

# Contribuição de estruturas oxidáveis de origem diversa para o número kappa e a alvura da polpa kraft de *Eucalyptus globulus*

## *Contribution of oxidizable structures of different origin to kappa number and brightness of Eucalyptus globulus kraft pulp*

**Autores/Authors\*:** Vanessa Nascimento<sup>1</sup>  
Dmitry V. Evtuguin<sup>1</sup>

**Palavras-chave:** Ácidos hexenurônicos, alvura da polpa, *Eucalyptus globulus*, lignina residual, número kappa, polpa kraft

### RESUMO

Foi investigada a contribuição de diferentes estruturas oxidáveis para o número kappa (KN) e a alvura de polpa kraft industrial não-branqueada, bem-deslignificada, de *E. globulus* (KN 11,8). Verificou-se que 61,0% do KN são uma contribuição da lignina residual (7,2 de 11,8 unidades de KN), 28,0% do HexA (3,3 unidades de KN), 5,5% de extrativos (0,6 unidades de KN) e 5,5% de compostos de licor negro deficientemente solúveis, adsorvidos na polpa. A alvura de polpas não-branqueadas é fundamentalmente determinada por estruturas de cromóforos da lignina, seguidas por extrativos do tipo do tanino. Espectroscopias de refletância difusa UV visual e resistência paralela equivalente (EPR) foram sugeridas como técnicas complementares para o estudo de estruturas de cromóforos em polpas não-branqueadas.

**Keywords:** *Eucalyptus globulus*, hexenuronic acids, kappa number, kraft pulp, pulp brightness, residual lignin

### ABSTRACT

The contribution of different oxidizable structures to kappa number (KN) and brightness of well-delignified unbleached *E. globulus* industrial kraft pulp (KN 11.8) has been investigated. It was found that 61.0% of KN is a contribution from residual lignin (7.2 from 11.8 KN units), 28.0% from HexA (3.3 KN units), 5.5% from extractives (0.6 KN units) and 5.5% from poorly soluble black liquor compounds adsorbed on pulp. The brightness of unbleached pulps is primarily determined by lignin chromophore structures, followed by tannin type extractives. Diffuse reflectance UV-vis and EPR spectroscopies were suggested to be complementary techniques for the study of chromophore structures in unbleached pulps.

### \*Referências dos Autores: / Authors' references:

1 - CICECO – Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

1 - CICECO - Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

E-mail: vdiasnascimento@yahoo.com.br e/and; dmitry@dq.ua.pt

## INTRODUÇÃO

O número kappa (KN) é um parâmetro básico da polpa, amplamente usado na indústria como parâmetro tecnológico de controle, e em laboratório, como um índice relacionado com o teor de lignina residual. Formalmente, o KN reflete o número de equivalentes da oxidação com permanganato de potássio, consumidos em reação com a polpa sob condições ácidas rigorosamente definidas, sendo essencialmente atribuído à presença de lignina, que reage muito mais rapidamente com  $\text{KMnO}_4$  do que polissacarídeos [1]. No entanto, durante a última década se tem demonstrado que estruturas oxidáveis isentas de lignina também contribuem intensamente para o KN, mostrando-se, às vezes, comparáveis com a contribuição da lignina residual [2, 3]. Essas estruturas isentas de lignina são atribuídas principalmente a resíduos de ácido hexenurônico (HexA) e a outras porções insaturadas desconhecidas, derivadas de carboidratos [4]. A contribuição da lignina e de estruturas oxidáveis isentas de lignina para valores do KN varia notavelmente, dependendo da origem das polpas não-branqueadas (madeira de fibra longa ou curta, método de polpação). Este conhecimento é crucial para se compreender a exatidão da aplicação do KN para a descrição do comportamento do branqueamento da polpa com diferentes reagentes de branqueamento. A contribuição de diferentes componentes da polpa (lignina residual, polissacarídeos e extrativos) para o KN, a alvura e a reversão da alvura de polpas não-branqueadas/parcialmente branqueadas é objeto de estudos intensivos na área, visando proporcionar novas estratégias de branqueamento [4-6].

A contribuição de diferentes componentes da polpa kraft não-branqueada de *E. globulus* para o seu KN e alvura nunca tinha sido estudada anteriormente, tendo sido o objetivo deste estudo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

Polpa kraft industrial não-branqueada de *E. globulus*, da Portucel (Cacia, Portugal), foi exaustivamente lavada com água destilada, de acordo com a prática comum de laboratório industrial, até pH ~ 7,0 do filtrado da lavagem (polpa P0, KN 11,8) e usada para o fracionamento em estágios múltiplos, a fim de estimar a contribuição de diferentes componentes da polpa para o seu KN (Figura 1). A polpa P0 foi tratada com 0,2 N HCl (relação polpa/líquido de 50), à temperatura ambiente, durante 24h, resultando na polpa P1 (adaptada da norma TAPPI T237 om-93). Tal tratamento foi adotado para eliminar íons de metais de transição, que estavam coordenando uma parte da lignina do licor negro e seus derivados. Essa lignina e os seus derivados

## INTRODUCTION

*Kappa number (KN) is a basic parameter of pulp widely used in industry as a technologic control parameter and in laboratory as an index related to the residual lignin content. Formally KN reflects the number of potassium permanganate oxidation equivalents consumed in reaction with pulp under strictly defined acidic conditions and it is attributed essentially to the presence of lignin, which reacts much faster with  $\text{KMnO}_4$  than polysaccharides [1]. However, during last decade, it has been demonstrated that non-lignin oxidizable structures contribute strongly to KN as well, showing, sometimes, comparable to the residual lignin contribution [2, 3]. These non-lignin structures are mainly assigned to hexenuronic acid (HexA) residues and to other unknown carbohydrate-derived unsaturated moieties [4]. The contribution of lignin and non-lignin oxidizable structures to KN values varies remarkably, depending on the origin of unbleached pulps (softwood or hardwood, pulping method). This knowledge is crucial to understand the correctness of applying KN for the description of pulp bleaching behaviour with different bleaching reagents. The input of different pulp components (residual lignin, polysaccharides and extractives) to KN, brightness and brightness reversion of unbleached/partially-bleached pulps are topics of intensive studies in the area, aiming to provide new bleaching strategies [4-6].*

