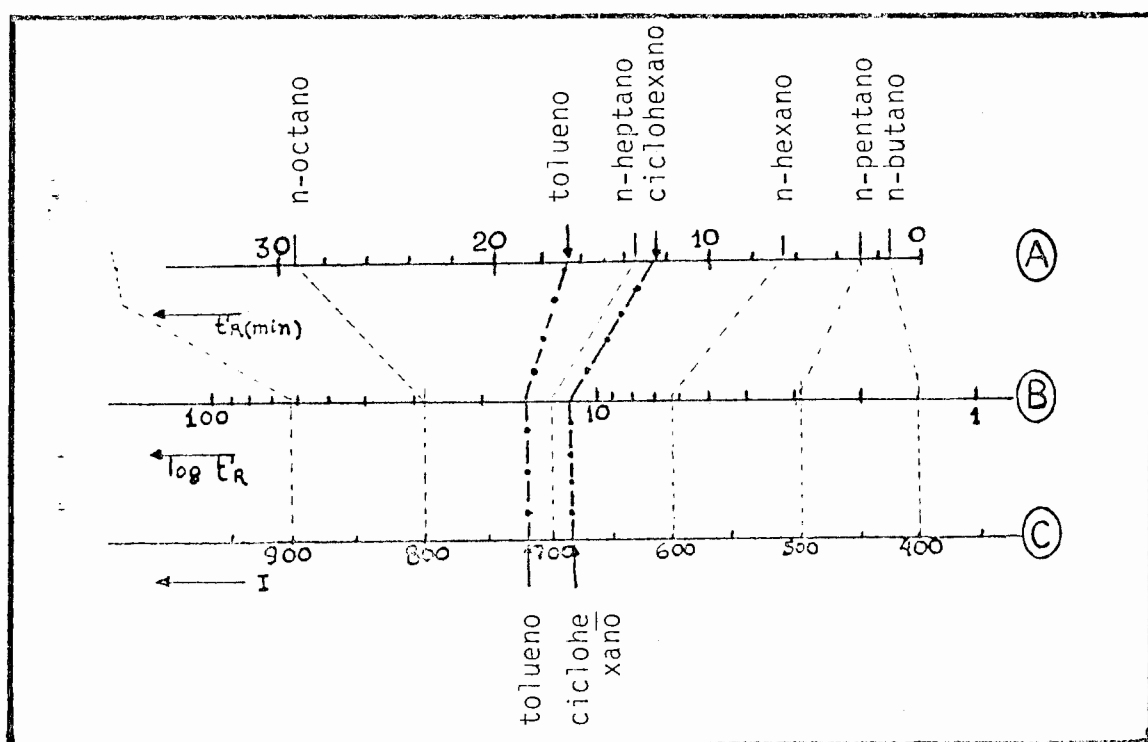


Figura 10 — Cálculo gráfico do Índice de retenção. (A) representa o cromatograma com os tempos de retenção ajustados das n-parafinas utilizadas como pontos de referência e as duas substâncias problemas (ciclohexano e tolueno). (B) é a escala logarítmica dos tempos de retenção ajustados e (C) é a escala do Índice de retenção (68).

A grande vantagem do sistema de índice de retenção é que os valores dados nesta forma são descritivos. Por exemplo

se o índice de retenção de uma substância numa determinada coluna é 1230 este valor mostra que esta substância emerge da coluna após o nC_{12} .

2.6.1 — Regras para o sistema de índice de retenção

Como foi mostrado, os valores dos índices de retenção são característicos de cada substância numa determinada fase estacionária e podem ser usados para a identificação da mesma. Kováts elaborou sete regras que ajudou a prever os valores dos índices de retenção (69,70).

1. Numa série homóloga os índices de retenção dos membros superiores crescem de 100 unidades para cada grupo- CH_2 -introduzido. Constituem exceção os ésteres dos ácidos dibásicos cuja variação situa-se entre 90-95.

2. Numa fase estacionária não polar a diferença entre os índices de retenção de dois isômeros (δI) pode ser calculada a partir da diferença de seus pontos de ebulição (δt_b)

$$\delta I = 5 \delta t_b \quad (\text{Eq. XXV})$$

3. O índice de retenção de um composto assimetricamente substituído pode ser calculado a partir do índice de retenção do correspondente simetricamente substituído

$$I(RR') = \frac{I(RR) + I(R'R')}{2} \quad (\text{Eq. XXVI})$$

4. Substituições semelhantes em estruturas semelhantes aumentaram o valor de I pela mesma quantidade.

5. O índice de retenção de substâncias não polares (parafinas) não varia com a fase empregada.

6. O índice de retenção de qualquer substância determinada em várias fases não polares são idênticos ou muito semelhantes.

7. Se o índice de retenção de uma substância é determinado numa fase polar e em outra não polar a diferença (ΔI) é característica da estrutura da substância e pode ser prevista pela adição de incrementos individuais das várias zonas de aderência da molécula.

Esta última regra é importante, pois com a ajuda de cálculos, uma substância desconhecida pode ser identificada comparando-se o ΔI determinado experimentalmente com os valores calculados para as possíveis estruturas.

Wehrli e Kováts ⁽⁷⁰⁾ sugeriram o seguinte método para este propósito. Medir os valores de ΔI para substâncias de estrutura geral R-X onde R é uma n-parafina de seis ou mais carbonos e X é um grupo funcional.

Assim é possível plotar os valores de ΔI numa escala numérica começando do zero (X=H). Esta escala é chamada a dispersão da retenção para uma fase em particular e caracteri-

za esta fase bem como fornece informações sobre a retenção relativa de várias substâncias com o mesmo radical porém com grupos funcionais diferentes como por exemplo a Figura 11.

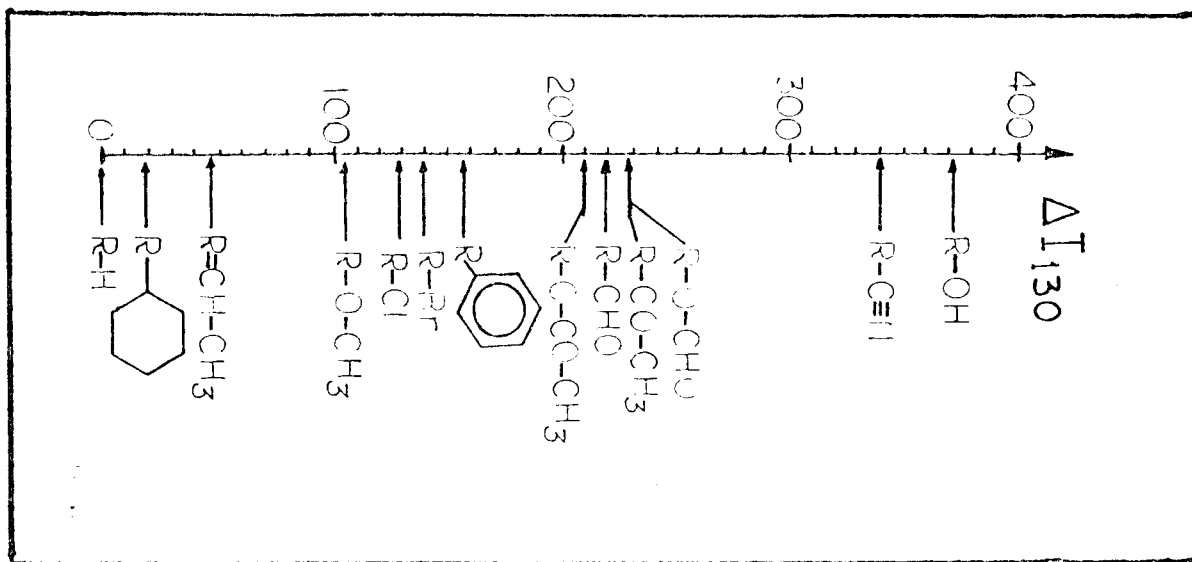


Figura 11 — Dispersão de retenção da fase líquida
Emulfor-0 a 130°C (70)

2.6.2 — Índices de retenção para análise com temperatura programada

Num cromatograma obtido com temperatura programada, os picos das n-parafinas ou de outras séries homólogas aparecem uniformemente espaçados de modo que pode-se substituir o log do tempo de retenção e do volume de retenção ajustado pelos respectivos valores numéricos ou mesmo pelo valor da temperatura de retenção (68,71,72,73).

$$I_p = 100 \frac{T_r(x) - T_r(nCz)}{T_r(nCz+1) - T_r(nCz)} + 100z \quad (\text{Eq. XXVII})$$

Guichon (71) estabeleceu a relação entre o índice I sob condições isotérmicas e I_p sob condições de temperatura programada

$$I_p = I_{(T_r-20)} \quad (\text{Eq. XXVIII})$$

onde $I_{(T_r-20)}$ é o índice de retenção de um soluto estudado nas condições isotérmicas a uma temperatura 20°C abaixo da temperatura em que o soluto emerge na coluna sob temperatura programada.

O mesmo autor enumera as precauções que devem ser tomadas para que o índice de retenção à temperatura programada possa ser válido.

— A temperatura de injeção deve ser baixa comparada com a temperatura de eluição da parafina mais leve necessária para o cálculo.

— Usar parafinas consecutivas, nCz e $nCz+1$.

— Não extrapolar ou interpolar parafinas inexistentes.

— As parafinas utilizadas devem fazer parte da mistura analisada, isto é, devem estar no mesmo cromatograma.

— Conseguir a melhor reprodutibilidade possível na vazão do gás de arraste e na programação de temperatura.

III — PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 — Materiais e Reagentes

Os solventes utilizados para a extração dos organoclorados e para a dissolução dos padrões, metanol e éter dietílico, foram obtidos da Merck do Brasil (Rio de Janeiro), e eram de grau de pureza para análise.

As amostras analisadas consistiam de efluente não tratado de indústria de papel e celulose que utiliza o processo Kraft para o branqueamento e extrato obtido em laboratório por meio de branqueamento de papelão utilizando hipoclorito de sódio comercial.

A resina macroreticular XAD-4 foi obtida da Rohm and Haas (Barueri, São Paulo), e consistia de partículas de 20-50 mesh.

Os gases para a cromatografia utilizados para arraste e como alimentadores do detector de ionização de chama consistiam de H_2 e N_2 de alta pureza, procedentes da S.A. White

Martins (Porto Alegre) e ar comprimido filtrado procedente do sistema de ar comprimido do Instituto de Química.

Os padrões utilizados procederam de diferentes fontes; alguns deles tais como o catecol (Sigma Chemical Co.), o guaiacol (J.T. Baker Chemical Co.) o pentaclorofenol (Alquímica) foram obtidos no Almoxarifado do Instituto de Química e outros como o 3,4-diclorocatecol, o 3,4,5-triclorocatecol, o tetraclorocatecol, o 3,4,5-tricloroguaiacol, o 4,5,6-tricloroguaiacol, o tetracloroguaiacol, o triclorosiringol foram obtidos, através do Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu, junto aos seguintes pesquisadores: Prof. Dr. J. Knuutinen (Universidade de Jyväskylä, Finlândia), Prof. Dr. J.H. Rogers (Fisheries and Oceans, West Vancouver Laboratory, B.C. Canadá), Prof. Dr. K. Lindström (Swedish Forest Products Laboratory, Stockholm, Suécia) e Prof. Dr. A.D. Martinez (Sarmisegetuza Research Group, Santa Fe, N.M., E.U.A).

A série de hidrocarbonetos alifáticos saturados utilizada para a determinação do Índice de Kováts foi obtida no Grupo de Carboquímica do Instituto de Química da UFRGS e pelo Prof. Dr. Rosendo A. Yunes do Instituto de Química da UFSC, Florianópolis.

A coluna para extração dos organoclorados foi de vidro de borossilicato medindo 500 mm de comprimento e 48 mm de diâmetro. Os demais frascos de vidro utilizados também eram de borossilicato.

As amostras extraídas da coluna com metanol e éter dietílico foram concentradas por meio de evaporador rotatório de marca Büchi, modelo RE-120. A amostra concentrada foi filtrada com ultra-filtro Millipore FHLP01300 que possuem em média 0,45 μm de tamanho de poro.

A cromatografia em fase gasosa foi realizada no aparelho CG 3537D fabricado pela Instrumentos Científicos CG Ltda (São Paulo) equipado com sistema de injeção e divisão de amostras para colunas capilares, detector de ionização de chama e programador linear de temperatura. Os cromatogramas foram obtidos por um registrador HCG (Instrumentos Científicos CG Ltda, São Paulo) e os tempos de retenção bem como as áreas dos picos foram determinados pelo integrador-processador CDS 111 fabricado pela Varian Indústria e Comércio Ltda (São Paulo). As amostras foram injetadas em colunas capilares de sílica fundida recobertas com metil-silicone. Foram utilizadas duas colunas: OV-101, 50 m e SE-30, 60 m, ambas com 0,25 mm de diâmetro interno. As microseringas utilizadas eram de 10 μl de capacidade e marca Hamilton, tipo 701-NWG.

3.2 — Resina Macroreticular XAD-4

A resina Amberlite XAD-4 é um adsorvente polimérico produzido na forma de contas esféricas brancas, insolúveis, pa

ra serem usadas em colunas ou em operação comuns para adsorver compostos orgânicos solúveis em correntes aquosas ou solventes orgânicos. Este adsorvente hidrofóbico consiste num copolímero insolúvel de poliestireno entrecruzado apresentado na forma de contas esféricas de tamanho variável entre 20 e 50 mesh. Este produto é principalmente caracterizado por sua porosidade macroreticular, seus poros longos e sua grande área superficial, bem como sua estrutura homogênea e não-iônica o que o diferencia da maior parte dos outros adsorventes. Apresenta uma boa durabilidade física e conseqüentemente pode ser utilizado em operações cíclicas em colunas. Apresenta também boa estabilidade térmica podendo ser utilizado em temperaturas de até 250°C (74-77).

A resina Amberlite XAD-4 pode ser usada para remover compostos orgânicos de correntes aquosas e também em procedimentos analíticos sensíveis para detectar, identificar e medir a presença de pesticidas clorados, clorofenóis e outros compostos orgânicos no meio ambiente. (20,22,37,40,42,74)

Uma simples conta consiste numa aglomeração de um grande número de microesferas. A estrutura porosa é constituída de tal forma que a água pode facilmente penetrar nos poros. A resina XAD-4 tem uma fase gel contínua e uma fase porosa contínua (Figura 12).

No processo de adsorção a porção da molécula que apresenta pouca afinidade com a água, isto é, a porção hidrofóbica, é preferencialmente adsorvida na superfície hidrofóbica

do poliestireno, enquanto que a porção hidrofílica da molécula permanecerá orientada na fase aquosa.

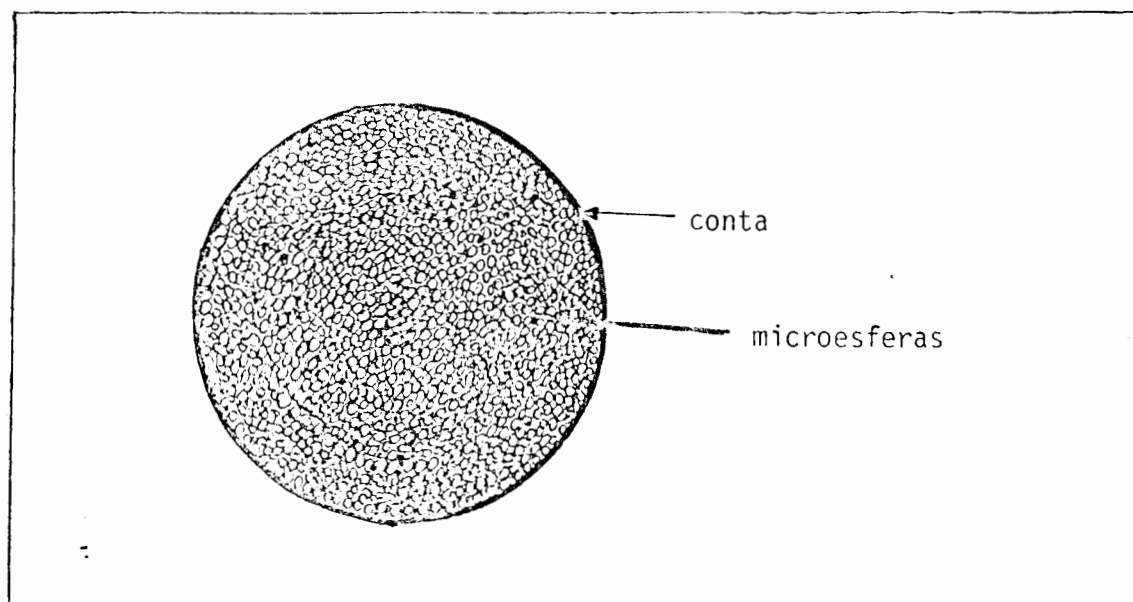


Figura 12 — Estrutura da resina Amberlite XAD-4

Esquemáticamente o fenômeno de adsorção pode ser apresentado utilizando-se uma molécula orgânica típica (—○) contendo uma seção hidrofóbica (—) e uma seção hidrofílica (○) (Figura 13). As forças de adsorção envolvidas são principalmente do tipo van der Waals e possuem energia em torno de 10 kcal/mol.

As propriedades físicas típicas da resina Amberlite XAD-4 são apresentadas na Tabela VIII.

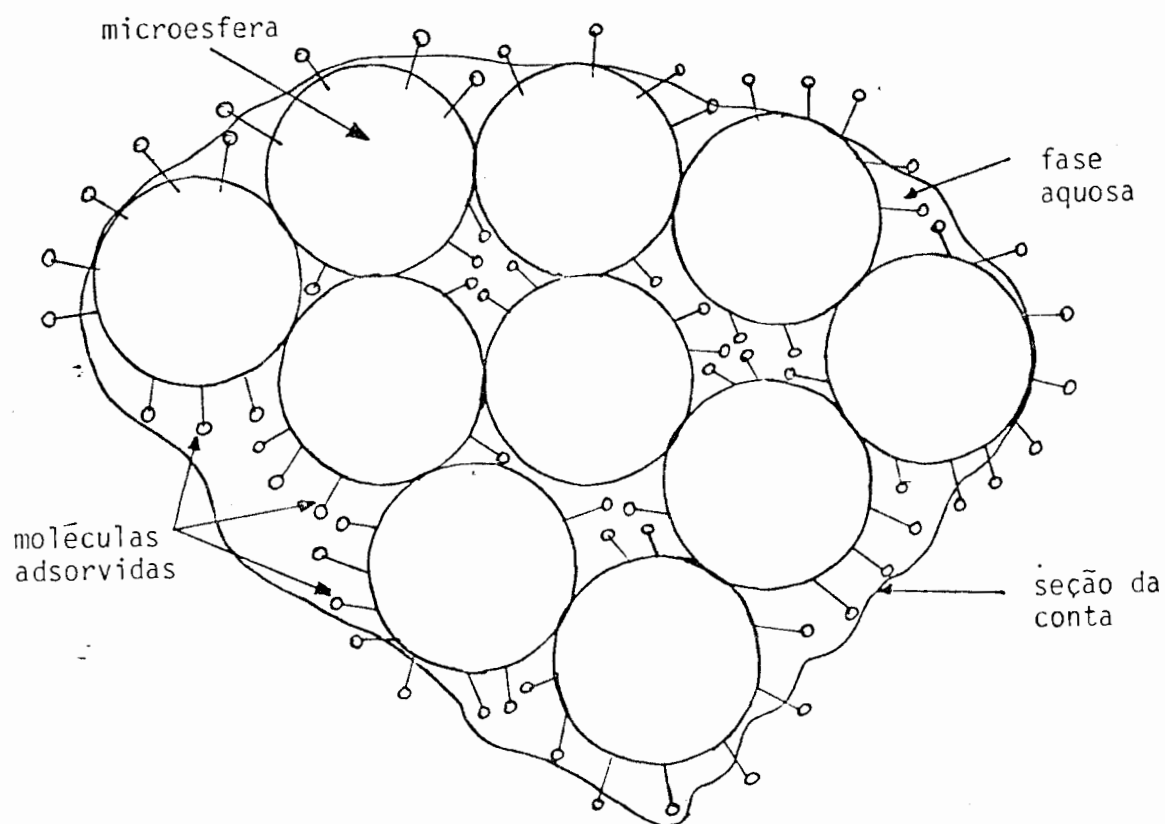


Figura 13 — Esquema do fenômeno de adsorção de compostos orgânicos pela resina Amberlite XAD-4

Tabela VIII — Propriedades típicas da resina Amberlite
XAD-4 (74)

PROPRIEDADE	AMBERLITE XAD-4
Aparência	Contas duras, esféricas e opacas
Natureza química	Poliestirenos
Porosidade (ml poro/ml de conta)	0,50
Área superficial (m ² /g)	800
Tamanho efetivo (mm)	0,40
Diâmetro médio do poro (Å)	50
Densidade úmida em água não-destilada (g/ml)	1,03
Densidade do esqueleto (g/ml)	1,08

Para transferir a resina polimérica Amberlite XAD-4 para a coluna de extração deve-se usar água. Inicialmente faz-se uma suspensão da resina em água para permitir a hidratação das contas da resina afim de inchá-las e transfere-se para a coluna juntamente com água. As seguintes etapas devem ser seguidas:

1) Adicionar a suspensão resina-água na coluna tendo certeza de que a resina está parcialmente hidratada.

2) Ocasionalmente deve-se drenar a coluna para retirar o excesso de água.

3) Não se deve permitir que o nível de líquido fique abaixo do nível da resina.

4) Prossegue-se a adição até que toda a resina seja transferida para a coluna.

Após a resina ter sido transferida para a coluna e o nível do líquido ajustado a não menos que 2,5 cm acima do nível da resina deve-se medir o volume do adsorvente na coluna. É conveniente usar colunas calibradas para que o volume possa ser lido facilmente. O volume do adsorvente nestas condições é denominado volume do leito incluindo os vazios entre as partículas.

A passagem do influente na coluna deve ser feita numa vazão de 0,067 a 0,267 ml/min por cm^3 de adsorvente o que é equivalente a vazão de 4 a 16 vezes o volume do leito por hora (74,75).

A solução a ser adsorvida para através da coluna sendo que uma porção do soluto é adsorvido pela resina. Esta adsorção é um fenômeno de equilíbrio, já descrita anteriormente, de forma que cada porção de coluna estabelece um equilíbrio com a solução que passa através dela. Esta solução, é claro, muda constantemente de composição ao longo do leito. A total adsorção do soluto virtualmente nunca vai ocorrer, algumas moléculas do soluto "vazam".

A medida que se continua adicionar a amostra a ser

adsorvida observa-se um aumento do "vazamento" sendo que quando este atinge o valor de 100%, isto é, quando a concentração do soluto no efluente for igual a no influente, teremos a saturação da coluna e nenhuma adsorção ocorrerá.

A solução que está sendo passada na coluna deve estar livre de partículas suspensas, pois a acumulação destas partículas no leito resulta na variação de distribuição do fluxo reduzindo a eficiência na adsorção e saturando rapidamente os centros de adsorção⁽⁷⁵⁾.

Diferentemente dos outros tipos de adsorventes, tais como o carvão ativo, a energia de ligação de adsorção utilizando-se a resina polimérica é relativamente baixa. A reativação da superfície, pela liberação das moléculas absorvidas pode ser feita utilizando-se solventes adequados como o metanol e acetona ou soluções aquosas de ácidos ou bases, e em alguns casos o uso de vapor⁽⁷⁵⁾. A escolha do regenerante dependerá das características físicas e químicas do adsorvido, uma vez que a sua eluição é baseada na migração preferencial do adsorvido para a fase do regenerante. Durante a eluição, as forças de solvatação do regenerante em relação ao adsorvido devem superar a atração que o adsorvido tem para com o adsorvente.

Para recuperar a maior parte do adsorvido são necessários utilizar 2 a 3 vezes o volume do leito de regenerante e às vezes até menos que isso⁽⁷⁵⁾.

No final da regeneração os vazios do leito devem estar preenchidos com o líquido regenerante. Antes de por a colu

na novamente em funcionamento o regenerante deve ser adequadamente removido do adsorvente utilizando-se normalmente água destilada.

3.3 — Extração dos organoclorados da amostra com XAD-4

A coluna do adsorvente foi montada conforme o indicado pela literatura (22,74,75) (Figura 14), conseguindo-se um leito de 15 cm de altura por 2 cm de diâmetro, ou seja 47cm³ de volume.

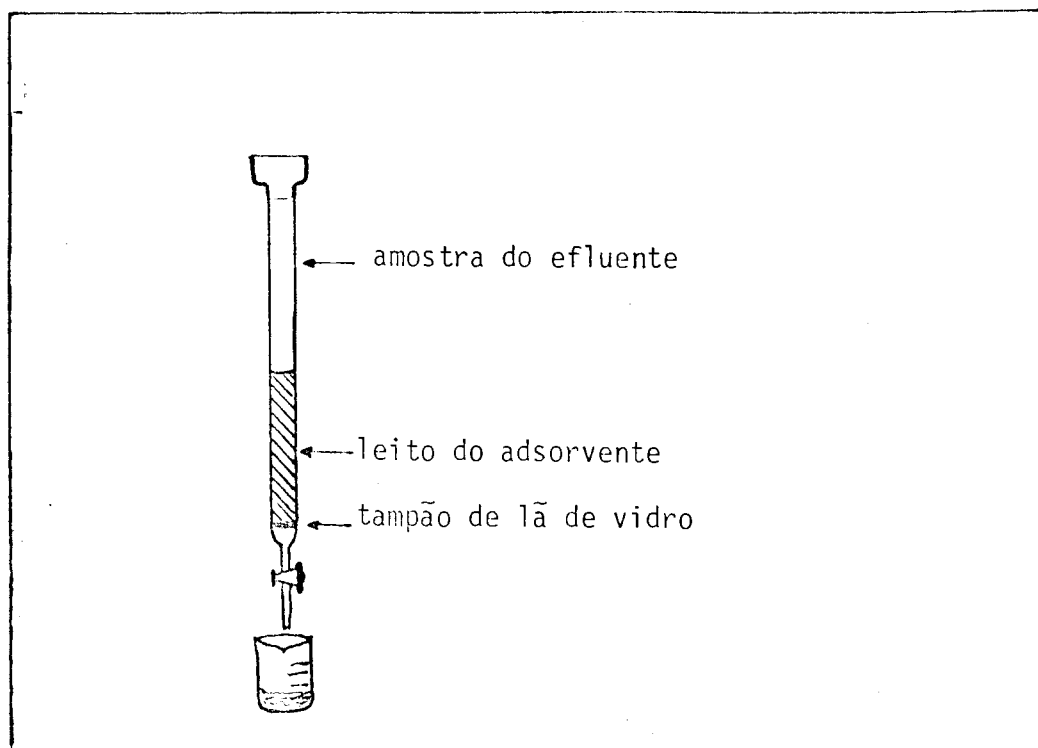


Figura 14 — Coluna para a extração dos organoclorados

O processo de extração seguiu o esquema apresentado na Figura 15. Iniciou-se o processo com 1,5 litros de amostra do efluente não-tratado, que apresentava coloração marron escura e cheiro desagradável. A amostra foi passada pela coluna recolhendo-se o efluente da coluna em frascos cônicos ou bequers a razão de 4 a 5 ml/min, ou seja, em torno de 6 vezes o volume do leite por hora. Observou-se que após passar pela coluna a amostra tornava-se mais clara enquanto que a resina mais escura. Após o segundo ciclo não se observou alteração na coloração do efluente de forma que foram realizados três ciclos.

Em seguida a coluna foi eluída com 50 ml de mistura éter dietílico/metanol (10:1) e após com mais 50 ml de metanol puro.

A solução eluída foi recolhida em bequer e concentrada inicialmente por evaporação dos solventes a temperatura ambiente e finalmente por evaporação a 40°C com auxílio de bomba de vácuo em evaporador rotatório. A solução eluída apresentava inicialmente coloração amarelo-clara e depois de concentrada adquiria coloração vermelho-escura quase negra.

Foram montadas outras colunas com resina ainda não utilizada e com resina recuperada de modo que foram passados pelas colunas 10 litros de amostra sendo que os extratos após a concentração foram misturados conseguindo-se um volume total de 5 ml.

As amostras de extrato de licor preto obtidas no laboratório por meio de branqueamento de papelão com hipoclorito

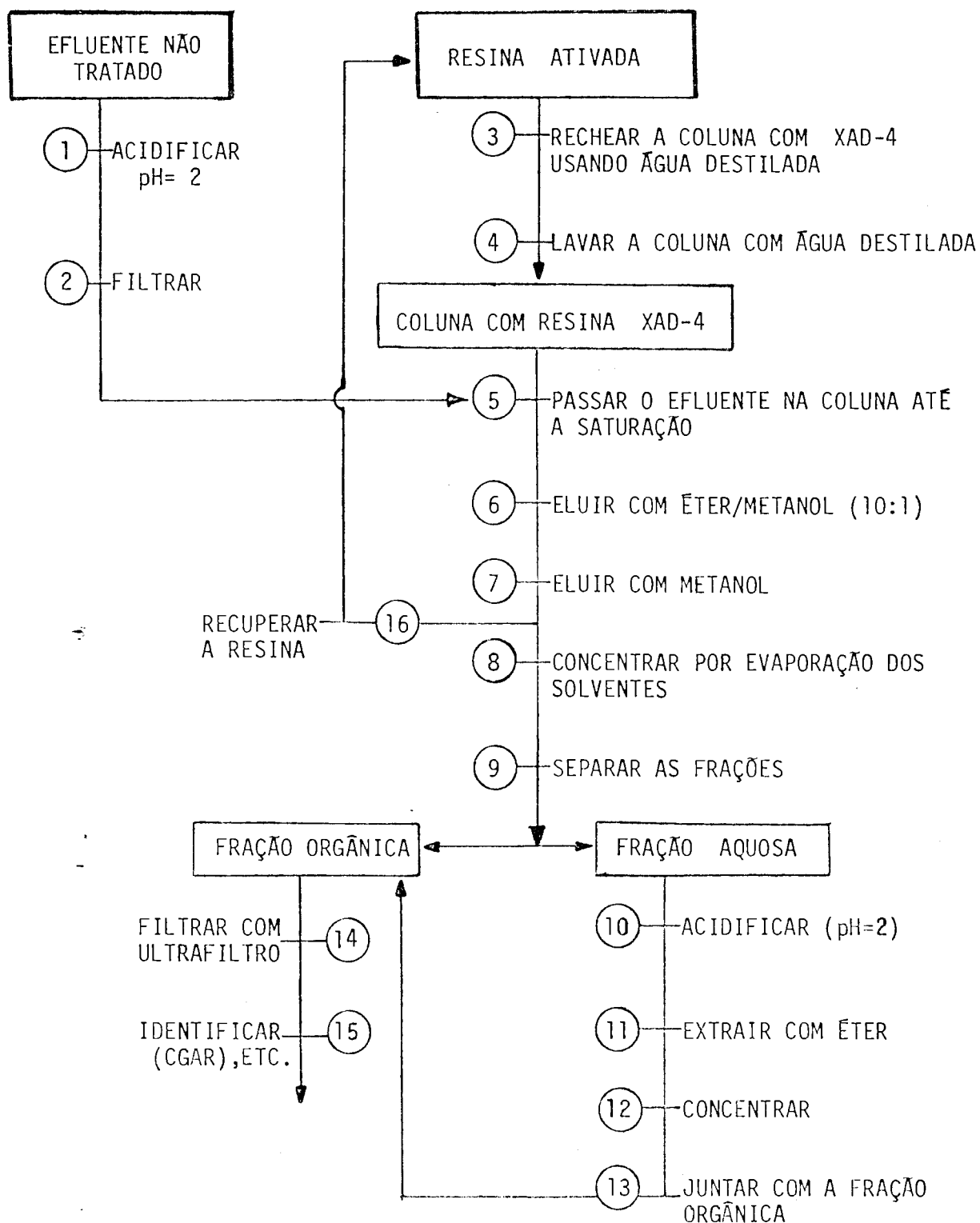


Figura 15 Esquema do processo de extração dos organoclorados existentes no efluente do branqueamento de celulose para a identificação por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução e outras técnicas.

de sódio foram preparadas por Régis S. Pessôa da Silva⁽⁷⁸⁾.

