



influências dos extrativos de pinus taeda na coloração e reversão de cor em pastas mecânicas de pedra e termomecânica

D'Almeida, M. L. O.

Neves, J. M.

IPT/CTCP - Centro Técnico em Celulose e Papel
EPUSP - Dept.º Eng. Química

SINOPSE

No trabalho foram estudados os efeitos da extração sequencial com solventes: (éter de petróleo, água quente, álcool e éter etílico) nas características físicas de pastas mecânicas de pedra e termomecânica, obtidas de *Pinus taeda*. São discutidos, também, problemas referentes à coloração ou amarelamento das pastas.

ABSTRACT

In this paper the effects of sequential extraction with solvents were studied: (petroleum ether, hot water, alcohol, ethyl colhol) on the physical properties of stone - groundwood and thermomechanical pulps, from *Pinus taeda*. Problems on color of yellowing of these pulps are also discussed.

1. INTRODUÇÃO

As pastas de alto rendimento (PAR) têm despertado atualmente grande interesse, principalmente pelos seus processos de obtenção, onde se aproveita mais de 80% da madeira, sem causar muitos problemas de poluição.

Deste modo, mesmo com resistência mecânica menor, esses tipos de pastas vêm substituindo as pastas químicas em muitos de seus usos, seja na fabricação de cartões, de papéis para revistas ou ainda, em materiais destinados à impressão.

Entretanto, um dos problemas das pastas de alto rendimento é a baixa estabilidade da sua coloração; elas vão se tornando mais escuras com o passar do tempo.

Os componentes químicos presentes nestas pastas estão em proporções iguais ou lige-

ramenta diferentes daquelas encontradas nas matérias-primas originais, isto dependendo do processo empregado para sua obtenção.

A madeira, sua principal matéria-prima, é quimicamente composta de celulose, hemiceluloses, lignina e por outros componentes presentes em proporções menores quando comparados com os já citados e, por isso, denominados de constituintes menores.

A celulose, como substância química, é um polímero formado exclusivamente por unidades de β -D-glicose ligadas entre si pelos carbonos 1 e 4 (1).

As hemiceluloses designam uma mistura de polímeros de polissacarídeos de baixo peso molecular, intimamente associados à celulose nos tecidos das plantas. Assim, as "hemiceluloses" são polímeros em cuja composição podem aparecer,

condensados em proporções variadas, as seguintes unidades de açúcar: D-xilose, D-manose, D-glicose, L-arabinose, D-galactose, ácido D-glicourônico e ácido D-galactourônico (1).

A lignina, em um senso amplo, pode ser definida como um produto polimérico natural cuja estrutura provém da polimerização dehidrogenativa dos seguintes precursores primários: álcool-transconiferílico, álcool-transsinapílico e álcool-transparacumático. Ela, no entanto, é um componente que varia com a espécie da planta.

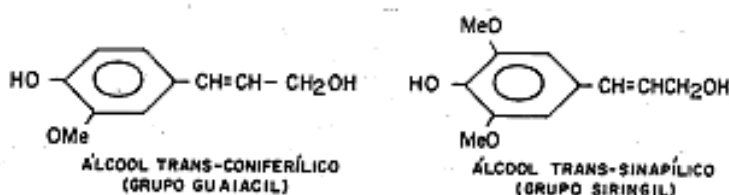


Figura 1 - Precursores primários da lignina do Pinus Taeda

No Pinus Taeda a lignina é do tipo guaiacil, característico de madeiras de coníferas, dando como produtos da oxidação com nitrobenzeno, vanilina e algum p-hidroxibenzaldeído, portanto é um polímero formado pela oxidação dehidrogenativa dos álcoois transconiferílico e transparacumático (Figura 1) (2).

A lignina é um polímero bastante complexo, de estrutura não totalmente elucidada. A Figura 2 mostra um modelo, onde se tenta apresentar a estrutura da lignina de coníferas, baseando-se em modificações do modelo da lignina de abeto ou "spruce" (Abies spp) montado por Freudenberg e outros (1).

Os constituintes menores incluem os mais diversos compostos orgânicos e inorgânicos, cuja presença é controlada principalmente por fatores de ordem genética e ecológica. Esses constituintes podem ser divididos basicamente em duas classes, das quais:

- uma que engloba materiais conhecidos como extrativos, por serem extraíveis em água, em solventes orgânicos ou volatilizados a vapor;

- outra que engloba materiais que normalmente não são extraíveis pelos agentes mencionados, como por exemplo, compostos inorgânicos, proteínas e substâncias pectícas.

