

EDUARDA DE MAGALHÃES DIAS FRINHANI

**ESTUDOS DE APLICAÇÃO DE CORANTES NATURAIS
(NORBIXINA, CURCUMINA E CLOROFILINA CÚPRICA)
PARA PRODUÇÃO DE PAPÉIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de “Doctor Scientiae”.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL

2003

EDUARDA DE MAGALHÃES DIAS FRINHANI

**ESTUDOS DE APLICAÇÃO DE CORANTES NATURAIS
(NORBIXINA, CURCUMINA E CLOROFILINA CÚPRICA)
PARA PRODUÇÃO DE PAPÉIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de “Doctor Scientiae”.

APROVADA: 28 de julho de 2003.

Prof. Cláudio Mudado Silva
(Conselheiro)

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Conselheiro)

Prof. Luis Henrique Mendes da Silva

Pesq. Ana Márcia M. L. Carvalho

Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal (DEF), pela oportunidade de realização do curso de Pós-graduação.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão da bolsa de estudo.

Ao professor Rubens Chaves de Oliveira, pela oportunidade, pelo apoio e pela orientação técnico-científica.

Aos professores Jorge Luiz Colodette, Cláudio Mudado Silva e José Livio Gomide, pelos ensinamentos durante todo o curso.

Aos professores Luis Henrique Mendes da Silva, Paulo Henrique Fidêncio e Antonio Jacinto Demuner, do Departamento de Química, pela disponibilidade, ensinamentos e orientação.

A todos os funcionários do Laboratório de Celulose e Papel.

Aos estagiários, Kátia Dionísio e Rafael, pela grande ajuda no desenvolvimento dos trabalhos experimentais.

A todos os amigos e colegas do Laboratório de Celulose e Papel, pela troca de experiências, pelo apoio e companheirismo.

As minhas amigas Luciana, Márcia, Claudia Márcia e Carla, pelo constante apoio e amizade.

Ao meu marido e amigo Rogério, pela troca de experiências, apoio, companheirismo e paciência.

Aos meus pais, pelo apoio, incentivo, carinho e por terem cuidado da minha filha Júlia nos momentos mais difíceis.

BIOGRAFIA

EDUARDA DE MAGALHÃES DIAS FRINHANI, filha de Aloísio Frinhani e Alfa Maria de Magalhães Dias Frinhani, nasceu em 4 de fevereiro de 1972, em Timóteo, Estado de Minas Gerais.

Em março de 1991 ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Minas Gerais, graduando-se em julho de 1995.

No período de março de 1994 a julho de 1995, foi estudante de iniciação científica, no Laboratório de Química Ambiental Departamento de Química da UFV.

Em agosto de 1995, iniciou o curso de Mestrado em Agroquímica, na Universidade Federal de Viçosa, defendendo tese em abril de 1998.

Em outubro de 1998, iniciou o curso de Doutorado em Ciência Florestal, na área de Tecnologia em Celulose e Papel, pelo Departamento de Engenharia Florestal - UFV, submetendo-se aos exames finais de defesa de tese em 28 de julho de 2003.

ÍNDICE

	Página
RESUMO	ix
ABSTRACT	xii
INTRODUÇÃO	1
REVISÃO DE LITERATURA.	3
1. Histórico e potencialidade dos corantes naturais	3
2. Coloração de papéis	6
2.1. Processos coloração	6
2.2. Substâncias corantes	7
2.2.1. Corantes orgânicos sintéticos	9
2.2.1.1. Corantes ácidos	10
2.2.1.2. Corantes básicos	10
2.2.1.3. Corantes diretos ou substantivos	11
2.2.1.4. Pigmentos	12
2.2.2. Corantes orgânicos naturais	13
2.2.2.1. Extrato corante de norbixina	13
2.2.2.2. Extrato corante de curcumina	18
2.2.2.3. Extrato corante de clorofilina cúprica	22
3. Interação corante-fibra	25
3.1. Penetração do corante nas fibras	25
3.2. Atração eletrostática	26
3.3. Interações hidrofóbicas	26
3.4. Forças de Van der Waals	27
3.5. Ligações de hidrogênio	28
3.6. Ligações químicas covalentes	29
4. Parâmetros termodinâmicos	29
5. Grupos funcionais da celulose: carboxilas, hidroxilas e carbonilas.	33

6. Interpretação de espectros usando métodos quimiométricos	36
7. Fatores que afetam a coloração de papéis	37
7.1. Grau de refino	37
7.2. Secagem	38
7.3. Qualidade da água	38
7.4. Aditivos	39
7.4.1. Amido catiônico	40
7.4.2. Agente de colagem alcalina - Dímero de alquenil ceteno	41
7.4.3. Compostos de alumínio	43
7.4.3.1. Sulfato de alumínio	43
7.4.3.2. Aluminato de sódio	46
7.4.3.3. Policloreto de alumínio	47
7.4.4. Carbonato de cálcio precipitado	48
8. Substâncias corantes e o meio ambiente	49
9. Teoria da cor	50
9.1. Curva de reflectância espectral	51
9.2. Colorimetria	52
9.3. Coordenadas CIEL*a*b*	53
CAPÍTULO I	56
Interações físico-químicas dos extratos corantes com a polpa celulósica	
INTRODUÇÃO	56
MATERIAIS E MÉTODOS	57
1. Caracterização química e física da polpa	57
1.1. Hidrólise da polpa	58
1.2. Determinação de ácidos hexenurônicos	58
1.3. Determinação de carboidratos	59
2. Características dos extratos de corantes naturais	59
3. Estudos do efeito do pH na solução corante	60
4. Determinação dos parâmetros termodinâmicos	60
5. Influência dos grupos funcionais na retenção dos corantes naturais	62
5.1. Acetilação dos grupos hidroxílicos	62

5.2. Metilação dos grupos carboxílicos	63
5.3. Espectros de reflectância e análise dos componentes principais	63
RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
1. Características químicas e físicas da polpa celulósica	65
2. Efeito da variação do pH na absorbância dos extratos corantes	65
3. Parâmetros termodinâmicos	68
4. Influência dos grupos hidroxílicos e carboxílicos na retenção dos corantes	74
4.1. Proteção dos grupos funcionais hidroxílicos e carboxílicos	74
4.2. Análise das componentes principais das curvas de reflectância	77
4.2.1. Polpas coloridas com extrato corante de norbixina	80
4.2.2. Polpas coloridas com extrato corante de curcumina	82
4.2.3. Polpas coloridas com extrato corante de clorofilina cúprica	84
CONCLUSÕES	88
CAPÍTULO II	89
Preparo de massa e formação dos papéis	89
INTRODUÇÃO	89
MATERIAIS E MÉTODOS	90
1. Polpa e extratos corantes utilizados	90
2. Condições tecnológicas de preparo da massa e formação do papel	90
2.1. Consistência de preparo da massa	91
2.2. Consistência de formação do papel	92
2.3. Grau de refino da polpa.....	92
2.4. pH de preparo da massa.....	92
2.5. Adição de compostos de alumínio.....	93
2.6. Diferentes dosagens dos extratos corantes	93
3 Formação de papel alcalino com corantes naturais	93
RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
1. Características química e física da polpa branqueada de eucalipto	95
2. Condições tecnológicas de preparo da massa e formação do papel	96
2.1. Diagrama das coordenadas CIEL*a*b* para papéis coloridos	97
2.2. Consistência de preparo da massa	99

2.3. Consistência de formação do papel	100
2.4. Influência do grau de refino da polpa na saturação de cor (C*)	102
2.5. Influência do pH da massa na saturação (C*)	104
2.6 Influência dos compostos de alumínio nas coordenadas de cor.....	106
2.7. Diferentes dosagens dos extratos corantes	111
3. Coordenadas de cor dos papéis colados	114
CONCLUSÕES	118
CAPITULO III	119
Propriedades físicas dos papéis e análise dos efluentes gerados	
INTRODUÇÃO	119
MATERIAIS E MÉTODOS	120
1. Caracterização físico-mecânica e óptica dos papéis alcalinos	120
2. Saturação da cor (C*) dos papéis em exposição e em ausência de luz...	121
2.1. Saturação da cor (C*) ao abrigo da luz	121
2.2. Saturação da cor (C*) sob luz fluorescente	121
2.3. Saturação da cor (C*) sob luz ultravioleta	121
3. Corantes naturais e sua aplicação em papéis absorventes	122
4. Caracterização do efluente gerado	122
4.1. Demanda química de oxigênio (DQO)	123
4.2. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO ₅)	123
4.3. Sólidos suspensos	123
4.4. Concentração de extrato corante no efluente	124
RESULTADOS E DISCUSSÃO	125
1. Características físico-mecânicas e óptica dos papéis alcalinos	125
1.1. Cobb ₆₀	125
1.2. Coeficiente de dispersão de luz e opacidade	126
1.3. Resistência ao rasgo	127
1.4. Resistência à tração e ao arrebentamento.....	127
2. Saturação da cor (C*) dos papéis em exposição e em ausência de luz ..	130
3. Corantes naturais e sua aplicação em papéis absorventes	135
4. Análise dos efluentes gerados	136

CONCLUSÕES	140
RESUMO E CONCLUSÕES.....	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	144
APÊNDICES.....	153

RESUMO

FRINHANI, Eduarda de Magalhães Dias, D.S., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2003. **Estudos de aplicação de corantes naturais (norbixina, curcumina e clorofilina cúprica) para produção de papéis.** Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Conselheiros: Cláudio Mudado Silva e Jorge Luiz Colodette.

Este estudo teve o objetivo de avaliar o potencial dos extratos de corantes naturais norbixina, curcumina e clorofilina cúprica para coloração de papéis. O trabalho é apresentado em três capítulos. O Capítulo I abrange a determinação das interações físico-químicas entre os corantes e a polpa celulósica, baseando-se nos princípios e determinação dos parâmetros termodinâmicos: energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS). Estes parâmetros foram obtidos a partir do cálculo da constante de equilíbrio (K) em diferentes temperaturas (5, 10, 15, 25 35 e 45°C), utilizando-se os princípios de resolução gráfica do diagrama de van't Hoff. A influência dos grupos funcionais hidroxílicos e carboxílicos da polpa na retenção dos corantes foi determinada, protegendo-se quimicamente esses grupos através da aplicação de técnicas de acetilação e metilação, respectivamente. Em seguida, obtiveram-se os espectros de reflectância dos papéis coloridos, que foram separados por meio da técnica quimiométrica da análise das componentes principais (PCA). Valores de entalpia positivos mostraram que o processo de interação corante-fibra é endotérmico e regido por forças entrópicas e a coloração não ocorre por meio de ligações covalentes, mas predominantemente por meio de adsorção física (ligações de hidrogênio, força de van der Waals e atração eletrostática) e penetração das moléculas corantes dentro dos capilares e reentrâncias das fibras. De acordo com a análise das componentes principais, os grupos hidroxílicos e carboxílicos não tiveram influência na retenção dos extratos corantes de norbixina e curcumina nas polpas refinadas e não refinadas. Os grupos hidroxilas participam, efetivamente, da retenção do

sistema clorofilina cúprica-sulfato de alumínio pela polpa refinada. No Capítulo II, consta a determinação, em laboratório, das melhores condições de preparo da massa e formação do papel. Avaliaram-se as consistências de preparo da massa (0,2; 0,4; 1,0 e 1,5%), consistências de formação do papel (0,02; 0,03; 0,045 e 0,06%), dosagens do extrato corante (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5%), pH de preparo da massa (4, 6, 7 e 8), níveis de refino (polpa não refinada e refinada a 24, 30 e 38°SR) e a atuação de compostos de alumínio (sulfato de alumínio, aluminato de sódio e policloreto de alumínio), nas dosagens de 0,5 e 1,0% como agentes de retenção. Na formação de papéis submetidos à colagem alcalina, avaliou-se a interação dos corantes naturais com outros aditivos, comumente, utilizados no preparo da massa (amido catiônico, sulfato de alumínio, agente de colagem alcalina - AKD e carbonato de cálcio precipitado - PCC). Os resultados obtidos indicaram que maiores consistências de preparo de massa e formação da folha, bem como maiores níveis de refino, favorecem a retenção dos três corantes naturais, avaliada pelo aumento na saturação da cor (C^*). A norbixina e a curcumina apresentaram maior saturação da cor, em pH ácido. A clorofilina cúprica apresentou maior saturação da cor em pH 6,0, decaindo em valores imediatamente inferiores e superiores. Em geral, todos os compostos de alumínio e o amido catiônico auxiliaram na retenção dos corantes naturais. A adição da carga mineral PCC reduziu a saturação da cor dos três corantes, devido à tendência das cargas em mascarar a cor dos papéis. No Capítulo III são apresentadas as propriedades físico-mecânicas, estruturais, óticas e a estabilidade da cor na ausência ou exposição à luz fluorescente e ultravioleta dos papéis colados, formados conforme procedimento apresentado no Capítulo II. Caracterizou-se, também, o efluente gerado na formação destes papéis, quanto à demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos suspensos. A adição dos corantes naturais não prejudicou os valores de $Cobb_{60}$ e aumentou a opacidade, sem alterar as propriedades físico-mecânicas dos papéis. As propriedades capilaridade Klemm e maciez estrutural, importantes para papéis absorventes, não foram alteradas com a adição dos corantes naturais à polpa celulósica. Os papéis coloridos com os corantes naturais apresentaram

uma boa estabilidade ao abrigo da luz no período avaliado (60 dias). Entretanto, uma grande limitação dos papéis coloridos com corantes naturais foi sua baixa estabilidade à luz fluorescente e à radiação ultravioleta. Dentre os corantes testados, a curcumina apresentou o melhor poder tintorial, aliada a maior retenção nas fibras celulósicas. Para a norbixina, aproximadamente 40% do corante adicionado, durante o preparo da massa, foi retido pelas fibras. Ao contrário, a clorofilina cúprica apresentou a menor retenção (cerca de 3%), quando não se utilizou o sulfato de alumínio. Os corantes naturais apresentam potencial para formação de papéis alcalinos e absorventes, não sofrendo interferências significativas dos aditivos comumente adicionados à massa e não alterando as propriedades físico-mecânicas dos papéis.

ABSTRACT

FRINHANI, Eduarda de Magalhães Dias, D.S., Universidade Federal de Viçosa July 2003. **Application of natural colorants (norbixin, curcumin and copper chlorophyllin) in papermaking.** Adviser: Rubens Chaves de Oliveira. Committee members: Cláudio Mudado Silva and Jorge Luiz Colodette.

This study was carried out to evaluate the potential of the natural colorant extracts from norbixin, curcumin and copper chlorophyll for paper dyeing. This work is presented into three chapters. Chapter I is concerned to the determination of the physiochemical interactions among the colorants and cellulosic pulp, based on the principles and determination of the thermodynamic parameters: Gibbs free energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS). These parameters were obtained from the calculation of the equilibrium constant (K) at different temperatures (5, 10, 15, 25, 35 and 45°C), by applying the principles of the graphic resolution of vant' Hoff diagram. The influence from the hydroxyl and carboxyl functional groups of the pulp upon the retention of the natural colorants were determined by chemically protecting these groups through application of the acetylation techniques. Then, the reflectance spectra of the colored papers that were separated through the chemometric technique of the principal component analysis (PCA) were obtained. The positive values of the adsorption enthalpy showed the adsorption process of the colorants to be an endothermic one and it is controlled by entropic forces and the dyeing predominantly occurs by physical adsorption (hydrogen linkage, van der Waals force, and electrostatic attraction) and penetration of the dyeing molecules into the capillaries and fiber reentrances. According to the principal component analysis, the hydroxyl and carboxyl groups had no influence on the retention of the coloring extracts from norbixin and curcumin in both refined and no-refined pulps. The hydroxyl groups really participate into retention of the system copper chlorophyllin-aluminum sulfate system by the refined pulp. Chapter II refers to determination of the best

conditions for mass preparation and papermaking under laboratory conditions. The following evaluations were performed: the consistences of mass preparation (0.02; 0.03; 0.045 and 0.06%) and papermaking (0.1; 0.2; 0.3; 0.4 and 0.5%); dosages of the coloring extract (0.1; 0.2; 0.3; 0.4 and 0.5%); pH of the mass preparation (4, 6, 7 and 8); refining levels (no- refined pulp and that refined at 24, 30 and 38°SR); and the performance of aluminum compounds (aluminum sulfate, sodium aluminate and aluminum polychloride) at the doses of 0.5 and 1.0% as retention agents. Upon constitution of the papers submitted to alkaline sizing, the interaction of the natural colorants with other ordinary additives used in mass preparation (cationic starch, aluminum sulfate, alkaline sizing agents - AKD and the precipitated calcium carbonate - PCC). The results obtained in laboratory pointed out that higher consistence in mass preparation and papermaking, as well as higher levels of refining rather favor the retention of these three natural colorants, as evaluated by the increased saturation of the color (C *). Both norbixin and curcumin showed higher color saturation under acid pH. The copper chlorophyllin exhibited a higher color saturation at pH 6.0, declining to values immediately inferior and superior. Generally, all aluminum compounds and the cationic starch contributed to the retention of the natural colorants. The addition of the PCC mineral fillers reduced the color saturation of the three colorants due to the tendency of the fillers to masking the colors of the papers. Chapter III presents the physical-mechanical, structural and optical properties as well as the stability of the color in either the absence or exposure to fluorescent and ultraviolet lights of the sized papers previously formed. The effluent generated through formation of these papers was also characterized for biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD) and suspended solids. The addition of the natural colorants did not impair the values of Cobb₆₀, and increased the opacity without changing the physical-mechanical properties of the papers. The Klemm capillarity and structural smoothness, which are important properties for tissue papers, suffered no change with the addition of the natural colorants to the cellulosic pulp. The papers colored with the natural colorants showed a good stability under sunshade over the evaluated period (60

days). However, a great restraint of the papers dyed with natural colorants is their low stability to either the fluorescent light and ultraviolet radiation. Among the tested colorants, curcumin showed the best coloring power as well as a better retention in the cellulosic fibers. For norbixin, approximately 40% of the colorant added during mass preparation was retained by fibers. On the contrary, the copper chlorophyllin presented the lowest retention (around 3%), when the aluminum sulfate was not used. The natural colorants show to have potential for constitution of alkaline and tissue papers, since they suffer no significant interference of the additives commonly added to the mass besides causing no changes in the physical-mechanical properties of the papers.

INTRODUÇÃO

A cor do papel representa o primeiro contato do consumidor com o produto final, sendo, fator este determinante da aceitação deste produto pelo mercado. Os papéis coloridos são usados em publicidade, embalagens, identificação, correspondência comercial e outros. Geralmente, procura-se dar esmerada apresentação estética a estes papéis, pois, além de constituírem formas de comunicação efetivas, representam o prestígio da empresa enfatizando seu conceito junto ao consumidor.

A indústria papelreira adota, na maioria das vezes, corantes artificiais para coloração de papéis, devido à sua maior estabilidade, pureza, disponibilidade, poder tintorial e menor custo. O uso indiscriminado desses corantes, associado à sua toxicidade, tem sido questionado por certos segmentos da população, preocupados com uma melhor qualidade de vida, o que levou vários corantes sintéticos a serem proibidos em muitos países da Europa.

Os corantes naturais de origem vegetal têm um grande potencial como substitutos dos corantes artificiais, em alimentos, cosméticos e tecidos. A indústria papelreira não incentivou o uso de corantes naturais, após a ascensão do corante sintético por motivos tecnológicos e econômicos. Nos últimos anos, porém, ocorreram grandes melhorias nas técnicas de extração e processamento dos corantes naturais, tornando-os mais competitivos. Corantes naturais poderão ser utilizados em papéis absorventes (guardanapo, papel toalha, lenços, papel higiênico), embalagens para alimentos e medicamentos, papéis especiais para impressão e escrita, além da aplicação em papéis artesanais, o que já é uma realidade. Assim a parcela do mercado que opta pela compra de produtos naturais, oriundos de fontes renováveis, que agridam menos a natureza, pode ser atendida, mesmo pagando mais caro por isso.

O uso de corantes naturais pela indústria papelreira requer o estudo das interações físico-químicas, que ocorrem entre as moléculas corantes e a fibra

celulósica, das interações dos corantes com os outros aditivos, de seu comportamento no processo de fabricação do papel, de sua influência nas propriedades do produto final e das características do efluente gerado. Os corantes naturais para coloração de papéis devem possuir estrutura química e grupos funcionais, que favoreçam sua ligação com o substrato e apresentem solubilidade e estabilidade compatíveis com o meio de preparo da massa.

Neste trabalho, foram estudados os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica. A norbixina constitui a fração hidrossolúvel extraída das sementes de urucum, com tonalidade alaranjada. Os corantes de urucum representam mais de 80% do mercado de corantes naturais. A curcumina é o principal cromóforo da *Curcuma longa* L, confere coloração amarelo-ouro aos substratos por ela coloridos. É o segundo corante natural mais comercializado. A clorofilina cúprica é obtida, a partir de extratos de clorofila extraídos de vegetais secos ou *in natura*, pela substituição do magnésio por um átomo de cobre, com o intuito de obter produtos mais estáveis. Confere coloração verde ao substrato.

O aumento na diversificação das aplicações de papéis e seus produtos vem requerendo constante conhecimento sobre suas propriedades, em vários aspectos, desde a fabricação até sua utilização no mercado. Portanto, este estudo foi realizado em razão da tendência mundial de utilização de produtos naturais, objetivando a geração de informações técnico-científicas, que poderão contribuir para o desempenho da indústria nacional, ampliar e sustentar sua participação, com qualidade exigida, inclusive pelo mercado exterior.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Histórico e potencialidade dos corantes naturais

A arte de colorir acompanha o homem desde a mais remota antiguidade. De acordo com dados arqueológicos, desde 40.000 até 10.000 a.C. eram encontradas peças de vestuários e utensílios coloridos (WEINTZ, 1993). Em 5.000 a.C., os corantes já eram utilizados para colorir cosméticos, enquanto substâncias naturais como cúrcuma, páprica e açafrão são usadas desde 1.500 a.C. na coloração de alimentos. (Borzelleca e Hallagan 1992, citado por MASCARENHAS, 1998).

Até o século XIX, o número de corantes e pigmentos conhecidos era muito reduzido. Eram extraídos de plantas, animais e alguns minerais e continham elevado custo (FARINA, 1975).

Em 1856, o químico inglês William Henry Perkin (1838 – 1907) patenteou o processo de síntese da malva (também chamado de malveína), baseado na oxidação da anilina com dicromato de potássio. Em 1857, este químico implementou, na Inglaterra, uma indústria dedicada à fabricação do produto. O fato de a anilina (amino – benzeno) ter sido a matéria-prima do primeiro corante sintético fez com que a palavra anilina passasse a designar, na linguagem popular, qualquer corante.

A malva de Perkin teve um grande sucesso comercial. Com isso, disparou a procura por outros corantes sintéticos. A fundação das grandes empresas químicas alemãs ocorreu nessa época: em 1863 a Bayer, a Hoechst e AGFA e, em 1865 a BASF (WEINTZ, 1993).

Os corantes sintéticos tornaram-se largamente preferidos pelas indústrias, pois, geralmente, possuem maior estabilidade à luz, temperatura, pH e agentes redox, além de maior poder tintorial e menor custo que os corantes naturais. A toxicidade de vários corantes artificiais utilizados, por um grande período, pela

indústria de alimentos foi generalizada a todos os corantes artificiais, fazendo desses pigmentos uma espécie de aditivo indesejável ao consumidor (GENNARO, et al., 1994; CARVALHO, 1992).

Em 1987, dos treze corantes sintéticos até então permitidos para uso em alimentos, remédios e cosméticos, apenas oito sobreviveram. Cinco foram proscritos, por portaria específica da Dinal – Divisão Nacional de Vigilância Sanitária dos Alimentos, seguindo uma tendência mundial (ARÁUJO, 1998; DAMASCENO, 1988).

Apesar das vantagens de custos e outras, discutidas anteriormente, os corantes artificiais são derrotados no principal aspecto de avaliação, que é o aspecto mercadológico. A nova era, conhecida como “Verde” ou “Ecológica”, traça um novo perfil de consumidor, para o qual a qualidade de vida é mais que uma prioridade, é uma necessidade (MASCARENHAS, 1998; CARVALHO, 1992).

Com a necessidade de substituir vários corantes artificiais, algumas indústrias recorreram a uma série de corantes orgânicos naturais, que vão desde partes comestíveis e sucos de vegetais, animais e insetos até substâncias naturais extraídas e purificadas e substâncias sintéticas idênticas aos corantes naturais.

Uma pesquisa, realizada por MASCARENHAS et al. (1999), apontou que existem 35 indústrias produtoras de corantes no Brasil. Foi constatado que, do total das 22 indústrias pesquisadas, 54,17% são produtoras de corantes naturais e 12,50% produtoras de corantes sintéticos.

Segundo SATO et al. (1992) e DAMASCENO (1988), a tecnologia disponível nas empresas de corantes naturais brasileiras nem sempre é competitiva, em qualidade e preços, com a tecnologia existente na Europa, Japão e EUA. O desenvolvimento de tecnologia nacional, que barateasse os custos de extração de corantes naturais e elevasse os padrões de qualidade, constitui um fator fundamental para que o Brasil tenha condições de ampliar seu mercado. Para o País, não é interessante ser fornecedor de matéria-prima, mas exportar produtos corantes com maior valor agregado.

Os avanços tecnológicos necessários para uma efetiva implantação dos corantes naturais estão relacionados com a matéria-prima, aos processos de produção e formulação dos corantes e sobre a sua composição e características. Procuram-se variedades mais produtivas e resistentes a pragas, com maior conteúdo de pigmentos. Atualmente, o mercado tem exigido um teor mínimo de 2,5% de bixina, na semente de urucum. A biotecnologia pode permitir uma eficiente produção de plantas corantes em massa. Cultura de tecidos e células de plantas, fermentação microbiológica e tecnologia de manipulação genética têm sido investigadas quanto à produção de pigmentos (WISSGOTT & BORTILIK, 1996).

Novas tecnologias têm sido estudadas, procurando conseguir, já no processo extrativo, corantes com elevadas concentrações de pigmentos. Entre essas técnicas, destaca-se a extração com fluídos supercríticos, que tem como vantagens: menor efeito de degradação térmica, alta qualidade dos produtos recuperados, baixo requerimento de energia na recuperação do solvente e alta seletividade no processo de separação (CARVALHO, 1999; CHAO et al., 1991).

POPOOLA (2000a), professor da Federal University of Technology, em Akure, Nigéria, alega que, exceto para aplicações especiais, o uso de corantes naturais foi extinto em muitos países. Entretanto, esta situação não é a mesma nas nações subdesenvolvidas, onde o custo de importação de corantes é proibitivo e a síntese a partir de petroquímicos está em baixa. Conseqüentemente, em muitos países uma quantidade inumerável de corantes e pigmentos naturais está em uso nas indústrias domésticas.

A preferência por corantes naturais é mundial, conforme indicado pelo número de patentes registradas entre 1979 e 1984: 356 para corantes naturais e 71 para os corantes sintéticos. As patentes foram registradas por 14 países incluindo Japão, USA, França, Reino Unido e URSS (FRANCIS, 1992).

A indústria alimentícia foi a pioneira na retomada da utilização dos corantes naturais e, atualmente, é sua principal consumidora. A indústria têxtil tem apresentado grande interesse pela coloração de fibras naturais e sintéticas com corantes naturais de origem vegetal, devido à qualidade obtida com os

corantes naturais, bem como a compatibilidade ambiental destes (GUPTA et al., 2001; LEE et al., 2001; POPOOLA, 2000a,b; BELTRAME et al., 1998; TSATSARONI & LIAKOPULOU-KYRIAKIDES, 1995; KISSA et al. 1991).

2. Coloração de papéis

2.1. Processos de coloração

Os processos mais comuns para coloração de papéis são: coloração na massa, coloração por imersão e aplicação superficial, que engloba a coloração na Size-press e em revestidores de tinta Couché. A coloração na massa usando sistema contínuo e a Size-press estão tornando-se cada vez mais importantes, por razões econômicas e ecológicas.

Na coloração na massa, a solução de corante é dosada com massa em suspensão, preferencialmente, em um ponto onde se tenha uma boa homogeneização (por exemplo, antes de uma bomba ou no refinador). Teoricamente, o corante pode ser adicionado em qualquer ponto onde a circulação da massa seja constante, como, por exemplo, no tanque de mistura ou na caixa de entrada. A fim de manter a máquina limpa, o ponto de adição deve estar o mais próximo possível da caixa de entrada, porém com tempo suficiente para a adsorção pelas fibras.

Quando se utiliza a coloração na massa com adição contínua, garante-se a uniformidade da cor durante a produção, evitando diferenças em tonalidades, decorrentes das variações de consistência de massa ou tempo de contato entre o corante e as fibras. Também se atinge rapidamente a tonalidade (5 a 10 minutos), diminuindo a quantidade de aparas e tempo não-produtivo da máquina, permitindo, também, a implementação do controle de cor automatizado. Com uma menor manipulação manual dos corantes, melhora-se a higiene industrial e tem-se um meio ambiente mais limpo (Clariant, 2002).

Para a aplicação do corante, após a formação do papel, existem duas opções: adicioná-lo à suspensão de amido, que é aplicado na prensa de colagem, ou colocá-lo nas caixas de líquidos das calandras e daí transferi-lo à superfície da

folha, quando esta passa entre os rolos. Este método é usado, principalmente, para coloração de papelões e papéis pesados (PIRES, et al, 1988; ETLIS, 1973; CASEY, 1961).

A coloração superficial não proporciona o mesmo grau de equalização da cor como a coloração na massa. No entanto, este problema pode ser superado, através de uma combinação de coloração na massa e coloração superficial. A solidez da coloração a úmido na Size-press tende a ser mais baixa do que a da coloração na massa, entretanto, obtém-se uma economia considerável de corantes, especialmente em papéis de alta gramatura e cartões. Além disso, não há perdas de corantes na água de reciclagem (Clariant, 2002).

2.2. Substâncias corantes

A estrutura química de substâncias corantes orgânicas é, geralmente, um sistema de ligações duplas conjugadas, que é diretamente responsável pela cor, e grupos substituintes que afetam a tonalidade, a intensidade da cor, bem como a solubilidade do corante (CASEY, 1961).

As ligações insaturadas, que participam das duplas conjugadas, possuem, além da ligação sigma (σ), uma ou duas ligações pi (π), onde os elétrons têm um grau de liberdade espectral maior que nas ligações σ , podendo ser levados, mais facilmente, para um nível de maior energia pela ação de luz incidente. O corante absorve certa parte do espectro (por exemplo, raios violetas e azuis) e a cor complementar é refletida, produzindo uma sensação de cor aos olhos (se os raios absorvidos forem violeta ou azuis, a cor será amarela). A porção do espectro, que é absorvida, depende do comprimento do sistema de ligações conjugadas e da liberdade dos elétrons (HOLMBERG, 1999).

Os grupos de átomos, que promovem o movimento dos elétrons ou aumentam a oscilação do sistema, são chamados cromóforos, isto é, carregadores de cores; alguns deles estão representados na Figura 1 (PONTE et al., 1999; Sandoz SA., 1992; SHREVE, 1980; KRÜSEMANN, 1971).

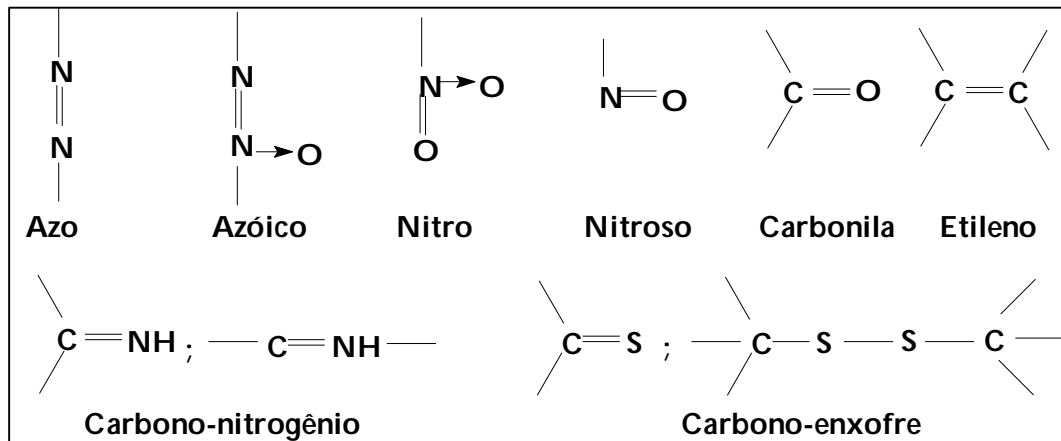


Figura 1 – Principais grupos cromóforos presentes nas moléculas corantes.

Nem sempre as moléculas corantes possuem as afinidades químicas necessárias para aderirem às fibras. São necessários grupos auxiliares, auxócromos, que são, em geral, formadores de sal, escurecem as cores e promovem a deposição dos corantes nas fibras, tais como $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ e $-\text{COOH}$ (SHREVE, 1980; KRÜSEMANN, 1971).

Vários corantes naturais são fixados nas fibras, com a ajuda de mordentes. Mordentes são, usualmente, sais de elementos inorgânicos, tais como cromo, ferro, cobre e alumínio, ou orgânicos como o tanino, que têm a capacidade de formar complexos com a matéria corante, abrindo a estrutura da fibra e permitindo a difusão do corante dentro dela (LEE et al, 2001; POPOOLA, 2000b; TSATSARONI & LIAKOPULOU-KYRIAKIDES, 1995).

A estabilidade do núcleo colorido determina a estabilidade do corante à luz, ao calor, aos agentes oxidantes ou redutores. As radiações ultravioleta e gama induzem a geração de radicais livres nos compostos orgânicos, predominantemente nas ligações π , um ponto fraco na estrutura da molécula. Após a excitação da molécula, por qualquer fonte de energia (luz, calor, etc.), as ligações π absorvem essa energia que, ao atingir um determinado valor, rompem a ligação. Com o rompimento, formam-se compostos de degradação, que podem ou não ser coloridos. Assim, há um desbotamento da cor ou até seu completo desaparecimento. Estas ligações aparecem, em grande número, nos carotenos e

clorofilas com 11 e 13 ligações duplas, respectivamente (PONTE et al., 1999; RAMIREZ-NIÑO et al., 1998)

De acordo com SOUZA (1998) e SHREVE (1980), os corantes para papel devem ter afinidade pelas fibras de celulose, de forma que a cor seja resistente a tratamentos úmidos (solidez ao sangramento), apresentem solidez à luz, ácidos e álcalis, agentes oxidantes e redutores (não mudem a cor ou desbotem), e sejam solúveis no meio de aplicação (água).

A British Society of Dyes and Colorists juntamente com a American Association of Textile Chemists and Colorists publicam o Colour Index (C.I), em que cada corante é identificado por meio de números, contendo cinco algarismos de acordo com a sua aplicação (HOLMBERG, 1999; ARAÚJO, 1998). Na Europa, os corantes naturais são licenciados pelo Council of the European Union e são denominados pela letra E, seguida de um número com três algarismos (WISSGOTT & BORTILIK, 1996).

2.2.1. Corantes orgânicos sintéticos

O grupo de corantes orgânicos sintéticos, também conhecido como corante de anilina ou de alcatrão, atualmente é maior e o mais importante para a coloração de papéis. A grande maioria dos corantes orgânicos sintéticos é obtida em quantidades industriais, mediante processos de síntese orgânica, a partir de produtos como o benzeno, naftaleno, antraceno, tolueno, parafinas e xileno, derivados do petróleo e compostos inorgânicos como ácidos, álcalis, sais e outros: cloro, bromo, iodo, hidrogênio, etanol, metanol, acetileno, halogenetos alcalinos, ferro, enxofre (SHREVE, 1980). As substâncias corantes mais utilizadas na coloração de papéis são: corantes ácidos, básicos, diretos e pigmentos (HOLMBERG, 1999; SOUZA, 1998; SCOTT, 1996; PIRES, et al., 1988; SHREVE, 1980).

2.2.1.1. Corantes ácidos

Os corantes ácidos são obtidos com a introdução de grupos auxocrômicos ácidos, tais como hidroxila ($-\text{OH}$), nitro ($-\text{NO}_2$), sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) e carboxila ($-\text{COOH}$) na molécula; geralmente, estão na forma de sais de sódio, potássio ou amônio. A estrutura química fundamental pode ser de um complexo azo, do triarilmetano ou da antraquinona. Os corantes ácidos possuem um grande número de grupos solubilizantes, que impedem uma boa ligação entre a molécula corante e a superfície da fibra.

São compostos levemente aniônicos e por esta razão possuem pouca afinidade pela polpa branqueada e polpa contendo lignina. Para boa retenção da cor no papel, é necessário o uso do sulfato de alumínio ou outro agente de retenção catiônico. Corantes ácidos fornecem ao papel cores brilhantes, porém com baixa estabilidade à luz (HOLMBERG, 1999; SCOTT, 1996; Sandoz SA., 1992; SHREVE, 1980; CASEY, 1961).

2.2.1.2. Corantes básicos

Os corantes básicos são, em sua maioria, derivados amino (NH_2), freqüentemente da classe do triarilmetano ou xanteno, sendo aplicados, sobretudo, ao papel. Estes produtos são encontrados no comércio em forma de cloretos, sulfatos ou oxalatos.

Os corantes básicos são catiônicos e formam precipitado insolúvel com certas substâncias aniônicas. Na coloração de papéis com corantes básicos, ocorre a combinação química entre os grupos básicos do corante com os grupos ácidos (carboxila, ácido sulfônico ou hidroxila fenólica) dos constituintes da fibra, especialmente polpas não branqueadas e de alto rendimento. Na reação de coloração, o radical orgânico colorido é retido, ficando o radical ácido em solução. A reação é reversível e, quando o equilíbrio é alcançado, nenhum outro corante é retido pela fibra. A coloração ocorre, rapidamente, e o corante liga-se quantitativamente às fibras sem necessidade de agentes fixadores. O sulfato de

alumínio, ou algum outro composto ácido, interfere na reação de coloração (HOLMBERG, 1999; SOUZA, 1998; SCOTT, 1996; SHREVE, 1980; CASEY, 1961).

As polpas celulósicas altamente branqueadas e, portanto, com baixos teores de não-celulósicos, não retêm facilmente os corantes básicos, sendo necessário o uso de fixadores. Estes corantes são geralmente puros, apresentam o maior poder tintorial, dentre os corantes sintéticos, além de boa solidez à água e vapor, geram águas residuais limpas. Sua estabilidade à luz, entretanto, é tão fraca que, na maioria das vezes, são usados somente em papéis de embalagem e papéis de média qualidade (HOLMBERG, 1999; SOUZA, 1998; KRÜSEMANN, 1971).

Os corantes básicos polimerizados, contendo várias cargas catiônicas na molécula, apresentam melhor propriedade de fixação, comparativamente ao corante básico convencional, sendo que alguns podem ser usados em polpa química branqueada (HOLMBERG, 1999).

2.2.1.3. Corantes diretos ou substantivos

Os corantes diretos, também chamados de corantes substantivos, são obtidos a partir de corantes, que possuem radicais aminas. No tratamento, formam grupos diazo e combinam com outras aminas aromáticas e fenóis para produzir moléculas lineares, longas, com configuração coplanar (achatadas). Para conferir solubilidade em meio aquoso, introduz-se o grupo sulfônico. Neste particular, os corantes diretos assemelham-se aos corantes ácidos, mas diferem destes em razão de apresentarem maior afinidade à celulose. Os corantes diretos apresentam ótima resistência à luz, boa estabilidade a tratamentos úmidos (solidez ao sangramento), grande poder tintorial e geram águas residuais claras; entretanto a cor é menos definida que a dos correspondentes tipos ácido e básico (HOLMBERG, 1999; SOUZA, 1998; PIRES, et al., 1988; SHREVE, 1980).

Os corantes diretos têm uma afinidade natural por fibras celulósicas, devido à sua baixa solubilidade. O uso de agentes de retenção, como compostos

de alumínio, não é necessário em muitos casos, mas pode ser vantajoso, especialmente quando os corantes aniônicos são usados. Estes corantes têm uma baixa afinidade por polpa química não branqueada e polpa mecânica (HOLMBERG, 1999; CROUSE et al.,1975).

Os corantes diretos também ligam-se às fibras celulósicas, através de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilícos da celulose e os grupos –OH e –NH₂ do corante. Em adição, força de Van der Waals tem uma função significativa na ligação das moléculas corantes na superfície das fibras (SCOTT, 1996).

De acordo com SOUZA (1998) e WILKE (1992), os corantes mais modernos são os corantes catiônicos diretos planares, moléculas grandes e os polímeros catiônicos não planares, moléculas muito grandes. Os corantes catiônicos diretos têm uma forte carga catiônica, que pode interagir diretamente com os sítios de carga negativa das fibras (SCOTT, 1996). Uma desvantagem dos corantes catiônicos diretos é que eles podem formar precipitados insolúveis com alguns ânions, que ocorrem normalmente no meio, tais como, carbonato, silicato e sulfato. Adicionalmente, os corantes catiônicos são mais caros que os aniônicos (HOLMBERG, 1999).

2.2.1.4. Pigmentos

Os pigmentos são sólidos finamente divididos, insolúveis em água, obtidos a partir de minerais ou a partir da síntese de compostos orgânicos ou inorgânicos. Não apresentam afinidade pelas fibras, sendo fixados sobre estes elementos através de ligações eletrostáticas, produzidas pela presença na massa de uma forte carga positiva, geralmente fornecida pelo sulfato de alumínio ou por um agente de retenção catiônico.

Os pigmentos foram os primeiros produtos usados para colorir o papel e, ainda hoje, apresentam algumas vantagens sobre os corantes, o das quais a mais importante é sua estabilidade mediante a ação da luz e altas temperaturas e de certos agentes destrutivos. Possuindo um poder tintorial mais fraco que os

corantes o seu emprego necessita de porcentagens mais elevadas, sendo também uma desvantagem o seu alto preço.

De um modo geral, os pigmentos coloridos não conferem coloração igual às duas faces do papel, ocorrendo maior concentração de pigmento no lado do feltro. Esta falta de uniformidade deve ser atribuída às fracas ligações, estabelecidas entre as partículas do pigmento e as fibras, fenômeno ainda mais acentuado em máquinas de papel de alta velocidade (HOLMBERG, 1999; KRÜSEMANN, 1971).

2.2.2. Corantes orgânicos naturais

O Code of Federal Regulations (CFR) classifica os materiais coloridos em duas classes: sujeitos à certificação e isentos de certificação, sendo os corantes naturais isentos de certificação. Os aditivos certificados são compostos de estrutura conhecida, que são produzidos por síntese química, conforme especificações de alta pureza estabelecidas pelo Food Drug Administration (FDA), Estados Unidos.

Os corantes isentos de certificação incluem: corantes naturais, obtidos por uso direto de pigmentos vegetais ou frutas; corantes naturais, obtidos por extração e concentração de derivados de plantas aprovadas (incluem-se neste grupo os extratos de urucum e cúrcuma); corantes naturais, obtidos por extração e concentração de corantes derivados de fonte animal; e corantes sintetizados com estrutura química idêntica aos corantes naturais encontrados na natureza. Os corantes isentos de certificação são, algumas vezes, referidos como “corantes naturais”, mas o FDA não reconhece a descrição “natural” para estes corantes (MEGGOS, 1994; LAURO, 1991; FREUND, 1985).

2.2.2.1. Extrato corante de norbixina

O urucum (*Bixa orellana* L.), uma planta nativa das florestas tropicais das Américas, é cultivada em diversas regiões do mundo, notadamente no Brasil, Peru e Quênia. Do pericarpo das sementes do urucum, podem ser obtidas

corantes com grande variação de tons, que vão desde o amarelo-alaranjado ao castanho-avermelhado (CARVALHO, 1999; VILARES et al., 1992).

Este corante destaca-se como o corante natural mais utilizado pelas indústrias de alimentos, em todo mundo, sendo usado, desde a antiguidade, como corante para alimentos, cosméticos e tecidos, representando mais de 80% do mercado de corantes naturais (STRINGHETA et al, 1999; BOBBIO & BOBBIO, 1992; ENGELHARDT et al., 1988). Também, é relatada a utilização do extrato de sementes de urucum como: condimento (colorau), protetor-solar, repelente de insetos e produto medicinal (FERREIRA et al., 1999; CARVALHO & HEIN, 1989). O corante extraído do urucum é resistente ao crescimento microbiológico (BARA & VANETTI, 1992; LAURO, 1991).

O Brasil apresenta-se como o principal produtor (40% da produção mundial) e exportador dos pigmentos extraídos do urucum, através da semente *in natura* e, cada vez mais, na forma de corantes semiprocessados, sendo os estados de São Paulo e Paraíba os principais produtores da semente (CARVALHO, 1999; SATO et al, 1993).

As formulações de urucum estão, geralmente, disponíveis como óleo ou soluções solúveis em água, suspensões, emulsões, produtos encapsulados e pó, obtido em spray-dried (SCOTTER et al., 1998).

O pigmento que está presente em maior concentração na semente de urucum é a 9'-cis-bixina, alcançando mais de 80% dos carotenóides totais e seu teor e tonalidade se alteram com a variedade da cultura, clima, solo, condições de extração e armazenamento, podendo ser encontradas sementes com menos de 1% de bixina até sementes com mais de 4% desse pigmento. A 9'-cis-bixina é o éster monoetílico de um ácido dicarboxílico denominado 9'-cis- norbixina, que estão apresentados na Figura 2 (CARVALHO,1999; PONTE et al., 1999; SCOTTER, 1995; SATO et al, 1993; CARVALHO & HEIN, 1989).

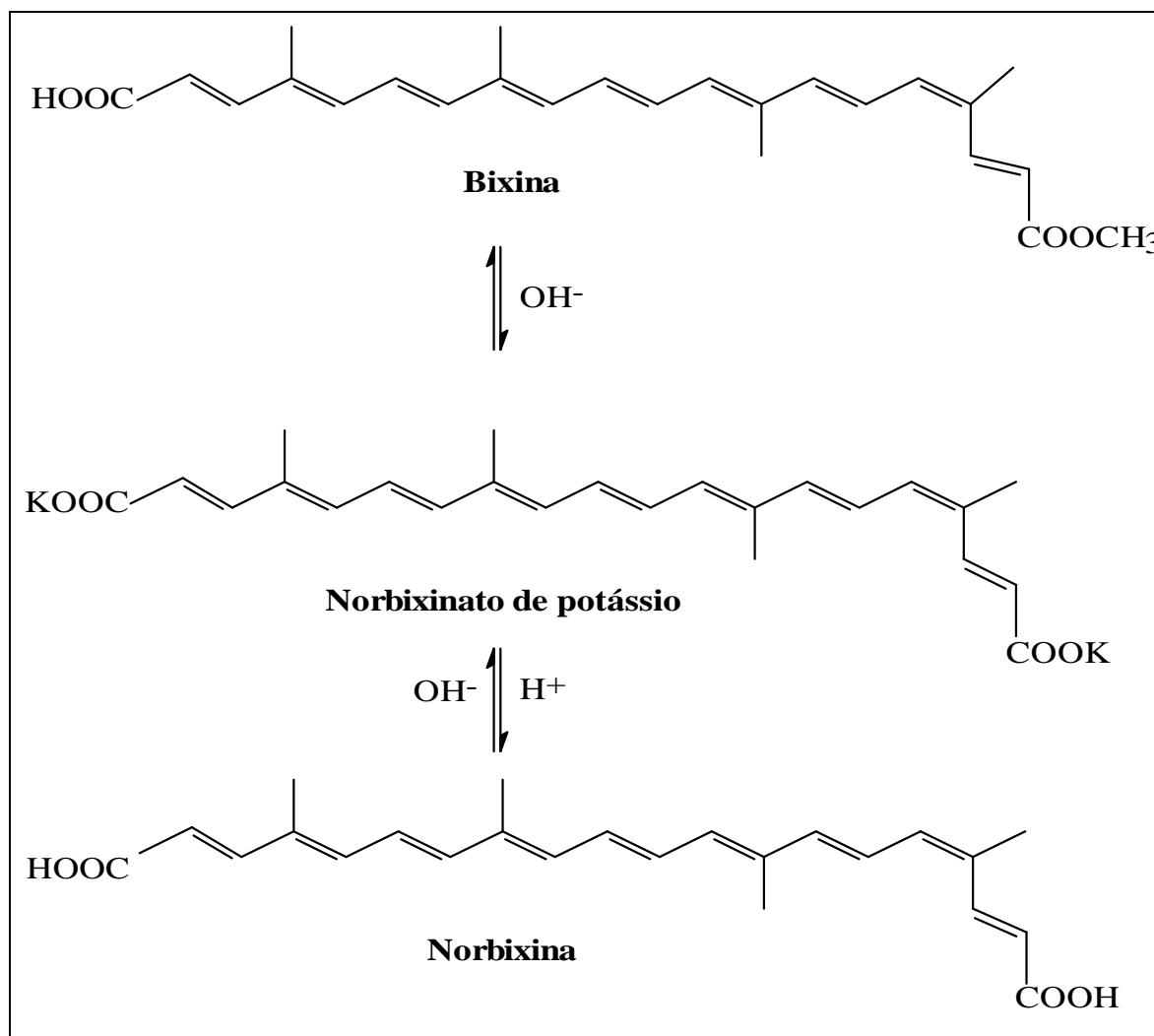


Figura 2 – Reações para obtenção dos corantes de urucum (PIMENTEL & STRINGHETA, 1999b).

O extrato de urucum é obtido, mecanicamente, por abrasão do pericarpo submerso em óleo vegetal aquecido a temperaturas entre 70 e 130°C, sob vácuo ou não. O aquecimento utilizado na extração isomeriza a cis-bixina em trans-bixina, mais solúvel em óleo e obtém-se um produto com 0,2 a 0,5% de pigmento, compreendendo uma mistura de trans-bixina e 9'-cis-bixina em proporções variáveis, dependendo da temperatura e duração do processo de extração (LANCASTER & LAWRENCE, 1996; ARAÚJO, 1995; SCOTTER, 1995).

De forma alternativa, o pigmento pode ser extraído com solventes adequados, como acetona e metanol, sendo que, após sua remoção, a forma em

pó é preparada e posteriormente, ressuspensa em óleo, em concentrações variando de 3,5 a 5,2% de bixina (SCOTTER et al., 1998; ARAÚJO, 1995).

A forma solúvel em água é obtida pela abrasão do pericarpo em solução alcalina a 70°C (saponificação), sendo o produto resultante o sal de norbixina (cis e trans) de coloração alaranjada, produto de hidrólise da bixina, cuja reação é apresentada na Figura 2 (PIMENTEL & STRINGHETA, 1999b; ARAÚJO, 1995). O extrato de urucum hidrossolúvel apresenta de 1,25 a 4,2% de norbixina e quando diluídos em água, apresentam absorvância máxima a 453 e 483nm (FERREIRA et al., 1999; FREUND, 1985).

O Council of the European Union dá, ao extrato de urucum, bixina e norbixina, a denominação EEC E160b. O registro da norbixina no Colour Index é C.I. (1975) 75120 (WISSGOTT & BORTILIK, 1996, TAKAHASHI, 1987).

Produtos de degradação e isomerização dos corantes do urucum são formados no processo de extração, quando se utilizam altas temperaturas. Os principais produtos de degradação do urucum são conhecidos como isômeros amarelos e produtos da hidrólise do éster trans-monoetil do ácido 4,8-dimetiltetradecahexaenedioico (C17). Os compostos de degradação apresentam diferentes tonalidades e solubilidades, são carotenóides de menores pesos moleculares, mais estáveis à luz. Constituem 40% dos produtos de urucum solúveis em óleo, possuindo importância comercial. Controlando o grau de degradação, o balanço das cores amarelo, laranja e vermelho pode ser controlado na formulação (CARVALHO, 1999; SCOTTER, 1995; SCOTTER et al., 1998; CARVALHO & HEIN, 1989).

De acordo com LAURO (1991), a obtenção de um corante igualmente solúvel em óleo e água requer o ajuste do conteúdo de bixina e norbixina. A solubilidade dos carotenóides varia com a presença e número de grupos oxigenados como hidroxilas, carboxilas e, neste caso, a solubilidade em solventes apolares é diminuída (BOBBIO & BOBBIO, 1992).

A estrutura molecular da bixina e da norbixina, formada por uma série de duplas ligações conjugadas, as tornam altamente reativas e instáveis a fatores como luz, temperatura e dióxido de enxofre (SCOTTER et al., 1998). Lourenço

Neto (1991), citado por PIMENTEL & STRINGHETA (1999a), afirma que o principal problema, verificado durante a estocagem de extratos de urucum, é a oxidação do corante.

A bixina é sensível ao pH, mudando de amarelo-alaranjado para rosa claro em pH ácido. No entanto, o pH não tem efeito na estabilidade da cor. A estabilidade térmica é boa, abaixo de 100°C, mas diminui acima de 125°C. A estabilidade à luz pode ser problemática, como ocorre com os carotenóides em geral. Na ausência de luz, a bixina é muito estável (LAURO, 1991; ENGELHARDT et al., 1988).

A norbixina apresenta estabilidade à luz, calor e variação de pH, superior à bixina (PONTE et al., 1999). Reage com proteínas, alterando ligeiramente sua coloração para vermelho-apessegado. A ligação com proteínas é importante na coloração de produtos, pois, evita a migração da cor para o meio. A norbixina precipita, em presença de íons cálcio (LAURO, 1991).

A norbixina apresenta a característica de permanecer solúvel em água, somente, quando um pH alcalino é mantido. Quando é adicionado em um meio ácido ou neutro, o pigmento é rapidamente dispersado e insolubilizado devido à redução do pH, sendo absorvido por proteínas e, ou amido presentes no meio. Assim, evita-se a lixiviação do corante e obtém-se um produto, uniformemente, colorido (FREUND, 1985).

PIMENTEL & STRINGHETA (1999a) avaliaram a estabilidade de extratos de norbixinato de potássio à luz fluorescente de 40w, correspondente à luz do dia, e ao escuro, medindo a absorbância a 453nm. No tempo de exposição de 240h, os valores de absorbância reduziram 72% e 85% sob luz fluorescente, em ambiente de nitrogênio e oxigênio, respectivamente. Ao abrigo da luz, os extratos sofreram redução de 56% e 63%, em ambiente com nitrogênio e oxigênio, respectivamente, após um período de 34 dias. ENGELHARDT et al. (1988) e NAJAR et al. (1988) defendem a adição de antioxidantes e baixos níveis de oxigênio, para aumentar a resistência da cor sob forte iluminação.

De acordo com MERCADANTE (1999), uma série de cuidados devem ser tomados durante a extração, purificação, conservação e manuseio dos

carotenóides, como: usar uma atmosfera inerte, trocando-se o ar por vácuo, ou gás inerte (nitrogênio ou argônio), evitar altas temperaturas e estocarem a baixas temperaturas e ao abrigo da luz. Todas as operações devem ser feitas sob luz difusa, os equipamentos e vidrarias devem ser cobertos por tecido preto ou papel alumínio e as operações devem ser realizadas no menor tempo possível.

2.2.2.2. Extrato corante de curcumina

A cúrcuma, também conhecida como turmeric e açafrão-da-índia, é cientificamente denominada *Curcuma longa* L. e pertence à família do gengibre, a Zingiberácea. É uma planta nativa do sudeste da Ásia, sul da Índia e das Ilhas Caribenhas, do Leste Andino e da América do Sul (HISERODT et al., 1996; LAURO, 1995; MILÁN, 1992; FREUND, 1985).

É o principal ingrediente do pó de curry, sendo também utilizada como corante de alimentos, drogas e cosméticos (batons e xampus). Na Índia e China, médicos tradicionais usam cúrcuma há muito tempo, como remédio para hepatite e diversas outras doenças. Curcumina é conhecida por suas propriedades, como antioxidante, antiinflamatória, antimicrobiana, antimutagênica, anticâncer, hipocolesterêmica e por estimular a secreção de bÍlis (JAYAPRAKASHA et al., 2002; HE et al., 1998; HISERODT et al., 1996; BARA & VANETTI, 1992; KHURANA & HO, 1988).

O extrato da *Curcuma longa* contém três diferentes diarilheptanoides: seu principal cromóforo, a curcumina (diferuloilmetano) representa 77% dos curcuminóides; os outros dois componentes são seus derivados desmetoxilados: a demetoxi-curcumina (p-hidroxicinamoil) e a bis-desmetoxi-curcumina (di-p-hidroxicinamoilmetano), que são apresentados na Figura 3. Os três componentes têm espectro de absorção máxima, na faixa de 420 a 425nm, o que justifica a prática usual de se expressar a cor total como curcumina (JAYAPRAKASHA et al., 2002; MÉNDÉZ & FARIA, 1999; HE et al., 1998; RUSIG & MARTINS, 1992; TAKAHASHI, 1987).

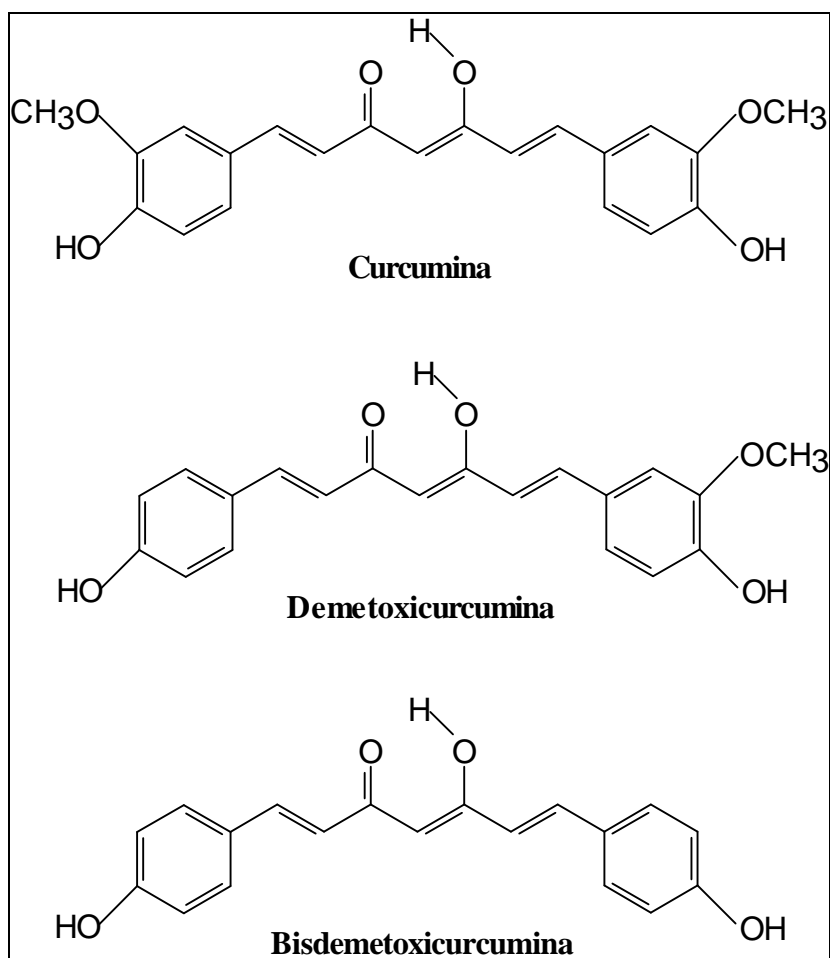


Figura 3 – Estruturas dos curcuminóides da *Curcuma longa* (HISERODT et al., 1996).

Estes curcuminóides existem em um tautomerismo ceto-enólico, com o equilíbrio favorecendo fortemente a forma enol, que fornece estabilidade à estrutura de ressonância, dando um pseudocaráter aromático. Isto capacita a curcumina a formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares e complexos com metais. Estudo da estrutura cristalina tem mostrado que o hidrogênio enol pode estar em qualquer dos dois oxigênios e mudar, livremente, entre os dois (HISERODT et al., 1996).

Os produtos, industrializados provenientes da cocção e secagem dos rizomas da *Curcuma longa*, são: cúrcuma em pó, oleorresina de cúrcuma e curcumina purificada.

A cúrcuma em pó é o rizoma da *Curcuma longa*, dessecado e pulverizado, tendo como princípio ativo principal a curcumina, com teores entre 1 e 5%. O pó é cristalino, amarelo-alaranjado, inodoro, insolúvel em água e éter e solúvel em etanol, ácido acético glacial, óleo e gorduras. Em razão de sua alta intensidade de cor, pequenas quantidades são suficientes para colorir o produto (ABREU et al., 1992; TAKAHASHI, 1987).

Os extratos de cúrcuma são obtidos pela extração com solventes, sendo mais comumente usados o álcool e a acetona. A curcumina também é solúvel em metanol, éter de petróleo e diclorometano, os quais são removidos, posteriormente, por destilação a vácuo. Esta oleoresina contém, normalmente, entre 30 e 50% de curcumina e consiste num produto viscoso, laranja-amarronzado. A oleoresina de boa qualidade é, praticamente, isenta de outros corantes, os quais estão presentes no extrato bruto. A oleoresina de açafrão pode ser utilizada em sistema aquoso, quando associada a emulsificantes, como propilenoglicol e, ou, polissorbato 80, contendo de 5 a 15% de curcumina. A forma solúvel em água confere coloração variando de amarelo-esverdeado a ouro-pardo. A tonalidade de cor obtida é dependente da concentração, mas é, também, afetada pelo nível de pureza (ARAÚJO, 1995; LAURO, 1995; MILÁN, 1992; TAKAHASHI, 1987).

Para obter a curcumina em pó, concentrada, o extrato é purificado por cristalização. O produto consiste, essencialmente, de no mínimo 90% de curcumina e seus dois derivados desmetoxilados em proporções variáveis. Podem estar presentes pequenas quantidades de óleos e resinas, naturalmente, presentes na cúrcuma (TAKAHASHI, 1987).

O Council of the European Union nomeia o extrato de curcumina como: EEC E100. O registro da curcumina no Colour Index é C.I. (1973) 75300 (WISSGOTT & BORTILIK, 1996, TAKAHASHI, 1987).

De acordo com ARAÚJO (1995), a principal limitação deste corante é sua baixa estabilidade à luz. A presença de ligações duplas conjugadas confere sensibilidade ao oxigênio, especialmente quando exposto à luz. A oleoresina

possui boa estabilidade térmica e não é afetada pelo pH, até que se atinja a alcalinidade, quando a cor muda para marrom-avermelhado.

Em estudos realizados por ABREU et al. (1992), para a oleoresina de cúrcuma, o efeito combinado da luz (lâmpada de 15W, com luminosidade de 1200 lux) e do ar foi similar ao efeito da luz e do nitrogênio. Após 30 dias, 46,94% de curcumina foram perdidos, em razão do efeito da luz, enquanto, na ausência da luz, houve uma perda de apenas de 3,60%, durante o mesmo período.

Os produtos de degradação encontrados, quando extratos de *Curcuma longa* L. foram submetidos à luz do dia por 12h, foram: vanilina, p-hidroxibenzaldeído, aldeído ferúlico, ácido p-hidrobencóico, ácido vanílico e ácido ferúlico (KHURANA e HO, 1988).

A ordem de estabilidade dos pigmentos em metanol à descoloração na presença de luz em nitrogênio ou oxigênio foi curcumina, demetoxicurcumina e bisdemetoxicurcumina (PRICE & BUESCHER, 1996).

De acordo com RUSIG & MARTINS (1992), não ocorreram perdas significativas no teor de curcumina, quando soluções de oleoresina de cúrcuma foram submetidas às temperaturas de 50, 75 e 100°C, por um período de 180 minutos. Na temperatura de 125°C, o efeito térmico tornou-se mais destrutivo, com perda de aproximadamente 15% dos teores iniciais da curcumina para oleoresina e cristais de curcumina, em tratamentos durante 180 minutos.

Ainda de acordo com RUSIG & MARTINS (1992), para a oleoresina de cúrcuma a 7°C, a maior estabilidade encontra-se com o pH na faixa de 4,0 a 7,0, com perdas de 8,0 a 9,0% dos teores iniciais do pigmento, após 120h. A maior estabilidade da curcumina a 37°C, encontra-se na faixa de 4,0 a 5,0 (perdas em torno de 9,0%). Um aumento na velocidade de degradação foi observado com pH 6,0 e 7,0 (perdas de 11,69 e 16,69%, respectivamente). Com pH 7,7, a velocidade de degradação tornou-se, aproximadamente, três vezes mais rápida que na faixa mais estável, com perda de 23,14% do teor inicial. O efeito da temperatura e do pH combinados foi mais destrutivo do que quando as soluções foram mantidas em baixas temperaturas.

Ao avaliar a estabilidade da curcumina, observou-se que sua degradação, em todas as condições investigadas, seguiu cinética de primeira ordem pela linearidade obtida na relação logaritmo das concentrações e o tempo de armazenamento (PRICE & BUESCHER, 1996; ABREU et al., 1992).

Uma variedade de métodos, para a quantificação de curcuminóides, tem sido reportada. Muitos destes são métodos espectrofotométricos, que expressam o conteúdo total de cor da amostra. Entretanto, não é possível quantificar curcuminóides individuais por estes métodos (JAYAPRAKASHA et al., 2002).

2.2.2.3. Extrato corante de clorofilina cúprica

O pigmento verde das plantas é formado por dois componentes principais: clorofila a e clorofila b, na proporção aproximada de 1:3 em peso. A diferença existente entre as duas fórmulas químicas é a presença de um grupo metílico (CH_3) na clorofila a, enquanto a clorofila b possui um grupo formila (HCO) na mesma posição. Ambas possuem a estrutura básica tetrapirrólica, formando o anel de porfina, ao qual se ligam nos carbonos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 respectivamente, os seguintes grupos: metila, vinila, metila ou formila, etila, metila, carbonila (éster metílico e β -cetoéster), propionila esterificado com álcool fitílico ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$).

O teor de clorofila nas plantas pode atingir 0,4% da matéria seca, mas o teor mais freqüente está em torno de 0,2%. Estes valores não são alterados, significativamente, por variações de insolação ou época da colheita da planta.

Devido à sua baixa solubilidade em água ou mesmo pela sua mudança de cor com pH, a clorofila não é comumente usada como pigmento. Com o objetivo de obter produtos mais estáveis, são produzidos os sais complexos de clorofilina, obtidos a partir de extratos de clorofila extraída de vegetais secos ou *in natura*, principalmente espinafre e alfafa (RAMIREZ-NIÑO et al, 1998; WISSGOTT & BORTILIK, 1996).

A clorofila pode ser extraída com etanol, acetona, clorofórmio. O teor de água da matéria-prima bruta deve ser levado em conta, para evitar formação de

emulsões de difícil tratamento. Os extratos podem ser obtidos por maceração ou percolação a quente, ou ainda extração em extrator tipo Soxhlet. Os extratos deverão ser purificados por partição com outros solventes, como água ou hexano.

No extrato purificado, por acidificação chega-se à feofitina ou feoforbideo através da perda do magnésio. Da feofitina por tratamento com sais de cobre em meio alcoólico, prepara-se a clorofila cúprica lipossolúvel. Desta, por hidrólise com hidróxido de sódio, potássio ou amônia, chega-se à clorofilina cúprica aquossolúvel, com a remoção dos grupos ésteres metila e fitila (BOBBIO & BOBBIO, 1992 e 1985; TAKAHASHI, 1987).

Os sais complexos de clorofilina cúprica de sódio e, ou potássio provêm de ambas as clorofilas e podem ser representados, conforme na Figura 4 (TAKAHASHI, 1987).

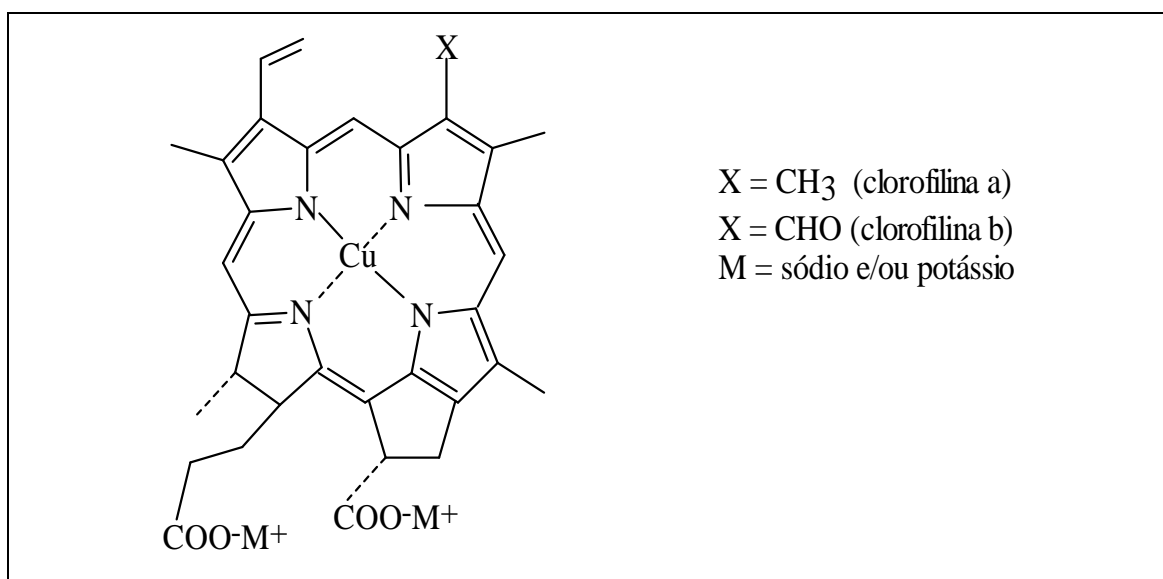


Figura 4 – Estrutura da clorofilina cúprica a e b (TAKAHASHI, 1987).

Ao contrário das clorofilas nativas, contendo Mg^{+2} , as clorofilas cúpricas em que se substitui o Mg^{+2} por Cu^{+2} são produtos resistentes às condições de processamento e armazenamento. A facilidade de preparação das clorofilas cúpricas e das clorofilinas solúveis em água a pH acima de 6,5 fazem desses pigmentos bons substitutos de corantes artificiais verdes, apesar de seu menor poder corante.

A maior estabilidade da ligação Cu-N pirrólico, em relação à ligação Mg-N pirrólico, pode ser atribuída à presença dos orbitais 3d no Cu^{+2} , que aumentarão o caráter covalente da ligação entre os nitrogênios ligantes e o Cu^{+2} receptor de elétrons (BOBBIO & BOBBIO, 1992).

ISHII et al. (1995) prepararam complexos de fibra-clorofila e irradiaram, com luz visível (lâmpada incandescente de 60W) e com luz ultravioleta em 254nm, observando-se que o corante natural associado com as fibras de seda foi mais estável que a solução de clorofila livre. A fotoestabilidade da clorofila é, marcadamente aumentada pela adsorção dentro da fibra de seda, aparentemente por que age como substituto fibroso para proteína, que naturalmente estabiliza estes materiais *in vivo*.

TSATSARONI & LIAKOPULOU-KYRIAKIDES (1995) estudaram os efeitos dos mordentes sulfato ferroso, sulfato de alumínio e tartarato de sódio e potássio sobre a estabilidade à luz de tecidos de lã e algodão tingidos com ácido dicarboxílico de clorofila (CI Natural Green 5). Os autores observaram que a estabilidade à luz foi aumentada quando se utilizou sulfato de ferro. Em todos os casos, os mordentes escureceram ou enfraqueceram as cores.

A clorofilina pode apresentar-se em forma de pó cristalino preto-azulado ou verde-escuro, solúvel em água e insolúvel em etanol. As soluções de clorofilina têm cor verde com tonalidade variando de acordo com o solvente usado. Os sais complexos de clorofilina cúprica, usualmente, contêm entre 4 e 6% de cobre total e não menos que 95% de clorofilina cúprica, na amostra dessecada a 100°C por uma hora (TAKAHASHI, 1987).

A Monografia de Corantes Naturais para Fins Alimentícios (TAKAHASHI, 1987) classifica o complexo de clorofilina cúprica como sendo um corante idêntico aos naturais, possuindo os seguintes registros no Colour Index e Council European Union, respectivamente: C.I. (1975) 75.810, EEC E 141.

3. Interação corante-fibra

A difusão e adsorção de corantes em fibras dependem da natureza química do corante, do tamanho dos poros dos capilares e da natureza e polaridade da superfície das fibras. As características essenciais, que tornam a celulose capaz de ser colorida, são sua estrutura molecular (cadeia longa), sua porção amorfa e os grupos hidroxilas livres das unidades de glicose. Somente a região amorfa do polímero é acessível aos corantes. A lignina causa um efeito significativo na coloração, adsorção e outras propriedades das fibras, devido a seus grupos fenólicos que têm características de ácido fraco.

O mecanismo exato de retenção do corante no papel não é conhecido. Ele é diferente para corantes básicos, ácidos, diretos e para os corantes naturais. A interação entre a molécula corante e as fibras celulósicas que compõem o papel, pode envolver fenômenos físicos, reações químicas e diferentes forças. As principais interações são citadas, a seguir (TIMOFEI et al., 2000; LEWIS, 1996; WILKE, 1992; KRÜSEMANN, 1971; CASEY, 1961).

3.1. Penetração do corante nas fibras

A acessibilidade dos corantes às superfícies internas das fibras ocorrem nos espaços vazios entre as microfibrilas elementares, desde que o tamanho das moléculas corantes não seja superior ao dos espaços acessíveis.

A dimensão, o formato e a área superficial das partículas do material fibroso e das moléculas corantes, assim como a estereoquímica destes compostos, facilitarão ou não a penetração dos corantes nos capilares e reentrâncias dentro das fibras. Certos tipos de corantes são, suficientemente, dispersos para penetrar dentro da estrutura submicroscópica dos poros das fibras, em especial os corantes básicos e ácidos. No entanto, muitos corantes diretos apresentam-se em forma de agregados, o que inviabiliza sua penetração pelos poros das fibras, a menos que sejam devidamente aquecidos, para facilitar essa desagregação.

Se a molécula corante apresentar uma natureza química, facilitando que ela seja fortemente atraída pela celulose ou outros constituintes da fibra, ela tenderá a aderir-se à parede celular. Caso contrário, se soltará e, eventualmente, difundir-se-a pelas reentrâncias da parede das fibras. Devido ao fato de ocorrerem mais pontos de atração no interior das fibras, os corantes que penetram nas fibras serão mais efetivos e produzirão uma coloração mais estável ao papel.

3.2. Atração eletrostática

É um fato conhecido que, em um sistema de sólidos dispersos em água, desenvolvem-se cargas eletrostáticas na interface do sólido com a água. No sistema de fabricação de papel, essas cargas podem ser originadas da dissociação das carboxilas superficiais e dos grupos ácidos sulfônicos da polpa, bem como da adsorção de substâncias como hemiceluloses, lignina dissolvida, agentes de retenção e amido catiônico presentes no meio (SCOTT, 1996).

As fibras celulósicas, normalmente, geram cargas eletrostáticas negativas, quando em suspensão aquosa, tendendo a atrair e reter as partículas de corantes que são carregadas positivamente. Por outro lado, se as fibras adquirem uma carga positiva (por exemplo, pela adição de sulfato de alumínio), poderão atrair e reter partículas de corantes carregadas negativamente. Quando aditivos de cargas diferentes são usados na produção de papel, é importante que não entrem em contato com o corante, antes de serem misturados no sistema, a fim de evitar reações catiônicas-aniônicas indesejáveis (HOLMBERG, 1999; MARTON, 1980).

3. 3. Interações hidrofóbicas

Consiste em interações intermoleculares que levam a agregação do soluto (moléculas corantes), diminuindo a área e a energia de contato na superfície com as moléculas de água, proporcionando, assim, o aumento do grau de liberdade da água e conseqüente aumento da entropia do sistema.

Na coloração da polpa em meio aquoso, a camada de hidratação na superfície das fibras desenvolve forças de dispersão bem fracas e os corantes de caráter tensoativo podem concentrar-se nas interfaces fibra-água e agregar, fortemente, na fase superficial do meio. Como a estrutura da água é afetada pela presença de sítios iônicos e hidrofóbicos, a posição dos sítios iônicos e hidrofóbicos das moléculas corantes serão importantes para a coloração (TIMOFEI et al., 2000; SCOTT, 1996).

Moryganov et al. (1957), citado por TIMOFEI et al (2000), consideram que a introdução de núcleos aromáticos adicionais na estrutura de alguns corantes diretos e azos aumenta sua afinidade pela fibra, por aumentar a superfície de separação hidrocarboneto-água. Estes fenômenos têm sido atribuídos ao aumento da superfície hidrofóbica das moléculas corantes. O maior número de sistemas de ligações duplas conjugadas das moléculas corantes aumentam a superfície hidrofóbica desses corantes.

De acordo com TSATSARONI & LIAKOPULOU-KYRIAKIDES (1995), na coloração da polpa de algodão, interações hidrofóbicas entre o corante clorofila e os grupos hidroxilas da celulose contribuem para a estabilidade do corante, assim como as ligações de hidrogênio e as fracas forças de Van der Waals.

3.4. Forças de Van der Waals

As forças de Van der Waals causam atração de moléculas não carregadas eletrostaticamente, sendo efetivas somente quando próximas às fibras. São essenciais nos processos de adsorção e, portanto, importantes na fabricação de papel. A afinidade do corante pela celulose por meio desta atração é favorecida por uma estrutura larga e plana da molécula corante. Sua energia de ligação é muito fraca, sendo menor que 8KJ.mol^{-1} (OJALA, 1999; LEWIS, 1996).

Em geral, a química da fabricação do papel é considerada uma química coloidal, devido as interações serem superficiais e envolverem grandes superfícies específicas. Por isso, muitas das interações, que ocorrem entre essas

partículas, envolvem energias de ligações secundárias como as de Van der Waals e ligações de hidrogênio (SCOTT, 1996).

3.5. Ligações de hidrogênio

Ligações de hidrogênio são forças de natureza dipolo-dipolo, iônica e covalente, em que o hidrogênio está ligado a um elemento altamente eletronegativo como o nitrogênio, oxigênio ou flúor. As ligações de hidrogênio apresentam-se mais fortes que as ligações dipolo-dipolo comuns, mas são mais fracas que as ligações covalentes e iônicas (OJALA, 1999).

A celulose tem uma multiplicidade de grupos hidroxilas, que são capazes de participar de ligações de hidrogênio com o oxigênio, ou nitrogênio de outros radicais polares presentes nas moléculas corantes (SCOTT, 1996). A disponibilidade do par de elétrons desses átomos em grupos, tais como amino, azo, carbonila e amida, influenciam a afinidade desses corantes pela celulose.

Os valores de energia de ligação, que definem os diferentes tipos de interação entre as moléculas, não apresentam consenso entre diversos autores. De acordo com SCOTT (1996), para separar uma ligação de hidrogênio, uma energia de 12-21KJ.mol⁻¹ é requerida. OJALA (1999) estabelece a energia das ligações de hidrogênio entre 5 e 45 KJ.mol⁻¹. KRÜSEMANN (1971) cita que, para separar uma ligação de hidrogênio, é necessária uma energia de 12,5 a 41,8KJ.mol⁻¹.

Badilescu et al. (1981), citado por TIMOFEI et al. (2000), consideram que os grupos hidroxilas livres da celulose não podem participar das ligações de hidrogênio com os corantes, pois, estão envolvidos nas ligações de hidrogênio intra ou inter-molecular nas regiões amorfas e cristalinas das fibras. Ao contrário, KRÜSEMANN (1971) acredita que uma forte ligação pode ser formada entre o corante e a celulose, por meio de várias ligações de hidrogênio.

3.6. Ligações químicas covalentes

Segundo KRÜSEMANN (1971), sob as condições normais de coloração do papel, os grupos hidroxilas da celulose não podem ser combinados com o corante por reações químicas, com a formação de sais ou esterificação.

Ligações químicas covalentes são possíveis entre fibras celulósicas e os chamados corantes reativos, utilizados pelas indústrias têxteis. Um corante reativo, em contraste com outros tipos de corantes, tem, no mínimo, um grupo funcional, que pode ligar-se covalentemente com o grupo hidroxila da celulose de algodão. Alguns exemplos de grupos funcionais reativos, presentes nas moléculas de corantes para tecidos são: triazinas heterocíclicas com nitrogênio mono-fluoro substituído, vinil sulfona e amino.

O meio alcalino é necessário para dissociar os grupos hidroxilas, formando a quantidade de ânions nucleofílicos favorável às reações. A desvantagem é uma reação de hidrólise, que compete com a formação de éster. O corante hidrolisado é incapaz de reagir com a celulose, o que diminui a quantidade de corante ligado à celulose (PANSWAD & LUANGDILOK, 2000; GORENSEK, 1999; BROADBENT et al., 1998; KOKOT et al., 1997a e KOKOT et al, 1997b; WEINTZ, 1993; SHREVE, 1980).

O rompimento de uma ligação covalente, usualmente, requer uma energia entre 420-840KJ.mol⁻¹ (SCOTT, 1996).

TIMOFEI et al. (2000) e LEWIS (1996) citam, também, a ocorrência de forças de indução e estabilização por transferência de carga na coloração das fibras.

4. Parâmetros termodinâmicos

Em um sistema de fabricação de papel contendo partículas dispersas (fibras, finos, cargas minerais, agentes de colagem, etc) e substâncias dissolvidas (moléculas de amidos, agentes de retenção, resinas de resistência a úmido, corantes, etc) existem, sempre, movimentos das partículas e moléculas causados

pelo movimento randômico. Estes movimentos levam à colisão de partículas-partículas e partículas-moléculas. Se as partículas e as moléculas possuem cargas opostas, a força de atração desenvolvida promoverá adsorção das moléculas na superfície das partículas. Após o contato, outras forças poderão atuar na ligação das moléculas com a superfície das fibras (ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals).

A adsorção das moléculas corantes com a polpa celulósica depende das características das moléculas corantes e das fibras, bem como das condições químicas do meio como o pH, condutividade, substâncias interferentes e polímeros aniônicos. Depende ainda das condições físicas de operação, tais como a turbulência, temperatura, consistência da massa e ordem de adição (POPOOLA, 2000b; SCOTT, 1996; KRÜSEMANN, 1971).

O equilíbrio termodinâmico envolve o equilíbrio material e o reacional. No equilíbrio termodinâmico material, não ocorre processo de transformação molecular, ou seja, não ocorrem reações químicas. O que ocorre é a transferência de moléculas de uma fase para a outra. O equilíbrio termodinâmico é alcançado quando o potencial químico (energia de Gibbs molar) do corante na fibra é igual ao potencial químico do corante na solução. Neste estado de mínima energia, o potencial químico (μ) do extrato corante pode ser calculado, de acordo com a equação

$$\mu_i = \mu^\circ + RT \ln a_i \quad (1)$$

Na equação (1), μ_i é o potencial químico, μ_i° é o potencial químico padrão, R é a constante dos gases, T a temperatura em graus Kelvin e a_i é a atividade do componente i .

No equilíbrio, conforme comentado, o potencial químico (μ) do componente que está sendo transferido fica igual, nas duas fases de contato, o que possibilita igualar a equação (1) para as duas fases, obtendo

$$\mu^\circ + RT \ln a_{i(\text{interface})} = \mu^\circ + RT \ln a_i (\text{na solução}) \quad (2)$$

em que $a_{i(\text{interface})}$ = atividade do componente i na interface; e

$a_i(\text{solução})$ = atividade do componente i na solução.

Rearranjando a equação (2), obtém a equação (3)

$$\mu^{\circ}(\text{interface}) - \mu^{\circ}(\text{solução}) = -RT \ln \frac{a_i(\text{interface})}{a_i(\text{solução})} \quad (3)$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \frac{a_i(\text{interface})}{a_i(\text{solução})} \quad (4)$$

Substituindo a atividade (a_i) por concentração (conc_i) na equação (4), obtém-se a equação (5). Esta aproximação é possível, quando o soluto está muito diluído.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \frac{\text{Conc}_i(\text{interface})}{\text{Conc}_i(\text{solução})} \quad (5)$$

Neste caso, a energia livre de Gibbs (ΔG) do sistema encontra-se minimizada e não ocorrerá mais variação de ΔG . Neste estágio, associa-se, ao equilíbrio atingido, o parâmetro denominado constante de equilíbrio (K).

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (6)$$

em que, $K = \frac{\text{Conc}_i(\text{interface})}{\text{Conc}_i(\text{solução})} \quad (7)$

A constante de equilíbrio (K), representada na equação (7), expressa a quantidade de componente que foi adsorvido pela interface, em relação à quantidade de componente restante na solução (sem ser adsorvido).

A equação (6) mostra que a variação da energia livre de Gibbs padrão, ΔG° , depende apenas da temperatura, pois, é a temperatura que afeta a constante de equilíbrio (K) e também a relação RT . A dependência da variação da energia de Gibbs padrão (ΔG°) com a temperatura (T) é dada pela equação

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta G^{\circ}}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta G^{\circ})}{dT} \quad (8)$$

Considerando uma das relações de Maxwell,

$$\frac{d(\Delta G^{\circ})}{dT} = -\Delta S^{\circ} \quad (9)$$

e substituindo (9) em (8) obtém-se

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta G^0}{RT^2} - \frac{1}{RT} (-\Delta S^0) \quad (10)$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta G^0}{RT^2} + \frac{T\Delta S^0}{RT^2} \quad (11)$$

Considerando que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ e substituindo esta expressão em (11) obtém-se a equação,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (12)$$

A integração da Equação (12), considerando o ΔH independente da temperatura, gerará a equação

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (13)$$

A equação (13), conhecida como equação de van't Hoff, mostra que a relação gráfica de $\ln K$ vs $1/T$, denominada Diagrama de van't Hoff, nos fornecerá uma reta cuja inclinação é igual a $(-\Delta H/R)$.

A entalpia estimada para reações químicas e bioquímicas é frequentemente determinada, indiretamente, por meio da equação de van't Hoff, que indica a variação da constante de equilíbrio em função da temperatura (LIU & STURTEVANT, 1997; CHAIRES, 1997).

LIU & STURTEVANT (1997) compararam os valores de entalpia, estimados a partir da equação de van't Hoff, com a entalpia obtida através de métodos calorimétricos. Nessa comparação, eles avaliaram a interação do ácido n-heptanóico com n-heptilamina em solução de dodecano e do heptanoato de sódio com ciclodextrina em solução aquosa sem adição de tampão. Utilizaram, na determinação experimental, um instrumento para titulação calorimétrica isotérmica (ITC), que fornece valores exatos de constantes de equilíbrio e entalpia.

Visando ao mesmo objetivo acima, CHAIRES aplicou (1997) a técnica de simulação de Monte Carlo, concluindo que aparentes discrepâncias entre a entalpia estimada de van't Hoff e a determinada calorimetricamente são

insignificantes, quando ocorrem pequenas mudanças na capacidade calorífica do sistema em estudo.

GUPTA et al. (2001) estabeleceram o mecanismo de coloração de fibras sintéticas (nylon) com o corante purpurina, extraído das raízes da “Indian madder” (*Rubia cordifolia*). O estudo termodinâmico compreendeu a obtenção de isothermas de adsorção e a determinação de parâmetros termodinâmicos, utilizando a isoterma de Nerst, cujos valores para 90°C foram: energia livre (ΔG) = 18,38KJ.mol⁻¹, entalpia (ΔH) = 5,19KJ.mol⁻¹ e entropia (ΔS) = 64,88J.mol⁻¹.K⁻¹. Os resultados mostraram que a afinidade do corante pelo nylon é comparável a alguns corantes dispersos sintéticos. As isothermas lineares obtidas indicam que o processo de coloração do nylon com a purpurina corresponde a um mecanismo de partição.

A quantificação de corantes naturais ou sintéticos retidos em fibras é, normalmente, realizada de maneira indireta por meio de métodos espectrofotométricos, medindo a absorbância no comprimento de onda máximo e utilizando-se curvas de calibração ou valores de absorvidade molar (ϵ) dos corantes para a quantificação.

A absorbância da solução corante pode ser determinada, antes e depois de atingido o tempo de equilíbrio, determinando-se a quantidade de corante fixada a fibra por diferença, conforme realizado por GORENSEK (1999), que determinou a estabilidade das ligações de corantes reativos com a fibra de algodão. POPOOLA (2000b) e BROADBENT et al. (1998) optaram por extrair o corante fixado ao substrato por meio de solventes apropriados e, posteriormente, medir a absorbância da solução. GUPTA et al. (2001) dissolveram as fibras de nylon coloridas com o corante purpurina em ácido fórmico e mediram a absorbância.

5. Grupos funcionais da celulose: carboxilas, hidroxilas e carbonilas

Apesar de os carboidratos apresentarem grupos carbonilas e hidroxilas, as carbonilas existem, fundamentalmente, como hemiacetais e, ou acetais. Os

polissacarídeos, como a celulose, só apresentam cerca de 0,5% de suas cadeias na forma aberta. Esta pequena porcentagem é representada pelo grupo terminal redutor (GTR) das cadeias de celulose e hemicelulose. A forma aberta é mais reativa, podendo ser oxidada ou reduzida.

Quando a celulose é oxidada durante os processos de polpação e branqueamento, principalmente em seqüências que usam compostos derivados do oxigênio, ou quando em contato com energia radiante durante a estocagem, pode ocorrer oxidação dos átomos de carbono 1, 2, 3 ou 6, nas unidades de anidroglicose, conforme Figura 5.

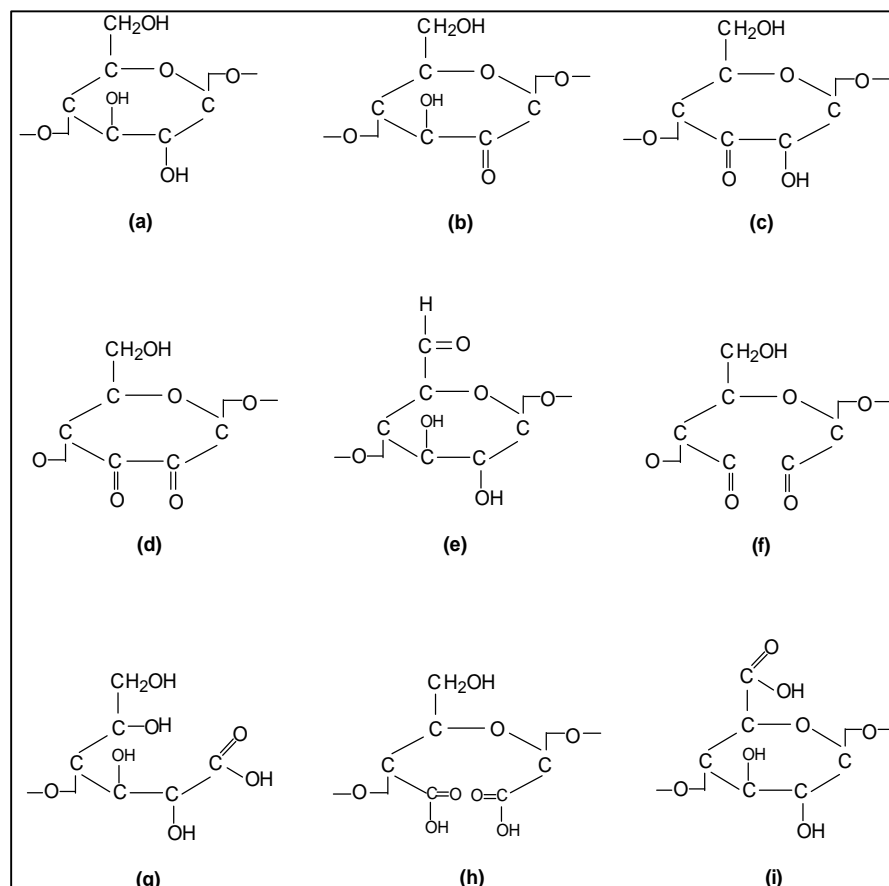


Figura 5 - Estruturas de unidades de anidroglicose oxidadas.

Grupos cetonas podem ser produzidos nos átomos de carbono 2 ou 3, ou ambos (b, c, d). Grupos aldeídos podem ser formados nos átomos de carbono 6 (e) ou sob os átomos dos carbonos 2 e 3 pela ruptura das ligações entre eles (f).

Os átomos de carbono 1, 2, 3 e 6 podem ser oxidados para grupos carboxílicos (g, h, i). Uma certa quantidade de grupos carboxílicos está associada às hemiceluloses. Várias combinações destes grupos podem ser formadas, nas mesmas unidades, ao longo da molécula de celulose (MAMBRIM FILHO & MAINIERI, 2001, SILVA et al., 1997, McDONOUGH, 1996; RAPSON & HAKIM, 1957).

Os grupos carboxílicos representam os grupos funcionais ionizáveis que ocorrem nas fibras da madeira e são importantes na química de preparo da massa pela sua influência na carga de superfície das fibras. Em pH próximo a 2,8, o equilíbrio desloca-se inteiramente para a formação de carboxilas protonadas e a carga nas fibras e finos torna-se, essencialmente, zero. O pH de dissociação dos grupos carboxílicos é 4,5. Aumentando o pH para a faixa de 7-8, muitos dos grupos carboxílicos são neutralizados e a carga de superfície das fibras torna-se mais negativa.

No processo de produção de papel, os grupos carboxilas contribuem para a ligação das fibras, formação do papel e retenção dos agentes de colagem, afetando a resistência da folha e a qualidade da impressão, dentre outros.

De acordo com ISOGAI et al. (1997), embora na polpa ocorram mais grupos hidroxílicos que carboxílicos, os carboxílicos podem governar as cargas aniônicas nas superfícies das fibras e dos finos, participando como sítios de retenção de aditivos catiônicos. Em razão da grande quantidade de grupos hidroxílicos, eles também participam na retenção dos corantes, com seus sítios aniônicos, embora apresentem baixo grau de dissociação.

Os grupos funcionais hidroxílicos podem participar da retenção dos corantes naturais, porém com menos expressividade que os grupos carboxílicos. Esta menor participação está associada ao fato de o pH da dissociação dos grupos hidroxílicos ser maior que 12. O pH de preparo da massa oscila entre 6-8 e, neste pH, apenas uma fração muito pequena dos grupos hidroxílicos estará dissociada (SCOTT, 1996).

6. Interpretação de espectros usando métodos quimiométricos

KOKOT et al. (1997a) investigaram uma série de tecidos de algodão, tratados com corantes reativos bifuncionais de estrutura química e composições desconhecidas, em diferentes formas: não-fixados e fixados quimicamente. De acordo com os autores, as bandas da celulose do algodão dominam todo o espectro de DRIFTS (Espectroscopia no infravermelho de reflectância difusa com transformada de Fourier) das amostras de tecidos tingidos, o que dificulta a discriminação e comparação de cada espectro. Entretanto, é demonstrado que uma distinção qualitativa é alcançada, utilizando-se a análise das componentes principais (PCA).

Em outro trabalho, KOKOT et al (1997b) utilizaram as mesmas amostras citadas acima, mas analisaram por espectroscopia Raman. Neste caso, os espectros foram dominados pelos corantes, mas os diferentes estados dos corantes não foram claramente diferenciados. Aplicação de PCA permitiu que cada grupo de espectros, com os corantes em quatro estados diferentes, fossem comparados entre si e com o do algodão não colorido.

A análise das componentes principais (PCA, do inglês “Principal Component Analysis”) é uma ferramenta quimiométrica, utilizada na redução de dados e visualização de amostras. Comumente, é empregada para identificação de grupos distintos e seleção de amostras na construção de modelos para calibração multivariada. Esta técnica é utilizada, principalmente, para encontrar relações entre objetos e agrupá-los de acordo com suas similaridades. Além disso, é possível também detectar amostras anômalas, cujo comportamento não pertence a nenhuma das categorias conhecidas (FIDÊNCIO, 1998, 2001).

A PCA é uma manipulação matemática da matriz de dados originais, em que o objetivo é a representação da variância presente nas muitas variáveis usando um pequeno número de fatores. A análise PCA baseia-se na correlação entre as variáveis e mapeia as amostras, através de seus valores e as variáveis pelos respectivos pesos, em um novo espaço definido pela componente principal. As componentes principais são simples combinações lineares das variáveis

originais. O gráfico de valores (escores) das amostras permite identificá-las, verificando se são similares ou não, típicas ou atípicas. As variáveis mais importantes são identificadas, com base nos maiores pesos (loadings). Um ponto importante é que o máximo de variância, em um conjunto de dados, pode ser explicado por um reduzido número de variáveis. A componente principal é definida na direção de máxima variância no conjunto de dados e descreve o espalhamento máximo dos pontos de dados, ao passo que as variáveis subsequentes são ortogonais, ou seja, não correlacionadas uma com a outra e maximizam a variância restante. A extensão à qual cada variável medida contribui para a PC (principal componente) depende de sua orientação relativa no espaço da PC e do eixo das variáveis. A contribuição de cada eixo para a PC é o cosseno do ângulo entre o eixo das variáveis e o eixo da PC, sendo que estes valores variam de -1 a 1 e são denominados "loadings". Assim, uma vez removida a redundância, apenas os primeiros componentes principais são requeridos para descrever a maioria das informações contidas no conjunto de dados original (CARDOSO et al., 2003).

7. Fatores que afetam a coloração de papéis

O processo de fabricação do papel inclui um grande número de variáveis. Além do tipo de corante e escolha do processo de coloração, o resultado da coloração é, também determinado pelo tipo de polpa, grau de refino, secagem e acabamento, qualidade da água, características da máquina, tempo de contato corante-fibra, consistência da massa, aditivos utilizados e ordem de adição destes (HOLMBERG, 1999; Sandoz, 1992; CASEY, 1961).

7.1. Grau de refino

Em geral, foi observado que as polpas mais hidratadas ou refinadas produzem papéis mais intensamente coloridos (PIRES, et al., 1988). De acordo com HOLMBERG (1999) e CASEY (1961), o refino não aumenta apreciavelmente a adsorção dos corantes solúveis; o aumento na intensidade da

cor, obtido nas polpas altamente refinadas, é devido à característica mais densa e compacta da folha e não à uma diferença na adsorção do corante. O efeito pode ser explicado pelo fato de o refino diminuir o número de interfaces ar-celulose na folha e, em consequência, diminuir a quantidade de luz refletida e aumentar a quantidade de luz transmitida. Quando a quantidade de luz transmitida é aumentada, existe uma maior oportunidade do corante na folha absorver luz de comprimento de onda específico e então aumentar a proporção de luz colorida.

A calandragem tem o mesmo efeito, mas em menor extensão, podendo aumentar a intensidade de cor, quando muito, de 10 para 15% (HOLMBERG, 1999; PIRES, et al; 1988; CASEY, 1961).

7.2. Secagem

Sob condições de secagem em temperaturas elevadas, alguns corantes podem ser carregados com a água para a superfície da folha de papel, resultando em um papel, desigualmente, colorido. Este fenômeno ocorre para corantes ácidos (HOLMBERG, 1999). Alguns corantes sintéticos são sensíveis à variação de temperatura, enquanto a maioria dos corantes naturais é instável a altas temperaturas, como visto no item 2.2.2 e seus subitens.

7.3. Qualidade da água

A estabilidade do corante, sua tonalidade, saturação e retenção dependem da qualidade da água, isto é, do pH, dureza, turbidez e cor (HOLMBERG, 1999; PIRES, et al.; 1988). Para a dissolução ou diluição dos corantes, deve-se empregar água livre de álcalis, alúmen, cloro, ácido húmico, sais de metais pesados (ferro, cobre, manganês), óleos e agentes de dureza.