3.4 — Análise Cromatográfica

A análise cromatográfica visando a identificação dos compostos extraídos foi realizada primeiramente numa coluna capilar de sílica fundida com 0,25 mm de diâmetro interno e 50 m de comprimento recoberta com metil-silicone (OV-101) e posteriormente com outra coluna capilar de sílica fundida com 0,25 mm de diâmetro interno e 60 m de comprimento também recoberta com metil-silicone porém de outra procedência (SE-30) tendo esta última a fase estacionária quimicamente ligada ao tubo de maneira que permitiu sua utilização em temperaturas mais elevadas.

A coluna OV-101 é uma coluna impregnada de metil-silicone (Figura 16) fabricado pela Ohio Valley Specialty Chemical Co. e que de acordo com a tabela das constantes de Reynolds⁽⁷⁹⁾ apresenta uma polaridade baixa.

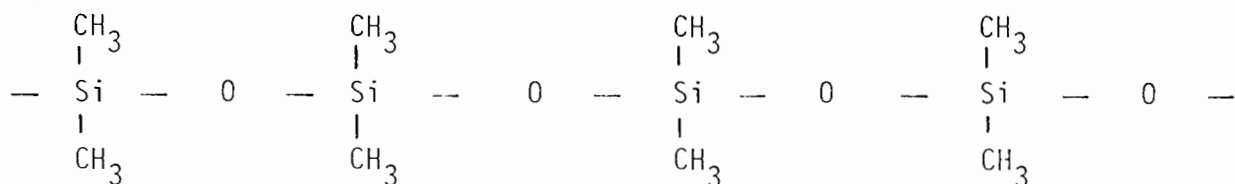


Figura 16 — Estrutura da fase líquida, metil-silicone (OV-101, SE-30, SP-2100, DC-200, etc.)

As constantes de McReynolds expressam os valores de ΔI de diferentes compostos medindo os índices de retenção (I) numa fase estacionária qualquer em relação aos mesmos compostos medidos numa fase inteiramente apolar (Esqualano). Para as colunas impregnadas com OV-101 os valores destas constantes são: (79)

ΔI benzeno = 17	ΔI iodobutano = 4
ΔI butanol = 57	ΔI 2-octino = 23
ΔI 2-pentanona = 45	ΔI 1,4-dioxano = 46
ΔI nitropropano = 67	ΔI cis-hidrindano = -2
ΔI piridina = 43	$b = 0,2484$
ΔI 2-metil-2-pentanol = 33	$r = 1,771$

onde b é a inclinação da reta obtida entre o logaritmo do tempo de retenção corrigido em função do número de átomos de carbono.

r é a razão entre os tempos de retenção corrigidos para 2 n-alcenos adjacentes.

A fase líquida OV-101 é considerada útil para uso geral uma vez que podendo resistir a temperaturas mais elevadas ($\pm 300^{\circ}\text{C}$) que as demais fases líquidas permite seu emprego para a análise de um número maior de substâncias.

Os primeiros estudos cromatográficos foram realizados nesta coluna uma vez que seu nome é citado na literatura consultada para trabalhos semelhantes (22,33,37) e também porque era a única disponível no Instituto de Química.

A coluna impregnada com a fase SE-30, também metil-silicone, porém fabricada pela General Electric apresenta uma polaridade menor que a OV-101. Os valores das constantes de Mc Reynolds para esta fase são: (79)

ΔI benzeno = 15	ΔI iodobutano = 3
ΔI butanol = 53	ΔI 2-octino = 22
ΔI 2-pentanona = 44	ΔI 1,4 dioxano = 44
ΔI nitropropano = 64	ΔI cis-hidrindano = -2
ΔI piridina = 41	b = 0,2495
ΔI 2-metil-2-pentanol = 31	r = 1,776

Esta coluna apresentou melhores resultados porque além de ter um maior comprimento (60 m) apresenta a fase líquida quimicamente ligada ao tubo de sílica o que permite que seja utilizada em temperaturas mais elevadas sem que ocorra "sangramento" da coluna.

Na literatura encontra-se várias referências sobre seu uso para a análise de compostos semelhantes. (12,21,32,42)

Para a cromatografia da amostra foram injetadas alíquotas de 1 μ l por intermédio de microseringas utilizando em alguns casos uma razão de divisão da amostra de 1:50, em outros casos 1:20 e principalmente sem divisão de amostra. A cromatografia foi realizada com temperatura programada iniciando-se à temperatura ambiente (25-30°C) e usando rampas de aquecimento de 4°C/min, 6°C/min e 8°C/min a partir da saída do solvente. A vazão do gás de arraste (H_2) sempre foi de 1 ml/min.

As atenuações variavam em função da maior ou menor diluição da amostra ou padrões injetados, na maioria das vezes sendo usado o valor de 40 vezes.

A identificação dos compostos foi feita por coinjeção de padrões comparando as áreas ou alturas dos picos de interesse com os mesmos picos na amostra sem padrão e também com os cromatogramas dos padrões isoladamente.

3.5 — Determinação dos Índices de Retenção

Para a determinação dos índices de retenção dos compostos existentes na amostra, de acordo com o sistema de Kováts utilizou-se a equação proposta por Guichon⁽⁷¹⁾ que normalmente é empregada na determinação destes índices quando se utiliza programação linear de temperatura. Utilizou-se os padrões de hidrocarbonetos fornecidos pelo Prof. Dr. Rosendo A. Yunes da Universidade Federal de Santa Catarina e da série de hidrocarbonetos alifáticos saturados, obtida no Laboratório de Carboquímica do Instituto de Química, composta de hidrocarbonetos de 6 a 25 átomos de carbono.

Para a determinação correta dos índices juntou-se à amostra do efluente os padrões de hidrocarbonetos $C_{10}H_{22}$, $C_{14}H_{30}$, $C_{17}H_{36}$ e $C_{19}H_{40}$ de forma que tanto os tempos de retenção dos componentes da amostra bem como dos hidrocarbonetos usados como referências foram determinados no mesmo cromatograma. Em

outro cromatograma misturou-se a s̄erie hom̄ologa dos hidrocarb_onatos com a amostra e juntas foram injetadas no cromat̄ografo . Em ambos os casos utilizou-se uma programaç̄o linear de temperatura de 6^oC/min, iniciando-se a 25^oC e terminando em torno de 300^oC.

Os ĩndices de retenç̄o foram calculados pelo emprego da equaç̄o

$$I = 100 \left[\frac{tr(X) - tr(C_n)}{tr(C_{n-1}) - tr(C_n)} \right] + 100 \cdot n \quad (\text{Eq. XXIX})$$

onde:

- $tr(X)$ = tempo de retenç̄o do composto analisado
- $tr(C_n)$ = tempo de retenç̄o do hidrocarboneto de n átomos de C
- $tr(C_{n+1})$ = tempo de retenç̄o do hidrocarboneto de $n+1$ átomos de C
- n = n^o de átomos de C no hidrocarboneto

3.6 — Determinaç̄o da Concentraç̄o e Limite de Detecç̄o

Para se avaliar a concentraç̄o de alguns compostos no efluente n̄o-tratado preparou-se soluç̄es padr̄oes dos mesmos e por meio da determinaç̄o das áreas dos picos correspondentes pode-se determinar o valor aproximado da concentraç̄o deles no efluente.

As soluções foram preparadas dissolvendo-se em metanol suficiente para completar o volume de 10 ml em balão volumétrico:

- 9,5 mg de pentaclorofenol
- 1,6 mg de triclorosiringol
- 1,1 mg de 4,5,6 tricloroguaiacol
- 1,2 mg de tetraclorocatecol
- 1,1 mg de tetracloroguaiacol
- 4,8 mg de 3,4 diclorocatecol
- 0,9 mg de 3,4,5 triclorocatecol

Injetou-se volumes bem determinados de cada uma destas soluções no cromatógrafo e determinou-se a área dos picos correspondentes. Posteriormente injetou-se volumes bem determinados da amostra do efluente e determinou-se também as áreas de cada pico, calculando-se então a concentração de cada um.

Considerou-se a quantidade mínima detectável a quantidade de substâncias capaz de apresentar área do pico igual a cinco (5) vezes a área mínima analisada pelo integrador (50 unidades de área - u.a.).

IV — RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 — Estudo Cromatográfico com a Coluna OV-101

Um cromatograma representativo obtido após as primeiras extrações (Figura 17) mostra que o extrato não foi devidamente concentrado. Todavia pode-se perceber a existência de vários compostos representados pelos picos que se podem distinguir da linha básica do cromatograma.

Para se conseguir uma melhor interpretação se fez necessário uma maior concentração da amostra e também uma programação de temperatura com aquecimento mais lento para se conseguir uma melhor separação dos picos que se encontram aglutinados.

No cromatograma da Figura 18 procurou-se obter uma melhor apresentação através de uma programação de temperatura diferente. Manteve-se por algum tempo a temperatura inicial de 25°C até a saída do solvente e em seguida a coluna foi aquecida até 65°C a partir do qual houve uma rampa de aquecimento de 6°C/min até atingir 250°C permanecendo neste valor até a saída de todos os compostos detectáveis. O que se obser-

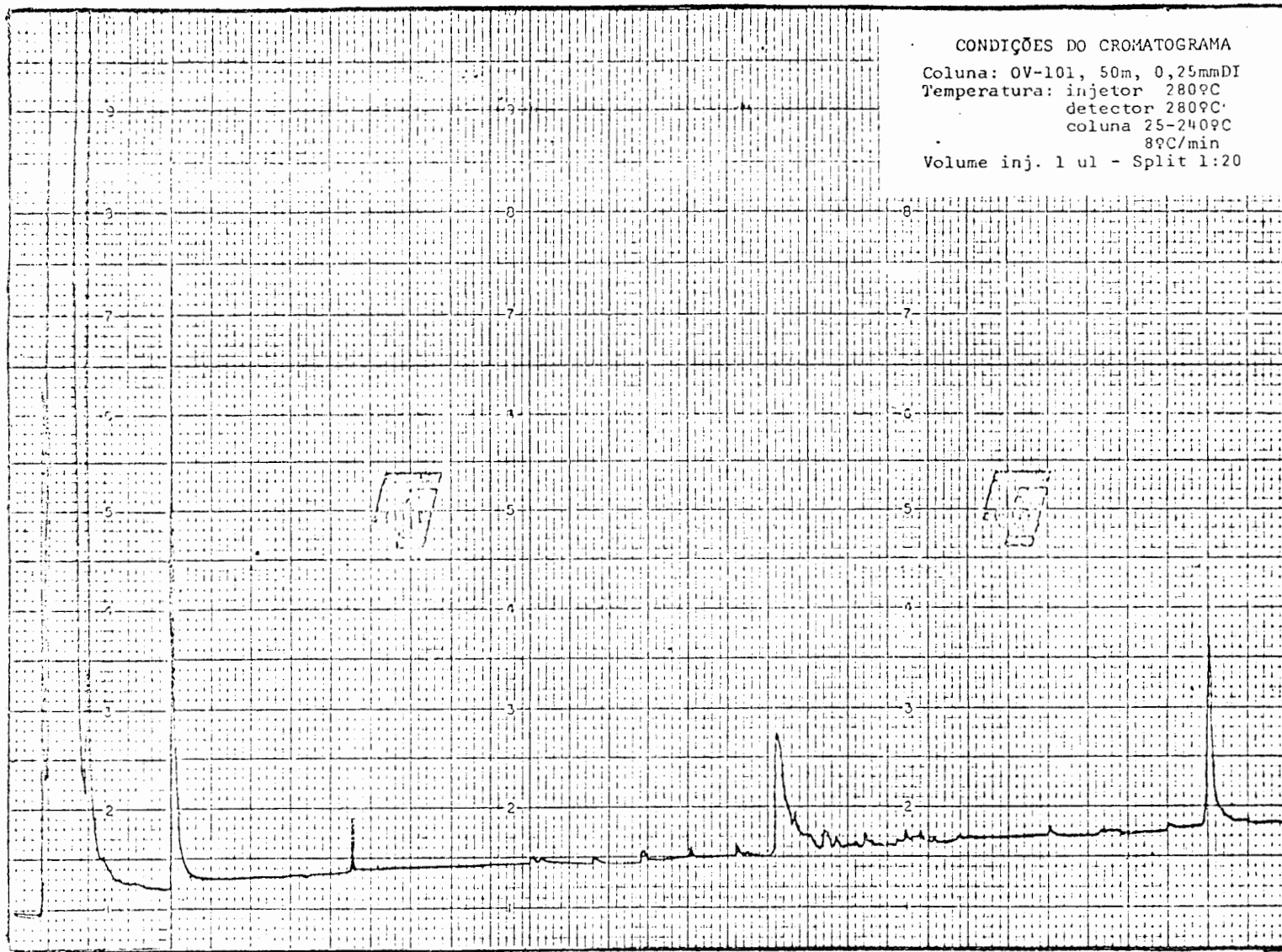


Figura 17 Cromatograma representativo das primeiras amostras de extrato do efluente não-tratado de branqueamento de celulose.

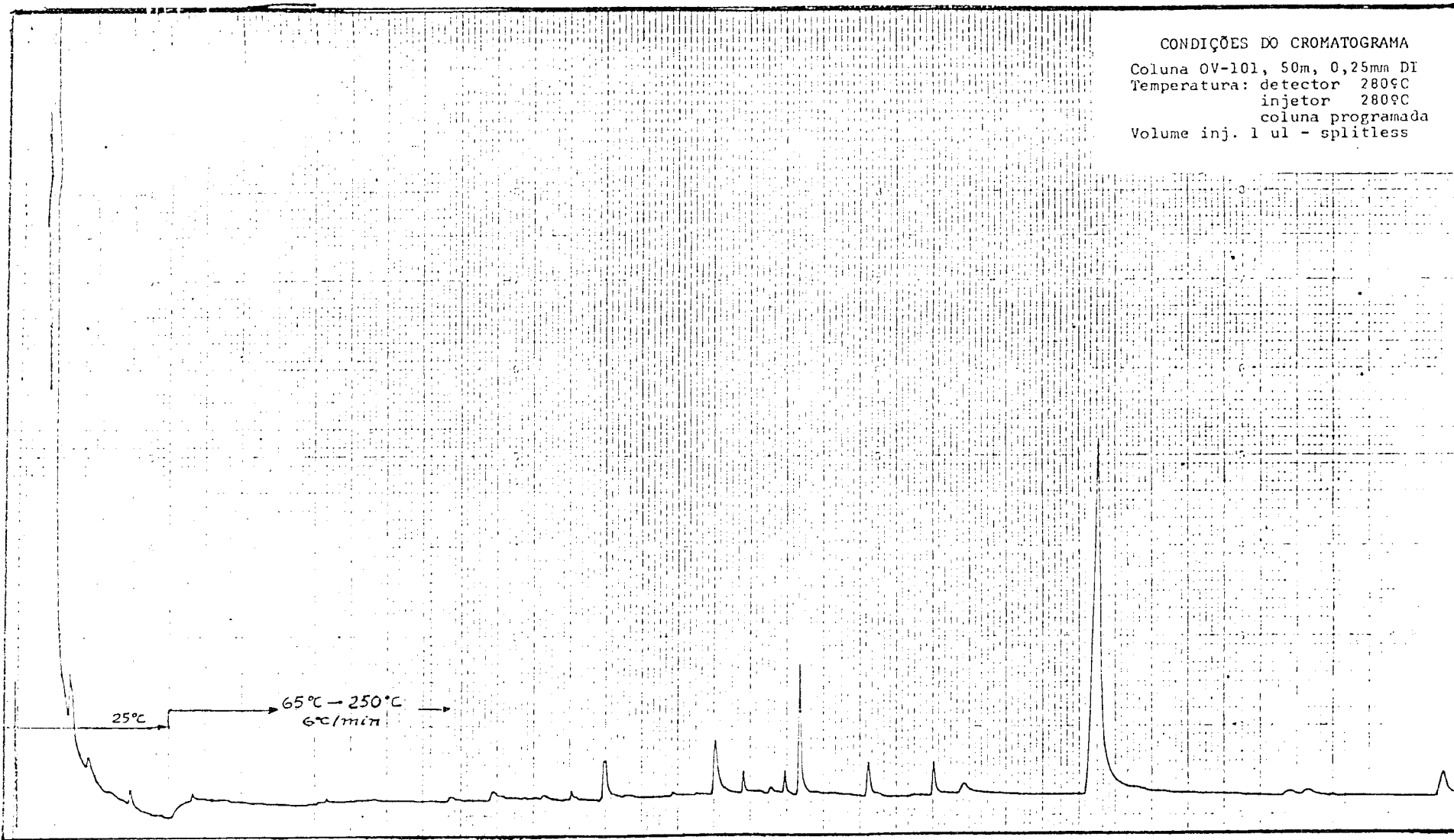


Figura 18 Cromatograma representativo das primeiras amostras do efluente não-tratado obtido após concentração adicional da amostra

vou foi que os picos apresentavam maior altura, o que os caracterizou melhor e além disso, como era esperado, uma melhor separação entre eles. A amostra porém ainda se encontra muito diluída, necessitando uma maior concentração.

Na Figura 19 temos um cromatograma representativo da amostra após uma maior concentração. Nota-se que os picos são mais definidos e que aparecem um maior número deles, porém há um agrupamento dos mesmos no centro do cromatograma o que pode ser separado se for modificado a programação de temperatura.

Na Figura 20 houve uma mudança na programação da temperatura eliminando-se o tempo inicial à temperatura constante fazendo a mesma aumentar logo após a injeção da amostra. Com isto conseguiu-se um melhor espalhamento dos picos ao longo do cromatograma, porém os picos não foram suficientemente resolvidos, apresentando-se arredondados o que não é satisfatório.

O cromatograma que apresentou os melhores resultados com esta coluna é o que está representado na Figura 21. Este cromatograma foi obtido após uma série de concentrações da amostra e a escolha das melhores condições de operação na coluna, tais como, vazão dos gases, temperatura inicial e programação, volume injetado e sistema de injeção adequado.

Observa-se a existência de mais ou menos 50 picos além do pico do solvente, mais ou menos uniformemente distribuídos, tendo em alguns pontos uma boa resolução, porém em outros a resolução ainda é precária.

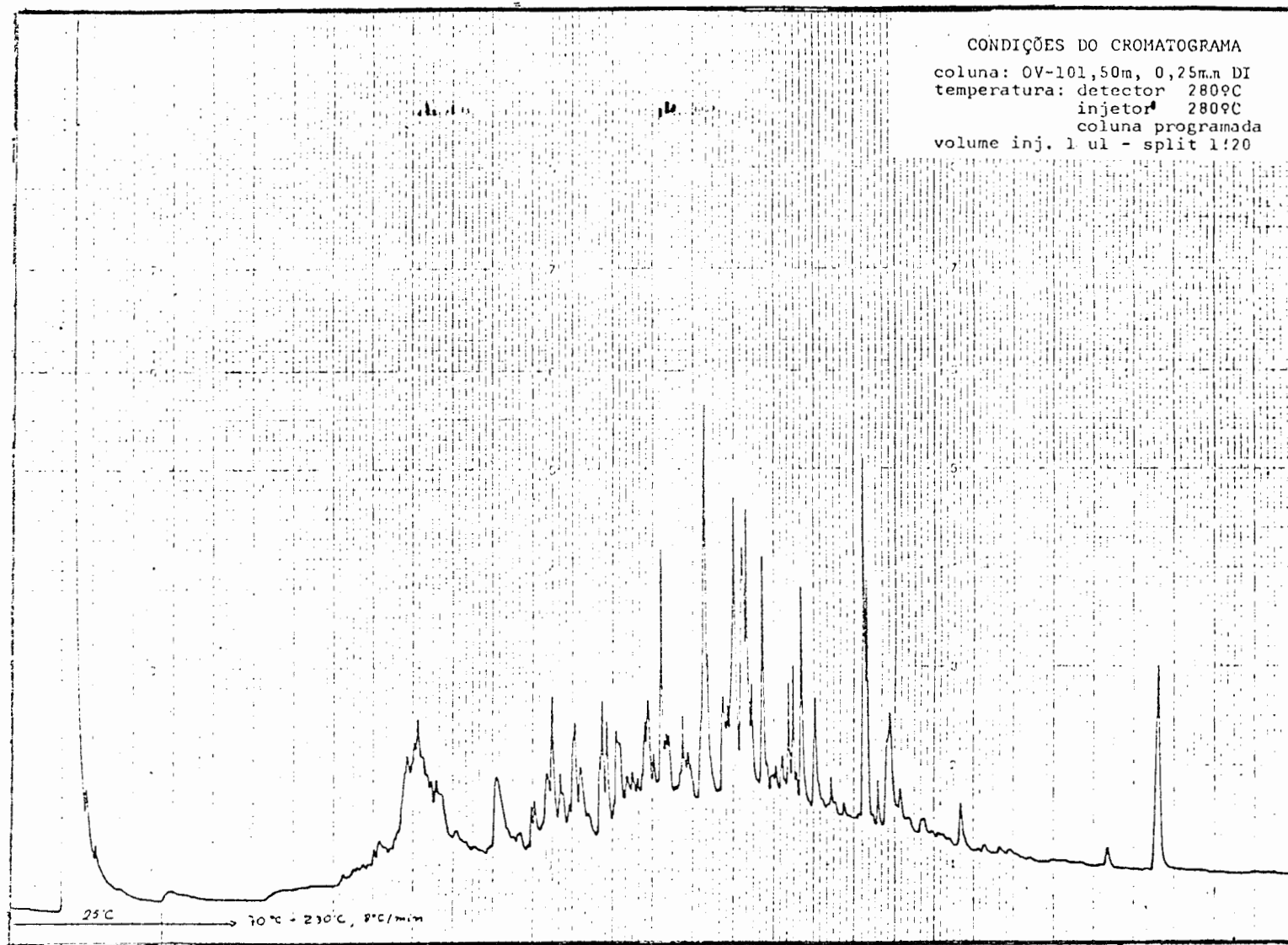


Figura 19 Cromatograma representativo das primeiras amostras do extrato do efluente não-tratado obtido após sucessivas concentrações da amostra.

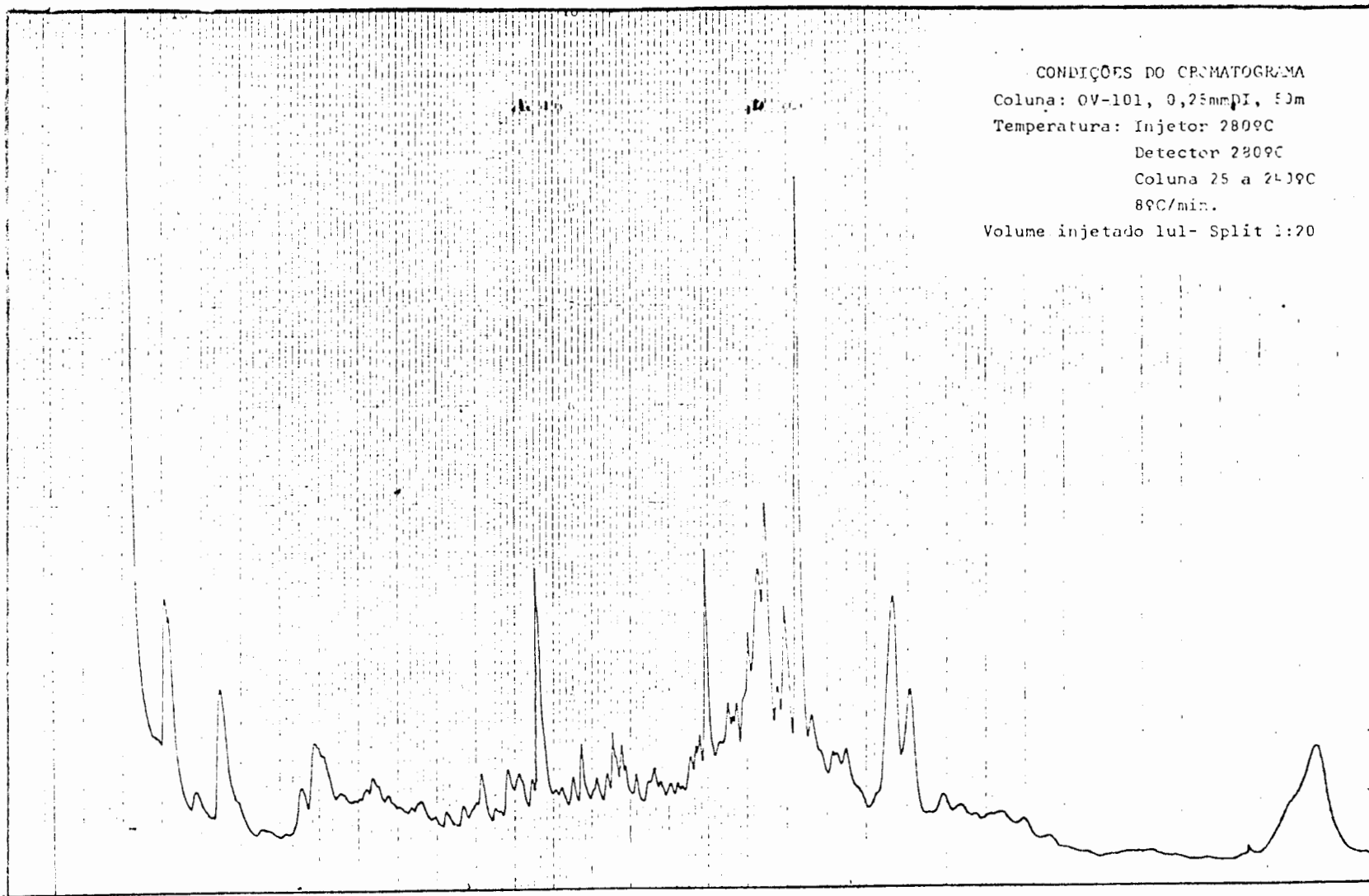


Figura 20 Cromatograma representativo da amostra de extrato do efluente não-tratado.

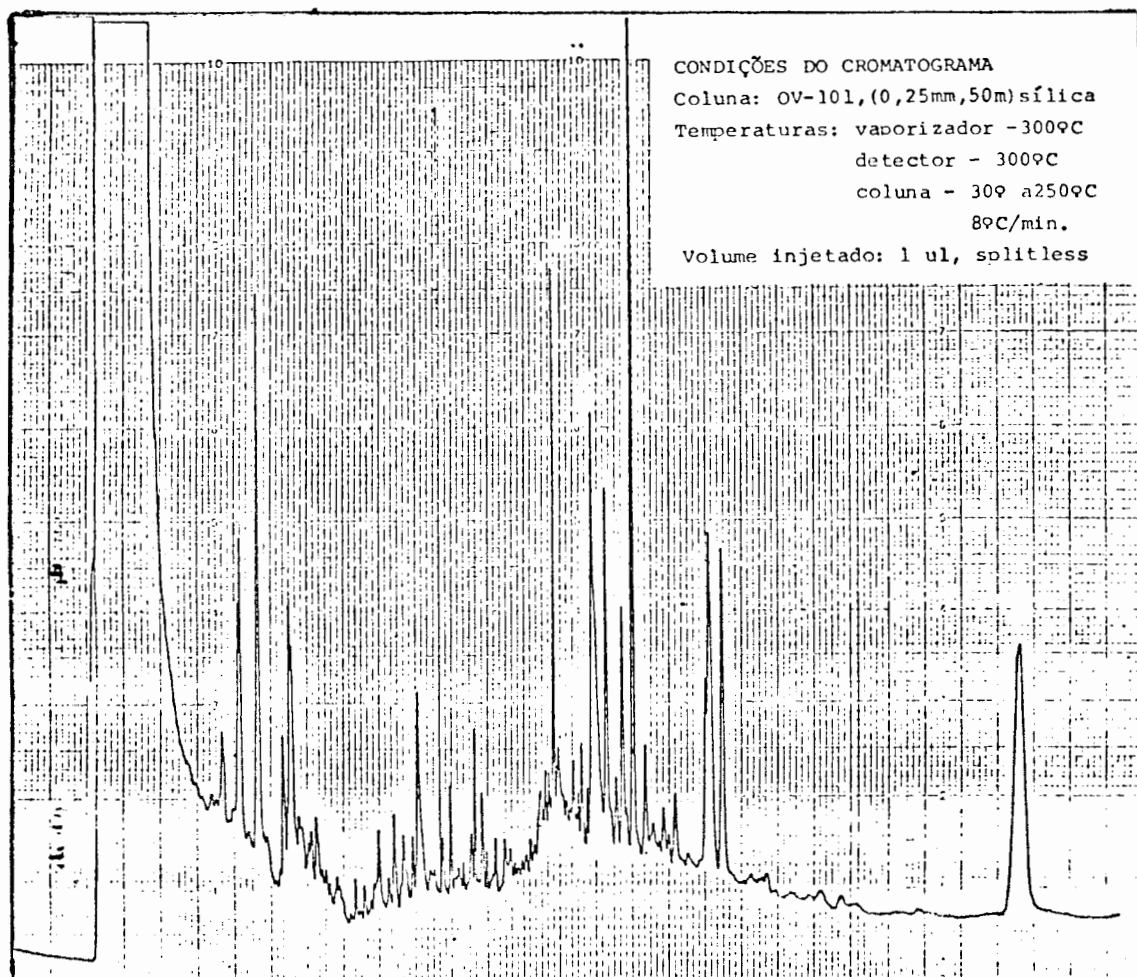


Figura 21 Cromatograma representativo da amostra do extrato de efluente não-tratado obtido após otimização das condições de análise.

Tendo se conseguido boas condições para a análise procurou-se identificar alguns picos utilizando-se os padrões disponíveis, introduzindo-os juntamente com a amostra individualmente ou em grupo de 2 e comparando o cromatograma obtido com o outro, contendo apenas a amostra, nas mesmas condições.

Na Figura 22 temos o cromatograma da amostra juntamente com o pentaclorofenol. Este aparece na parte central do cromatograma e sua localização exata é difícil de especificar pois naquela região encontram-se muitos picos e a resolução é baixa.

Na Figura 23 temos a tentativa de identificação do 3,4,5-triclorocatecol que aparece no cromatograma na mesma região do pentaclorofenol também com difícil localização.

Na Figura 24 apresentamos o cromatograma da amostra juntamente com os padrões de 4,5,6-tricloroguaiacol, 3,4,5-tricloroguaiacol e 3,4,5-triclorocatecol, este último já identificado na Figura 23. O 4,5,6-tricloroguaiacol é de mais fácil identificação pois seu pico está afastado dos demais, aparecendo um pouco antes do 3,4,5 tricloroguaiacol.

A coluna OV-101 não se mostrou boa para a identificação destes compostos uma vez que as resoluções nos cromatogramas obtidos deixa a desejar e por isso mesmo não foram feitas tentativas de identificar outros compostos com esta coluna.

Utilizou-se a coluna para cromatografar uma amostra extraída do licor preto do processo de branqueamento de pape-

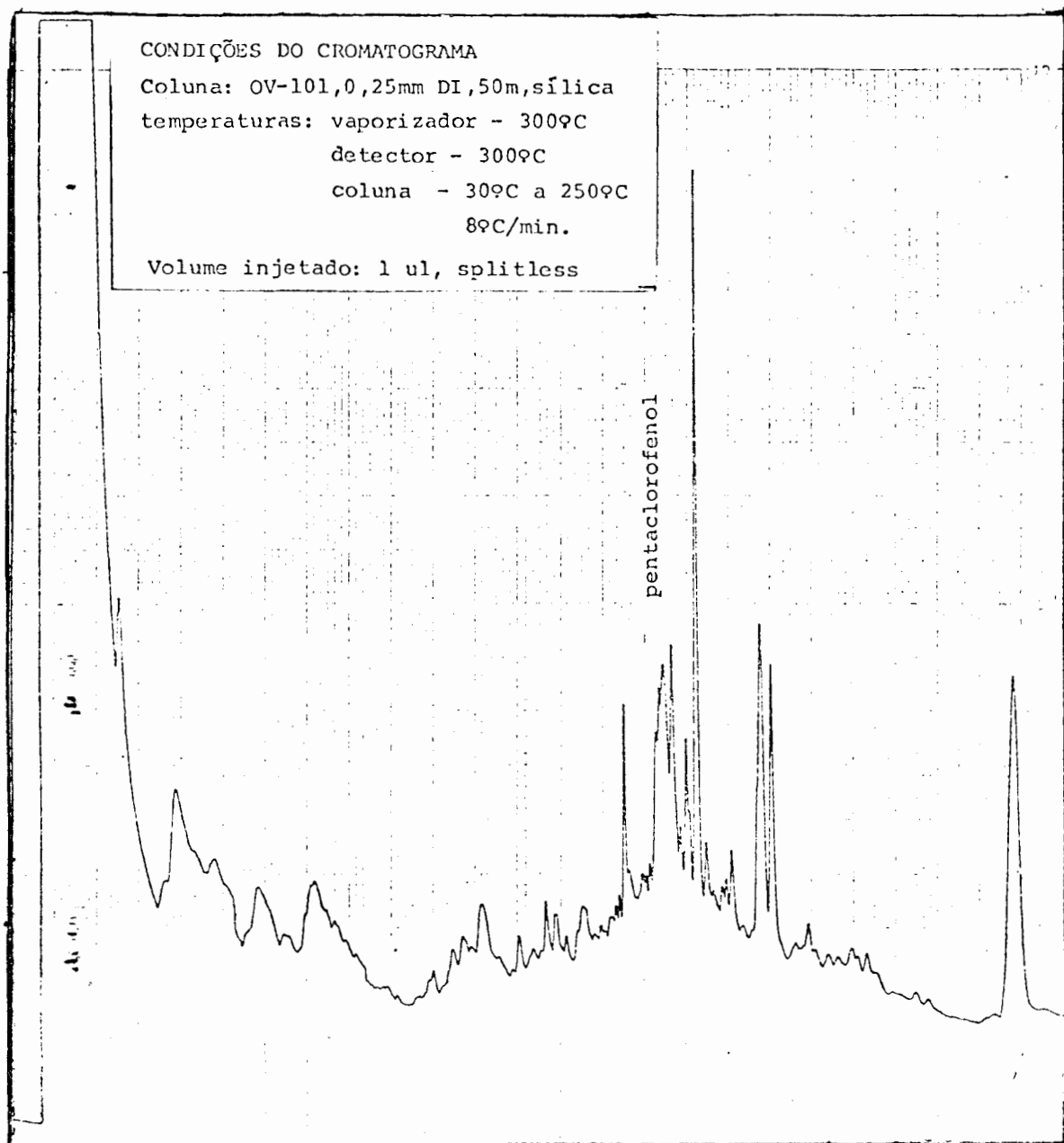


Figura 22 Cromatograma da amostra do efluente contendo padrão de pentaclorofenol.