Na madeira, a quantidade de extrativos predomina sobre a quantidade daqueles que não o são.

No Pinus taeda, a quantidade de extrativos é relativamente alta, comparada à dos outros componentes (celulose, lignina, pentosanas). Este fato é ilus-

trado na Tabela 1 (3) quando se considera a soma dos solúveis em água quente e em álcool-benzeno, como sendo extrativos.

A literatura sobre a composição dos extrativos do Pinus taeda, refere-se à casca desta madeira (4, 5, 6). Provavelmente, não é errado deduzir que a maioria ou todas as substâncias aí encontradas, também estejam na madeira, embora em proporções diferentes. Cabe lembrar que os constituintes menores na casca do Pinus taeda é ao redor de 20% (4).

PEARL, em seus estudos (5, 6, 7, 8), submeteu amostras de casca de Pinus taeda a extrações seqüenciais com éter de petróleo, água quente, éter etílico e álcool etílico, quantificando os componentes presentes nos diversos extratos. A título de informação, consta na Tabela 2, o nome dos extrativos identificados na casca do Pinus taeda.

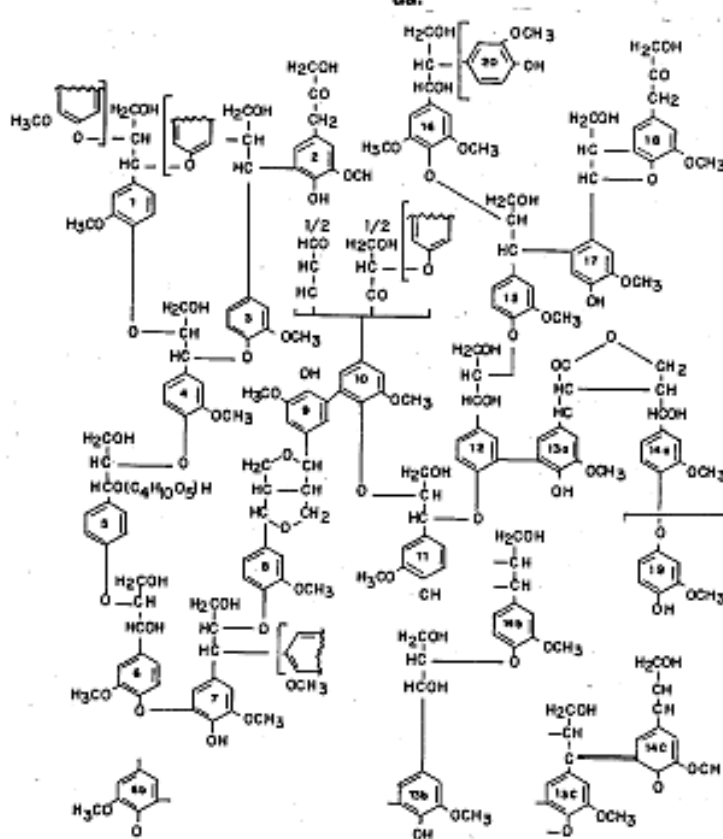


FIGURA 2 - MODELO PARA LIGNINA DE CONÍFERAS

Tabela 1 - Composição do Pinus Taeda (3)

Análise química	Pinus taeda		
	6 anos	9 anos	12 anos
Solúveis em H ₂ O quente (TAPPI T 1m-59)	4,4%	2,5%	3,0%
Solúveis em etanol-benzeno (TAPPI T 6m-59)	2,8%	2,8%	3,3%
Solúveis em NaOH aquosa a 1% (TAPPI T 4m-59)	10,2%	9,3%	9,4%
Celulose (ABTCP M8/71)	52,3%	51,1%	52,4%
Lignina (ABTCP M1/71)	29,1%	28,2%	28,7%
Pentosanas (ABTCP T19m-50)	14,5%	15,2%	14,6%

Tabela 2 - Extrativos identificados na casca do Pinus Taeda (5, 6, 7, 8)