*The contribution of different components of E. globulus unbleached kraft pulp to its KN and brightness was never studied before and was the goal of this study.*

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

*Industrial unbleached E. globulus kraft pulp from Portucel (Cacia, Portugal) was exhaustively washed with distilled water, according to common mill laboratory practice, until pH ~ 7.0 of washing filtrate (pulp P0, KN 11.8) and used for the multi-stage fractionation in order to estimate the contribution of different pulp components to its KN (Fig. 1). P0 was treated with 0.2 N HCl (pulp-to-liquid ratio 50) at room temperature during 24h resulting pulp P1 (adapted from the TAPPI Standard T 237 om-93). Such a treatment was used to eliminate transition metal ions coordinating a part of black liquor lignin and its derivatives. These lignin and its derivatives were removed after P1 treatment at 70°C during 1h*

foram removidos após o tratamento P1, a 70°C, durante 1h (relação polpa/líquido de 50), resultando na polpa P2. Esta última polpa, após secagem ao ar, foi extraída com acetona (extração Soxhlet) durante 6h, de acordo com norma TAPPI T204 om-88, para eliminar extrativos lipofílicos (polpa P3), seguindo-se a extração com MeOH/H<sub>2</sub>O (1:1, v/v) (refluindo durante 1h), para eliminar compostos polifenólicos (polpa P4). A polpa P4 foi tratada com ácido a 110°C, num tampão com formiato com pH 3,3, durante 1h, para remover resíduos de HexA (polpa P5) [2]. A polpa P5 foi deslignificada com excesso de ácido peracético (90°C, 30 min, 5% de AcOOH, relação líquido/madeira de 50), para remover lignina residual (polpa P6) [7].

### Análises

O KN de todas as polpas (P0-P6) foi determinado manualmente de acordo com a norma TAPPI T236 cm-85. A alvura e a reversão da alvura (método seco) foram avaliadas de acordo com normas ISO (3688/1977 e 5630-1/1991, respectivamente). Os tratamentos consecutivos da polpa kraft também foram monitorados por espectroscopia EPR e de refletância difusa UV. Os espectros ESR (ressonância de rotação de elétrons) (faixa X) foram processados num espectrômetro Bruker ESP 300E, com 9,75 GHz (293 K, 1,2 mW de potência de microondas e atenuação de 10 dB). Amostras de polpa foram analisadas na forma de pellets prensados de 3 mm de diâmetro (13±0,3 mg). Os valores do fator g foram estimados com base em calibração do espectrômetro com padrão de "grande altura de som". Espectros de refletância difusa de pellets de polpa (11 mm de diâmetro) foram registrados num espectrofotômetro Shimadzu UV2100 (resolução de 0,1 nm). Extratos orgânicos das polpas P3 e P4 foram caracterizados por análise GC-MS (análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas) como derivados de TMS (tetrametilsilano) [8]. Glicuronoxilana foi extraída da polpa P6 com DMSO (dimetilsulfóxido) e caracterizada por análise 1H NMR (análise de ressonância magnética nuclear de próton) conforme descrito anteriormente [7]. Os teores de HexA e lignina residual nas amostras de polpa foram determinados espectrofotometricamente em solução de cadoxeno [9].

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Fracionamento de diferentes grupos oxidáveis

Os resultados do fracionamento de diferentes grupos oxidáveis na polpa kraft de *E. globulus* são apresentados na Figura 1. Conforme se podia esperar, a lignina residual e resíduos de HexA foram os principais contribuintes para o KN da polpa (9,5 de 11,8 unidades do KN). Contudo, ao mesmo tempo, foi detectada uma contribuição bastante significativa de componentes solúveis em água e em solventes orgânicos (2,3 unidades do KN) (Figura 1). Para compreender melhor a origem de componentes extraíveis, estes foram

(pulp-to-liquid ratio 50) resulting pulp P2. The latter pulp, after air drying, was extracted with acetone (Soxhlet extraction) during 6h according to the TAPPI Standard T 204 om-88 to eliminate lipophilic extractives (pulp P3) followed by the extraction with MeOH/H<sub>2</sub>O (1:1, v/v) (refluxing during 1h) to eliminate polyphenolic compounds (pulp P4). Pulp P4 was acid-treated at 110°C in formate buffer at pH 3.3 during 1h to remove HexA residues (pulp P5) [2]. Pulp P5 was delignified with excess of peracetic acid (90°C, 30 min, 5% AcOOH, liquid-to-wood ratio 50) to remove residual lignin (pulp P6) [7].

### Analyses

The KN of all pulps (P0-P6) was determined manually according to the TAPPI standard T 236 cm-85. The brightness and brightness reversion (dry method) were assessed according to ISO standards (3688/1977 and 5630-1/1991, respectively). Consecutive kraft pulp treatments were also monitored by EPR and diffuse reflectance UV spectroscopy. ESR spectra (X band) were run on a Bruker ESP 300E spectrometer at 9.75 GHz (293 K, 1.2 mW microwave power, and attenuation of 10 dB). Pulp samples were analysed as 3-mm diameter pressed pellets (13±0.3 mg). The values of g-factor were estimated based on spectrometer calibration with "strong pitch" standard. Diffuse Reflectance spectra of pulp pellets (11-mm diameter) were registered on a Shimadzu UV2100 spectrophotometer (0.1 nm resolution). Organic extracts from P3 and P4 were characterised by GC-MS as TMS-derivatives [8]. Glucuronoxylan was extracted from P6 with DMSO and characterised by 1H NMR as described previously [7]. The contents of HexA and residual lignin in pulp samples were determined spectrophotometrically in cadoxen solution [9].