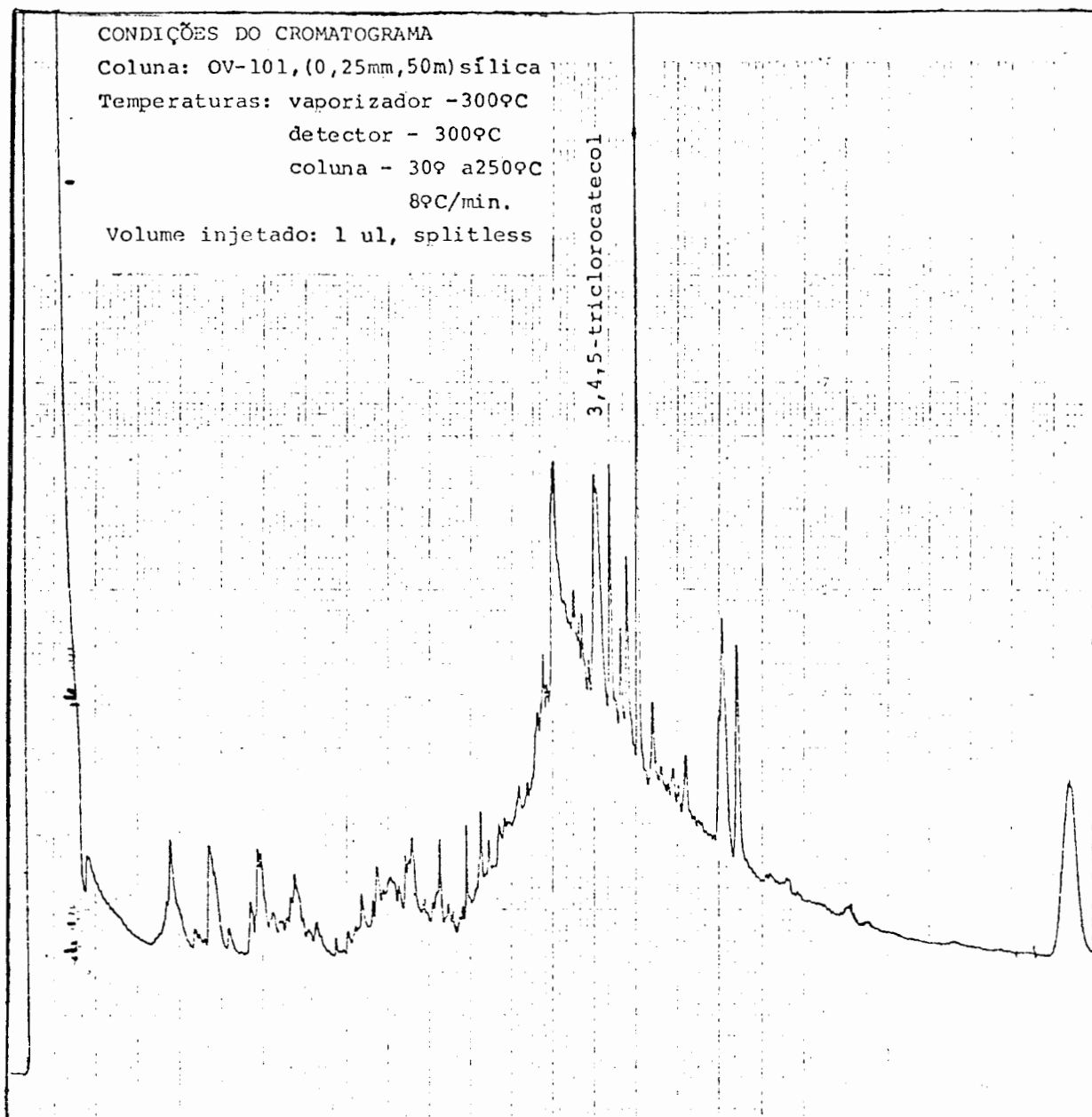


Figura 23 Cromatograma da amostra do efluente contendo padrão de 3,4,5-triclorocatecol

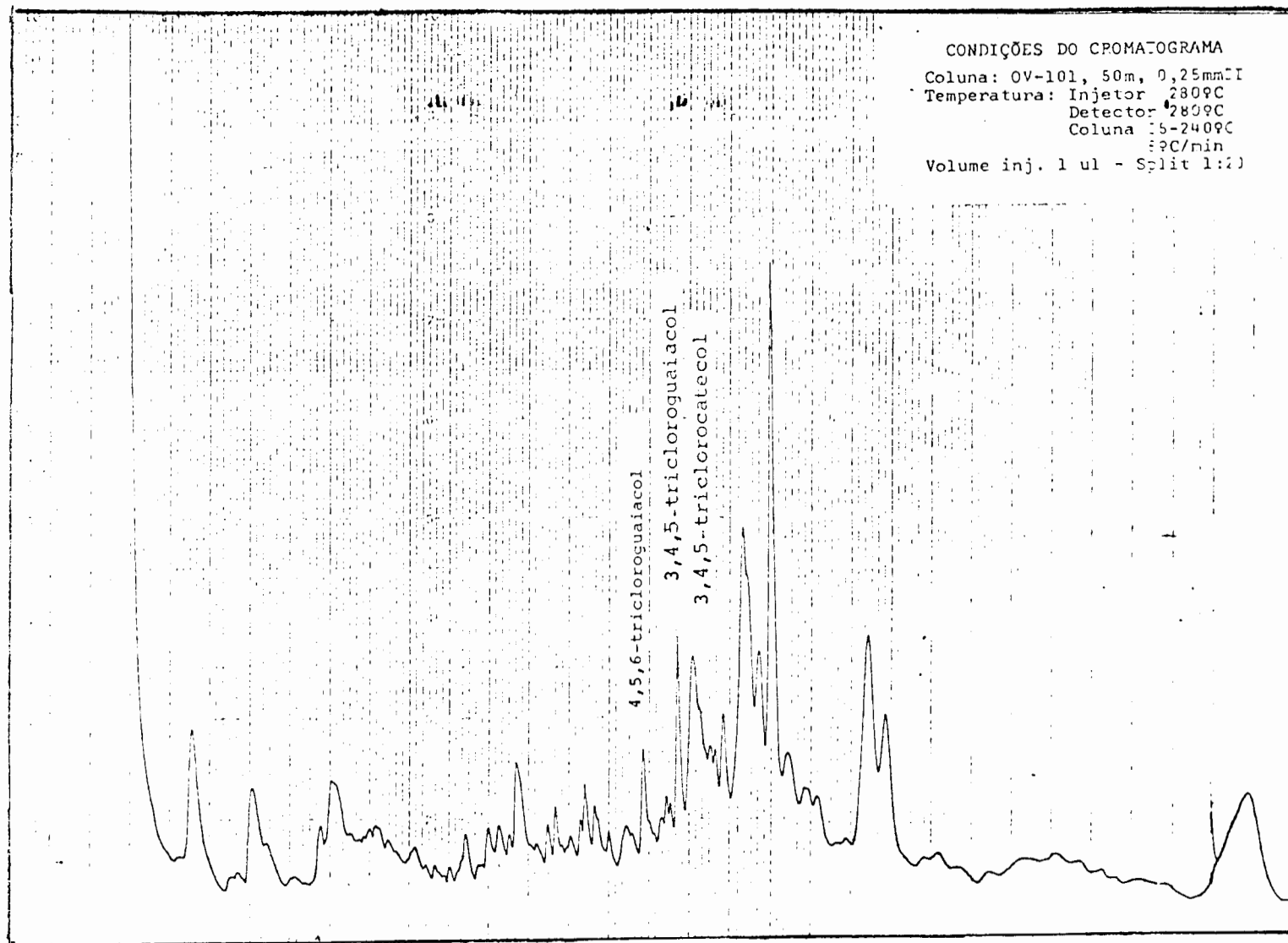


Figura 24 Cromatograma da amostra do efluente contendo padrões de 4,5,6-tricloro guaiacol, 3,4,5-tricloroguaiacol e 3,4,5-triclorocatecol

lão com hipoclorito de sódio realizado em laboratório. A Figura 25 apresenta um cromatograma típico obtido. Neste caso observa-se que existe uma menor quantidade de picos, porém devido a baixa resolução alcançada é de se supor que, em melhores condições de análise o número de picos existentes será maior.

A baixa resolução existente na maioria dos cromatogramas se deve às condições de operação da coluna, pois a mesma não apresentando fase quimicamente ligada não permite sua utilização acima de 260°C sob pena de "sangramento" e consequentemente inutilização da coluna. Além disso esta coluna está em atividade no Laboratório de Cromatografia do Instituto de Química a bastante tempo (aproximadamente três anos), e neste tempo foi utilizada constantemente para os mais diversos trabalhos com amostras muito complexas (produtos extraídos do alcatrão de carvão, derivados de petróleo, organoclorados e outros) que exigem muito da coluna uma vez que a maioria destes produtos envolve trabalho em altas temperaturas.

4.2 — Estudo Cromatográfico com a Coluna SE-30

As Figuras 26 a 36 apresentam os cromatogramas dos padrões analisados com uma coluna nova SE-30 recoberta de metil-silicone. Estes cromatogramas foram obtidos usando programação de temperatura igual a dos cromatogramas das amostras, porém em muitos casos usou-se uma atenuação maior uma vez que

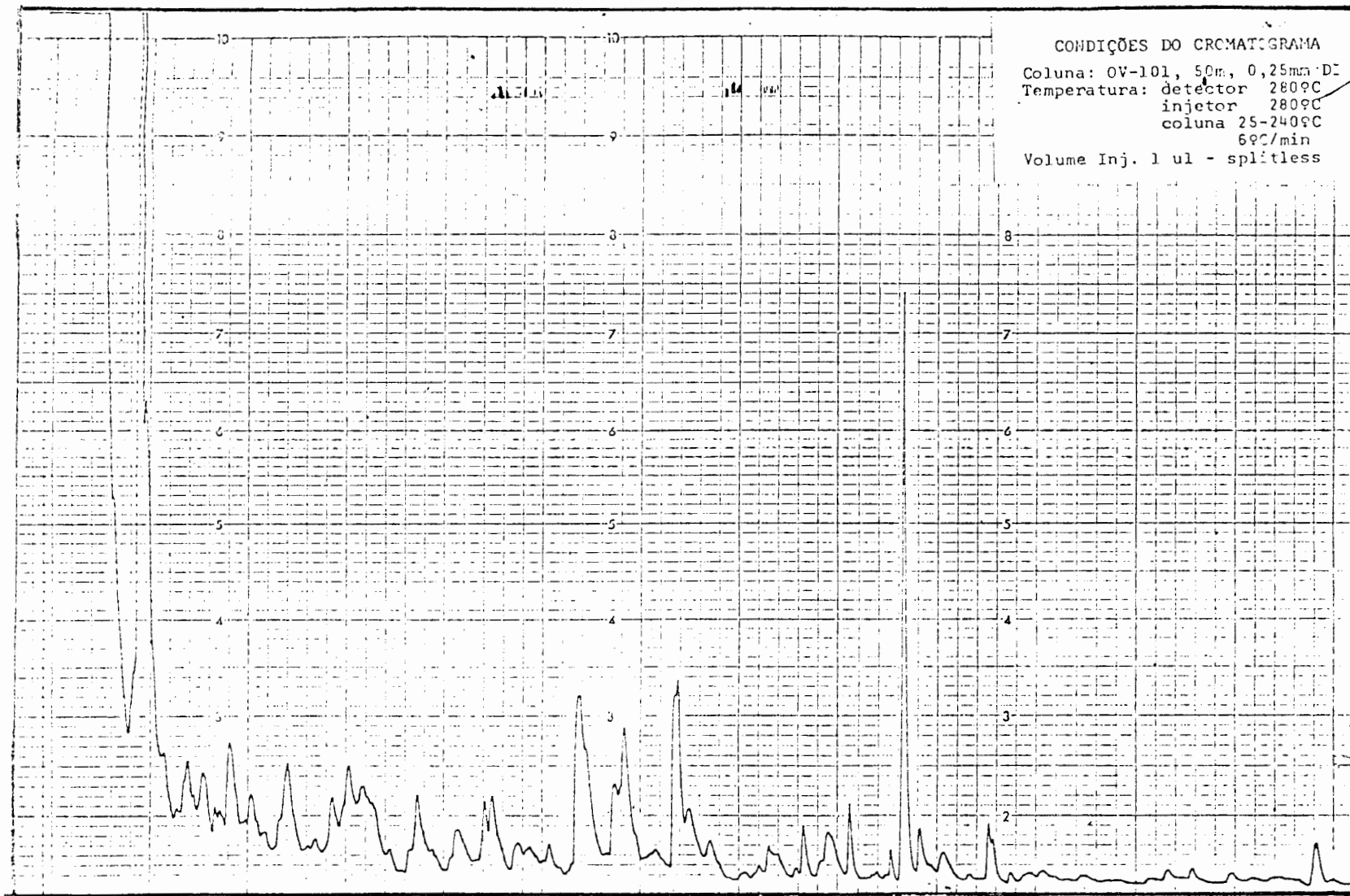


Fig. 25 Cromatograma da amostra do efluente obtido em laboratório.

sendo compostos puros não havia necessidade de grande sensibilidade na sua detecção. Todos os padrões foram cromatografados na forma de solução em metanol. Alguns deles apresentam um único pico como é o caso do fenol (Figura 26) e do catecol (Figura 27), porém a maioria apresentou além do pico principal, outros, devido a presença de impurezas que podem ser isômeros destes compostos, produtos de decomposição ou produtos formados durante a síntese que não foi possível separar no processo de purificação. Assim o guaiacol (Figura 28) apresenta, no seu cromatograma, vários picos, porém com exceção de um todos estão presentes em pequenas quantidades e portanto podem ser considerados. O pentaclorofenol (Figura 29) apresenta dois picos característicos, relativamente afastados, o menor possivelmente será um dos isômeros do tetraclorofenol ou um dos isômeros do triclorofenol. Também o 3,4-diclorocatecol (Figura 30), o 3,4,5-triclorocatecol (Figura 31) e o tetraclorocatecol (Figura 32) apresentam algumas impurezas que provavelmente são isômeros destes compostos ou catecolis de menor número de átomos de cloro.

O cromatograma da Figura 33 nos mostra o padrão do 4,5,6-tricloroguaiacol. Este composto se encontra praticamente puro, já o cromatograma da Figura 36 apresenta este mesmo composto na forma de impureza em relação ao 3,4,5-tricloroguaiacol, seu isômero. O cromatograma do tetracloroguaiacol (Figura 34) aparece com praticamente um único pico, considerando que os demais picos tem uma área bastante reduzida quando comparada ao pico principal. A mesma coisa acontece com o cromatogra-