Nonanol	Ácido bebrenico (docosanolico)	Raminoso
Decanol	Ácido tetracosanolico*	Frutose*
Tetradecanol	Ácido pentacosanolico	Hidroxiacetilfurfural
Pentadecanol	Ácido hexacosanolico	Álcool esteárico
Ácido decanóico	Ácido láctico	Undecanol
Ácido tridecanóico	Ácido glicólico	Tricosanol
Nonadecanol	Ácido oxálico*	Pentacosanol
locosanol	Pirocatecol	Fenol
Docosanol	Vanilina	p-Cresol
Ácido oleico*	Ácido parahidroxibenzóico*	Guaiacol
Tetracosanol*	Ácido vanílico*	Ácido octanóico (caprílico)
Hexacosanol	Glicose*	Ácido undecanóico
Ácido palmítico (hexadecanóico)	Galactose*	Ácido paracumárico
Ácido linoleico*	Manose	Ácido ferúlico
Ácido araquídico* (eicosanóico)	Arabinose*	
	Xilose	

* Presentes em quantidades superiores a 10% em suas frações

A instabilidade da coloração de pastas de alto rendimento tem sido atribuída principalmente à lignina (10, 11).

Segundo NOLAN e colaboradores (19), a lignina é a principal responsável pela coloração foto-induzida que ocorre em pastas mecânicas.

MARTON (20) comenta que o amarelecimento de pastas mecânicas se deve mais à presença de precursores da lignificação do que à lignina propriamente dita.

A macromolécula de lignina pode ser oxidada pela radiação, como ocorre com outros com-

postos fenólicos. Assim, mudança na coloração ocorre dependendo do comprimento de onda da luz incidente (2).

É comum o alvejamento de pastas de alto rendimento com peróxido e/ou ditonito, agentes que conferem à pasta ganhos de alvura significativos, sem grandes perdas de lignina (1). Estes agentes atuam sobre os grupos cromóforos, que transmitem cor. No entanto, mesmo com o uso destes agentes alvejantes, nota-se com o tempo a reversão da cor destas pastas.

Dentre os extrativos encontrados no Pinus taeda (Tabela 2), alguns podem vir a cooperar na coloração de pastas de alto rendimento. Fragmentos de lignina, resultante do processo de obtenção da pasta, devem também exercer um papel importante neste sentido.

O objetivo deste estudo foi o de verificar a influência do material extraível em solventes orgânicos (extrativos e eventualmente fragmentos de lignina) na coloração de pastas ligno-celulósicas, obtidas pelos processos de pedra e termomecânico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Para o estudo em questão foram utilizadas pastas ligno-celulósicas de Pinus taeda: mecânica de pedra (SGW) e termomecânica (TMP), gentilmente cedidas pela empresa PISA - Papel Imprensa S/A.

2.2. Metodologia

O estudo em questão consistiu das seguintes etapas:

ETAPA A: Caracterização geral das pastas.

A caracterização geral das pastas mecânicas de pedra e termomecânica, foi feita através dos ensaios listados abaixo, realizados em folhas manuais de 60 g/m², formadas em equipamento tipo Rapid Koethen, conforme instrução da norma ISO 5269/2. Estas folhas foram pré-condicionadas à umidade relativa de (25 ± 5)% sendo, em

seguida, os corpos de prova condicionados e ensaiados à umidade relativa de $(65 \pm 2)\%$ e à temperatura de $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Os ensaios usados na referida caracterização foram:

- gramatura (ISO 5270-1979)
- alongamento (ISO 5270-1979)
- índice de tração (ISO 5270-1979)
- índice de rasgo (ISO 5270-1979)
- índice de arrebentamento (ISO 5270-1979)

ETAPA B: Preparação de pastas "sem extrativos".

Esta preparação foi feita através de extração seqüencial das pastas com éter de petróleo, éter etílico, álcool etílico e água quente.

ETAPA C: Caracterização óptica das pastas com e "sem extrativos".

A caracterização das pastas mecânicas de pedra e termomecânica com e "sem" extrativos foi feita através dos ensaios listados abaixo, realizados em folhas manuais de 60 g/m, formadas em equipamento tipo Rapid Kothern, conforme instrução da norma ISO 5269/2 e secas ao ar livre.