Alguns autores reforçam a importância do controle do pH na coloração, enquanto outros consideram mais importante manter o pH ótimo para retenção das cargas e colas do que manter o pH ótimo para a coloração. Contudo, é de vital importância manter o pH do refino e da água de reciclagem dentro de certos

limites, pois, certas variações no pH resultarão em uma variação na tonalidade e saturação da cor. A estabilidade do corante à luz é geralmente melhor, quando o pH do papel está perto da neutralidade (CASEY, 1961).

Os corantes diretos são, usualmente, bem retidos na faixa de pH de 4,5 a 8,0 e são aplicáveis na fabricação de papel ácido, neutro e alcalino. A classe de corantes substantivos aniônicos diretos é, especialmente, recomendada para colagem alcalina, devido à sua afinidade natural pelas fibras. Entretanto, existem algumas exceções. Por exemplo, o Amarelo direto 4, um popular corante, age de modo semelhante a um indicador e não deve ser usado sob condições alcalinas porque a coloração irá mudar, gradualmente, para uma tonalidade esverdeada (HOLMBERG, 1999).

Sais de cálcio que podem estar presentes na água dura são prejudiciais a certos corantes, particularmente os ácidos e a norbixina do urucum, que podem ser precipitados na solução. Em alguns casos, uma pequena quantidade de sulfato de alumínio pode ser adicionada ao refino, antes da adição do corante de forma a reduzir a dureza (CASEY, 1961). HOLMBERG (1999) defende que o aumento da dureza da água, geralmente, tem um efeito positivo no resultado da coloração, quando corantes diretos são usados.

Um rigoroso controle do pH e dureza da água são necessários quando se utiliza corante natural para a coloração de papéis, devido aos fatores já relatados no item 2.2.2.

7.4. Aditivos

Muitos tipos de papéis contêm aditivos não celulósicos (amido catiônico, sulfato de alumínio, carga mineral, agente de colagem alcalina e antiespumante) adicionados com a finalidade de melhorar as propriedades finais do produto, eliminar ou minimizar certos problemas de operação. O corante tem diferentes afinidades por estes aditivos no sistema. Variações na retenção irão resultar em mudanças na composição do sistema e, conseqüentemente, também em diferenças de coloração na folha de papel.

A retenção dos corantes está relacionada à retenção de finos e cargas, já que tendem a ser adsorvidos por estes componentes, devido as suas grandes áreas superficiais. Conseqüentemente, os finos tendem a adsorver maiores quantidades de aditivos, por unidade de peso, que as fibras. Os aditivos são freqüentemente menos eficientes, quando estão localizados na superfície das cargas, do que nas superfícies das fibras. A ordem e ponto de adição de corantes e outros produtos químicos no sistema é de grande importância, para garantir a maior retenção e eficiência dos aditivos e uniformidade do papel produzido (HOLMBERG, 1999; SCOTT, 1996).

7.4.1. Amido catiônico

Depois das fibras e cargas, o amido cozido é o terceiro principal produto utilizado na manufatura dos papéis. Seu uso, em geral, tem como objetivo o desenvolvimento de propriedades de resistência mecânica, de retenção de finos e de cargas, de desaguamento durante a produção de papéis e melhora da textura superficial do papel. Também pode ser utilizado como agente de colagem externa, como ligante para revestimento do papel e como colóide protetor nas dispersões das colas AKD e ASA (KETOLA & ANDERSSON, 1999; HEDBORG, 1993; MAHER, 1983). O amido catiônico, também, fornece carga positiva para o corante, gerando um potencial para melhor retenção (SCOTT, 1996).

Se o amido catiônico pré-gelatinizado for adicionado à massa, próximo à caixa de entrada, garantirá uma melhor retenção de finos e cargas. O mecanismo de ação é similar ao dos polímeros catiônicos de cadeia longa, tais como a poliácridamida, também utilizada na fabricação de papéis. Se a adição for feita na bomba de mistura, em um tanque, ou no retorno da água de reciclagem favorecerá o desenvolvimento de resistência da folha (KETOLA & ANDERSSON, 1999; RANDRUP, 1991).

WALKDEN (1996) relata que os tipos de amido empregados nas indústrias de papel são variados. O grau de substituição pode ser classificado em

baixo, médio e alto, sendo esta classificação realizada através de quantificação do número de moles de nitrogênio presente na molécula de amido. No processo de cationização, o sal quaternário de amônio gera um mol de nitrogênio na estrutura do amido. O amido com alto grau de substituição de nitrogênio (0,028 – 0,035) é o que mais preserva seu caráter catiônico, em condições de pH neutro, tendo se mostrado como o mais eficiente na retenção e fixação de produtos químicos sobre a fibra.

O amido catiônico é um polímero com alto peso molecular e devido à sua grande molécula, quando em soluções diluídas, não penetra nos pequenos capilares da fibra (MARTON, 1980). As propriedades do amido estão relacionadas à abundância de grupos hidroxilas que ele contém, que são capazes de formar ligações de hidrogênio com a água, quando em solução. As moléculas de água se dissipam no processo de secagem e ligações de hidrogênio são formadas entre o amido, a fibra e outros componentes usados no processo de fabricação do papel, como os corantes (KETOLA & ANDERSSON, 1999).

7.4.2. Agente de colagem alcalina - dímero de alquenil ceteno

O agente de colagem AKD (dímero de alquenil ceteno) é uma graxa sólida, com ponto de fusão de 55°C. Usualmente, é comercializada na forma de emulsão, com conteúdo de sólidos de 5 a 15%, aproximadamente; e a fração ativa do agente de colagem compreende cerca de 30 - 50% do teor de sólidos (BOBU & CIMPOESU, 1993). Seu processo de produção constitui-se basicamente, na dimerização de ácidos alifáticos clorados, que têm como principal componente o ácido esteárico comercial, com 18 átomos de carbono. Existe uma variedade de outros ácidos graxos, que se apresentam como impurezas, com cadeias de comprimento que variam de 14 a 20 carbonos (SITHOLÉ et al., 1995).

A cola AKD apresenta um caráter não-iônico, apresentando dificuldade para ser aderida à superfície das fibras, as quais apresentam características aniônicas. A introdução de amido catiônico ao meio, no processo de

emulsificação da cola, envolve as partículas de AKD, tornando-as eletropositivas e permitindo sua retenção às fibras, no preparo da massa e na formação da folha de papel. O produto usado na colagem alcalina, preparado sob a forma de emulsão, geralmente contém resinas catiônicas, como estabilizante.

Ao longo do processo de fabricação do papel, na drenagem e prensagem da folha, ocorre a redistribuição da cola na superfície das fibras, que, auxiliada pela secagem a temperaturas elevadas gera condições do agente AKD de reagir com os grupos reativos dos carboidratos da polpa (hidroxilas e carboxilas) formando ligações covalentes. É um dos principais produtos empregados nas indústrias de papéis para impressão e escrita, devido à sua maior estabilidade química (PRINZ et al., 1996).

O AKD pode ser utilizado na colagem de papéis produzidos com índice de acidez entre 6,5 - 8,5. Contudo, apresenta maior eficiência na faixa alcalina, acima de 7,5. Evans (1989), citado por CROUSE & WIMER (1991), sugere que o aumento da reatividade ocorre devido ao inchamento da fibra, o qual fornece uma superfície mais reativa.

ISOGAI et al. (1997) relataram que a adição de sulfato de alumínio é prejudicial na colagem com AKD, em condições de preparo de massa com pH 6,0. O efeito do sulfato de alumínio depende da ordem da adição e da dosagem, as quais afetam a retenção do agente de colagem AKD, na parte úmida da máquina de papel. De acordo com Cates (1989), citado por CROUSE e WIMER (1991), em pH elevado, é improvável que o alumínio seja útil; entretanto com uma alcalinidade relativamente baixa em pH em torno de 7,0, algumas fábricas obtiveram melhorias.

Em papéis ácidos, o uso de corantes geralmente não é um problema, pois, o alúmen assegura que o corante seja apropriadamente fixado às fibras. Na colagem neutra, o uso de alúmen nem sempre é possível e a adesão do corante ao meio pode ser incompleta. Este problema pode ser resolvido com o uso de corantes catiônicos diretos (HOLMBERG, 1999).

O caráter não-iônico e hidrofóbico das colas alcalinas não interfere na coloração com corantes diretos. Alguns emulsificantes usados para aproximar as

colas e as fibras (polímeros catiônicos ou amido catiônico) são, suficientemente, catiônicos para ajudar na fixação dos corantes diretos, quando em quantidade suficiente.

Normalmente, os sistemas alcalinos de colagem contêm menos eletrólitos solúveis que os sistemas ácidos, o que representa uma vantagem na produção do papel, mas o efeito é negativo na afinidade de corantes diretos aniônicos. É recomendável a adição de sais de cálcio e magnésio (WILKE, 1992).

7.4.3. Compostos de alumínio

7.4.3.1. Sulfato de alumínio

Tradicionalmente, na indústria de papel, o sulfato de alumínio é referido como “alúmen”. Isto é compreensível porque o seu efeito é similar ao verdadeiro alúmen, sulfato duplo de potássio e alumínio. O alúmen é extraído da bauxita num processo industrial e, após secado, constitui o sulfato de alumínio $[Al_2(SO_4)_3]$ com 14 a 18 moléculas de água de cristalização (SCOTT, 1996).

O sulfato de alumínio é utilizado na fabricação de papel, como: agente de retenção (corantes, cargas, látex, fibras e finos); auxiliar de drenagem e formação; neutralizador da carga do lixo aniônico; agente controlador de pH; coagulante purificador de água; agente de controle de pitch; limpador de contaminantes de colagem alcalina; agente de colagem ácida; e catalisador ácido, para a cura da resina de resistência a úmido. A grande utilização do sulfato de alumínio na fabricação de papel é decorrente de suas propriedades químicas: alta densidade de carga positiva, pequeno raio iônico e capacidade de adsorção dentro das fibras e finos (ARNSON, 1982).

O sulfato de alumínio sólido (cristalino) é, facilmente, ionizado e os cátions alumínio nos vértices do cristal são separados dos ânions sulfatos até uma distância fixa, permitindo a entrada de seis moléculas de água por cátion, com o oxigênio da água coordenado em uma estrutura octaédrica. O restante das moléculas de água de hidratação fica localizado ao acaso, ao redor dos ânions

sulfato. Em solução aquosa, o sulfato de alumínio primeiramente dissocia-se em ânion sulfato e cátion de coordenação Al^{+3} hexaidratado. Entretanto, esses cátions só existem, completamente, em condições ácidas ($\text{pH} < 4$). A forte carga positiva do íon alumínio trivalente polariza cada molécula de água e, com o aumento do pH, o próton é eventualmente libertado para formar um complexo mononuclear divalente pentaidratado. Esta hidrólise envolve substituições da água ligante por grupos hidroxilas, processo que ocorre de acordo com o equilíbrio:



Os íons de alumínio apresentam tendência a agregar-se formando polímeros. As espécies mononucleares, representadas acima, são capazes de complexar com elas mesmas via um processo chamado olação, que leva à formação de complexos contendo mais de um alumínio como, por exemplo, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{21}^{+7}$ e $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{+4}$. Este processo é muito importante, estando grande parte do alumínio ligada a tais complexos, na faixa de pH 4-5. A exata composição destes complexos é incerta, pois esta formação é influenciada pelo tempo, temperatura, concentração e outras variáveis do sistema (HOLMBERG, 1999; SCOTT, 1996).

A natureza ácida das soluções de sulfato de alumínio é uma de suas características mais conhecidas. As reações químicas que produzem este pH ácido são devidas às reações de hidrólise. Na Figura 6, é apresentada a distribuição iônica das espécies de alumínio em relação ao pH do meio.

Observa-se que a formação de espécies polinucleares ocorre nas condições de pH, freqüentemente, empregadas na fabricação de papel. Encontra-se hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$, um precipitado gelatinoso, predominando até pH 8. A formação do ânion aluminato $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ começa em pH 8, com o completo desaparecimento do $\text{Al}(\text{OH})_3$ em pH 10. O Al^{+3} é a espécie predominante em pH maiores que 4,6, quando sua concentração começa a declinar e inicia-se a formação do complexo polinuclear.

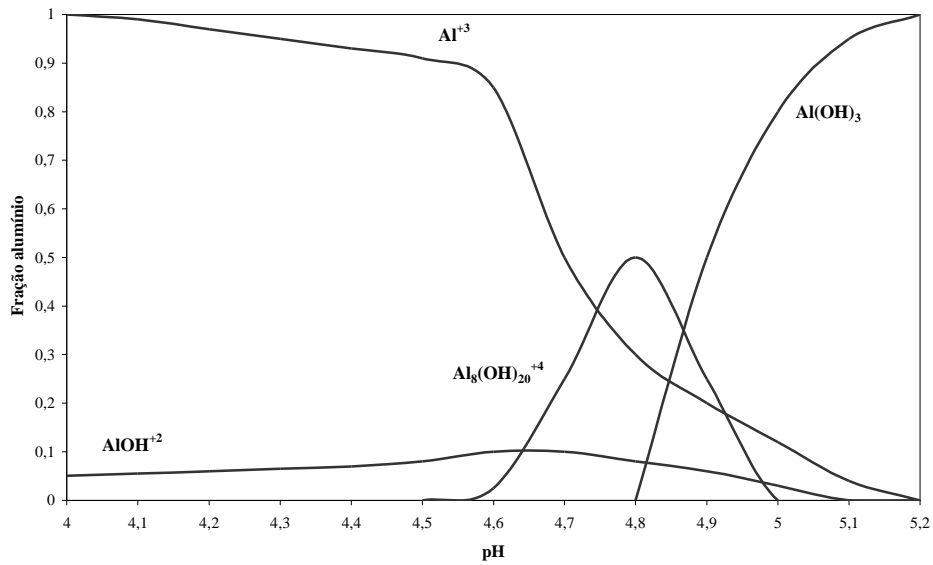


Figura 6 – Equilíbrio das diferentes quantidades de espécies de alumínio em função do pH do meio (SCOTT, 1996).

Na região do cátion trivalente, a adsorção é baixa e independente da concentração. Isto é devido a adsorção do Al^{+3} ser dependente da quantidade de íon carboxila, que está presente em quantidade limitada. As espécies polinucleares apresentam forte adsorção, provavelmente, devido à maior carga catiônica (+4) e habilidade da espécie em participar de ligações de hidrogênio na superfície da fibra. A região de pH 4,8 – 10 é dominada pela formação do precipitado coloidal de hidróxido de alumínio, $Al(OH)_3$. Embora descrito como um composto neutro, o precipitado existe como uma espécie carregada positivamente, em pH acima de 8,5-9,0, devido à adsorção de produtos de hidrólise dentro do precipitado. A carga positiva e a baixa solubilidade contribuem para a forte adsorção do $Al(OH)_3$ pelas fibras, podendo haver formação de ligações de hidrogênio (HOLMBERG, 1999; SCOTT, 1996; ARNISON, 1982).

Muitos corantes para papéis são aniônicos e, conseqüentemente, irão interagir com materiais catiônicos, como o sulfato de alumínio. Dois tipos de mecanismos são possíveis. Primeiro, o alumínio catiônico pode reagir com o corante aniônico, reduzindo a dissociação do corante, com a formação de um precipitado catiônico que será atraído e retido pela superfície das fibras. Este

mecanismo requer um pH na faixa de 4,0 - 4,7, à qual as espécies de alumínio estarão carregadas positivamente. Neste caso, o alumínio age como mordente. O segundo mecanismo envolve a oclusão das moléculas corantes dentro do precipitado gelatinoso de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Neste caso, uma faixa de pH 4,5 - 5,2 deve ser preferida pois, tanto $\text{Al}(\text{OH})_3$ e espécies polinucleares estarão presentes (HOLMBERG, 1999).

O alúmen é usado em sistemas ácidos. Se a adição for feita após o corante, aumentará a retenção de corantes de baixa afinidade. A adição de alúmen antes da introdução do corante pode resultar uma redução na saturação e brilho da cor, podendo gerar, no papel, características de dupla-face (HOLMBERG, 1999; MARTON, 1980).

Uma vantagem inquestionável do sulfato de alumínio é o seu custo-benefício. Entretanto, a utilização de alumínio na fabricação de papel apresenta alguns efeitos adversos, tais como: corrosão; diminuição da resistência mecânica e permanência do papel; a utilização em conjunto com carbonato de cálcio é restrita; e formação de depósitos de sulfato de bário e de alumínio, que podem gerar sérios problemas na parte úmida da máquina de papel (NEIMO, 1999; SCOTT, 1996; KUAN et al., 1988).

7.4.3.2. Aluminato de sódio

O íon aluminato aparece entre as espécies de alumínio em equilíbrio, quando o pH é aumentado para 8. Aumentando o pH até 10, ocorrerá a conversão de, praticamente, todo $\text{Al}(\text{OH})_3$ em íon $\text{Al}(\text{OH})_4^{-1}$, que pode ser mudado para AlO_2^{-1} através da perda de duas moléculas de água (SCOTT, 1996). Aluminato de sódio anidro puro, fórmula NaAlO_2 ou $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, é um sólido cristalino, higroscópico, de cor branca. O aluminato comercial contém água de hidratação e um excesso de hidróxido de sódio (NEIMO, 1999).

Nos últimos 20-30 anos, o aluminato de sódio tem sido um importante aditivo na indústria papelreira para uma variedade de propostas como, por exemplo, agente de retenção de fibras e cargas, para estabilizar a capacidade

tamponante e ajustar o pH da água de circulação do sistema, bem como no tratamento de água, para aumentar a opacidade do papel. Uma desvantagem do aluminato de sódio é seu alto custo, comparativamente a outros aditivos que exercem a mesma função.

Desde que aluminato é parte do esquema de equilíbrio pH/alumínio, a adição de NaAlO_2 em uma solução de alúmen não interferirá no equilíbrio. Neste caso, o nível de alumínio é aumentado sem um concomitante aumento de SO_4^{-2} (NEIMO, 1999; SCOTT, 1996).

7.4.3.3. Policloreto de alumínio

Um material que não apresenta as desvantagens do sulfato de alumínio e fornece espécies polinucleares de alumínio, em uma larga faixa de pH, é o poliidroxidocloreto de alumínio, também conhecido como policloreto de alumínio ou PAC. PAC refere-se à série de poliidroxidocloreto de alumínio com a fórmula geral $\text{Al}_n(\text{OH})_{30-m}$, em que m é determinado pelo grau de neutralização, com íons hidroxilas substituindo parte do íons cloreto. PACs tem tido as mesmas aplicações dos sulfato de alumínio, na indústria papeleira, sendo a neutralização das cargas e o mecanismo de coagulação os fenômenos envolvidos no processo (NEIMO, 1999; SCOTT, 1996).

Por muito tempo, a indústria papeleira utilizou apenas o sulfato de alumínio, polieletrólito inorgânico, como agente de retenção. Atualmente, o uso dos polieletrólitos orgânicos sintéticos, como agentes de retenção, é uma prática bastante comum. Estes polieletrólitos são, basicamente, polímeros orgânicos com baixo peso molecular e alta densidade de carga, que contêm grupos funcionais carregados eletricamente ou neutros em solução aquosa, o que permite sua solubilidade em água e sua atuação como eletrólito (SCOTT, 1996; PIRES, et al., 1988).

7.4.4. Carbonato de cálcio precipitado

Com o desenvolvimento da tecnologia papelreira, as cargas tornaram-se componentes essenciais de muitos tipos de papéis e representam, em termos de peso, o principal componente não-fibroso de papéis. Níveis típicos de sua aplicação estão na faixa de 3 a 30%.

Durante a década de 80, o uso do carbonato de cálcio aumentou, acentuadamente devido à tendência de substituição da colagem ácida por alcalina. O seu custo de produção, relativo à polpa, é baixo, provavelmente devido a unidades satélites de produção de carbonato de cálcio precipitado (PCC), construídas dentro das indústrias de celulose e papel.

Algumas das propriedades mais comuns, que são melhoradas pela adição de cargas nos papéis, são: lisura (preenchimento de espaços vazios), volume específico, propriedades ópticas (alvura, opacidade, brancura e brilho), permanência, imprimibilidade, estabilidade dimensional e redução de custos (SCOTT, 1996; Omya (1987), citado por FAIRCHILD, 1992).

A adição de cargas afeta, adversamente, muitas propriedades de resistência do papel, por interferir diretamente nas ligações interfibras. Tamanho e forma das partículas são determinantes da gravidade desses efeitos. Uma das primeiras razões, que levou ao uso de amido catiônico como aditivo, foi contrabalançar os efeitos adversos das cargas na resistência do papel.

Ambos, CaCO_3 natural moído (GCC) e precipitado (PCC) são usados, como cargas minerais, em papéis. O PCC é um produto sintético e suas propriedades diferem, consideravelmente, daquelas do GCC. Devido à forma irregular da partícula e à baixa área superficial, o GCC, adicionado como carga mineral, gera no papel menor alvura, opacidade e volume específico, quando comparado ao PCC. Entretanto, oferece melhor drenagem na formação do que os papéis contendo PCC (NEIMO, 1999; PANG et al. 1998).

Praticamente, nenhuma das cargas minerais têm afinidade pela polpa celulósica, devendo, portanto ser utilizadas em conjunto com polímeros de retenção, especialmente nos papéis de baixa gramatura. Quando se utiliza apenas

alúmen, como retentor, a retenção geralmente não supera 65%, embora quando o mesmo é utilizado com auxiliares de retenção, o valor pode ultrapassar 90% (RANDRUP, 1991).

O pH influencia, fortemente, a solubilidade do CaCO_3 . Em condições alcalinas, o CaCO_3 apresenta pequena solubilidade, porém pode gerar perda de alvura da polpa.

As cargas tendem a mascarar a cor dos papéis, devido sua pronunciada afinidade pelos corantes, reduzindo a intensidade da cor dos papéis. A demanda de corante é dependente do tipo de carga, mas o maior efeito parece ser exercido pela área superficial específica da carga. Isto significa que as cargas com pequenos tamanhos de partículas e maior área superficial aumentarão a demanda de corantes (HOLMBERG, 1999; CASEY, 1961). De acordo com PIRES, et al. (1988), estima-se em 25% a quantidade adicional de corante para cada 10% de carga adicionada à polpa celulósica. Um método para minimizar o efeito da adsorção consiste em adicionar a carga por último, o mais próximo possível da formação da folha (CASEY, 1961).

8. Substâncias corantes e o meio ambiente

O principal problema ambiental associado à utilização industrial de corantes sintéticos é a produção de efluentes coloridos. Os efeitos desses efluentes nos ambientes aquáticos não são somente estéticos, pois, eles interferem também na transmissão da luz. Isto se manifesta no rio, com a redução da habilidade de auto-depuração, diminuição da biodiversidade da flora e fauna, atividade fotossintética retardada, aumento da carga de DQO, crescimento de algas e diminuição dos valores estéticos dos corpos receptores (MORAES et al., 1997; PIRES, et al., 1993). Além disso, um corpo d'água receptor que não seja manchado por efluente, melhora a estética do corpo hídrico, gerando confiança na comunidade quanto à eficácia dos tratamentos das águas residuárias e melhorando, consistentemente, a imagem das indústrias como um todo (CAPO, 1998).

Os problemas ambientais são agravados, quando o efluente contém corantes azo, que podem ser tóxicos ou modificados, biologicamente, no ambiente a compostos tóxicos, carcinogênicos ou mutagênicos. Eles possuem estruturas complexas e alta resistência a degradação microbiológica (PANSWAD e LUANGDILOK, 2000; MORAES et al., 1999).

No Reino Unido, as autoridades ambientais buscam uma redução drástica na quantidade de corantes sintéticos que são despejados nos ambientes marinhos, adotando uma política de tolerância zero, implementada desde 1997. Estratégias similares são também, empregadas pela Comunidade Européia (ROBINSON, et al., 2002).

A cor e a toxicidade são problemas antigos na indústria papelreira, com novidade apenas no nível de tratamento implementado. Muitas técnicas para remoção de cor já foram testadas e muitas foram avaliadas, em escala real. No entanto, até o presente, não existem métodos plausíveis universalmente utilizados no tratamento da eliminação de corantes, provavelmente, devido à complexidade e variedade das estruturas químicas desses compostos. Entre os processos já desenvolvidos ou em avaliação, encontram-se: tratamento com cal, sulfato de alumínio, adsorção em resinas, adsorção em carvão ativado, ultrafiltração, osmose inversa e coagulação com polímeros (MORAES et al., 1997).

9. Teoria da cor

Entende-se como luz, ou cor, a parte da radiação eletromagnética que pode ser detectada pelo olho humano, ou seja, na faixa de comprimento de onda (λ) entre 400 e 700nm, denominada também como faixa espectral visível. A extremidade da radiação visível de ondas curtas é seguida pela radiação ultravioleta e raios X. Ao lado das ondas longas, seguem-se a radiação infravermelha e as ondas de rádio. As cores transmitidas, correspondentes aos comprimentos de ondas individuais do espectro visível, são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Cores da região visível do espectro

Comprimento de onda (nm)	Radiação absorvida	Cor complementar (transmitida)
400 – 465	violeta	verde amarelado
465 – 482	azul	amarelo
482 – 487	azul esverdeado	laranja
487 – 498	verde azulado	vermelho
498 – 559	verde	púrpura
559 – 576	verde amarelado	violeta
576 – 587	amarelo	azul
587 – 617	laranja	azul esverdeado
617 – 780	vermelho	verde azulado

Fonte: GONÇALVES, 1990.

9.1. Curva de reflectância espectral

A radiação da fonte de luz, que incide sobre um objeto, é parcialmente refletida, absorvida e transmitida por ele. Na determinação da cor é, usualmente, assumido que os objetos a serem analisados sejam opacos. Neste caso, somente a radiação refletida ou, reciprocamente absorvida é de interesse. A porção refletida é chamada reflectância. Reflectância espectral é definida como a razão da luz refletida por um objeto em um certo comprimento de onda pela razão da luz refletida por uma superfície branca ideal.

Plotando a reflectância espectral de um substrato, em função do comprimento de onda, obtém-se a Curva de Reflectância Espectral (CRE) do respectivo substrato. Esta curva representa a verdadeira característica física de um corante. O principal efeito dos corantes e dos pigmentos coloridos é causar uma alteração na CRE do substrato. A CRE representa a fração de luz incidente, que será refletida pelo papel, em cada comprimento de onda. Essa reflexão de luz, em conjunção com a distribuição de energia da fonte de luz, determinará a natureza física da luz refletida ao olho do observador ou ao instrumento de medição de cor. Com exceção dos corantes fluorescentes (FWA), em geral, os corantes reduzem a reflectância geral de um substrato (BERGER & BROCKES, 1971).

No método espectrofotométrico, as leituras das amostras são feitas em cada um dos comprimentos de onda, ao longo de todo o espectro visível. Com os dados obtidos, constrói-se um gráfico que mostra, para os diversos comprimentos de onda, a porcentagem da intensidade da luz refletida pela amostra (reflectância). Como a luz refletida de uma folha decorre tanto da sua estrutura interna quanto da sua superfície (podendo ocorrer fluorescência e brilho), a CRE obtida não define, claramente, a aparência da folha (PIRES, et al., 1988; BERGER & BROCKES, 1971; CASEY, 1961;). De acordo com CASEY (1961), o espectrofotômetro não mede a cor, mas as propriedades que são responsáveis pela cor.

9.2. Colorimetria

A percepção da cor é uma sensação. A colorimetria é a ciência da medição de cor, na qual a impressão sensorial pode ser expressa, quantitativamente, em números. O cálculo da cor pode ser realizado por métodos, em que se utilizam os olhos e o cérebro ou aparelhos específicos. Para contornar a limitação do controle da cor pela comparação visual, foram desenvolvidos vários sistemas de medição de cores. Dentre estes, os mais difundidos são o Munsell, Ostwald, OSA e Hunter e, mais recentemente, os sistemas Ganz e Griesser e CIE $L^*a^*b^*$, que são utilizados por meios instrumentais: espectrofotômetros, fotocolorímetros e colorímetros (PIRES et al., 1988; FERREIRA, 1981).

Para os cálculos colorimétricos, foram emitidas recomendações pela Commission International de l'Eclairage (CIE), com sede em Paris, a nível internacional. A CIE adotou sistemas para medição e especificação de cor, que incluem: uso de fontes de luz-padrão, definidas pela CIE; condições exatas para a observação ou medição da cor da amostra; uso de unidades matemáticas; apropriadas para expressar a cor do objeto; e ainda a definição do “observador padrão” (FRANCIS & CLYDESDALE, 1975).

O iluminante ideal deve emitir o mesmo brilho, em todos os comprimentos de onda. Anteriormente, a luz-padrão de referência, adotada, tinha

como base a luz do sol ao meio-dia. Estudos mais recentes adotam, como padrão, a energia média da luz do dia (sol), denominada iluminação-padrão D_{65} , temperatura de 6500 K.

Os ângulos de observação de 2° (1931) e 10° (1964) são padrões, conforme o sistema CIE. A observação do ângulo de 10° foi adotada, devido à necessidade de obter um ângulo maior que 4° , envolvendo toda a área da retina. A CIE recomenda, na iluminação do objeto, um ângulo de 45° e para observação 90° (BILLMEYER & SALTZMAN, 1981).

9.3. Coordenadas CIE L*a*b*

O sistema CIE possui três dimensões, considerando que a cor pode ser modificada em tonalidade, saturação e luminosidade. Além disso, o sistema emprega, como coordenadas, os chamados valores cromáticos normais, ou tristímulos X, Y e Z, que representam as contribuições das coordenadas tricromáticas: vermelho (x), verde (y) e azul (z) para uma determinada cor e constituem a base das equações colorimétricas.

O cálculo dos valores tristímulos segue, basicamente, o procedimento adotado no sistema de análise humano, descrito a seguir. O olho recebe a radiação da energia multiplicada pela transmitância do objeto. No olho ou mais especificamente na retina, esta energia radiante é convertida em sinais nervosos, por três centros sensitivos de estimulação de luz, gerando a sensação da cor no cérebro (BILLMEYER & SALTZMAN; 1981). A composição que elas realizam, ou seja, a combinação de todas as radiações de igual energia, produz o branco teórico no centro do diagrama de cromaticidade da CIE.

Enquanto a curva de reflectância é uma característica física do corante, os valores tristímulos dão a medida da impressão da cor pelos olhos. Ao contrário da curva de reflectância, que é, por definição, independente da fonte de luz, os valores tristímulos são determinados, não somente pela reflectância do substrato, mas, também, pela distribuição de energia usada na observação visual (BERGER & BROCKES, 1971).

O sistema CIE recomenda que a cor seja expressa em função das coordenadas tricromáticas x , y e do fator de reflectância (luminosidade - Y), ou em função do comprimento de onda predominante, pureza e do fator de reflectância. As coordenadas cromáticas correspondem a pares ordenados (x,y) para representação de uma cor num plano (diagrama cromático), calculados a partir dos valores tristímulos, sendo suficientes para definir o tom e a saturação da cor (PIRES, et al., 1988; FERREIRA, 1981).

O sistema de coordenadas x , y indica, claramente, se duas cores são iguais ou não, sob determinado iluminante. No entanto, não consegue quantificar a diferença de cromaticidade. Por esta razão determinou-se um sistema de ordenação de cores, em que cada cor ocupa o seu lugar, rigorosamente definido, mostrado no diagrama cromático. Em 1976, houve concordância, por parte da CIE, em converter as coordenadas do diagrama em um “sistema uniforme de cromaticidade”, denominado CIE $L^* a^* b^*$ ou simplesmente CIELab, CIE 76 ou escala da cor oponente, apresentado graficamente na Figura 7.

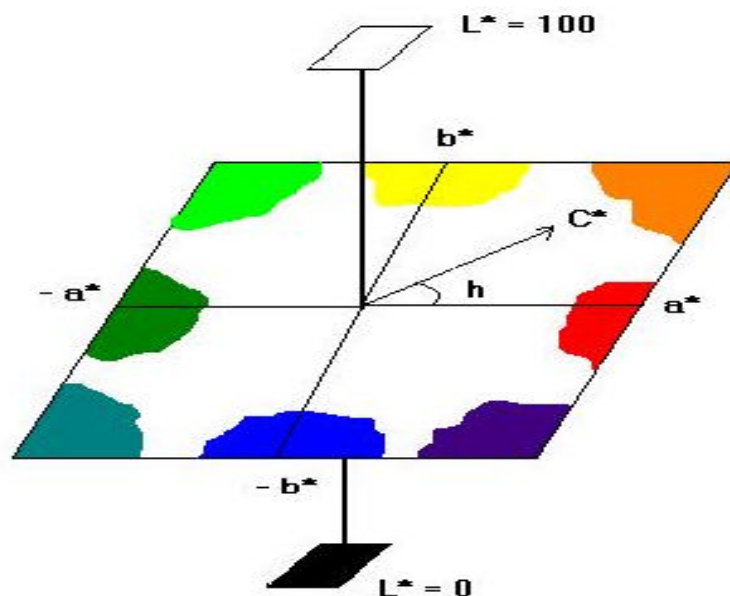


Figura 7 - Sistema uniforme de cromaticidade CIELab 1976 (Adaptado de BILLMEYER & SALTZMAN; 1981).

A luminosidade da cor é representada pelo eixo L^* , sobre o qual encontram-se todas as tonalidades de cinza, entre branco e preto. É a qualidade

pela qual se distingue cor clara de outra escura (PIRES et al., 1988). O eixo L^* , também denominado acromático, representa mudanças não-cromáticas na luminosidade, que variam de um valor de 0 (preto) a 100 (branco). De acordo com FARINA (1975), a luminosidade é a denominação dada à capacidade que possui qualquer cor de refletir a luz branca que há nela. Quando se acrescenta preto a uma determinada cor, reduz-se sua luminosidade. O tristímulo “Y” é, também, a medida da luminosidade (claridade) da cor (FERREIRA, 1981).

Para os eixos a^*, b^* , têm-se + a^* vermelho, - a^* verde, + b^* amarelo, - b^* azul. Devido a isso, demonstrou-se ser útil a conversão destas coordenadas, através de cálculo, para grandezas colorísticas que representam a tonalidade e a saturação da cor (Clariant, 2002; POPSON et al, 1997).

Tonalidade (h) é o que normalmente chamamos de cor, englobando as cores primárias (vermelho, amarelo e azul) e as compostas e está, diretamente, relacionada aos vários comprimentos de onda. No sistema de cromaticidade, $CIEL^*a^*b^*$ é dado pelo valor do ângulo h, obtido a partir de $h = \arctan b^*/a^*$, expresso em graus.

Saturação (C^*) ou croma é a força da cor, a qualidade pela qual se distingue uma cor fraca de uma forte; é a intensidade da cor. No sistema de cromaticidade, $CIEL^*a^*b^*$ é dado pela distância radial da reta C^* . Partindo do eixo L^* , é a resultante da quantidade de amarelo, azul, vermelho ou verde que compõe a cor, sendo definido como $C^* = [a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$. Uma cor saturada seria aquela na qual não entra nem o branco e nem o preto e que está, exatamente, dentro do comprimento de onda que lhe corresponde no espectro solar.

Do ponto de vista matemático, a tonalidade e a saturação referem-se às coordenadas polares h, C^* , determinadas a partir das coordenadas cartesianas a^*, b^* . A abreviação C^* provém do inglês “chroma” e h de “hue”. Os sinais de asterisco junto às letras L, a, b são utilizados, para diferenciar as coordenadas do sistema CIE de outras que recebem a mesma denominação em outros sistemas (Clariant, 2002; POPSON et al., 1997).

CAPITULO I

INTERAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS EXTRATOS CORANTES COM A POLPA CELULÓSICA

INTRODUÇÃO

O mecanismo exato de retenção do corante no papel não é conhecido. Ele é diferente para corantes básicos, ácidos, diretos e para os corantes naturais. Na interação entre a molécula corante e as fibras celulósicas, que compõem o papel, podem estar envolvidos fenômenos físicos, reações químicas e diferentes energias de ligação. Sendo a aplicação de corantes naturais na produção industrial de papéis uma proposta recente, pouco se sabe sobre o mecanismo de retenção destas moléculas corantes pela polpa celulósica.

Neste capítulo, determinaram-se as interações que regem a coloração das fibras celulósicas por corantes naturais, com base nos princípios da termodinâmica no equilíbrio. Calcularam-se os parâmetros termodinâmicos de adsorção: entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, através do cálculo da constante de equilíbrio termodinâmico e utilizando o diagrama de van't Hoff.

A influência dos principais grupos funcionais da polpa celulósica, hidroxílicos e carboxílicos, na retenção dos corantes foi também, avaliada. Utilizou-se um método indireto, sendo os grupos funcionais da polpa protegidos através de reações de acetilação e metilação. Com essas polpas, formaram-se folhas coloridas e determinaram-se os espectros de reflectância, que foram analisados pelo método quimiométrico de Análise das Componentes Principais (PCA).

MATERIAIS E MÉTODOS

1. Caracterização química e física da polpa

Para este estudo, utilizou-se polpa kraft industrial de *Eucalyptus* spp., branqueada por sequência ECF (ODEopDD), proveniente da unidade fabril da Celulose Nipo-Brasileira S/A – CENIBRA, Belo Oriente - MG. Em laboratório, após a hidratação por 4 horas, a polpa foi desagregada em “hydrapulper” durante 5 minutos e desaguada em centrífuga até uma consistência de, aproximadamente, 40%. A polpa foi acondicionada em sacos plásticos e estocada sob refrigeração a 4°C. A caracterização da polpa foi realizada, de acordo com as normas técnicas da “Technical Association of Pulp and Paper Industry” – TAPPI, especificadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Caracterização química e física da polpa branqueada de eucalipto

Características Químicas e físicas	Normas
Alvura, % ISO	TAPPI T 452 om-99
Teor de glucanas e xilanas, %	Item 1.1. e 1.3
Conteúdo de ácidos hexenurônicos, mmol/Kg	Item 1.1 e 1.2
Conteúdo de grupos carboxilas, mmol/100g polpa	TAPPI T 237 om-93
Viscosidade, cP	TAPPI T 230 om-89
Comprimento médio do material fibroso, mm	TAPPI T 261 pm-91
Número fibras / gramas, milhões	TAPPI T 271 pm-91
Teor de finos, %	TAPPI T 261 cm-94
Coarseness, mg/100g	TAPPI T 234 cm-84

O número de fibras/grama, comprimento médio do material fibroso, coarseness e finos da polpa foram avaliados, preparando-se amostras de suspensões da polpa em água deionizada na consistência de 0,001% e dispersante (2,0 % base polpa). A análise foi desenvolvida com o aparelho GALAI CIS-100

e o processamento dos resultados com o software WShape. Para cálculo de comprimento médio das fibras, foram considerados todos os elementos maiores que 0,07 mm e menores que 3,0 mm e todos os finos com dimensões iguais ou menores a 0,07 mm.

1.1. Hidrólise da polpa

Uma amostra da polpa foi acondicionada em sala climatizada, até atingir um teor de umidade de aproximadamente 10%, sendo, em seguida, moída em moinho do tipo Wiley, equipado com tela de 40 mesh.

Foram pesadas $300\text{mg} \pm 0,1$ de polpa, que foram transferidas, quantitativamente, para um tubo de ensaio de cerca de 60mm de comprimento e 15mm de diâmetro. Ao tubo de ensaio, foram adicionados 3mL de ácido sulfúrico 72%, mantendo o conjunto a $30 \pm 0,2^\circ\text{C}$, em banho-maria, misturando-se, freqüentemente, com bastão de vidro (130 x 4 mm). Após exatamente 60 minutos, a mistura foi, quantitativamente, transferida para um frasco de vidro contendo 84mL de água deionizada, o qual foi hermeticamente fechado com tampa de borracha e lacre de alumínio. O frasco foi colocado em uma autoclave calibrada a 118°C e 27psi e mantido à temperatura máxima por 60 minutos. A mistura foi, então, filtrada em membrana de celulose regenerada de porosidade $0,45\mu\text{m}$ (Sartorius). O filtrado foi transferido, quantitativamente, para um balão de 250mL e aferido.

1.2. Determinação de ácidos hexenurônicos

As amostras hidrolisadas foram analisadas por cromatografia de fase líquida, utilizando-se um cromatógrafo SHIMADZU, modelo SCL-10A, equipado com detector UV-visível, modelo SPD-10A, e coluna SCR 102H (8 x 300 mm) aquecida a 70°C . As amostras foram eluídas com ácido sulfúrico 5mmol/L, com fluxo de 1,5mL/min e tempo de corrida de 40 minutos. Foi usado o padrão comercial de ácido 2-furanocarboxílico, para construção da curva de calibração e quantificação dos ácidos hexenurônicos.

1.3. Determinação de carboidratos

Em um béquer, foram adicionados 50mL da solução da polpa hidrolisada e 10mL de uma solução de eritritol 1g/L. O pH foi ajustado para 5,3, com uma solução saturada de hidróxido de bário. Em seguida, a mistura foi centrifugada a 5000rpm, por 2,54 minutos, e concentrada. Depois, a solução foi aferida para 10mL.

As amostras foram analisadas por cromatografia de fase líquida, utilizando-se um cromatógrafo SHIMADZU, modelo SCL-10A, equipado com detector de índice de refração, modelo RID-10A, colunas HPX 87P (7,8 x 300 mm) e SCR-101P (7,9 x 300 mm), aquecidas a 80°C. As amostras foram eluídas com água deionizada, com fluxo de 0,5mL/min e tempo de corrida de 70 minutos. Foram utilizados padrões analíticos de xilose e glucose, para construção da curva analítica e quantificação das xilanas e glucosanas.

2. Características dos extratos de corantes naturais

A Tabela 3 apresenta as características dos extratos corantes utilizados.

Tabela 3 – Características dos extratos corantes estudados

Principal componente	Norbixina	Clorofilina Cúprica	Curcumina
Fonte	Bixa orellana	Espinafre	<i>Curcuma longa L.</i>
Cor	Alaranjado	Verde	Amarelo
Forma física	Líquido	Líquido viscoso	Líquido viscoso
Pigmento, %	1,03	9,5	9,0
Veículo	Hidróxido de potássio		Polissorbato
Fabricante	Baculê Agroindustrial		Chr. Hansen
Nome comercial	HS-400	B-5006	Cúrcuma WS
Colour index	C.I. (1975) 75.120	C.I. (1975) 75.810	C.I. (1973) 75.300

3. Estudos do efeito do pH na solução corante

O efeito do pH no valor do comprimento de onda de máxima absorção dos corantes foi determinado, por meio da medida da absorbância de uma solução dos extratos corantes em água à concentração de 20mg/Kg, na faixa de comprimento de onda de 200 a 700nm, em diferentes valores de pH (2, 4, 6, 8,10 e 12), utilizando-se espectrofotômetro UV-visível VARIAN, modelo Probe 50.

4. Determinação dos parâmetros termodinâmicos

A polpa celulósica branqueada foi refinada em moinho PFI, conforme descrito no método TAPPI T 248 om-85, desenvolvendo um grau de refino no valor de 30° Schopper Riegler (SR), determinado conforme método ABCP c 10/79.

No preparo das amostras, utilizou-se o equivalente a 0,4g de polpa equivalentemente secas, refinadas a 30°SR e não refinadas, em forma de folhas formadas em formador laboratorial tipo Tappi (Norma TAPPI T205 sp-95). As amostras foram introduzidas em tubos de ensaio, com capacidade para 15mL, providos de tampa rosqueada. Para cada amostra, adicionou-se 10g de solução do extrato corante a uma concentração de 20mg/Kg. Os tubos de ensaio foram vedados com filmes plásticos e fechados, de modo a evitar a evaporação e perda de líquido. O ensaio foi realizado com os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica em triplicatas. Os tubos de ensaio foram agitados (mesa agitadora) à temperatura ambiente, de modo a desagregar e homogeneizar a polpa, durante um mesmo período para todas as amostras. Este procedimento de desagregação e homogeneização foi repetido, após um período de 10 e 20h. Utilizou-se, como referência, alíquotas de 10g de solução dos extratos corantes, sem a polpa celulósica.

As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos a 5, 10, 15, 25, 35 e 45°C, por um período de 28h, para atingir o equilíbrio termodinâmico. Este procedimento foi realizado, utilizando-se um banho termocriostático

Microquímica Equipamentos Ltda, Modelo MQMP – 01, faixa de trabalho – 20 a +100°C, estabilidade $\pm 0,02^\circ\text{C}$, leitura 0,01°C.

Após 28 horas, as amostras foram centrifugadas a 3000rpm, em centrífuga tipo FANEM modelo 215, por um período de 10 minutos, para decantação da polpa. A absorbância da solução corante foi medida, no momento inicial e imediatamente após atingir o equilíbrio termodinâmico (28h). As leituras foram realizadas no comprimento de onda de máxima absorção de cada corante (Tabela 4), utilizando-se espectrofotômetro UV-visível VARIAN, modelo Probe 50. Antes da determinação da absorbância, realizou-se uma varredura nos comprimentos de onda de 200 a 700nm, para certificar que não houve deslocamento do pico de absorção máxima. O pH das amostras foi, também, medido no momento inicial (tempo zero) e após o período de 28h.

O tempo necessário para atingir o equilíbrio termodinâmico foi determinado, medindo-se a absorbância das amostras, de hora em hora, até se alcançar uma estabilização. Mediante a estabilização, considera-se que não ocorre mais adsorção do corante pela polpa. Utilizou-se a temperatura de 5°C do banho termocriostático, para determinar o tempo de equilíbrio.

Tabela 4 – Comprimentos de onda de máxima absorção dos principais pigmentos dos extratos corantes estudados

Corante	Comprimento de onda máximo (nm)
Norbixina	452
Curcumina	425
Clorofilina cúprica	407

A absorbância inicial e final das amostras foram convertidas em concentração (mg de extrato corante /Kg de polpa), utilizando-se as curvas de calibração e as equações da reta, apresentadas no Apêndice 1A. As curvas de calibração foram construídas, considerando-se o peso seco dos extratos corantes. A concentração de corante na polpa (mg/g) foi determinada pela diferença entre a concentração da solução no momento inicial (tempo zero) e após o período de

28h. Com estes dados, calculou-se os valores das constantes de equilíbrio (K) para cada temperatura, utilizando-se a equação abaixo, cuja descrição foi demonstrada no item 4 da Revisão Bibliográfica:

$$K = \frac{\text{Concentração de extrato corante na polpa (mg/g)}}{\text{Concentração de extrato corante na solução (mg/g)}}$$

De posse destes dados, montou-se o diagrama de van't Hoff, plotando-se $\ln K$ vs $1/T$, em que K é a constante de equilíbrio e T a temperatura à qual foram submetidas as amostras em graus Kelvin. A partir deste diagrama, foram calculados os parâmetros termodinâmicos: energia livre de Gibbs (ΔG), Entalpia de adsorção (ΔH) e Entropia (ΔS). A energia livre (ΔG) foi calculada, empregando-se a equação $\Delta G^\circ = -RT \ln K$; em que, R é a constante dos gases (8,314); T a temperatura absoluta em Kelvin e K é a constante de equilíbrio. Os valores de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) foram obtidos, respectivamente, a partir da inclinação da reta do diagrama de van't Hoff ($-\Delta H/R$) e a partir do ponto de intersecção ($\Delta S/R$).

5. Influência dos grupos funcionais na retenção dos corantes naturais

Neste item a reatividade dos grupos hidroxílicos e carboxílicos foi avaliada, aplicando-se a técnica de proteção dos grupos funcionais por acetilação e metilação, respectivamente.

5.1. Acetilação dos grupos hidroxílicos

Foram utilizadas 60g de polpa equivalentemente secas e refinadas a 30°SR e 60g de polpa não refinadas. As polpas foram tratadas com 720ml de piridina e 300ml de anidrido acético, permanecendo sob agitação constante a 35°C, por um período de 7 dias na ausência de umidade adicional. Após o término da reação de acetilação, a polpa celulósica foi lavada, exaustivamente,

com água destilada para continuidade dos tratamentos, conforme os procedimentos descritos no item 5.3.

A acetilação foi comprovada, qualitativamente, através da análise da polpa por espectroscopia de infravermelho, na faixa de comprimento de onda 4000 a 500 cm^{-1} , 8 scans e 4 cm^{-1} resoluções. Foi utilizado um espectrômetro Perkin Elmer FT-IR 1000, utilizando, como corpo de prova, pastilhas das polpas acetiladas confeccionadas em brometo de potássio (KBr).

5.2. Metilação dos grupos carboxílicos

A metilação dos grupos carboxílicos foi realizada em amostras de 40g equivalentemente secas de polpas refinadas a 30°SR e 40g de polpa não refinada. Para a metilação, empregou-se um volume em excesso de clorotrimetilsilano - TMSCl (40 ml) em 400ml de metanol. A reação foi conduzida à temperatura ambiente, por um período de 96 horas, com a eficiência de reação em torno de 55%. A eficiência de metilação foi calculada, com base na quantificação do teor de grupos carboxílicos da polpa, antes e após o tratamento de metilação, através do método TAPPI T 237 om-93. Após o término da reação de metilação, a polpa foi lavada, exaustivamente, com água destilada para continuidade dos tratamentos descritos no item 5.3.

5.3. Espectros de reflectância e análise dos componentes principais

Cada amostra das polpas acetilada, metilada, refinadas e não refinadas, preparadas conforme itens 5.1. e 5.2., foram transferidas para um béquer de 2L. Ajustou-se a consistência para 1,5% com água destilada, adicionou-se 0,5% de extrato corante base polpa seca e homogeneizou-se por 1 minuto, usando agitador com hélices da FISATON modelo 713. Cada amostra foi transferida para o homogeneizador laboratorial, onde sua consistência foi ajustada para 0,4%. Procedeu-se à confecção de folhas com gramaturas de 60 g/m^2 , utilizando-se uma consistência de formação de 0,06%, ajustada com água destilada em

formadora do tipo TAPPI. As cinco folhas confeccionadas em cada tratamento foram submetidas ao processo de prensagem por 7 minutos, numa pressão de 400 kPa, a fim de remover o excesso de água livre. Em seguida, as folhas foram secadas ao ar. Como referência, também foram formadas três folhas para cada tipo de polpa, sem adição de corante.

Após a climatização (temperatura = $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa = $50 \pm 2\%$), determinaram-se os espectros de reflectância para os papéis brancos (referência) e coloridos, utilizando o equipamento Datacolor Elrepho 2000, perfazendo um total de 108 amostras, correspondentes a 108 espectros. Os espectros de reflectância foram separados por meio da Análise das Componentes Principais (PCA), utilizando-se o programa de PCA do pacote quimiométrico do PLS-Toolbox no ambiente MATLAB, versão 5.3. Uma breve descrição dos objetivos deste tipo de análise é apresentada no item 6 da Revisão Bibliográfica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Características químicas e físicas da polpa celulósica

A Tabela 5 apresenta os resultados das características químicas da polpa antes do processo de refino e as características físicas antes e (20°SR) e após o refino (30°SR). Os dados referentes às características químicas e físicas representam a média de três repetições mensuradas.

Tabela 5 – Características químicas e físicas da polpa branqueada de eucalipto.

Características químicas		
Glicanas, %	81,90	
Xilanas, %	12,15	
Ácidos hexenurônicos, mmol/kg	15,05	
Grupos COOH, mmol/100g polpa	4,63	
Características físicas		
Alvura, % ISO	90	
Viscosidade, cp	19,80	
Resistência a drenagem, °SR	20°SR	30°SR
Comprimento médio do material fibroso, mm	0,68	0,65
Nº fibras/grama, milhões	32,82	30,78
Teor de finos, %	10,80	11,12
Coarseness, mg/100m	4,48	5,02

2. Efeito da variação do pH na absorbância dos extratos corantes

A ionização e estabilidade das moléculas corantes são dependentes dos valores de pH do meio, o que afetará a adsorção dos corantes pelas fibras e os valores de absorbância da solução corante. A instabilidade da solução corante em um dado valor de pH, pode gerar compostos de degradação, que podem ou não ser coloridos, com conseqüente redução da absorbância ou deslocamento do pico

de máxima absorção. Por esta razão, a análise espectral das soluções corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica foi realizada em diferentes valores de pH, para determinar a dependência do deslocamento do pico de máxima absorção. Os espectros para os três extratos corantes estão apresentados na Figura 8.

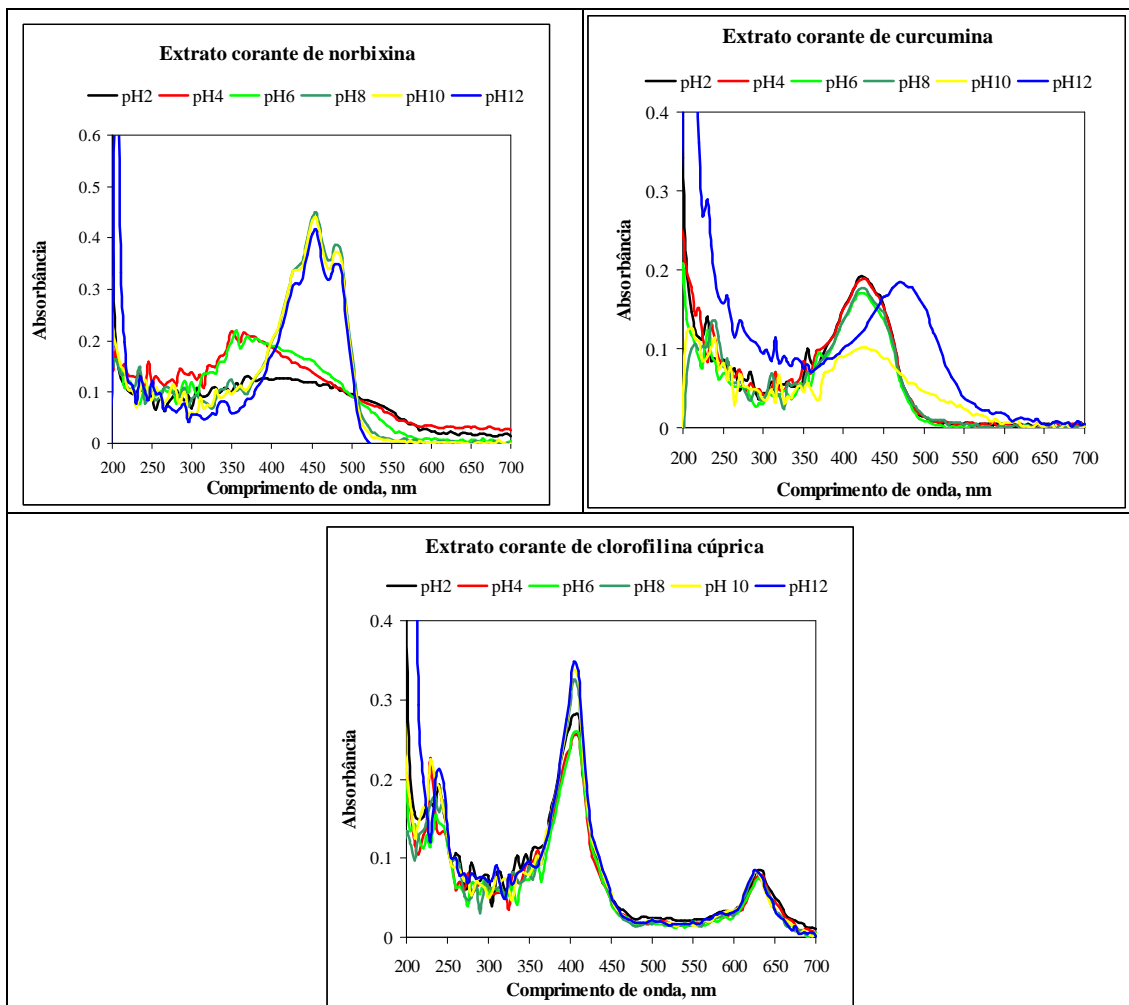


Figura 8 – Espectro UV-visível dos extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica em diferentes valores de pH do meio.

O espectro UV-visível do extrato de norbixina em diferentes valores de pH (Figura 8) mostra que a norbixina não é estável, na faixa de pH de 2 a 6. A redução do pH do meio para valores menores que 6 causou o deslocamento da região de máxima absorção, para a faixa de comprimento de onda fora do visível, ou seja, próximo a 370nm. De acordo com FERREIRA et al., (1999) e FREUND

(1985), extratos de urucum hidrossolúveis, diluídos em água, apresentam absorvância máxima entre 453 e 483nm.

Ainda segundo FREUND (1985), a norbixina apresenta a característica de permanecer solúvel em água, somente, quando um pH alcalino é mantido. Quando é adicionado em um meio ácido ou neutro, este pigmento é rapidamente disperso e insolubilizado no sólido em suspensão.

O espectro do extrato corante de curcumina, em diferentes valores pH (Figura 8), mostra maior absorvância em pHs ácidos, com tendência a decrescer em pHs alcalinos. Em pH 10, a absorvância já é bastante reduzida e, em pH 12, o comprimento de onda de máxima absorção sofre um deslocamento, mudando de 425 para 470nm, indicando instabilidade na cor do corante. De acordo com ARAÚJO (1995), a cor da oleoresina de cúrcuma (curcumina) não é afetada pelo pH, até que se atinja um valor crítico de alcalinidade seja atingido, quando a cor muda para marrom-avermelhado. Este comportamento não é crítico para a coloração de papéis, pois, alcalinidades elevadas não são comuns em operações das indústrias papeleiras.

O espectro UV-visível, apresentado na Figura 8, mostra que a coloração da clorofilina cúprica não é sensível às mudanças de pH. O perfil de absorvância é semelhante, em todos os valores de pH avaliados, com seus picos de máximas absorvâncias ocorrendo em faixas de comprimento de onda semelhantes e sem ocorrência de deslocamento.

A maior estabilidade da solução corante de clorofilina cúprica é alcançada em pH alcalino (pH 8 - 12), com o espectro possuindo dois comprimentos de onda de máximas absorvâncias, 408 e 630nm.

O pH da solução do extrato corante é muito pouco alterado, quando em contato com a polpa celulósica. Em geral, as pequenas alterações nos valores de pH dos extratos corantes não chegaram a ser significativas a ponto de deslocar o comprimento de onda de máxima absorvância. Os valores médios do pH das soluções corantes no tempo zero (pH_o) e após atingir o equilíbrio termodinâmico (pH_f), para as diferentes temperaturas dos tratamentos térmicos, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores médios do pH inicial e após atingir o equilíbrio termodinâmico (pH_f), das soluções aquosas de norbixina (U), curcumina (C) e clorofilina (E), em contato com a polpa celulósica refinada (R) e não refinada (NR), para as diferentes temperaturas (t) dos tratamentos térmicos

t (°C)	UR		UNR		CR		CNR		ER		ENR	
	pH_o	pH_f	pH_o	pH_f	pH_o	pH_f	pH_o	pH_f	pH_o	pH_f	pH_o	pH_f
5	9,9	9,8	9,9	9,9	6,2	6,6	6,2	6,4	6,1	6,4	6,1	6,5
10	9,8	9,0	9,8	9,5	6,2	6,4	6,2	6,4	6,5	6,9	6,5	6,7
15	9,6	9,5	9,6	9,3	6,0	6,7	6,0	6,7	6,4	6,6	6,4	6,6
25	9,5	9,3	9,5	9,2	6,1	6,6	6,1	6,6	6,4	6,8	6,4	6,7
35	9,6	9,0	9,6	9,2	6,6	6,6	6,6	6,5	6,8	6,8	6,8	6,6
45	9,7	8,7	9,7	8,7	6,9	6,5	6,9	6,7	6,7	6,7	6,7	6,8

3. Parâmetros termodinâmicos

Para a análise dos parâmetros termodinâmicos, que regem as interações entre a polpa (refinada e não refinada) e os corantes naturais, obteve-se, para cada tratamento térmico, a constante de equilíbrio em diferentes temperaturas: 5, 10, 15, 25, 35 e 45°C, sendo a temperatura-limite testada de 45°C devido à instabilidade dos corantes naturais a altas temperaturas. Para acompanhar uma possível decomposição térmica das soluções corantes, utilizaram-se referências constituídas de solução corante sem adição de polpa. Os valores das absorvâncias iniciais (tempo zero) e após estabelecido o equilíbrio termodinâmico (28 horas) das soluções corantes, utilizadas como referência, são apresentados na Tabela 7, para as seis temperaturas testadas.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 7 e o teste de Tukey a 5% de probabilidade, a clorofilina cúprica mostrou-se o corante mais estável, termicamente, não apresentando alteração da absorvância entre o tempo zero (abs_o) e após o período de 28h (abs_f), em todas as temperaturas testadas.

A curcumina apresentou diferença significativa entre a absorvância inicial (abs_o) e após atingido o equilíbrio termodinâmico (abs_f) apenas para a

temperatura de 45°C. A norbixina apresentou esta diferença à temperatura de 35°C, mas não a 45°C. Esta diferença pode ser devida a um erro experimental. A redução da absorvância decorre, possivelmente, de uma decomposição térmica das moléculas corantes. Porém, para os corantes avaliados esta redução é insignificante e, portanto, não foram consideradas no cálculo das constantes de equilíbrio.

Tabela 7 – Valores médios de absorvâncias iniciais (abs_o) e após estabelecido o equilíbrio termodinâmico (abs_f) das soluções referências dos corantes norbixina, clorofilina e curcumina

Corante		Temperaturas (°C)					
		5	10	15	25	35	45
Norbixina	abs_o	0,4351a	0,4311a	0,4428a	0,4276a	0,4308a	0,4346a
	abs_f	0,4350a	0,4311a	0,4426a	0,4275a	0,4278b	0,4316a
Curcumina	abs_o	0,1939a	0,1940a	0,1981a	0,1943a	0,2015a	0,1911a
	abs_f	0,1939a	0,1940a	0,1983a	0,1941a	0,1955a	0,1851b
Clorofilina	abs_o	0,2735a	0,2726a	0,2573a	0,2548a	0,2603a	0,2423a
	abs_f	0,2736a	0,2723a	0,2575a	0,2551a	0,2599a	0,2421a

Em cada temperatura (coluna) e para o mesmo corante, médias seguidas de mesma letra minúscula não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P>0,05$).

Não foi possível avaliar temperaturas acima de 50°C, pois, a decomposição dos corantes foi acentuada, inviabilizando a determinação da adsorção nesta temperatura.

A Tabela 8 apresenta os valores da constante de equilíbrio K, $\ln K$ e energia livre de Gibbs (ΔG) para cada temperatura (T) aplicada no tratamento térmico das polpas coloridas com extrato corante de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica.

Tabela 8 – Valores calculados para a constante de equilíbrio K, lnK e energia livre de Gibbs (ΔG) para a polpa refinada (R) e não-refinada (NR) colorida com os extratos corantes de norbixina (U), curcumina (C) e clorofilina cúprica (E).

T (°C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	K		lnK		ΔG (KJ/mol)	
			UR	UNR	UR	UNR	UR	UNR
45	318	3,14 x 10 ⁻³	5,64	8,91	1,73	2,19	- 4,57	- 5,79
35	308	3,25 x 10 ⁻³	4,51	5,35	1,51	1,67	- 3,86	- 4,29
25	298	3,35 x 10 ⁻³	3,44	6,60	1,23	1,89	- 1,40	- 2,15
15	288	3,47 x 10 ⁻³	4,28	6,56	1,45	1,88	- 3,48	- 4,51
10	283	3,53 x 10 ⁻³	3,06	6,19	1,12	1,82	- 2,63	- 4,29
5	278	3,60 x 10 ⁻³	2,92	5,57	1,07	1,71	- 2,48	-3,96
			CR	CNR	CR	CNR	CR	CNR
45	318	3,14x 10 ⁻³	56,11	81,77	4,03	4,40	- 10,65	- 11,65
35	308	3,25 x 10 ⁻³	57,17	92,39	4,05	4,52	- 10,37	- 11,59
25	298	3,35 x 10 ⁻³	46,78	88,74	3,83	4,48	- 9,50	- 11,11
15	288	3,47 x 10 ⁻³	36,11	74,82	3,59	4,32	- 8,59	- 10,34
10	283	3,53 x 10 ⁻³	31,17	63,26	3,44	4,15	- 8,10	- 9,76
5	278	3,60 x 10 ⁻³	16,26	48,62	2,79	3,88	- 6,45	- 8,98
			ER	ENR	ER	ENR	ER	ENR
45	318	3,14x 10 ⁻³	3,39	4,71	1,22	1,55	- 3,22	- 4,09
35	308	3,25 x 10 ⁻³	2,33	4,08	0,82	1,40	- 2,10	- 3,60
25	298	3,35 x 10 ⁻³	ND	0,98	ND	- 0,02	ND	0,05
15	288	3,47 x 10 ⁻³	ND	0,64	ND	- 0,45	ND	1,08
10	283	3,53 x 10 ⁻³	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	278	3,60 x 10 ⁻³	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND – não determinado.

Os valores de massa da polpa (g), massa da solução corante (g), absorvância e concentração (mg/g) inicial e final da solução corante, concentração de corante adsorvido pela polpa (mg/g) e os valores da constante K e lnK para todas as temperaturas testadas são apresentados nas tabelas do Apêndice B.

A partir dos valores de $1/T$ e $\ln K$ calculados, apresentados na Tabela 8, foram obtidos os diagramas de van't Hoff representados pelas relações gráficas na Figura 9.

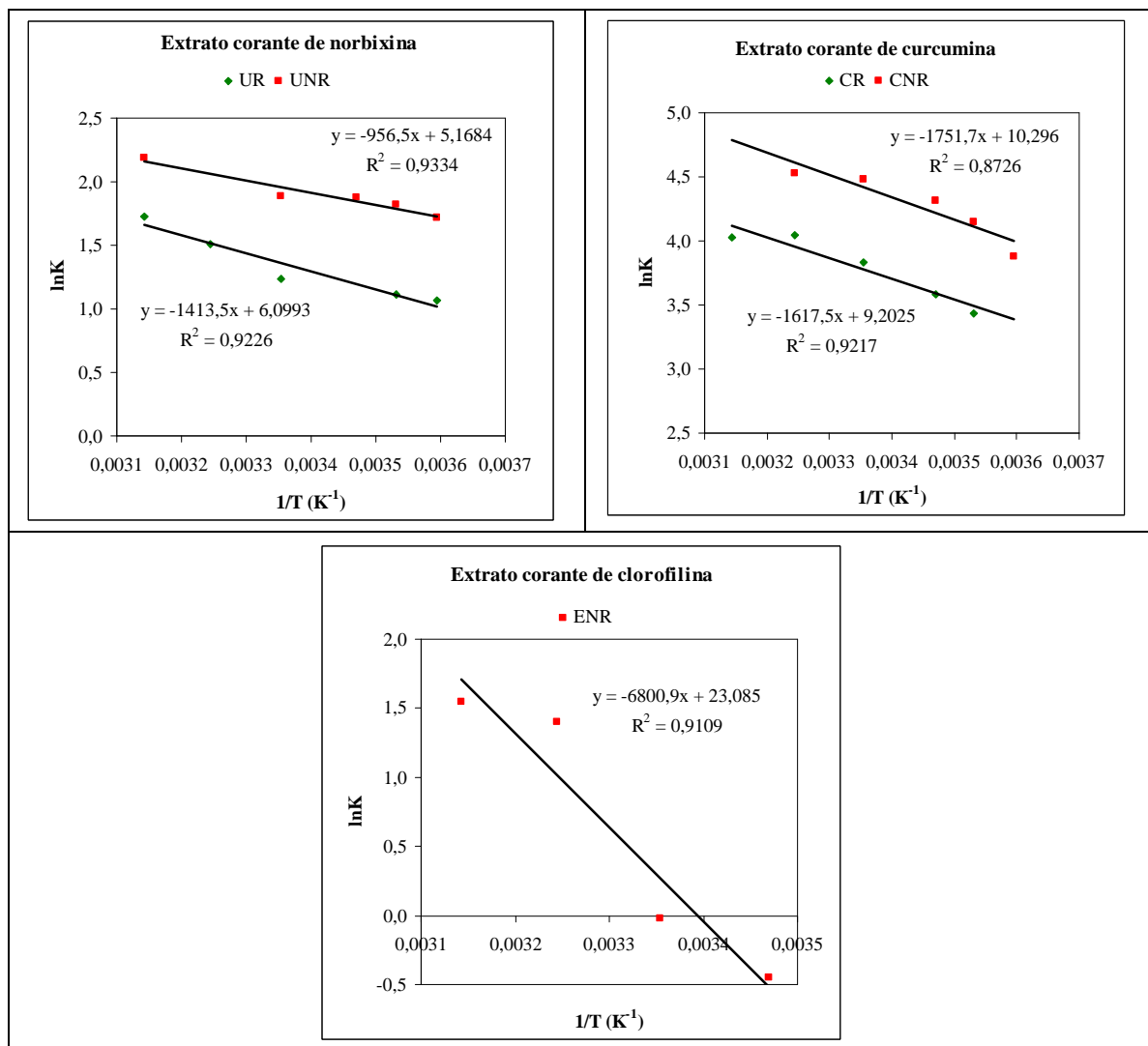


Figura 9 - Diagramas de van't Hoff para polpas refinadas (R) e não refinadas (NR) coloridas com extratos corantes de norbixina (U), curcumina (C) e clorofilina cúprica (E)

Sabe-se que a equação $\Delta G^0 = -RT \ln K$, considerando $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, pode ser escrita, como

$$\ln K = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Portanto, os valores de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) são, respectivamente, a inclinação ($-\Delta H/R$) da reta do diagrama de van't Hoff e a

interseção ($\Delta S/R$), obtidos das equações apresentadas na Figura 9. Os valores dos parâmetros termodinâmicos de Entalpia (ΔH) e Entropia (ΔS), para as polpas refinadas e não refinadas coloridas com os extratos corantes, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros termodinâmicos calculados da interação da polpa refinada (R) e não refinada (NR) e extratos corantes de norbixina (U), curcumina (C) e clorofilina cúprica (E).

Corante/polpa	Parâmetros termodinâmicos	
	Entalpia - ΔH (KJ.mol ⁻¹)	Entropia - ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
UR	11,75	49,96
UNR	7,95	42,97
CR	13,45	76,51
CNR	14,56	85,60
ER	ND	ND
ENR	56,54	191,93

ND – não determinado

No presente estudo, foram encontradas dificuldades para realizar os ensaios de determinação dos parâmetros termodinâmicos da polpa refinada colorida com clorofilina cúprica. O processo de refino da polpa causa a formação de folhas de papéis mais densas e de difícil desagregação. Associada à baixa retenção da clorofilina cúprica, determinada em testes preliminares e comprovada no Capítulo II deste estudo, contribuíram para que as medidas de absorvância não fossem detectadas e, ou apresentassem valores contraditórios aos princípios da termodinâmica (absorvância final maior que a absorvância inicial). Tal fato ocorreu para os tratamentos térmicos na faixa de temperatura de 5 a 25°C (Tabelas 1B a 4B do Apêndice). Isto dificultou a geração do diagrama de van't Hoff, embora foi possível sua determinação para os tratamentos térmicos de 35 e 45°C.

Na ciência termodinâmica, é reconhecido que os processos de dessolvatação dos elementos constituintes do sistema são endotérmicos e os de interação entre os elementos constituintes são exotérmicos, ao passo os valores de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) positivos são considerados, entalpicamente, desfavoráveis, ou seja, $\Delta H > 0$ e entropicamente favoráveis, ou seja, $\Delta S > 0$.

Os valores da entalpia encontrados (Tabela 9) são positivos e resultantes do processo de dessolvatação da solução corante e da polpa celulósica e da interação da molécula corante com as fibras celulósicas. A entalpia positiva mostra que os processos endotérmicos prevaleceram sobre os exotérmicos, ou seja, energia entálpica gasta na dessolvatação foi maior que a energia liberada na interação corante-fibras.

Para os três corantes, os baixos valores positivos de entalpia indicam que a coloração das fibras não ocorre por meio de reações covalentes entre a celulose e as moléculas corantes. O rompimento de uma ligação covalente, usualmente, requer uma energia entre $420-840\text{KJ.mol}^{-1}$ (SCOTT, 1996). Sendo assim, postulamos que a coloração ocorreu por meio de adsorção física (ligações de hidrogênio, força de van der Waals e atração eletrostática) e penetração das moléculas corantes nos capilares e reentrâncias das fibras. Observa-se ainda, que os valores de entropia apresentados na Tabela 9 são bem superiores aos de entalpia e também positivos ($\Delta S > 0$), indicando que os fatores entrópicos é que estão determinando a interação destes corantes com a polpa, possibilitando, assim, que interações hidrofóbicas também estejam contribuindo para essa adsorção.

Segundo SCOTT (1996), a celulose tem uma multiplicidade de grupos hidroxilas, que são capazes de participar de ligações de hidrogênio com o oxigênio ou nitrogênio de outros radicais polares presentes nas moléculas corantes. Badilescu et al. (1981), citado por TIMOFEI et al. (2000), consideram que os grupos hidroxilas livres da celulose não podem participar das ligações de hidrogênio com os corantes, pois, já estão envolvidos nas ligações de hidrogênio intra ou intermolecular nas regiões amorfas e cristalinas das fibras.

Avaliando os corantes caso a caso, na Tabela 8, observa-se que a curcumina (CR e CNR) apresentou os menores valores de energia livre de Gibbs (ΔG). Isto indica que a sua interação com a polpa celulósica ocorre, mais intensamente, do que a dos outros dois corantes. Esta indicação é reforçada pelos resultados dos estudos experimentais apresentados no Capítulo II, nos quais observa-se o maior poder tintorial da curcumina, comparativamente à norbixina e clorofilina cúprica.

A entalpia de adsorção da clorofilina cúprica para a polpa não refinada, ENR (Tabela 9) apresentou um valor cerca de cinco vezes maior que os outros corantes analisados. O valor mais positivo de ΔH pode ser devido a uma maior energia gasta na dessolvatação, ou a menor energia liberada na interação com a polpa.

4. Influência dos grupos hidroxílicos e carboxílicos na retenção dos corantes

4.1. Proteção dos grupos funcionais hidroxílicos e carboxílicos

Como nos álcoois de baixo peso molecular, os três grupos hidroxilas de cada unidade de glicose da cadeia de celulose são capazes de reagir com ácidos inorgânicos e orgânicos, ou seus anidridos e cloretos, para formar éster.

Na proteção das hidroxilas da polpa celulósica, utilizou-se o anidrido acético na presença da base piridina, conforme descrito em Material e Métodos, que age como catalisador, baseado em HIGGINS et al. (1958). O meio alcalino é necessário para dissociar os grupos hidroxilas, formando a quantidade de ânions nucleofílicos requerida para a reação, sendo a piridina consumida no decorrer da reação.

Desde que cada unidade básica de glicose contenha três hidroxilas reativas, as reações de esterificação podem gerar intermediários mono, di ou trissubstituídos. A reatividade de um dado substrato de celulose depende mais da acessibilidade dos grupos hidroxilas do que das condições da reação. KRASSIG (1993) concluiu que somente, aproximadamente, 12% de todos os grupos hidroxilas da celulose estão livres para reagir. Eles reagem de acordo com a

cinética de acetilação homogênea e, por esta razão, devem estar localizados em áreas de livre acesso, tais como o lado externo das superfícies das fibras. As outras hidroxilas que estão, aparentemente, envolvidas em fortes ligações de hidrogênio, acetilam muito lentamente. A taxa de reação é, aparentemente, controlada pela taxa de difusão dos constituintes no meio de reação, normalmente água ou ácido acético, dentro do interior das fibras.

Vários autores citados por KRASSIG (1993) confirmaram a maior reatividade das hidroxilas primárias, em relação às duas outras hidroxilas. Esta reatividade pode ser até 10 vezes maior que para a hidroxila secundária.

A esterificação dos grupos hidroxilas da celulose foi comprovado, qualitativamente, por espectroscopia no infravermelho. A absorção na frequência de 1729cm^{-1} ($1690 - 1750\text{cm}^{-1}$), ausente na polpa celulósica não acetilada, é característica de estiramento C = O da carbonila do grupo funcional dos ésteres (JANDURA et al., 2000). O espectro no infravermelho da polpa acetilada é apresentado na Figura 10.

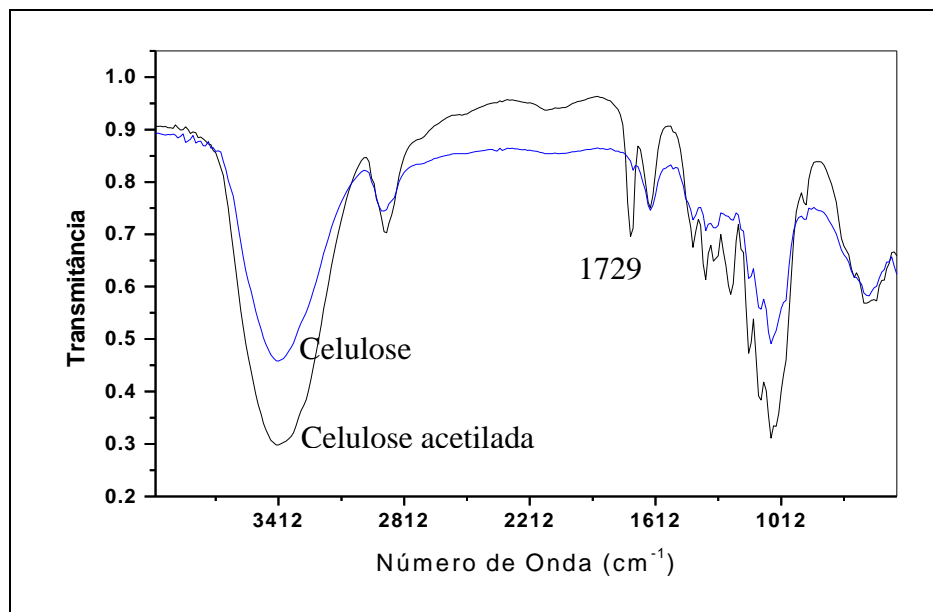


Figura 10 - Espectro no infravermelho da celulose e celulose acetilada.

Segundo os autores HIGGINS et al. (1958), obteve-se com a acetilação de uma polpa kraft de Harmae (fibra longa) branqueada conduzida sob as

condições ideais de tratamento, um grau de substituição (DS) de aproximadamente 27% das hidroxilas.

Os grupos carboxílicos da polpa celulósica foram esterificados, a partir de uma reação de condensação, utilizando metanol e clorotrimetilsilano (TMSCl) como catalisador.

Neste estudo, a porcentagem de grupos carboxílicos metilados (conforme descrito em Material e Métodos) foi determinada pela diferença entre a quantidade de grupos carboxílicos antes e após a metilação, de acordo com a norma TAPPI T 237. MAMBRIM FILHO & MAINIERI (2001) também determinaram o conteúdo de ácidos carboxílicos em polpa de eucalipto branqueada por seqüência ECF utilizando a norma TAPPI.

MONTEIRO (2001) conduzindo a reação de metilação, por um período de 20 horas, obteve a eficiência de reação em torno de 36%. No presente trabalho, com um tempo de reação de 96 horas, a eficiência de reação foi aumentada para cerca de 55%, conforme Tabela 10.

Tabela 10 – Conteúdo de grupos carboxilas das polpas antes e após a reação de metilação.

Polpa	Carboxila, mmol/100g	% metilação
Referência não refinada	4,63	-----
Referência refinada	4,34	-----
Metilada não refinada	2,61	56,37
Metilada refinada	2,37	54,61

BEYER et al. (1999) quantificaram, em polpa sulfito branqueada, os grupos carboxílicos por troca iônica dos prótons da carboxila com azul de metileno e determinaram, colorimetricamente, o restante do corante que permaneceu na solução.

No presente trabalho, não foi avaliada a influência do grupo funcional carbonila na retenção dos corantes. Considerou-se que a seqüência de branqueamento da polpa utilizada (ODEopDD) não seria uma grande geradora de

grupos carbonilas. Considerou-se, também, que a quantidade de carbonila da celulose era pouco efetiva para retenção dos corantes naturais.

4.2. Análise dos componentes principais dos espectros de reflectância

O principal efeito dos corantes e dos pigmentos coloridos é causar redução na curva de reflectância espectral do substrato. A curva de reflectância espectral representa a fração de luz incidente, que será refletida pelo papel em cada comprimento de onda. Com exceção dos corantes fluorescentes (FWA), os corantes, em geral, reduzem a reflectância geral de um substrato.

Se os grupos funcionais hidroxílicos e carboxílicos da polpa celulósica apresentam-se como sítios reativos para retenção dos corantes naturais, a proteção destes grupos contribuirá para um aumento na reflectância das polpas coloridas, comparado com as polpas-referência (sem a proteção dos grupos funcionais), indicando redução de retenção dos extratos corantes nas fibras.

Na Figura 11, são apresentados os espectros de reflectância das polpas acetiladas, metiladas, refinadas (R) e não refinadas (NR) e as respectivas referências não coloridas (brancas) e as coloridas com extratos corantes. A coloração das polpas com o extrato de clorofilina cúprica foi feita com e sem a adição de 0,5% de sulfato de alumínio (clorofilina-AL). Para cada polpa, refinada e não refinada, foram formados cinco papéis coloridos com cada corante e três papéis brancos, perfazendo um total de 108 espectros de reflectância.

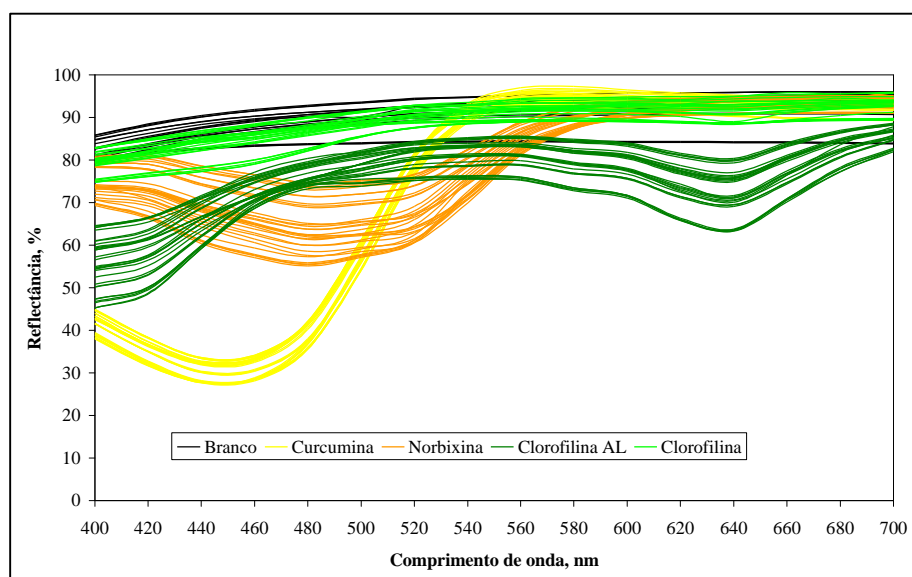


Figura 11 – Espectros de reflectância das polpas acetiladas e metiladas, refinadas e não refinadas e as respectivas referências não coloridas e as coloridas com os extratos corantes.

Devido ao grande número de tratamentos experimentais, normalmente requeridos em estudos de determinação do perfil espectral, os espectros de reflectância apresentados (Figura 11) foram submetidos à análise das componentes principais (“Principal Component Analysis” – PCA). Inicialmente, o procedimento de análise PCA identificou e alocou, em conjuntos distintos, os grupos de espectros com variância de reflectância semelhantes por diferença de variâncias entre elas. Gerou-se a relação gráfica, apresentada na Figura 12, com as duas maiores e mais significativas variâncias encontradas entre todos os espectros de reflectância, denominadas PC1 e PC2 (Principal componente de variância), sendo que PC1 e PC2 representam 49,96% e 36,29%, respectivamente, do somatório de variância total de 86,25% de todos os espectros comparados. Cada ponto dentro dos conjuntos de espectros representa um espectro de reflectância, relativo a cada tratamento aplicado com os extratos corantes, inclusive as amostras-referência (branco). As escalas dos eixos PC1 e PC2 são expressas, em variâncias absolutas. O valor zero (linha divisória) dos eixos, representa a média das variâncias das principais componentes de variância PC1 e PC2, respectivamente. Os espectros (representados por cada ponto na relação gráfica) com valores positivos localizam-se à direita e acima das médias

das variâncias de PC1 e PC2, respectivamente. Os espectros com valores negativos localizam-se à esquerda e abaixo das médias das variâncias de PC1 e PC2, respectivamente. Desta forma, os espectros individuais foram comparados entre si, ao nível de 5% de probabilidade e alocados, em um mesmo conjunto, com variâncias estatisticamente semelhantes. Da mesma forma, os conjuntos de espectros foram, também, comparados entre si ao nível de 5% de probabilidade.

Conforme observa-se na Figura 12, a análise dos componentes principais de variância (PC1 e PC2) separou, em quatro grandes conjuntos de espectros, todos os tratamentos que envolveram os extratos corantes, ou seja, norbixina, curcumina, clorofilina – AL e o conjunto (clorofilina – polpa referência branca).

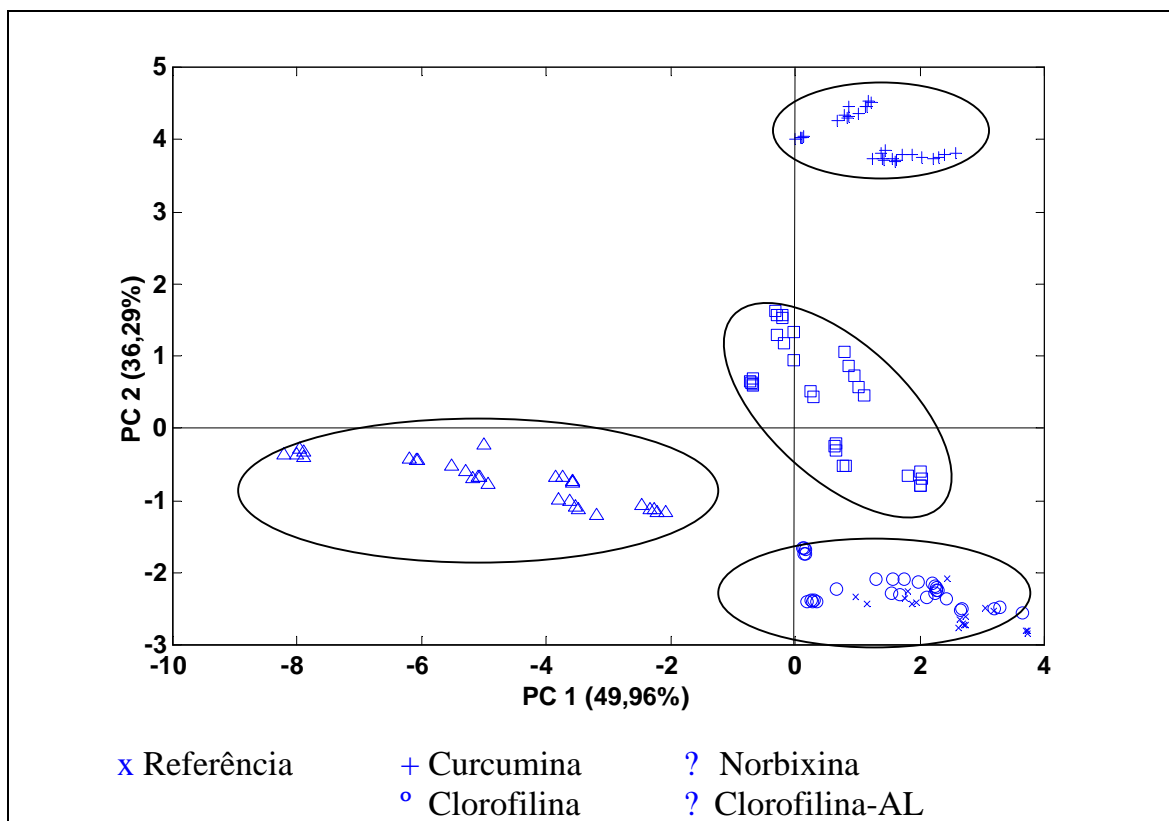


Figura 12 – Relação gráfica da análise dos componentes principais dos espectros de reflectância para os três corantes e a polpa branca (auto-escalonado)

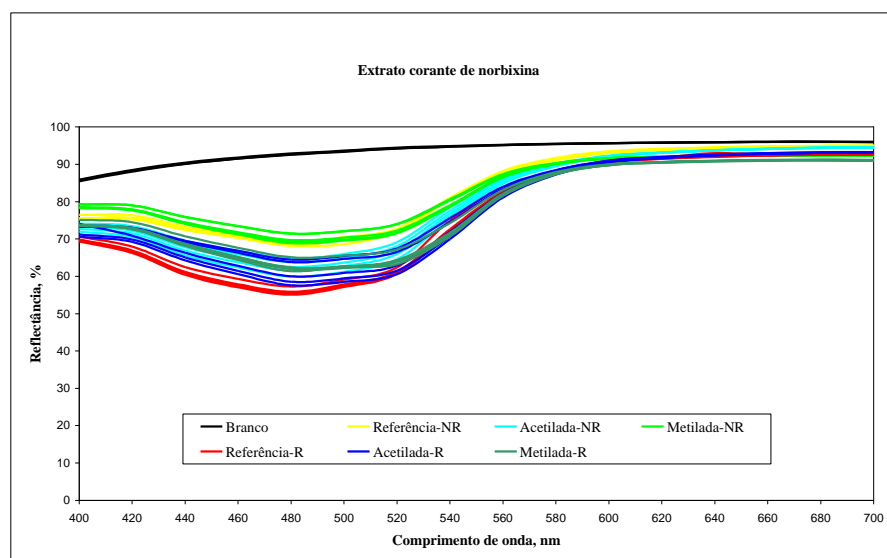
A apresentação dos espectros das polpas coloridas com clorofilina cúprica no mesmo grupo da polpa referência (branca) indica que não houve diferenças estatísticas entre seus respectivos espectros. Isto permite inferir que

não houve retenção pelas fibras, a ponto de causar diferenças significativas no perfil do espectro de reflectância dos papéis com clorofilina, em comparação àqueles produzidos com polpas-referência (branca).

Portanto, com a identificação dos quatro conjuntos de espectros distintos, em cada conjunto será analisada a importância da participação dos grupos funcionais hidroxílicos e carboxílicos, nas cadeias celulósicas, na retenção dos corantes.

4.2.1. Polpas coloridas com extrato corante de norbixina

Na Figura 13, são apresentados os espectros de reflectância para as polpas-referência, acetilada e metilada coloridas com o extrato de norbixina. Os espectros de reflectância dessas polpas, também, foram submetidos à análise das componentes principais (PCA) e a relação gráfica é apresentada na Figura 14.

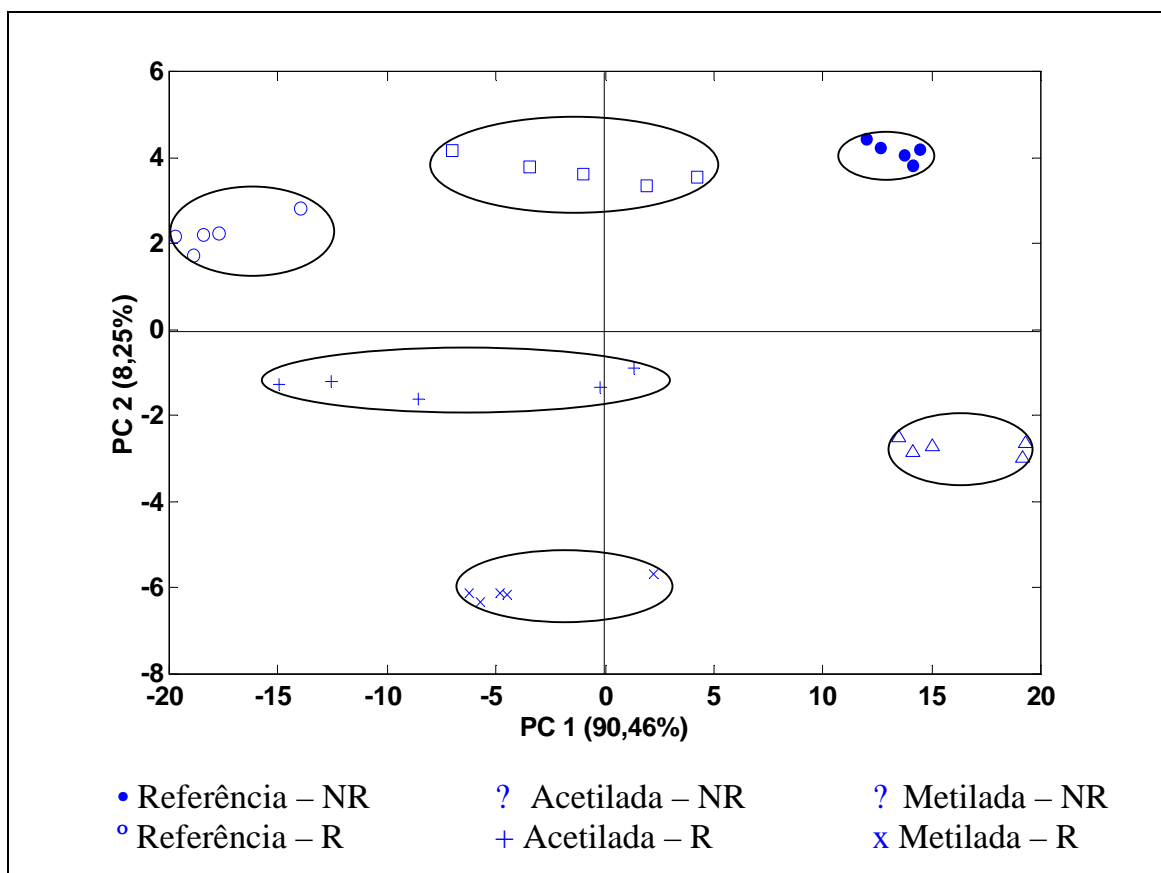


NR polpas não refinadas; R – polpa refinadas

Figura 13 – Espectros de reflectância de papéis formados com as polpas metilada, acetilada e referência coloridas com o extrato de norbixina.

Conforme observa-se na Figura 14, a análise dos componentes principais PC1 e PC2 da variância dos espectros indica que o componente PC1 é responsável por comparar as amostras com 90,46% da variância, e o componente

PC2 com 8,25% da variância total de 98,71%. Portanto, nesta análise, apenas a componente PC1 é considerada para a comparação dos conjuntos de espectros, devido ao baixo percentual de variância do componente PC2 para separar os espectros.



NR: polpas não refinadas; R: polpas refinadas

Figura 14 – Relação gráfica da análise dos componentes principais das curvas de reflectância para as polpas metilada, acetilada e referência colorida com extrato de norbixina (auto-escalonado).

Os conjuntos que se situam, distintamente, na posição de variância positiva do gráfico diferem, estatisticamente, dos que se situam na região negativa. Os que se situam na mesma região (positiva ou negativa) não diferem entre si, ao nível de 5% de probabilidade. Os que se apresentam sobrepondo as linhas divisórias dos eixos das componentes PC1 ou PC2 não permitem inferir suas tendências, possivelmente, devido a alguma variação experimental.

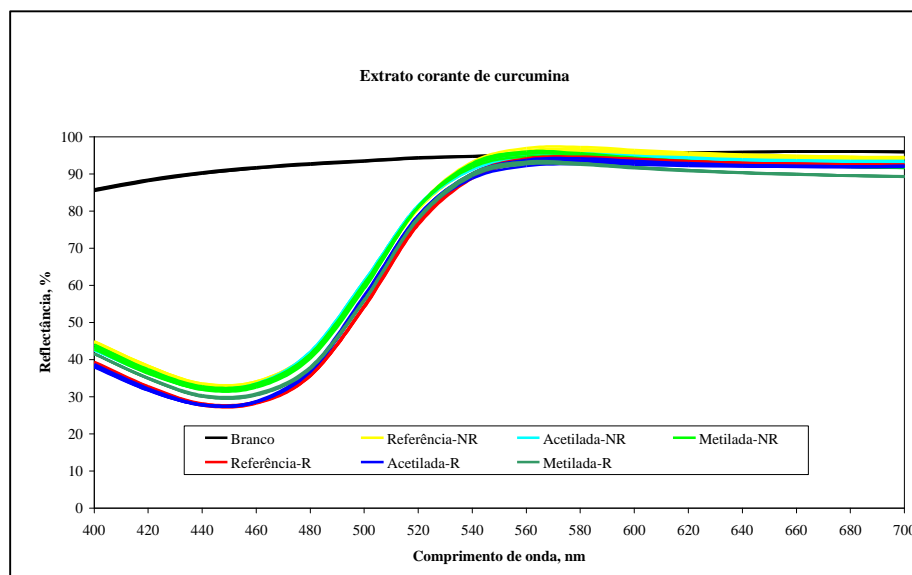
Com base na linha divisória (zero) do PC1, os espectros de reflectância das amostras metiladas-NR não diferem, estatisticamente, dos espectros das

amostras referências-NR. Isto indica que os grupos carboxílicos não participam, efetivamente, da retenção do extrato corante de norbixina. As amostras acetiladas-NR apresentaram-se, sobrepondo a linha divisória do componente PC1, indicando que a participação dos grupos hidroxílicos na retenção do extrato de norbixina é duvidosa. Este comportamento pode ser devido a variações experimentais, requerendo futura reavaliação.

Ainda com base na linha divisória PC1, as amostras metiladas-R e acetiladas-R também não tiveram seus espectros de reflectância, estatisticamente, diferentes dos espectros das amostras referência-R. Isto permite inferir que a participação dos grupos hidroxílicos e carboxílicos mostra-se insignificante, na retenção do corante norbixina.

4.2.2. Polpas coloridas com extrato corante de curcumina

Na Figura 15, são apresentados os espectros de reflectância para as polpas referência, metilada e acetilada, refinadas (R) e não refinadas (NR) coloridas com o extrato corante de curcumina.

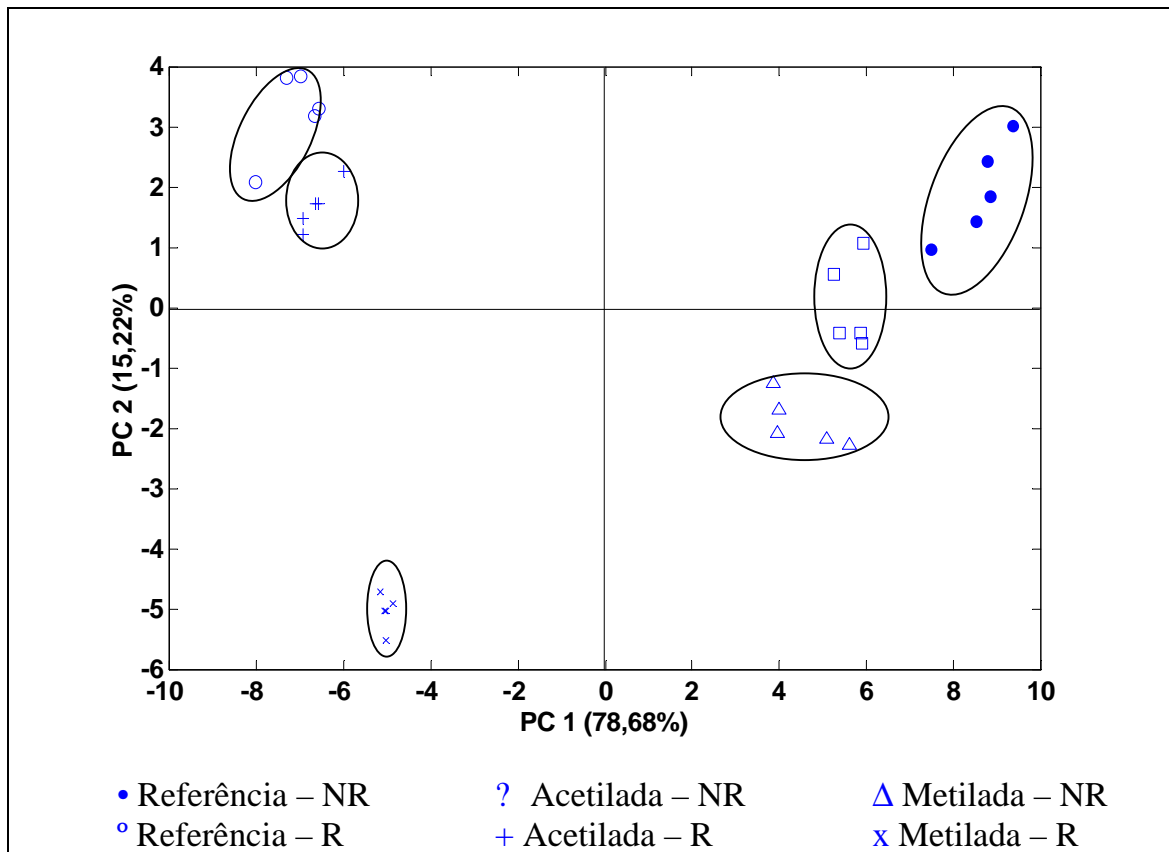


R: polpas refinadas, NR: polpas não refinadas

Figura 15 – Espectros de reflectância de papéis formados com as polpas metilada, acetilada e referência coloridas com curcumina.

Dentre os corantes testados, a curcumina foi a que apresentou melhor poder tintorial, comprovado por uma baixa porcentagem de reflectância no comprimento de onda de 440nm.

As curvas de reflectância espectral para as polpas coloridas com o extrato de curcumina apresentadas na Figura 15, foram centradas na média e submetidas à análise pela PCA e o gráfico resultante é apresentado na Figura 16.



R: polpas refinadas; NR: polpas não refinadas

Figura 16 – Relação gráfica da análise das componentes principais das curvas de reflectância para as polpas metilada, acetilada e referência coloridas com extrato de curcumina (centrado na média).

Conforme se observa na Figura 16, a análise dos componentes principais PC1 e PC2 da variância dos espectros indicam que o componente PC1 é responsável por separar as amostras com 78,68% da variância e o componente PC2 com 15,22% da variância total de 93,90%. Nesta análise, também considerou-se apenas o componente PC1, para comparar os conjuntos de

espectros, devido ao menor percentual de variância do componente PC2 para separar os espectros.

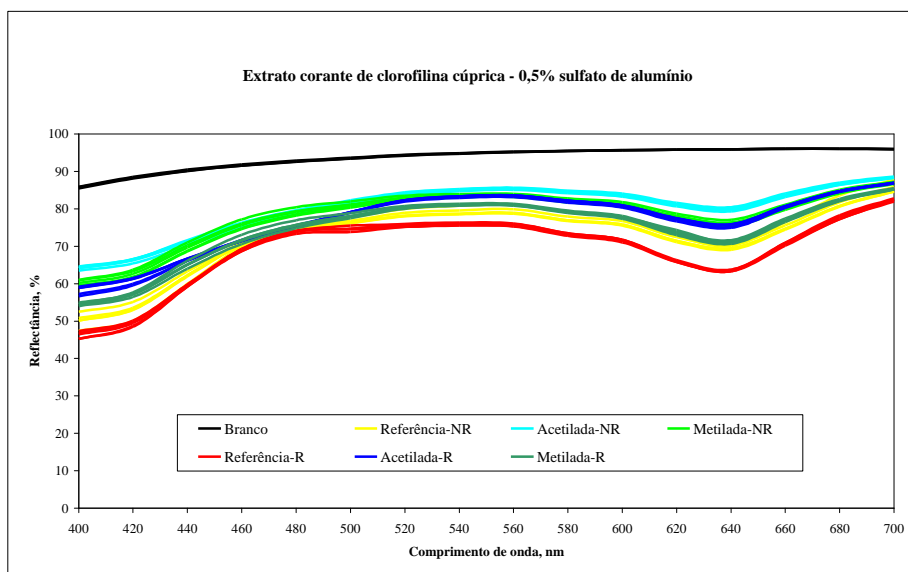
Com base na linha divisória (zero) do PC1, os espectros de reflectância das amostras acetiladas-NR e metiladas-NR não diferem, estatisticamente, dos espectros das amostras-referência-NR. Isto indica que os grupos hidroxílicos e carboxílicos não participam, efetivamente, da retenção do extrato corante de curcumina.

Ainda com base na linha divisória PC1, a mesma conclusão pode ser feita para as amostras metiladas-R e acetiladas-R, cujos espectros de reflectância não foram estatisticamente diferente dos espectros das amostras referência-R. Isto permite inferir que a participação dos grupos hidroxílicos e carboxílicos mostrasse insignificante na retenção do corante curcumina, tanto nas polpas refinadas quanto nas polpas não refinadas.

4.2.3. Polpas coloridas com extrato corante de clorofilina cúprica

O extrato corante de clorofilina cúprica não apresenta afinidade pela polpa celulósica. Os papéis formados após a adição deste corante não apresentaram a coloração verde característica e seus espectros de reflectância assemelham-se ao da polpa-referência (branca), conforme observado na Figura 11 e comprovado pela análise das componentes principais, apresentada na Figura 12. Devido à ausência da coloração das polpas pela clorofilina cúprica sem a adição de sulfato de alumínio, não foi realizada a análise das componentes principais para este grupo de espectros.

O sulfato de alumínio auxilia a retenção da clorofilina cúprica pelas fibras celulósicas e sua curva de reflectância diferencia-se da curva de reflectância da polpa branca. Na Figura 17, são apresentados os espectros de reflectância para as polpas acetilada, metilada e referência, coloridas com o extrato de clorofilina cúprica com adição de 0,5% de sulfato de alumínio.



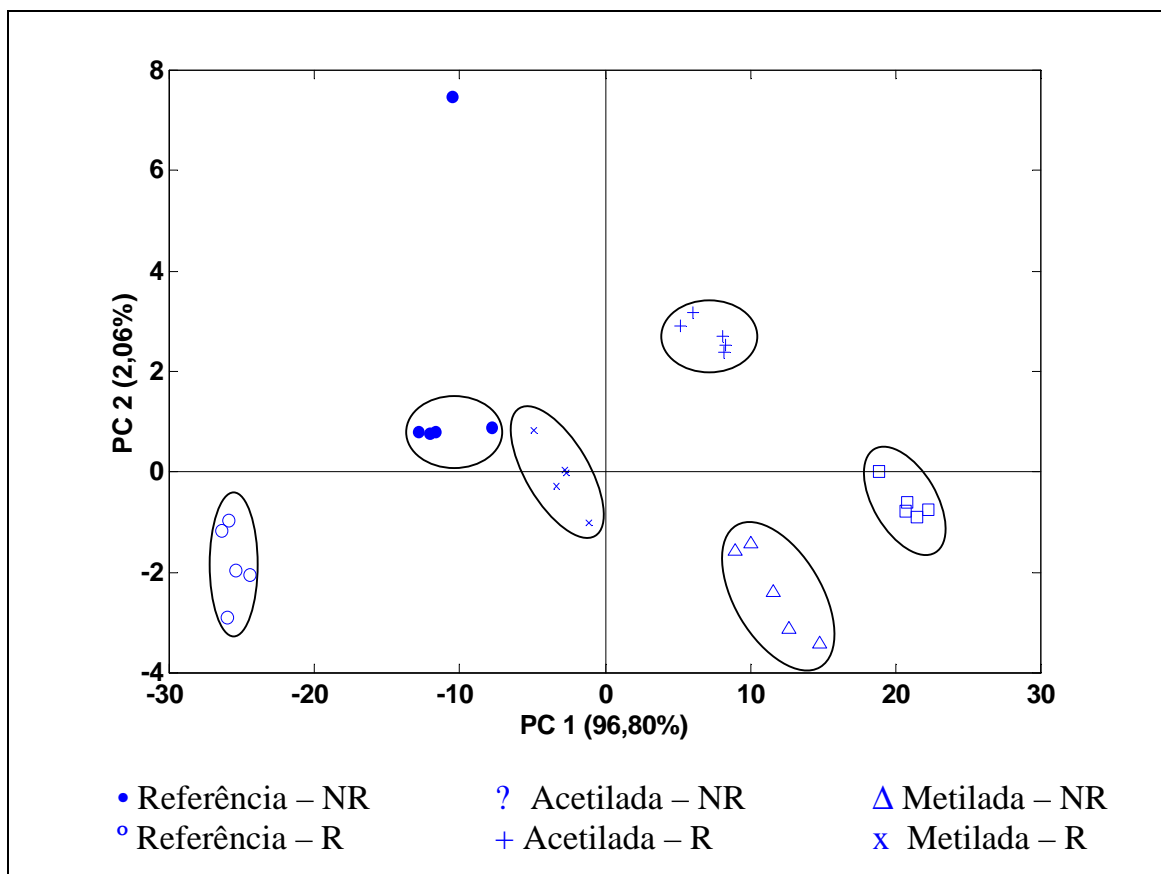
R: polpas refinadas; NR: polpas não refinadas

Figura 17 – Espectros de reflectância de papéis formados com as polpas metilada, acetilada e referência coloridas com o extrato de clorofilina cúprica fixado com 0,5% de sulfato de alumínio.

Na interação da clorofilina cúprica com o sulfato de alumínio, dois tipos de mecanismos são possíveis. Primeiro, o alumínio catiônico pode reagir com a clorofilina, que apresenta característica aniônica, reduzindo a dissociação do corante, com a formação de um precipitado catiônico que será atraído e retido pela superfície das fibras. Este mecanismo requer um pH na faixa de 4,0 - 4,7, à qual as espécies de alumínio estarão carregadas positivamente. Neste caso, o alumínio age como mordente.

O aumento do pH acima de 5,0 melhora a adsorção do alumínio, que está agora convertido à forma $Al(OH)_3$, um precipitado gelatinoso. O mecanismo de retenção envolve a oclusão das moléculas corantes dentro do precipitado de $Al(OH)_3$. Neste caso, uma faixa de pH 4,5-5,2 deve ser preferida onde $Al(OH)_3$ e espécies polinucleares estarão presentes (HOLMBERG, 1999; SCOTT, 1996; ARNISON, 1982).

As curvas de reflectâncias espectrais para as polpas coloridas com o extrato de clorofilina cúprica, apresentadas na Figura 17, foram submetidas à análise pela PCA e a relação gráfica gerada é apresentada na Figura 18.



R: polpas refinadas; NR: polpas não refinadas

Figura 18 – Relação gráfica da Análise das Componentes Principais das curvas de reflectância para as polpas metilada, acetilada e referência coloridas com extrato de clorofilina cúprica com 0,5% de sulfato de alumínio (Centrado na média).

De acordo com PC1, que descreve 96,80% da variância dos dados, e separou o conjunto de espectros das amostras referência-NR do conjunto de espectros das amostras acetilada-NR e metilada-NR, conclui-se que os grupos hidroxílicos e carboxílicos contribuem para a retenção do sistema clorofilina cúprica – sulfato de alumínio na polpa celulósica não refinada.

Os espectros de reflectância, apresentados na Figura 17, mostram que os grupos hidroxilas têm maior influência na retenção, observado pela menor reflectância da polpa acetilada-NR.

Ainda de acordo com PC1, observa-se que este componente separou o conjunto, contendo as amostras das polpas acetilada-R, dos conjuntos de polpas referência-R e metilada-R. Baseado nesta informação, pode-se concluir que os

grupos hidroxílicos participam, mais efetivamente, que os grupos carboxílicos na retenção da clorofilina cúprica nas polpas refinadas.

Durante o processo de refino, a fibrilação interna causa o rompimento das ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose e hemicelulose, que são logo restabelecidas com a água, no momento em que ocorre sua penetração e difusão nas estruturas com os grupos hidroxílicos livres. Nesse momento, as moléculas corantes podem estabelecer ligações de hidrogênio com estas hidroxilas. A maior exposição dos grupos hidroxílicos, devido à ação do refino, tornou-os mais efetivos na retenção do sistema clorofilina cúprica – sulfato de alumínio, em comparação com os grupos carboxílicos.

A adição de 0,5% de sulfato abaixa o pH da suspensão de polpa para 4,81. Apesar do pH da massa estar mais favorável à ionização dos grupos carboxílicos, o grande número de hidroxilas favoreceu mais a atração eletrostática entre o sistema clorofilina cúprica / sulfato de alumínio na polpa refinada, indicados pelo aumento da retenção e, conseqüentemente, da porcentagem de reflectância.

De acordo com ISOGAI et al. (1997) e SCOTT (1996), em razão da grande quantidade de grupos hidroxílicos, eles também participam na retenção dos corantes, com seus sítios aniônicos, embora apresentem baixo grau de dissociação no pH de preparo da massa.

CONCLUSÕES

Os valores da entalpia positivos, encontrados para as interações entre as moléculas corantes e as fibras, mostram que os processos endotérmicos prevaleceram sobre os exotérmicos.

A coloração das fibras não ocorre por meio de ligações covalentes entre a celulose e as moléculas corantes, podendo ocorrer por meio de adsorção física (ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, atração eletrostática) e penetração das moléculas corantes nos capilares e reentrâncias das fibras.

Os valores de entropia (ΔS) mostram que os fatores entrópicos é que estão determinando a interação destes corantes com a polpa.

O valor mais positivo da entalpia de adsorção (ΔH) da clorofilina cúprica para a polpa não refinada pode ser devido à maior energia gasta na dessolvatação, ou à menor energia liberada na interação com a polpa.

A curcumina apresentou os menores valores de energia livre de Gibbs (ΔG), indicando que sua interação com a polpa celulósica refinada e não refinada ocorre, mais facilmente, do que os outros dois corantes.

Não foi possível determinar os parâmetros termodinâmicos da polpa refinada colorida com clorofilina cúprica.

De acordo com a análise das componentes principais, os grupos hidroxílicos e carboxílicos não tiveram influência na retenção dos extratos corantes de norbixina e curcumina, nas polpas refinadas e não refinadas.

Os grupos hidroxilas e carboxilas participam, efetivamente, da retenção do sistema clorofilina cúprica-sulfato de alumínio pela polpa não refinada.

Os grupos hidroxilas participam, efetivamente, da retenção do sistema clorofilina cúprica-sulfato de alumínio pela polpa refinada.

CAPÍTULO II

PREPARO DE MASSA E FORMAÇÃO DOS PAPÉIS

INTRODUÇÃO

A proposta de substituição dos corantes sintéticos por naturais, em alguns tipos de papéis, deve vir acompanhada de resultados que comprovem a real viabilidade destes compostos. Neste capítulo, foi avaliado o comportamento dos corantes naturais norbixina, curcumina e clorofilina cúprica no processo de preparo da massa e formação laboratorial de papéis.

Para avaliar o comportamento dos corantes naturais, frente às variáveis da fabricação do papel, testaram-se diferentes consistências de preparo da massa, consistências de formação das folhas e diferentes níveis de refino. Os corantes naturais, em geral, apresentam variação na cor com a mudança do pH. Para avaliar se esta característica seria uma limitação a seu uso na coloração de papéis, realizou-se o preparo da massa em uma ampla faixa de valores de pH. Estudou-se, também, a influência de compostos de alumínio (sulfato de alumínio, aluminato de sódio e policloreto de alumínio) como agentes de retenção.

Os corantes apresentam afinidades diferentes pelos componentes adicionados na fabricação do papel, resultando em mudanças na composição do sistema e, conseqüentemente, em diferenças de coloração na folha de papel. Por este motivo, avaliou-se o comportamento dos corantes naturais com aditivos, comumente, adicionados no preparo da massa (amido catiônico, agente de colagem alcalina e carga mineral).

A determinação laboratorial das condições de preparo de massa e formação de papéis coloridos com os extratos de corantes naturais de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica fornecem subsídios para determinar se os corantes naturais apresentam real potencialidade para aplicação industrial.

MATERIAIS E MÉTODOS

1. Polpa e extratos corantes utilizados

Para este estudo, foi utilizada polpa kraft industrial de *Eucalyptus* spp., branqueada por sequência ECF (ODEopDD), proveniente da unidade fabril da Celulose Nipo-Brasileira S/A – CENIBRA, Belo Oriente – MG.

Os procedimentos de preparo e caracterização da polpa utilizada neste capítulo foram realizados, conforme descrito no item 1 da seção Material e Métodos, Capítulo I. As características dos extratos corantes são apresentadas na Tabela 2, também na seção Material e Métodos, do Capítulo I.

2. Condições tecnológicas de preparo da massa e formação do papel

Os extratos corantes foram adicionados, antes da formação da folha, durante o preparo da massa. Os corantes foram, previamente, diluídos em água destilada.

Foi obtido o sistema uniforme de cromaticidade, denominado CIEL*a*b* ou simplesmente CIELab, usando-se o datacolor Elrepho 2000. Este sistema fornece os valores de luminosidade L*; as coordenadas a*,b*, em que + a* vermelho, - a* verde, + b* amarelo, - b* azul; a saturação (C*) e a tonalidade (h).

As análises dos resultados foram realizadas com o auxílio do software SAEG (Sistemas de Análises Estatísticas) e os gráficos foram obtidos utilizando o software Microsoft Excel. Através de técnicas de regressão, foram selecionados modelos matemáticos que melhor se ajustavam aos dados experimentais observados, com base no F calculado e no coeficiente de determinação ajustado (R^2).

2.1. Consistência de preparo da massa

Para verificar o efeito da consistência de preparo da massa na retenção dos corantes naturais, quatro níveis de consistência de preparo de massa foram avaliados: 0,2%; 0,4%; 1,0% e 1,5%.

No preparo da massa e formação do papel, a polpa celulósica branqueada foi refinada em moinho PFI, conforme descrito no método TAPPI T 248 om-85, desenvolvendo um grau de refino no valor de 30° Schopper Riegler (SR), determinado conforme método ABCP c 10/79.

Após a etapa de refino, ajustou-se a consistência da polpa celulósica em 1,0% e, em seguida, foi desagregada a 30.000 revoluções em desagregador laboratorial do tipo Regmed. Quando foram avaliadas as consistências de 0,2 e 0,4%, a massa foi transferida para um balde de 20L, sendo então, adicionados os extratos de corantes naturais, individualmente, na dosagem de 0,5% base polpa. A consistência da polpa foi ajustada e homogeneizada por 1 minuto, utilizando-se um agitador com hélices, FISATON, modelo 713. Para as consistências de 1,0 e 1,5 %, foi utilizado o desagregador laboratorial. O extrato corante foi adicionado na mesma concentração e homogeneizado a 10000 revoluções, equivalente a 1 minuto.

Após aplicação do extrato corante de clorofilina cúprica, adicionou-se 0,5% de sulfato de sódio e homogeneizou-se a 10000 revoluções. Este procedimento foi necessário, porque o extrato de clorofilina não apresentou afinidade pelas fibras celulósicas sem adição deste agente de retenção. Este procedimento foi repetido, para os casos abrangendo os itens 2.2 a 2.6.

Em seguida, a amostra foi transferida para o homogeneizador laboratorial, onde teve a consistência ajustada para 0,4% e procedeu-se à confecção de folhas na gramatura de 60 g/m², utilizando-se uma consistência de formação de 0,06%, ajustada com água destilada em formadora do tipo TAPPI.

As folhas confeccionadas em cada tratamento foram submetidas ao processo de prensagem por 7 minutos, numa pressão de 400 kPa, a fim de

remover o excesso de água livre. Em seguida, as folhas foram secadas a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por um período de 10 minutos.

Foram confeccionadas 10 folhas de papel para cada corante testado (norbixina, curcumina e clorofilina cúprica) e as coordenadas de cor CIEL*a*b* foram determinadas. Este procedimento foi repetido, para os casos abrangendo os itens 2.2. a 2.6.

2.2. Consistência de formação do papel

O efeito da consistência de formação do papel na retenção dos corantes naturais foi avaliado, em quatro níveis: 0,02%; 0,03%, 0,045% e 0,06%. Foram seguidos os mesmos procedimentos, descritos no item 2.1, porém utilizando-se as melhores condições de consistência de preparo de massa (1,5%) e variando-se o volume de água na formadora TAPPI, conforme a consistência de formação desejada.

Nas próximas etapas, foram utilizadas as melhores condições de consistência de preparo da massa (1,5%) e consistência de formação da folha de (0,06%), seguindo-se, sempre, o procedimento descrito no item 2.1.

2.3. Grau de refino da polpa

Foi avaliada a influência do grau de refino na retenção dos corantes naturais nos papéis, determinada a partir das coordenadas de cor CIEL*a*b*. Avaliou-se a polpa não refinada (20°SR) e mais três níveis de refino: 1000 revoluções (24°SR), 2750 revoluções (30°SR) e 4000 revoluções (38°SR) do moinho PFI.

2.4. pH de preparo da massa

Após a adição dos extratos corantes, nas condições já descritas no item 2.1., a consistência foi reduzida de 1,0 para 0,4%. Sob agitação, utilizando-se um

agitador com hélice, FISATON, modelo 713, ajustou-se o pH para 4, 6, 7 e 8, utilizando HCl 0,1mol.L⁻¹ ou NaOH 0,1mol.L⁻¹. Logo em seguida, procedeu-se à formação das folhas.

2.5. Adição de compostos de alumínio

Avaliou-se a influência dos agentes de retenção: sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃), policloreto de alumínio (Al_n(OH)_mCl_{n-m}) com 31% de Al₂O₃, sem água de cristalização e aluminato de sódio (NaAlO₂), nas dosagens de 0,5 e 1,0%. Estas dosagens são, comumente, utilizadas em indústrias. A retenção dos extratos corantes nos papéis foi avaliada, de acordo com os valores das coordenadas CIEL*a*b* para cada agente de retenção. Os compostos de alumínio foram acrescentados à massa no desagregador laboratorial, individualmente, e homogeneizados por um período de 10000 revoluções, após a adição e homogeneização do extrato corante.

2.6. Diferentes dosagens dos extratos corantes

Foi verificado o efeito do nível de dosagem dos extratos corantes nas coordenadas de cor CIEL*a*b* e nos espectros de reflectâncias dos papéis. Os tratamentos foram realizados, utilizando-se os seguintes níveis de dosagens: 0,1% ; 0,2% ; 0,3% ; 0,4% ; 0,5% base polpa. Foram confeccionadas cerca de 30 folhas, que foram secas ao ar, afixadas em frames.

3. Formação de papel alcalino com corantes naturais

A polpa foi refinada a 30°SR e transferida para o desagregador laboratorial, onde sua consistência ajustada para 1,5% com água destilada. Os aditivos, concentrações base polpa e ordem de adição utilizada são apresentados na Tabela 11. Após a adição de cada aditivo, a massa foi homogeneizada a 10000 revoluções.

Tabela 11 – Aditivos, concentrações base polpa e ordem de adição utilizada na fabricação do papel

Aditivos	Fabricante	Concentração base polpa, %
Amido catiônico	Corn products Brasil	0,6
Extrato de corante natural	Tabela 2 – Capítulo I	0,5
Sulfato de alumínio	Cinética química	0,5
Agente de colagem alcalina – AKD	Hércules do Brasil	0,5
Carbonato de cálcio precipitado - PCC	Ecibra	15

Utilizou-se amido catiônico de milho, FOXHEAD 5835, grau de substituição (DS) entre 0,035 – 0,042. O cozimento do amido catiônico foi realizado a 4% de sólidos, por 20 minutos, a $89 \pm 1^\circ\text{C}$ (ebulição). O amido cozido foi adicionado à polpa, após o resfriamento em temperatura ambiente.

O agente de colagem empregado foi o dímero de alquil ceteno (AKD), na forma de emulsão, com concentração em sólidos de 12,5% e com 45% em forma de cera ativa, fornecida pela indústria Hercules do Brasil e comercialmente conhecida como Hercon 70.

Todos os aditivos, com exceção do carbonato de cálcio, foram adicionados no desagregador a uma consistência de 1,0% e homogeneizados individualmente a 10000 revoluções, após o refino (30°SR). Após a adição da cola AKD, a polpa foi transferida para um balde de 20L contendo o carbonato de cálcio suspenso em água (pH 8,0), atingindo-se uma consistência de 0,4%. O pH foi corrigido para $8 \pm 0,05$ com ácido clorídrico $0,5\text{mol.L}^{-1}$. Depois, a suspensão foi transferida para o homogeneizador laboratorial, seguindo-se os mesmos procedimentos descritos no item 2.1.

Confeccionaram-se cerca de 40 folhas de papel para cada corante e 20 folhas não coloridas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Características química e física da polpa branqueada de eucalipto

O material fibroso é um fator que tem influência fundamental na obtenção de papéis coloridos. Os diferentes tipos de fibras possuem diferentes afinidades pelo corante adicionado e, portanto, captam de diferentes maneiras a cor desejada.

Na Tabela 12, são apresentados os resultados das características químicas das polpas branqueadas antes do processo de refino e as características físicas antes (20°SR) e após refinada a 30°SR. Os dados referentes às características químicas e físicas representam a média de três repetições mensuradas.

Tabela 12 – Características químicas e físicas da polpa branqueada de eucalipto.

Características químicas		
Glucanas, %	81,90	
Xilanas, %	12,15	
Ácidos hexenurônicos, mmol/kg	15,05	
Grupos COOH, mmol/100g polpa	4,63	
Características físicas		
Alvura, % ISO	90	
Viscosidade, cp	19,80	
Resistência a drenagem, °SR	20°SR	30°SR
Comprimento médio do material fibroso, mm	0,68	0,65
Nº fibras/grama, milhões	32,82	30,78
Teor de finos, %	10,80	11,12
Coarseness, mg/100m	4,48	5,02

De acordo POPOOLA (2000b) e KRÜSEMANN (1971), a difusão dos corantes é influenciada pela presença de grupos funcionais dentro da fibra, decorrentes do processo de polpação e branqueamento das fibras. Apesar de os

carboidratos apresentarem grupos carbonilas, estes existem fundamentalmente como hemiacetais ou acetais, apresentando cerca de 0,5% de sua cadeia na forma aberta, que é a forma mais reativa. Quando a celulose é oxidada, durante os processos de polpação e branqueamento, principalmente, em seqüências que usam compostos derivados do oxigênio, ou quando em contato com energia radiante durante a estocagem, pode ocorrer oxidação dos átomos de carbono 1, 2, 3 ou 6 nas unidades de anidroglicose com formação de cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos (RAPSON & HAKIM, 1957).

As hemiceluloses, quantificadas como xilanas na Tabela 12, contribuem significativamente para várias propriedades de diferentes tipos de polpa, inclusive com um certo nível de grupos carboxílicos associados a elas. De acordo com ISOGAI et al. (1997), embora ocorram mais grupos hidroxílicos que carboxílicos na polpa as carboxilas podem governar as cargas aniônicas nas superfícies das fibras e dos finos, participando, ativamente, como sítios de retenção de aditivos catiônicos. Em razão da grande quantidade de grupos hidroxílicos, eles também participam na retenção dos corantes, com seus sítios aniônicos, embora apresentem baixo grau de dissociação.

A retenção dos corantes está relacionada à presença de finos, que tendem a adsorvê-los, devido as suas maiores áreas superficiais (HOLMBERG, 1999; SCOTT, 1996).

2. Condições tecnológicas de preparo da massa e formação do papel

O processo de fabricação do papel inclui um grande número de variáveis. Além do tipo de corante e escolha do processo de coloração, o resultado é determinado pelo tipo de polpa, consistência da massa, grau de refino, secagem e acabamento, qualidade da água, características da máquina, tempo de contato corante-fibra, aditivos utilizados e ordem de adição destes.

2.1. Diagrama das coordenadas CIEL*a*b* para papéis coloridos

A percepção da cor é uma sensação. A colorimetria é a ciência da medição de cor, em que a impressão sensorial pode ser expressa, quantitativamente, em números. Conforme referenciado em Material e Métodos, no presente trabalho foi utilizado o sistema de cromaticidade CIEL*a*b* para a medição de cores. O sistema CIE possui três dimensões, pois, considera-se que uma cor pode ser modificada em tonalidade (h), saturação (C*) e luminosidade (L*).

A Figura 19 representa o sistema de cromaticidade CIEL*a*b* para os papéis coloridos com os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina, na concentração de 0,5% de extrato base polpa seca. Os papéis foram formados nas melhores condições de consistência de preparo da massa e consistência de formação da folha obtida experimentalmente, conforme descrito na seção Material e Métodos.

Os papéis coloridos com o extrato hidrossolúvel de urucum, cujo principal composto colorido é a norbixina, apresentaram ângulo de tonalidade (h) no valor de 58,65 graus, região do diagrama referente à cor alaranjada. A tonalidade alaranjada é resultante de uma mistura das cores vermelha ($a = 8,96$) e amarela ($b = 14,7$), estando a cor amarela em maior proporção, o que deslocou o ângulo para um valor mais próximo da cor amarela. A luminosidade (L) do papel, que pode variar de 0 – 100, estabeleceu-se em 90,75. A saturação da cor (C*) foi obtida, em um valor de 17,22.

Os papéis coloridos com a oleoresina de cúrcuma, cujo principal composto corante é a curcumina, apresentaram uma cor amarela, comprovada pelo ângulo h igual a 93,32 graus. O extrato de curcumina apresenta-se como o corante mais puro, dentre os três avaliados, tendo um alto valor de b (48) em relação a um pequeno valor de a (-2,81). A saturação da cor (C*) é igual a 48 e a luminosidade 92,40.

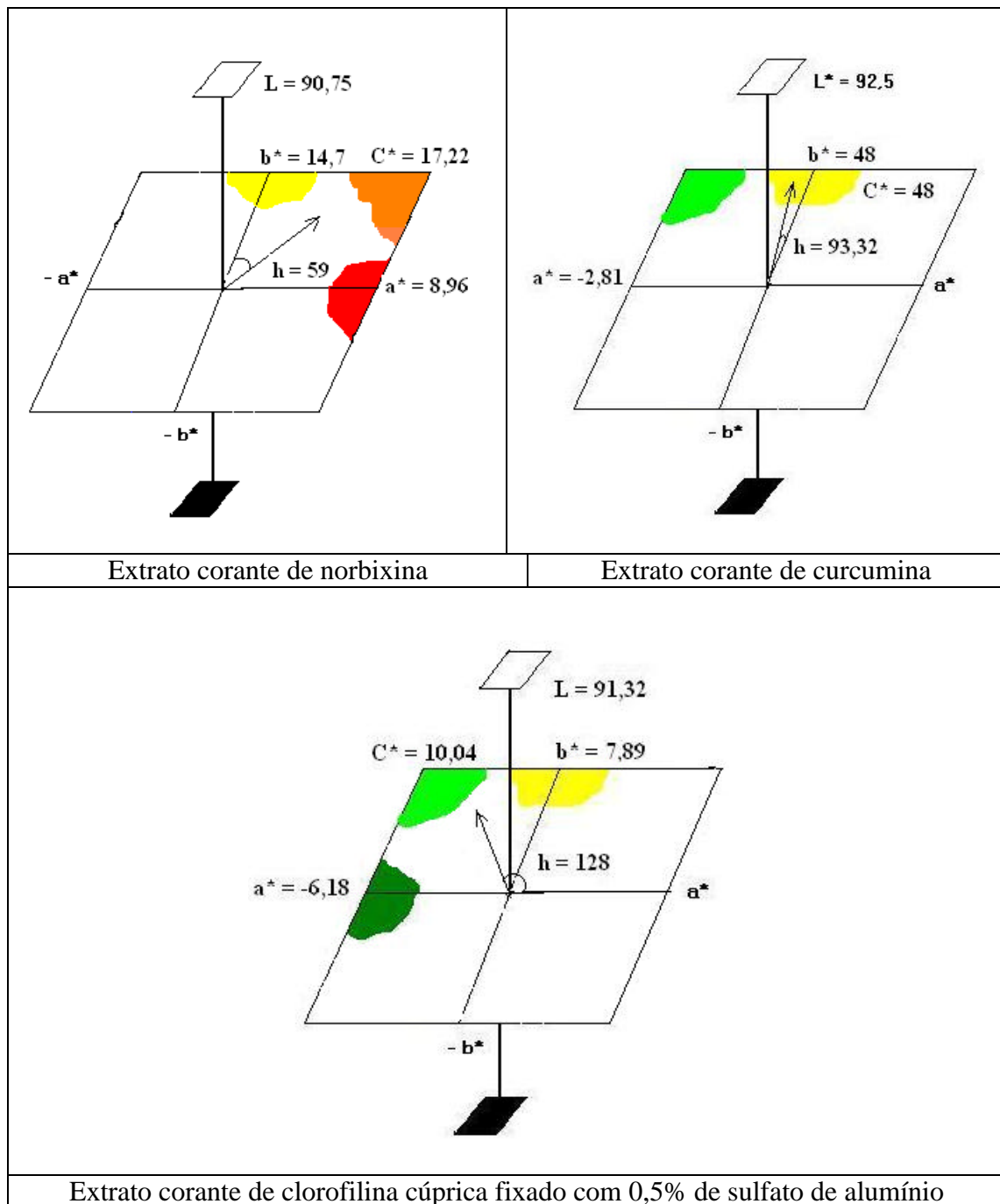


Figura 19 - Sistema de cromaticidade CIE $L^*a^*b^*$ para papéis coloridos com os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica.

Para os papéis coloridos com o extrato corante de clorofila cúprica, fixados com 0,5% de sulfato de alumínio, obteve-se uma tonalidade em 128 graus, característico de uma cor verde. A contribuição da cor amarela (b) foi de 7,89 e da cor verde (-a) igual a 6,18. O valor da saturação foi 10,04 e luminosidade 91,32.

2.2. Consistência de preparo da massa

No catálogo eletrônico da Clariant (2002), é relatado que, no processo industrial, o corante pode ser adicionado em qualquer ponto onde a circulação da massa seja constante como, por exemplo, no tanque de mistura de massa ou na caixa de entrada.

A saturação ou croma é a intensidade da cor, qualidade pela qual se distingue uma cor fraca de uma forte, um aumento do valor de C^* , indica que a condições aplicadas foram favoráveis a retenção do corante em questão. Em geral, para um mesmo tipo de corante, o aumento na saturação da cor é acompanhado por uma diminuição da luminosidade (L^*). Na discussão a seguir, optou-se por expressar as variações da cor decorrentes das diferentes condições tecnológicas testadas neste trabalho na forma de saturação (C^*).

A Figura 20 apresenta as curvas ajustadas, matematicamente, para os valores de saturação (C^*) dos papéis coloridos com os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica, em função das diferentes consistências de preparo da massa. Os valores médios das coordenadas de cor CIEL*a*b*, para os três corantes, são apresentados no Apêndice 1C.

No meio papelero, é um fato conhecido que a consistência da massa afeta, significativamente, o comportamento reativo das fibras celulósicas, quando em suspensão aquosa. Para os três corantes testados, as melhores retenções foram obtidas, quando se utilizaram maiores consistências de preparo da massa (1,5%).

Por se tratar de um sistema coloidal, muitas das interações ocorrem nas superfícies das fibras. Estando os extratos corantes dissolvidos em água, o meio menos diluído favoreceu um maior contato das moléculas corantes com as fibras e finos, incrementando a saturação da cor. De acordo com SCOTT (1996), os aditivos, fibras e finos estão presentes em diferentes concentrações e combinam-se em consistências, que variam de 0,3 a 4%, dependendo das condições de fabricação do papel. Concomitantemente, a retenção dos corantes, referenciada pela saturação da cor, foi beneficiada com o aumento da consistência de preparo

de massa, expressa por um perfil de ascensão logarítima, conforme as equações de modelamento inseridas na Figura 20.

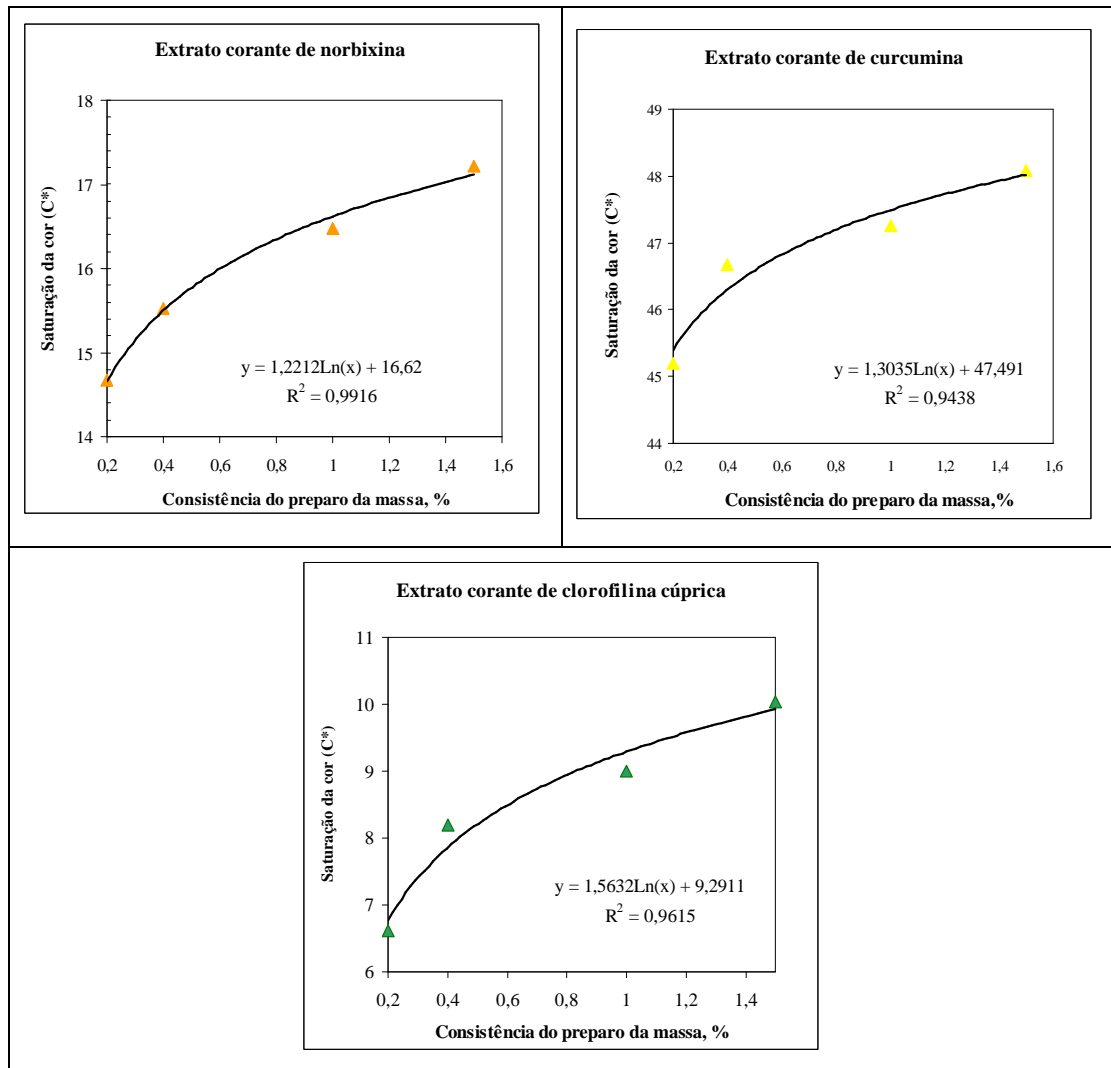


Figura 20 – Saturação da cor (C*) dos papéis coloridos com extratos corantes de norbixina, curcuma e clorofilina, em função da consistência de preparo da massa.

2.3. Consistência de formação dos papéis

A consistência de formação da folha é um relevante fator na fabricação do papel. Seu controle se dá pela adição de água, objetivando dispersar as fibras e eliminar a formação de flocos.

A Figura 21 apresenta as curvas ajustadas, matematicamente, para os valores de saturação (C*) dos papéis coloridos com os extratos corantes de

norbixina, curcumina e clorofilina cúprica, em função das diferentes consistências de formação do papel. Os valores médios das coordenadas de cor CIEL*a*b*, para os três corantes, são apresentados no Apêndice 2C.

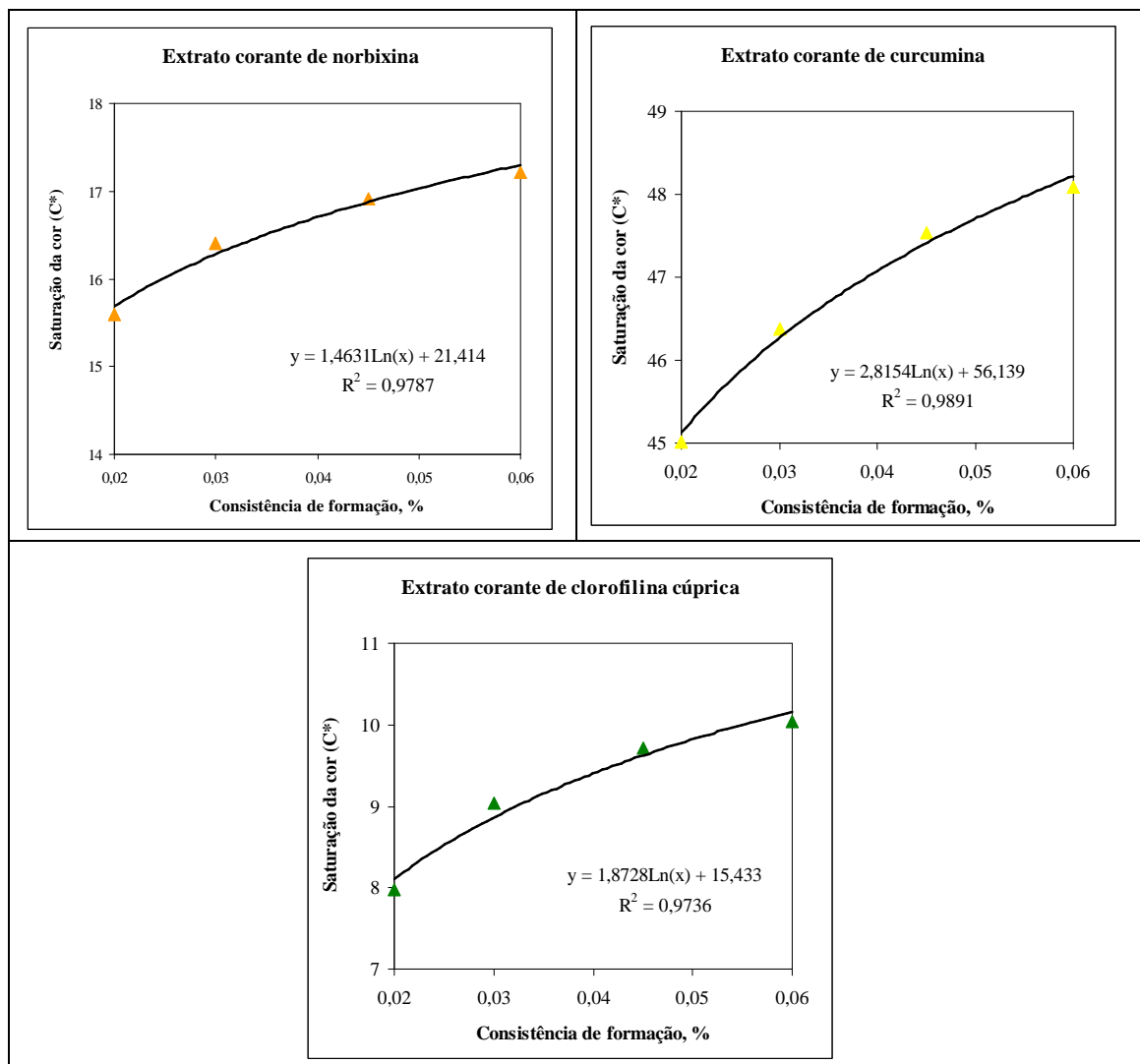


Figura 21 – Saturação da cor (C*) dos papéis coloridos com extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina em função da consistência de formação do papel.

A consistência da massa deve ser tal que assegure uma distribuição uniforme dos produtos químicos adicionados ao sistema e facilite o acesso dos aditivos às fibras. Em menores consistências, ocorre um maior entrelaçamento do material fibroso, devido à flexibilidade e mobilidade das fibras no meio aquoso, fazendo com que maior quantidade de finos e cargas minerais seja retida por

impedimento físico. Na indústria, como o volume de água é grande, é necessário utilizar, o mínimo possível para não gerar um grande volume de efluentes sem, contudo, afetar a qualidade do produto.

No presente estudo, a maior consistência de formação (0,06%) possível de ser testada mostrou-se mais favorável à retenção dos três corantes naturais em laboratório, além de se conseguir uma economia de água. Nesta consistência, mesmo utilizando 3 vezes menos água que na consistência de 0,02%, obteve-se uma boa formação da folha, com suficiente dispersão das fibras. Embora, nas indústrias, as consistências de formação sejam mais elevadas, espera-se comportamento semelhante ao observado neste estudo.

De acordo com PANCHAPAKESAN (1992), a suspensão de polpa em grandes quantidades de água implica em grandes perdas de fibras, finos, cargas minerais, sais e outros reagentes utilizados no processo.

2.4. Influência do grau de refino da polpa na saturação da cor (C*)

As características físicas e químicas das polpas são influenciadas pela ação de refino, que, por sua vez, afeta o processo de fabricação de papel. Já é conhecido que o refino afeta a drenagem e a secagem de papéis, fato este que influencia a retenção dos aditivos e suas interações com os grupos funcionais da fibra celulósica.

Na Figura 22, é apresentada a saturação da cor (C*) dos papéis coloridos com extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica, em função de diferentes níveis de refino. Os valores médios são apresentados na Tabela 3C do Apêndice.

Conforme observado na Figura 22, a saturação da cor e, por analogia, a retenção dos corantes, aumenta com o aumento do grau de refino, para os três corantes. O corante que mais sofreu influência do refino, comprovada pelo aumento na saturação da cor (C*), foi a clorofilina, seguida da norbixina e, por último, a curcumina.

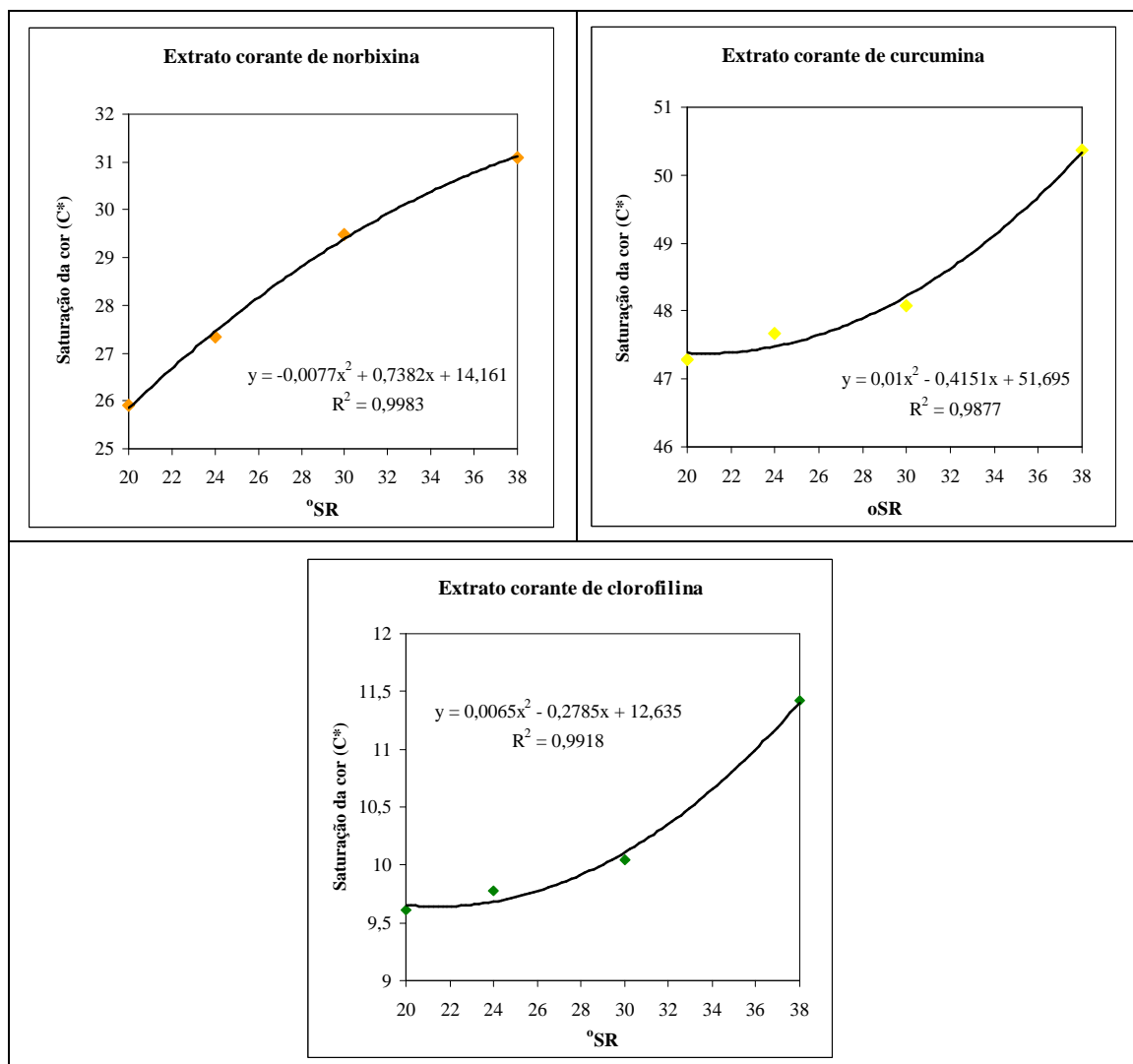


Figura 22 – Saturação da cor (C*) dos papéis coloridos com extratos corantes de norbixina, curcuma e clorofilina cúprica, em função de diferentes níveis de refino.

O Tabela 13 apresenta os resultados da caracterização física da polpa, adquirida com o processo de refino em diferentes níveis, observando-se que maiores níveis de refino reduziram o número de fibras por grama e aumentaram o teor de finos. Baseado nestas informações, postulamos que o refino propicia maior adsorção de corantes pela polpa, pois, os finos propiciam maiores áreas para adsorção de aditivos por unidade de peso do que as fibras, além de expor os grupos funcionais da polpa celulósica, que apresentam potencial para interagir com as moléculas corantes, devido ao afrouxamento e quebra de ligações internas da parede celular das fibras.

Tabela 13 – Comprimento médio, coarseness; número de fibras/g e teor de finos da polpa celulósica em diferentes níveis de refino.

°SR	Comp. médio (mm)	Coarseness mg/100m	N ^o fibras/g (milhões)	Teor de finos (%)
20	0,68	4,48	32,82	10,80
24	0,67	4,65	32,28	10,68
30	0,65	5,02	30,78	11,12
38	0,63	5,62	28,26	12,46

De acordo com HOLMBERG (1999) e CASEY (1961), o refino não aumenta apreciavelmente a adsorção dos corantes solúveis, sendo que o aumento na intensidade da cor, obtida nas polpas altamente refinadas, é devido à característica mais densa e compacta da folha e não à uma diferença na adsorção do corante.

2.5. Influência do pH da massa na saturação da cor (C*)

A estabilidade do corante, sua tonalidade, saturação e retenção dependem do pH do sistema. Um restrito controle do pH é necessário, quando se processa a coloração de papéis, devido às características de instabilidade à variação de pH inerente a cada corante e, em especial, aos corantes naturais avaliados.

A Figura 23 apresenta a saturação da cor (C*) dos papéis coloridos com extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica, em função de diferentes valores de pH do preparo da massa. Na Tabela 4C do Apêndice, encontram-se os valores médios das coordenadas de cor CIEL*a*b*. De acordo com a análise de regressão, observa-se que a saturação da cor em função da variação do pH de preparo da massa segue uma tendência polinomial.

O extrato corante de norbixina, cujo veículo é o hidróxido de potássio, apresenta-se na forma de norbixinato de potássio, na faixa de pH entre 7-8. Apesar de a norbixina apresentar maior estabilidade em pH alcalino, o pH ácido garante uma maior retenção da molécula corante nas fibras, devido à precipitação

que evita a lixiviação do corante e garante um produto uniformemente colorido. O decréscimo da saturação da cor (C^*) com o aumento do pH, possivelmente, é devido ao aumento na solubilidade da norbixina.

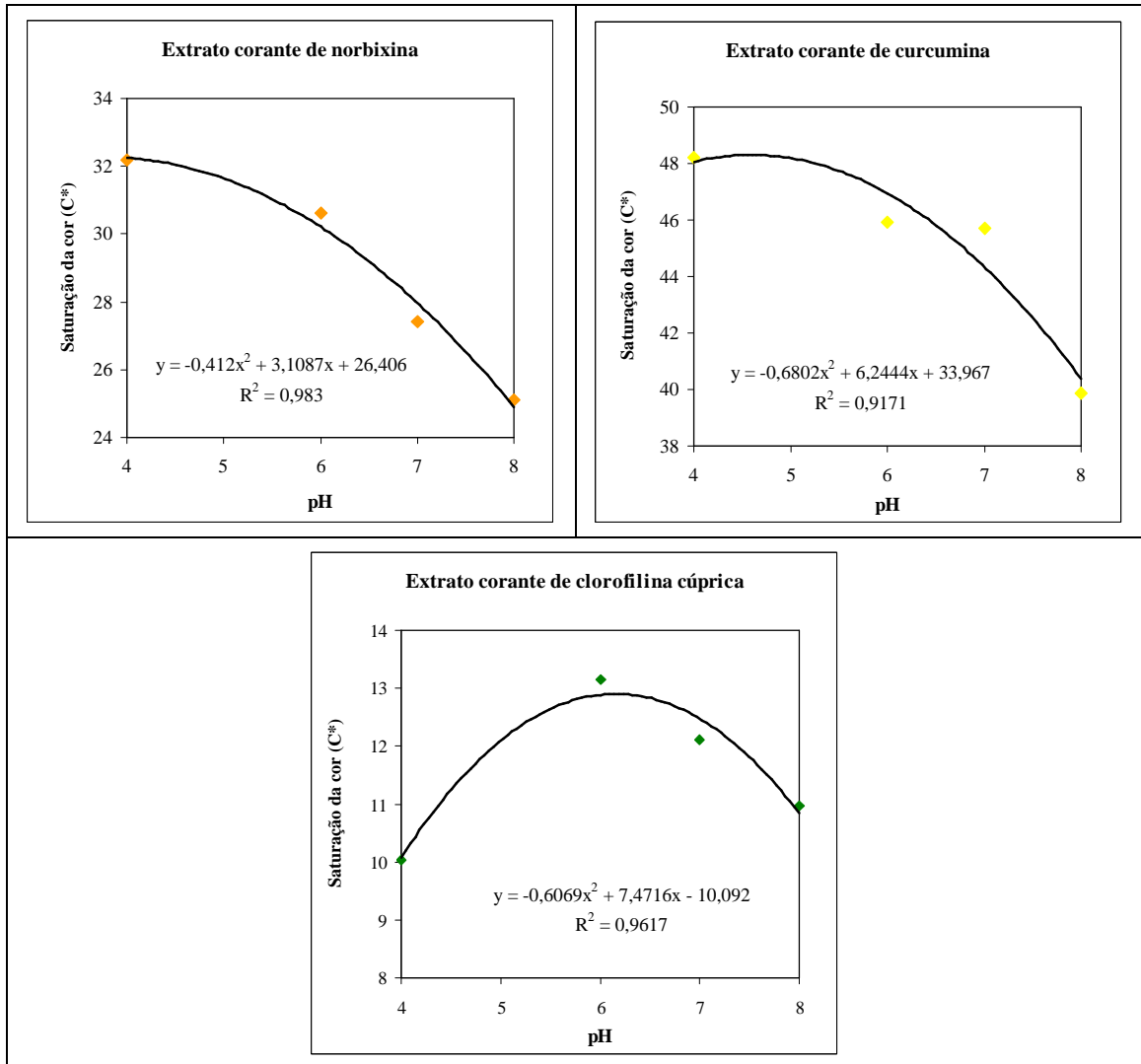


Figura 23 - Saturação da cor (C^*) dos papéis coloridos com extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica em função de diferentes valores de pH.

De acordo com RUSIG e MARTINS (1992), para o extrato corante de curcumina a 7°C , a maior estabilidade encontra-se com o pH na faixa de 4,0 a 7,0. Entretanto, à temperatura de 37°C , a maior estabilidade encontra-se na faixa de 4,0 a 5,0. Este comportamento é observado na curva de tendência da curcumina (Figura 23). Neste trabalho, os papéis foram formados à temperatura

ambiente (23°C) e secados a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 10 minutos. Ocorreu decréscimo de saturação da cor em pH acima de 5,0; em pH 8,0, a perda na saturação foi cerca de 17%, quando comparada com o pH 4,0.

A clorofilina cúprica apresenta maior saturação da cor em pH 6,0, o que, por analogia, mostra a maior retenção neste valor de pH. Em pH 5,0 e 7,0, apresenta a mesma saturação (12,0), que decai em valores imediatamente inferiores a pH 5,0 e superiores a pH 7,0.

2.6. Influência dos compostos de alumínio nas coordenadas de cor

Compostos de alumínio como o sulfato de alumínio (alúmen), aluminato de sódio e policloreto de alumínio são utilizados na fabricação de papel, em uma vasta gama de aplicações. Neste trabalho, avaliou-se a influência destes compostos nas coordenadas de cor dos corantes naturais e, por analogia, na retenção dos corantes.

Na Tabela 14, são apresentados os valores médios das coordenadas de cor CIEL*a*b* dos papéis coloridos com extrato corante de norbixina, aos quais foram adicionados aluminato de sódio, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio às concentrações de 0,5 e 1,0%, analisados conforme o teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A norbixina possui características aniônicas, devido à presença de grupos funcionais carboxílicos em sua estrutura, não apresentando grande afinidade pelas fibras celulósicas.

A adição de policloreto de alumínio promoveu a maior retenção do extrato corante de norbixina, indicado pelo maior valor da saturação (C^*), apresentado na Tabela 14, que por sua vez, obteve o mesmo desempenho às concentrações de 0,5 e 1,0%, comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 14 – Valores médios das coordenadas CIEL*a*b* para papéis coloridos com extrato corante de norbixina, utilizando aluminato de sódio (NaAlO_2), sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e policloreto de alumínio (PAC) nas dosagens de 0,5, 1,0% e referência, analisados pelo teste de Tukey

Compostos de alumínio	Coordenadas CIEL*a*b*				
	Luminosidade (L*)	a*	b*	Saturação (C*)	Tom (h)
Referência	90,8 A	9,0 G	14,7 E	17,2 E	58,7 G
0,5% NaAlO_2	86,2 B	12,2 E	29,0 C	31,4 C	67,5 B
1,0% NaAlO_2	86,7 B	11,8 F	29,1 C	31,4 C	67,9 A
0,5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	86,5 B	13,2 D	26,4 D	29,5 D	63,4 E
1,0% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	83,6 D	15,6 A	30,6 B	34,5 B	62,9 F
0,5% PAC	84,4 C	14,6 C	32,3 A	35,5 AB	65,7 C
1,0% PAC	83,0 E	15,3 B	33,2 A	36,6 A	65,2 D

Em cada coordenada de cor (coluna), médias seguidas de mesma letra maiúscula não diferem entre si, pelo teste de Tukey ($P > 0,05$)

Logo em seguida, o sulfato de alumínio na concentração de 1% causou o melhor desempenho. Nestas condições o pH do sistema está próximo de 4,7. De acordo com FREUND (1985), a norbixina apresenta a característica de permanecer solúvel em água, somente, quando um pH alcalino é mantido. Quando é adicionada em um meio ácido ou neutro, o pigmento é rapidamente insolubilizado e retido no substrato devido à redução do pH. Neste caso, o alumínio agiu como mordente.

Dentre as duas dosagens, a menor retenção foi obtida com 0,5% de sulfato de alumínio, mas, mesmo nesta situação, obteve-se um aumento de 12 pontos na saturação da cor (C*) em relação ao papel sem agentes de retenção. O pH do sistema, neste caso, está próximo a 5,7. Segundo HOLMBERG (1999), em meio aquoso com pH entre 4,8 e 8,0 a forma predominante é do hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$. O mecanismo de retenção, nesta faixa de pH, envolve a oclusão das moléculas corantes dentro do precipitado gelatinoso de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

A adição dos compostos de alumínio aumentou a tonalidade (h) dos papéis coloridos com norbixina, em relação aos papéis-referência, aumentando a quantidade de amarelo em relação à cor vermelha. A maior alteração foi

observada com a adição de aluminato de sódio, quando a tonalidade (h) foi alterada de 59 para 67 graus, mas permanecendo na região da cor alaranjada.

A adição de 0,5% de aluminato de sódio conferiu a suspensão de polpa pH igual a 9,20. Devido à maior estabilidade da norbixina em pH alcalino, ocorre maior ganho da cor amarela, quando se compara com o ganho da cor em pH ácido. As concentrações de 0,5 e 1,0% de aluminato de sódio tiveram o mesmo efeito na retenção (saturação da cor, C*), de acordo com o teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Uma redução na luminosidade foi observada, com a adição dos compostos de alumínio, passando de 90,75 no papel sem composto de alumínio (referência) para 83 no papel com 1% de policloreto de alumínio.

A Tabela 15 apresenta os valores médios das coordenadas CIEL*a*b* dos papéis coloridos com extrato corante de curcumina, aos quais foram adicionados aluminato de sódio, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio, nas concentrações de 0,5 e 1,0%, analisados conforme o teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 15 – Valores médios das coordenadas CIEL*a*b* para papéis coloridos com extrato corante de curcumina utilizando aluminato de sódio (NaAlO₂), sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃) e policloreto de alumínio (PAC) nas dosagens 0,5, 1,0% e referência, analisados pelo teste de Tukey

Compostos de alumínio	Coordenadas CIEL*a*b*				
	Luminosidade (L*)	a*	b*	Saturação (C*)	Tom (h)
Referência	92,4 ABC	-2,8 EF	48,0 AB	48,1 AB	93,4 C
0,5% NaAlO ₂	93,4 A	-2,9 F	38,1 D	38,2 D	94,4 A
1,0% NaAlO ₂	93,3 AB	-2,6 E	37,7 D	38,0 D	93,9 B
0,5% Al ₂ (SO ₄) ₃	92,0 ABC	-1,8 C	49,0 A	49,0 A	92,1 E
1,0% Al ₂ (SO ₄) ₃	90,7 C	-0,4 A	46,4 C	46,4 C	90,5 G
0,5% PAC	92,4 ABC	-2,3 D	46,8 B	46,8 BC	92,8 D
1,0% PAC	91,7 BC	-1,2 D	46,2 C	46,2 C	91,5 F

Em cada coordenada de cor (coluna), médias seguidas de mesma letra maiúscula não diferem entre si, pelo teste de Tukey (P>0,05).

A adição de sulfato de alumínio e policloreto não aumentou a retenção do corante curcumina nas fibras celulósicas avaliadas pela saturação (C*) da cor, conforme observado na Tabela 15. Com a adição destes compostos, ocorreu uma pequena diminuição no ângulo de tonalidade da cor (h), devido a menor participação da cor verde (coordenada a). A luminosidade (L) não sofreu alterações significativas, de acordo com o teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Ao contrário do que ocorreu para a norbixina, a elevação do pH para 8,85, devido à adição do aluminato de sódio, diminuiu a saturação da cor (C*) da curcumina no papel, comprovada pela redução de 10 pontos na saturação (C*) da cor. De acordo com ARAÚJO (1995), a oleoresina de cúrcuma é afetada pelo pH, quando a alcalinidade é atingida, mudando a cor para marrom-avermelhado.

A Tabela 16 apresenta os valores médios das coordenadas CIEL*a*b* dos papéis coloridos com extrato corante de clorofilina cúprica, aos quais foram adicionados aluminato, de sódio, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio nas concentrações de 0,5 e 1,0%, analisados conforme o teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 16 – Valores médios das coordenadas CIEL*a*b* para papéis coloridos com extrato corante de clorofilina cúprica utilizando aluminato de sódio (NaAlO₂), sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃) e policloreto de alumínio (PAC) nas dosagens 0,5, 1,0% e referência, analisados pelo teste de Tukey

Compostos de alumínio	Coordenadas CIEL*a*b*				
	Luminosidade (L*)	a*	b*	Saturação (C*)	Tom (h)
Referência	94,4 A	-0,80 A	3,4 G	3,5 G	103,5 F
0,5% NaAlO ₂	92,2 B	-3,9 B	5,6 F	6,8 F	124,7 E
1,0% NaAlO ₂	90,9 C	-5,0 C	7,3 E	8,7 E	124,5 E
0,5% Al ₂ (SO ₄) ₃	91,3 C	-6,2 D	7,9 D	10,0 D	128,1 D
1,0% Al ₂ (SO ₄) ₃	88,2 D	-7,5 E	9,1 C	11,7 C	129,4 C
0,5% PAC	84,4 E	-11,8 F	10,7 B	15,9 B	137,8 A
1,0% PAC	83,0 F	-12,0 F	11,6 A	16,7 A	136,0 B

Em cada coordenada de cor (coluna), médias seguidas de mesma letra maiúscula não diferem entre si, pelo teste de Tukey (P>0,05)

A clorofilina cúprica também apresenta característica aniônica e os três compostos de alumínio atuaram, positivamente, na sua retenção. Maior eficiência foi obtida com a adição do policloreto nas concentrações de 1,0 e 0,5%, seguido do sulfato de alumínio e do aluminato de sódio, avaliado pela saturação (C^*) da cor, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A formação de espécies polinucleares ocorre nas condições de pH, freqüentemente, empregadas na fabricação de papel. As espécies polinucleares apresentam forte adsorção, provavelmente, devido à maior carga catiônica (+4) e habilidade da espécie em participar de ligações de hidrogênio na superfície da fibra. A região de pH 4,8 – 10 é dominada pela formação do precipitado coloidal de hidróxido de alumínio, $Al(OH)_3$. A carga positiva e a baixa solubilidade contribuem para a forte adsorção do $Al(OH)_3$ pelas fibras, podendo haver formação de ligações de hidrogênio (HOLMBERG, 1999; SCOTT, 1996; ARNISON, 1982).

A adição de aluminato de sódio e a conseqüente formação de $Al_2O_3^{-1}$, através da perda de duas moléculas de água, não favorecem a atração eletrostática entre a polpa e a clorofilina cúprica, indicado pela menor saturação da cor com adição de 0,5 e 1,0% de aluminato de sódio. A formação do ânion aluminato $Al(OH)_4^-$ começa em pH 8, com o completo desaparecimento do $Al(OH)_3$ em pH 10.

Segundo HOLMBERG (1999) e MARTON (1980), quando o sulfato de alumínio é dosado após a adição do corante, a retenção de corantes de baixa afinidade aumentará. Foi o caso com a adição de clorofilina cúprica, que não apresentou afinidade pela polpa celulósica. A adição de sulfato antes da introdução do corante pode resultar em redução da força e brilho, podendo gerar características de dupla-face.

No papel sem compostos de alumínio (referência) a contribuição da cor amarela foi 4,2 vezes maior que a da cor verde. Com a adição do policloreto, a contribuição das cores verde e amarela foi praticamente a mesma. A adição dos compostos de alumínio aumentou a tonalidade (h) de 103 graus, no papel referência, para 136, 128 e 125 graus no papel fixado com policloreto, sulfato de

alumínio e aluminato de sódio, respectivamente, devido ao aumento da contribuição da cor verde (coordenada a).

A luminosidade (L) caiu de 94,42, no papel sem adição de compostos de alumínio, para 83 no papel com 1% de policloreto de alumínio.

2.7. Diferentes dosagens dos extratos corantes

O principal efeito dos corantes e dos pigmentos coloridos é causar uma alteração na curva de reflectância espectral do substrato (CRE). A CRE representa a fração de luz incidente, que será refletida pelo papel em cada comprimento de onda. Com exceção dos corantes fluorescentes, em geral, os corantes reduzem a reflectância geral de um substrato.

A Figura 24 apresenta as curvas de reflectância espectral para os papéis coloridos com extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica, em função de diferentes dosagens do extrato corante. Os valores de reflectância são decrescentes com o aumento da quantidade de corante, devido ao fato que, com o aumento de sua concentração, o corante absorve uma parcela cada vez maior da luz que penetra nas camadas estruturais do papel.

A luz branca possui um espectro contínuo de radiações de ondas eletromagnéticas, cujo comprimento é 400 a 700nm. Cada comprimento de onda, ou faixa de comprimento de onda, está associado a uma diferente cor ou matiz. O comprimento de onda com menor porcentagem de reflectância indica a cor transmitida pelo papel. A norbixina apresenta menor reflectância no comprimento de onda de 480nm, uma característica da cor alaranjada. A curcumina apresenta reflectância mínima no comprimento de onda de 440nm, uma característica da cor verde amarelada. A clorofilina apresenta dois pontos de reflectância da cor: uma banda entre 400 – 420nm com cor característica verde amarelada e em 640nm com cor característica verde-azulada.

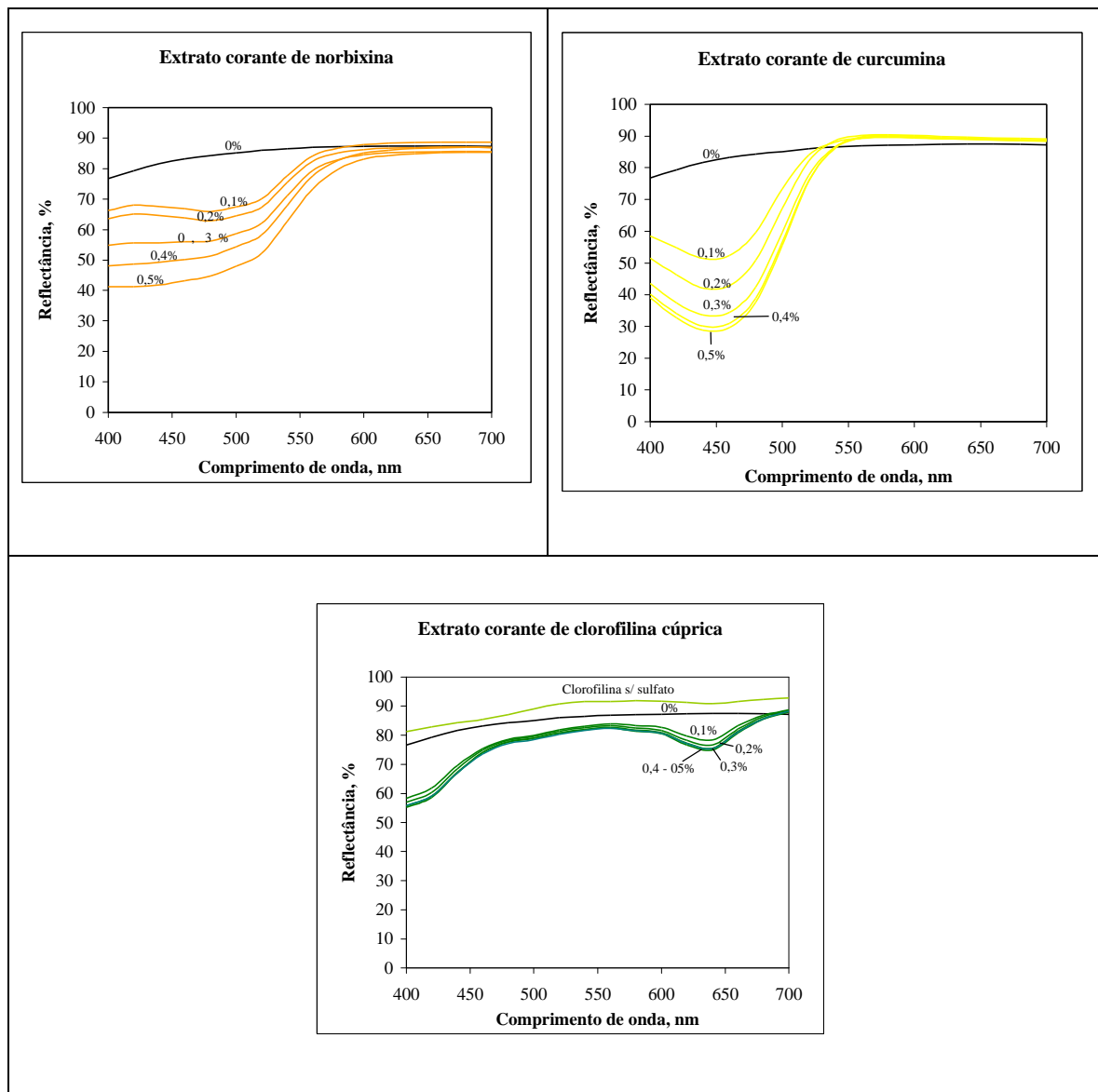


Figura 24 – Curvas de reflectância espectral para diferentes dosagens dos extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica.

Segundo diferentes autores, a curva de distribuição de reflectância obtida não define, claramente, a aparência da folha. O espectrofotômetro não mede a cor, mas as propriedades que são responsáveis pela cor (PIRES, et al., 1988; BERGER & BROCKES, 1971; CASEY, 1961). Por este motivo, foram determinadas também as coordenadas de cor dos papéis coloridos em diferentes dosagens dos corantes. A Tabela 5C do Apêndice apresenta os valores médios das coordenadas CIEL*a*b*. Na Figura 25, é apresentada apenas a saturação (C*) da cor.

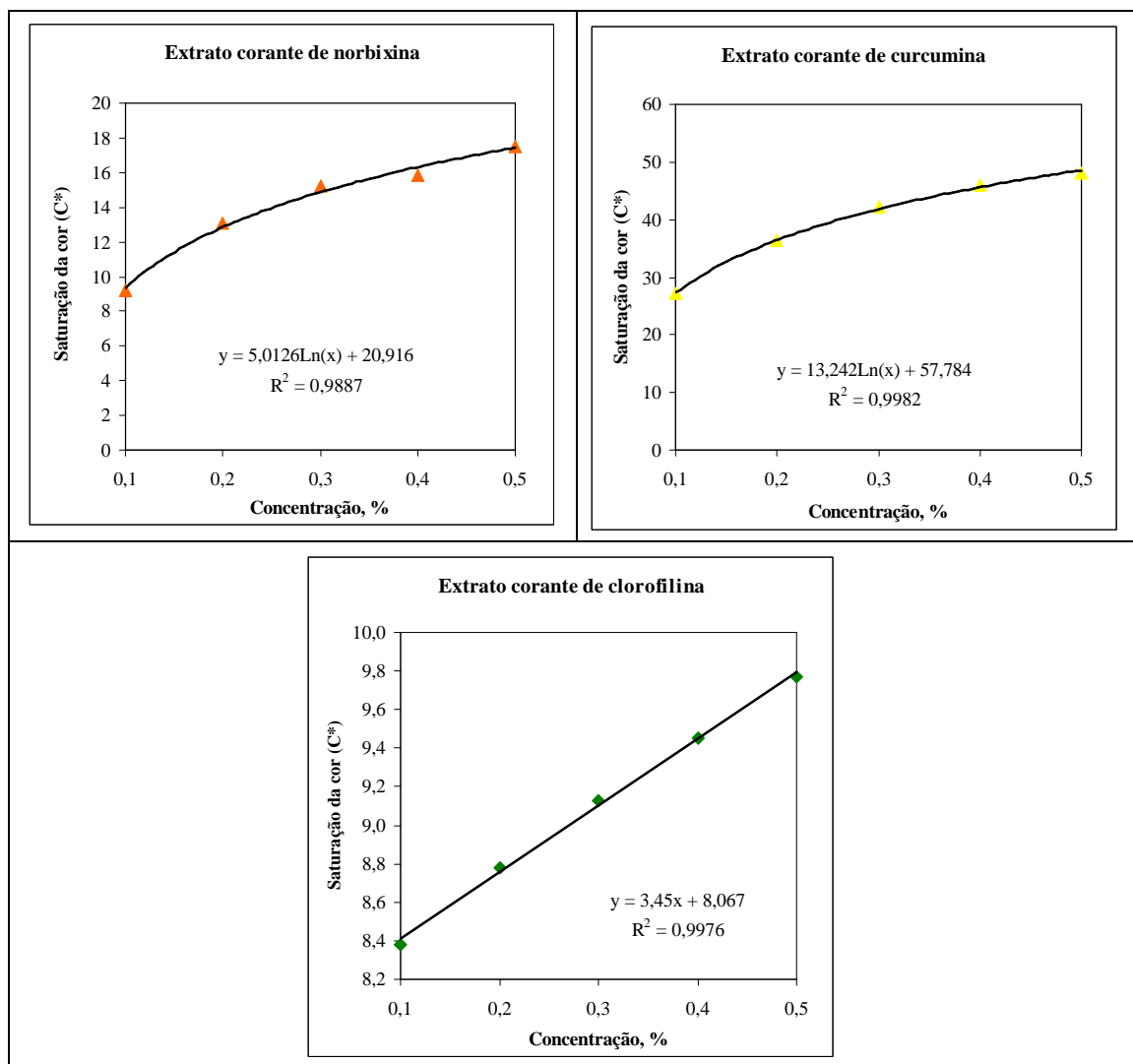


Figura 25 – Saturação da cor (C*) dos papéis coloridos em função de diferentes dosagens dos extratos corantes de norbixina, curcuma e clorofilina cúprica.

As curvas de saturação (C*) dos papéis coloridos com diferentes concentrações de extratos corantes de norbixina e curcuma seguiram uma tendência logarítmica. Os papéis coloridos com extrato corante de clorofilina apresentaram uma relação linear entre a concentração de corante e a saturação.

Para a norbixina, a saturação da cor dobrou, quando a concentração de corantes passou de 0,1 para 0,5% do extrato. Nos papéis coloridos com extrato de curcuma, a saturação da cor aumentou de 27,91 para 48,10, quando a concentração de extrato corante aumentou de 0,1 para 0,5%.

Os papéis coloridos com a clorofilina apresentaram menor variação na saturação da cor (C^*), com o aumento da concentração. Isto se deve ao fato de a retenção da clorofilina ser dependente da adição de sulfato de alumínio e a adsorção do Al^{+3} ser dependente da quantidade de íon carboxila, que está presente em quantidade limitada na polpa (SCOTT, 1996).

Em todas as concentrações testadas, os três extratos corantes conferiram coloração uniforme ao papel, apresentando potencial para coloração de papéis a nível de mercado.

3. Coordenadas de cor dos papéis colados

Muitos tipos de papéis contêm aditivos não celulósicos, cuja finalidade é melhorar as propriedades finais do produto, eliminar ou controlar certos problemas de operação. Os corantes apresentam diferentes afinidades por estes componentes do sistema.

Na Tabela 17, é apresentada a evolução das coordenadas CIEL*a*b* dos papéis coloridos com os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina, em relação à presença dos seguintes aditivos em ordem somatória de adição: amido catiônico + corante + sulfato de alumínio + agente de colagem alcalina (AKD) + carbonato de cálcio precipitado (PCC) e a referência (polpa + corante).

A adição de amido, logo após a adição do corante, teve efeito favorável na retenção dos três corantes, principalmente para a clorofilina cúprica. A clorofilina, que não apresenta afinidade natural pela fibra celulósica, teve sua coordenada “a”, característica da cor verde, aumentada de -0,80 nas folhas sem aditivo para -6,18. Na Tabela 17 também se observa o significativo aumento da saturação (C^*) da cor. A adição de amido conferiu um tom verde ao papel, inexistente anteriormente. O ângulo de tonalidade, h, deslocou-se de 105 para 128 graus. De acordo com SCOTT (1996), o amido catiônico também fornece carga positiva para o sistema, o que auxiliou a retenção da clorofilina.

Tabela 17 – Valores médios das coordenadas de cor CIEL*a*b* para os papéis coloridos com os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina contendo os aditivos amido catiônico, sulfato de alumínio, agente de colagem AKD e carbonato de cálcio precipitado

Corante	Aditivos	Coordenadas CIEL*a*b*				
		Luminosidade (L*)	a*	b*	Saturação C*	Tom h*
Norbixina	Referência	90,75	8,96	14,71	17,22	58,65
	Amido	86,31	7,64	18,81	20,31	63,93
	Sulfato	85,85	14,55	26,96	30,64	61,64
	AKD	80,22	20,13	31,45	37,34	60,68
	PCC	82,23	18,66	31,29	36,43	59,20
Curcumina	Referência	92,40	-2,81	48,00	48,08	93,37
	Amido	91,26	- 2,92	50,35	50,36	91,04
	Sulfato	89,09	- 4,92	52,67	52,90	95,34
	AKD	91,12	- 1,93	45,32	45,36	92,44
	PCC	92,50	- 2,31	35,42	35,70	93,73
Clorofilina	Referência	94,42	-0,80	3,36	3,46	103,49
	Amido	91,32	- 6,18	7,89	10,04	128,05
	Sulfato	87,18	- 12,8	10,34	16,46	141,05
	AKD	83,21	- 11,85	11,77	16,71	135,21
	PCC	87,39	- 9,34	9,40	13,25	134,84

A adição de amido aumentou a saturação da cor da norbixina de 17,22, nos papéis sem aditivos, para 20,31 após a adição do amido catiônico. A tonalidade (h) aumentou de 58,65 para 64, devido à maior contribuição da coordenada amarela (b) e menor da vermelha (a). Segundo KETOLA e ANDERSSON (1999), as propriedades do amido estão relacionadas à abundância de grupos hidroxilas em sua constituição molecular, capazes de formar ligações de hidrogênio com a água, quando em solução. As moléculas de água são dissipadas no processo de secagem e ligações de hidrogênio são

formadas entre o amido e a fibra. Os grupos carboxílicos da norbixina, também, podem formar ligações de hidrogênio com o amido.

A curcumina foi o corante que menos sofreu influência do amido catiônico; sua coordenada (b) e a saturação (C*) passaram de 48 para 50. O ângulo da tonalidade (h) passou de 93,37 para 91,04, com grande contribuição da coordenada amarela (b) e insignificante contribuição da coordenada verde (-a). O ângulo h está muito próximo ao ângulo da coordenada amarela no diagrama CIEL*a*b* (90 graus), o que mostra a pureza da cor amarela, do extrato corante de cúrcuma.

A adição do sulfato de alumínio, logo após a adição do amido catiônico e do extrato corante, intensificou ainda mais a retenção dos três corantes, observada pelo aumento da saturação (C*) da cor. Novamente a maior retenção foi observada para a clorofilina cúprica, seguida da norbixina e, finalmente, da curcumina, conforme observado na Figura 17, em relação ao papel-referência.

O ângulo de tonalidade (h) passou de 128 para 141, quando sulfato de alumínio foi adicionado, no preparo da massa, para colorir o papel com clorofilina. Isto ocorreu devido ao aumento na contribuição da cor verde, com menor contribuição da cor amarela. A adição de sulfato de alumínio, praticamente, dobrou a contribuição da coordenada “a”, referente à cor vermelha, para a norbixina, o que diminuiu o ângulo de tonalidade (h) para 61,64. O sulfato de alumínio propicia a maior retenção de compostos de cor verde, presentes no extrato de curcumina, o que deslocou o ângulo (h) de 91,04 para 95,34.

A adição do agente de colagem alcalina – AKD reduziu em cerca de 14% a saturação dos papéis coloridos com curcumina. Para a clorofilina, houve uma pequena redução da coordenada “a”, mas sem alteração na saturação (C*) da cor. A norbixina foi o único corante que apresentou aumento na saturação mediante o acréscimo do agente de colagem. Uma explicação para a redução da saturação dos papéis coloridos com curcumina pode ser a competição do agente de colagem por sítios reativos da celulose.

Como esperado, a adição da carga mineral PCC reduziu a saturação na cor dos papéis para os três corantes utilizados. As cargas tendem a mascarar a cor

dos papéis, devido à sua pronunciada afinidade pelos corantes, tornando a cor dos papéis mais fraca do que se a carga não estivesse presente (HOLMBERG, 1999; CASEY, 1961). A curcumina foi o corante que mais sofreu com a adição do carbonato de cálcio devido, também, ao pH alcalino (8,0).

A retenção da carga mineral é avaliada pelo teor de cinzas. Os papéis formados apresentaram teores médios de cinzas igual a 10,47, 10,39 e 10,56% para a norbixina, curcumina e clorofilina, respectivamente.

CONCLUSÕES

Os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica conferem, aos papéis, as cores alaranjado, amarelo e verde, respectivamente. No processo de coloração, umectam com facilidade, sendo solúveis em água fria e de fácil manipulação.

Maiores consistências de preparo de massa, formação da folha e maiores níveis de refino favoreceram a retenção dos três corantes naturais, em laboratório, avaliada pelo aumento da saturação da cor (C^*).

Em geral, todos os compostos de alumínio auxiliaram a retenção dos corantes naturais. O policloreto de alumínio às concentrações de 0,5 e 1,0% foi o melhor agente de retenção, para a norbixina e clorofilina cúprica. A curcumina sofreu pouca influência da adição do policloreto e sulfato de alumínio, mas apresentou perda de saturação da cor (C^*) com a adição de aluminato de sódio.

Em relação a diferentes pHs de preparo da massa, a curcumina apresentou maior estabilidade, na faixa de pH 4,0 a 5,0. Em pH alcalino, ocorreu degradação do corante, com formação de compostos de cor amarronzada. Para a norbixina, o pH ácido garantiu uma maior retenção da molécula corante nas fibras. A clorofilina cúprica apresenta maior saturação da cor em pH 6,0, com redução da saturação em valores, imediatamente, inferiores a pH 5,0 e superiores a pH 7,0.

A adição de amido catiônico auxiliou a retenção dos três extratos de corantes naturais. A adição da carga mineral PCC reduziu a saturação dos três corantes, devido à tendência das cargas em mascarar a cor dos papéis. A curcumina foi o corante que mais sofreu com a adição do carbonato de cálcio e da carga mineral, devido ao pH alcalino.

CAPITULO III

PROPRIEDADES FÍSICAS DOS PAPÉIS E ANÁLISE DOS EFLUENTES GERADOS

INTRODUÇÃO

Aditivos são adicionados aos papéis com a finalidade de melhorar as propriedades finais do produto, eliminando ou minimizando certos problemas de operação. Entretanto, alguns dos aditivos podem provocar efeitos adversos na qualidade do papel. Propriedades físico-mecânicas e ópticas dos papéis coloridos foram avaliadas para observar possíveis alterações destas propriedades em decorrência do acréscimo de extratos de corantes naturais de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica na produção de papéis.

A permanência é uma importante propriedade para papéis com longa utilização. Corantes naturais apresentam pouca estabilidade à luz, podendo ser este um fator da redução de sua permanência. Para avaliar a extensão da degradação dos corantes testados neste estudo, avaliou-se a fotoestabilidade dos papéis coloridos com os extratos de corantes naturais, ao abrigo da luz, e quando expostos a lâmpadas fluorescente e ultravioleta.

O principal problema ambiental associado à utilização industrial de corantes sintéticos é a produção de efluentes coloridos, de difícil tratamento, provavelmente devido à complexidade e variedade das estruturas químicas desses compostos. Neste estudo, caracterizou-se o efluente da formação de papéis coloridos com os corantes naturais, a fim de avaliar a tratabilidade desses despejos.

MATERIAIS E MÉTODOS

1. Caracterização físico-mecânica e óptica dos papéis alcalinos

Papéis brancos e coloridos com os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica contendo os aditivos amido catiônico, sulfato de alumínio, agente de colagem AKD e carbonato de cálcio precipitado, formados conforme descrito no item 3 da seção Material e Métodos, Capítulo II, foram testados quanto às suas propriedades ópticas e físicos-mecânicas, de acordo com as normas apresentadas na Tabela 26.

Tabela 26 - Testes ópticos e físico-mecânicos realizados nos papéis que tiveram colagem alcalina e papéis absorventes

Teste	Equipamento	Norma
Coordenadas de cor CIEL*a*b*	Datacolor Elrepho 2000	T 527-om 94
Reflectância espectral	Datacolor Elrepho 2000	T 442 om-95
Gramatura	Balança analítica	T 410 om – 98
Espessura		T 411 om – 97
Opacidade	Datacolor Elrepho 2000	T 519 om – 96
Espalhamento de luz	Datacolor Elrepho 2000	T 220 sp- 96
Capilaridade Klemm		SCAN-P13:64
Resistência ao rasgo	Elmendorf	T 414 om – 98
Resistência ao arrebentamento	Mullen	T 403 om – 97
Resistência à passagem de ar	Porosímetro de Gurley	ABCP p 35/94
Maciez	Porosímetro de Gurley	ABCP p 35/94
Resistência a tração*	Instron 4204	T 494 om – 96
Cobb ₆₀	Cobb tester	T 441 om –90
Teor de cinzas	Mufla	T 221 om - 93

* O teste de resistência a tração foi realizado em equipamento do tipo Instron modelo 4204 com sistema computadorizado de aquisição, análise e saída de dados, com distância entre garras de 100mm, velocidade de teste de 25mm/min e capacidade da célula de carga de 1000N. Simultaneamente, este teste fornece resultados das seguintes propriedades: força ao ponto de ruptura, índice de tração, tensão e deformação ao limite de proporcionalidade(elasticidade), energia de deformação(TEA) e módulo de elasticidade.

2. Saturação da cor (C*) dos papéis em exposição e em ausência de luz

A estabilidade da cor dos papéis alcalinos coloridos com extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica foi avaliada quanto a exposição e ausência de luz, conforme descrito nos itens 2.1. a 2.3.

2.1. Saturação da cor (C*) ao abrigo da luz

Cinco folhas de papéis alcalinos coloridas com os três extratos de corantes naturais foram guardadas ao abrigo da luz, envoltas em um tecido preto, em ambiente climatizado por um período de 60 dias. As folhas tiveram as coordenadas de cor CIEL*a*b* determinadas a cada 24h, durante os 30 dias iniciais; após este período, as coordenadas foram determinadas a cada 7 dias até o final do experimento.

2.2. Saturação da cor (C*) sob luz fluorescente

Cinco folhas de papéis alcalinos coloridas com os três extratos de corantes naturais foram submetidas à iluminação fluorescente, por um período de 15 dias. As folhas tiveram as coordenadas de cor CIEL*a*b* determinadas a cada 1h, durante as 24 horas iniciais; após este período, as coordenadas foram determinadas a cada 24h até o final do experimento. O ensaio foi conduzido, utilizando-se uma câmara opaca com 90cm de largura x 40cm de altura x 50cm de comprimento, com iluminação interior provida por duas lâmpadas fluorescentes de 20W, fixadas na parte superior da câmara. Esta iluminação corresponde a um nível-padrão, para exposição de destaque em lojas comerciais (RUSIG & MARTINS, 1992).

2.3. Saturação da cor (C*) sob luz ultravioleta

Cinco folhas do papel alcalino coloridas com os três extratos de corantes naturais foram submetidas à iluminação, ultravioleta, por um período de 8 dias.

As coordenadas de cor CIEL*a*b* das folhas foram determinadas a cada 1h, durante as 24 horas iniciais e após este período, foram determinadas a cada 24h até o final do experimento. O ensaio foi conduzido, utilizando-se uma câmara opaca com 60cm de largura x 33cm de altura x 38 cm de comprimento, com iluminação interior provida por duas lâmpadas UV – Germicidas, fixadas na parte superior da câmara. Estas lâmpadas emitem uma radiação, relativamente, uniforme de $13,50 \text{ W/m}^2$, distribuída em determinada área, delimitada na base da câmara e com comprimento de onda (λ) de 253,7 nm.

3. Corantes naturais e sua aplicação em papéis absorventes

As propriedades capilaridade Klemm e maciez, importantes para papéis absorventes, foram avaliadas em papéis formados sem o acréscimo de outros aditivos, conforme normas citadas na Tabela 26. Os papéis foram formados, conforme descrito no item 2.1 da seção Material e Métodos, Capítulo II.

4. Caracterização do efluente gerado

O efluente da formação das folhas de papel alcalino colorido com os extratos de corante naturais e uma seqüência não colorida foi coletado, em sacos de polietileno, na saída da formadora do tipo TAPPI. O efluente foi caracterizado, quanto à demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), teor de sólidos suspensos e concentração de extrato corante.

Soluções dos extratos de corantes naturais nas concentrações de 2, 5, 10 e 20mg/L e uma amostra dos extratos corantes sem diluição, foram caracterizadas, quanto à demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5).

4.1. Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO, expressa em mgO₂ consumido/L, representa a matéria orgânica biodegradável e não biodegradável, que foi oxidada por um forte agente oxidante, o dicromato de potássio. O sulfato de prata foi adicionado como catalisador da oxidação de certos grupos orgânicos, bem como o sulfato de mercúrio para eliminar interferência decorrente dos cloretos. A reação que ocorre é representada como Matéria orgânica + Cr₂O₇²⁻ + H⁺ → Cr³⁺ + CO₂ + H₂O.

Após a oxidação, o Cr³⁺ foi quantificado a λ = 540 nm, utilizando-se um espectrofotômetro UV/visível. A análise foi realizada, conforme as normas CPPA Standart – H 3P.

4.2. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅)

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) é a quantidade de oxigênio necessária para a biodecomposição, em condições aeróbicas, da matéria orgânica presente nas águas. Simulou-se, em condições de laboratório a 20°C, o consumo do oxigênio dissolvido (OD) necessário para biodegradar a matéria orgânica existente na amostra. Mediu-se o OD imediato e após cinco dias, através do método Oxitop, Método Respirométrico Simplificado Merck Brasil, baseado no Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19^o edição, 1995.

4.3. Sólidos suspensos

Pesou-se um filtro de fibra de vidro com diâmetro dos poros de 1,2 μm, previamente seco em estufa por 1 hora. Filtrou-se uma alíquota de 100mL da amostra e os sólidos retidos, juntamente com o filtro, foram secos e novamente pesados. Por diferença de peso, obtiveram-se os sólidos suspensos. A análise foi realizada de acordo com o Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19^o edição, 1995.

4.4. Concentração de extrato corante no efluente

Alíquotas de 10mL dos efluentes coletados foram centrifugadas a 3000rpm, em centrífuga tipo FANEM modelo 215, por um período de 15 minutos, para decantação de finos e cargas. A absorbância do efluente foi medida no comprimento de onda de máxima absorção de cada corante (Tabela 27), utilizando-se espectrofotômetro UV-visível VARIAN, modelo Probe 50 e curva de calibração, apresentada no Apêndice 1A. O branco utilizado foi o efluente da formação de papéis brancos.

O efluente gerado na formação do papel colado foi comparado ao efluente gerado na formação de papéis contendo, somente, polpa e extrato corante.

Tabela 27 – Comprimentos de onda de máxima absorção dos principais pigmentos dos extratos corantes estudados

Corante	Comprimento de onda máximo (nm)
Norbixina	452
Curcumina	425
Clorofilina cúprica	407

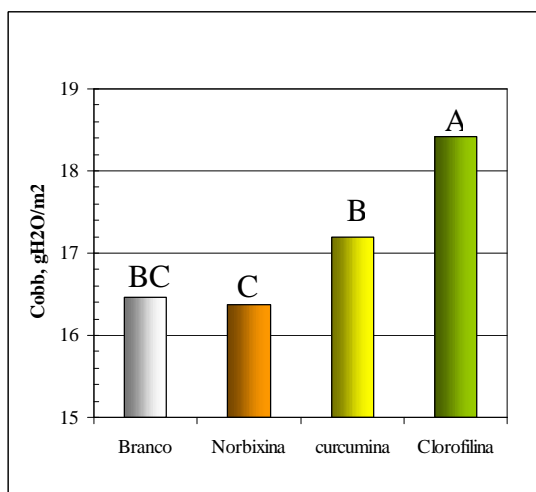
RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Características físico-mecânica e óptica dos papéis alcalinos

1.1. Cobb₆₀

Com a colagem interna, objetiva-se aumentar a resistência à penetração e difusão de líquidos em papéis. O teste de Cobb₆₀ mostra a quantidade de água absorvida em gramas por m² de papel, por um período de 60 segundos.

Na Figura 26 observa-se a quantidade de água absorvida (Cobb₆₀), para as amostras de papéis brancos e coloridos com os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica, contendo os aditivos: amido catiônico, sulfato de alumínio, agente de colagem AKD e carbonato de cálcio precipitado. Na Tabela 1D do Apêndice são apresentados os valores médios desta propriedade, analisada de acordo com o teste de Tukey a 5% de probabilidade.



Colunas com a mesma letra maiúscula não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$).

Figura 26 – Cobb₆₀ para os papéis brancos (referência) e coloridos com os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina que tiveram colagem com AKD.

Somente o papel colorido com clorofilina cúprica diferiu, significativamente, do papel sem corante e dos papéis coloridos com norbixina e

curcumina, de acordo com o teste de Tukey a 5% de probabilidade. O papel colorido com clorofilina cúprica absorveu cerca de 2g de água/m² a mais que a folha branca, o que não representou depreciação da colagem.

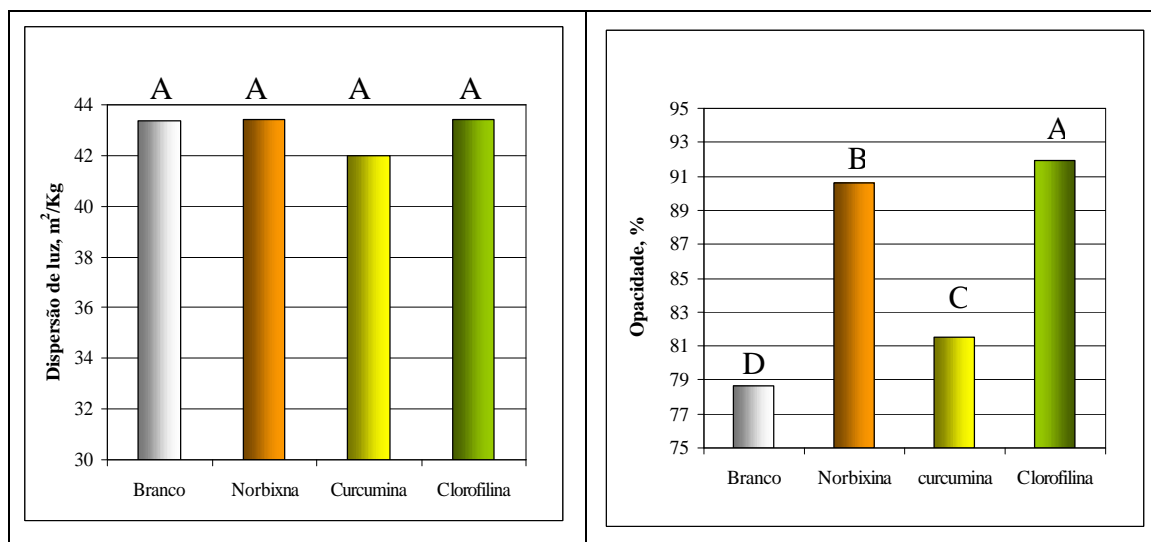
1.2. Coeficiente de dispersão de luz e opacidade

A estrutura do papel possui vários elementos, que formam interfaces entre si e o ar. Devido a este fato, a luz incidente pode ser refletida, absorvida e dispersada. A porção remanescente da luz, eventualmente, emerge do lado oposto do papel – luz transmitida. Estes fenômenos de reflexão, dispersão e absorção são responsáveis pelas propriedades ópticas do papel e definem as propriedades de cor, alvura, opacidade e brilho do papel.

Resumidamente pode-se dizer que estas propriedades variam de acordo com o número de superfícies ópticas de refração e de dispersão da luz. Quando um meio é composto de materiais com o mesmo, ou similar, índice de refração, muito pouca ou nenhuma refração ou dispersão de luz ocorre. Quanto mais superfícies para refração e dispersão existirem no papel, menor será a quantidade de luz transmitida ao lado oposto e maior será a opacidade.

Propriedades que envolvem a dispersão de luz estão inter-relacionadas e podem interagir, como é o caso da opacidade que é dependente, segundo a teoria de Kubelka e Munk, dos coeficientes de dispersão e de absorção de luz.

As propriedades ópticas de dispersão de luz e opacidade dos papéis alcalinos coloridos com os corantes naturais são apresentadas na Figura 27. Os valores médios comparados, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, são apresentados na Tabela 1D do Apêndice.



Colunas com a mesma letra maiúscula não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$).

Figura 27 – Dispersão de luz e opacidade para os papéis brancos (referência) e coloridos com os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina dos papéis que tiveram colagem com AKD.

A aplicação dos diferentes extratos corantes não causou alteração significativa no coeficiente de dispersão de luz dos papéis.

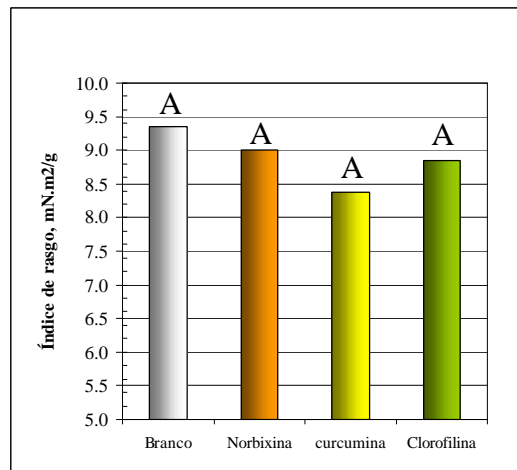
A opacidade dos papéis aumentou, significativamente, com a adição dos extratos corantes. O maior aumento foi observado para a clorofilina cúprica, com opacidade 13,3% maior, em relação ao papel branco, seguindo-se a norbixina com um aumento de 12,0%. Com a coloração dos papéis, a saturação da cor é geralmente aumentada, causando maior potencial de absorção de luz. Este fenômeno, geralmente reduz a quantidade de luz transmitida através da estrutura dos papéis, gerando aumento da opacidade.

1.3. Resistência ao rasgo

A resistência ao rasgo é, por definição, o trabalho executado por um pêndulo, necessário para rasgar um conjunto de folhas após um corte inicial, previamente, realizado nas amostras. A força necessária para rasgar a amostra, sob condição de teste, é obtida na divisão do valor do trabalho executado pela distância total do rasgo na qual a força é aplicada. Neste estudo, a resistência ao

rasgo é expressa na forma de índice de rasgo, o qual é o resultado da divisão da força média necessária para rasgar uma folha pela gramatura da amostra.

Esta propriedade é apresentada na Figura 28 e seus valores médios são apresentados na Tabela 1D do Apêndice e comparados, de acordo com o teste de Tukey a 5% de probabilidade.



Colunas com a mesma letra maiúscula não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$).

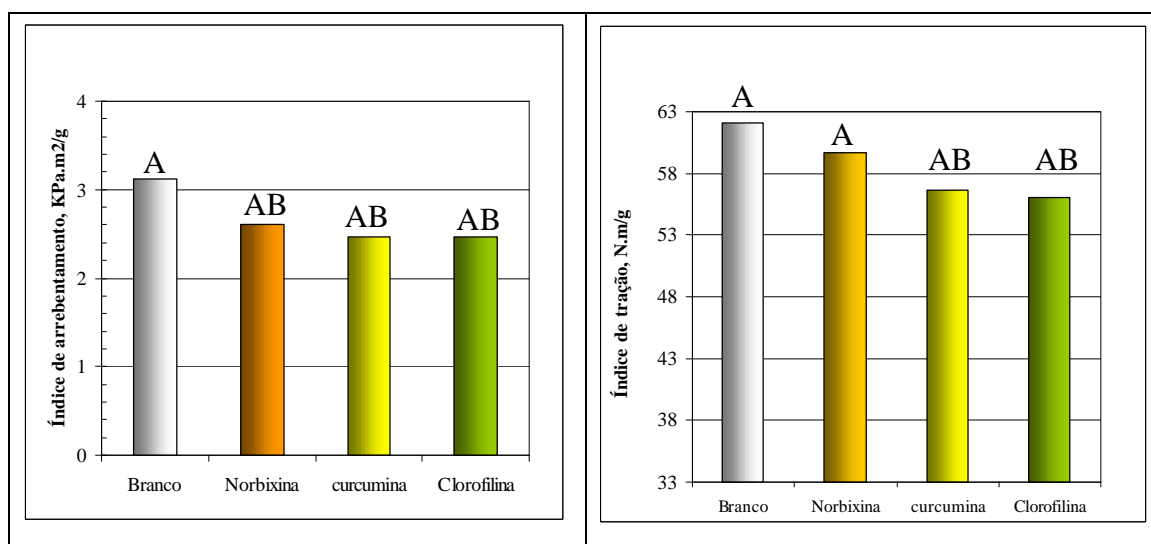
Figura 28 – Índice de rasgo para papéis brancos (referência) e coloridos com os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina que tiveram colagem com AKD.

O índice de rasgo não foi alterado, com a adição de nenhum dos três extratos corantes. As médias não diferiram entre si, de acordo com o teste de Tukey a 5% de probabilidade. A resistência ao rasgo depende das características individuais da fibra, ou seja, comprimento, espessura da parede celular e da capacidade de ligação entre as fibras. Portanto, por analogia, acredita-se que os extratos corantes utilizados não causam efeito prejudicial de ligações interfibrilares na formação do papel.

1.4. Resistência à tração e ao arrebatamento

A resistência à tração é expressa pelo índice de tração, sendo calculada pela força necessária para causar a ruptura da amostra em relação a sua gramatura.

A Figura 29 apresenta as propriedades índice de arrebentamento e de tração, para papel branco e papel colorido com os extratos corantes de curcumina, norbixina e clorofilina. Seus valores médios são apresentados na Tabela 1D do Apêndice e comparados pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.



Colunas com a mesma letra maiúscula não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$).

Figura 29 – Índices de arrebentamento e de tração para os papéis branco e colorido com os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica que tiveram colagem com AKD.

Não houve diferença significativa entre os papéis brancos (referência) e papéis coloridos com os corantes naturais, para as propriedades avaliadas. Estes índices são favorecidos em maior magnitude pela intensidade de ligações interfibrilares, ocorridas durante a formação do papel. As ligações interfibrilares, compostas pelas ligações de hidrogênio entre os carboidratos, são as bases do comportamento destas propriedades. Portanto, acredita-se que os corantes avaliados não causam interferências prejudiciais à formação destas ligações.

Não houve diferenças significativas para as outras propriedades, avaliadas em regime de tração – módulo de elasticidade específico (MOE) e energia absorvida (TEA) – de acordo com o teste de Tukey a 5% de probabilidade, apresentadas na Tabela 1D do Apêndice.

2. Saturação da cor (C*) dos papéis em exposição e em ausência de luz

A permanência do papel é uma propriedade importante, principalmente, para papéis de impressão e escrita. Os papéis e, ou produtos de papéis, geralmente, são expostos a uma variedade de condições de uso, processamento, empacotamento e estocagem, que podem ser detrimenais para o composto corante. Um ponto desfavorável dos corantes naturais, em geral, é sua baixa estabilidade à luz, principalmente na presença do oxigênio do ar.

Neste item, avaliou-se o comportamento da coordenada C* (saturação da cor) no decorrer dos dias, quando os papéis coloridos, que tiveram colagem com AKD, foram ou não expostos à luz fluorescente e à luz ultravioleta. O período de avaliação abrangeu um número arbitrário de dias, até que se percebesse a tendência de estabilização das perdas, ou seja, descaracterização da cor inicial (quinze dias para luz fluorescente e oito dias para luz ultravioleta).

As Figuras 30, 31 e 32 mostram o comportamento dos papéis coloridos com os extratos corantes avaliados, ao abrigo da luz e frente a estas fontes de luz, bem como as equações das regressões.

Os papéis coloridos com norbixina apresentaram uma boa estabilidade ao abrigo da luz, com perda de 12,44% de saturação da cor, após um período de sessenta dias, quando, também, observou-se a iniciação da estabilização da cor.

Sob luz fluorescente, correspondente à luz dia, a saturação da cor dos papéis coloridos com norbixina diminuiu cerca de 27%, em um período de quinze dias. Situação mais drástica é observada com a exposição do papel colorido com norbixina à luz ultravioleta, em que ocorreu uma diminuição de cerca de 79% na saturação da cor, após oito dias. Sob luz ultravioleta, o ângulo de tonalidade (h) passou de 59 para 66 graus, tornando o papel mais amarelado.

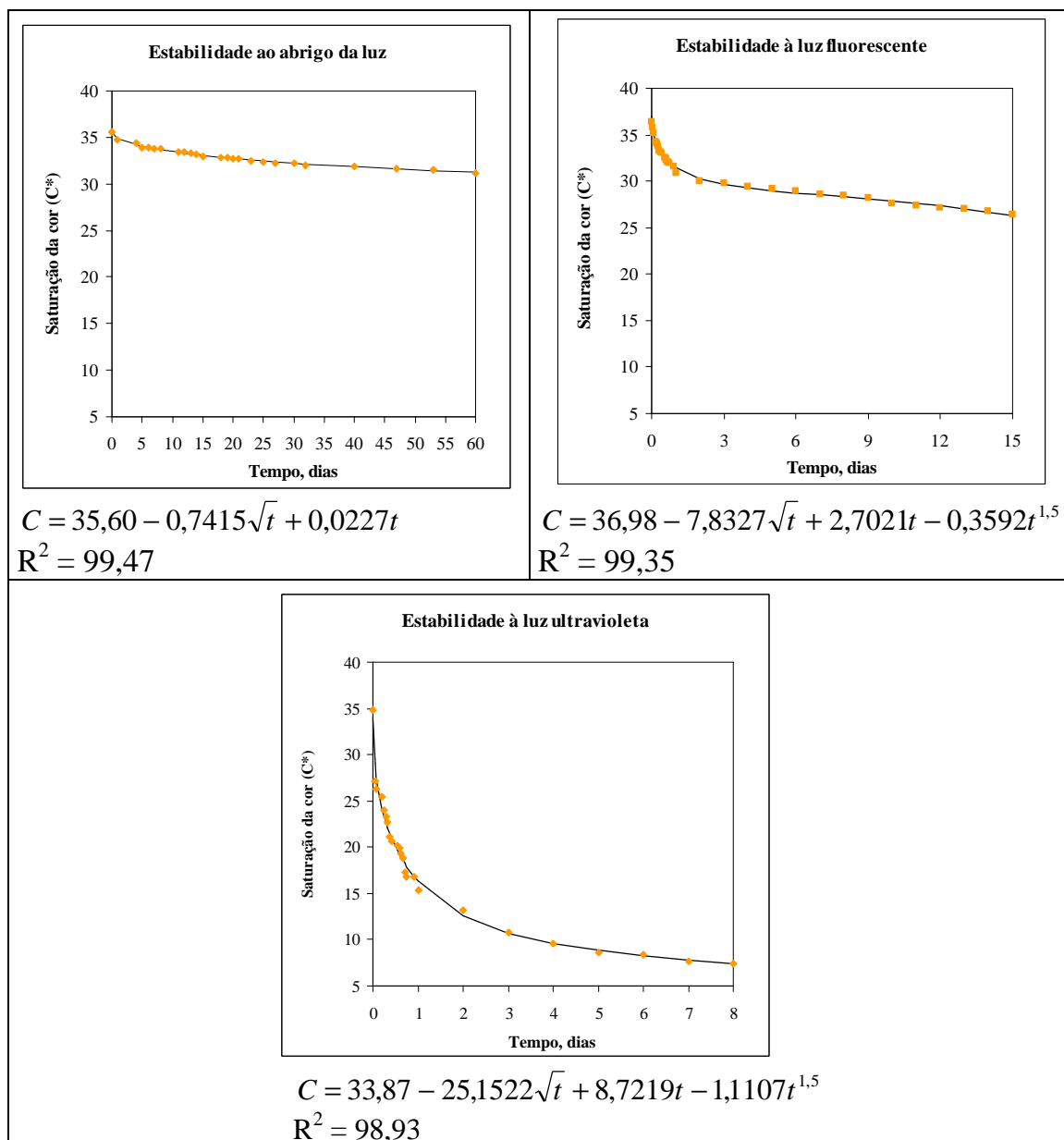


Figura 30 – Saturação da cor (C*) dos papéis coloridos com extrato corante de norbixina ao abrigo da luz, frente à luz fluorescente e luz ultravioleta, com o decorrer dos dias e suas respectivas equações de regressão.

PIMENTEL e STRINGHETA (1999a) avaliaram a estabilidade de extratos de norbixinato de potássio à luz fluorescente de 40w e ao escuro, medindo-se a absorbância a 453nm. Num tempo de exposição de dez dias, os valores de absorbância reduziram 72% e 85% sob luz fluorescente, em ambiente de nitrogênio e oxigênio, respectivamente. Ao abrigo da luz, os extratos sofreram

redução de 56% e 63%, em ambiente com nitrogênio e oxigênio, respectivamente, após um período de trinta e quatro dias.

A Figura 31 apresenta o perfil de comportamento dos papéis coloridos com curcumina, sob diferentes condições de iluminação.

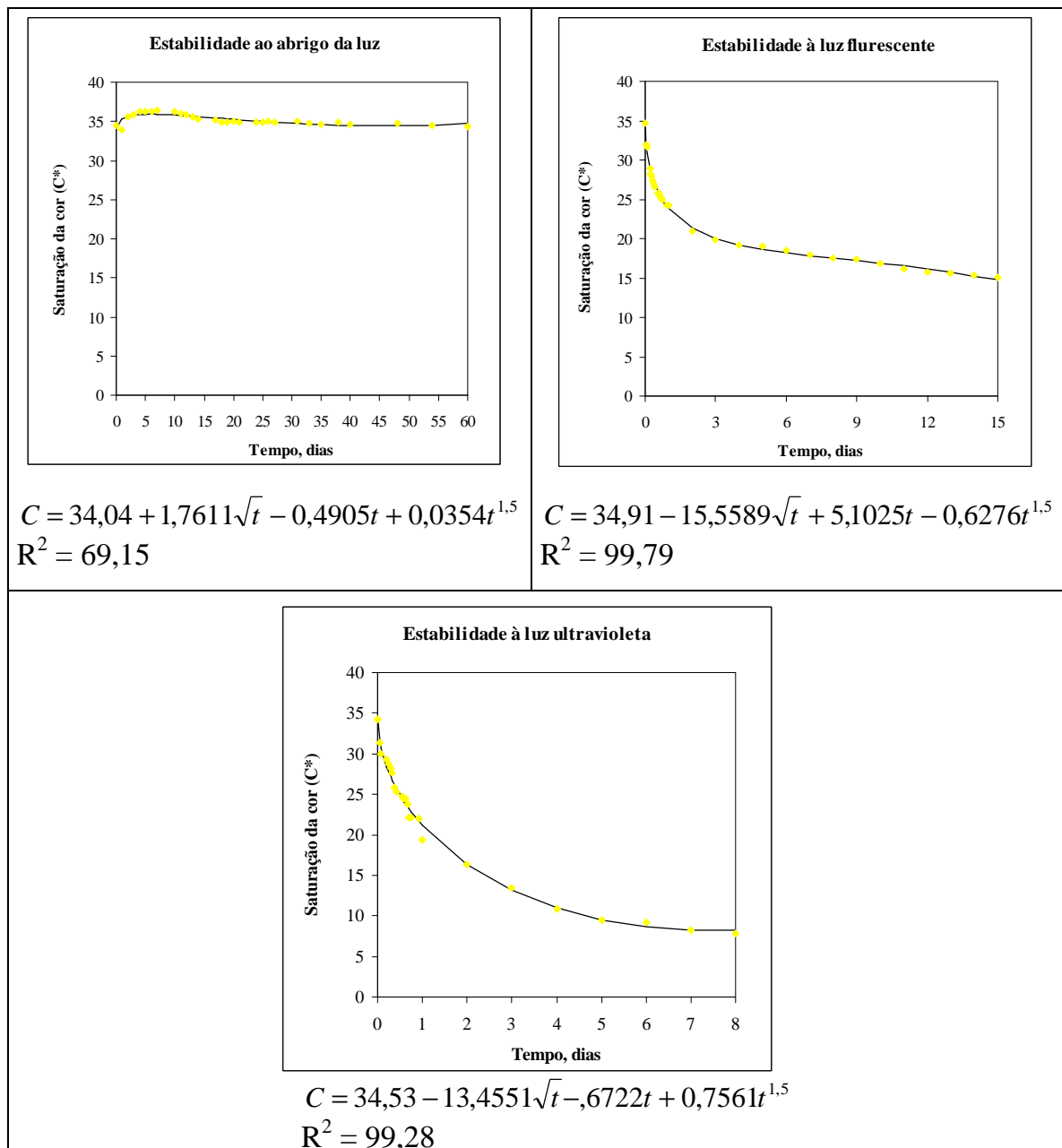


Figura 31 - Saturação da cor (C*) dos papéis coloridos com extrato corante de curcumina ao abrigo da luz, frente a luz flurescente e luz ultravioleta, com o decorrer dos dias e suas respectivas equações de regressão.

A curcumina apresenta uma excelente estabilidade ao abrigo da luz, com a saturação mantendo-se praticamente estável, após um período de sessenta dias. Sob luz fluorescente, entretanto a perda de saturação foi de 56% após um período de quinze dias. Para a luz ultravioleta a degradação foi de 77%, em oito dias.

Em estudos realizados por ABREU et al. (1992), para a oleoresina de cúrcuma, o efeito combinado da luz (lâmpada de 15W, com luminosidade de 1200 lux) e do ar foi similar ao efeito da luz e do nitrogênio. Após trinta dias, 46,94% de curcumina foram perdidos, em razão do efeito da luz, enquanto, na ausência da luz, houve uma perda de apenas de 3,60%, durante o mesmo período.

Segundo POPOOLA (2000a), a estabilidade dos corantes naturais aos raios ultravioletas depende de sua estrutura química. Geralmente, materiais corantes com estrutura de cadeia aberta, com duplas conjugadas, são menos estáveis à energia luminosa do que aqueles que tem estruturas benzenóides conjugadas ou macrocíclicas. A norbixina possui um sistema conjugado de cadeia aberta, enquanto a curcumina possui uma estrutura mais estável, tendo dois anéis benzenóides na extremidade, o que exerce uma estabilidade considerável através da ressonância.

Neste experimento, a degradação da norbixina e da curcumina sob luz ultravioleta foi, praticamente, a mesma. Deve-se considerar que, juntamente com o fator luminosidade, o pH alcalino também é desfavorável para a curcumina. Os dois fatores conjugados tornaram a curcumina tão sensível à luz quanto a norbixina.

A Figura 32 mostra o comportamento dos papéis coloridos com o extrato de clorofilina cúprica, sob diferentes condições de iluminação.

Observa-se que a clorofilina também apresenta ótima estabilidade ao abrigo da luz, com perda de apenas 4,5% de saturação, após um período de sessenta dias. Sob luz fluorescente, a clorofilina apresentou redução na saturação da cor da ordem de 40%, após 15 dias, enquanto, sob luz fluorescente, a perda foi de 52% no período de oito dias. Considerando o baixo poder tintorial da clorofilina, tanto sob luz fluorescente quanto luz ultravioleta, toda a coloração verde foi degradada e o papel tornou-se amarelo-avermelhado, com ângulo de

tonalidade passando de 129 graus para 94 e 83 graus, respectivamente, após o período de exposição.

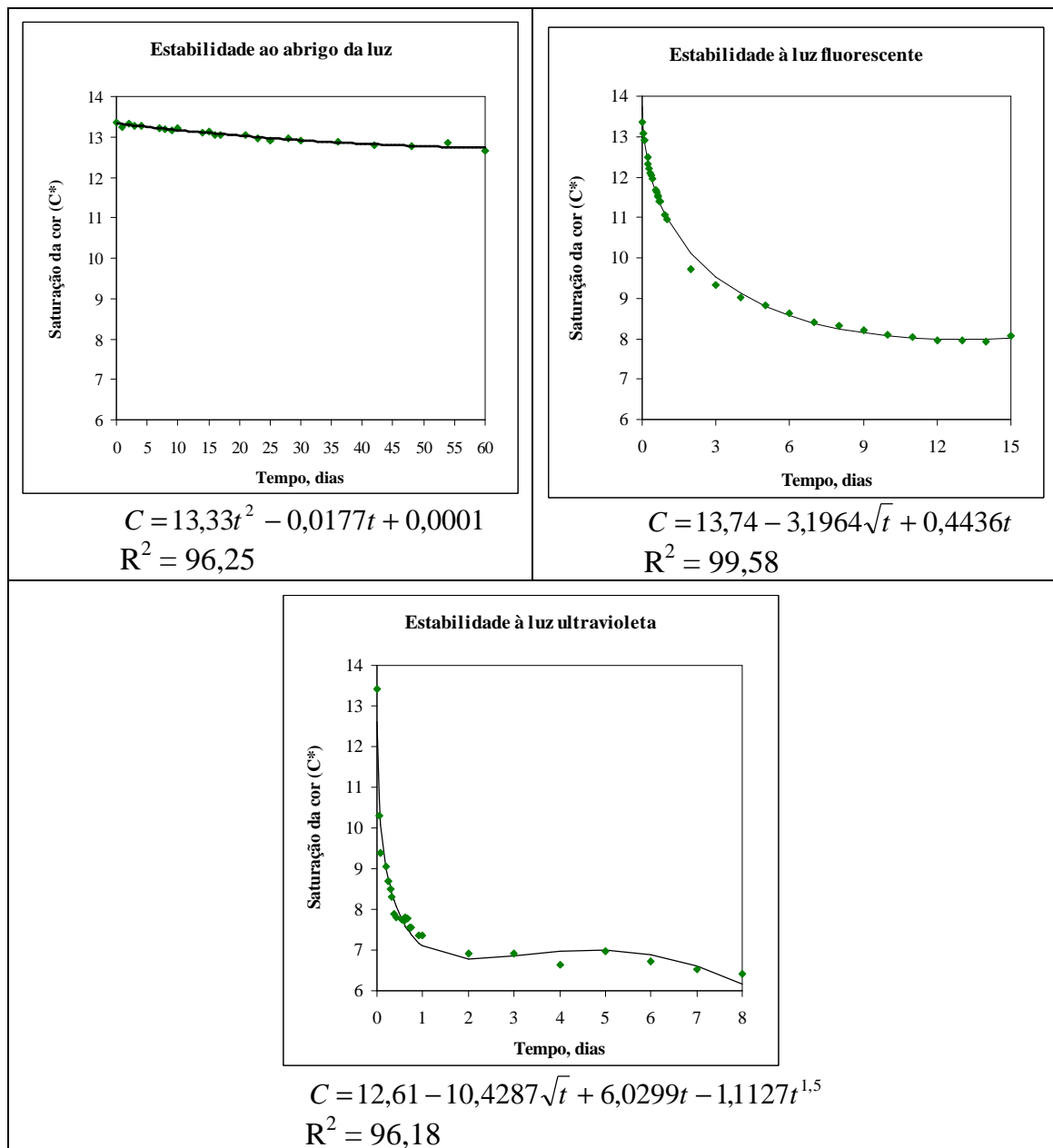


Figura 32 – Saturação da cor (C*) dos papéis coloridos com extrato corante de clorofilina cúprica ao abrigo da luz, frente a luz fluorescente e luz ultravioleta, com o decorrer dos dias e suas respectivas equações de regressão.

ISHII et al. (1995) prepararam complexos de fibra de seda-clorofila e irradiaram com luz visível (lâmpada incandescente de 60W) e com luz

ultravioleta em 254nm. Observaram que o corante natural, associado com as fibras de seda, foi mais estável que a solução de clorofila livre. A fotoestabilidade da clorofila (a) é, marcadamente, aumentada pela adsorção na fibra, aparentemente porque as fibras agem como substitutos fibrosos para proteína, que naturalmente estabiliza estes materiais *in vivo*.

ENGELHARDT et al. (1988) e NAJAR et al. (1988) defendem a adição de antioxidantes, para aumentar a resistência da cor dos corantes naturais sob forte iluminação.

3. Corantes naturais e sua aplicação em papéis absorventes

Ao contrário dos papéis para impressão e escrita os papéis absorventes devem apresentar absorção de água (capilaridade Klemm), aliada à maciez.

A Figura 33 apresenta os valores de capilaridade Klemm e maciez, para os papéis brancos (referência) e coloridos com 0,5% de extrato corante de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica, fixados com 0,5% de sulfato de alumínio.

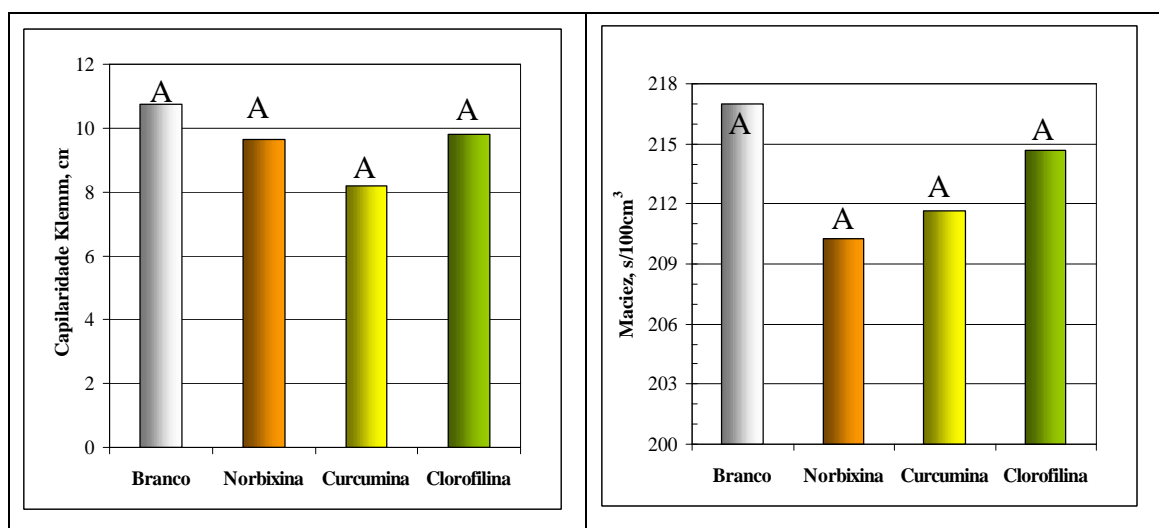


Figura 33 – Capilaridade Klemm e maciez dos papéis brancos e coloridos com extrato de norbixina, curcumina e clorofilina, fixados com 0,5% de sulfato de alumínio.

A adição de norbixina, curcumina e clorofilina não alteraram a capilaridade Klemm e maciez dos papéis, de acordo com o teste de Tukey a 5% de probabilidade. Isto indica que os fenômenos, que regem os princípios de capilaridade e os de maciez superficial e estrutural, não são afetados pela presença dos corantes avaliados.

Para esta categoria de papéis, não se recomenda a prática de refino da polpa para melhorar as características físico-mecânicas dos papéis, visto que o refino provoca um colapsamento das fibras com conseqüente redução da maciez e absorção do produto final. O artifício geralmente utilizado é a adição de agentes de resistência a úmido, que garantem a resistência adequada ao uso do papel, preservando a maciez e volume específico. Estes agentes podem, eventualmente, intensificar a retenção dos corantes. Portanto, deveriam no futuro ser também avaliados.

4. Análise dos efluentes gerados

O principal problema ambiental associado à utilização industrial de corantes sintéticos é a produção de efluentes coloridos. Os efeitos desses efluentes, nos ambientes aquáticos, não são somente estéticos. Eles interferem na transmissão da luz e isto se manifesta no rio, causando redução da habilidade de auto-purificação e diminuição da biodiversidade da flora e fauna, além de retardar a atividade fotossintética, aumentar a carga de DQO e o crescimento de algas dos corpos receptores.

Os problemas são agravados, quando o efluente contém corantes, que podem ser tóxicos ou modificados, biologicamente, no ambiente a compostos tóxicos, carcinogênicos ou mutagênicos, possuindo estruturas complexas e alta resistência à degradação microbiológica (PANSWAD & LUANGDILOK, 2000; MORAES et al., 1997; PIRES, et al., 1993).

Os corantes orgânicos naturais, por possuírem estruturas químicas mais simples e também devido à sua instabilidade, podem ser facilmente degradados nos sistemas de tratamento de efluentes das fábricas de papel.

Na Figura 34, representa-se, graficamente, a demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e sólidos suspensos dos efluentes gerados da formadora laboratorial, durante a formação dos papéis.

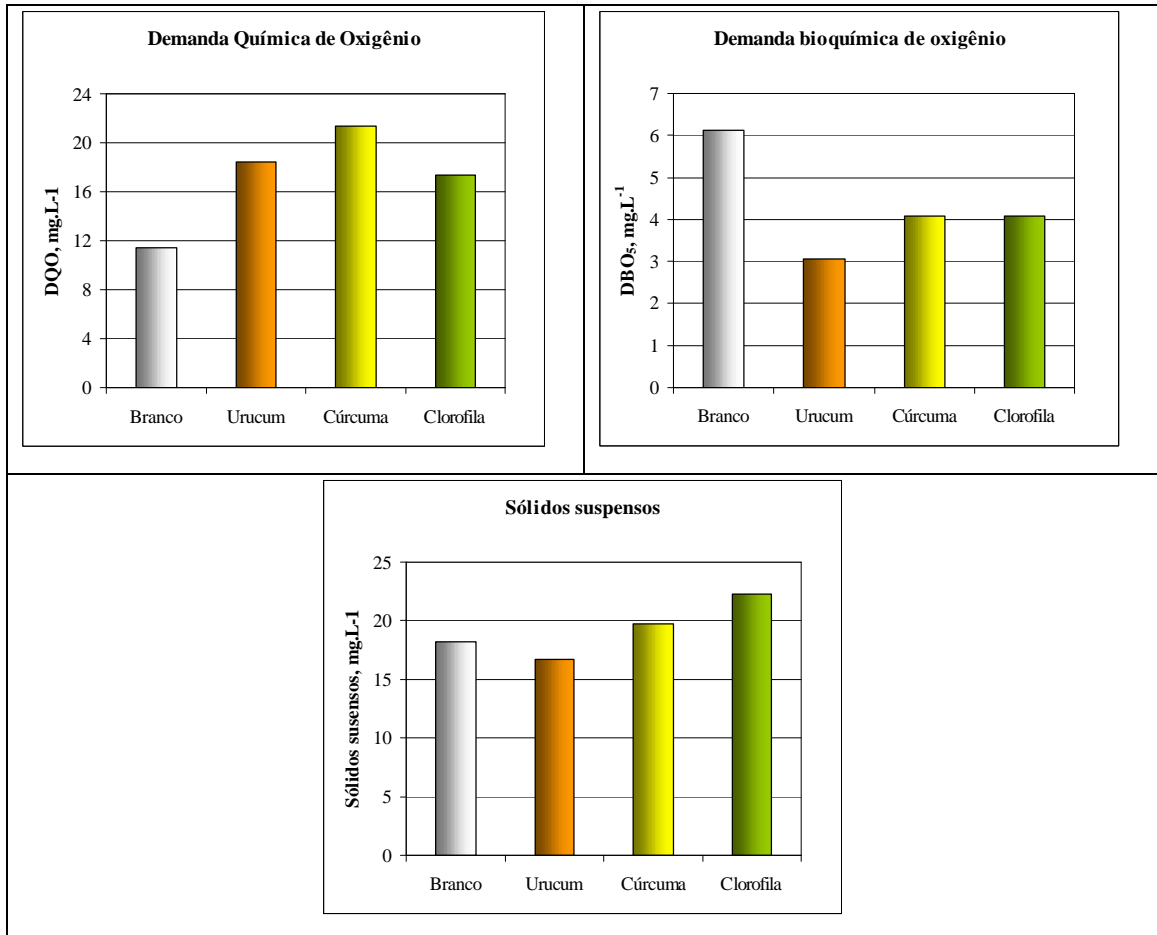


Figura 34 – DQO, DBO e sólidos suspensos dos efluentes gerados da formadora laboratorial, durante formação dos papéis brancos e coloridos com os extratos corantes que tiveram colagem com AKD.

A presença de fibras, finos, cargas e outros reagentes utilizados no processo contribuem para a formação dos sólidos suspensos (SST), demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) no efluente gerado na fábrica. A maior parte da DBO no efluente é devido à grande quantidade de materiais oxidáveis como fibras, finos, amido, resinas, agentes de drenagem e de retenção, corantes e outros orgânicos dissolvidos (PANCHAPAKESAN, 1992).

Os valores de DQO e DBO₅ encontrados foram muito baixos e a diferença entre os valores do branco e dos efluentes coloridos com os corantes naturais não pode ser comprovada, devido a precisão dos métodos utilizados.

A fim de se comprovar a real contribuição dos corantes naturais na DQO e DBO₅ dos efluentes, analisou-se soluções dos extratos corantes em diferentes concentrações e no extrato sem diluição. As soluções nas concentrações de 2, 5, 10 e 20mg/L e o extrato sem diluição apresentaram valores de DQO abaixo do nível de detecção do método. Com estes dados concluímos que os extratos de corantes naturais testados não contribuem para o aumento do DQO dos efluentes de papéis coloridos.

Os finos e cargas, quantificados como sólidos suspensos, apresentam capacidade de adsorver os corantes naturais. Muitas vezes, o que aparenta ser uma água de retorno colorida não passa de finos e cargas, fortemente, tingidos em suspensão na água (Clariant, 2002). A eliminação de finos e cargas na água de reciclo da máquina pode resultar em aumento no custo de produção, se estas partículas não forem recirculadas.

É importante salientar que estes efluentes são coloridos e podem causar impactos ambientais no corpo receptor, com interferência na transmissão da luz, redução da habilidade de auto-purificação, diminuição da biodiversidade da flora e fauna e redução da atividade fotossintética, além do fator estético.

As porcentagens de substâncias corantes não retidas pelas fibras celulósicas, quantificadas no efluente da formadora laboratorial, são apresentadas na Figura 35. A concentração dos extratos corantes adicionados durante o preparo da massa é 20mg/Kg de suspensão de polpa. Na formadora, com a consistência reduzida para 0,06%, tem-se 3mg de extrato corante / L de suspensão. A concentração de corantes, quantificados no efluente da formação de papéis submetidos à colagem alcalina, foi comparada com a concentração de corantes no efluente de papéis contendo, somente, polpa e corante.

Quando não se adicionam outros aditivos à massa, somente 0,10mg/Kg do extrato de clorofilina cúprica presente na formação são retidos pelas fibras, equivalendo a cerca de 3% de retenção. A retenção aumentou 13 vezes com a

adição dos aditivos amido catiônico, sulfato de alumínio, agente de colagem e carga mineral.

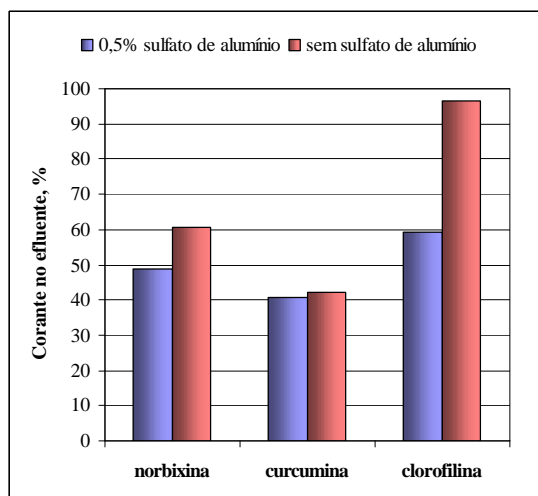


Figura 35 – Percentual dos extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina não retidos pelas fibras celulósicas, quantificados no efluente da formação dos papéis coloridos, com e sem a adição de aditivos.

A curcumina apresenta a melhor retenção no papel; portanto, com menores concentrações no efluente, não sendo sensivelmente afetada pelo acréscimo dos aditivos. A quantidade deste corante nos dois efluentes foi, praticamente, isto é, a mesma, 1,22mg/L e 1,26mg/L para a polpa com e sem aditivos.

Cerca de 60% do extrato de norbixina não é retido pelas fibras; portanto, são quantificados no efluente. Quando se forma o papel colado, a concentração de corante dosada no efluente reduz em, aproximadamente, 12%.

CONCLUSÕES

A adição dos corantes naturais não prejudicou os valores de $Cobb_{60}$, aumentou a opacidade e não alterou as propriedades físico-mecânicas dos papéis. As propriedades capilaridade Klemm e maciez estrutural, importantes para papéis absorventes, não foram alteradas com a adição dos corantes naturais à polpa celulósica.

Os papéis coloridos com os corantes naturais apresentaram uma boa estabilidade ao abrigo da luz, durante o período de avaliação (60 dias). Uma limitação dos papéis coloridos com corantes naturais é sua baixa estabilidade à luz fluorescente e à radiação ultravioleta.

Os extratos dos corantes naturais não apresentaram valores de DQO detectáveis nas diferentes concentrações testadas.

Dentre os corantes testados, a curcumina apresentou o melhor poder tintorial, aliada à maior retenção às fibras. Ao contrário, a clorofilina cúprica só apresentou cerca de 3% de retenção, quando não se adicionou sulfato de alumínio e outros aditivos ao preparo da massa.

Cerca de 60% do extrato de norbixina não é retido pelas fibras; portanto, são quantificados no efluente. Quando se forma o papel colado, a concentração de corante dosada no efluente reduz em, aproximadamente, 12%.

RESUMO E CONCLUSÕES

Extratos de corantes naturais apresentam potencialidade para a substituição de corantes sintéticos em diversas aplicações. Neste estudo, avaliou-se o emprego dos extratos corantes norbixina, curcumina e clorofilina cúprica na coloração de papéis. Estes corantes conferem, aos substratos, as cores alaranjada, amarela e verde, respectivamente.

Primeiramente, conforme descrito no Capítulo I deste trabalho, identificaram-se as interações que ocorrem entre os extratos corantes e as fibras, através da determinação dos parâmetros termodinâmicos energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS), a partir do cálculo da constante de equilíbrio (K) em diferentes temperaturas e utilizando o diagrama de van't Hoff. A influência dos grupos funcionais hidroxílicos e carboxílicos da polpa na retenção dos extratos corantes, foi determinada através da proteção química destes grupos, utilizando-se técnicas de acetilação e metilação, respectivamente, seguindo-se a coloração da polpa e comparação dos espectros de reflectância utilizando a técnica quimiométrica da análise das componentes principais (PCA).

No Capítulo II, foram determinados, em laboratório, as melhores condições de preparo da massa e formação do papel e a compatibilidade dos extratos corantes com outros aditivos, comumente, adicionados na sua fabricação. No Capítulo III, avaliaram-se as características finais do papel formado e a permanência de sua cor frente à luz, bem como as características dos efluentes gerados.

A seguir, são apresentadas as conclusões finais deste trabalho:

Valores de entalpia positivos mostraram que o processo de interação corante-fibra é endotérmico, sendo regido por forças entrópicas, sendo que a coloração ocorre, predominantemente, por meio de adsorção física (ligação de hidrogênio, forças de van der Waals, atração eletrostática) e penetração das moléculas corantes nos capilares e reentrâncias das fibras.

A entalpia do sistema clorofilina cúprica-polpa celulósica não refinada apresentou o maior valor, dentre os corantes analisados.

De acordo com a análise das componentes principais, os grupos hidroxílicos e carboxílicos não tiveram influência na retenção dos extratos corantes de norbixina e curcumina, nas polpas refinadas e não refinadas.

Baseado na mesma análise estatística, verificou-se que os grupos hidroxilas participam, efetivamente, da retenção do sistema clorofilina cúprica-sulfato de alumínio pela polpa refinada.

As maiores consistências de preparo de massa, de formação da folha e maiores níveis de refino favorecem a retenção dos três corantes naturais, em laboratório, avaliada pelo aumento na saturação da cor (C^*).

O pH ácido (4,0 – 5,0) de preparo da massa garantiu uma maior retenção dos extratos de norbixina e curcumina nas fibras, representado pela medida da saturação da cor (C^*). A clorofilina apresenta maior retenção em pH 6,0, com a saturação da cor decaindo em valores, imediatamente, inferiores e superiores.

O policloreto de alumínio às concentrações de 0,5 e 1,0% foi o melhor agente de retenção, para a norbixina e clorofilina cúprica. A curmina sofre pouca influência, com a adição do policloreto e sulfato de alumínio, mas apresenta perda de saturação com a adição de aluminato de sódio.

Os papéis coloridos com a clorofilina cúprica apresentaram menor variação na saturação da cor (C^*) com o aumento da dosagem de extrato corante. A fixação da clorofilina cúprica nas fibras é dependente da adição de sulfato de alumínio, que age como agente de retenção.

Dentre os corantes testados, a curcumina apresentou o melhor poder tintorial, aliada à maior retenção às fibras celulósicas, fato este comprovado pelo pequeno valor de energia livre de Gibbs, indicando que a interação da curcumina com a celulose é mais favorável que para os outros dois corantes.

A adição de amido catiônico auxilia a retenção dos três extratos de corantes naturais. A adição de carbonato de cálcio precipitado (PCC) reduz a

saturação dos três corantes. A curcumina foi o corante que mais sofreu com a adição do carbonato de cálcio, devido ao pH alcalino no preparo da massa.

A adição dos corantes naturais não prejudicou os valores de $Cobb_{60}$, aumentou a opacidade e não alterou as propriedades físico-mecânicas dos papéis. As propriedades capilaridade Klemm e maciez estrutural, importantes para papéis absorventes, não foram alteradas com a adição dos corantes naturais à polpa celulósica.

Os papéis coloridos com os corantes naturais apresentaram uma boa estabilidade ao abrigo da luz, mas apresentaram perda de saturação da cor (C^*), quando expostos à luz fluorescente e à radiação ultravioleta.

Os extratos dos corantes naturais não apresentaram valores de DQO detectáveis nas diferentes concentrações testadas.

Os corantes naturais apresentam potencial para produção de papéis alcalinos para impressão e escrita e papéis absorventes, não sofrendo interferências significativas dos aditivos, comumente, adicionados à massa e não alterando as propriedades físico-mecânicas dos papéis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C.R.; SILVA, J.T.; GLÓRIA, M.B.A. Influência da atividade de água, da luz e do oxigênio na estabilidade da curcumina em sistema-modelo. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v.1, n.1, p.171-176, 1992.
- APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater - AWW-WPCF, 1992. 14^a edição, Washington.
- ARAÚJO, J.M.A. Corantes Naturais. In: ARAÚJO, J.M.A. **Química de alimentos – Teoria e prática**. Viçosa: Imprensa Universitária, 1995, p.279-293.
- ARAÚJO, J.M.A. Corantes. In: **Aditivos de alimentos – Teoria e prática**. Viçosa: Imprensa Universitária, 1998, 2ed, p.37-55.
- ARNSON, T.R. The chemistry of alumin salts in papermaking. **Tappi Journal**, v.65, n.3, p.125-130, 1982.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL - ABTCP. **Normas técnicas ABTCP**. São Paulo, 1976. v1.
- BARA, M.T.F.; VANETTI, M.C.D. Atividade antimicrobiana de corantes naturais sobre microrganismos patogênicos veiculados por alimentos. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v.1, n.1, p.194-200, 1992.
- BELTRAME, P.L.; CASTELLI, A., SELLI, E., et al. Dyeing of cotton in supercritical carbon dioxide. **Dyes and Pigments**. v.39, n.4, p.335-340, 1998.
- BERGER, A., BROCKES, A.; **Color measurement in the textile industry**. Edição especial N.3/1. Germany: Farben Revue, 1971, 61p.
- BEYER, M.; LIND, A.; KOCH, H., et al. Heat-induced yellowing of TCF-bleached sulphite pulps – Mechanistic aspects and factors that influence the process. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.25, n.2, p. 47-51, 1999.
- BILLMEYER-Jr., F.W.; SALTZMAN, M. **Principles of color technology**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1981, 240p. 2ed.
- BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. Pigmentos naturais. **Introdução a química de alimentos**. São Paulo: Fundação Cargill, p.191-223, 1985.
- BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. Pigmentos. In: BOBBIO, P.A., BOBBIO, F.O. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 2^a ed, 1992, p.105-119.
- BOBU, E.; CIMPOESU, G. H. Present trends in alkaline papermaking. **Cellulose Chemical Technology**, v. 27, n. 1, p. 225 - 232, 1993.
- BROADBENT, A.D.; THÉRIEN, N., ZHAO, Y. Comparison of thermal fixation of reactive dyes on cotton using infrared radiation or hot air. **Ing. Eng. Chem. Res.**, v.37, p.1781-1785, 1998.

- CAPO, P. Legislação ambiental e novas tecnologias de tratamento de resíduos de processo. **O Papel**, v.59, n.12, p.42-44, 1998.
- CARDOSO, D.R.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W.; NASCIMENTO, R. F. Influência do material do destilador na composição química das aguardentes de cana - Parte I. **Química Nova**, v.26, n.2, 2003.
- CARVALHO, P.R.N. Potencialidade dos corantes naturais. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v.1, n.1, p.244-245, 1992.
- CARVALHO, P.R.N. Urucum – Avanços tecnológicos e perspectivas. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, v.49, n.1, p.71S-73S, 1999.
- CARVALHO, P.R.N., HEIN, M. Urucum – Uma fonte de corante natural. **Colet. ITAL**, Campinas, v.19, n.1, p.25-33, 1989.
- CASEY, J.P. **Pulp and Paper – Chemistry and Paper Technology**. V2 – Papermaking. New York: Interscience Publishers, Inc. 1961, p.1190-1247.
- CHAIRES, J.B. Possible origin of differences between van't Hoff and calorimetric enthalpy estimates. **Biophysical Chemistry**, v.64, p.15-23, 1997.
- CHAO, R.R.; MULVANEY, S.J., SANSON, D.R., et al. Supercritical CO₂ extraction of annatto (*Bixa orellana*) pigments and some characteristics of the color extracts. **Journal of Food Science**, v.56, n.1, p.80-83, 1991.
- Clariant S.A. **Catálogo eletrônico – Químicos e corantes para a indústria de papel**. Sonopress S.A., agosto, 2002.
- CROUSE, B. W.; WIMER, D. G. Alkaline papermaking: an overview. **Tappi Journal**, v.74, n.7, p. 152 - 158, 1991.
- CROUSE, N.N.; JEFFERIES, P.J.; MOORE, E.K., et al. Dyeing paper with a new class of cationic colorants. **Tappi Journal**, v.58, n.1, p.120-123, 1975.
- DAMASCENO, V. Guerra aos sintéticos ressuscita os naturais. **Química e derivados**, v.23, n. 250, p.10-19, 1988.
- ENGELHARDT, J.; ROED, B.L.; DIDRIKSEN, C. Annatto. The natural colour of choice in modern food industry. **Natcol Quaterly Information Bulletin**, 2, p.4-10, 1988.
- ETLIS, N.M. Métodos de coloração de papel na prensa de colagem. In: VI CONVENÇÃO ANUAL DA ABCP – SEMANA DO PAPEL, 1973, São Paulo, **Anais...**, p.331-336.
- FAIRCHILD, G. H. Increasing the filler content of PCC - filled alkaline papers. **Tappi Journal**, v.75, n.8, p. 85 - 90, 1992.
- FARINA, M. **Psicodinâmica das cores em publicidade**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1975, p.35-36.
- FERREIRA, V.L.P.; **Princípios e Aplicações de Colorimetria em Alimentos**. Instruções Técnicas da ITAL, Campinas, 1981, p.36-55.

- FERREIRA, V.L.P., TEIXEIRA NETO, R.O., MOURA, S.C.S.R., et al. Cinética de degradação da cor de solução hidrossolúvel comercial de urucum, submetida a tratamento térmico. **Ciência e Tecnologia e Alimentos**, v.19, n.1, p.37-42, 1999.
- FIDÊNCIO, P.H. **Análise de solos por espectroscopia no infravermelho próximo e aplicação de métodos quimiométricos**. Campinas, SP: Instituto de Química - Unicamp, 2001, 138p. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade de Campinas, 2001.
- FIDÊNCIO, P.H. **Avaliação potenciométrica de misturas de ácidos fracos através de calibração multivariada**. Viçosa, MG: UFV, 1998, 116p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, 1998.
- FRANCIS, J.F.; A new group of food colorants. **Trends in Food Science & Technology**, v.31, p. 27-30, 1992.
- FRANCIS, J.F., CLYDESDALE, F.M. **Food colorimetry: Theory and Applications**. Westport: AVI Publishing Co., 1975, 477p.
- FREUND, P.R. Natural colors in cereal-based products. **Cereal Foods World**. v.30, n.4, p.271-273, 1985.
- GENNARO, M.C.; ABRIGO, C., CIPPOLA, G. High-performance liquid chromatography of food colours and its relevance in forensic chemistry. **Journal of Chromatography A**, v.674, p.281-299,1994.
- GONÇALVES. M.L.S.S. Espectrofotometria do Visível e Ultravioleta. In: **Métodos Instrumentais para análises de soluções**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1990, p.53.
- GORENSEK, M. Dye-fibre bond stabilities of some reactive dyes on cotton. **Dyes and Pigments**, v.40, p.225-233, 1999.
- GUPTA, D.; KUMARI, S.; GULRAJANI, M. Dyeing studies with hydroxyanthraquinones extracted from Indian madder. Part 1: Dyeing of nylon with purpurin. **Coloration Technology**, v.117, p.328-332, 2001.
- HE, X.G.; LIN, L.Z.; LIAN, L.Z., et al. Liquid chromatography-electrospray mass spectrometric analysis of curcuminoids and sesquiterpenoids in turmeric (*Curcuma longa*). **Journal of Chromatography A**, v.818, p.127-132, 1998.
- HEDBORG, F. Adsorption of cationic starch on a CaCO₃ filler. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v.3, p.319 - 325, 1993.
- HIGGINS, D.C., MCKENZIE, A.W., HARRINGTON, K.J. The structure and properties of paper VII. Study of the mechanism of beating and interfiber bonding by means esterification. **Tappi Journal**, v.11, n.5, p. 193-204, 1958.

- HISERODT, R., HARMAN, T.G., HO, C.T., et al. Characterization of powdered turmeric by liquid chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v.740, p.51-63, 1996.
- HOLMBERG, M. Dyes and Fluorescent Whitening Agents. In: NEIMO, L. (Ed). **Papermaking chemistry**, Livro 4, Cap. 14, p.303-320, 1999, Finlândia: Tappi Press.
- ISHII, A.; FURUKAWA, M.; MATSUSHIMA, A., et al. Alteration of properties of natural pigments by conjugation with fibroin or polyethylene glycol. **Dyes and Pigments**, v.2, n.3, p.211-217, 1995.
- ISOGAI, A.; KITAOKA, C.; ONABE, F. Effects of carboxyl groups in pulp on retention of alkylketene dimer. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.23, n.5, p. 215 - 219, 1997.
- JANDURA, P.; KOKTA, B.V.; RIEDL, B. Fibrous long-chain organic acid cellulose esters and their characterization by Diffuse Reflectance FTIR spectrsocopy, solid-state CP/MAS ¹³C-NMR, and X-ray diffraction. **Journal of Applied Polymer Science**, v.78, p.1354-1365, 2000.
- JAYAPRAKASHA, G.K; RAO, L.J.M.; SAKARIAH, K.K. Improved HPLC method for determination of curcumin, demethocurcumin, and bisdemethoxycurcumin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p.3668-3672, 2002
- KETOLA, H.; ANDERSSON, T. Dry-strenght additives. In: NEIMO, L. (Ed). **Papermaking chemistry**, Livro 4, Cap. 12, p.268-287, 1999, Finlândia: Tappi Press.
- KHURANA, A.; HO, C.T. High-performance liquid chromatography of curcuminoids and their photo-oxidative decomposition in *Curcuma longa* L. **Journal of Liquid Chromatography**, v.11, n.11, p.2295-2304, 1988.
- KISSA, E.; DOHNER, J.M.; GIBSON, W.R. et al. Kinetics of staining and bleaching. **JAOCS**. v.68, n.7, p. 532-538, 1991.
- KOKOT, S.; CRAWFORD, K.; RINTOUL, L.; MEYER, U. A DRIFTS study of reactive dye states in cotton fabric. **Vibrational Spectroscopy**, v.15, p.103-111, 1997a.
- KOKOT, S.; TUAN, N.A.; RINTOUL, L. Discrimination of reactive dyes on cotton fabric by Raman Spectroscopy and Chemometrics. **Applied Spectroscopy**, v.51, n.3, p.387-395, 1997b.
- KRASSIG, H.A. **Cellulose – Structure, accessibility and reactivity**. Yverdon: Switzerland – Gordon and Beach Science Publishers, 1993. p. 277-323.
- KRÜSEMANN, J. **Paper dyeing**. Germany: Farben Revue, Edição especial, No.4, 1971, 36p.

- KUAN, G.S.S.; BENAZZI, R.C.; BERGMAN, S. Matérias-primas. In: D'ALMEIDA, M.L.O. (Ed). **Celulose e Papel – Tecnologia de Fabricação do Papel**. v.2, 2ed, São Paulo: IPT/SENAI, p.575-577, 1988.
- LANCASTER, F.E.; LAWRENCE, J.F. High-performance liquid chromatographic separation of carminic acid, α - e β -bixin, and α - e β -norbixin, and the determination of carminic acids in foods. **Journal of Chromatography A**, v.732, p.394-398, 1996.
- LAURO, G.J. A primer on natural colors. **Cereal Foods World**, v.36, n.11, p.949-953, 1991.
- LAURO, G.J. **Handbook of Natural Colors**. USA: La Monde Ltda., 2ed, 1995, 31p.
- LEE, J.J.; LEE, H.H.; EOM, S.I., et al. UV absorber aftertreatment to improve lightfastness of natural dyes on protein fibres. **Colouring Technology**, v.117, p.134-138, 2001.
- LEWIS, D.M. Dyestuff-fibre interactions. **International Journal of Cosmetic Science**, v.18, p.1123-135, 1996.
- LIU, YUFENG; STURTEVANT, J.M. Significant discrepancies between van't Hoff and calorimetric enthalpies III. **Biophysical Chemistry**, v.64, p.121-126, 1997.
- MAHER, J. E. ASA sizes highly effective, versatile for alkaline papermaking. **Pulp & Paper**, v.6, n.6, p. 118 - 122, 1983.
- MAMBRIM FILHO, O.; MAINIERI, R.L. Study of carboxyl content on eucalyptus bleached kraft pulp- A process profile. In: 22th ISWPC, Nice - France, 2001. **Anais...** Nice: ISWPC, 2001.
- MARTON, J. The role of surface chemistry in fines – cationic starch interactions. **Tappi Journal**, v.63, n.4, p.87-91, 1980.
- MASCARENHAS, J.M.O. **Corantes em Alimentos: Perspectivas, Usos e Restrições**. Viçosa, MG: UFV, 1998, 150p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, 1998.
- MASCARENHAS, J.M.O.; STRINGHETA, P.C., LARA, J.E., REIS, F.P. O perfil das indústrias produtoras de corantes. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v.3, p.1-9, 1999.
- McDONOUGH, T. J. Oxigen bleaching process. **Tappi Journal**, v.69, n.6, p. 46 - 52, 1996.
- MEGGOS, H.N. Effective utilization of food colors. **Food Technology**, v.48, n.1, p.112, 1994.
- MENDÉZ, A.L.C.; FARIA, L.J.G. Efeito de pré-tratamento na cinética da secagem da cúrcuma (*Curcuma longa* L.). **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v.3, p. 37-42, 1999

- MERCADANTE, A.Z. Chromatographic separation of carotenoids. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, v.49, n.1S, p.52S-57s, 1999.
- MILÁN, D.R. Cúrcuma, produção e utilização como ingrediente e aditivo na indústria de alimento. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v.1, n.1, p.248-249, 1992.
- MONTEIRO, J.V. **Colagem alcalina de papéis produzidos com polpa ECF e TCF de eucalipto**. Viçosa, MG: UFV, 2001, 92p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, 2001.
- MORAES, S.G.; PERALTA-SAMORA, P.; REYES, J.; DURÁN, N. Treatment of effluents from textile industry using coprecipitation and photochemical process. In: FIFTH BRAZILIAN SYMPOSIUM ON CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 1997, Curitiba – PR, **Anais...** Curitiba: ABTCP, 31 de agosto a 5 de setembro de 1997, p. 322 – 329.
- NAJAR, S.V.; BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. Effects of light, anti-oxidants and pro-oxidants on annatto extracts (*Bixa orellana*). **Food Chemistry**, v.29, p.283-289, 1988.
- NEIMO, L. Chemistry of Aluminum in Papermaking. In: NEIMO, L. (Ed). **Papermaking chemistry**, Livro 4, Cap. 5, p.94-114, 1999, Finlândia: Tappi Press.
- OJALA, T. **Chemical bonds in papermaking**. In: NEIMO, L. (Ed). Papermaking chemistry, Livro 4, Cap. 2, p.18-400, 1999, Finlândia: Tappi Press.
- PANCHAPAKESAN, B. Closure of Mill whitewater systems reduces water use, conserves energy. **Pulp and paper**, p.57-60, 1992.
- PANG, P.; KHOULTCHAEV, K. K.; ENGLEZOS, P. Inhibition of the dissolution of papermaking grade precipitated calcium carbonate filler. **Tappi Journal**, v.81, n.4, p. 188 - 191, 1998.
- PANSWAD, T.; LUANGDILOK, W. Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. **Wat. Res.**, v.34, n.17, p.4177-4184, 2000.
- PIMENTEL, F.A.; STRINGHETA, P.C. Influência da luz e do oxigênio sobre a estabilidade do norbixinato de potássio em presença de maltodextrina. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v.3, p.21-26, 1999a.
- PIMENTEL, F.A.; STRINGHETA, P.C. Produção de corantes de urucum em pó, por meio de precipitação ácida, a partir de extratos obtidos em diferentes soluções extratoras. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v.3, p.53-57, 1999b.
- PIRES, E.C.; SPRINGER, A.; HAND, V. Remoção eletrolítica de cor: sim, não ou talvez? In: 26º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, São Paulo, 1993, **Anais...**, São Paulo, 1993, p.533-544, 22 a 26 de novembro.

- PIRES, F.S.; KUAN, G.S.S.; BENAZZI, R.C., BUGAJER. Preparação da massa. In: D'ALMEIDA, M.L.O. (Ed). **Celulose e Papel – Tecnologia de Fabricação do Papel**. v.2, 2ed, São Paulo: IPT/SENAI, p.643-650, 1988.
- PONTE, M.X.; SILVA, K.M.; PENNA JR. W. Estudo da fotodegradação da bixina em sementes de urucum (*Bixa orellana*). **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v.3, p.11-16, 1999.
- POPOOLA, A.V. Comparative fastness assessment performance of cellulosic fibers dyed using natural colorants. **Journal of Applied Polymer Science**, v.77, p.752-755, 2000a.
- POPOOLA, A.V. Dyeability of cellulose fibers using dyestuff from african rosewood (*Pterocarpus erinaceous*). **Journal of Applied Polymer Science**, v.77, p.746-751, 2000b.
- POPSON, S.J.; MALTHOUSE, D.D.; ROBERTSON, P.C. Applying brightness, whiteness, and color measurements to color removal. **Tappi Journal**, v.80, n.9, p.137-147, 1997.
- PRICE, L.C.; BUESCHER, R.W. Decomposition of turmeric curcuminoids as affected by light, solvent and oxygen. **Journal of Food Biochemistry**, v.20, p.125-133, 1996.
- PRINZ, M.; CLERCQ A.; RIEBELING, H. U. A sizing concept for acid to alkaline conversion in fine paper production. In: ALKALINE SIZING SEMINAR, 1996. São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1996.
- RAMIREZ-NIÑO, J.; MENDOZA, D., CASTAÑO, V.M. A comparative study on the effect of gamma and UV irradiation on the optical properties of chlorophyll and carotene. **Radiation Measurements**, v.29, n.2, p.195-202, 1998.
- RANDRUP, R. G. Química da parte úmida da máquina de papel - Parte I: Estrutura química dos principais componentes do papel. **O Papel**, v.52, n.7, p. 41 - 51, 1991.
- RAPSON, W.H.; HAKIM, K.A. Carbonyl groups in cellulose and colour reversion. **Pulp and paper magazine Canada**, julho, 1957, p.151-157.
- ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAN, P. Studies on desorption of individual textile dyes and a synthetic dye effluent from dye-absorbed agricultural residues using solvents. **Biossource Technology**, v.84, p.299-301, 2002.
- RUSIG, O.; MARTINS, M.C. Efeito da temperatura, do pH e da luz sobre extratos de oleoresina de cúrcuma (*Curcuma longa* L.) e curcumina. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v.1, n.1, p.158-164, 1992.
- Sandoz S.A. **Corantes na indústria de papel**. Apostila, São Paulo, 1992, 24p.
- SATO, G.S.; CHABARIBERY, D., MAIA, M.L., et al. Corantes na indústria de alimentos. **Revista Nacional da Carne**, v.17, n.196, p.32-37, 1993.

- SATO, G.S.; CHABARIBERY, D., MAIA, M.L., et al. **Tendência de Mercado para corantes na indústria de alimentos**. In: I CONGRESSO BRASILEIRO DE CORANTES NATURAIS, 1992, Viçosa. **Anais...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1992. p.39 (31 de agosto a 04 de setembro de 1992).
- SCOTT, W.E. Coloring materials. In: **Principles of wet end chemistry**. Atlanta: Tappi Press, 1996, p.45-48
- SCOTTER, M.J. Characterization of the coloured thermal degradation products of bixin from annatto and a revised mechanism for their formation. **Food Chemistry**, v.53, p.177-185, 1995.
- SCOTTER, M.J.; WILSON, L.A.; APPLETON, G.P., et al. Analysis of annatto (*Bixa orellana*) food coloring formulations. 1. Determination of coloring components and colored thermal degradation products by High-Performance Liquid Chromatography with photodiode array detection. **J. Agric. Food Chem**, v.46, p.1031-1038, 1998.
- SHREVE, R.N. Intermediários, corantes e suas aplicações. In: **Indústrias de Processos Químicos**, 4ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980, p.638-675.
- SILVA, D. J.; OLIVEIRA, R. C., COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L.; Impacto da qualidade da madeira na delignificação, no branqueamento e na qualidade da polpa Kraft de clones de eucalipto. In: SEMANA DE CELULOSE + PAPEL, 4, Curitiba, 1997. **Anais...** Curitiba: SENAI-CETCEP, 1997.
- SITHOLÉ, B. B. NYARKU S. ALLEN, L. H. Chromatographic Methods for the Determination of Alkylketene Dimer in Pulp and Paper matrices. **Analyst**, v. 120 n. 4, p. 1163 - 1169, 1995
- SOUZA, P.R.L. **Controle da cor de papéis brancos: efeitos de alvejantes ópticos e matizantes**. In: Curso de Especialização em Papel – ABTCP / UFV, realizado na Bahia Sul Celulose, 14 a 28 de setembro de 1998, sem numeração.
- STRINGHETA, P.C.; MASCARENHAS, J.M.O.; PONTES, L.V., et al. Determinação do teor de bixina em sementes do urucum (*Bixa orellana* L.) sob diferentes temperaturas. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v.3, p.47-51, 1999.
- TAKAHASHI, Y.M. **Monografia de corantes naturais para fins alimentícios**. 2ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1987, 118p.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **Tappi test methods: 1992-1993**. Atlanta, 1992.
- TIMOFEI, S.; SCHMIDT, W.; KURUNCZI, L.; SIMIN, Z. A review of QSAR for dye additivity for cellulose fibres. **Dyes and pigments**, v.47, p.5-16, 2000.

- TSATSARONI, E.; LIAKOPULOU-KYRIAKIDES, M. Effect of enzymatic treatment on the dyeing of cotton and wool fibres with natural dyes. **Dyes and Pigments**, v.29, n3, p.203-209, 1995.
- VILARES, A.S.; SÃO JOSÉ, A.B.; REBOUÇAS, T.N.H., et al. Estudo da biologia floral de urucueiros (*Bixa orellana* L.). **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v.1, n.1, p.101-105, 1992.
- WALKDEN, S. A. Cellulose reactive sizing. In: ALKALINE SIZING SEMINAR, 1996. São Paulo. **Anais...**, São Paulo: ABTCP, 1996.
- WEINTZ, H.J. Cores naturais - Plantas da Amazônia e seu aproveitamento tecnológico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORANTES NATURAIS, 2, SIMPÓSIO BRASILEIRO DE URUCUM, 1, 1994, Belém. **Anais...** Belém: EMBRAPA-CPATU, 1993, 21p.
- WILKE, D.F. Tingimento contínuo em papéis brancos e tissue. In: 25º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 1992, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1992, p.895-907.
- WISSGOTT, U.; BORTILIK, K. Prospects for new natural food colorants. **Trends in Food Science & Technology**, v.71, p.298-302, 1996.

APÊNDICES

APÊNDICE A

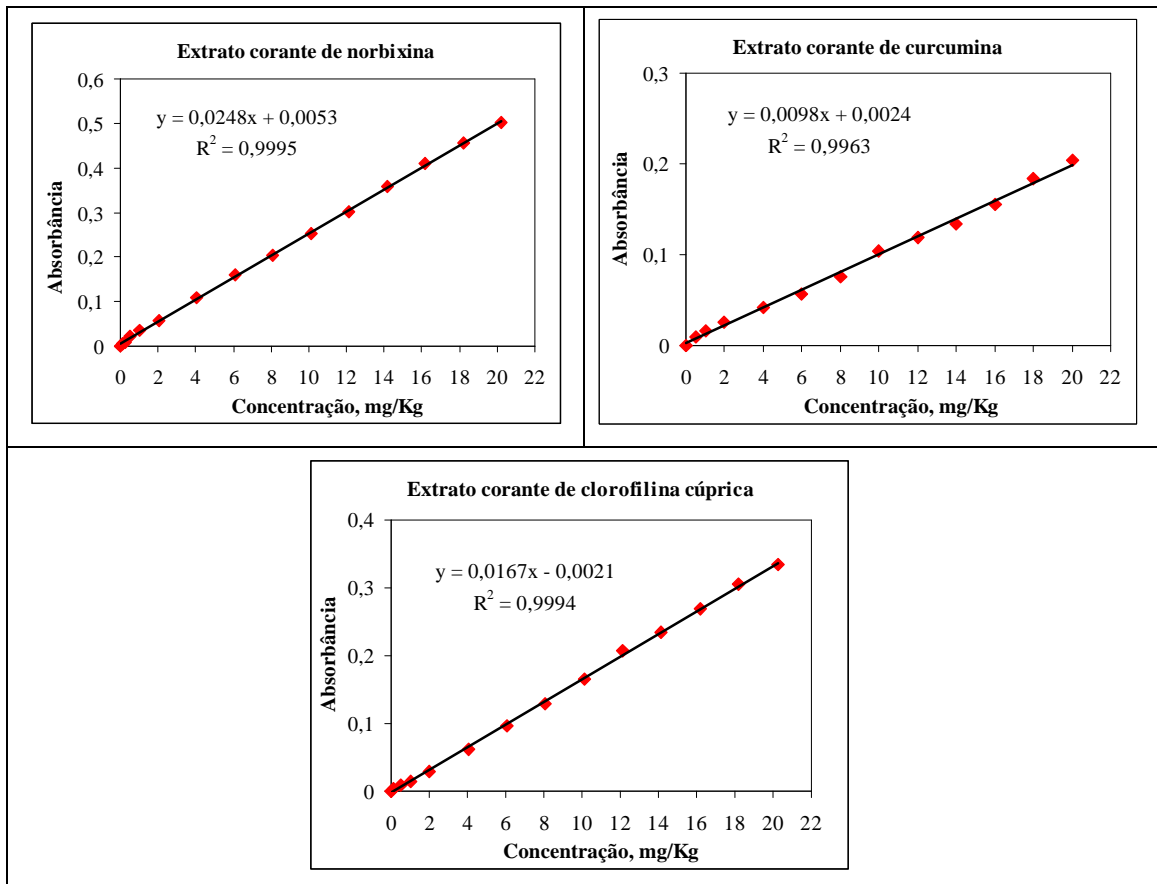


Figura 1A – Curva de calibração e equação da reta dos extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica.

Tabela 1B – Valores de massa da polpa (g), massa da solução corante (g), absorvância e concentrações inicial e final da solução corante (mg/g), concentração de corante adsorvido pela polpa (mg/g), valores da constante K e lnK obtidos à temperatura de 5°C para polpa refinada (R) e não refinada (NR) e os corantes norbixina (U), curcumina (C) e clorofilina cúprica (E)

Amostra	Polpa (g)	massa F.A. (g)	abs inicial	C inicial (mg/g)	mgcorante/g FA	abs final	C final F.A. (mg/g)	mgcorante gFA	mgcorante polpa final	mg corante/g polpa	K Cpolpa/CFA	lnK
UR1	0,0405	10,023	0,4351	0,0173	0,1737	0,3922	0,0156	0,1564	0,0173	0,4284	2,7399	1,0079
UR2	0,0402	10,012	0,4351	0,0173	0,1735	0,3898	0,0155	0,1552	0,0183	0,4551	2,9316	1,0756
UR3	0,0404	10,017	0,4351	0,0173	0,1736	0,3874	0,0154	0,1543	0,0193	0,4772	3,0919	1,1288
Média ± desvio-padrão												1,0707 ± 0,0606
UNR1	0,0406	10,017	0,4351	0,0173	0,1736	0,3637	0,0145	0,1448	0,0288	0,7109	4,9110	1,5915
UNR2	0,0407	10,006	0,4351	0,0173	0,1734	0,3503	0,0139	0,1392	0,0342	0,8415	6,0451	1,7993
UNR3	0,0405	10,046	0,4351	0,0173	0,1741	0,3541	0,0141	0,1413	0,0328	0,8107	5,7380	1,7471
Média ± desvio-padrão												1,7126
CR1	0,0406	10,013	0,1939	0,0195	0,1957	0,118	0,0118	0,1181	0,0775	1,9118	16,1864	2,7842
CR2	0,0399	10,029	0,1939	0,0195	0,1960	0,1188	0,0119	0,1191	0,0769	1,9259	16,1677	2,7830
CR3	0,0408	10,029	0,1939	0,0195	0,1960	0,1171	0,0117	0,1174	0,0786	1,9286	16,4308	2,7992
Média ± desvio-padrão												2,7888 ± 0,0090
CNR1	0,0402	10,012	0,1939	0,0195	0,1956	0,0679	0,0067	0,0669	0,1287	3,2030	47,8658	3,8684
CNR2	0,0405	10,045	0,1939	0,0195	0,1963	0,0661	0,0065	0,0653	0,1310	3,2367	49,5724	3,9034
CNR3	0,0406	10,04	0,1939	0,0195	0,1962	0,067	0,0066	0,0662	0,1300	3,2048	48,4247	3,8800
Média ± desvio-padrão												3,8839 ± 0,0178
ER1	0,0399	10,047	0,2735	0,0165	0,1658	0,2732	0,0165	0,1656	0,0002	0,0045	0,0273	-3,6006
ER2	0,0400	10,181	0,2735	0,0165	0,1680	0,2724	0,0164	0,1673	0,0007	0,0168	0,1002	-2,3008
ER3	0,0400	10,041	0,2735	0,0165	0,1657	0,2709	0,0163	0,1641	0,0016	0,0391	0,2381	-1,4351
Média ± desvio-padrão												2,4455 ± 1,0900
ENR1	0,0410	10,019	0,2735	0,0165	0,1653	0,2794	0,0169	0,1689	-0,0035	-0,0863	-0,5107	N.D.
ENR2	0,0410	10,017	0,2735	0,0165	0,1653	0,2843	0,0171	0,1718	-0,0065	-0,1579	-0,9189	N.D.
ENR3	0,0409	10,03	0,2735	0,0165	0,1655	0,2935	0,0177	0,1775	-0,0120	-0,2934	-1,6525	N.D.
Média ± desvio-padrão												N.D.

N.D. = não determinado.

Tabela 2B – Valores de massa da polpa (g), massa da solução corante (g), absorvância e concentrações inicial e final da solução corante (mg/g), concentração de corante adsorvido pela polpa (mg/g), valores da constante K e lnK obtidos à temperatura de 10°C para polpa refinada (R) e não refinada (NR) e os corantes norbixina (U), curcumina (C) e clorofilina cúprica (E)

Amostra	Polpa (g)	massa F.A. (g)	abs inicial	C inicial (mg/g)	mgcorante/g FA	abs final	C final F.A. (mg/g)	mgcorante	C polpa (mg/g)	mgcorante polpa	K Cpolpa/CFA	lnK
UR1	0,0408	10,024	0,4311	0,0172	0,1721	0,3842	0,0153	0,1531	0,0190	0,4652	3,0374	1,1110
UR2	0,0403	10,022	0,4311	0,0172	0,1721	0,3818	0,0152	0,1521	0,0199	0,4946	3,2507	1,1789
UR3	0,0404	10,085	0,4311	0,0172	0,1732	0,3865	0,0154	0,1550	0,0181	0,4492	2,8978	1,0639
Média ± desvio-padrão												1,1179
UNR1	0,0407	10,003	0,4311	0,0172	0,1717	0,3458	0,0137	0,1373	0,0344	0,8462	6,1616	1,8183
UNR2	0,0406	10,04	0,4311	0,0172	0,1724	0,3477	0,0138	0,1386	0,0338	0,8324	6,0048	1,7926
UNR3	0,0402	10,001	0,4311	0,0172	0,1717	0,3439	0,0137	0,1365	0,0352	0,8750	6,4082	1,8576
Média ± desvio-padrão												1,8228 ± 0,0327
CR1	0,0406	10,01	0,1940	0,0196	0,1957	0,0876	0,0087	0,0870	0,1087	2,6793	30,7870	3,4271
CR2	0,0400	10,011	0,1940	0,0196	0,1957	0,0891	0,0088	0,0886	0,1072	2,6790	30,2480	3,4094
CR3	0,0406	10,05	0,1940	0,0196	0,1965	0,0851	0,0084	0,0848	0,1117	2,7532	32,4630	3,4801
Média ± desvio-padrão												3,4389 ± 0,0368
CNR1	0,0409	10,082	0,1940	0,0196	0,1971	0,056	0,0055	0,0551	0,1420	3,4679	62,8894	4,1414
CNR2	0,0412	10,017	0,1940	0,0196	0,1958	0,0552	0,0054	0,0540	0,1419	3,4418	63,7736	4,1553
CNR3	0,0412	10,039	0,1940	0,0196	0,1963	0,0556	0,0054	0,0545	0,1418	3,4394	63,1117	4,1449
Média ± desvio-padrão												4,1472 ± 0,0073
ER1	0,0410	10,677	0,2726	0,0164	0,1756	0,2779	0,0168	0,1790	-0,0034	-0,0826	-0,4613	N.D.
ER2	0,0409	10,018	0,2726	0,0164	0,1648	0,2786	0,0168	0,1684	-0,0036	-0,0879	-0,5221	N.D.
ER3	0,0401	10,015	0,2726	0,0164	0,1647	0,2836	0,0171	0,1713	-0,0066	-0,1645	-0,9603	N.D.
Média ± desvio-padrão												N.D.
ENR1	0,0408	10,001	0,2726	0,0164	0,1645	0,2682	0,0162	0,1619	0,0026	0,0647	0,3995	N.D.
ENR2	0,0409	10,036	0,2726	0,0164	0,1651	0,2736	0,0165	0,1657	-0,0006	-0,0147	-0,0886	N.D.
ENR3	0,0409	10,018	0,2726	0,0164	0,1648	0,2745	0,0166	0,1659	-0,0011	-0,0278	-0,1678	N.D.
Média ± desvio-padrão												N.D.

N.D. = não determinado.

Tabela 3B – Valores de massa da polpa (g), massa da solução corante (g), absorvância e concentrações inicial e final da solução corante (mg/g), concentração de corante adsorvido pela polpa (mg/g), valores da constante K e lnK obtidos à temperatura de 15°C para polpa refinada (R) e não refinada (NR) e os corantes norbixina (U), curcumina (C) e clorofilina cúprica (E)

Amostra	Polpa (g)	massa F.A. (g)	abs inicial	C inicial (mg/g)	mgcorante/g FA	abs final	C final F.A. (mg/g)	mgcorante FA	C polpa (mg/g)	mgcorante polpa	K Cpolpa/CFA	lnK
UR1	0,0399	10,04	0,4428	0,0176	0,1771	0,382	0,0152	0,1525	0,0246	0,6168	4,0445	1,3974
UR2	0,0405	10,016	0,4428	0,0176	0,1767	0,3753	0,0149	0,1494	0,0273	0,6736	4,5079	1,5058
UR3	0,0404	10,018	0,4428	0,0176	0,1767	0,3782	0,0150	0,1506	0,0261	0,6463	4,2906	1,4564
Média ± desvio-padrão												1,4532 ± 0,0543
UNR1	0,0404	10,011	0,4336	0,0173	0,1729	0,3434	0,0136	0,1365	0,0364	0,9018	6,6076	1,8882
UNR2	0,0396	10,04	0,4336	0,0173	0,1734	0,3453	0,0137	0,1376	0,0357	0,9022	6,5542	1,8801
UNR3	0,0404	10,044	0,4336	0,0173	0,1735	0,3444	0,0137	0,1373	0,0361	0,8947	6,5151	1,8741
Média ± desvio-padrão												1,8808 ± 0,0071
CR1	0,0403	10	0,1981	0,0200	0,1997	0,0818	0,0081	0,0810	0,1187	2,9461	36,3623	3,5935
CR2	0,0400	10,017	0,1981	0,0200	0,2000	0,0823	0,0082	0,0817	0,1184	2,9591	36,2328	3,5900
CR3	0,0397	10,004	0,1981	0,0200	0,1998	0,0833	0,0083	0,0826	0,1172	2,9505	35,7275	3,5759
Média ± desvio-padrão												3,5865 ± 0,0093
CNR1	0,0401	10,019	0,1981	0,0200	0,2001	0,051	0,0050	0,0497	0,1504	3,7509	75,4915	4,3240
CNR2	0,0408	10,008	0,1981	0,0200	0,1999	0,0502	0,0049	0,0488	0,1510	3,7064	75,9277	4,3298
CNR3	0,0407	10,095	0,1981	0,0200	0,2016	0,0517	0,0050	0,0508	0,1508	3,7092	73,0392	4,2910
Média ± desvio-padrão												4,3149 ± 0,0209
ER1	0,0401	10,04	0,2573	0,0155	0,1560	0,2693	0,0163	0,1632	-0,0072	-0,1799	-1,1028	N.D.
ER2	0,0401	10,056	0,2573	0,0155	0,1562	0,2825	0,0170	0,1714	-0,0152	-0,3785	-2,2084	N.D.
ER3	0,0404	10,014	0,2573	0,0155	0,1555	0,2717	0,0164	0,1642	-0,0086	-0,2139	-1,3026	N.D.
Média ± desvio-padrão												N.D.
ENR1	0,0405	10,008	0,2573	0,0155	0,1555	0,2508	0,0151	0,1516	0,0039	0,0963	0,6351	-0,4540
ENR2	0,0405	10,029	0,2573	0,0155	0,1558	0,2511	0,0152	0,1521	0,0037	0,0920	0,6051	-0,5024
ENR3	0,0404	10,015	0,2573	0,0155	0,1556	0,2504	0,0151	0,1514	0,0041	0,1025	0,6768	-0,3904
Média ± desvio-padrão												-0,4489 ± 0,0562

N.D. = não determinado.

Tabela 4B – Valores de massa da polpa (g), massa da solução corante (g), absorvância e concentrações inicial e final da solução corante (mg/g), concentração de corante adsorvido pela polpa (mg/g), valores da constante K e lnK obtidos à temperatura de 25°C para polpa refinada (R) e não refinada (NR) e os corantes norbixina (U), curcumina (C) e clorofilina cúprica (E)

Amostra	Polpa (g)	massa F.A. (g)	abs inicial	C inicial (mg/g)	mgcorante/g FA	abs final	C final F.A. (mg/g)	mgcorante FA	C polpa (mg/g)	mgcorante polpa	K Cpolpa/CFA	lnK
UR1	0,0404	10,04	0,4276	0,0170	0,1710	0,3712	0,0148	0,1481	0,0228	0,5655	3,8177	1,3396
UR2	0,0402	10,036	0,4276	0,0170	0,1709	0,3774	0,0150	0,1506	0,0203	0,5055	3,3570	1,2110
UR3	0,0402	10,077	0,4276	0,0170	0,1716	0,3803	0,0151	0,1524	0,0192	0,4782	3,1386	1,1438
Média ± desvio-padrão												1,2315 ± 0,0995
UNR1	0,0403	10,003	0,4276	0,0170	0,1703	0,3386	0,0134	0,1344	0,0359	0,8912	6,6290	1,8915
UNR2	0,0400	10,026	0,4276	0,0170	0,1707	0,3391	0,0135	0,1349	0,0358	0,8945	6,6282	1,8913
UNR3	0,0406	10,035	0,4276	0,0170	0,1709	0,3389	0,0135	0,1350	0,0359	0,8848	6,5549	1,8802
Média ± desvio-padrão												1,8877 ± 0,0065
CR1	0,0405	10,034	0,1943	0,0197	0,1976	0,0625	0,0061	0,0615	0,1361	3,3624	54,6415	4,0008
CR2	0,0410	10,032	0,1943	0,0196	0,1964	0,0796	0,0079	0,0790	0,1174	2,8615	36,2088	3,5893
CR3	0,0408	10,052	0,1943	0,0196	0,1968	0,066	0,0065	0,0652	0,1316	3,2293	49,5028	3,9020
Média ± desvio-padrão												3,8307 ± 0,2148
CNR1	0,0403	10,028	0,1943	0,0196	0,1964	0,0431	0,0042	0,0416	0,1547	3,8409	92,2252	4,5242
CNR2	0,0405	10,015	0,1943	0,0196	0,1961	0,0422	0,0041	0,0407	0,1554	3,8408	94,4318	4,5479
CNR3	0,0401	10,013	0,1943	0,0196	0,1961	0,0482	0,0047	0,0468	0,1493	3,7231	79,5621	4,3765
Média ± desvio-padrão												4,4829 ± 0,0929
ER1	0,0398	10,029	0,2548	0,0154	0,1543	0,2584	0,0156	0,1564	-0,0022	-0,0543	-0,3471	N.D.
ER2	0,0408	10,04	0,2548	0,0154	0,1544	0,2602	0,0157	0,1577	-0,0032	-0,0795	-0,5040	N.D.
ER3	0,0406	10,005	0,2548	0,0154	0,1539	0,2563	0,0155	0,1548	-0,0009	-0,0222	-0,1431	N.D.
Média ± desvio- padrão												N.D.
ENR1	0,0408	10,008	0,2548	0,0154	0,1540	0,2450	0,0146	0,1461	0,0079	0,1922	1,3155	-0,0294
ENR2	0,0403	10,018	0,2548	0,0154	0,1541	0,2450	0,0148	0,1482	0,0059	0,1459	0,9846	-0,0156
ENR3	0,0402	10,019	0,2564	0,0155	0,1551	0,2450	0,0148	0,1482	0,0068	0,1702	1,1480	-0,0132
Média ± desvio-padrão												-0,0194 ± 0,0087

N.D. = não determinado.

Tabela 5B – Valores de massa da polpa (g), massa da solução corante (g), absorvância e concentrações inicial e final da solução corante (mg/g), concentração de corante adsorvido pela polpa (mg/g), valores da constante K e lnK obtidos à temperatura de 35°C para polpa refinada (R) e não refinada (NR) e os corantes norbixina (U), curcumina (C) e clorofilina cúprica (E)

Amostra	massa seca	massa F.A. (g)	abs inicial	C inicial (mg/g)	mgcorante/ g FA	abs final	C final F.A. (mg/g)	mgcorante FA	C polpa (mg/g)	mgcorante polpa	K Cpolpa/CFA	lnK
UR1	0,0400	10,04	0,4308	0,0172	0,1723	0,3685	0,0146	0,1470	0,0252	0,6305	4,2883	1,4559
UR2	0,0406	10,068	0,4308	0,0172	0,1727	0,3631	0,0144	0,1453	0,0275	0,6776	4,6646	1,5400
UR3	0,0401	10,035	0,4308	0,0172	0,1722	0,3648	0,0145	0,1455	0,0267	0,6661	4,5790	1,5215
Média ± desvio-padrão												1,5058 ± 0,0442
UNR1	0,0410	10,036	0,4308	0,0172	0,1722	0,3484	0,0138	0,1388	0,0333	0,8127	5,8529	1,7669
UNR2	0,0412	10,185	0,4308	0,0172	0,1747	0,3545	0,0141	0,1434	0,0313	0,7602	5,3007	1,6678
UNR3	0,0402	10,016	0,4308	0,0172	0,1718	0,361	0,0143	0,1437	0,0282	0,7015	4,8829	1,5857
Média ± desvio-padrão												1,6735 ± 0,0907
CR1	0,0411	10,176	0,2015	0,0203	0,2067	0,0615	0,0060	0,0614	0,1454	3,5347	57,5991	4,0535
CR2	0,0401	10,107	0,2015	0,0203	0,2053	0,0634	0,0062	0,0629	0,1424	3,5523	56,4658	4,0336
CR3	0,0408	10,12	0,2015	0,0203	0,2056	0,0619	0,0061	0,0614	0,1442	3,5294	57,4419	4,0508
Média ± desvio-padrão												4,0460 ± 0,0108
CNR1	0,0406	10,032	0,2015	0,0203	0,2038	0,0447	0,0043	0,0433	0,1605	3,9571	91,3843	4,5151
CNR2	0,0407	10,03	0,2015	0,0203	0,2038	0,0436	0,0042	0,0422	0,1616	3,9748	94,2642	4,5461
CNR3	0,0408	10,047	0,2015	0,0203	0,2041	0,0445	0,0043	0,0432	0,1610	3,9498	91,5119	4,5165
Média ± desvi- padrão												4,5259 ± 0,0175
ER10	0,0400	10,18	0,2603	0,0157	0,1600	0,2316	0,0140	0,1425	0,0175	0,4374	3,0702	1,1217
ER2	0,0410	10,14	0,2603	0,0157	0,1593	0,24	0,0145	0,1470	0,0123	0,3004	2,0435	0,7147
ER3	0,0409	10,014	0,2603	0,0157	0,1573	0,2417	0,0146	0,1462	0,0112	0,2724	1,8636	0,6225
Média ± desvio-padrão												0,8196 ± 0,2657
ENR1	0,0403	10,04	0,2603	0,0157	0,1578	0,2221	0,0134	0,1348	0,0230	0,5701	4,2298	1,4422
ENR2	0,0410	10,035	0,2603	0,0157	0,1577	0,2214	0,0134	0,1343	0,0234	0,5697	4,2417	1,4450
ENR3	0,0401	10,017	0,2603	0,0157	0,1574	0,2259	0,0137	0,1368	0,0206	0,5146	3,7631	1,3252
Média ± desvio-padrão												1,4041 ± 0,0683

N.D. = não determinado.

Tabela 6B – Valores de massa da polpa (g), massa da solução corante (g), absorvância e concentrações inicial e final da solução corante (mg/g), concentração de corante adsorvido pela polpa (mg/g), valores da constante K e lnK obtidos à temperatura de 45°C para polpa refinada (R) e não refinada (NR) e os corantes norbixina (U), curcumina (C) e clorofilina cúprica (E)

Amostra	Polpa (g)	massa F.A. (g)	abs inicial	C inicial (mg/g)	mgcorante/g FA	abs final	C final F.A. (mg/g)	mgcorante FA	C polpa (mg/g)	mgcorante polpa	K Cpolpa/CFA	lnK
UR1	0,0401	10,032	0,4346	0,0173	0,1737	0,3509	0,0139	0,1398	0,0339	0,8445	6,0405	1,7985
UR2	0,0401	10,042	0,4346	0,0173	0,1738	0,3581	0,0142	0,1429	0,0310	0,7726	5,4082	1,6879
UR3	0,0401	10,004	0,4346	0,0173	0,1732	0,3575	0,0142	0,1421	0,0311	0,7757	5,4599	1,6974
Média ± desvio-padrão												1,7279 ± 0,0613
UNR1	0,0406	10,034	0,4346	0,0173	0,1737	0,321	0,0127	0,1277	0,0460	1,1331	8,8709	2,1828
UNR2	0,0403	10,012	0,4346	0,0173	0,1733	0,3223	0,0128	0,1280	0,0453	1,1255	8,7945	2,1741
UNR3	0,0403	10,039	0,4346	0,0173	0,1738	0,3197	0,0127	0,1273	0,0465	1,1547	9,0726	2,2053
Média ± desvio-padrão												2,1874 ± 0,0161
CR1	0,0402	10,067	0,1911	0,0193	0,1938	0,0593	0,0058	0,0585	0,1354	3,3690	57,6380	4,0542
CR2	0,0403	10,072	0,1911	0,0193	0,1939	0,0589	0,0058	0,0581	0,1359	3,3730	58,0865	4,0619
CR3	0,0400	10,047	0,1911	0,0193	0,1935	0,0632	0,0062	0,0623	0,1311	3,2781	52,5905	3,9625
Média ± desvio-padrão												4,0262 ± 0,0553
CNR1	0,0402	10,012	0,1911	0,0193	0,1928	0,0453	0,0044	0,0438	0,1490	3,7064	84,5680	4,4376
CNR2	0,0404	10,026	0,1911	0,0193	0,1931	0,0458	0,0044	0,0444	0,1487	3,6817	82,9196	4,4179
CNR3	0,0406	10,008	0,1911	0,0193	0,1927	0,0478	0,0046	0,0464	0,1463	3,6077	77,8137	4,3543
Média ± desvio-padrão												4,4032 ± 0,0435
ER1	0,0407	10,026	0,2423	0,0146	0,1467	0,2119	0,0128	0,1285	0,0183	0,4489	3,4940	1,2510
ER2	0,0400	10,008	0,2423	0,0146	0,1465	0,211	0,0128	0,1277	0,0188	0,4689	3,6720	1,3007
ER3	0,0404	10,021	0,2423	0,0146	0,1467	0,2159	0,0131	0,1308	0,0158	0,3924	2,9994	1,0984
Média ± desvio- padrão												1,2167 ± 0,1054
ENR1	0,0401	10,072	0,2423	0,0146	0,1474	0,2038	0,0123	0,1242	0,0232	0,5791	4,6637	1,5398
ENR2	0,0405	10,011	0,2423	0,0146	0,1465	0,2068	0,0125	0,1252	0,0213	0,5258	4,1992	1,4349
ENR3	0,0406	10,005	0,2423	0,0146	0,1464	0,1993	0,0121	0,1207	0,0258	0,6351	5,2635	1,6608
Média ± desvio-padrão												1,5452 ± 0,1131

N.D. = não determinado.

APÊNDICE C

Tabela 1C – Valores médios das coordenadas de cor CIEL*a*b* para os papéis tingidos com os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina, em relação à consistência de preparo da massa (CsP)

Corante	CsP (%)	Coordenadas CIEL*a*b*				
		Luminosidade (L*)	a*	b*	Sat uração (C*)	Tom h
Norbixina	0,2	93,14	6,84	12,99	14,67	62,23
	0,4	92,15	7,45	13,61	15,52	61,30
	1,0	90,75	8,55	14,32	16,48	59,16
	1,5	90,75	8,96	14,70	17,22	58,65
Curcumina	0,2	92,88	-3,36	45,06	45,19	94,26
	0,4	92,70	-3,06	46,58	46,58	93,76
	1,0	92,50	-2,94	47,20	47,29	93,56
	1,5	92,40	-2,81	48,00	48,08	93,37
Clorofilina	0,2	98,37	-3,74	5,45	6,61	124,48
	0,4	95,38	-4,73	6,70	8,20	125,21
	1,0	92,95	-5,75	7,39	9,00	127,87
	1,5	91,32	-6,18	7,89	10,04	128,05

Tabela 2C – Valores médios das coordenadas de cor CIEL*a*b* para os papéis tingidos com os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina, em relação à consistência de formação da folha (CsF)

Corante	CsF (%)	Coordenadas CEIL*a*b*				
		Luminosiade L*	a*	b*	Saturação C*	Tom h
Norbixina	0,02	92,4	8,5	13,1	15,6	57,0
	0,03	90,8	8,9	14,6	17,1	58,7
	0,06	90,8	9,00	14,7	17,2	58,7
Curcumina	0,02	92,9	-3,3	44,9	45,0	92,5
	0,03	92,7	-3,0	46,3	46,4	93,7
	0,06	92,4	-2,8	48,0	48,1	93,4
Clorofilina	0,02	95,8	-4,6	6,5	8,08	125,3
	0,03	95,0	-4,9	6,6	8,2	126,4
	0,06	91,3	-6,2	7,8	10,0	128,1

Tabela 3C – Valores médios das coordenadas de cor CIEL*a*b* para os papéis tingidos com os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina, em relação ao grau de refino da polpa (°SR)

Corante	°SR	Coordenadas CIEL*a*b*				
		Luminosidade (L*)	a*	b*	Saturação (C*)	Tom (h)
Norbixina	20	89,27	10,74	23,5	25,91	65,44
	24	88,17	11,72	24,65	27,33	64,57
	30	86,51	13,19	26,36	29,48	63,42
	38	84,42	14,74	28,63	31,10	62,46
Curcumina	20	93,03	-1,36	47,27	47,29	91,64
	24	92,72	-2,09	47,59	47,68	92,50
	30	92,4	-2,81	48	48,08	93,37
	38	91,26	-0,92	50,35	50,36	91,04
Clorofilina	20	92,64	-5,74	7,81	9,61	126,26
	24	92,11	-5,91	7,85	9,78	126,97
	30	91,32	-6,18	7,89	10,04	128,05
	38	89,71	-6,71	9,25	11,42	125,96

Tabela 4C – Valores médios das coordenadas de cor CIEL*a*b* para os papéis tingidos com os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina cúprica, em relação ao pH de preparo da massa

Corante	pH	Coordenadas CIEL*a*b*				
		Luminosidade (L*)	a*	b*	Saturação (C*)	Tom h
Norbixina	4	84,69	15,77	28,05	32,18	60,55
	6	85,85	14,55	26,96	30,64	61,64
	7	87	13,24	24,29	27,43	61,41
	8	88,05	12,15	21,97	25,11	61,07
Curcumina	4	91,61	-2,72	48,15	48,23	93,24
	6	90,82	-2,75	46,25	45,93	94,72
	7	90,92	-3,05	45,35	45,70	95,18
	8	91,02	-3,35	39,60	39,88	96,50
Clorofilina	4	91,32	-6,18	7,89	10,04	126,80
	6	88,68	-9,13	9,46	13,15	133,98
	7	89,80	-8,31	8,83	12,12	133,25
	8	90,43	-7,38	8,12	10,97	132,30

Tabela 5C – Valores médios das coordenadas de cor CIEL*a*b* para os papéis tingidos com os extratos corantes de norbixina, curcumina e clorofilina em diferentes concentrações (%)

Corante	Con (%)	Coordenadas CIEL*a*b*				
		Luminosidade (L*)	a*	b*	Saturação (C*)	Tom (h)
Norbixina	0,1	92,83	4,88	7,80	9,20	57,94
	0,2	91,59	7,28	10,85	13,07	56,15
	0,3	90,54	9,15	12,20	15,25	53,14
	0,4	90,44	9,48	12,68	15,83	53,22
	0,5	89,97	10,81	13,79	17,52	51,90
Curcumina	0,1	94,36	-2,76	27,05	27,19	95,81
	0,2	93,62	-2,95	36,27	36,39	94,62
	0,3	92,88	-2,45	42,06	42,14	93,33
	0,4	92,33	-2,10	45,99	46,04	92,63
	0,5	92,06	-1,78	48,12	48,10	92,12
Clorofilina	0,1	92,50	-3,34	7,69	8,38	113,44
	0,2	92,18	-3,89	7,87	8,78	116,31
	0,3	91,86	-4,18	8,12	9,13	117,24
	0,4	91,79	-4,43	8,10	9,23	118,67
	0,5	91,09	-4,83	8,49	9,77	119,64

APÊNDICE D

Tabela 1D – Valores médios das propriedades físico mecânicas e ópticas para papéis brancos e coloridos com 0,5% de extrato corante de norbixina, curcumina e clorofilina contendo os aditivos amido catiônico, sulfato de alumínio, agente de colagem AKD e carbonato de cálcio precipitado

Corante	COBB	PEA	VEA	Índice de arrebentamento	Índice de rasgo	Índice de tração	Alongamento	MOE	TEA	Resistência à passagem de ar	Dispersão de luz	Opacidade
	(gH ₂ O/m ²)	(cm ³ /g)	(Kg/cm ³)	(Kpa.m ² /g)	(mN.m ² /g)	(N.m/g)	(%)	(MN.m/Kg)	(J/m ²)	(s/100cm ³)	(m ² /Kg)	(%)
Branco	16,46 BC	699,66A	1,43 D	3,12 A	9,36 A	62,06 A	2,33 A	7,29 A	60,16 A	7,58 B	43,37 A	78,65 D
Norbixina	16,38 C	667,34 B	1,50 C	2,61 AB	8,99 A	59,67 A	2,21 A	7,20 A	56,92 A	8,92 A	44,43 A	90,63 B
Curcumina	17,20 B	650,02 D	1,54 A	2,47 AB	8,37 A	56,63 AB	2,20 A	7,10 A	52,15 A	8,75 AB	41,99 A	81,54 C
Clorofilina	18,42 A	654,56 C	1,53 B	2,47 AB	8,86 A	56,03 AB	2,22 A	6,97 A	53,02 A	8,48 AB	43,84 A	91,92 A

Em cada propriedade físico mecânica ou óptica (coluna), médias seguidas de mesma letra maiúscula não diferem entre si, pelo teste de Tukey (P>0,05)