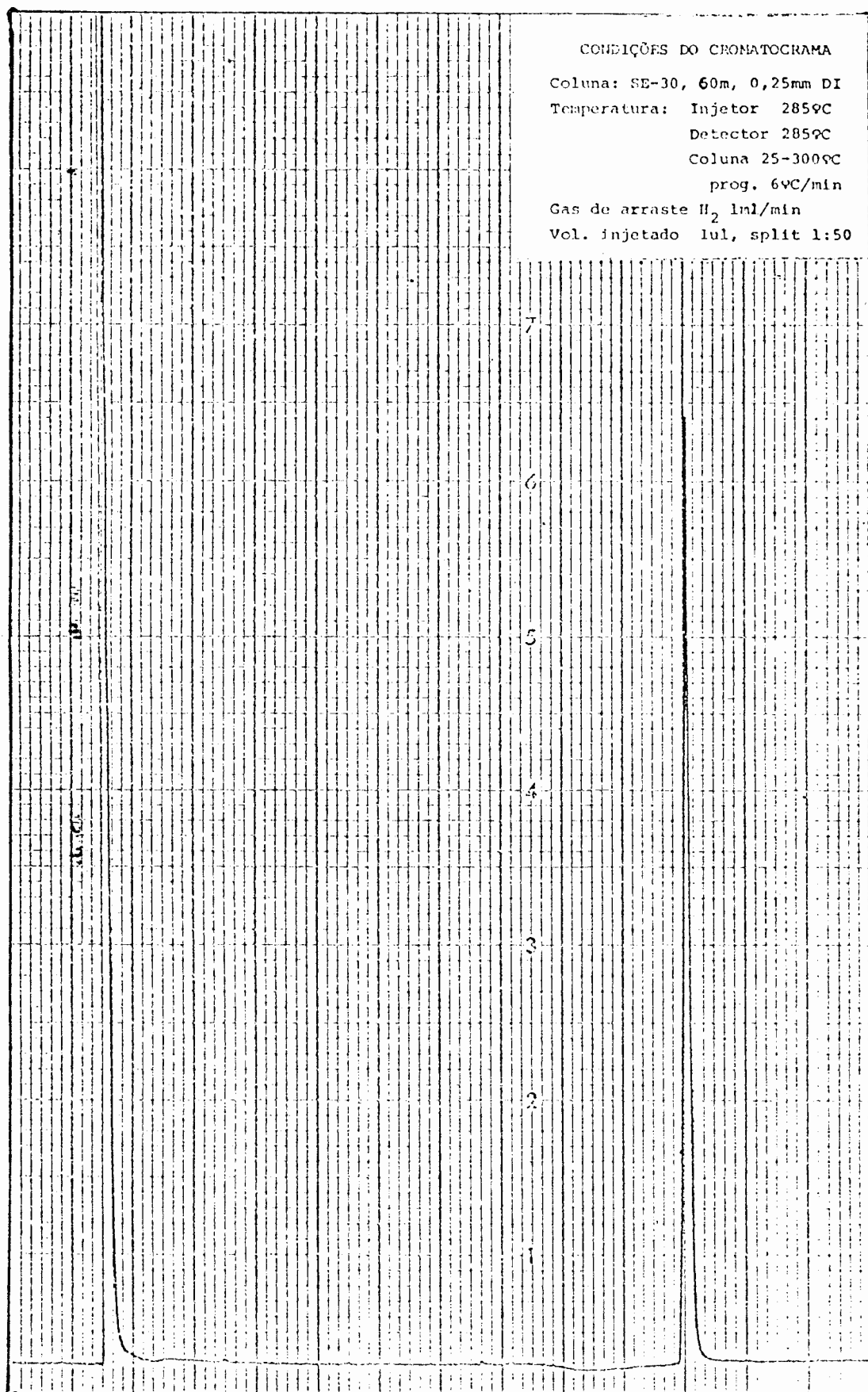


Figura 26 Cromatograma padrão do fenol

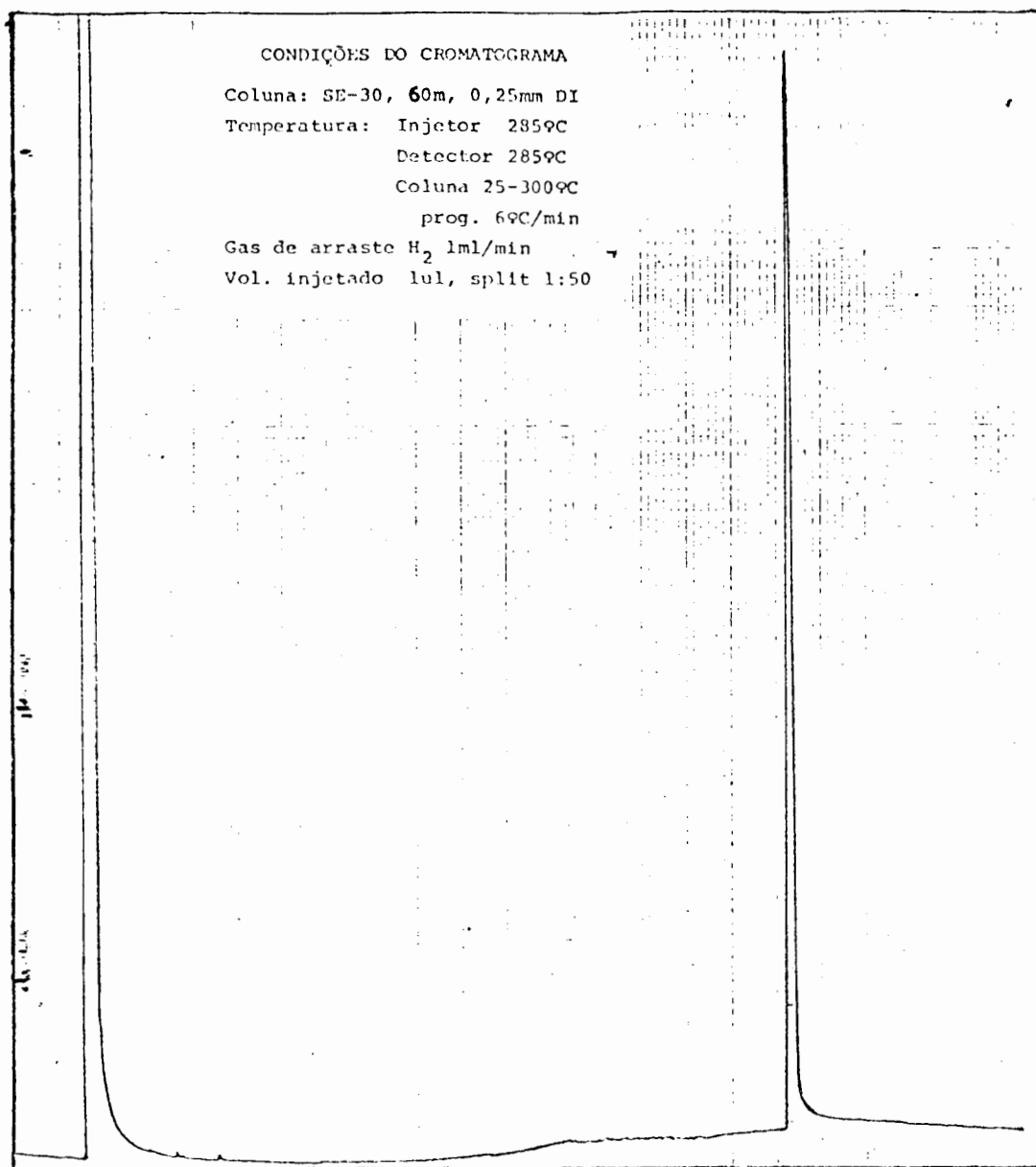


Figura 27 Cromatograma padrão do catecol

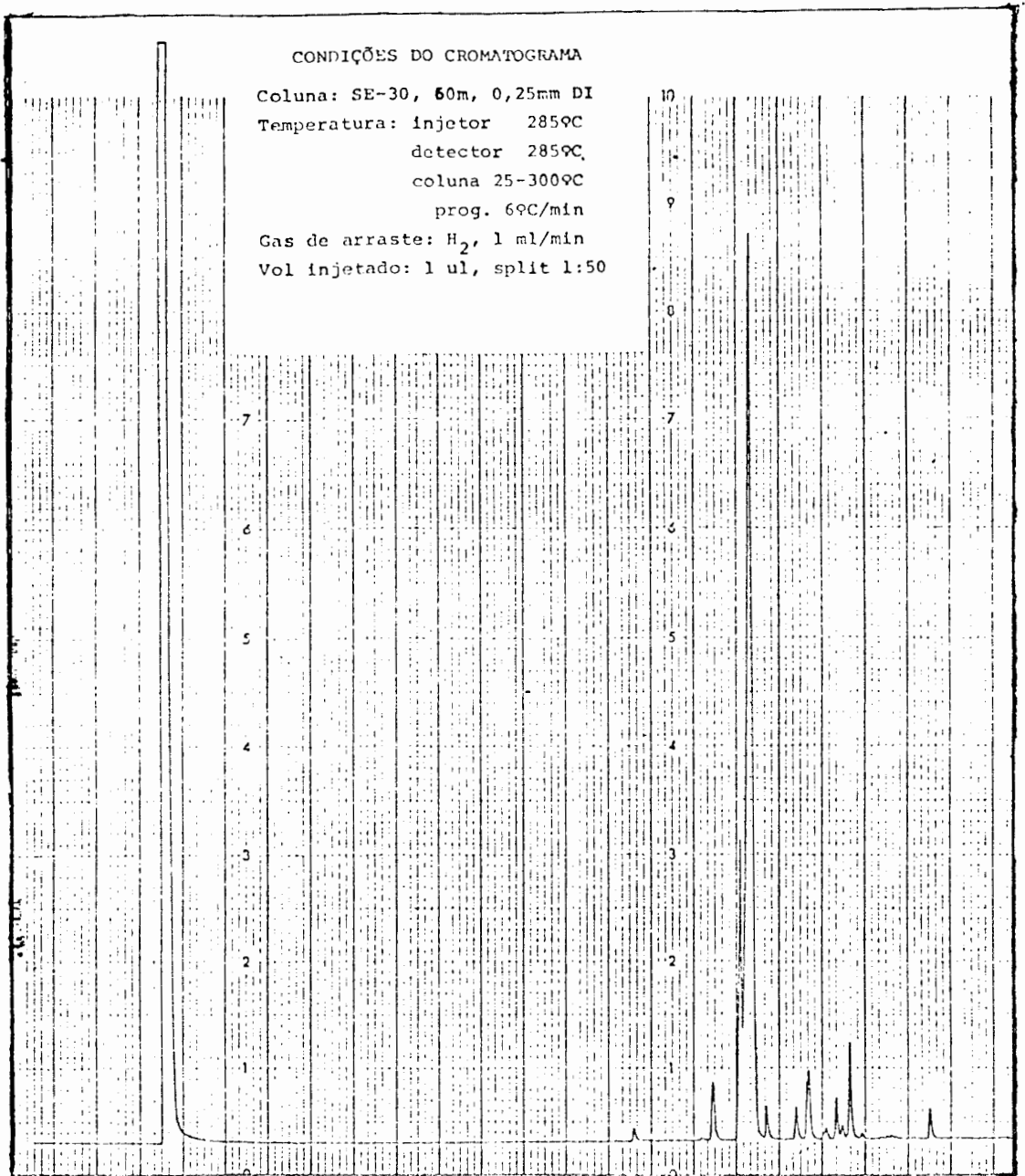


Figura 28 Cromatograma padrão do guaiacol

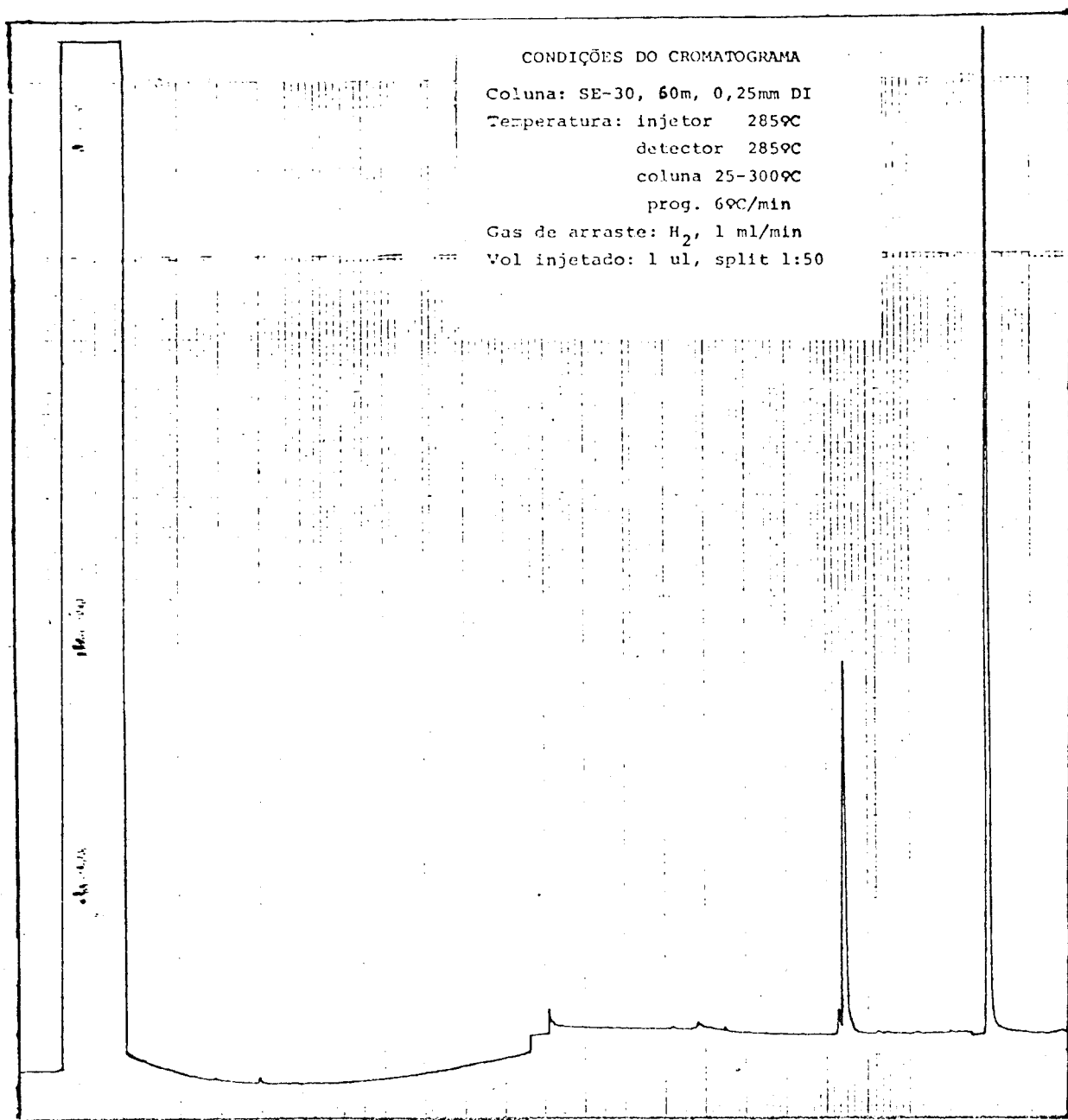


Figura 29 Cromatograma padrão do pentaclorofenol

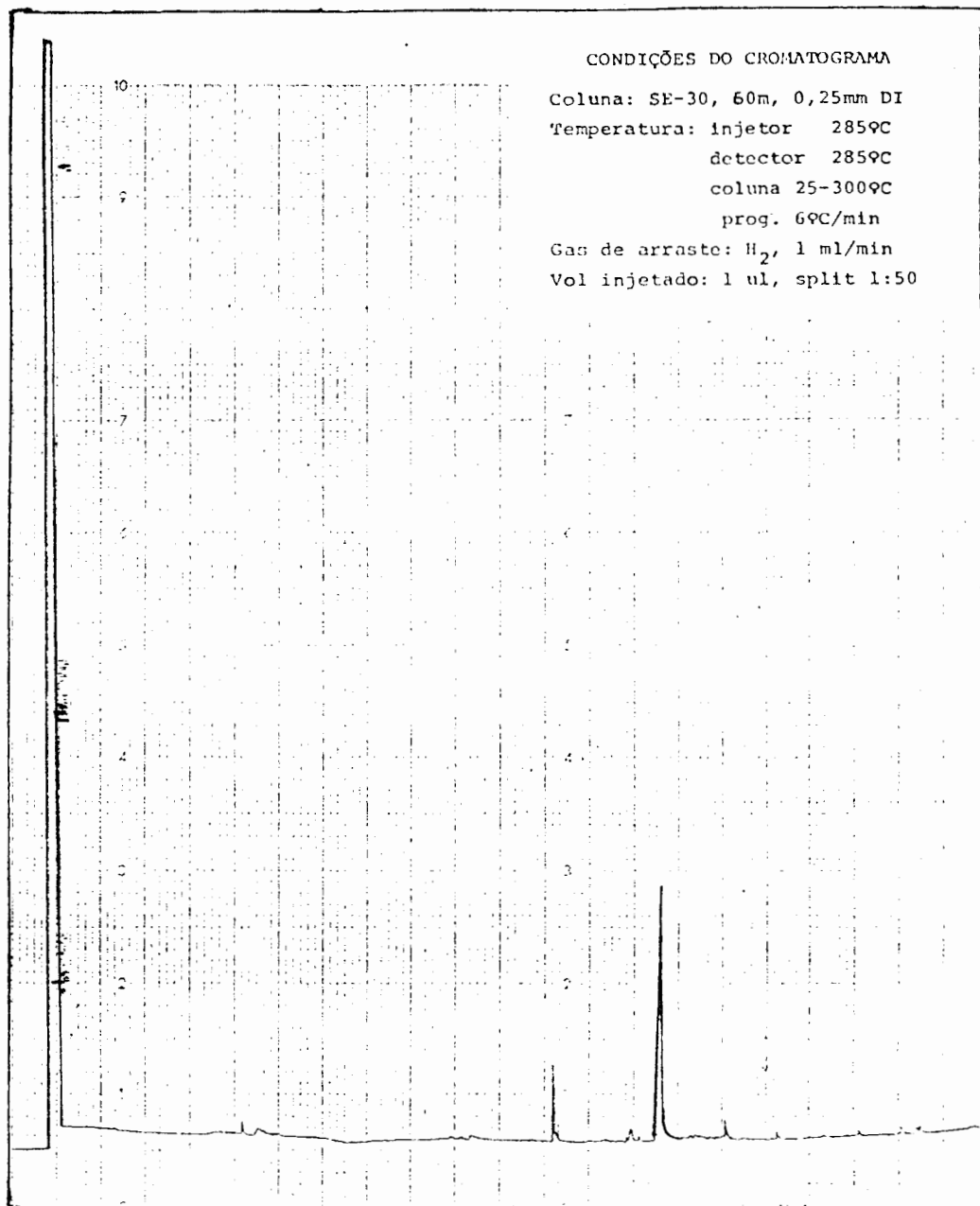


Figura 30 Cromatograma padrão do 3,4-diclorocatecol

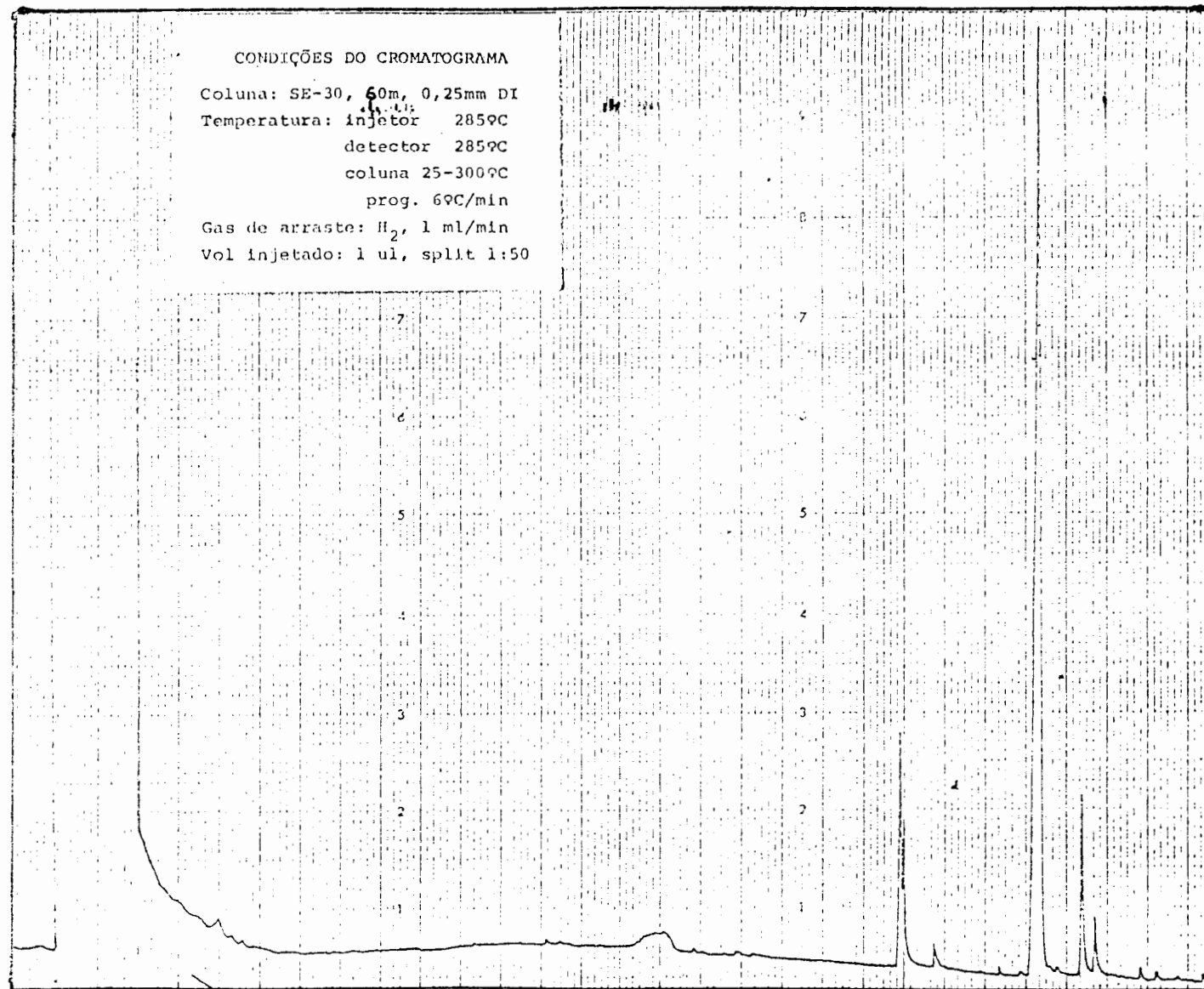


Figura 31 Cromatograma padrão do 3,4,5-triclorocatecol

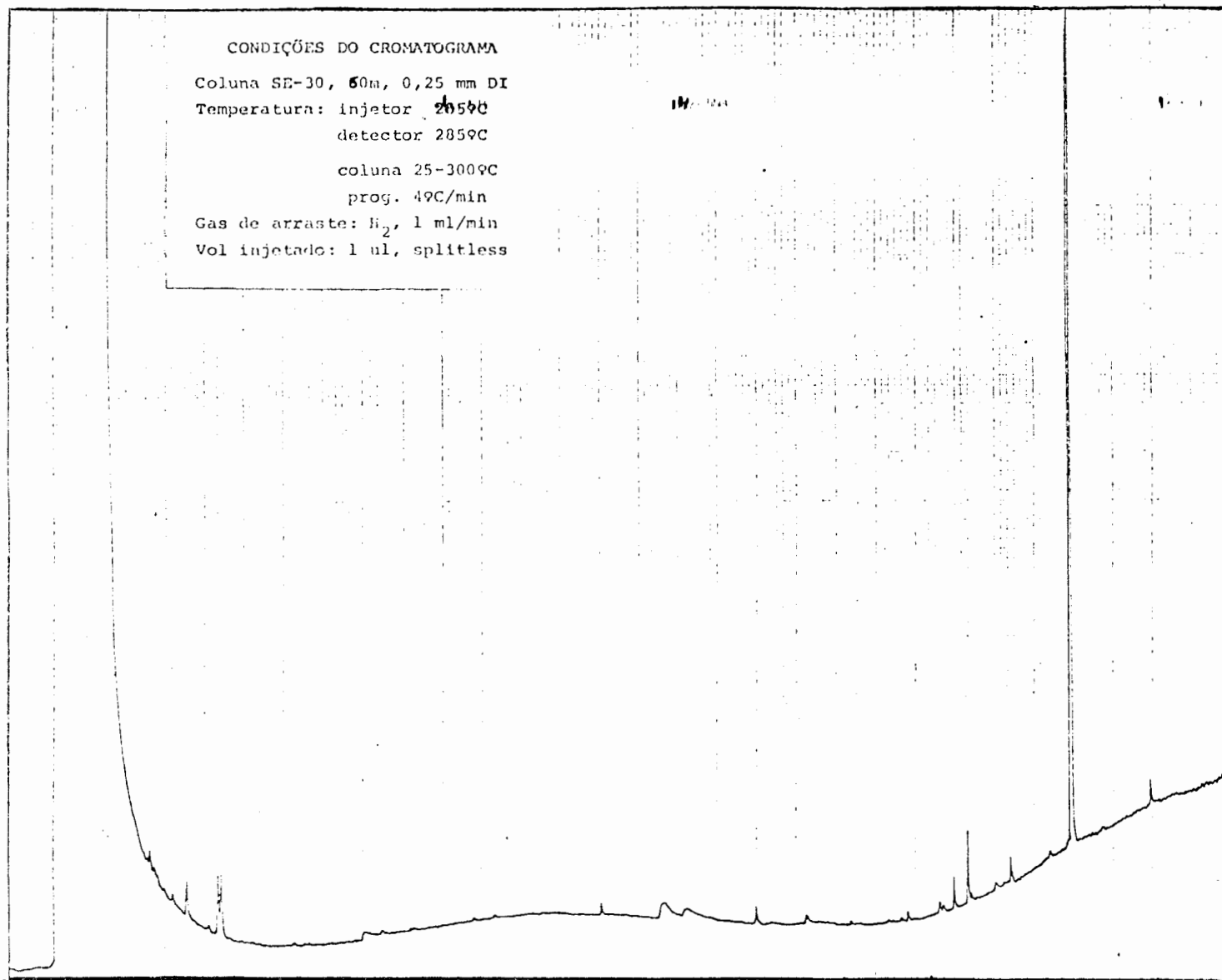


Figura 32 Cromatograma padrão do tetraclorocatecol

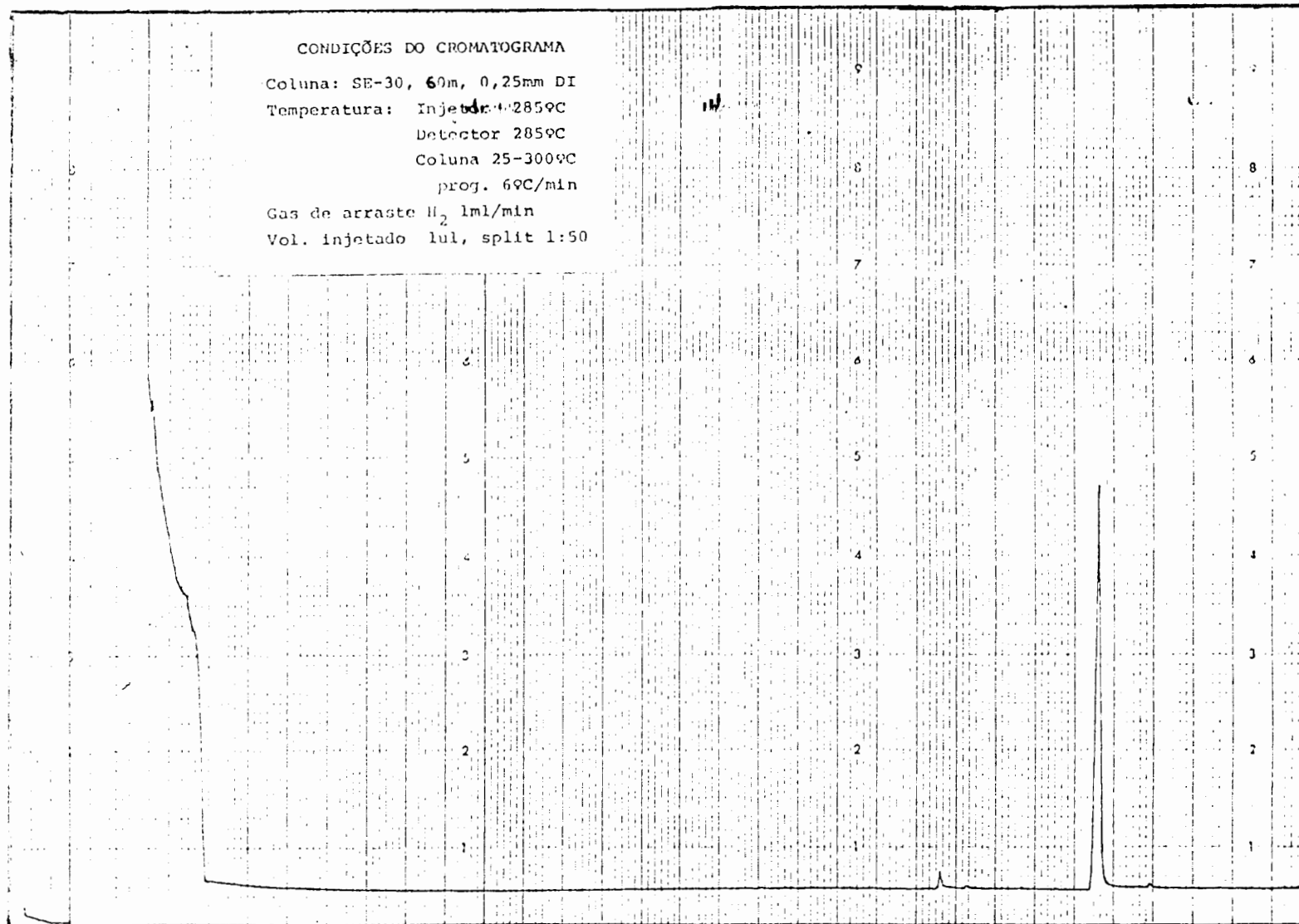


Figura 33 Cromatograma padrão do 4,5,6-tricloroguaiacol

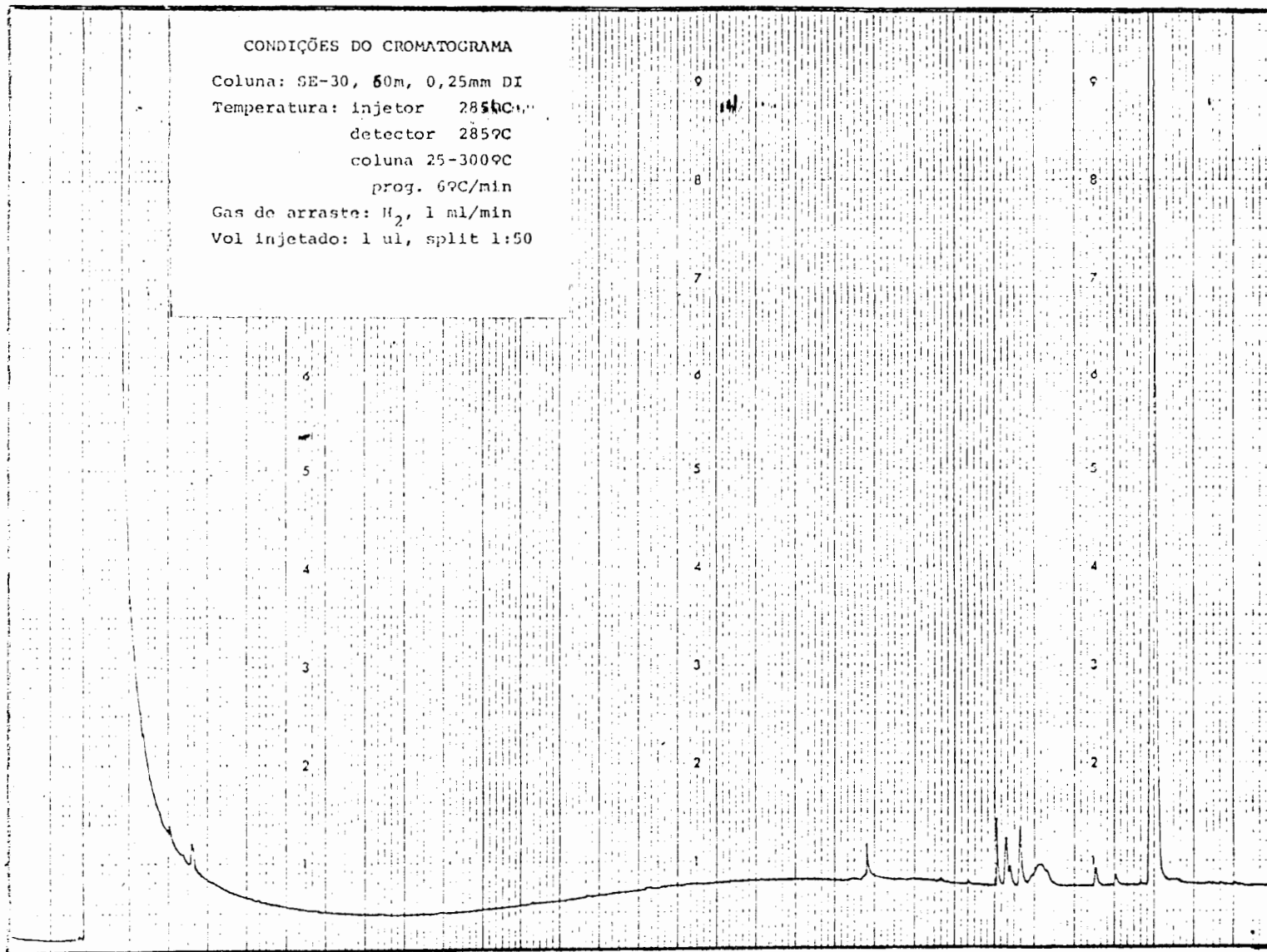


Figura 34 Cromatograma padrão do tetracloroguaiacol

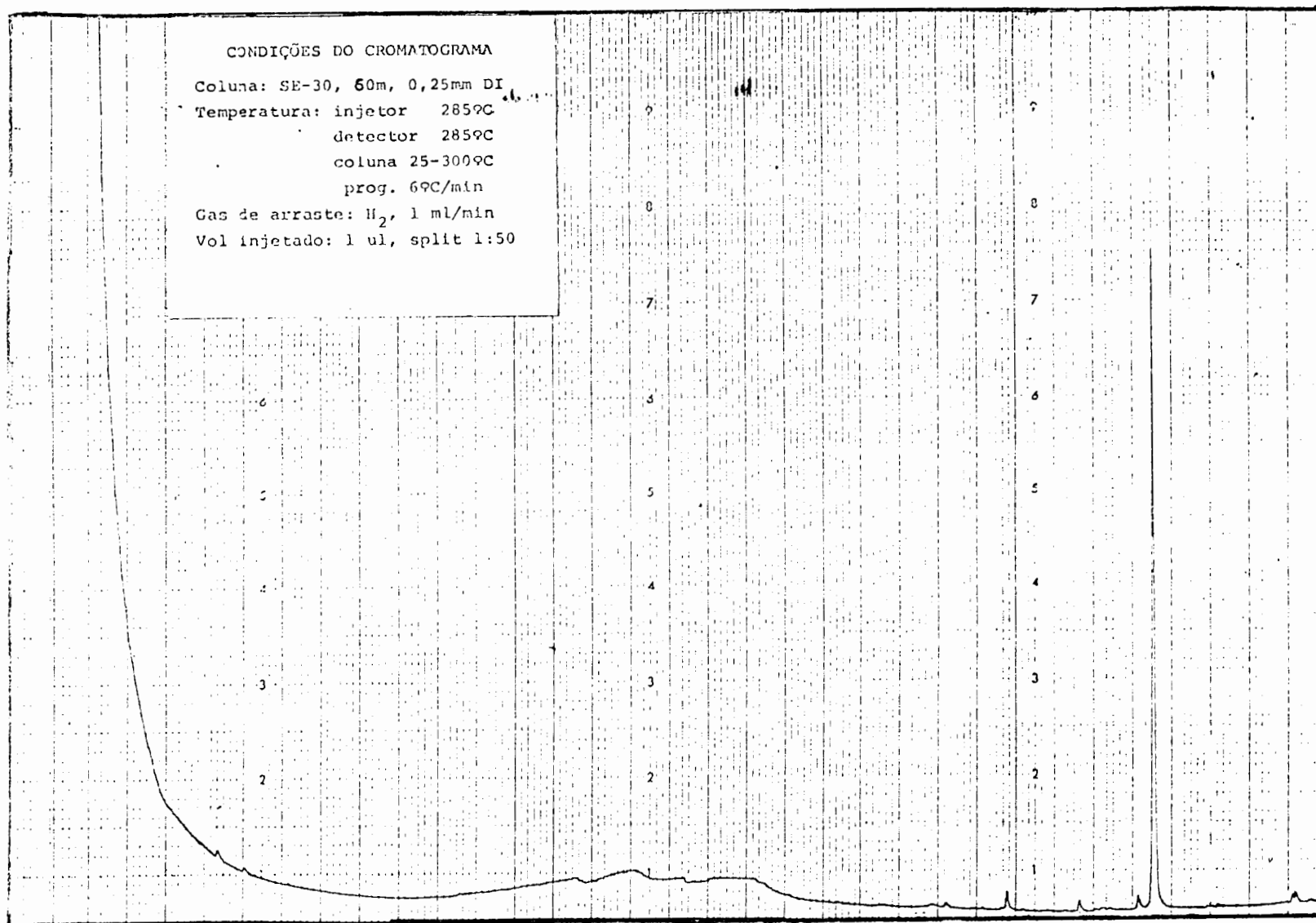


Figura 35 Cromatograma padrão de triclorosiringol

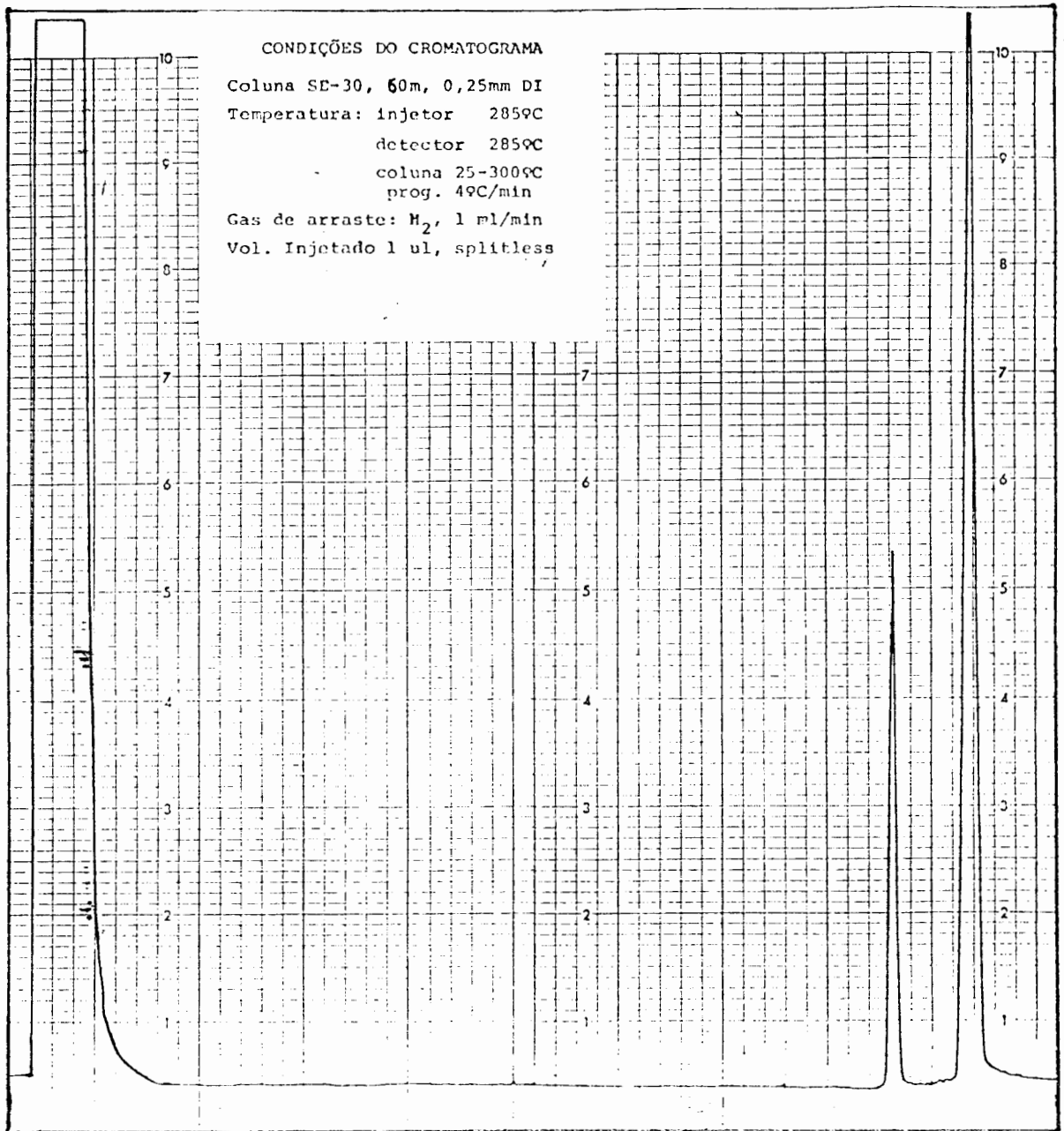


Figura 36 Cromatograma padrão do 3,4,5-tricloroguaiacol

ma da Figura 35 que é o padrão do triclorosiringol.

Os cromatogramas das Figuras 37 e 38 representam a amostra do extrato do efluente não-tratado do branqueamento de celulose. Na Figura 37 o cromatograma foi obtido com uma programação de temperatura de $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ enquanto que o da Figura 38 a programação foi de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Pode-se observar a diferença em relação ao cromatograma da Figura 21 onde a mesma amostra é analisada com a coluna OV-101. No segundo caso, principalmente na Figura 38, obteve-se uma melhor resolução o que possibilita uma identificação mais detalhada dos componentes que se pretende analisar, o que será feito a seguir, a partir da Figura 39.

Os cromatogramas que se seguem foram obtidos injetando-se na coluna cromatográfica a amostra do extrato do efluente não-tratado contaminada com uma pequena quantidade de um dos padrões. Para se conseguir obter um cromatograma em que se pode perceber qual o pico que teve sua área ou sua altura aumentada devido a adição do padrão foram necessárias várias injeções, algumas mostram apenas uma pequena variação, enquanto que em outros casos tem-se um alargamento do pico correspondente, dificultando a localização exata, sendo portanto necessário novas tentativas. Mesmo assim alguns dos cromatogramas não estão completamente satisfatórios mas foram os melhores que se obteve nas condições de trabalho disponíveis. Sempre que houverem dúvidas procurou-se identificar este componente juntamente com ou outro, cuja localização não comprometesse a identifica-

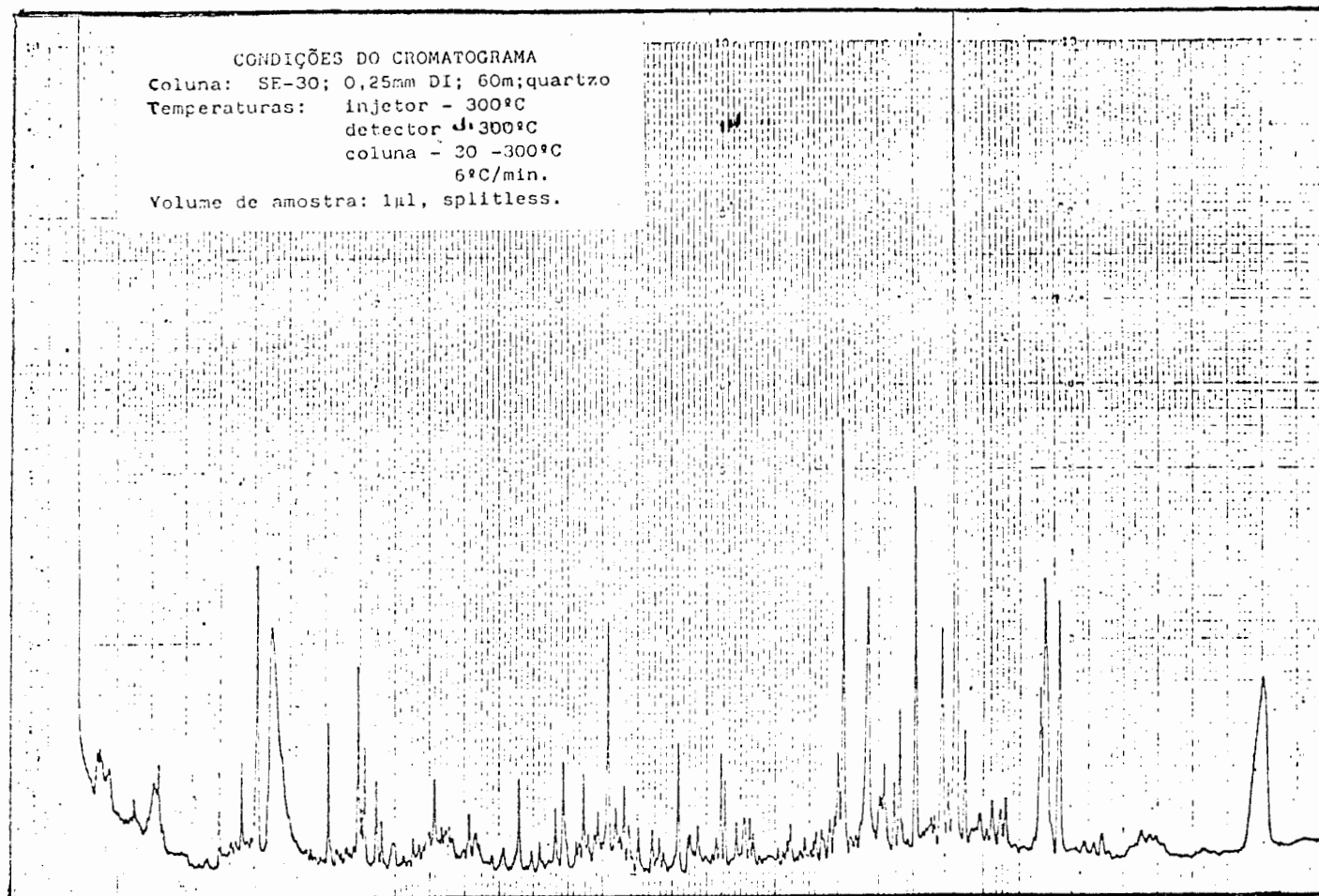


Figura 37, Cromatograma representativo da amostra de extrato do efluente não-tratado

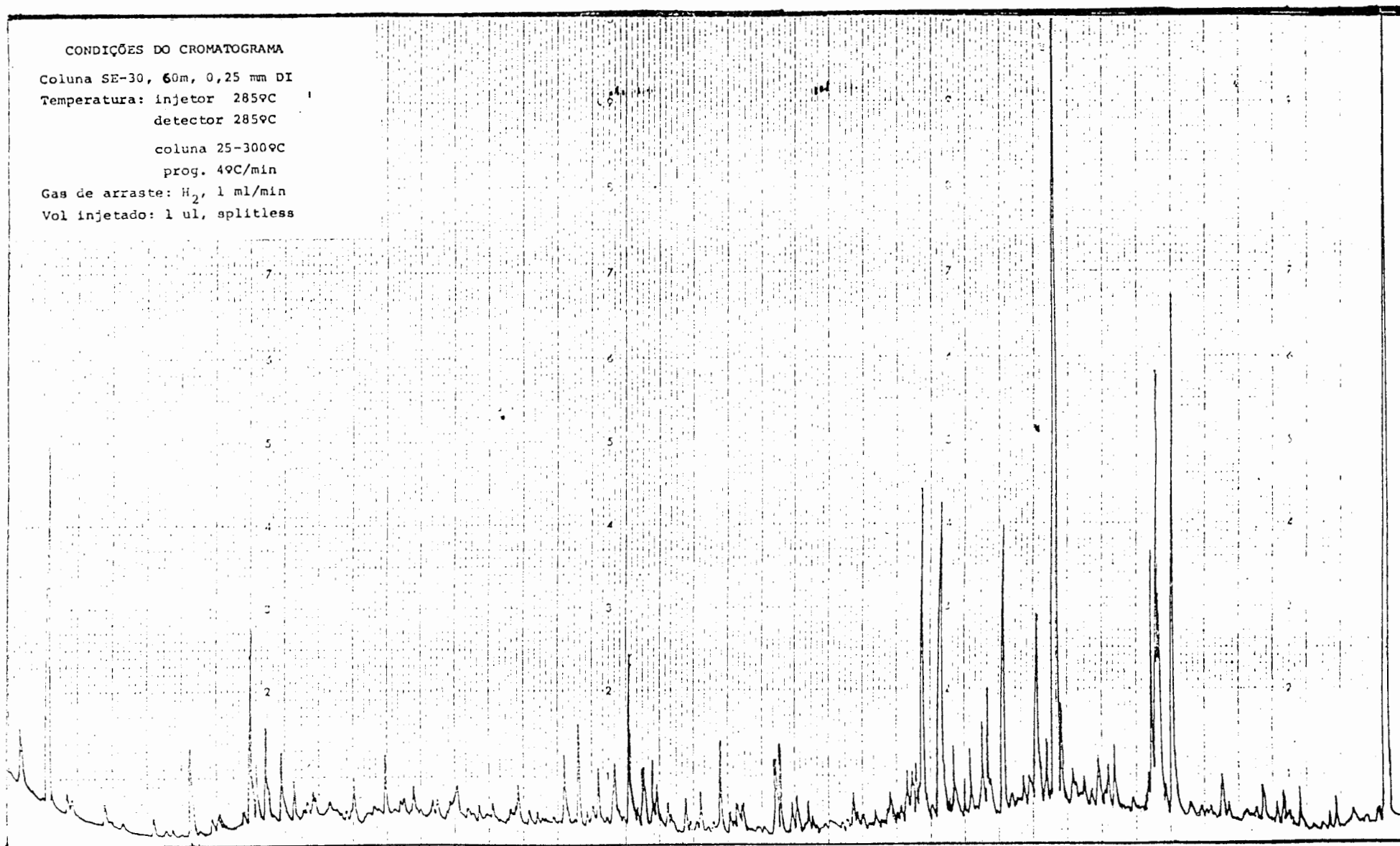


Figura 38 Cromatograma da amostra do extrato do efluente não-tratado do branqueamento de celulose

ção. É por isso que alguns dos cromatogramas aparecem com a identificação de dois padrões. Sempre que se adicionou dois padrões procurou-se colocar substâncias que não emergissem muito próximas de forma que sua identificação não ficasse em dúvida.