Os ensaios usados foram os seguintes:

- alvura (ISO 2470-1977)
- coeficientes de espalhamento e de absorção de luz (SCAN-C-27:76)
- medição de cor (TAPPI T527-su 72)

ETAPA D: Envelhecimento das pastas com e sem extrativos

Algumas folhas manuais obtidas a partir das pastas com e sem extrativos, foram envelhecidas em estufa a $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$, durante 4 horas e, em paralelo, outras em luz ultravioleta durante 3 horas, sendo em seguida todas novamente ensaiadas.

ETAPA E: Espectro na região do visível.

Nesta etapa foi realizada a análise espectrofotométrica, de folhas obtidas a partir de pastas mecânicas de pedra e termomecânica que não passaram pelo processo de extração dos componentes menores. Foram também analisadas folhas que são submetidas ao tratamento de envelhecimento em estufa e com luz ultravioleta.

3. RESULTADOS E COMENTÁRIOS

3.1. Caracterização das pastas

As características gerais das pastas mecânicas de pedra e termomecânica de *Pinus taeda* são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 — Dados obtidos na caracterização das pastas mecânicas de pedra e termomecânica de *Pinus Taeda*

Determinações	Pasta	
	mecânica de pedra	termomecânica
Grau de refinação	72°SR	73°SR
Gramatura	59,9 g/m ²	60,5 g/m ²
Índice de tração	17,5 N.m/g (1786 gf.m/g)	24,4 N.m/g (2488 gf.m/g)
Alongamento	0,70%	1,2%
Índice de rasgo	2,82 mN.m ² /g (28,8 gf.m ² /100g)	4,67 mN.m ² /g (47,6 gf.m ² /100g)
Índice de arrebentamento	0,59 kPa.m ² /g (6,01gf/cm ² /g/m ²)	0,86 kPa.m ² /g (8,76 (gf/cm ² /g/m ²))

Por esta Tabela pode-se ver que a pasta mecânica de pedra apresenta valores de resistência à tração, ao alongamento, ao rasgo e ao arrebentamento menores do que a termomecânica. Isto já era esperado e é atribuído ao fato de que no processo termomecânico, o tratamento da madeira com valor saturado facilita a separação de uma quantidade maior de fibras inteiras que no processo com pedra.

3.2. Preparo das pastas "sem" extrativos

As pastas mecânicas de pedra e termomecânicas foram submetidas à extrações suces-

sivas com éter de petróleo, éter etílico, álcool etílico e água, que removeram, de ambas, ao redor de 72% dos extrativos presentes. Um índice de remoção maior do que 72%, seria no caso inviável, devido ao volume de material submetido a extração.

3.3. Caracterização das pastas com e "sem" extrativos

As Tabelas 4 e 5 mostram os valores obtidos para as pastas mecânica de pedra e termomecânica, respectivamente.

Observando-se os valores das Tabelas 4 e 5, nota-se tanto para as pastas mecânica de pedra como para a termomecânica, o seguinte:

— A ação do calor leva a uma diminuição da alvura tanto

na pasta "com" como na "sem" extrativos.

— A pasta "sem" extrativos tem uma alvura inicial menor do que a com extrativos, provavelmente em decorrência de modificações que ocorrem nos grupos cromóforos durante o período de tempo transcorrido entre as determinações e devido ao tratamento para torná-la "sem" extrativos, mesmo que se tome os cuidados necessários para minimizar ao máximo este problema, como por exemplo, evitar a incidência de luz e a ação do calor.

Tabela 4 — Caracterização óptica — Pasta celulósica mecânica de pedra
Pasta celulósica mecânica de pedra

Determinação	com extrativo			sem extrativo		
	original	após tratamento na estufa	após tratamento no U.V.	original	após tratamento na estufa	após tratamento no U.V.
	Alvura Elrepho, em %	57,2	55,7	—	51,5	49,8
Opacidade Elrepho, em %	98,3	98,2	98,6	98,5	98,8	98,5
Coefficiente de espalhamento de luz, em m ² /kg	75,0	72,4	71,8	60,8	62,2	—
Coefficiente de absorção de luz, em m ² /kg	5,32	5,45	6,48	6,90	6,89	7,65
Comprimento de onda dominante, em nm	582	582	582	582	582	580
Pureza, em %	14,5	14,5	20,5	14,5	14,5	20,8