## RESULTS AND DISCUSSION

### Fractionation of different oxidizable groups

The fractionation results of different oxidizable groups in *E. globulus* kraft pulp are presented in Figure 1. As could be expected, residual lignin and HexA residues were the major contributors to KN of pulp (9.5 from 11.8 KN units). However, at the same time, rather significant contribution of water and organic solvent-soluble components (2.3 KN units) was detected (Figure 1). In order to understand better the origin of extractable components, these were investigated in more details. Water-soluble compounds

investigados mais detalhadamente. Compostos solúveis em água eram essencialmente os componentes de origem aromática do licor negro (análises UV e 1H NMR do resíduo seco). Esses compostos foram adsorvidos na polpa na forma de sais deficientemente solúveis (aparentemente, fenolatos e carboxilatos de Ca e Mg). Após uma lavagem da polpa a 70°C, foi encontrado ácido 2-furóico no extrato aquoso em quantidade notável, e ácido 5-formilfuróico em quantidades inexpressivas. Estes são produtos típicos da degradação do HexA sob condições ácidas [2], formados durante a lavagem ácida da polpa mesmo sob condições suaves (confirmado pela determinação do HexA na polpa, antes e após a lavagem ácida). A contribuição estimada de resíduos de HexA para o material solúvel em água foi de 0,2, de um total de 0,8 unidades do KN, levando-se em consideração que 10 meq/kg de HexA na polpa correspondem a 0,86 unidades do KN [3]. A análise GC-MS dos extratos obtidos com acetona e metanol-água também revelou ser o ácido 2-furóico o principal produto de baixo peso molecular. Estimou-se que 0,2 de 0,5 unidade do KN de redução na polpa, após a extração com acetona, e 0,6 de 1,0 unidade do KN de redução após a extração com metanol-água, foram devidos à degradação de resíduos de HexA. Portanto, 1,0 de 2,3 unidades do KN, removidas após a extração de polpa desmineralizada com água fria e quente e com solventes orgânicos, pertence a produtos da degradação de HexA. Embora a desmineralização da polpa sob condições ácidas tenha sido bastante eficiente (quase o dobro, em comparação com o tratamento com agentes quelantes), a degradação parcial de resíduos de HexA complicou claramente a estimativa da contribuição de componentes solúveis em água e em solventes orgânicos para o KN da polpa.

### Estruturas oxidáveis de extrativos

Foi avaliada a contribuição potencial de diferentes compostos de extratos obtidos com acetona e metanol aquoso para o KN da polpa kraft. Os compostos mais abundantes dos cerca de 50 identificados no extrato obtido

were essentially the components of aromatic origin from black liquor (UV and 1H NMR analyses of dry residue). These compounds were adsorbed on pulp in the form of poorly soluble salts (apparently, Ca and Mg phenolates and carboxylates). After pulp washing at 70°C 2-furoic acid was found in the aqueous extract in notable and 5-formyl furoic acid in minor amounts. These are typical products of HexA degradation under acidic conditions [2] formed during acidic pulp washing even under mild conditions (confirmed by HexA determination in pulp before and after the acid washing). The estimated contribution of HexA residues to water-soluble material was 0.2 from 0.8 KN units, taken into consideration that 10 meq/kg of HexA in pulp correspond to 0.86 KN units [3]. The GC-MS analysis of acetone and methanol-water extracts also revealed 2-furoic acid as the major low molecular weight product. It was estimated that 0.2 from 0.5 KN units reduction in pulp after acetone extraction and 0.6 from 1.0 KN unit

reduction after methanol-water extraction was due to HexA residues degradation. Hence, 1.0 from 2.3 KN units removed after extraction of demineralised pulp with cold and hot water and with organic solvents belongs to HexA degradation products. Although the pulp demineralisation under acidic conditions was rather efficient (almost twice when compared to the treatment with chelating agents) the partial degradation of HexA residues clearly complicated the estimation of water- and organic solvent-soluble components contribution to pulp KN.

### Oxidizable structures of extractives

The potential contribution of different compounds of acetone and aqueous methanol extracts to kraft pulp KN has been evaluated. The most abundant compounds from about 50 identified in acetone extract (0.18% on o.d. pulp)

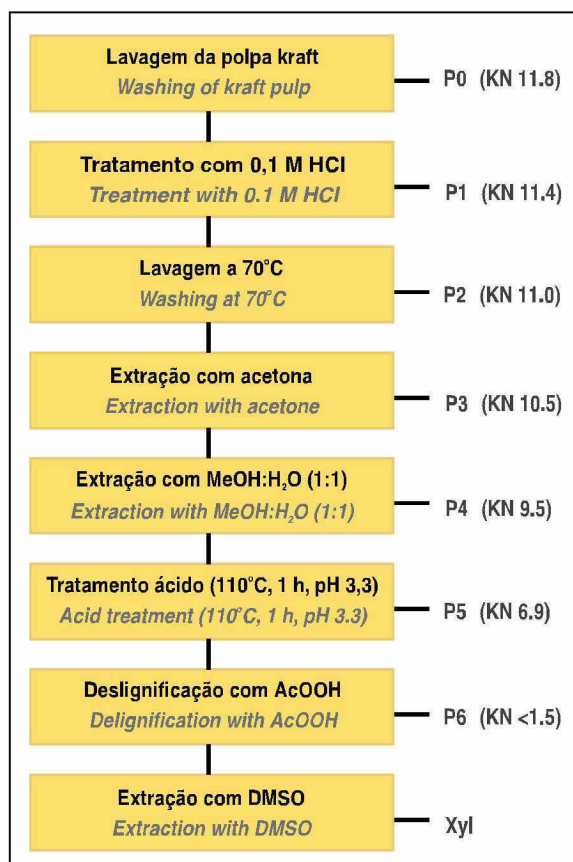


Figura 1. Esquema de fracionamento de diferentes estruturas oxidáveis na polpa kraft de *E. globulus* não-branqueada

Figure 1. Fractionation scheme of different oxidizable structures in unbleached *E. globulus* kraft pulp

com acetona (0,18% em polpa abs. seca) são apresentados na Tabela 1. Além do ácido 2-furóico, sugeriu-se que os ácidos benzóico e elágico seriam os contribuintes principais para o KN da polpa. O ácido elágico, o componente mais abundante no extrato obtido com acetona, nunca tinha sido detectado antes em quantidades significativas [8]. O principal motivo deste fato pode ser a presença de ácido elágico na forma de complexos metálicos deficientemente solúveis com cálcio ou com magnésio, que foi de difícil remoção da polpa com solvente orgânico sem uma desmineralização preliminar da polpa. Uma parte significativa do extrato obtido com metanol aquoso (0,30% na polpa abs. seca) compunha-se de taninos, conforme revelado pela análise 1H NMR. Dentre os compostos de baixo peso molecular, identificados pela análise GC-MS, derivados de açúcares, glicerol e os ácidos elágico e 2-furóico eram os mais abundantes (Tabela 2).

#### Contribuição do HexA e da lignina para o número kappa

Com base na análise por espectroscopia UV das polpas P4 e P5 em solução de cadoxeno, se sugeriu que somente 2,3 de 2,6 unidades do KN (Figura 1) correspondiam a resíduos de HexA, removidos da polpa durante o tratamento ácido. As 0,3 unidades restantes do KN foram imputadas a produtos da degradação da lignina (alguns dos fenólicos no extrato obtido com clorofórmio foram detectados por análise GC-MS). A quantidade de resíduos de HexA encontrados diretamente na polpa P0 (43,0 meq/kg de polpa), juntamente com o total dos resíduos de HexA que foi estimado com base na redução do

**Tabela 1. Principais extrativos da polpa kraft não-branqueada de *E. globulus*, obtidos mediante acetona (mg/100g)**

*Table 1. Major acetone extractives from *E. globulus* unbleached kraft pulp (mg/100g)*

COMPOSTO / COMPOUND	TEOR/ CONTENT
Ácido propiônico <i>Propionic acid</i>	1,27 1.27
Ácido 2-furóico <i>2-furoic acid</i>	8,20 8.20
Ácido benzóico <i>Benzoic acid</i>	2,36 2.36
Glicerol <i>Glycerol</i>	0,82 0.82
1-Tetradeceno <i>1-Tetradecene</i>	1,33 1.33
1-Hexadeceno <i>1-Hexadecene</i>	1,73 1.73
Ácido azeláico <i>Azelaic acid</i>	1,36 1.36
Ácido palmítico <i>Palmitic acid</i>	1,62 1.62
1-Octadecanol <i>1-Octadecanol</i>	0,66 0.66
Ácido esteárico <i>Stearic acid</i>	0,60 0.60
Ácido docosanóico <i>Docosanoic acid</i>	1,56 1.56
Ácido tetracosanóico <i>Tetracosanoic acid</i>	2,64 2.64
Ácido 22-Hidroxicocosanóico <i>22-Hydroxycocosanoic acid</i>	0,96 0.96
Ácido hexacosanóico <i>Hexacosanoic acid</i>	2,57 2.57
Ácido 24-Hidroxitetracosanóico <i>24-Hydroxytetracosanoic acid</i>	2,06 2.06
Ácido elágico <i>Ellagic acid</i>	6,04 6.04
$\beta$ -Sitosterol <i><math>\beta</math>-Sitosterol</i>	5,53 5.53

*lignin degradation products (some of phenolics in the chloroform extract were detected by GC-MS). The amount of HexA residues directly found in P0 (43.0 meq/kg of pulp) together with the sum of HexA residues estimated based on KN decrease after acidic treatment of P4 and the contribution*

*are presented in Table 1. Besides 2-furoic acid, benzoic and ellagic acids were suggested to be the major contributors to pulp KN. Ellagic acid, the most abundant component in acetone extract, was never detected before in significant amounts [8]. The main reason for this may be the presence of ellagic acid in the form of poorly soluble metal complexes with calcium or with magnesium that was difficult to remove from pulp with organic solvent without preliminary pulp demineralization. A significant part of aqueous methanol extract (0.30% on o.d. pulp) was composed of tannins as revealed by 1H NMR analysis. Among the low molecular weight compounds identified by GC-MS, sugars derivatives, glycerol, ellagic and 2-furoic acids were the most abundant (Table 2).*

#### Contribution of HexA and lignin to kappa number

*Based on UV-spectroscopy analysis of P4 and P5 in cadoxen solution it was suggested that only 2.3 from 2.6 KN units (Figure 1) responded to HexA residues removed from pulp during acidic treatment. The remaining 0.3 KN units were assigned to*

KN após o tratamento ácido da polpa P4 e a contribuição dos resíduos de HexA, degradados na lavagem ácida da polpa P0 para ácido 2-furóico, encontrado em extratos aquosos e orgânicos (totalizando 37,9 meg/kg de polpa), apresentaram um desequilíbrio evidente. Este fato foi tentativamente atribuído à reação incompleta do HexA com solução de  $\text{KMnO}_4$ . A análise do resíduo da polpa após a determinação do KN em solução de cadoxeno indicou que cerca de 15% dos resíduos de HexA e cerca de 20% da lignina residual permaneceram intactos. Isto pode ser compreendido como uma consequência da deslignificação não-uniforme de fibras de polpa durante a polpação kraft, quando a lignina residual e resíduos de HexA em fibras menos cozidas reagem em grau menor do que nas mais cozidas durante o mesmo período de oxidação (10 min) com  $\text{KMnO}_4$ , em conformidade com regras cinéticas (50% de consumo de reagente oxidante) e, provavelmente, também devido aos problemas de difusão. Isto está demonstrado na Figura 2, que representa o consumo de  $\text{KMnO}_4$  durante a determinação do KN. É evidente que, após 10 min, algumas quantidades de estruturas oxidadas (aprox. 15 %) ainda não estão oxidadas.

De acordo com a análise por espectroscopia UV da polpa P6 em solução de cadoxeno, essa polpa praticamente não continha lignina residual (<0,1%), e o consumo de  $\text{KMnO}_4$  também poderia ser explicado pela presença de estruturas insaturadas em polissacarídeos parcialmente oxidados com excesso de  $\text{AcOOH}$ . De fato, a glicuronoxilana isolada da polpa P6 mediante extração com DMSO apresentava uma forte ressonância com 7,9 ppm no espectro da análise 1H NMR (Figura 3),

**Tabela 2. Principais extrativos da polpa kraft não-branqueada de E. globulus, obtidos mediante solução de metanol/água (1:1) (mg/100g)**

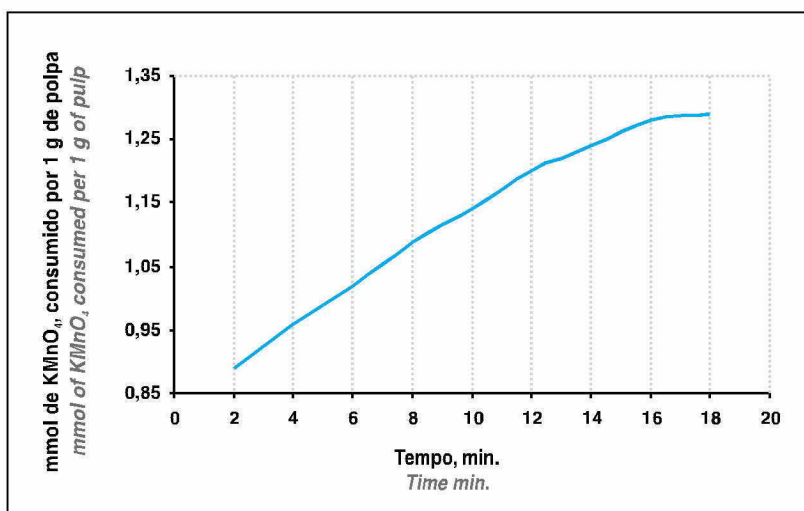
*Table 2. Major methanol-water (1:1) extractives from E. globulus unbleached kraft pulp (mg/100g)*

COMPOSTO COMPOUND	TEOR CONTENT
Ácido propiônico <i>Propionic acid</i>	0,51 0.51
Ácido 2-furóico <i>2-furoic acid</i>	14,15 14.15
Glicerol <i>Glycerol</i>	0,82 0.82
Tetradecanol <i>Tetradecanol</i>	0,51 0.51
Ácido azeláico <i>Azelaic acid</i>	1,15 1.15
Derivados de açúcar <i>Sugar derivatives</i>	17,62 17.62
Ácido elágico <i>Ellagic acid</i>	1,10 1.10

of HexA residues degraded in acidic washing of P0 to 2-furoic acid found in aqueous and organic extracts (totally 37.9 meg/kg of pulp), showed a clear misbalance. This fact was tentatively assigned to the incomplete reaction of HexA with  $\text{KMnO}_4$  solution. The analysis of pulp residue after KN determination in cadoxen solution showed that about 15% of HexA residues and about 20% of residual lignin remained intact. This can be understood as a consequence of non-uniform delignification of pulp fibres during kraft pulping, when residual lignin and HexA residues in less cooked fibres react in smaller extent than in more cooked ones for the same oxidation period (10 min)  $\text{KMnO}_4$  in agreement with kinetic rules (50% consumption of oxidizing reagent) and, probably, also due to the diffusion problems. This is demonstrated in Figure 2 showing the  $\text{KMnO}_4$  consumption during KN determination. It is clear that after 10 min some amounts of oxidised structures (about 15 %) are still not oxidized.

According to UV-spectroscopy analysis of P6 in cadoxen solution, this pulp practically did not contain the residual lignin (<0.1%) and the consumption of  $\text{KMnO}_4$  could be explained also by the presence of unsaturated structures in polysaccharides partially oxidised with excess of  $\text{AcOOH}$ .

In fact, glucuronoxylan isolated from P6 by DMSO extraction showed a strong resonance at 7.9 ppm in 1H NMR spectrum (Figure 3) indicating the presence of unsaturated moieties. Regarding

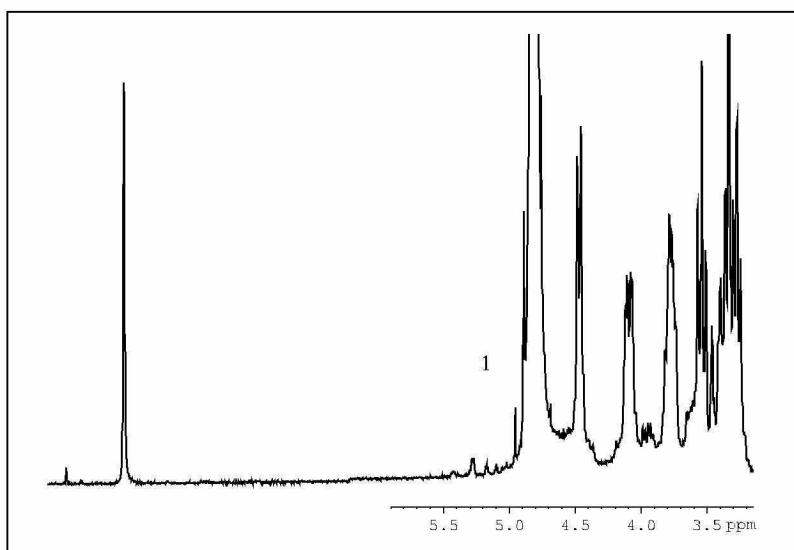


**Figura 2. Cinética do consumo de  $\text{KMnO}_4$  durante a determinação do KN**  
*Figure 2. Kinetics of  $\text{KMnO}_4$  consumption during KN determination*

indicando a presença de porções insaturadas. Considerando-se estes resultados, o KN na polpa P5 foi atribuído exclusivamente à lignina residual. Por isso, 61,0% do KN na polpa kraft de eucalipto bem-deslignificada foram atribuídos à lignina residual (7,2 unidades do KN), 28,0% ao HexA (3,3 unidades do KN), 5,5% a extrativos de origem diversa (0,6 unidades do KN) e 5,5% a compostos de licor negro ligados na polpa e difíceis de serem removidos sem a desmineralização da polpa.

#### Contribuição de diferentes estruturas oxidáveis para a alvura da polpa

A determinação da alvura da polpa kraft após o isolamento de diferentes frações oxidáveis com  $\text{KMnO}_4$  permitiu a avaliação da contribuição relativa das mesmas para este parâmetro na polpa inicial. Simultaneamente, a determinação da reversão da alvura permitiu algumas conclusões com relação à importância de diferentes estruturas oxidáveis no sentido de deteriorar a característica anterior da polpa. Os dados da Tabela 3 mostram claramente que a alvura da polpa foi determinada essencialmente pelas estruturas de cromóforos da lignina, seguidas por compostos de extrativos, presumivelmente com origem em



**Figura 3. Fragmento do espectro da análise 1H NMR de glicuronoxilana isolada da polpa P6 ( $\text{D}_2\text{O}$ , 25°C). O sinal 1 denota a ressonância anormal atribuída a estruturas oxidadas insaturadas**

*Figure 3. Fragment of 1H NMR spectrum of glucuronoxylan isolated from P6 ( $\text{D}_2\text{O}$ , 25°C). Signal 1 denotes the abnormal resonance assigned to unsaturated oxidized structures*

**Tabela 3. Resultados em relação à alvura e à reversão da alvura da polpa (% ISO)**

*Table 3. Results on pulp brightness and brightness reversion (% ISO)*

POLPA PULP	ALVURA BRIGHTNESS	REVERSÃO DA ALVURA BRIGHTNESS REVERSION
P0	42,3	0,8
P0	42.3	0.8
P1	43,7	1,8
P1	43.7	1.8
P2	43,9	1,6
P2	43.9	1.6
P3	45,2	2,3
P3	45.2	2.3
P4	45,9	2,0
P4	45.9	2.0
P5	46,2	1,6
P5	46.2	1.6
P6	90,3	9,2
P6	90.3	9.2

estruturas de cromóforos da lignina, seguidas por compostos de extrativos, presumivelmente com origem em

*structures to deteriorate the former pulp characteristic. Data of Table 3 clearly shows that pulp brightness was essentially determined by lignin chromophore structures followed by extractive compounds presumably of tannins origin that were extracted by acetone*

*these results KN in P5 was assigned exclusively to residual lignin. Hence, 61.0% of KN in the well delignified eucalypt kraft pulp was attributed to residual lignin (7.2 KN units), 28.0% to HexA (3.3 KN units), 5.5% to extractives of different origin (0.6 KN units) and 5.5% to black liquor compounds bound on pulp and difficult to remove without pulp demineralization.*

#### Contribuição de diferentes estruturas oxidáveis para a alvura da polpa

*The determination of kraft pulp brightness after isolation of different fractions oxidizable with  $\text{KMnO}_4$  allowed the evaluation of their relative contribution to this parameter in initial pulp. Simultaneously, the determination of brightness reversion permitted some conclusions regarding the importance of different oxidizable*

taninos que foram extraídos por meio de acetona (polpa P3) e solução de metanol-água (1:1, v/v) (polpa P4). A contribuição de componentes de licor negro adsorvidos foi menos importante.

Os resultados em relação à reversão da alvura das polpas P0-P5 foram bastante inconclusivos. Inesperadamente, após a remoção gradual de íons de metais de transição, resíduos de HexA e extrativos polifenólicos, a reversão da alvura da polpa não-branqueada não sofreu uma redução progressiva. Foi observada uma reversão muito significativa da alvura da polpa branqueada (P6), o que se pode explicar pela formação de novas estruturas cromofóricas a partir de porções oxidadas de polissacarídeos. A glicuronoxilana é responsável por este comportamento, pelo menos parcialmente, já que a anterior contém quantidades notáveis de parcelas insaturadas (Figura 3). A formação de quantidades significativas de estruturas oxidadas na glicuronoxilana foi demonstrada anteriormente em reações com  $O_3$ ,  $O_2$ ,  $H_2O_2$  e  $ClO_2$  [10]. A importância de diferentes estruturas insaturadas em polissacarídeos da polpa para a reversão da alvura da polpa foi destacada anteriormente por diversas pesquisas [6, 11]. Portanto, as suspeitas em relação à reversão da alvura da polpa recaem sobre estruturas insaturadas em polissacarídeos, formadas durante a deslignificação oxidante da polpa (que não têm origem no HexA).

A monitoração do fracionamento de estruturas oxidáveis na polpa, mediante a utilização de espectroscopia de refletância difusa UV, não indicou diferenças significativas para as polpas P0-P4. Todavia, após um tratamento ácido a quente, uma redução notável da absorção (k/s), com 230, 245 e 255 nm, foi observada na polpa P5 e atribuída tentativamente à remoção de resíduos de HexA e seus produtos de degradação da polpa P4 (Figura 4). A redução de k/s com 275 e 290 nm e o aumento simultâneo da absorção com 320, 355, 380 e 390 nm indicaram que a lignina residual também sofreu alterações estruturais durante o tratamento ácido a quente, resultando em novas estruturas, com ligações duplas conjugadas.

A fim de estabelecer algumas correlações entre a remoção de estruturas de cromóforos e a atividade paramagnética da polpa, amostras de P0-P6 foram subme-

(pulp P3) and by methanol-water (1:1, v/v) solution (pulp P4). The contribution of adsorbed black liquor components was less important.

The results on brightness reversion of P0-P5 were rather inconclusive. Unexpectedly, after the stepwise removal of transition metal ions, HexA residues and polyphenolic extractives the brightness reversion of unbleached pulp did not decrease progressively. A very significant brightness reversion of bleached pulp (P6) was observed, which can be explained by the formation of new chromophoric structures from oxidized polysaccharide moieties. Glucuronoxylan is responsible for this behaviour, at least partially, since the former contains notable amounts of unsaturated moieties (Figure 3). The formation of significant amounts of oxidized structures in glucuronoxylan was demonstrated previously in reactions with  $O_3$ ,  $O_2$ ,  $H_2O_2$ , and  $ClO_2$  [10]. The importance of different unsaturated structures in pulp polysaccharides for the pulp brightness reversion was highlighted previously by several researches [6, 11]. Therefore, unsaturated structures in polysaccharides formed during pulp oxidative delignification (not of HexA origin) are suspected for the pulp brightness reversion.

The monitoring of oxidizable structures fractionation in pulp employing diffuse reflectance UV spectroscopy did not show significant differences for pulps P0-P4. However, after hot acidic treatment, a notable decrease of absorption (k/s) at 230, 245 and 255 nm was observed in P5 and tentatively assigned to the removal of HexA residues and its degradation products from P4 (Figure 4). The decrease of k/s at 275 and 290 nm and simultaneous increase of absorption at 320, 355, 380 and 390 nm indicated that residual lignin also suffered

structural changes during hot acidic treatment resulting in new structures with conjugated double bonds.

In order to establish some correlations between the removal of chromophore structures and paramagnetic activity of pulp, P0-P6 samples were submitted to EPR analysis. EPR spectra of

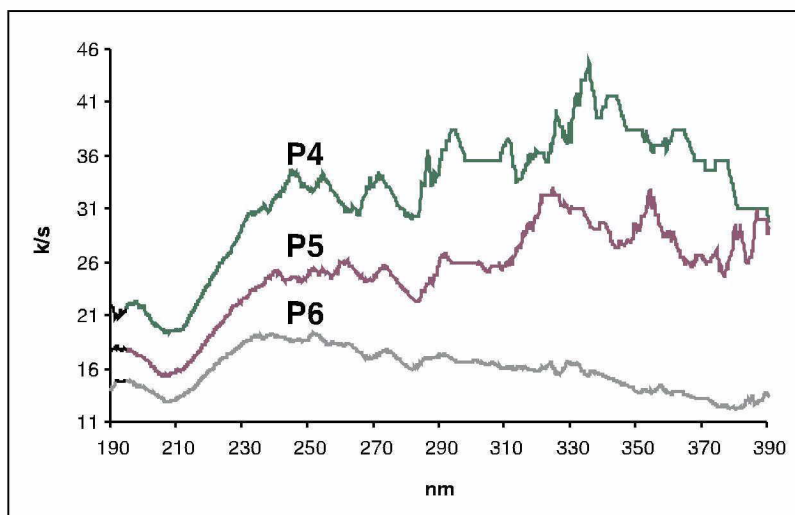


Figura 4. Espectros de refletância difusa UV das polpas P4-P6  
Figure 4. Diffuse reflectance UV spectra of pulps P4-P6

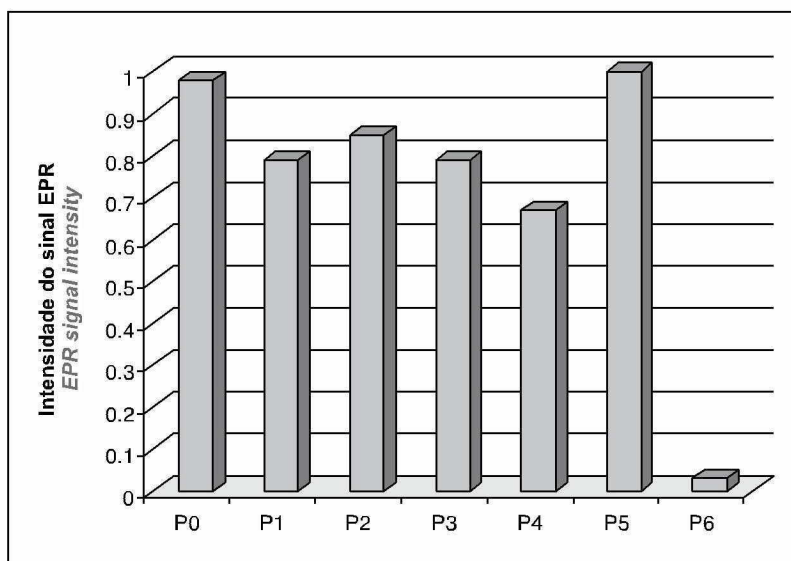
tidas a uma análise EPR. Os espectros de todas as amostras (P0-P6), obtidos pela análise EPR, revelaram padrões muito semelhantes, isto é, singletos com constante de divisão hiperfina de cerca de 14 G e um fator g de 2,0031. Tais características de espectros obtidos por análise EPR em materiais lignocelulósicos são normalmente atribuídas a radicais orgânicos livres (inclusive do tipo semiquinônico),

estabilizados por sistemas de ligações duplas [12]. As intensidades relativas de espectros obtidos por análise EPR estão representadas na Figura 5.

A desmineralização da polpa (P1) favoreceu a redução da atividade paramagnética da lignina residual, provavelmente devido à diminuição da estabilização/formação de radicais livres na lignina por cátions de metais de transição [13]. A correlação entre o aumento da alvura, ao serem removidos os extrativos de origem polifenólica (Tabela 3), e a redução simultânea do sinal EPR nas polpas P3 e P4 (Figura 5) evidenciou a eventual atividade paramagnética de estruturas de cromóforos provenientes de taninos. O aumento notável do sinal EPR, observado para a polpa P5 após tratamento ácido a quente, pode estar relacionado com alterações estruturais da lignina residual, conforme sugerido com base nos espectros obtidos por refletância difusa UV (Figura 4). Anteriormente, a análise da lignina residual em polpa kraft de eucalipto mediante oxidação com  $\text{KMnO}_4$  mostrou a sua condensação durante o tratamento ácido a quente sob condições semelhantes [14]. O aumento da atividade paramagnética, detectado na polpa P5, pode ser explicado por uma estabilidade aprimorada dos radicais na lignina residual com um grau mais alto de conjugação de grupos aromáticos, isto é, um sistema com deslocalização mais fácil de elétrons não-emparelhados.

## CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo indicaram que até mesmo na polpa kraft industrial de *E. globulus*, não-branqueada, bem-deslignificada, a lignina residual é o principal contribuinte para o KN e a alvura da polpa. Extrativos do tipo polifenólico e componentes do licor negro adsorvidos na polpa representam a segunda fonte importante da cor da polpa. Devido a uma possível reação incompleta da lignina residual e de



**Figura 5. Intensidade relativa dos sinais EPR nas polpas P0-P6**  
*Figure 5. Relative intensity of EPR signals in pulps P0-P6*

all samples (P0-P6) revealed very similar patterns, i.e. singlets with hyperfine splitting constant of about 14 G and g factor of 2.0031. Such EPR spectra features in lignocellulosic materials are normally assigned to free organic radicals (including of semi-quinone type) stabilized by double bond systems [12]. The relative intensities

of EPR spectra are shown in Figure 5.


The demineralization of pulp (P1) favoured the decrease of residual lignin paramagnetic activity probably due to the diminishing of stabilization/formation of free radicals in lignin by transition metal cations [13]. The correlation between the brightness increase, when removing the extractives of polyphenolic origin (Table 3), and simultaneous decrease of EPR signal in P3 and P4 (Figure 5) evidenced the eventual paramagnetic activity of chromophore structures from tannins. The remarkable increase of EPR signal observed for P5 after hot acidic treatment may be related to structural changes of the residual lignin as suggested from diffuse reflectance UV spectra (Figure 4). Previously, the analysis of residual lignin in eucalypt kraft pulp by  $\text{KMnO}_4$  oxidation showed its condensation during hot acidic treatment under similar conditions [14]. The increase of paramagnetic activity detected in P5 can be explained by improved radical stability in residual lignin with higher conjugation degree of aromatic groups, i.e., system with easier delocalisation of unpaired electron.

## CONCLUSIONS

The results of this study showed that even in well-delignified unbleached industrial *E. globulus* kraft pulp the residual lignin is the major contributor to pulp KN and brightness. Polyphenolic type extractives and black liquor components adsorbed on pulp represent the second important source of pulp colour. Due to possible incomplete reaction of residual lignin and HexA residues with  $\text{KMnO}_4$  during KN determi-


resíduos de HexA com  $\text{KMnO}_4$  durante a determinação do KN, os cálculos da “autêntica” lignina residual na polpa, com base no KN e no teor de HexA ( $\text{KN corrigido} = \text{KN} - 0,086 * [\text{HexA}]$ ) podem estar subestimados. Esta subestimação é particularmente significativa para as polpas com baixo KN e alto teor de HexA. Os resultados referentes à reversão da alvura da polpa kraft de eucalipto não-branqueada não permitiram a discriminação de algumas estruturas oxidáveis específicas, responsáveis por este comportamento. Propôs-se, contudo, que estruturas oxidadas em glicuronoxilana, formadas durante a deslignificação oxidante, poderiam ser parcialmente responsáveis pela reversão da alvura de polpa de eucalipto oxidada. Técnicas de espectroscopia de refletância difusa UV-Vis e EPR demonstraram o seu potencial, proporcionando informações adicionais importantes sobre as estruturas de cromóforos em polpas não-branqueadas.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao RAIZ (Instituto de Pesquisa Florestal e Papeleira, Eixo, Portugal) pelo suporte financeiro e cooperação neste trabalho. 

*nation, calculations on the “true” residual lignin in pulp based on KN and HexA content (corrected  $\text{KN} = \text{KN} - 0.086 * [\text{HexA}]$ ) may be underestimated. This underestimation is especially significant for the pulps with low KN and of high HexA content. Results on the brightness reversion of unbleached eucalypt kraft pulp did not allow the discrimination of some specific oxidizable structures responsible for this behaviour. It was proposed, however, that oxidised structures in glucuronoxylan, formed during oxidative delignification, might be partially responsible for the brightness reversion of oxidised eucalypt pulp. Techniques of diffuse reflectance UV-Vis and EPR spectroscopy showed their potential providing important additional information on the chromophore structures in unbleached pulps.*

### ACKNOWLEDGMENTS

*Authors thank RAIZ (Forest and Paper Research Institute, Eixo, Portugal) for financial support and cooperation in this work. *

### REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. Buchert, J., Teleman, A., Harjunpää, V., Tenkanen, M., Viikari, L., Vuorinen, T. “Effect of Cooking and Bleaching on the Structure of Xylan in Conventional Pine Kraft Pulp”, *Tappi J.* 78 (11): 125-130 (1995).
2. Buchert, J., Bergnor, E., Lindblad, G., Viikari, L., Ek, M. “Significance of Xylan and Glucuronoxylan in the Brightness Reversion of Kraft Pulps”, *Tappi J.* 80(6): 165-170 (1997).
3. Cardona-Barrau, D., Mateo, C., Lachenal, D., Chirat, C. “Application of ESR Spectroscopy in Bleaching Studies”, *Holzforchung* 57: 171-180 (2003).
4. Domingues, M. R., Evtuguin, D.V. “Behaviour of HexA Residues in Xylan During Different Bleaching Stages Monitored by  $^1\text{H}$  NMR, SEC/MALDI-TOF and SEC/ESI-MS”, *Proceedings of 11th Intern Symp. on Wood and Pulp Chem.*, June 11-14, Nice, France, p. 383-396 (2001).
5. Evtuguin, D.V., Tomás, J.L., Silva A. M. S., Pascoal Neto, C. “Characterization of Acetylated Heteroxylan from *Eucalyptus globulus* Labill”, *Carbohydr. Res.* 338 (7): 597-607 (2003)
6. Evtuguin, D.V., Daniel, A.I.D., Pascoal Neto, C. “Determination of Hexenuronic Acids and Residual Lignin in Kraft Pulps by UV-spectroscopy in Cadoxen Solution”, *J. Pulp and Paper Sci.* 28(6): 189-192 (2002).
7. Furtado, F.P., Evtuguin, D.V., Gomes, T.M. “Effect of the Acid Stage in ECF Bleaching on *Eucalyptus globulus* Kraft Pulp Bleachability and Strength”, *Pulp & Paper Can.* 102(12): 89-92 (2001).
8. Li, J., Gellerstedt, G. “The Contribution of Kappa Number from Hexenuronic Acid Groups in Pulp Xylan”, *Carbohydr. Res.* 302: 213-218 (1997).
9. Li, J., Sevastyanova, O., Gellerstedt, G. “The Distribution of Oxidizable Structures in ECF and TCF-bleached Pulps”, *Nordic Pulp Paper Res. J.* 17: 415-419 (2002).
10. Sevastyanova O, Li J.B., Gellerstedt G. “Influence of Various Oxidizable Structures on the Brightness Stability of Fully Bleached Chemical Pulps”, *Nordic Pulp Paper Res. J.* 21: 49-53 (2006).
11. Silvestre, A., Pereira, C.C.L., Pascoal Neto, C., Evtuguin, D.V., Duarte, A.C., Cavaleiro, J.A.S., Furtado, F.P. “Chemical Composition of Pitch Deposits from an ECF *Eucalyptus globulus* Bleached Kraft Pulp Mill: it’s Relationship with Wood Extractives and Additives in Process Streams”, *Appita J.* 52 (5):375-382 (1999).
12. Tasman, J.E., Berzins V. “The Permanganate Consumption of Pulp Materials”. *Tappi J.*, 40 (9): 691-696 (1957).
13. Vuorinen, T., Fagerström, P., Buchert, J., Tenkanen, M., Teleman, A. “Selective Hydrolysis of Hexenuronic Acid Groups and its Application in ECS and TCF Bleaching in Kraft Pulps”, *J. Pulp Paper Sci.* 25(5): 155-162 (1999).
14. Zarubin, M. Ya. “One-Electron Transfer Reactions during Lignin Solvolysis with Bases and Acids. Paramagnetic centres, their nature and formation pathways. *Khimia Drevesiny (Wood Chemistry)* 5: 3-19 (1984).