Na Figura 39 temos o cromatograma da amostra analisada juntamente com o fenol, cujo pico pode ser observado logo no início do cromatograma. Comparando este cromatograma com os das Figuras 37 e 38 observamos que na região onde emerge o fenol há poucos picos significativos na amostra o que facilita a sua localização no cromatograma. Observando-se a área do pico correspondente ao fenol e comparando com a totalidade dos picos a quantidade relativa de fenol é muito pequena o que confirma o que foi exposto no Capítulo II que diz que as reações do Cl_2 com os componentes da madeira são preferencialmente de adição e portanto os produtos formados são na sua maioria clorados, além disso os produtos de decomposição de lignina apresentam outros ligantes no anel benzênico e por isso os clo-rofenóis também estão em minoria (14,23,26,42).

O cromatograma da Figura 40 nos apresenta a amostra juntamente com padrões de catecol e pentaclorofenol. O catecol emerge numa região de fácil localização pois apresenta picos bem resolvidos e sua posição nas Figuras 37 e 38 fica fácil de localizar enquanto que pentaclorofenol aparece numa região onde os picos não estão totalmente resolvidos, aparecendo picos grandes muito próximos de picos pequenos, de modo que sua localização fica bastante difícil.

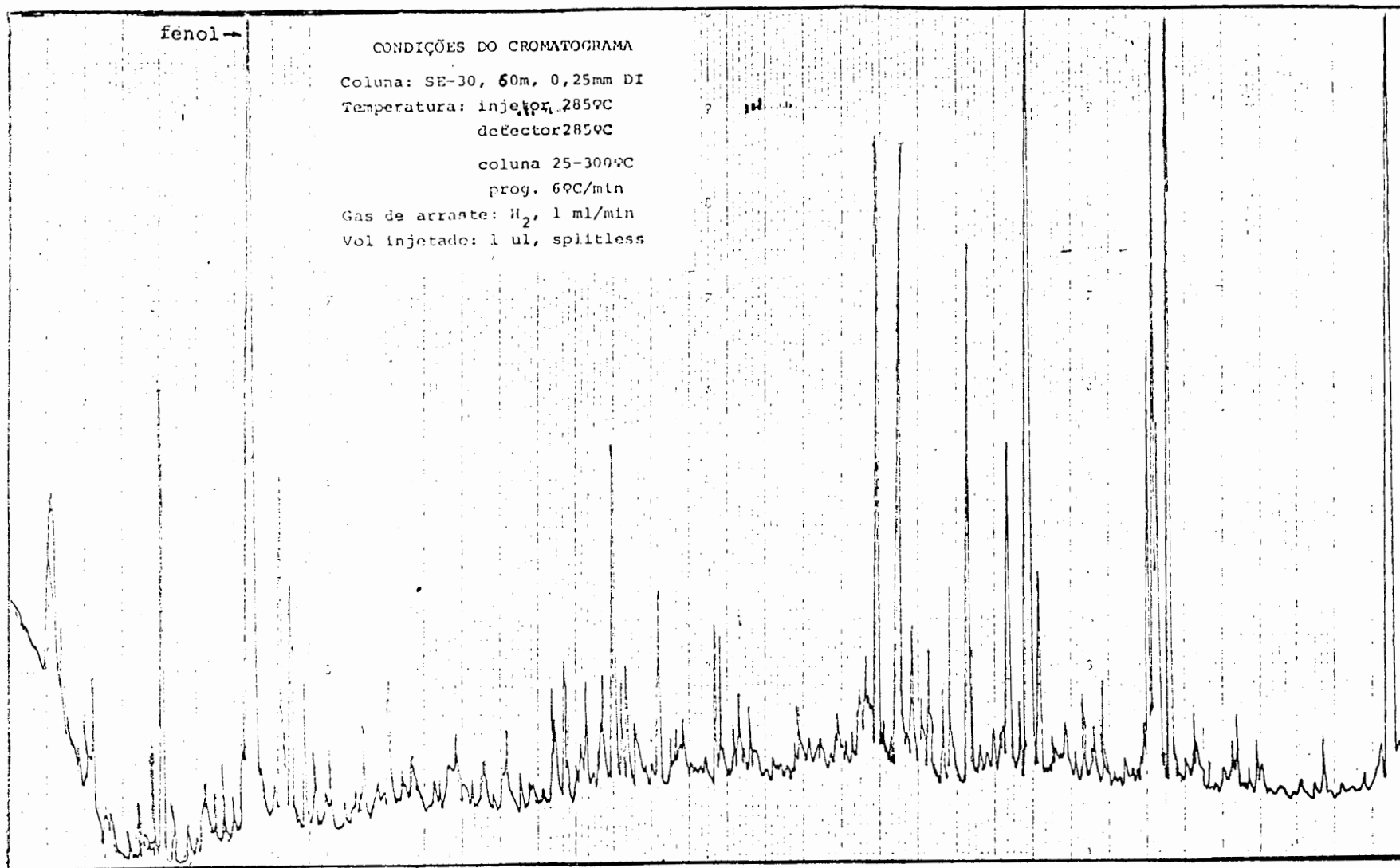


Figura 39 Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrão de fênol

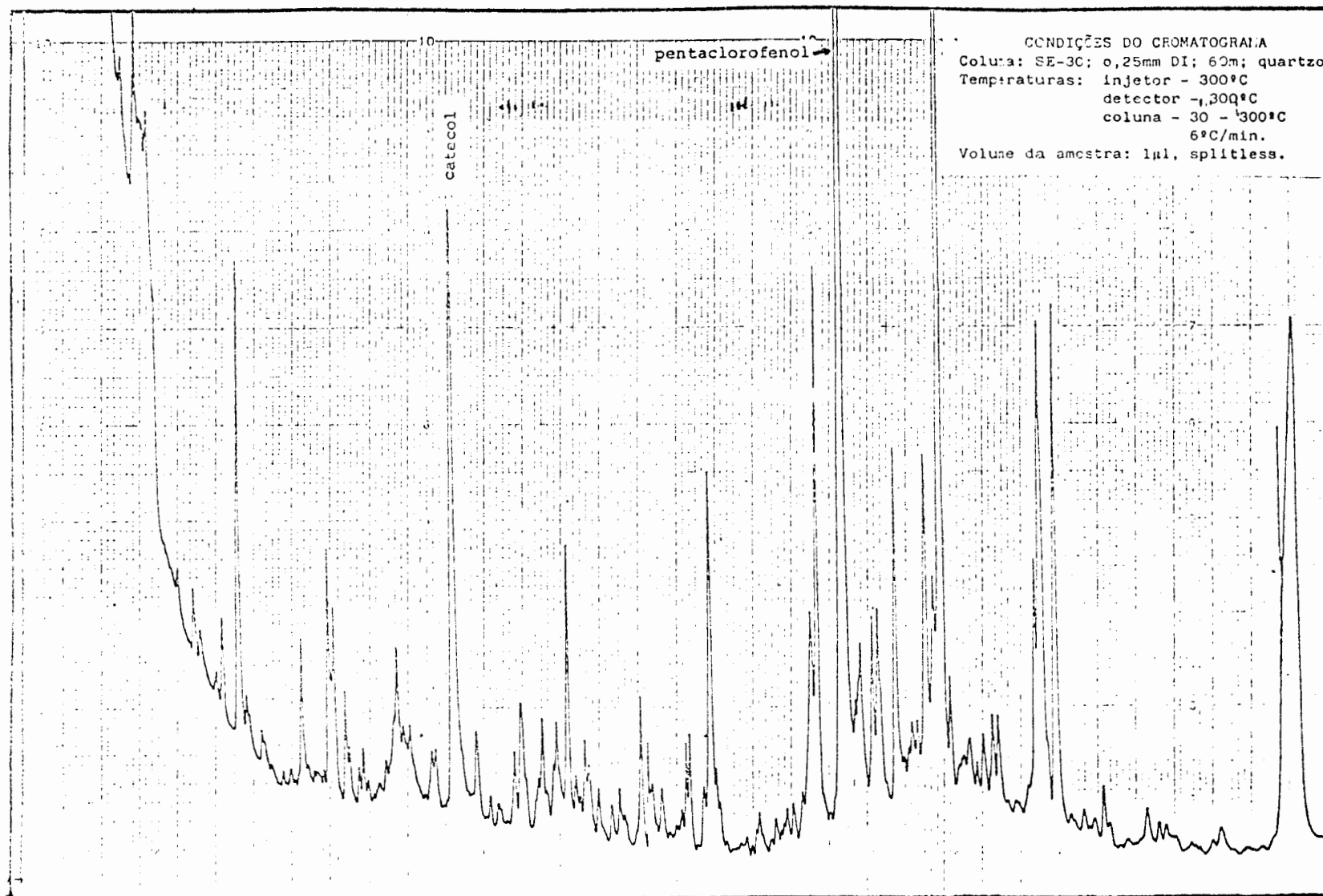


Figura 40 Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrões de catecol e de pentaclorofenol.

A quantidade relativa de catecol é muito pequena, mais ou menos a mesma que o fenol, devido as mesmas razões anteriormente expostas, já a quantidade do pentaclorofenol é mais difícil de avaliar uma vez que o pico deste composto emerge praticamente no mesmo local que o 3,4,5-triclorocatecol cuja quantidade na amostra é bastante grande. Porém se formos levar em conta os resultados encontrados na literatura, para trabalhos semelhantes⁽⁸⁰⁾ a quantidade de pentaclorofenol deve ser bastante reduzida.

Na Figura 41 temos o cromatograma da amostra do extrato do efluente não-tratado juntamente com os padrões de guaiacol e triclorosiringol. O pico de guaiacol aparece logo no início do cromatograma, entre os picos do fenol e do catecol o que é previsto em virtude da sua estrutura ser intermedariamente polar entre os dois citados. O fenol apresenta uma oxidrila ligada ao anel benzênico, o catecol duas enquanto que o guaiacol apresenta uma oxidrila e um radical metóxi ligados ao anel benzênico. A quantidade de guaiacol presente na amostra é maior que a de fenol e catecol pois este composto é o que mais se aproxima da estrutura básica da lignina (Figura 2). Esta quantidade só não é maior devido às reações de adição sofridas durante o processo de branqueamento com Cl_2 e um hipoclorito produzindo derivados clorados e também pelas reações que destroem o anel aromático.

O triclorosiringol emerge junto ao 3,4,5-triclorocatecol e tetracloroguaiacol, sendo apenas possível a distinção entre eles nos cromatogramas onde a programação de temperatura

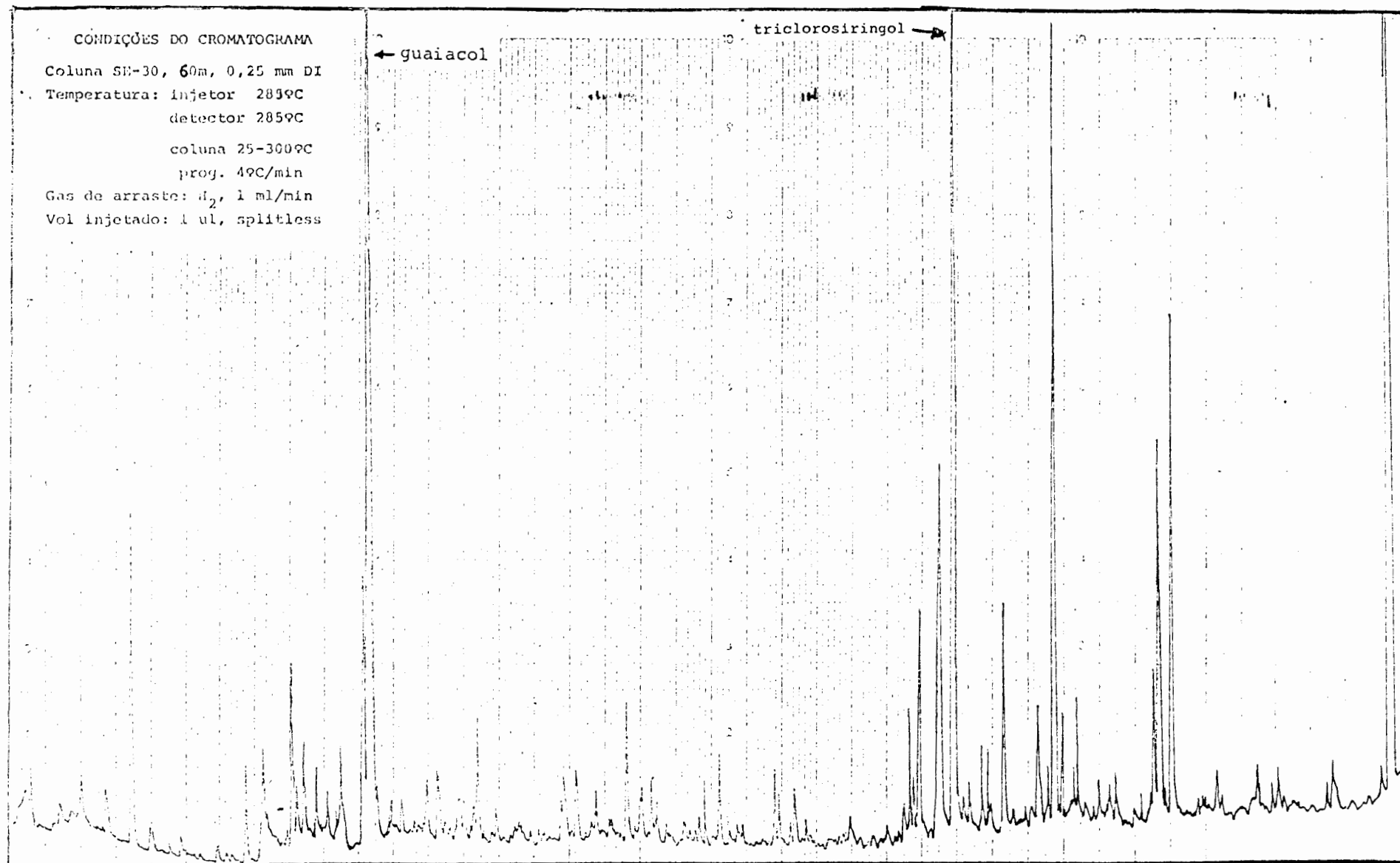


Figura 41 Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrões de guaiacol e triclorosiringol

foi de 4°C/min, ou seja nas Figuras 38 e 42 e mesmo na Figura 39 onde o cromatograma foi mais expandido do que na Figura 38. A quantidade de triclorosiringol é muito pequena, provavelmente pela facilidade que este composto tem de se decompor uma vez que ele apresenta dois radicais metóxi ligados ao anel aromático, o que permite o ataque de agentes oxidantes produzindo siringolaldeídos e ácidos siríngicos clorados.

A identificação do 4,5,6-tricloroguaiacol é apresentada na Figura 42. Neste cromatograma o referido composto emerge na região imediatamente anterior àquela onde se encontram os maiores picos o que pode ser confirmado na Figura 43 onde este mesmo composto aparece junto com seu isômero 3,4,5-tricloroguaiacol. Este último pode ser identificado facilmente pois é o último pico antes da série de grandes picos que aparece no cromatograma. Ambos estão presentes em pequenas quantidades na amostra.

A Figura 44 nos mostra o cromatograma do extrato da amostra do efluente não tratado contendo padrão de tetracloroguaiacol. Este composto emerge logo após o triclorosiringol e sua localização só é possível na Figura 38 e em outras que apresentam melhor resolução, pois na Figura 37 o pico deste composto se confunde com o do triclorosiringol e com o pico do 3,4,5-triclorocatecol. A saída deste após o triclorosiringol e 3,4,5-triclorocatecol é esperada pois ele apresenta maior número de átomos de cloro o que o torna mais retido na coluna, em virtude do aumento do peso molecular e do ponto de ebulição. Como é de se esperar, a quantidade relativa deste composto é mai

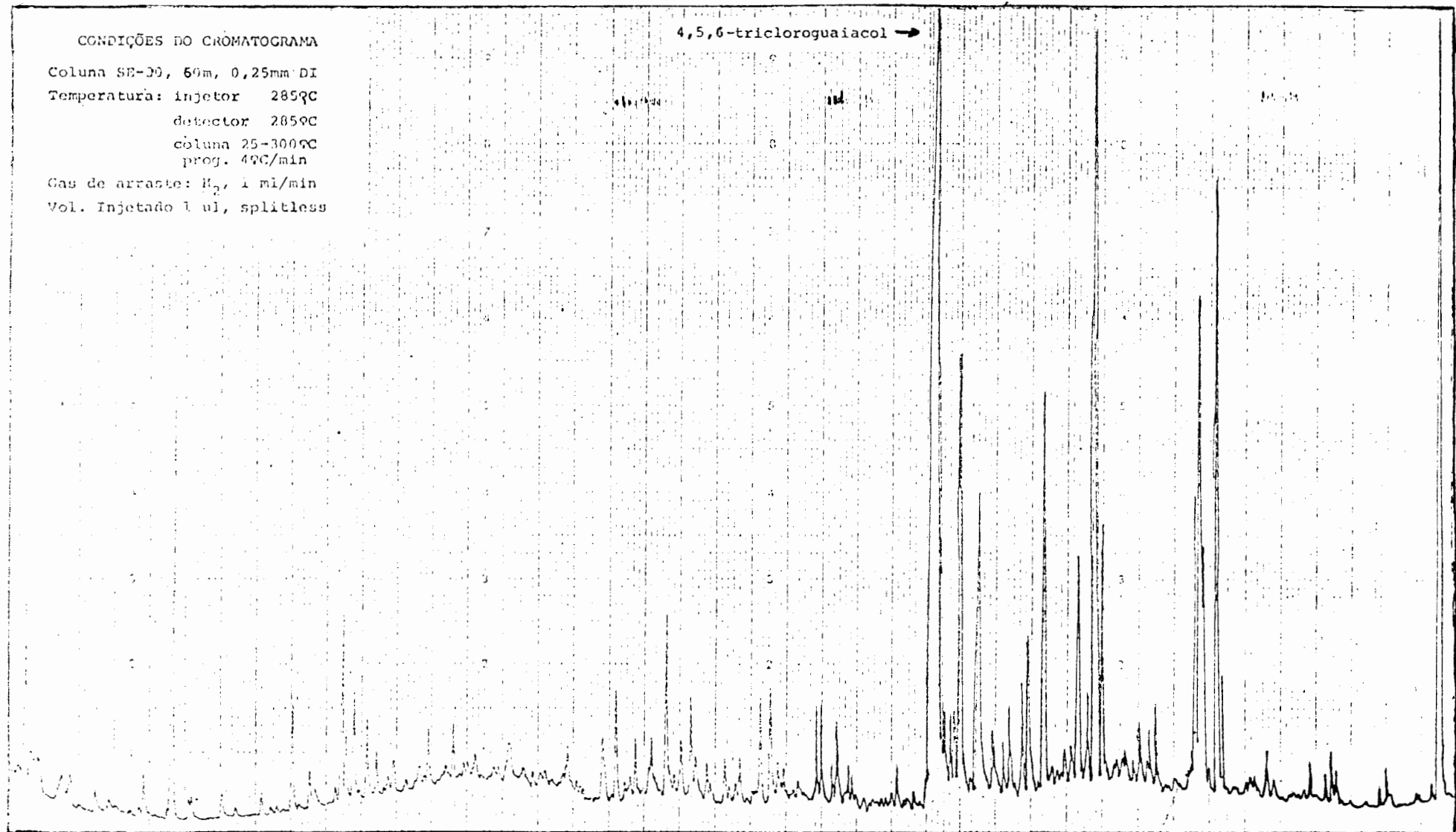


Figura 42 Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrão de 4,5,6-tricloroguaiacol

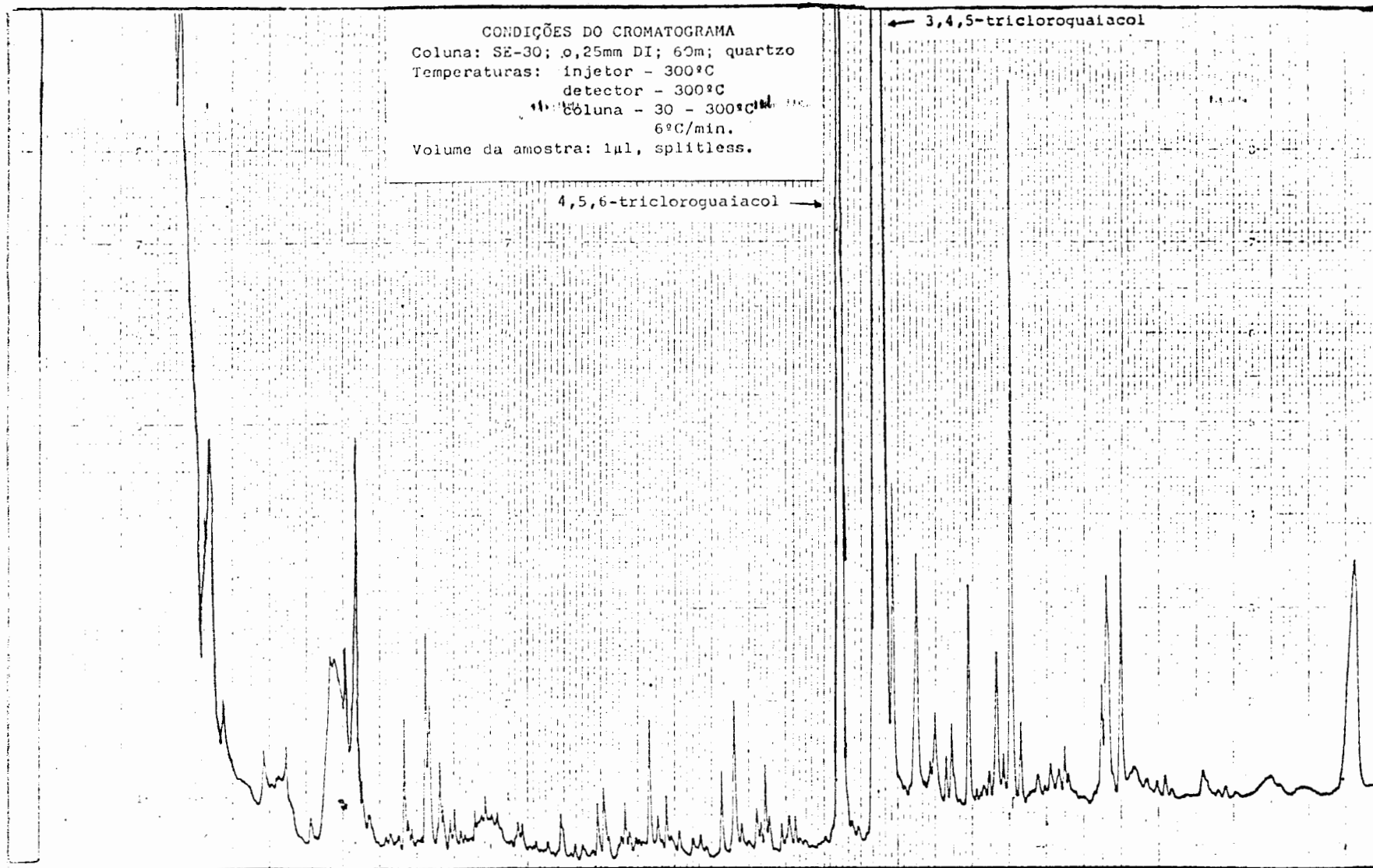


Figura 43 Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrão de 3,4,5-tricloroquaiacol e 4,5,6-tricloroquaiacol.

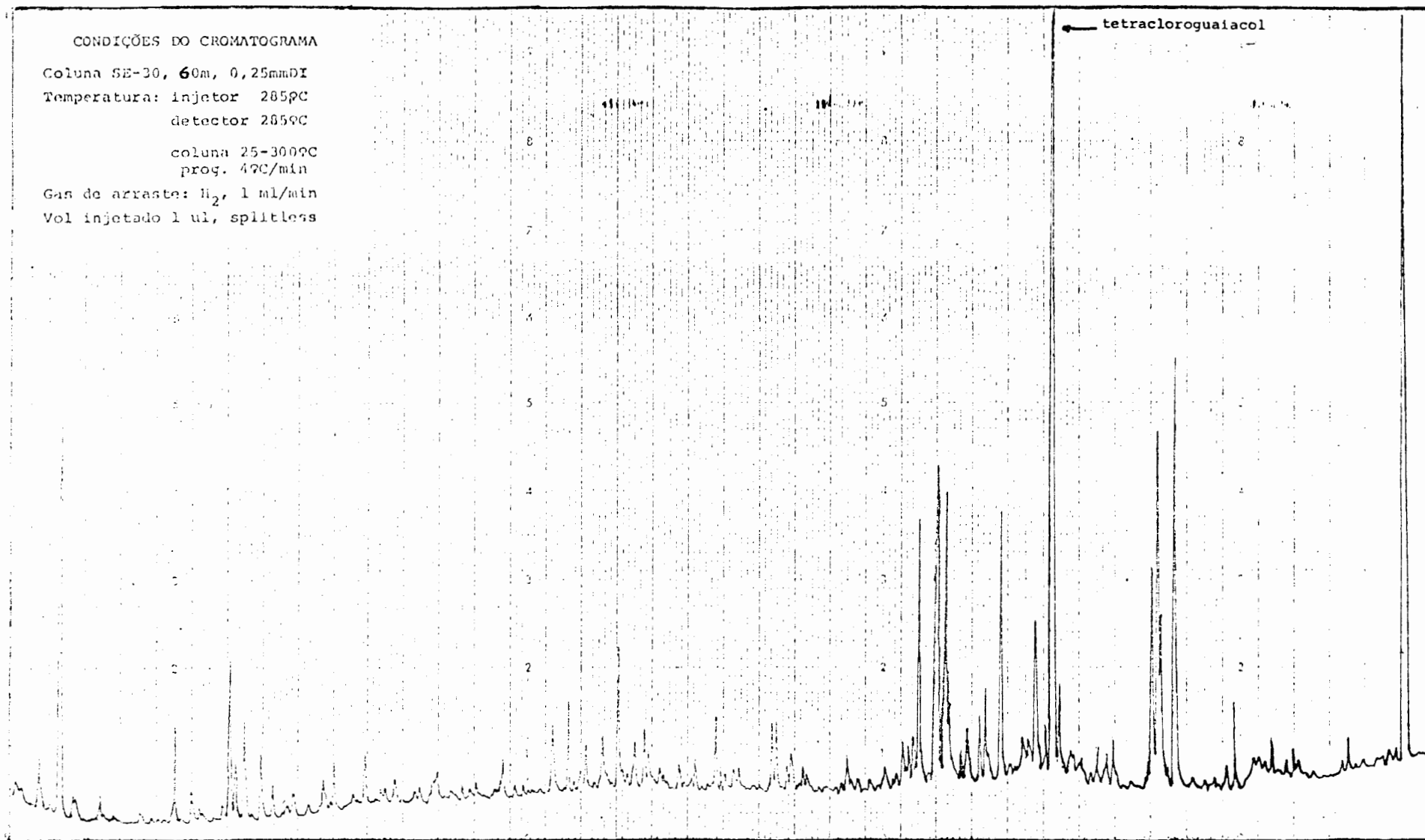


Figura 44 Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrão de tetracloroguaiacol

or que a do triclorosiringol, porém bem menor que a do 3,4,5-triclorocatecol.

Nas figuras seguintes apresentamos a identificação dos clorocatecolis. A Figura 45 nos mostra o 3,4-diclorocatecol, a Figura 46 o 3,4,5-triclorocatecol, a Figura 47 o tetraclorocatecol e a Figura 48 o cromatograma contendo o 3,4-diclorocatecol e o tetraclorocatecol.

O 3,4-diclorocatecol emerge entre os picos do 4,5,6- e 3,4,5-tricloroguaiacóis o que facilita a sua localização que pode ser confirmada na Figura 48.

O 3,4,5-triclorocatecol aparece no cromatograma praticamente no mesmo local que o pentaclorofenol, como já foi comentado anteriormente, e como se pode observar comparando os cromatogramas das Figuras 40 e 46, porém é de se esperar que o 3,4,5-triclorocatecol esteja presente em maior quantidade que o pentaclorofenol na amostra original porque a sua formação a partir da cloração da lignina é bem mais provável que a do pentaclorofenol que também pode ser confirmado com a identificação do tetraclorocatecol que está presente^(26,14,80) em quantidade relativamente grande na amostra, conforme mostra a Figura 47. Nesta figura é fácil identificar o tetraclorocatecol pois o pico apesar de aparecer numa região onde se encontram vários picos, se destaca por sua altura bem maior que os demais e sua identificação é comprovada na Figura 48. A quantidade elevada de tetraclorocatecol é explicada pela sua elevada estabilidade química.