Tabela 5 — Caracterização óptica — Pasta termomecânica

Determinação	com extrativo			sem extrativo		
	original	após tratamento na estufa	após tratamento no U.V.	original	após tratamento na estufa	após tratamento no U.V.
	Alvura, em %	53,9	53,0	—	49,6	48,9
Opacidade Elrepho, em %	97,9	98,4	98,9	98,5	98,5	98,8
Coefficiente de espalhamento de luz, em m ² /kg	65,8	63,4	60,4	59,3	59,2	59,6
Coefficiente de absorção de luz, em m ² /kg	5,44	6,79	8,49	6,96	6,92	7,97
Comprimento de onda dominante, em nm	582	582	580	582	582	580
Pureza, em %	14,5	14,5	20,8	14,5	14,5	20,8

— A opacidade praticamente se manteve constante, o que já era esperado.

O coeficiente de espalhamento de luz, um ensaio mais sensível do que a opacidade, e que está ligado com o número de interfaces das fibras com o ar, mostrou que na pasta com extrativos ocorre uma diminuição do valor deste coeficiente após o tratamento em estufa e com luz ultravioleta.

Uma possível explicação para este fato é a de que as ações do calor e da luz ultravioleta, podem vir a provocar alguma reação nas resinas presentes na pasta, levando a uma diminuição no número de interfaces na amostra com o ar. Esta hipótese é reforçada pelo comportamento observado nas pastas "sem" extrativos, que contêm teores bem menores de resina residual.

— O coeficiente de absorção de luz aumenta após os tratamentos com calor na estufa e com luz ultravioleta, sendo a ação deste último mais pronunciada. Em outras palavras a pasta se torna mais colorida, ou seja, mais amarela. O comprimento de onda de 582 nm é da região do amarelo. O efeito mais pronunciado exercido pela luz ultravioleta pode ser notado pelo valor obtido na deter-

Tabela 6 — Análise espectrofotométrica de folhas de pasta mecânica de pedra (S.G.W.) e termomecânica (TMP) contendo extrativos.

P.M.	T.M.P.	λ (nm)	Reflectância (%)			
			P.M. após estufa	T.M.P. após estufa	P.M. após U.V.	T.M.P. após U.V.
65,5	62,5	480	63,0	56,5	58,5	52,5
69,0	65,5	500	65,5	59,5	65,5	55,5
71,3	68,0	520	68,5	62,5	68,0	58,5
73,0	70,5	540	71,0	64,8	70,3	61,3
75,0	72,5	560	72,5	67,3	72,5	64,0
77,3	74,0	580	75,0	69,5	62,8	66,5
78,5	75,5	600	76,0	71,0	73,8	68,5

minação da pureza da cor, pois indica o quanto a cor se aproxima da verdadeira, no caso a amarela.

3.4. Espectro na região do visível

A Tabela 6 mostra os valores de reflectância encontrados para as pastas mecânicas de pedra e termomecânica, contendo extrativos.

Observando os dados da Tabela 6 e as curvas da Figura 3 e 4, não notamos comportamentos além daqueles já esperados teoricamente e confirmados pelos resultados obtidos nas etapas anteriores a esta.

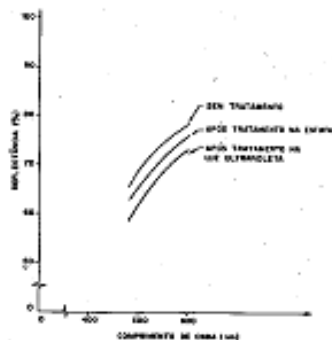


FIGURA 3—PASTA MECÂNICA DE PEDRA CONTENDO EXTRATIVOS

Estava programado também, fazer as medidas de reflectância nas pastas "sem" extrativos. No entanto, os dados obtidos levam a crer que a tendência do comportamento destas não seria diferente das pastas conten-

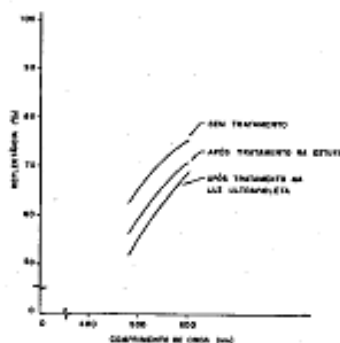


FIGURA 4—PASTA TERMOMECÂNICA CONTENDO EXTRATIVOS

do extrativos. Deste modo, optou-se não executar esta parte.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo, levam a crer que a fração da pasta ligno-celulósica extraível nos solventes usados, representada em sua maior parte pelos extrativos e fragmentos de lignina, não constituem o problema principal da reversão de cor. O problema, deste modo, fica ligado preferencialmente à natureza e comportamento dos grupos cromóforos presentes na molécula de lignina.