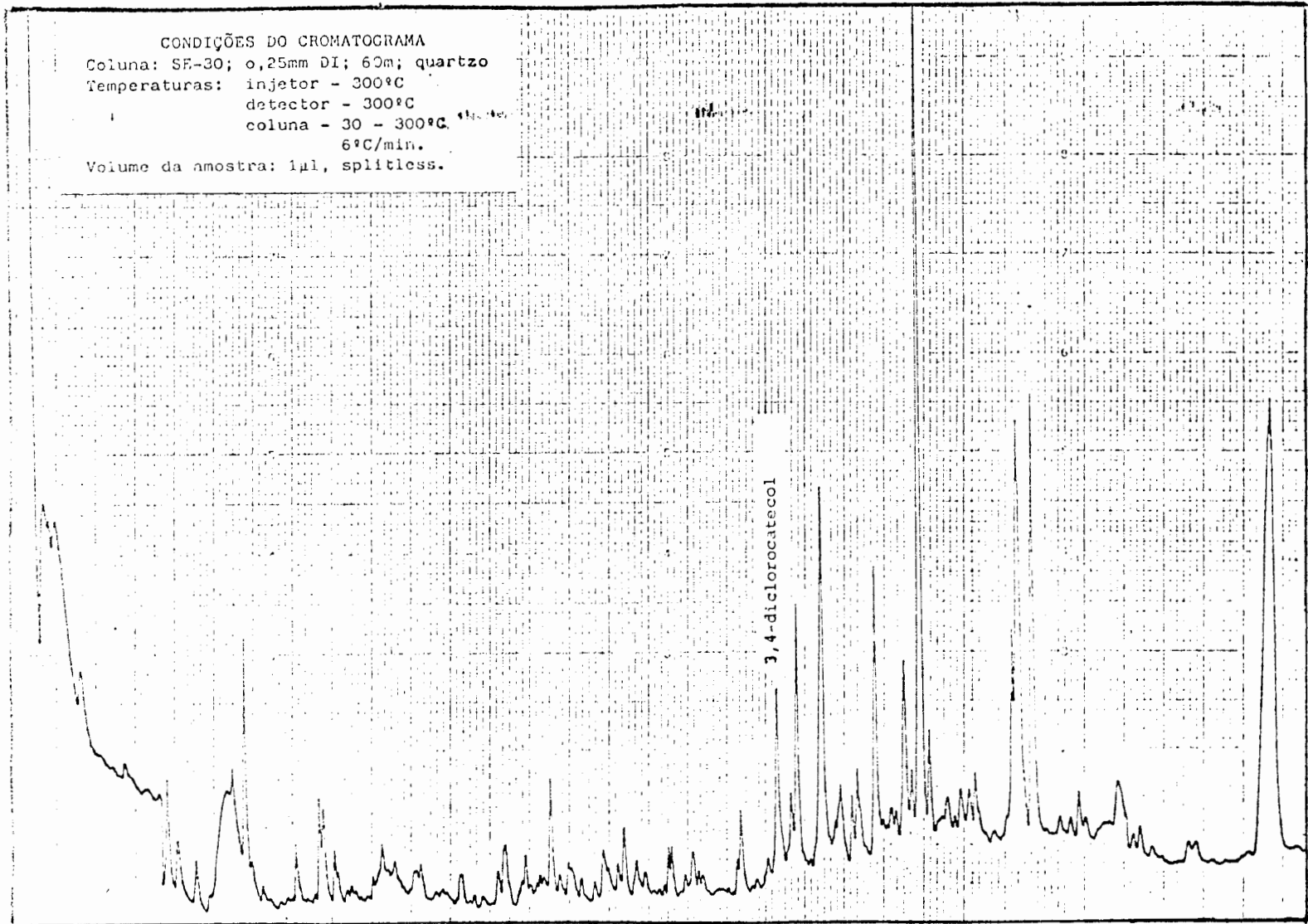


Figura 45 Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrão de 3,4-diclorocatecol

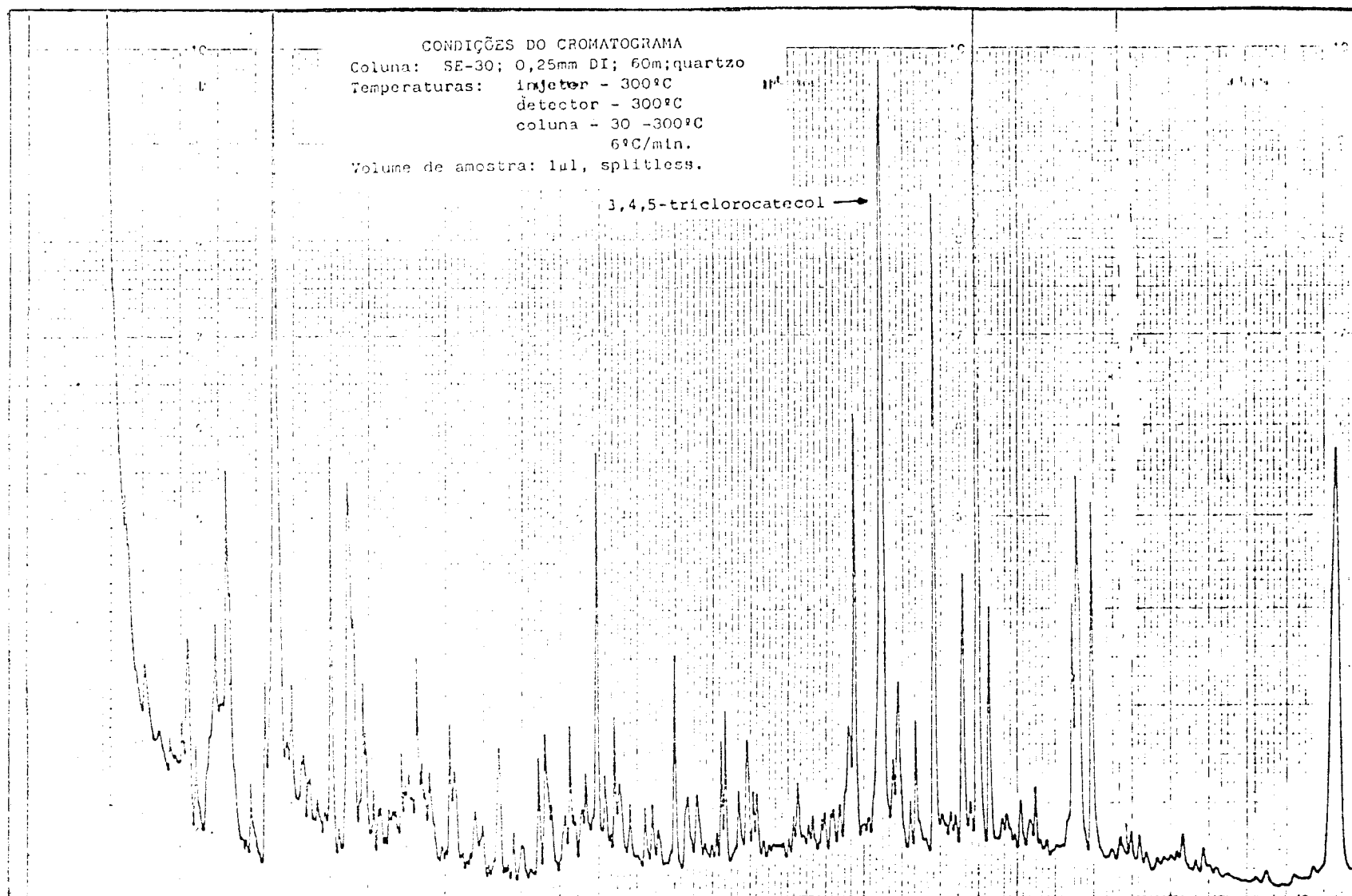


Figura 46 Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrão de 3,4,5-triclorocatecol

O pico irregular que aparece no início do cromatograma tanto na Figura 47, como na 48 é provavelmente produto da decomposição destes catecóis devido a alta temperatura existente no vaporizador do cromatógrafo ($\pm 300^{\circ}\text{C}$). Este pico apareceu apenas em alguns cromatogramas onde se adicionou padrões destes clorocatecóis e não apareceu na mistura original, pois neste caso a quantidade de catecóis é pequena e também não apareceu quando da injeção de outros padrões e portanto não pertence à amostra original.

A Figura 49 apresenta o mesmo cromatograma da Figura 38 apenas acrescentando os nomes dos compostos identificados. Como se pode observar apenas uma pequena parte do cromatograma está identificada devido principalmente a falta de disponibilidade de padrões para a identificação dos demais picos e também a falta de equipamento adequado que permitiria identificá-los mesmo sem ajuda de padrões.

4.3 — Comparação entre os efluentes não-tratado, tratado e efluente obtido por branqueamento em laboratório

A Figura 50 ilustra o cromatograma da amostra do extrato obtido a partir do branqueamento de papelão com hipoclorito de sódio comercial realizado em laboratório e a tentativa de identificação de alguns picos. A amostra é a mesma da qual se obteve o cromatograma da Figura 25, realizado na coluna OV-101, somente que antes da obtenção do novo cromatograma, des-

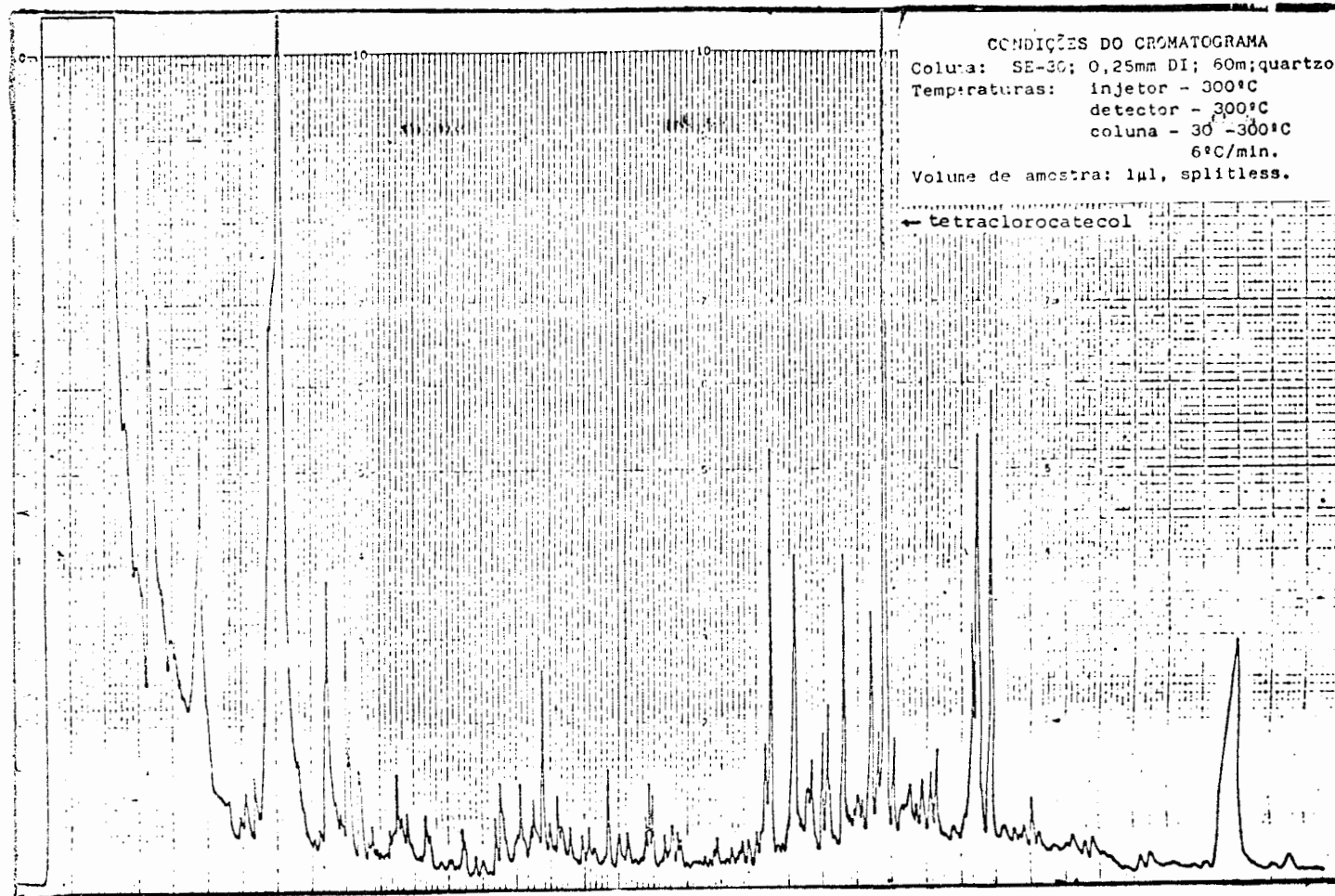


Figura 47 Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrão de tetraclorocatecol

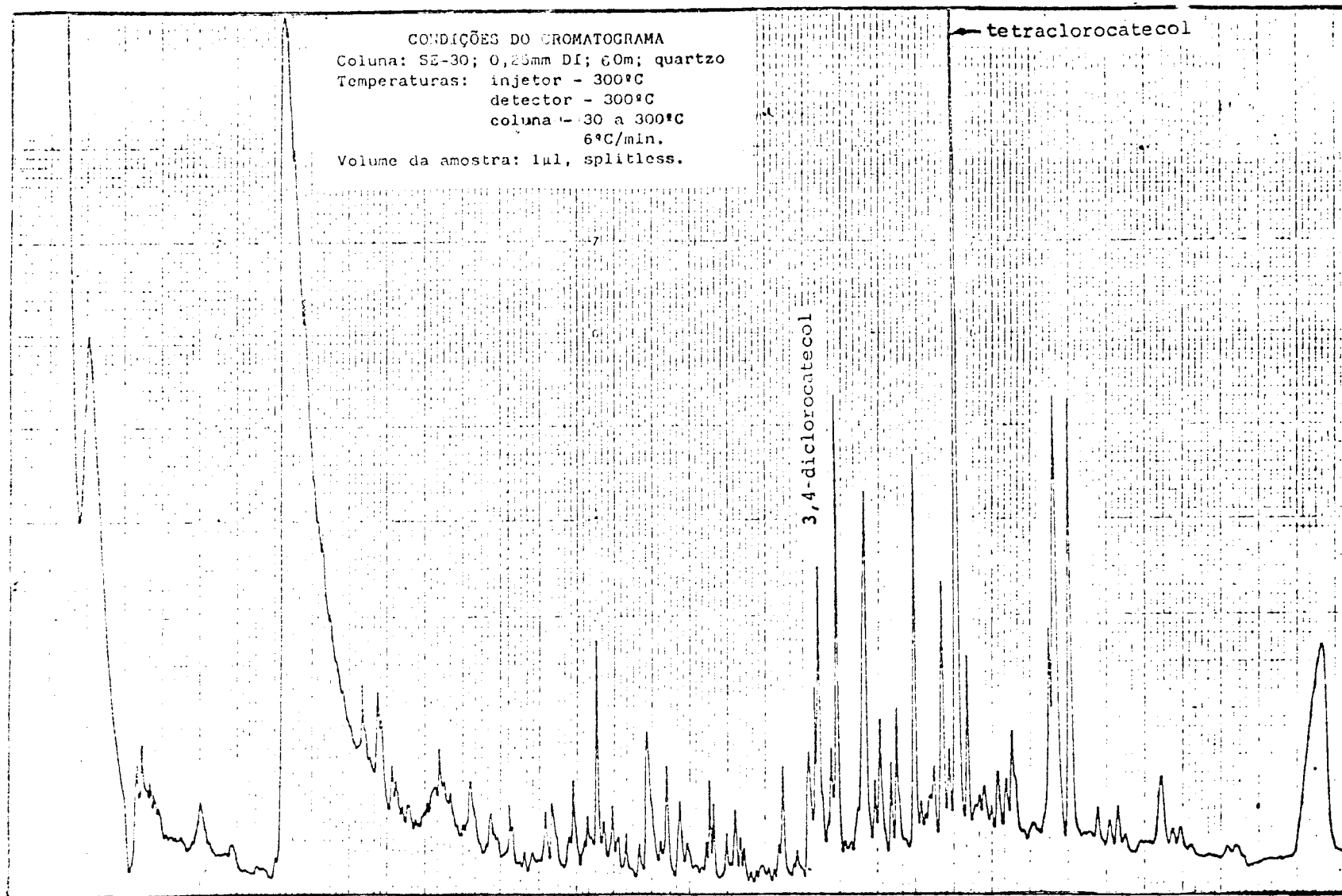


Figura 48 Cromatograma da amostra do efluente não-tratado contendo padrões de 3,4-diclorocatecol e tetraclorocatecol

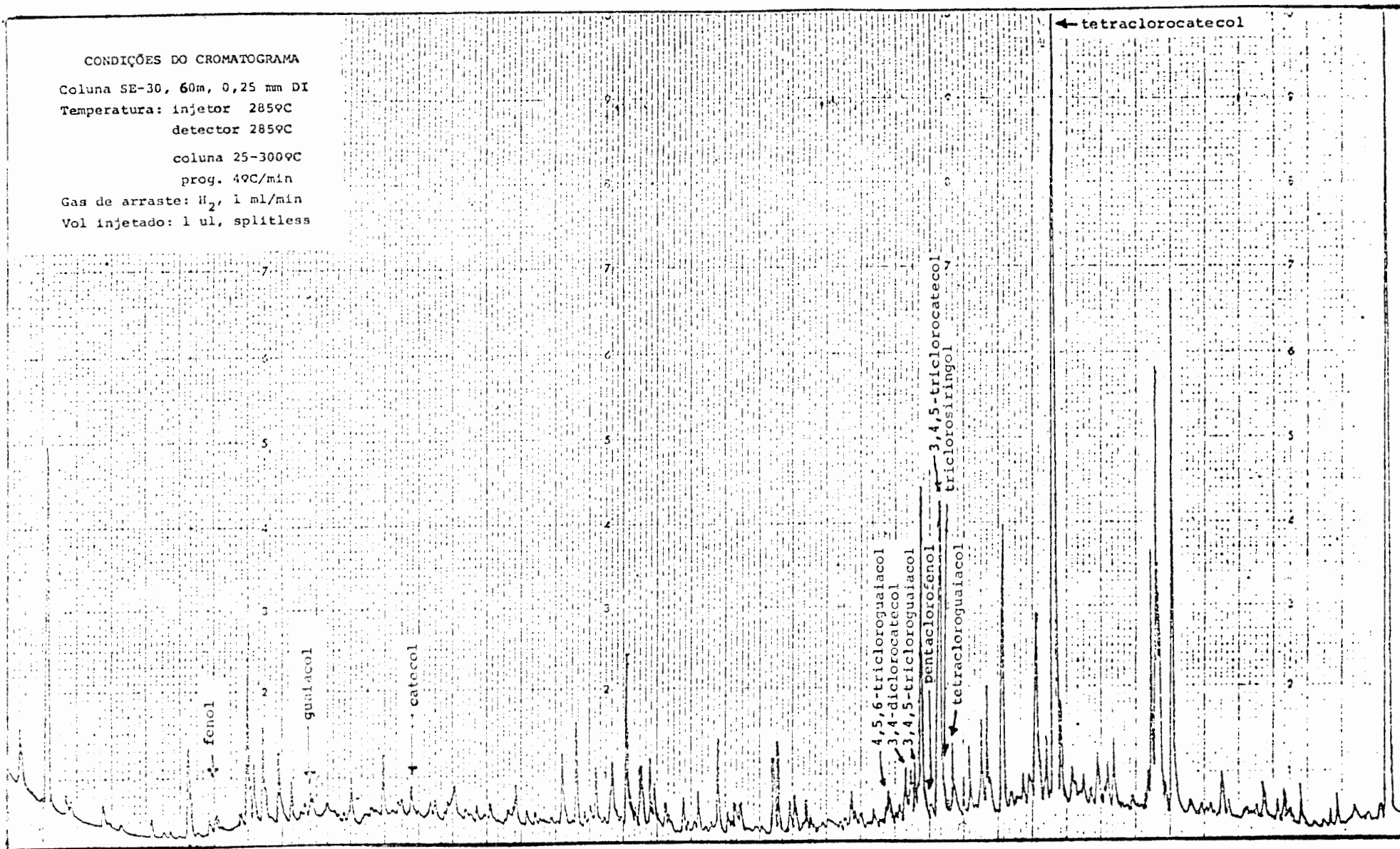


Figura 49 Cromatograma da amostra do extrato do efluente não-tratado do branqueamento de celulose pelo processo Kraft.

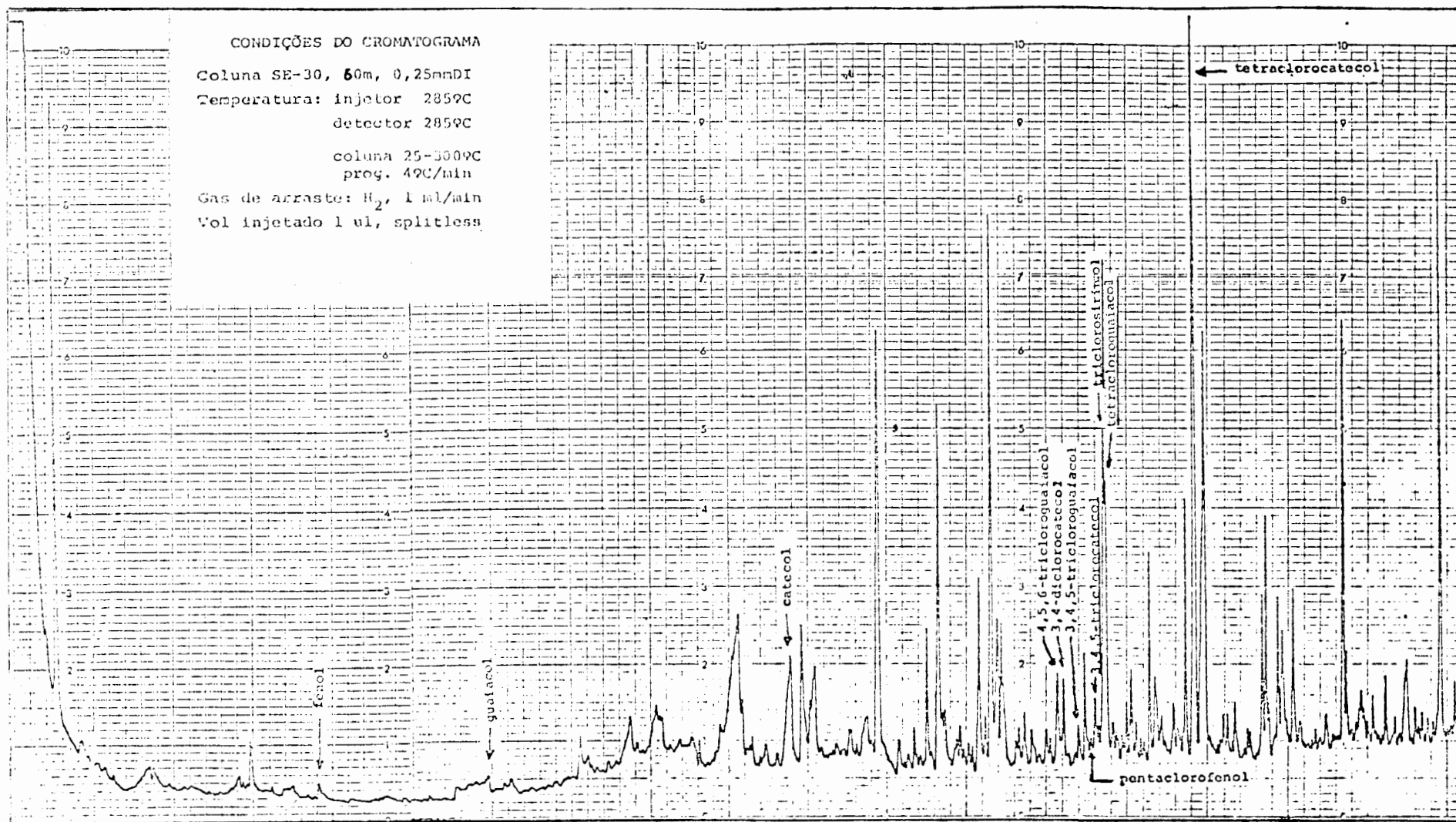


Figura 50 Cromatograma da amostra do extrato do efluente de branqueamento de papelão com hipoclorito de sódio obtido em laboratório. (Identificação tentativa)

ta vez na coluna SE-30, a amostra foi concentrada. A identificação de alguns picos foi feita pela co-injeção de padrões (tetracloroguaiacol, 3,4,5-triclorocatecol, triclorosiringol) e outros através da co-injeção de padrões de hidrocarbonetos e comparação com o cromatograma da Figura 56 onde vários picos podem ser localizados em função da proximidade dos hidrocarbonetos bem definidos.

Comparando a Figura 50 com a Figura 49 observa-se que o cromatograma do efluente obtido em laboratório apresenta os picos mais distribuídos ao longo dos cromatogramas porém com pequena quantidade de picos no início do cromatograma, ou seja, a maioria dos picos correspondem a compostos de pouca volatibilidade e portanto de peso molecular mais elevado. Já no cromatograma da Figura 49 existe uma maior quantidade de picos na região inicial do cromatograma e também uma grande concentração de picos numa região no meio do cromatograma.

O fato de que no efluente industrial não-tratado tenha mais picos no início do cromatograma do que no efluente de laboratório pode ser explicado pelo tipo de agente branqueador utilizado. Na indústria utilizou-se uma seqüência de agentes branqueadores (cloro, hipoclorito, dióxido de cloro) enquanto que no processo feito no laboratório utilizou-se apenas hipoclorito e portanto houve menos "quebra" das cadeias produzindo poucos compostos voláteis.

Outro fato a observar é que a quantidade de ácidos graxos e ácidos resínicos (localizados no final do cromatogra-

ma) é bem menor no efluente de laboratório do que no industrial não-tratado, mas ainda é maior do que no efluente tratado (Figura 51).

A Figura 51 ilustra o cromatograma do extrato obtido de uma amostra do efluente de uma fábrica de celulose após o tratamento, ou seja, como ele é lançado no meio ambiente. O tratamento consiste em processos primários (decantação, etc) e secundário (lodo ativado e aeração).

Comparando este cromatograma com o da Figura 49 observa-se em primeiro lugar o aumento do número de picos no início do cromatograma e a diminuição no final o que sugere a decomposição dos compostos de maior peso molecular em outros menores. Em segundo lugar observa-se pouca variação na altura dos picos, sugerindo que há um pouco de diminuição nas concentrações de cada componente. Em suma, o tratamento serve apenas para alterar quimicamente alguns dos compostos e para diluí-los, pois o efluente apresenta-se claro e límpido, porém não consegue eliminar os que causam maiores prejuízos à flora e à fauna que são os clorofenóis, cloroguaiacóis e clorocatecóis. Estes compostos praticamente não sofrem alteração a não ser a diluição.

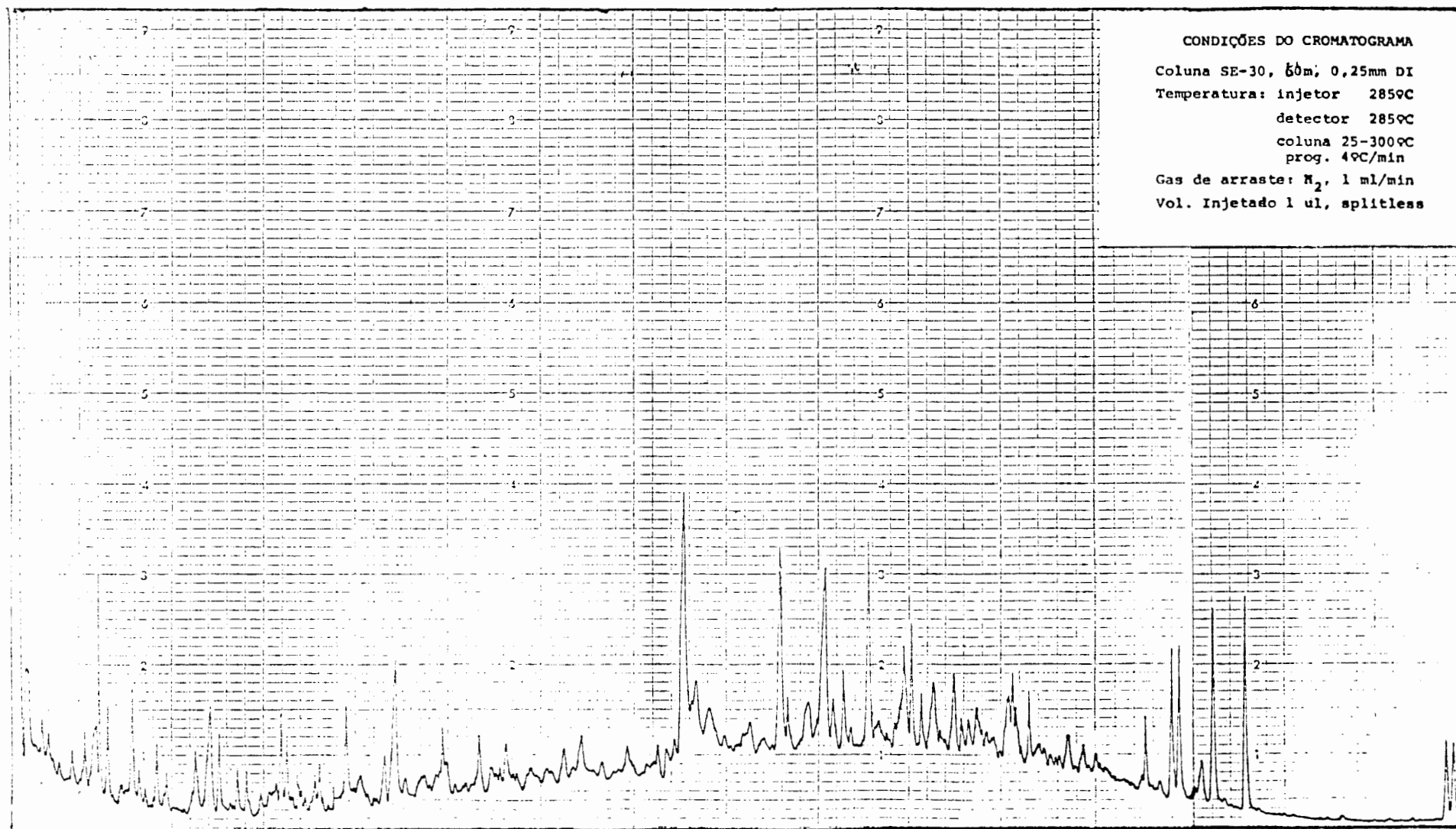


Figura 51 Cromatograma da amostra do extrato do efluente do processo de branqueamento de celulose após o tratamento primário e secundário.

4.4 — Análise Quantitativa e Determinação do Limite de Detecção

A análise quantitativa de alguns dos compostos identificados bem como a determinação da quantidade mínima detectável (Q.M.D.) foi realizada conforme descrito na seção 3.6. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela IX.

Tabela IX — Quantidades mínimas detectáveis e análise quantitativa na amostra do efluente não-tratado

COMPOSTO	Q.M.D. (μg)	CONCENTRAÇÃO NO EFLUENTE ($\mu\text{g/l}$)	DADOS DA LITERATURA* ($\mu\text{g/l}$)
Triclorosiringol	0,003 \pm 0,0005	173	0 - 140
3,4-diclorocatecol	0,0075 \pm 0,001	288	50 - 520
3,4,5-triclorocatecol	0,010 \pm 0,002	5885	350 - 15000
Tetrâclorocatecol	0,023 \pm 0,002	16461	300 - 5300
4,5,6-tricloroguaiacol	0,008 \pm 0,001	500	300 - 1500
Tetracloroguaiacol	0,021 \pm 0,002	423	50 - 1200
Pentaclorofenol	0,0025 \pm 0,0005	21	0,2

* Referências 14, 23, 26, 28, 42, 80

Os valores encontrados estão, de um modo geral, de acordo com os citados pela literatura especializada havendo algumas diferenças como no caso do triclorosiringol, que segundo a literatura só é encontrado nos efluentes das indústrias de celulose e papel que utilizam madeiras "duras", como é o caso brasileiro, apenas que neste caso o valor encontrado foi um

pouco superior. Outra diferença se refere ao 3,4,5-triclorocatecol e o tetraclorocatecol. Segundo a bibliografia consultada os valores do 3,4,5-triclorocatecol são sempre superiores ao do tetraclorocatecol, acontecendo o inverso neste caso. Outro composto cujo valor é muito elevado é o pentaclorofenol, no entanto há muito pouca informação sobre ele na literatura citada (80).

Deve-se ainda salientar que o tipo de organoclorados formados depende do tipo de madeira utilizada como matéria prima. A madeira "dura" (eucalipto) de uma maneira geral apresenta bem menor quantidade de organoclorados do que a madeira "mole" (pinho).

Outro fator a considerar é que os clorocatecóis e clorofenóis provêm principalmente do processo de cloração, que é realizado num pH muito baixo onde a solubilidade destes compostos é favorecida enquanto que os cloroguaiacóis necessitam de um meio mais alcalino para a formação de sais solúveis em água e portanto aparecem principalmente no estágio de extração alcalina.

A predominância dos clorocatecóis sobre os cloroguaiacóis e destes sobre os clorofenóis está de acordo com a bibliografia consultada (14,23,26,28,42,80) e é explicada pelo tipo de reações que ocorrem nos estágios de branqueamento com Cl_2 e ClO^- e no estágio de extração alcalina. A lignina apresenta como estrutura básica um núcleo benzênico ligado a radicais alquila, hidroxila e metóxi e durante o processo de branqueamento podem ser substituídos, principalmente os radi-

cais alquila e metóxi, havendo rompimento das ligações entre carbonos do núcleo com carbonos do radical alquila ou do carbono do radical $\text{CH}_3\text{-O}^-$ com o oxigênio facilitando deste modo a formação de catecóis. Além disso, estes são mais estáveis quimicamente do que os guaiacóis. Quanto à formação de clorofenóis seria necessário substituir todo o radical metóxi ou alquila por átomos de Cl.

As quantidades encontradas mostram que o efluente tem elevado grau de toxidez porque os valores de 96hLC50 de alguns compostos foram superados, como por exemplo o tetraclorocatecol (800 $\mu\text{g/l}$) e tetracloroguaiacol (320 $\mu\text{g/l}$) o 3,4,5 triclorocatecol (105 $\mu\text{g/l}$), isto sem contar os compostos que não foram identificados e o efeito cumulativo de todos eles. Isto significa dizer que se o efluente fosse lançado diretamente num curso de água causaria a morte de todos os peixes lá existentes.

Além dos compostos referidos serem altamente tóxicos existe a possibilidade de que eles venham a ser fontes de dioxinas, conforme estudos feitos nos Estados Unidos^(81,82,83) onde se determinou que as principais fontes de dioxinas são provavelmente os resíduos de organoclorados, principalmente clorofenóis.

4.5 — Determinação dos Índices de Retenção

A determinação do Índice de Retenção de uma substância é muito importante pois o referido índice além de servir como parâmetro analítico para a identificação da substância permite, que através das propriedades do Sistema de Índice de Retenção se conheça o comportamento de determinada substância e de seus derivados em função da alteração no valor de I quando ocorre uma ou mais substituições de ligantes na sua estrutura principal.

Para se determinar o Índice de Retenção é necessário dispor de padrões de hidrocarbonetos alifáticos lineares, isoladamente ou em série e observar o seu cromatograma em presença dos componentes cujo índice deseja-se determinar.

As Figuras 52, 53, 54 e 55 mostram os cromatogramas de padrões de hidrocarbonetos alifáticos saturados de cadeia normal, $C_{10}H_{22}$, $C_{14}H_{30}$, $C_{17}H_{36}$ e $C_{19}H_{40}$. Estes compostos foram injetados nas condições referidas nos cromatogramas. O solvente é o clorofórmio. Como se observa estão praticamente puros.

Na Figura 56 tem-se o cromatograma da amostra do efluente não tratado juntamente com quatro hidrocarbonetos anteriormente mencionados. Como se observa a maior parte dos picos da amostra situa-se entre os tempos de retenção do C_{10} e do C_{19} de forma que estes hidrocarbonetos podem servir de parâmetros para a determinação do Índice de Retenção dos componentes da amostra.

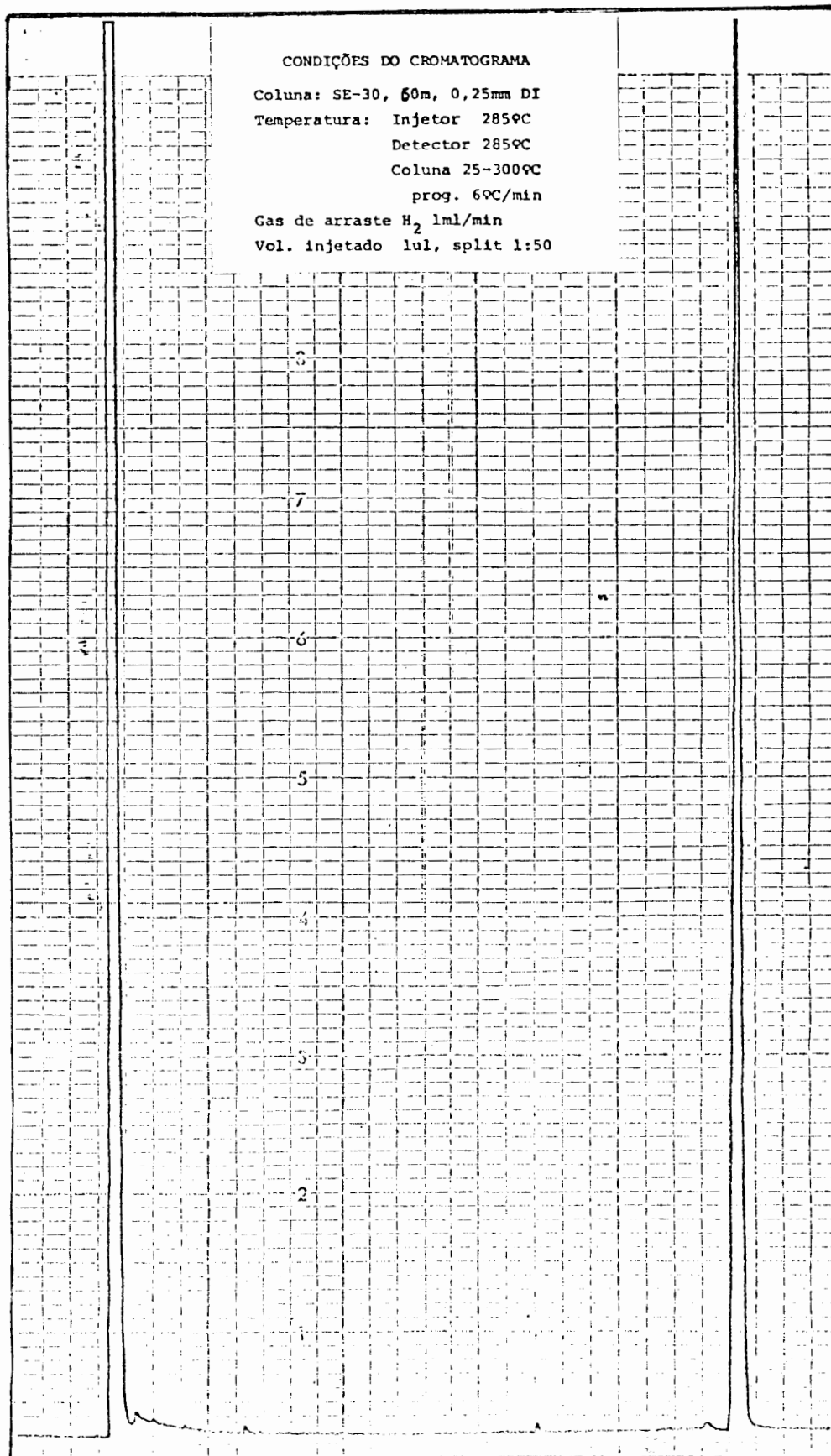


Figura 52 Cromatograma padrão do hidrocarboneto C₁₀H₂₂

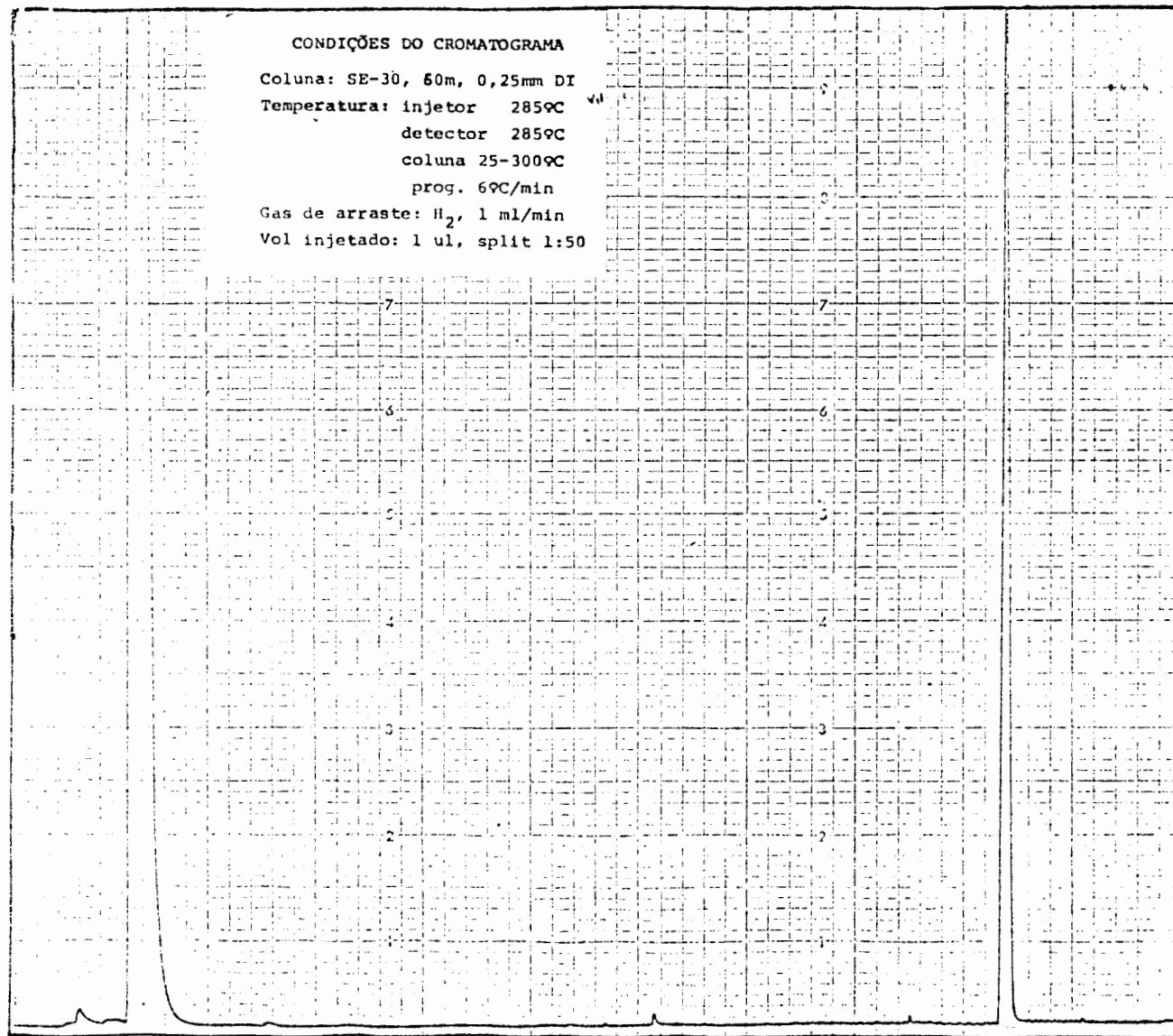


Figura 53 Cromatograma padrão do hidrocarboneto C₁₄H₃₀

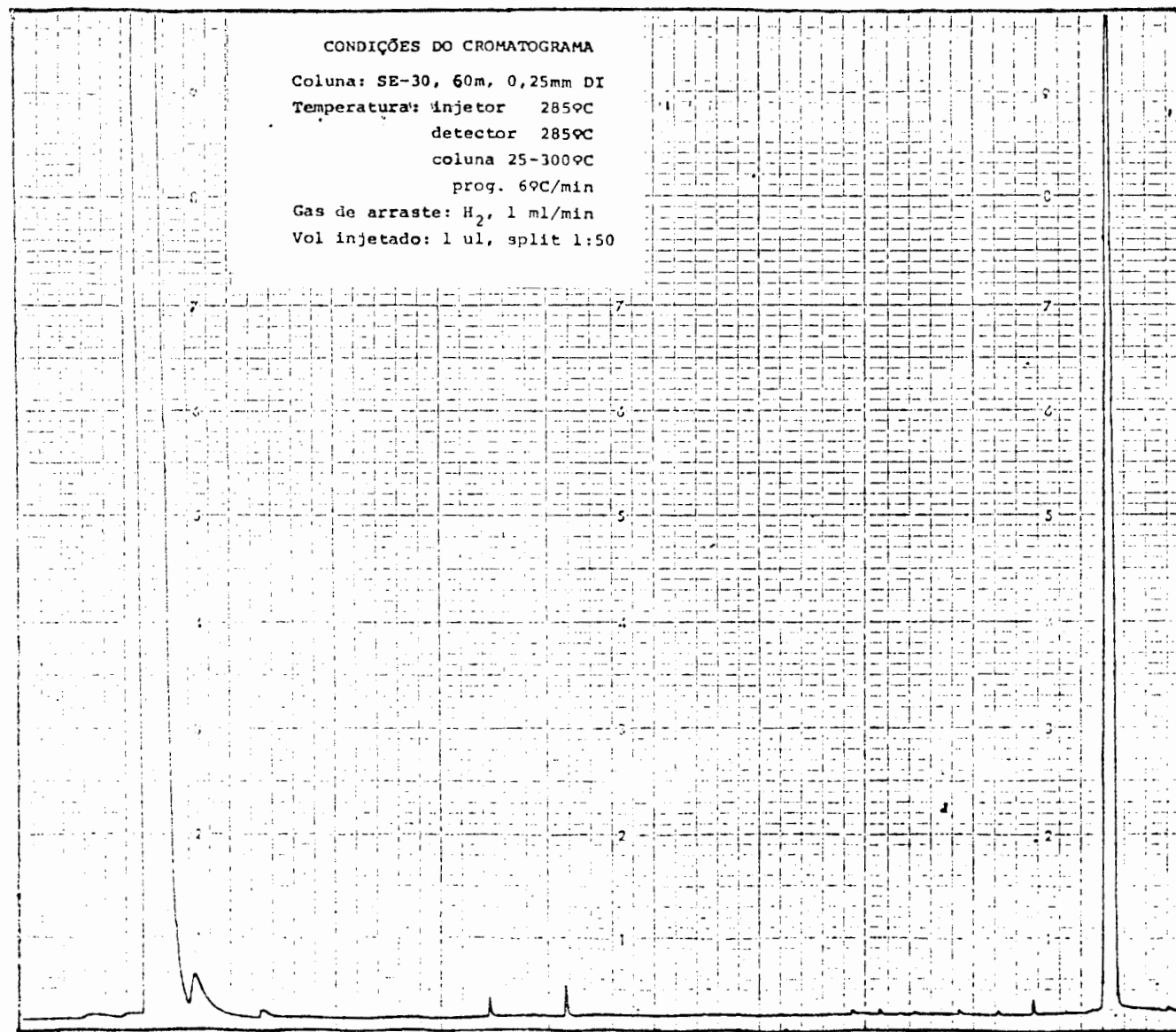


Figura 54 Cromatograma padrão do hidrocarboneto C₁₇H₃₆

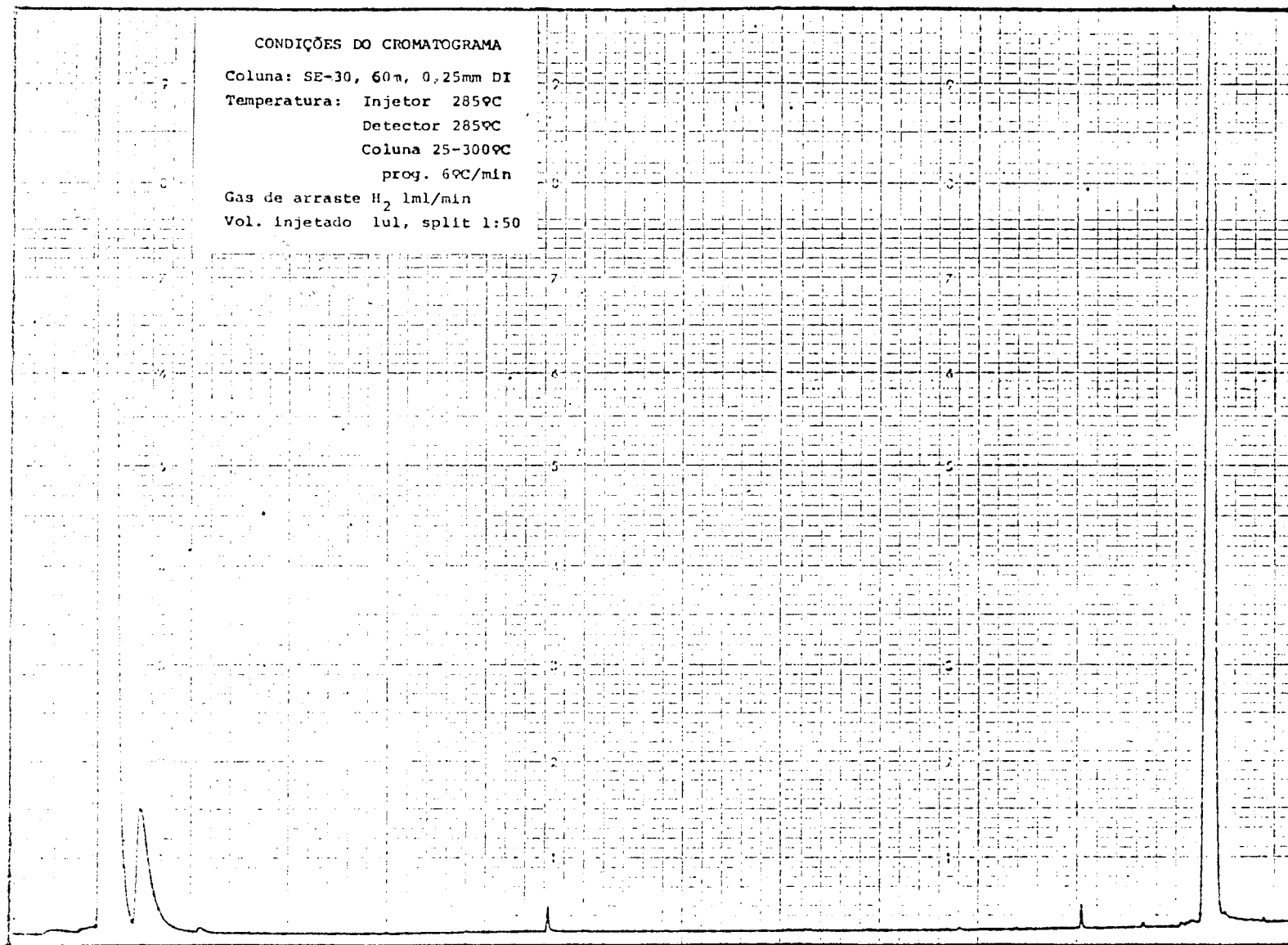


Figura 55 Cromatograma padrão do hidrocarboneto C₁₉H₄₀

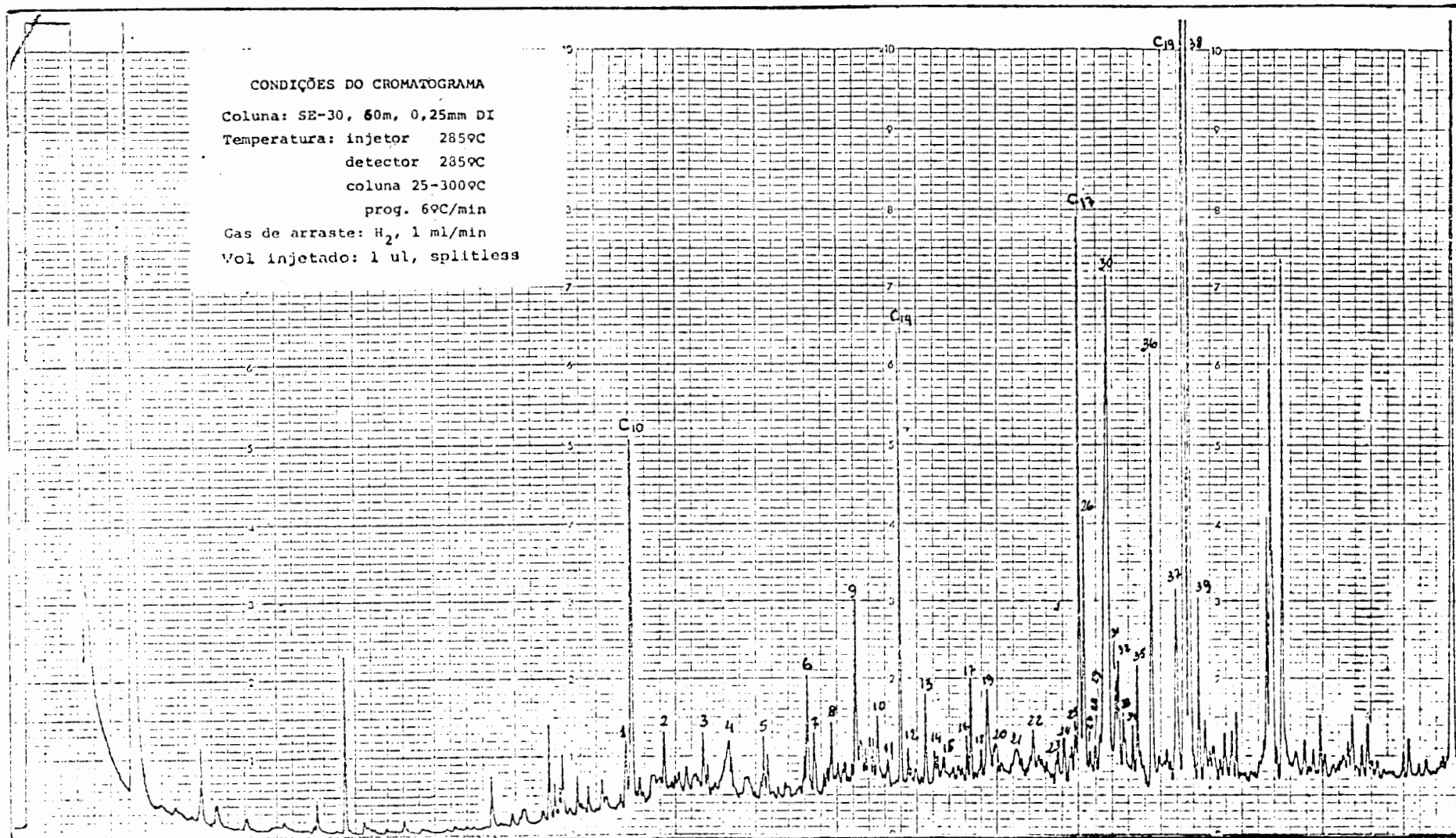


Figura 56 Cromatograma da amostra do efluente não-tratado juntamente com os hidrocarbonetos C₁₀, C₁₄, C₁₇, C₁₉

Os valores dos Índices de Retenção foram calculados em função dos tempos de retenção dos hidrocarbonetos usando variações da Eq. XXIX. Para compostos situados entre $C_{10}H_{22}$ e $C_{14}H_{30}$ utilizou-se esta expressão:

$$I = 400 \cdot \left(\frac{\text{tr}(X) - \text{tr}(C_{10})}{\text{tr}(C_{14}) - \text{tr}(C_{10})} \right) + 1000 \quad (\text{Eq. XXX});$$

Para compostos situados entre $C_{14}H_{30}$ e $C_{17}H_{36}$ utilizou-se a expressão:

$$I = 300 \cdot \left(\frac{\text{tr}(X) - \text{tr}(C_{14})}{\text{tr}(C_{17}) - \text{tr}(C_{14})} \right) + 1400 \quad (\text{Eq. XXXI});$$

Para compostos situados entre $C_{17}H_{36}$ e $C_{19}H_{40}$ utilizou-se a expressão:

$$I = 200 \cdot \left(\frac{\text{tr}(X) - \text{tr}(C_{17})}{\text{tr}(C_{19}) - \text{tr}(C_{17})} \right) + 1700 \quad (\text{Eq. XXXII})e$$

para compostos situados um pouco antes do $C_{10}H_{22}$ e um pouco depois do $C_{19}H_{40}$ utilizou-se extrapolações das equações (Eq. XXX) e (Eq. XXXII). Para os compostos muito afastados destes extremos não foi possível determinar os valores de I desta maneira.

Os valores dos Índices de Retenção calculados estão apresentados na Tabela X.

Tabela X — Índices de Retenção para os componentes do cromatograma da Figura 56 tendo como referência os hidrocarbonetos $C_{10}H_{22}$, $C_{14}H_{30}$, $C_{17}H_{36}$, $C_{19}H_{40}$

PICO	tr(min)	I	NOME	PICO	tr(min)	I	NOME
1	31,91	991	guaiacol	21	52,95	1624	
C_{10}	32,23	1000	n-decano	22	53,22	1633	4,5,6-tricloroguaiaco
2	33,93	1049		23	54,18	1664	
3	35,99	1108		24	54,50	1675	3,4-diclorocatecol
4	37,22	1147		25	55,10	1694	3,4,5-tricloroguaiaco
5	39,08	1197	catecol	C_{17}	55,27	1700	n-heptadecano
6	41,30	1262		26	55,51	1709	
7	41,64	1271		27	55,85	1722	
8	42,52	1297		28	56,10	1731	pentaclorofenol
9	43,78	1333		29	56,43	1743	
10	44,90	1365		30	56,71	1754	3,4,5-triclorocatecol
11	45,43	1381		31	57,11	1769	triclorosiringol
C_{14}	46,10	1400	n-tetradecano	32	57,22	1773	tetracloroguaiacol
12	46,50	1413		33	57,48	1783	
13	47,40	1442		34	57,94	1800	
14	47,88	1458		35	58,20	1810	
15	49,75	1519		36	58,92	1837	
16	50,29	1537		37	60,19	1885	
17	50,63	1548		C_{19}	60,60	1900	n-nonadecano
18	51,06	1562		38	60,84	1909	tetraclorocatecol
19	51,35	1572		39	61,27	1925	
20	52,10	1596					

A determinação dos Índices de Retenção utilizando apenas os quatro padrões não é muito exata quando se trabalha com temperatura programada, conforme foi explicado na seção 2.6.2, pois além de não abranger todos os compostos há um grande intervalo entre os compostos usados como referência. Por es

te motivo realizou-se uma nova determinação, desta vez utilizando-se uma série de hidrocarbonetos desde o C_6H_{14} até o $C_{25}H_{52}$. Esta série de hidrocarbonetos foi obtida da destilação do alcatrão de carvão, seguida de separação das piridinas e dos fenóis por cromatografia de coluna. O inconveniente desta série é que ela apresenta, além dos hidrocarbonetos de cadeia normal, vários de cadeia ramificada, conforme se observa do cromatograma da Figura 57. Neste cromatograma, cujo solvente é o hexano, observa-se claramente os componentes de série homóloga, além disso a posição do C_{10} , C_{14} , C_{17} e C_{19} foi confirmada com o auxílio dos padrões disponíveis.

Uma pequena porção desta série foi misturada com a amostra do efluente não tratado e injetou-se no cromatógrafo produzindo o cromatograma da Figura 58 onde se pode localizar cada composto de amostra do efluente em relação a dois hidrocarbonetos lineares consecutivos na série e desta maneira determinar com maior exatidão o valor do Índice de Retenção.

Os valores dos Índices de Retenção encontrados são apresentados na Tabela XI e foram calculados usando a Eq. XXIX.

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

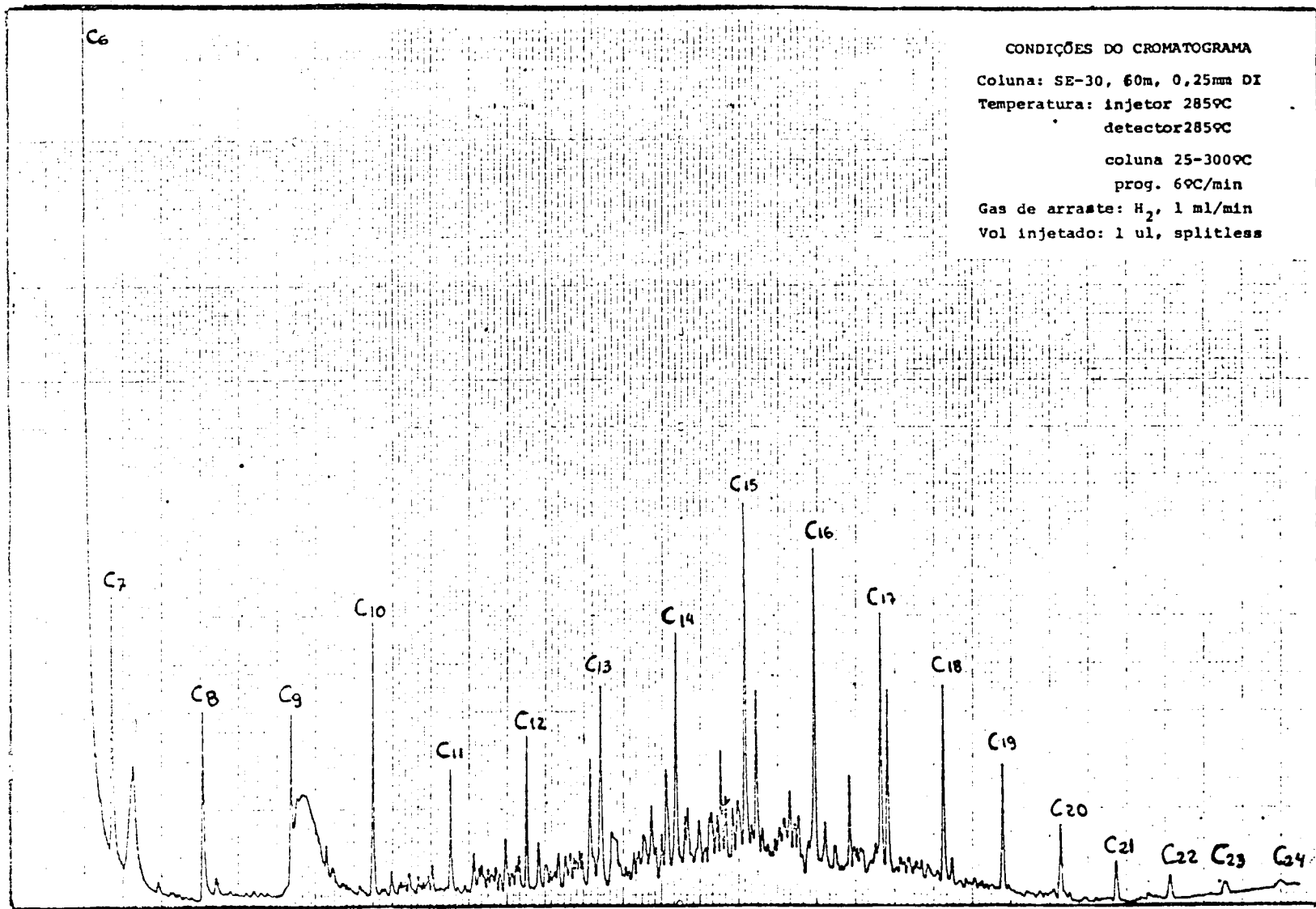


Figura 57 Cromatograma da série homóloga dos hidrocarbonetos alifáticos de C₆ a C₂₅

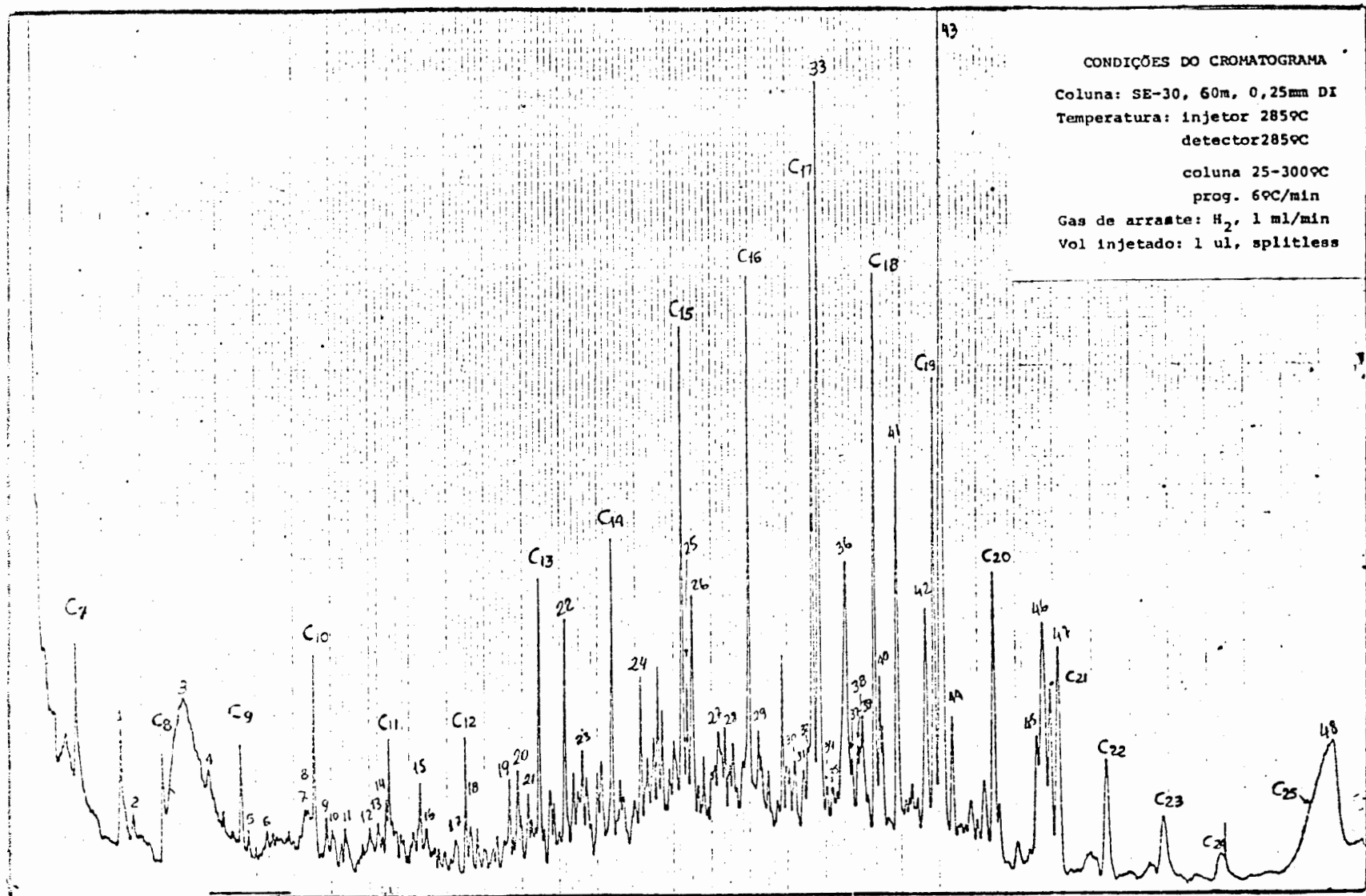


Figura 58 Cromatograma da amostra do efluente não-tratado juntamente com a série de hidrocarbonetos

Tabela XI — Índices de Retenção para os componentes do cromatograma da Figura 58 tendo como referência a série homóloga dos hidrocarbonetos alifáticos de C_6 a C_{25} .