Dados da literatura mostram que em pastas químicas não branqueadas a lignina constitui a causa principal da reversão da cor. Já, em pastas com baixo teor de lignina, ou seja, branqueadas, a causa principal do amarelecimento é atribuído à celulose, hemiceluloses e aos extrativos (12, 13).

RAPSON (10) cita que TONGREEN (11), AALTO (12), JULANDER e BRUNE (13), RAPSON e ANDERSON (14), GIERTZ (15), efetuando extrações com solventes (álcool etílico ou mistura deste com benzeno ou com metanol), reduziram a reversão tanto de pastas sulfito como sulfato, branqueadas. SPINNER (16), entretanto, comenta que nem todos os componentes dos extrativos causam reversão da cor.

No caso de pastas de alto rendimento, têm-se GUPTA (17), que efetuou extrações com solventes (misturas de álcool-benzeno e acetona-água) em pastas mecânicas provenientes de madeira de "Douglas fir" (*Pseudotsuga menziesii*) com diferentes idades, entre dez e 50 anos, e obteve para as pastas de madeira mais jovens um ligeiro incremento de alvura após esses tratamentos, além de uma resposta melhor ao branqueamento.

Trabalhando com *P. elliotii*, cuja madeira apresenta um teor de extrativos bem maior que a de *P. taeda*, NEVES (18) efetuou extrações em cavacos e após o processamento termomecânico, obteve pastas mais alvas.

Ainda na literatura, são encontradas informações de que as substâncias coloridas são geradas principalmente pela lignina e seus derivados, sendo que a celulose também pode amarelecer com a irradiação. Neste caso, atribui-se que o efeito de amarelecimento das pastas é produzido por grupos tais como carbonila, carboxilas e hidropéroxidos (21).

Como já citado, NOLAN e col. (19) indicaram a lignina como a principal responsável pelo processo de coloração foto-induzida em pastas mecânicas.

Entretanto, MARTON (20) contra-argumenta dizendo que se esse efeito fosse só provocado pela lignina, seria de se esperar que pastas provenientes de madeiras com alto teor desta substância apresentassem maior tendência à coloração. Ao preparar, com diferentes tipos de madeiras, pastas pelo processo soda à quente, não encontrou evidências de que as espécies com alto teor de lignina fornecem pastas mais escuras. Isto levou-a a concluir que é mais provável que o rápido amarelamento observado em pastas mecânicas seja decorrente mais da presença de precursores da lignificação, do que da lignina propriamente dita.

Ainda, segundo esta Pesquisadora (20), na formação destes precursores da lignina, tais como os aldeídos coniferílico e sínglico, pode-se tomar caminhos adversos levando à formação de compostos com comportamentos químicos diferentes daquele apresentado pela lignina verdadeira, além do que estes compostos se mostram quimicamente mais resistentes aos reagentes convencionais de branqueamento.

Como se pode observar, os estudos sobre o amarelamento de pastas de alto rendimento, muitas vezes levam a resultados contraditórios, além de não definir a causa real do problema.

Entretanto, tudo leva a crer que a lignina propriamente dita ou seus precursores ou, ainda, seus derivados, são os grandes responsáveis pela alta reversão de cor em pastas de alto rendimento, o que inclui as pastas tanto mecânicas de pedra como termomecânicas obtidas a partir de P. taeda.

Cabe agora continuar a busca para tentar conhecer de um modo mais preciso esses grupos que são causadores de tal efeito ou ainda, tentar identificar seus comportamentos frente às

condições de preparo das pastas, de branqueamento e de uso.

Uma opção para se obter mais informações sobre o comportamento dos grupos cromóforos de pastas de alto rendimento seria através da construção de curvas de envelhecimento, irradiando amostras de pastas com luz ultravioleta em atmosfera de ar, para simulação e envelhecimento sob condições ambientais; em atmosfera de oxigênio, para avaliação do efeito oxidante deste gás; e, em atmosfera de nitrogênio, para avaliação do efeito isolado da luz no processo. Outros caminhos ainda poderiam ser: o estudo de reações fotoquímicas da lignina isolada das pastas ou estudo da influência de alguns interferentes, como íons metálicos, na foto-irradiação da lignina.

Com isto, pode-se chegar a processos ou à aplicação de substâncias que sejam capazes de estabilizar esses grupos cromóforos, eliminando, pelo menos em parte, o problema de amarelamento destas pastas, com o tempo.

5. BIBLIOGRAFIA

1. D'ALMEIDA, M.L.O. et alii. "Celulose e Papel", vol. 1, pág. 43-98, 1981.
2. SARKANEN, K.V. e LUDNING, CH. Lignins. Wiley-Interscience 1971.
3. BARRICHELO, L.E.G. FOELKEL, C.E.B. TANEJAMA, J. BRITO, J.D. Variação da densidade básica e composição química de madeiras de pinus elliottii e pinus taeda em função da idade. "O Papel", Nov. 1975, 110-112.
4. MAGGINNIS, G.D. PARIKH, S. The chemical constituents of loblolly pine bark. Wood Science, vol. 7, n. 4, 295-297.
5. PEARL, I.A. The water soluble and petroleum ether soluble extractives of loblolly

and slash pine barks. Tappi, July 1975, vol. 58, n. 7, 142-145.

6. PEARL, I.A. The ether soluble ethanol-soluble extractives of Loblolly and Slash pine barks. Tappi, September -975, vol. 58, n. 9, 135-137.
7. PEARL, I.A. Variations of Loblolly and Slash pine bark extractive components and wood turpentine components on a monthly basis. Tappi, October 1975, vol. 58, n. 10, 146-149.
8. PEARL, I.A. A study of the inner and outer barks of Loblolly pine. Tappi, February 1976, vol. 59, n. 2, 136-139.
9. SINGH, R.P. The bleaching of pulp. TAPPI Press, USA, 1979. Capítulo 14, p. 358.
10. RAPSON, W.H. ed. The Bleaching of Pulp. TAPPI MONOGRAPH Series n. 27. USA. 1963.
11. TONGREEN, J.C. Paper Trade J. 107 (8): 76 (1938), citado em (10).
12. AALTO, E.O. Paperi ja Puu 36 (3): 71 (1954), citado em (10).
13. JULLANDER, I. and BRUNE, K. Svensk Papperstid 62 (20): 728 (1958), citado em (10).
14. RAPSON, W.M. and ANDERSON, C.B., Pulp Paper Mag-Can 61 (10): 495 (1960), citado em (10).
15. GIERTZ, H.W. Svensk Papperstid 48 (13): 317 (1945), citado em (10).
16. SPINNER, I.H., Tappi 45 (6): 495-514 (1962), citado em (10).
17. GUPTA, M.K. Tree age and bleachiability of Douglas for mechanical pulp. Tappi 56 (11): 114-116 (1976).

18. NEVES, J.M. "Estudo da Impregnação de cavacos de *Pinus elliottii* var. *elliottii* com álcool etílico a 96 GL como pré-tratamento para o processo termomecânico convencional". Tese para obtenção do título de Doutor apresentada na EPUSP - Depto. Engenharia Química - 1984.
19. NOLAN, P., VAN DEN AKKER, J.A. and WINK, W.A. Paper Trade J. 121 (10): 10 (1945); cit. em: LIN, S.Y. and KRINGSTAD, K.P. Photosensitive groups in lignin and lignin model compounds. Tappi 53 (4): 658-663 (1970).
20. MARTON, R. Brightness of high yield pulps. I. Morphology and nature of coloring materials in wood. Tappi 43 (10): 826-831 (1960).
21. FENGEL, D.C., WEGENER, G. Wood: chemistry, ultrastructure, reaction. Berlin, WALTER DE GRUYTER, 1984, 613 p.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos técnicos do CTCP que auxiliaram na realização deste trabalho: Oswaldo F. da Silva, Sandra L. B. Barrotti, Rogério Finelli, Abel P. do Amaral, Décio K. Suganuma e Regina C. T. Takahashi e a Maria Cecília Picciafuoco, pelos serviços de datilografia.