PICO	tr(min)	I	NOME	PICO	tr(min)	I	NOME
C_7	14,90	700	n-heptano	25	41,06	1507	
1	16,79	751		26	41,30	1515	
2	17,26	764		27	42,23	1548	
C_8	18,60	800	n-octano	28	42,44	1555	
3	19,51	827		C_{16}	43,70	1600	n-hexadecano
4	20,55	859		29	44,12	1615	4,5,6-tricloroguaiacol
C_9	21,91	900	n-nonano	30	45,35	1660	3,4-diclorocatecol
5	22,20	909		31	45,87	1679	
6	23,00	935	fenol	32	46,20	1691	3,4,5-tricloroguaiacol
7	24,70	987		C_{17}	46,44	1700	n-heptadecano
8	24,90	995	guaiacol	33	46,71	1709	
C_{10}	25,06	1000	n-decano	34	47,03	1721	
9	25,56	1016		35	47,27	1729	pentanoclorofenol
10	25,83	1024		36	47,86	1749	3,4,5-triclorocatecol
11	26,30	1039		37	48,15	1759	triclorosiringol
12	27,43	1074		38	48,30	1765	tetracloroguaiacol
13	27,78	1085		39	48,59	1775	
14	27,99	1092		C_{18}	49,32	1800	n-octadecano
C_{11}	28,26	1100	n-undecano	40	49,67	1814	
15	29,59	1141		41	50,07	1829	
16	29,86	1149		42	51,30	1878	
17	31,11	1188	catecol	C_{19}	51,87	1900	n-nonadecano
C_{12}	31,51	1200	n-dodecano	43	52,02	1907	tetraclorocatecol
18	31,72	1207		44	52,42	1929	
19	33,40	1259		C_{20}	54,18	2000	n-eicosano
20	33,78	1271		45	56,04	2077	
21	34,23	1285		46	56,31	2088	
C_{13}	34,71	1300	n-tridecano	C_{21}	56,60	2100	n-heneicosano
22	35,83	1336		47	56,95	2115	
23	36,79	1366		C_{22}	59,00	2200	n-docosano
C_{14}	37,86	1400	n-tetradecano	C_{23}	61,40	2300	n-tricosano
24	39,11	1442		C_{24}	63,83	2400	n-tetracosano
C_{15}		1500	n-pentadecano	48	68,80	2550	

A partir dos valores dos índices de retenção determinados podemos fazer uma comparação sobre os incrementos dos grupos OH, CH₃O- e Cl nos índices de retenção dos compostos identificados (ΔI) com os dados disponíveis na bibliografia consultada.

A Tabela XII apresenta os valores dos índices de retenção para os compostos identificados.

Tabela XII — Valores Médios de I em ordem crescente

fenol	935	pentaclorofenol	1730
guaiacol	993	3,4,5-triclorocatecol	1752
catecol	1192	triclorosiringol	1764
4,5,6-tricloroguaiacol	1625	tetracloroguaiacol	1769
3,4-diclorocatecol	1668	tetraclorocatecol	1908
3,4,5-tricloroguaiacol	1693		

A partir dos dados da Tabela XII podemos determinar os incrementos nos valores dos índices de retenção (ΔI) devido aos seguintes grupos.

Incremento devido ao grupo -OCH₃

$$I \text{ guaiacol} - I \text{ fenol} = 993 - 935 = 58 \text{ u.i.}$$

Incremento de I devido a um 2º OH

$$I \text{ catecol} - I \text{ fenol} = 1192 - 935 = 257 \text{ u.i.}$$

Incremento devido a 2 átomos de Cl

$$I \text{ 3,4-diclorocatecol} - I \text{ catecol} = 1668 - 1192 = 476 \text{ u.i.}$$

Incremento devido a 3 átomos de Cl

$$\begin{aligned} I \text{ 3,4,5-triclorocatecol} - I \text{ catecol} &= 1752 - 1192 = \\ &= 560 \text{ u.i.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I \text{ 3,4,5-tricloroguaiacol} - I \text{ guaiacol} &= 1693 - 993 = \\ &= 700 \text{ u.i.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I \text{ 4,5,6-tricloroguaiacol} - I \text{ guaiacol} &= 1625 - 993 = \\ &= 632 \text{ u.i.} \end{aligned}$$

Incremento devido a 4 átomos de Cl

$$\begin{aligned} I \text{ tetracloroguaiacol} - I \text{ guaiacol} &= 1769 - 993 = \\ &= 776 \text{ u.i.} \end{aligned}$$

$$I \text{ tetraclorocatecol} - I \text{ catecol} = 1908 - 1192 = 716 \text{ u.i.}$$

Incremento devido a 5 átomos de Cl

$$I \text{ pentaclorofenol} - I \text{ fenol} = 1730 - 935 = 795 \text{ u.i.}$$

Duas observações podem ser feitas em função dos dados apresentados.

A medida que aumenta o número de átomos de Cl adicionados o incremento do índice de retenção por átomo de Cl diminui pois o valor de ΔI devido a introdução de 2 átomos de Cl foi de 476 u.i., ou seja 238 u.i. por átomo de Cl, e o incremento de I devido a adição de três átomos de Cl foi, em média, 210 u.i. por átomo de Cl e o incremento de I devido a introdução de 4 átomos de Cl, foi, em média 187 u.i. por átomo de Cl e o incremento de I devido a introdução de 5 átomos de Cl foi de 159 u.i. por átomo de Cl.

O incremento de I devido a adição de um grupo varia em função da posição em que este grupo se ligará, como no caso dos isômeros 3,4,5- e 4,5,6-tricloroguaiacóis onde para o 3,4,5-

tricloroguaiacol o ΔI foi de 700 u.i. enquanto que para o 4,5,6-tricloroguaiacol foi de 632 u.i.

Zanetti⁽⁸⁴⁾ e Flach⁽⁸⁵⁾ estudando pesticidas clorados do grupo do DDT chegaram a resultados semelhantes, isto é, verificaram que a contribuição do átomo de Cl ao incremento do índice de retenção dos pesticidas variava de acordo com a posição onde o Cl se ligava seja no anel aromático ou na cadeia lateral, verificaram também que o aumento do número de átomos de Cl diminuía o valor do incremento médio por átomo de Cl.

Korhonen e colaboradores⁽⁸⁶⁻⁹³⁾ estudando clorofenóis, clorobenzenos, cloroanisóis, cloroveratóis e clorohidroxibenzaldeídos que apresentam estrutura muito semelhante aos clorocatecóis e cloroguaiacóis encontraram o valor de 940 para o índice de retenção do fenol e de 1725 para o pentaclorofenol e além disso observaram que o valor de ΔI por átomos de cloro adicionados depende principalmente da posição onde o cloro se liga ao núcleo aromático encontrando a seguinte seqüência 4-Cl < 5-Cl < 6-Cl < 3-Cl < 4,6-di-Cl < 4,5-di-Cl < 5,6-di-Cl < 3,6-di-Cl < 3,5-di-Cl < 3,4-di-Cl < 4,5,6-tri-Cl < 3,5,6-tri-Cl < 3,4,6-tri-Cl < 3,4,5-tri-Cl < tetra-Cl. Observaram também que o incremento do índice de retenção por átomo de Cl adicionado diminui com o aumento do número de átomos de Cl.

V — CONCLUSÕES

O presente trabalho além de levar a identificação de vários compostos organoclorados em efluente industrial de branqueamento de celulose, permite-nos tirar as seguintes conclusões:

A resina Amberlite XAD-4 é eficiente para extrair do efluente os compostos orgânicos existentes (clorofenóis, clorocatecóis, cloroguaiacóis, ácidos graxos, ácidos resínicos e outros) e poderia ser usada em escala industrial para eliminar dos efluentes tais compostos antes de serem lançados nos rios e lagos.

O efluente que sofreu tratamento convencional apresenta-se mais claro e límpido, porém contém os mesmos compostos que o não-tratado, apenas em menor concentração. Conclui-se que o tratamento convencional não é capaz de eliminar completamente estas espécies de substâncias, principalmente os organoclorados.

O efluente obtido em laboratório apresenta essencialmente as mesmas características do efluente tratado e não-tratado. As diferenças são devidas ao tipo de matéria prima utilizada.

zada (papelão) e o agente branqueador (hipoclorito de sódio).

A determinação dos índices de retenção (I) dos compostos apresentou resultados concordantes com a literatura no que diz respeito aos valores em si (fenol e pentaclorofenol) e também a respeito dos incrementos de I devidos à adição de um ou mais átomos de Cl nas moléculas originais.

A determinação das quantidades de alguns dos compostos no efluente mostrou que os valores encontrados são bastante significativos. Se lançados diretamente no meio-ambiente estes compostos são prejudiciais, pois representam perigo para a fauna e flora. O tratamento realizado consegue diminuir as concentrações o que não é suficiente porque estes compostos não são biodegradáveis e portanto o efeito poluidor é cumulativo.

VI — SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Uma das maiores dificuldades de se conseguir identificar as substâncias existentes no efluente foi a ausência de padrões para todos os compostos e portanto o uso de técnicas que dispensam o uso de padrões, tais como a cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa possibilitaria uma melhor avaliação qualitativa dos componentes existentes no efluente.

A cromatografia gasosa não é a técnica mais adequada para compostos que têm baixa volatilidade, como os derivados de ácidos graxos ou que sofrem decomposição pelo calor e portanto o uso de cromatografia líquida de alta resolução pode ser tentada para resolver alguns destes problemas desde que se consiga uma coluna capaz de separar convenientemente os componentes do efluente.

Para determinar com maior sensibilidade a existência de organoclorados no efluente e da eficiência do tratamento para sua eliminação seria conveniente fazer a análise cromatográfica utilizando um detector de captura de elétrons.

Uma técnica relativamente nova envolve cromatografia

eletrocinética na presença de soluções micelares e leva a resoluções muito melhores⁽⁹⁴⁾.

Uma melhor avaliação dos índices de retenção poderia ser obtida através de correlação dos mesmos com várias programações de temperatura⁽⁹⁵⁾ e métodos iterativos de cálculo⁽⁹⁶⁾.

O principal problema porém é a eliminação destes compostos do efluente e para tanto seria necessário o estudo para a viabilidade de empregar a resina Amberlite XAD-4 ou outra se melhante em escala industrial uma vez que este procedimento é o mais eficiente na eliminação dos organoclorados e outros orgânicos poluentes.

Ainda enfocando o problema ecológico seria necessário realizar um estudo sobre a possibilidade de formação de dioxinas nos locais de lançamento destes efluentes.

Verificar se a diminuição dos organoclorados no efluente tratado é um efeito de diluição e, ou retenção dos mesmos numa das fases do tratamento e, ou eliminação de parte dos mesmos.

VII — REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SJÖSTRÖM, E. *Wood Chemistry - Fundamentals and Applications*. Academic Press, New York, 1981.
2. KIRK, R.E. and OTHMER, D.F. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Interscience, New York, Vol. 8, p.327.
3. JAHN, E.C. y LOREY, F.W. Química Industrial de la Madera no Química Industrial. James Kent, Ed., Ediciones Grijalbo, México, 1964, Cap. 15.
4. OTT, E.; SPURLIN, H. and GRAFFLIN, M. *Cellulose and Cellulose Derivatives*. 2nd ed., Interscience, New York, 1954.
5. WILSON, J.D.; HAMILTON, J.K. Wood Cellulose as a Chemical Feedstock for the Cellulose Esters Industry. *J. Chem.Ed.*, 63(1):49;1986.
6. PAYEN, A. *Troisième Memoire sur les Développements des Végétaux*. Extrait des Memoires de l'Académie Royale des Sciences. Tome VIII des savants étrangers, Imprimerie Royale, Paris, 1842.
7. CROSS, C.F. and BEVAN, E.J. *Cellulose*. Longmans, Green & Co., London. 1895.
8. SCHULZE, E. *Ber.*, 24:2277, 1891.
9. RICHTER, G.H. *Textbook of Organic Chemistry*. 3rd ed. John Wiley, New York, 1952.
10. D'ALMEIDA, M.L.O. "Branqueamento de Pastas Celulósicas" Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 1978.
11. LINDSTRÖM, K.; NORDIN, J. and ÖSTERBERG, F. Chlorinated Organics of Low and High Relative Molecular Mass in Pulp Mill Bleachery Effluents, in *Advances in the Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*. L.H. Keith, ed. Ann Arbor Science, 1981, p.1039.

12. ROGERS, I.H. and KEITH, L.H. Identification of Two Chlorinated Guaiacols in Kraft Bleaching Wastewaters, in *Advances in the Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*. L.H. Keith, ed. Ann Arbor Science, 1981. p.625.
13. KOLAR, J.J.; LINDGREN, B.O. and PETTERSSON, B. The Reaction of Chlorine Dioxide with Lignin in *Proc. Intl. Symp. Wood and Pulping Chemistry*, Stockholm, Vol. II, p.94, 1981.
14. VOSS, R.H.; WEARING, J.T.; MORTIMER, R.D.; KOVACS, T. and WONG, A. Chlorinated Organics in Kraft Bleachery Effluents. *Paperi ja Puu - Papper och Tr *, 12:809,1980.
15. EDWARDS, L.L.; RUSHTON, J.D.; GUNSEOR, F.D. and ABBOTT, R. D. Characterization of Bleach Plant Effluents. *Tappi*, 63(3):69, 1980.
16. SJÖSTRÖM, L.; RADESTROM, R. and LINDSTRÖM, K. Determination of Total Organic Chlorine in Spent Bleach Liquors. *Svensk Papperstidn.*, 85:R7, 1982.
17. CARPENTER, W.L.; MCKEAN, W.T.; BERGER, H.F. and GELLMAN, I. Characteristics of Effluents from Conventional and Oxygen Bleaching Sequences, *Tappi*, 59(11):81, 1976.
18. GESS, J.M.; DENCE, C.W. The formation of o-Benzoquinones in the Reaction of Creosol with Aqueous Chlorine. *Tappi*. 54(?):1114, 1971.
19. LINDSTRÖM, K. and NORDIN, J. Identification of Some Neutral Chlorinated Organic Compounds in Spent Bleach Liquors. *Svensk Papperstidn*, 81(2):55, 1978.
20. ROGERS, I.H. Isolation and Chemical Identification of Toxic Components of Kraft Mill Wastes. *Pulp Paper Mag. Can.*, 74(9):111, 1973.
21. HOLMBOM, B. A Procedure for Analysis of Toxic Compounds in Pulp and Papper - Mill Waste Waters. *Paperi ja Puu - Papper och Tr *, 62(9):523, 1980.
22. JUNK, G.A.; RICHARD, J.J.; GRIESER, M.D.; WITIAK, D.; WITIAK, J.L.; ARGUELLO, M.D.; VICK, R.; SVEC, H.J.; FRITZ, J.S. and CALDER, G.V. Use of Macroreticular Resins in the Analysis of Water for Trace Organic Contaminants. *J. Chromatogr.*, 99:745, 1974.
23. SHOGO KACHI; YONESE, N. and YONEDA, Y. "Identifying Toxicity from Bleached Hardwood Mills". *Pulp and Paper Canada*, 81(10):105, 1980.

24. KNUUTINEN, J.; TARHANEN, J. and LAHTIPERA, M. Gas Chromatographic and Mass Spectrometric Analysis of Chlorinated Catechols Occurring in Pulp Bleach Liquors. *Chromatographia*, 15:9, 1982.
25. KNUUTINEN, J. and KOLEHMAINEN, E. Synthesis and Spectroscopic Data of Chlorinated 4-Hydroxybenzaldehydes. *J. Chem. Eng. Data*, 28:139, 1983.
26. LINDSTRÖM, K. and NORDIN, J. Gas Chromatography - Mass Spectrometry of Chlorophenols in Spent Bleach Liquors, *J. Chromatogr.*, 128:13, 1976.
27. KNUUTINEN, J. *Synthesis, Structure Verification and Gas Chromatographic Determination of Chlorinated Catechols and Guaiacols Occurring in Spent Bleach Liquors of Kraft Pulp Mills*. Doctoral Dissertation, University of Jyväskylä, Finland, 1984.
28. KNUUTINEN, J. Analysis of Chlorinated Guaiacols in Spent Bleach Liquor from a Pulp Mill. *J. Chromatogr.*, 248:289, 1982.
29. KNUUTINEN, J. and KORHONEN, I.O.O. Mass Spectra of Chlorinated Aromatic Formed in Pulp Bleaching, 2. Chlorinated Guaiacols. *Org. Mass Spectrom.*, 19:96, 1984.
30. KNUUTINEN, J. and KORHONEN, I.O.O. Mass Spectra of Chlorinated Aromatic Formed in Pulp Bleaching, 1. Chlorinated Catechols. *Org. Mass Spectrom.*, 18:438, 1983.
31. KNUUTINEN, J. and TARHANEN, J. Limited Methylation of Chlorinated 1,2 - Benzenedials to Chlorinated 2- Methoxy phenols. *J. Chem. and Eng. Data*, 26:347, 1981.
32. KNUUTINEN, J. and KORHONEN, I.O.O. Gas Chromatographic Separation of Acetylated Chlorinated Phenols Guaiacols and Catechols on an SE-30 Quartz Capillary Column. *J. Chromatogr.*, 257:127, 1983.
33. NONNI, A.J. and DENCE, C.W. "The Reactions of Cresol and Propioguaiacone with Chlorine, Chlorine Dioxide and their Combinations". *Svensk Papperstidn.*, 84:17, 1981.
34. WALDEN, C.C. and HOWARD, T.E. Toxicity of Pulp and Papper Mill Effluents. *Tappi*, 60(1):122, 1977.
35. SCHAUMBURG, F.D.; HOWARD, T.E. and WALDEN, C.C. *Water Res.*, 1:73, 1967.
36. DAVIS, J.C. *J. Fish. Res. Board. Can.*, 30:789, 1975.
37. CHUNG, L.T.K.; MEIER, H.P. and LEACH, J.M. Can Pulp Mill Effluent Toxicity Be Estimated from Chemical Analysis? *Tappi*, 62(12):71, 1979.

38. LEACH, J.M. and THAKORE, A.N. Toxic Constituents in Mechanical Pulping Effluents. *Tappi*, 59(2):129, 1976.
39. HÖGLUND, C.; ALLARD, A.S.; NEILSON, A.H. and LANDNER, L. Is the Mutagenic Activity of Bleach Plant Effluents Persistent in the Environment? *Svensk Papperstidn.*, 82(15):447, 1979.
40. OIKARI, A.; HOLMBOM, B.; ANAS, E. and BISTER, H. Distribution in a Recipient Lake and Bioaccumulation in Fish of Resin Acids from Kraft Pulp Mill Waste Waters. *Paperi ja Puu - Papper Och Trä*, 62:193, 1980.
41. WONG, A. "Toxicity, BOD and Colour of Effluents from the Kraft Pulping of Bole Wood Containing High Quantities of Bark". *Paperi ja Puu - Papper Och Trä*, 9:533, 1980.
42. LEACH, J.M. and THAKORE, A.N. "Isolation and Identification of Constituents Toxic to Juvenile Rainbow Trout (*Salmo gairdneri*) in Caustic Extration Effluents from Kraft Pulpmill Bleach Plants". *J. Fish. Res. Board. Can.* 32(8):1249, 1975.
43. LANÇAS, F.M. e McNAIR, H.M. Cromatografia em Fase Gasosa. 1. Teoria Elementar. *Quimica Nova*, 6(1):6, 1983.
44. GOLAY, M.J.E. Theory and Practice of Gas Liquid Partition Chromatography with Coated Capillaries. In *Gas Chromatography 1957* (Lansing Symposium) Academic Press, N.Y., 1958. pp. 1-13.
45. GOLAY, M.J.E. Theory of Chromatography in Open and Coated Tubular Columns with Round and Rectangular Cross-Sections. In *Gas Chromatography, 1958* (Amsterdam Symposium) Butterworths, London, 1958. pp.36-55.
46. DESTY, D.H.; HARESNAP, J.N. and WHYMAN, B.H. Construction of Long Lengths of Coiled Glass Capillary. *Anal. Chem.*, 32:302, 1960.
47. DANDENAU, R.D. and ZERENNER, E.H. An Investigation of Glasses for Capillary Chromatography. *J. HRC & CC*, 2:351, 1979.
48. GOLAY, M.J.E. Brief Report on Gas Chromatography Theory. In *Gas Chromatography 1960* (Edinburg Symposium) Butterworths, London, 1960. pp.139-143.
49. HALASZ, I. and HORVATH, C. Open Tube Columns With Impregnated Thin-Layer Support for Gas Chromatography. *Anal. Chem.* 35:499, 1968.
50. HORVATH, C.; ETTRE, L.S. and PURCELL, J.E. Support-Coated Open Tubular Columns - A Decade of Progress. *Amer. Laboratory*, 6:75, 1974.

51. HALASZ, I. and SCHNEIDER, W. Quantitative Gas Chromatographic Analysis of Hydrocarbons with Capillary Columns and Flame Ionization Detector. In *Gas Chromatography 1961*. (Lansing Symposium) Academic Press, New York, 1962. pp. 267-306.
52. ETTRE, L.S. *Introduction of Open Tubular Columns*. Perkin-Elmer Corporation, Connecticut, USA, 1978. 69p.
53. AVERILL, W. and MARCH, E.W. Application of Glass Open Tubular Columns to Analysis of Essential Oils and Petroleum Products. *Chromatogr. Newslett*, 4:20, 1976.
54. ADAMS, R.F.; VANDERMARK, F.L. and SCHMIDT, G.J. Ultramicro G.C. Determination of Amino Acids Using Glass Open Tubular Columns and a Nitrogen Selective Detector. *J. Chromatogr. Sci.*, 15:63, 1977.
55. DESTY, D.H. The Origination, Development and Potencialities of Glass Capillary Columns. *Chromatographia*, 8(9) : 452, 1975.
56. ETTRE, L.S. Comparison of Open Tubular Columns of Different Lengths: Their Speed, Efficiency and Sample Capacity. *Journal of Gas Chromatography*, 6:404, 1968.
57. GROB, K. and GROB Jr., K. Splitless Injection and the Solvent Effect. *J. HRC & CC*, 1:57, 1978.
58. NOVOTNY, M.; BLOMBERG, L.; BARTLE, K.D. Some Factors Affecting the Coating of Open Tubular Columns for Gas Chromatography. *Journal of Chromatographic Science*, 8:390, 1970.
59. AQUINO Neto, F.R. e CARDOSO, J.N. Cromatografia em Fase Gasosa em Colunas Empacotadas X Capilares. *Revista de Química Industrial*, 53(628):20, 1984.
60. CARDOSO, J.N. e AQUINO NETO, F.R. Testes de Avaliação de Colunas Capilares para Cromatografia com Fase Gasosa de Alta Resolução. *Química Nova*, 9(1):58, 1986.
61. CARDOSO, J.N. e AQUINO NETO, F.R. Recuperação de Colunas Capilares de Vidro ou Sílica Fundida. *Revista de Química Industrial*, 54(634):14, 1985.
62. BLOMBERG, L.; BUIJTEN, J.; MARKIDES, K. and WANNMAN T. Aspects of Current Techniques for the Preparation of Capillary Columns for Gas Chromatography. *Journal of Chromatography*, 279:9, 1983.
63. JENNINGS, W.G.; YABUMOTO, K. and WOHLER, R.H. Manufacture and Use of the Glass Open Tubular Column. *Journal of Chromatographic Science*, 12:344, 1974.

64. SCHOMBURG, G.; HUSMANN, H. and WEEKE, F. Preparation, Performance and Special Applications of Glass Capillary Columns. *Journal of Chromatography*, 99:63, 1974.
65. ALEXANDER, G.; RUTTEN, G.A.F.M. Surface Characteristics of Treated Glasses for the Preparation of Glass Capillary Columns in Gas-Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography*, 99:81, 1974.
66. HAARHOFF, P.C. and PRETORIUS, V. Gas-liquid Chromatography in Capillary Columns Part II. Factors Affecting the Column Efficiency. *J. South. Afr. Chem. Inst.*, 13:116, 1960.
67. GROB, K. The Glass Capillary in Gas Chromatography. A Tool and a Technique. *Chromatographia*, 8:423, 1975.
68. ETTRE, L.S. The Kováts Retention Index System. *Analytical Chemistry*, 36:32A, 1964.
69. KOVÁTS, E. Gas-Chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. *Helv. Chim. Acta*, 41:1915, 1958.
70. WEHRLI, A. and KOVÁTS, E. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 3. *Helv. Chim. Acta*, 42:2709, 1959.
71. GUICHON, G. Retention Indices in Programmed Temperature Gas Chromatography. *Anal. Chem.*, 36(3):661, 1964.
72. HABGOOD, H.W. and HARRIS, W.E. Retention Temperature and Column Efficiency in Programmed Temperature Gas Chromatography. *Anal. Chem.*, 32(4):450, 1960.
73. BUDAHEGYL, M.V.; LOMBOSI, E.R.; LOMBOSI, T.S.; MÉSZÁROS, S. Y.; NYIREDY, Sz.; TARJÁN, G.; TIMÁR, I. and TAKÁCS, J.M. Twenty-fifth Anniversary of the Retention Index System in Gas-Liquid Chromatography. *J. Chromatogr.*, 271:213, 1983.
74. TECHNICAL BULLETIN IE-159-69/78. *Amberlite XAD-4 Resin*. Rohm and Haas Research Division, Philadelphia. Pa, USA, Jan 1983.
75. TECHNICAL BULLETIN - IE-254. *Laboratory Column Procedures for Testing Amberlite Polymeric Adsorbents*. Rohm and Haas Research Division, Philadelphia, Pa. Usa, May 1979.
76. TECHNICAL BULLETIN - IE-241/78. *Amberlite Ion Exchange Resins, Summary Chart of Typical Properties and Applications*. Rohm and Haas Research Division, Philadelphia, Pa. USA, May 1981.

77. TECHNICAL BULLETIN - IE-172. *Summary Bulletin Amberlite Polymeric Adsorbents*. Rohm and Haas Research Division, Philadelphia, Pa. USA, Feb 1975.
78. SILVA, R.S.P. *Determinação de Compostos Organoclorados em Licor Preto de Branqueamento de Papelão*. Relatório nº 4, Laboratório de Química de Superfícies, Instituto de Química, UFRGS. Porto Alegre, 1986.
79. McREYNOLDS, W.O. Characterization of Some Liquid Phases. *J. Chromatogr. Sci.* 8:685, 1970.
80. ABRAHAMSSON, K. and XIE, T.M. Direct Determination of Trace Amounts of Chlorophenols in Fresh Water, Waste Water and Sea Water. *J. Chromatogr.* 279:199, 1983.
81. LONG, J.- EPA Outlines Strategy for Tackling Dioxin Problem. *Chem. Eng. News*, 61(36):21, 1983.
82. RAWLS, E.- EPA Plants to Beef Up Budget for Dioxin Research. *Chem. Eng. News*, 61(28):16, 1983.
83. C:E.N. STAFF. Symposium Updates Health Effects of Dioxins, Benzofurans. *Chem. Eng. News*, 61(37):26, 1983.
84. ZANETTE, D.R. *Predição de Índices de Retenção Cromatográficos de Pesticidas Clorados e Compostos Relacionados*. Dissertação de Mestrado. UFSC, Florianópolis, 1983.
85. FLACH, S.E. *Determinação de Índices de Retenção de ΔI de Kovats de Pesticidas Clorados da Família do DDT e Compostos Relacionados*. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 1982.
86. KORHONEN, I.O.O.; KNUUTINEN, J.; JAASKELAINEN, R. Gas-Liquid Chromatographic Analyses. XXIV - Capillary Column Studies of the Chlorinated Veratroles (1,2 Dimethoxybenzenes). *J. Chromatogr.* 287; 293, 1984.
87. KORHONEN, I.O.O. Gas-Liquid Chromatographic Analyses. XXXI - Retention Increments of Isomeric Chlorophenols on Low-Polarity (SE-30) and Polar (FFAP) Capillary Columns. *J. Chromatogr.*, 315; 185, 1984.
88. KORHONEN, I.O.O. Gas-Liquid Chromatographic Analyses. XXX - Separation and Retention Increments of Chlorinated Salicylaldehydes (2-hydroxybenzaldehydes) on Low-Polarity (SE-30) and Polar (OV 351) Capillary Columns. *J. Chromatogr.*, 298; 101, 1984.
89. KORHONEN, I.O.O. Gas-Liquid Chromatographic Analyses XXXII - Incremental Effects of Hydroxy, Methoxy and Acetoxy Groups Introduced into Isomeric Chlorobenzenes. *J. Chromatogr.*, 321; 115, 1985.

90. KORHONEN, I.O.O. Gas-Liquid Chromatographic Analysis XXVIII - Capillary Column Studies of Chlorinated Anisoles. *J. Chromatogr.*, 294:99, 1984.
91. KORHONEN, I.O.O. and KNUUTINEN, J. Gas-Liquid Chromatographic Analyses. XXVII - Separation of Chlorinated 4-Hydroxybenzaldehydes on a Capillary Column Coated with Non-Polar SE-30 Stationary Phase. *J. Chromatogr.*, 292:345, 1984.
92. KORHONEN, I.O.O. Gas-Liquid Chromatographic Analyses XXXIII - Retention Increments for o-Chloro and O-Methoxy Substitution in Isomeric Chloroanisoles. *J. Chromatogr.* 321:467, 1985.
93. KORHONEN, I.O.O. Gas-Liquid Chromatographic Analyses. XL Incremental Effects of a Formyl Group Introduced into the o- and p- Positions of Isomeric Chlorophenols. *J. Chromatogr.*, 324:192, 1985.
94. OTSUKA, K.; SHIGERU, T.; ANDO, T. Eletrokinetic Chromatography with Micellar Solutions. Retention Behaviour and Separation of Chlorinated Phenols. *J. Chromatogr.* 348:39, 1985.
95. WANG, T.; SUN, Y. Correlation of Retention Indices with Two Temperature Programmes. *J. Chromatogr.*, 330:167, 1985.
96. SMITH, R.J.; HAKEN, J.K.; WAINWRIGHT, M.S. Estimation of Dead Time and Calculation of Kovats Indices. *J. Chromatograph.*, 334:95, 1985.

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA