

VALÉRIA JUSTE GOMES

**APERFEIÇOAMENTO DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE POLPAS DE
EUCALIPTO PARA DISSOLUÇÃO E PAPEL *TISSUE***

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Agroquímica, para
obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2011

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

G633a
2011

Gomes, Valéria Juste, 1986-
Aperfeiçoamento de processos de produção de polpas de eucalipto para dissolução e papel *tissue* / Valéria Juste Gomes. – Viçosa, MG, 2011.
xiv, 131f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Hemicelulose. 2. Xilanas. 3. Extração alcalina a frio.
4. Polpa para dissolução. 5. Papel *tissue*. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.9861

VALÉRIA JUSTE GOMES

**APERFEIÇOAMENTO DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE POLPAS DE
EUCALIPTO PARA DISSOLUÇÃO E PAPEL *TISSUE***

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

Aprovada: 17 de fevereiro de 2011.

Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Co-orientador)

Prof. Luiz Cláudio de Almeida
Barbosa
(Co-orientador)

Prof^a. Andréia da Silva Magaton

Prof^a. Célia Regina Álvares Maltha

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por iluminar o meu caminho e minhas escolhas.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química pela excelente qualidade de ensino prestado.

Ao Laboratório de Celulose e Papel – UFV pela oportunidade de aprendizado, crescimento pessoal e profissional e pela realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudo.

Aos meus pais, Marilene e Darlô, e meus irmãos Rafael e Leandro, pelo amor incondicional, exemplo, incentivo e por sempre me apoiarem e acreditarem em mim.

Ao meu orientador, professor Dr. Jorge Luiz Colodette, pela oportunidade, pelo incentivo, confiança, pela amizade e principalmente, pelos ensinamentos que muito contribuíram e contribuirão para o meu crescimento profissional.

Aos professores conselheiros Prof. Dr. Rubens Chaves de Oliveira e Prof. Dr. Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, pelos ensinamentos e incentivo durante o curso e o desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários e amigos do Laboratório de Celulose e Papel, em especial, Maurício, Luiz e Oldair, pelo apoio e pela ajuda que muito contribuíram no desenvolvimento deste trabalho de tese.

À Adriana, minha amiga e estagiária, pela disposição em ajudar, pelo carinho e amizade.

Ao Dalton, meu amigo, pelos conselhos, pela boa vontade em ajudar a qualquer hora, e por estar sempre presente nos momentos mais difíceis.

À toda minha família, em especial ao vô Darlô, tia Regina, tio Eduardo, tio Ricardo, tia Lúcia e tio Paulo pelo constante apoio, carinho e pela torcida.

Ao amigo Tonimar e às amigas Mari, Sara, Fernandinha, Jana, Drielle, Liany, Marcelinha, Mariléa, pelas risadas, amizade, farras e pela companhia nos momentos difíceis.

Em especial à minha querida amiga Roberta...

BIOGRAFIA

VALÉRIA JUSTE GOMES, filha de Darlô Contin Gomes e Marilene Juste Gomes, nasceu em 30 de abril de 1986, em Ubá, Minas Gerais.

Em 2003, concluiu o 2º grau na Escola Estadual Senador Levindo Coelho, em Ubá, Minas Gerais.

Em 2004, iniciou o curso de Química, na Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se com os títulos de Licenciatura em julho de 2008 e Bacharelado em março de 2009.

Em Março de 2009, iniciou o curso de pós-graduação no nível de Mestrado em Agroquímica, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de *Magister Scientiae* em fevereiro de 2011.

SUMÁRIO

GLOSSÁRIO.....	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
Capítulo 1 - Aperfeiçoamento do estágio de extração alcalina à frio para remoção de hemiceluloses na produção de polpas para dissolução.....	4
RESUMO.....	4
ABSTRACT.....	6
1. Introdução.....	7
2. Revisão de Literatura.....	9
2.1. Constituição química da madeira.....	9
2.2. A celulose e seus derivados.....	10
2.3. As hemiceluloses.....	12
2.4. O estágio de extração alcalina a frio - CCE.....	14
2.5. Produção de polpa solúvel.....	16
3. Materiais e Métodos.....	19
3.1. Materiais.....	19
3.2. Métodos.....	19
3.2.1. Etapa 1: Condições de referência para o estágio CCE utilizando Licor Branco Kraft.....	20
3.2.2. Etapa 2: Influência da carga alcalina e da temperatura no	

estágio CCE utilizando como licor NaOH puro.....	20
3.2.3. Etapa 3: Influência da carga alcalina e da temperatura no desempenho do estágio CCE utilizando Licor Branco Kraft.....	21
3.3. Procedimentos analíticos.....	21
3.3.1. Procedimentos do estágio de extração alcalina à Frio (CCE).....	21
3.3.1.1. Preparo do licor.....	21
3.3.1.2. Preparo da polpa.....	21
3.3.1.3. Tratamentos.....	22
3.3.2. Procedimentos analíticos empregados na caracterização da polpa e do filtrado.....	22
3.4. Análises estatísticas.....	23
4. Resultados.....	25
4.1. Estágio CCE de referência (com Licor Branco Kraft).....	25
4.2. Efeito da temperatura e da carga alcalina no desempenho do estágio CCE efetuado com NaOH puro.....	26
4.3. Efeito da temperatura e da carga de álcali efetivo no desempenho do estágio CCE efetuado com Licor Branco Kraft.....	35
4.4. Efeito do controle da temperatura da polpa, solução alcalina e da água nos resultados do tratamento CCE com licor branco kraft em comparação com os resultados da amostra referência.....	43
4.5. Resultados da comparação entre o tratamento CCE com NaOH puro e com licor branco kraft.....	44
5. Conclusão.....	46
6. Referências Bibliográficas.....	47
 Capítulo 2 - Alteração no teor de xilanas para avaliar o seu efeito na produção de polpa para papel <i>tissue</i>	 50
RESUMO.....	50
ABSTRACT.....	52
1. Introdução.....	53
2. Revisão de literatura.....	55

2.1. Os papéis <i>tissue</i>	55
2.2. A influência das xilanas na branqueabilidade de polpas celulósicas.....	57
2.3. Influencia das hemiceluloses nas propriedades da polpa e papel.....	59
2.4. Impacto das xilanas na qualidade do papel <i>tissue</i>	60
3. Materiais e métodos.....	62
3.1. Material.....	62
3.2. Métodos.....	62
3.2.1. Tratamentos para remoção de xilanas da polpa.....	62
3.2.1.1. Tratamento Ácido.....	63
3.2.1.2. Tratamento Enzimático.....	63
3.2.1.3. Tratamento com dimetilsulfóxido (DMSO).....	64
3.2.1.4. Tratamento alcalino.....	64
3.2.2. Pré-branqueamento com oxigênio – O.....	65
3.2.3. Branqueamento.....	65
3.2.3.1. Deslignificação com dióxido de cloro a quente – D _{HT}	66
3.2.3.2. Extração oxidativa com peróxido – EP.....	66
3.2.3.3. Branqueamento com dióxido de cloro – D.....	66
3.2.4. Custo dos reagentes de branqueamento.....	67
3.2.5. Refino, formação de folhas e testes físicos.....	67
3.2.5.1. Refino.....	67
3.2.5.2. Formação das folhas para testes físico-mecânicos e ópticos.....	68
3.2.5.3. Testes físico-mecânicos e ópticos.....	68
3.2.6. Procedimentos analíticos.....	69
3.2.7. Análises estatísticas.....	69
4. Resultados.....	71
4.1. Resultados dos tratamentos ácido, enzimático, com dimetilsulfóxido (DMSO) e alcalino.....	71
4.1.1. Tratamento Ácido.....	71
4.1.2. Tratamento Enzimático.....	72
4.1.3. Tratamento com dimetilsulfóxido (DMSO).....	73

4.1.4. Tratamento Alcalino.....	74
4.2. Deslignificação com oxigênio nas polpas oriundas dos tratamentos alcalinos e da referência.....	76
4.3. Branqueamento pela sequência D _{HT} (EP)D das polpas oriundas dos tratamentos alcalinos.....	78
4.4. Refinabilidade das polpas branqueadas.....	79
4.5. Drenabilidade das polpas branqueadas.....	82
4.6. Propriedades higroscópicas das polpas branqueadas.....	84
4.6.1. Índice de retenção de água (IRA) e de <i>hornification</i> das fibras.....	85
4.6.2. Influência das xilanas na capacidade de absorção de água (teste da cestinha).....	87
4.6.3. Influência das xilanas na Capilaridade Klemm.....	90
4.7. Propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas.....	92
4.7.1. Índice de tração.....	92
4.7.2. Índice de rasgo.....	94
4.7.3. Módulo de elasticidade específico (MOE) e energia de deformação (TEA).....	97
4.7.4. Volume específico aparente (VEA).....	100
4.7.5. Coeficiente de dispersão de luz.....	103
5. Conclusão.....	105
6. Referências Bibliográficas.....	107
ANEXOS.....	112

GLOSSÁRIO

Álcali efetivo (AE): $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$ (expresso em Na_2O ou NaOH).

Alvejamento: o mesmo que branqueamento.

Alvura: Propriedade óptica usada para avaliar a qualidade da polpa após o branqueamento, a qual mede o fator de reflectância difusa no azul, isto é, a quantidade de luz refletida pela superfície da polpa a um comprimento de onda de 457nm.

Branqueabilidade: termo usado para descrever a maior ou menor facilidade de branqueamento de uma celulose depois da operação de cozimento. É determinado pelo número de cloro ou pelo número de permanganato.

Branqueamento: ou alvejamento, é o tratamento químico, geralmente em vários estágios, que se dá à celulose depois do cozimento, depuração e lavagem, com a finalidade de descolorir ou remover os materiais corantes não celulósicos existentes na massa, aumentando a alvura do produto final.

Cavaco: Pedacos de madeira cortados em um picador, de formato e tamanho adequados para o cozimento e conseqüente obtenção de celulose.

Celulose de fibra curta: É a celulose obtida de vegetais, cujo comprimento de fibra é em medida entre um e quatro milímetros. Nesta classe estão as madeiras duras ou folhudas, das quais em nosso país, o eucalipto é a mais usada, e as palhas e resíduos agrícolas, dos quais o bagaço de cana é o mais usado.

Crepagem: procedimento que torna o papel com uma textura ondulada; normalmente são papéis coloridos e usados para decorações.

Consistência: Quantidade de massa seca (em gramas) em 100 ml de suspensão.

Dióxido de cloro: Produto químico usado na sequência de branqueamento, obtido na própria fábrica partindo-se do clorato ou clorito de sódio por vários processos.

Gofragem: Procedimento empregado em papel higiênico, toalha de cozinha, guardanapo, lenço de papel, etc que deixa o papel com maior maciez, volume (bulk), decoração e união de folhas através de impressões em alto relevo.

HexA's: Ácidos hexenurônicos. São formados no cozimento a partir dos ácidos urônicos.

Holocelulose: Termo usado para designar toda a fração de carboidrato do material celulósico após remoção da lignina.

Hornification: Fenômeno causado pela mudança na estrutura das fibras quando estas sofrem colapso do lúmen e laminação da lamela média e está diretamente relacionado com a capacidade de inchamento das fibras em água, levando as fibras ao enrijecimento e encolhimento.

ISO: International Standard Organization

Kraft: Vocabulário em alemão, que significa forte, utilizado para indicar o processamento químico da madeira, com reposição de Na_2SO_4 , que resulta em uma celulose de resistência mais elevada, desenvolvido originalmente na Alemanha, em 1879.

Licor Branco: Licor usado no processo de polpação kraft, que contém hidróxido de sódio e sulfeto de sódio nas quantidades necessárias.

Número kappa: Medida do teor de lignina residual na polpa, obtida pela quantidade de KMnO_4 que reage com a lignina residual após a etapa de cozimento, informando o grau de deslignificação da polpa analisada.

Peso seco absoluto: É o peso da celulose descontada da sua umidade total.

Polpa: massa de celulose.

Polpação: Processo de cozimento dos cavacos, que resulta em licor e cavacos cozidos.

Sulfidez: Porcentagem de Na_2S no álcali ativo, expressos em Na_2O ou NaOH .

Umidade da celulose: É a diferença entre o peso da amostra considerada e o peso da mesma amostra seca em estufa até peso constante, em condições específicas, segundo método de amostragem e precisão determinados. Comercialmente ela é usada para calcular o peso seco ao ar e o peso seco absoluto.

Viscosidade: Análise que mede a viscosidade de uma solução de pasta celulósica dissolvida em um solvente; permite conhecer o grau de degradação da fibra de celulose sofrida durante as etapas de deslignificação e branqueamento; está relacionada com o tamanho e configuração das moléculas e, sob condições experimentais apropriadas, diretamente com a massa molecular média da amostra.

RESUMO

GOMES, Valéria Juste, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2011. **Aperfeiçoamento de processos de produção de polpas de eucalipto para dissolução e papel tissue.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Co-orientadores: Rubens Chaves de Oliveira e Luiz Cláudio de Almeida Barbosa.

Além da vasta utilização das polpas celulósicas de eucalipto na fabricação de papéis sanitários (*tissue*) e de imprimir e escrever, elas também são utilizadas na obtenção de polpas para dissolução. Um dos componentes da polpa que mais tem despertado interesse dos pesquisadores e fabricantes de celulose são as hemiceluloses. A quantidade desejável de hemiceluloses que deve estar presente nas polpas utilizadas para fabricação de papéis *tissue* ainda é uma incógnita, pois elas têm a vantagem de, por exemplo, aumentar a propriedade de tração e a desvantagem de reduzir a drenabilidade da polpa na máquina de papel. Já na fabricação de polpas para dissolução, a presença das hemiceluloses é totalmente indesejável, uma vez que este tipo de polpa exige altíssimos teores de celulose pura (alfa-celulose). Os objetivos deste estudo foram: (1) estabelecer as condições ótimas de carga alcalina e temperatura do estágio CCE (extração alcalina a frio), utilizando-se NaOH puro e licor branco kraft (NaOH + Na₂S), a fim de remover a maior quantidade possível de hemiceluloses de uma polpa de eucalipto para dissolução, produzida pelo processo pré-hidrólise kraft; (2) desenvolver técnicas para obter polpas com conteúdos de xilanas variados, a partir de uma polpa kraft não branqueada de eucalipto, visando compreender a influência das xilanas nas propriedades de papéis *tissue*. Os resultados obtidos em função dos objetivos (1) e (2) estão

apresentados nos capítulos 1 e 2 desta dissertação, respectivamente. Em relação ao objetivo (1), observou-se pelas análises do teor de xilanas e das solubilidades S_{10} e S_{18} da polpa que a maior eficiência para remoção de hemiceluloses da polpa pré-hidrólise kraft, com NaOH puro ou licor branco kraft, ocorre na temperatura de 20°C, na faixa de 20 - 40°C, e na concentração de NaOH de 91 g/L (NaOH puro) e 105 g/L (licor branco kraft), nas faixas de 74-91 g/L e 75-105 g/L, respectivamente. Em relação ao objetivo (2), em que foram investigadas técnicas de hidrólise ácida, dissolução em DMSO, hidrólise alcalina e hidrólise enzimática da polpa kraft não branqueada, visando a obtenção de polpas com diferentes teores de xilanas, a técnica de hidrólise alcalina se mostrou mais efetiva que as demais. O aumento da concentração de álcali na hidrólise alcalina tem efeito positivo na redução do kappa, sem prejuízos significativos no rendimento do tratamento. As polpas tratadas com diferentes dosagens de NaOH (10, 30, 50 e 70 g/L) apresentaram teores de xilanas variando de 5,9 a 15,6%. Como consequência do tratamento alcalino, a polpa resultante apresentou alta branqueabilidade, sendo o consumo de dióxido de cloro diminuído de 3,24% (polpa referência) para 1,36 % (polpa tratada com álcali até um teor de 5,9% de xilanas). O tratamento alcalino da polpa com 70 g/L de NaOH reduziu seu teor de ácidos hexenurônicos de 61,8 para 22,8 mmol/kg polpa. As polpas branqueadas contendo 5,9% de xilanas apresentaram maiores valores de opacidade, volume específico aparente, espessura, capilaridade Klemm, capacidade de absorção de água, e menores valores de índice de tração, índice ao rasgo, módulo de elasticidade específico e energia de deformação em relação à polpa referência. O refino das polpas indicou um maior consumo de energia para as polpas com menores teores de xilanas.

ABSTRACT

GOMES, Valéria Juste, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2011. **Improvement of the processes for the production of dissolving pulp and tissue paper from eucalyptus.** Advisor: Jorge Luiz Colodette. Co-advisors: Rubens Chaves de Oliveira and Luiz Cláudio de Almeida Barbosa.

Besides the extensive use of the pulp of eucalyptus in the manufacture of hygienic paper (*tissue*) and the use for printing and writing, they are also used to obtain dissolving pulps. One of the components of wood that has aroused great interest from researchers and cellulose manufacturers is the hemicellulose. However, the desirable amount of hemicellulose which must be present in the pulp used to manufacture *tissue* paper is still a mystery because they have the advantage of, for instance, of increasing the tensile property and the disadvantage of reducing the drainability of the pulp in the paper machine. In the manufacture of dissolving pulps, the presence of hemicelluloses is totally undesirable, since this type of pulp requires very high levels of pure cellulose (alpha-cellulose). The objectives of this study were: (1) to establish the optimum conditions of alkali charge and temperature using a treatment of cold caustic extraction (CCE), in order to remove as much hemicellulose as possible from eucalyptus dissolving pulp, produced by process pre-hydrolysis kraf, (2) to develop techniques to obtain pulps with varying content of xylans from an unbleached kraft pulp from eucalyptus, aiming to understand the influence of the xylans in the properties of *tissue* papers. The obtained results in meeting the goals (1) and (2) are presented in chapters 1 and 2 of this thesis, respectively. In relation to objective (1), it was observed by the analysis of the content of xylans and the S_{10} and S_{18} solubilities of the pulp that the higher

efficiency for removal of hemicellulose from the pre-hydrolysis kraft pulp with pure NaOH or white kraft liquor occurs at a temperature of 20°C in the range of 20-40°C, and concentrations of pure NaOH of 91 g/L (pure NaOH) and 105 g/L (white kraft liquor) in the range 74 to 91 g/L and 75 to 105 g/L, respectively. Concerning the objective (2), in which were investigated techniques of acid hydrolysis, solvent dissolution, alkaline hydrolysis and enzymatic hydrolysis of unbleached kraft pulp in order to obtain pulps with different amounts of xylan, the technique of alkaline hydrolysis was more effective than the others. The increase in the concentration of alkali in the alkaline hydrolysis has a positive effect in the reduction of the kappa, without significant losses in the yield of the treatment. The pulps treated with different dosages of NaOH (10, 30, 50 and 70 g/L) showed levels of xylans ranging from 5.9 to 15.6%. As a result of the alkali treatment, the resulting pulp showed a high bleachability, whereas the use of chlorine dioxide decreased from 3.24% (reference pulp) to 1.36% (alkali-treated pulp to a concentration of 5.9% of xylans). The alkali treatment of pulp with 70 g/L of NaOH reduced its content of hexenuronic acids from 61.8 to 22.8 mmol/kg pulp. The bleached pulps containing 5.9% of xylans showed higher values of opacity, *bulk*, thickness, Klemm capillarity, water absorption capacity, and lower values of tensile index, tear index, specific elasticity modulus and tensile energy absorption in relation to the reference pulp. The refining of the pulps indicated higher energy consumption for the pulps with lower levels of xylans.

1. INTRODUÇÃO GERAL

Há mais de meio século o Brasil vem desenvolvendo a indústria de celulose e papel e desde então vem modificando e melhorando os processos produtivos, a fim de obter produtos de alta qualidade, aumentar a capacidade instalada e melhorar o desempenho ambiental.

Atualmente, o Brasil é um dos maiores produtores de polpa branqueada de eucalipto, tendo atingido em 2008, a quarta posição no ranking dos maiores produtores globais de celulose. Em 2009 o Brasil exportou 8 milhões de toneladas de polpa de eucalipto, o que representa aproximadamente 68% de todas as fibras de eucalipto comercializadas no mundo.

As principais aplicações da polpa branqueada de eucalipto são para produção de papéis sanitários (*tissue*) e de imprimir e escrever, pois ela possui características anatômicas e químicas muito favoráveis para essas duas finalidades. Há também outra aplicação que é a produção de polpas para dissolução. Polpas para dissolução são geralmente produzidas pelos processos sulfito ácido e pré-hidrolise kraft e são purificadas, a fim de remover hemiceluloses, antes, durante ou depois do branqueamento. Atualmente, existem no Brasil duas empresas no estado de São Paulo e uma no estado da Bahia que produzem polpa para dissolução, correspondendo a 539.800 toneladas por ano. Isto representa 4,2% de toda a produção de polpa química de eucalipto brasileira (BRACELPA, 2010).

As polpas para dissolução, muito comumente chamadas de polpa solúvel, são polpas especiais no que diz respeito às suas características e

composição química, como o alto teor de celulose pura (alfa-celulose), a uniformidade no tamanho dos polímeros de celulose e os mínimos teores de celulose degradada, hemiceluloses, lignina, extrativos e de compostos inorgânicos. Esse tipo de polpa é utilizado na fabricação de diversos produtos, como fibras, filmes, plásticos e viscoses, produtos que estão constantemente no dia a dia da população. As hemiceluloses são indesejáveis neste tipo de polpa, pois agem como contaminantes durante o processo de modificação da celulose. As hemiceluloses podem formar géis e causar entupimentos nas máquinas do processo.

Papéis *tissue* podem ser definidos como papéis para fins sanitários e higiênicos ou absorventes. São produzidos através de um papel base de baixa gramatura e predominantemente composto de fibras naturais de madeira, que podem ser virgens ou recicladas (MATOS, 2007). O termo é usado para descrever produtos como papel higiênico, toalhas de mão, toalhas de cozinha, guardanapos e lenços.

Em polpas destinadas a papéis *tissue* busca-se alta maciez intrínseca, alto volume específico aparente, boa absorção e alta drenabilidade durante a formação dos papéis.

Segundo Foelkel (2007), as propriedades desejadas para papéis *tissue* são: maciez, suavidade ao tato, boa capacidade de absorção, sensação de papel fofo e volumoso, resistência, baixo teor de finos, dentre outras. Para isso, são necessárias fibras rígidas com baixo grau de colapsabilidade para resistir a gofragem e crepagem, fibras estreitas, baixo teor de hemiceluloses e relativa resistência ao refino.

Durante a fabricação de papéis *tissue*, o teor de hemiceluloses presente na polpa deve ser bem avaliado. As fibras ricas em hemiceluloses tendem a produzir papel de alta densidade e, conseqüentemente, menor volume específico, o que não é interessante para produtos *tissue*, além de prejudicar o andamento das máquinas de papel, pois reduzem a sua drenabilidade.

Este trabalho está dividido em dois capítulos: no primeiro são investigadas as condições ótimas de aplicação da extração alcalina a frio (abreviado por CCE) com NaOH puro e licor branco kraft na remoção de hemiceluloses a fim de produzir polpas para dissolução; e no segundo são avaliadas técnicas para obtenção de polpas com conteúdos de xilanas

variados, a partir de uma polpa kraft não branqueada de eucalipto, visando compreender a influência das xilanas nas propriedades de papéis *tissue*.

CAPÍTULO 1

Aperfeiçoamento do estágio de extração alcalina a frio para remoção de hemiceluloses na produção de polpas para dissolução

RESUMO

Polpas para dissolução são utilizadas na fabricação de derivados de celulose mediante modificações químicas da celulose, com o propósito de tornar o polímero celulósico solúvel em determinados solventes, permitindo assim a fabricação de diversos produtos tais como insumos para vernizes, esmaltes, papel celofane, filamentos para pneus, invólucro de salsicha, cápsulas de remédios, lentes de contato, produtos para maquiagem entre outros.

Além de sua vasta aplicação na indústria de papel, a madeira de eucalipto encontra aplicações também na obtenção de polpas para dissolução. Para esta aplicação, a madeira é tratada por processos de polpação sulfito ácido ou pré-hidrólise kraft e a polpa resultante é posteriormente purificada para remoção das hemiceluloses residuais, utilizando-se um tratamento de extração alcalina a frio (CCE). Esta etapa é de grande importância para certos usos da polpa solúvel, onde os residuais de hemiceluloses devem ser muito baixos. As condições ideais para operação do estágio CCE não são bem

conhecidas para polpas de eucalipto derivadas do processo de polpação pré-hidrólise kraft. Portanto, este estudo teve por objetivo estabelecer as condições ótimas de carga alcalina e temperatura para operar o estágio CCE, a fim de remover a maior quantidade possível de hemiceluloses de uma polpa pré-hidrólise kraft de eucalipto, sem perda de qualidade. Observou-se pelas análises do teor de xilanas e das solubilidades S_{10} e S_{18} da polpa que a maior eficiência para remoção de hemiceluloses da polpa pré-hidrólise kraft, com NaOH puro ou licor branco kraft, ocorre na temperatura de 20 °C, na faixa de 20 – 40 °C, e na concentração de NaOH de 91 g/L (NaOH puro) e 105 g/L (licor branco kraft), nas faixas de 74-91 g/L e 75-105 g/L, respectivamente. A concentração de NaOH tem efeito positivo na redução de hemiceluloses, sem prejuízos significativos ao rendimento do estágio.

Improvement of the cold alkaline extraction stage for the removal of hemicellulose in the production of dissolving pulp

Dissolving pulps are used in the manufacture of products by chemical modifications of cellulose, with the aim of making the cellulosic polymer soluble in certain solvents, thus enabling the manufacture of various products such as raw materials for varnishes, enamels, paper, cellophane, filaments for tires, sausage casing, capsules for medicines, contact lenses, makeup and other products.

Besides its wide application in the paper industry, the wood from eucalyptus also finds application in the obtainment of dissolving pulps. For this application, the wood is treated with sulfite pulping or pre-hydrolysis kraft processes and the resultant pulp is subsequently purified by the removal of residual hemicellulose, using a treatment of cold caustic extraction (CCE). This step is vital for certain uses of the soluble pulp where the residual hemicellulose must be very low. The ideal conditions for the operation of the CCE stage are not well known for eucalyptus pulps derived from the pre-hydrolysis kraft pulping process. Therefore, this study aimed to establish the optimum conditions of temperature and alkali charge to operate the stage CCE in order to remove as much hemicellulose as possible from a pre-hydrolysis kraft pulp from eucalyptus, without loss of quality. The results of the levels of xylans and S_{10} and S_{18} solubilities of the pulps showed that the highest efficiency for removal of hemicellulose from the pre-hydrolysis kraft pulp with pure NaOH or white kraft liquor occurs at a temperature of 20 °C in the range of 20-40 °C, and concentrations of pure NaOH of 91 g/L (pure NaOH) and 105 g/L (white kraft liquor) in the range 74 to 91 g/L and 75 to 105 g/L, respectively. The concentration of NaOH has a positive effect in reducing of hemicellulose, without significant loss of yield from the stage.

1. INTRODUÇÃO

Apesar de representar menos que dez por cento da produção brasileira de celulose, as polpas para dissolução são amplamente utilizadas na fabricação dos mais diversos derivados de celulose, os quais são largamente utilizados mundialmente.

Atualmente, existem no Brasil duas empresas no estado de São Paulo e uma no estado da Bahia que são produtoras de polpa solúvel, correspondendo a 539.800 toneladas por ano. Os dados da BRACELPA (2010) indicam que só a Bahia Specialty Cellulose SA é responsável por 92,6% dessa produção, sendo as outras duas empresas, ambas localizadas no estado de São Paulo, responsáveis pelos 6,5 e 0,9% restantes.

A presença de hemiceluloses tais como xilanas, glicomananas, arabinogalactanas, etc, que podem estar presentes neste tipo de polpa, reduz a sua qualidade significativamente. Por isso, durante a preparação da polpa para dissolução é necessária a remoção destes carboidratos de baixo peso molecular. Esta remoção é feita antes do cozimento através da pré-hidrólise ácida dos cavacos e no branqueamento da polpa através do estágio de extração alcalina a frio (CCE). As hemiceluloses dos eucaliptos são basicamente constituídas de xilanas, que são solúveis em álcali e água (SJÖSTRÖM e ALÉN, 1999) e, portanto, com potencial de remoção por simples extração.

A técnica de remoção de hemiceluloses pela pré-hidrólise dos cavacos é bem conhecida e otimizada, porém o estágio CCE necessita de estudos mais aprofundados, especialmente para polpas de eucalipto.

Portanto, esse estudo teve como objetivo aperfeiçoar as principais variáveis operacionais do tratamento CCE, realizado com NaOH puro e licor branco kraft, para polpas de eucalipto produzidas pelo processo pré-hidrólise kraft.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Constituição química da madeira

A madeira é composta basicamente por carbono, hidrogênio, oxigênio e sais inorgânicos. Dos elementos orgânicos são produzidos compostos macromoleculares, como celulose (40 a 50% da matéria seca), hemiceluloses (20 a 35%), lignina (20 a 30%) e outros compostos orgânicos, como ácidos graxos e esteróis, formando um conjunto denominado extrativos (1 a 5%). Os componentes macromoleculares, celulose e hemiceluloses, representam a principal porção de carboidratos contida na madeira, que formam uma fração denominada holocelulose. A celulose forma o esqueleto, que é rodeado por substâncias com funções de suporte, as hemiceluloses e pectinas, e por materiais de revestimento e proteção, as ligninas, que também estão presentes na parede celular (SJÖSTRÖM, 1993). Pode-se dizer que as hemiceluloses envolvem o esqueleto de celulose e estão intimamente associadas à lignina, sendo que esta última confere rigidez ao conjunto (MORAES *et al.*, 2005).

Além desses, outros componentes como polissacarídeos menores, extrativos e sais inorgânicos também fazem parte da composição química da madeira, mas de uma forma menos representativa.

Muitos dos constituintes químicos encontrados na madeira dependem amplamente da espécie vegetal, existindo diferenças químicas e estruturais desses componentes entre os vários tipos de madeira, assim como dentro da parede celular de uma mesma madeira (GELLERSTEDT, 2007).

2.2. A celulose e seus derivados

A celulose é o polímero natural mais abundante da natureza, tendo como principal função a formação e sustentação da parede celular. As fibras vegetais constituem a principal fonte de celulose, sendo anualmente produzidas bilhões de toneladas desta macromolécula por fotossíntese. Em média, 40% do total de carbono existente em uma planta encontram-se na estrutura da celulose (FENGEL, 1989). Na madeira, a celulose encontra-se associada à hemiceluloses e a lignina.

A acessibilidade e a reatividade da celulose são fatores extremamente importantes para as reações envolvidas na produção dos derivados celulósicos e na regeneração da celulose. Para isto é fundamental que se entenda as características químicas da celulose.

Quimicamente, a celulose é um polímero de unidades D-glicose unidas por ligações do tipo β -1,4-glicosídicas. Uma unidade de glicose dentro do polímero possui uma rotação de 180° em relação à unidade de glicose seguinte. Duas unidades de glicose unidas formam uma unidade chamada de celobiose. Nas extremidades da cadeia polimérica da celulose existem dois diferentes grupos hidroxilas. Um grupo terminal não-redutor, representado por um grupo hidroxila alcoólico e um grupo terminal redutor, representado por um grupo aldeído. Na Figura 1 é mostrada uma ilustração da estrutura química da celulose (KRÄSSIG, 1996).

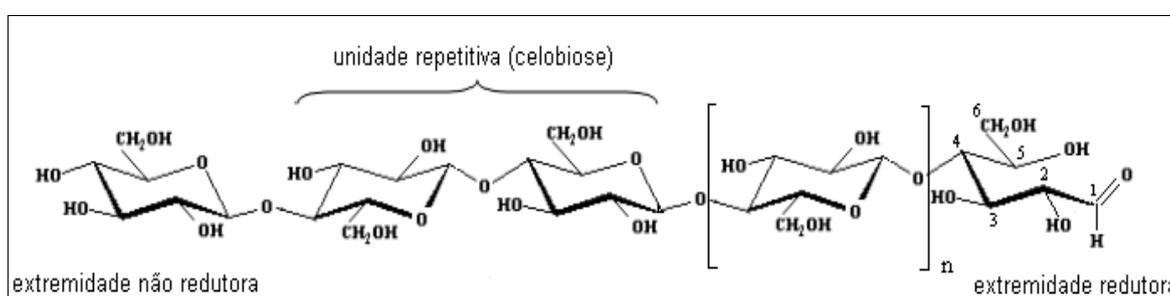


Figura 1. Estrutura química da celulose.

Fonte: Krässig, 1996.

Existem três grupos hidroxilas (C2, C3 e C6) reativos em cada unidade de glicose. Quando esses grupos interagem, ocorre a formação de ligações de hidrogênio intramolecular (interação de grupos hidroxilas na mesma molécula)

e ligações de hidrogênio intermolecular (interação de grupos hidroxila entre moléculas adjacentes). Pelo arranjo dessas ligações, principalmente ligações intramoleculares, uma compacta rede de moléculas de celulose é formada. Esta estrutura não é uniforme, e possui regiões altamente ordenadas (cristalina) e regiões com baixo grau de organização (amorfas). A proporção entre essas regiões depende da matéria prima e do tipo de tratamento a que esta celulose estará sujeita (KLEMM, 2002).

Atualmente, a produção de celulose é focalizada na indústria de polpa e papel. Contudo, uma parte da produção de celulose é destinada à fabricação de derivados de celulose e celulose regenerada (KÖPCKE, 2008). Na produção de derivados de celulose, a celulose é quimicamente dissolvida e então regenerada. Exemplos de derivados da celulose são: carboximetilcelulose (CMC), que é usada como agente espessante e estabilizador; etilhidroxietilcelulose (EHEC), que é usado como agente de retenção de água e também como agente espessante; e nitrato de celulose, utilizado na produção de explosivos e tintas. O principal produto obtido da celulose regenerada é a viscose (*viscose rayon*), utilizada na indústria têxtil. Esses produtos à base de celulose são largamente utilizados devido à sua solubilidade específica, flexibilidade e maciez (OTT *et al.*, 1957). Segundo Köpcke (2008), suas aplicações estão concentradas na indústria farmacêutica, alimentícia, têxtil, de tintas, entre outras.

O processo de produção de viscose, desenvolvido no século XIX, envolve a reação da celulose com hidróxido de sódio, para formar a chamada celulose alcalina, seguida da adição de dissulfeto de carbono, produzindo o xantato de celulose. O xantato é então dissolvido em hidróxido de sódio diluído gerando uma solução densa, alaranjada, chamada de viscose. Para regenerar a celulose, a solução é amadurecida, estrugida através de uma fiandeira e então imersa em um banho de ácido, onde a regeneração ocorre (GRACH, 2006).

2.3. As Hemiceluloses

O termo hemiceluloses se refere a um grupo de polissacarídeos de baixo peso molecular, que estão intimamente associados com a celulose e com a lignina nos tecidos vasculares das plantas. Sabe-se que a celulose possui somente unidades de β -D-glicopiranosose repetidas ao longo de toda cadeia.

As O-acetil-4-O-metilglicouronoxilanas, também chamada de xilanas, são as principais hemiceluloses presentes nas madeiras de folhosas, como o eucalipto (SJÖSTRÖN, 1993). A estrutura parcial da O-acetil-4-O-metilglicouronoxilana é apresentada na Figura 2.

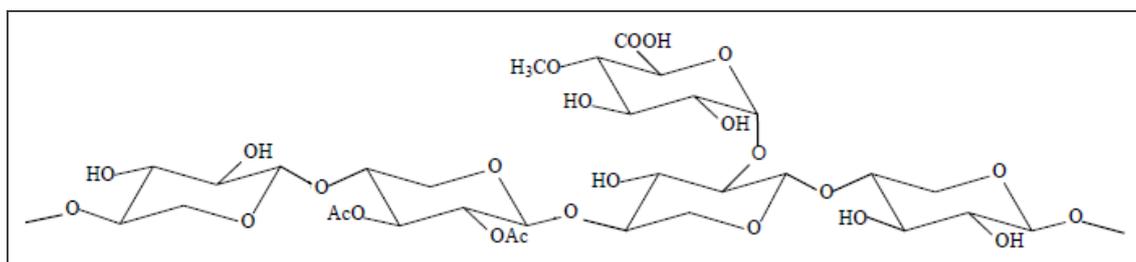


Figura 2. Estrutura química parcial da O-acetil-4-O-metilglicurono-xilana.

Fonte: Sjöström, 1993.

Em contraste, as hemiceluloses podem ser compostas por diferentes monossacarídeos, como β -D-xilopiranosose, β -D-manopiranosose, β -D-glicopiranosose, α -L-arabinofuranose, α -D-galactopiranosose, ácido 4-O-metil- α -D-glicopiranosilurônico, ácido α -D-glicopiranosilurônico e ácido α -D-galactopiranosilurônico, sendo algumas delas acetiladas. Os conteúdos de hemiceluloses presentes em madeiras de eucaliptos adaptadas ao Brasil, como o *Eucalyptus grandis* e o híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, são relativamente baixos se comparados aos de outras madeiras de fibra curta, como *Eucalyptus globulus* e *Betula pendula* (Tabela 1). Entretanto, as hemiceluloses dos eucaliptos são basicamente constituídas de xilanas (PASCOAL NETO *et al.*, 2004).

As hemiceluloses podem ser removidas durante todo o processo de produção da polpa celulósica, desde a etapa de pré-hidrólise dos cavacos, passando pelo cozimento, branqueamento e por estágios especiais com o objetivo específico de remover as hemiceluloses, como é o caso da extração alcalina a frio, chamada de CCE, do inglês *cold caustic extraction*.

Tabela 1. Composição química de várias madeiras de fibra curta.

Componentes, % Peso da Madeira	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>E. grandis x E. urophylla</i>	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Betula Pendula</i>	<i>Acacia Mangium</i>
Celulose	52,2	51,4	50,2	42,4	50,7
Mananas	2,4	1,4	1,4	4,2	2,0
Xilanas	21,6	17,4	19,6	29,7	15,2
Hemiceluloses totais	24,0	18,8	21,0	33,9	17,2
Ligninas	22,1	27,9	26,7	21,5	27,6
Extrativos	1,7	1,9	2,1	2,2	4,5

Fonte: Paschoal Neto *et al*, 2004.

As xilanas são hemiceluloses solúveis em água e álcali (SJÖSTRÖM e ALÉN, 1999) e, portanto, potencialmente fáceis de ser removidas dos cavacos previamente ao cozimento kraft.

A remoção de hemiceluloses dos cavacos de madeira previamente à polpação kraft é muito bem conhecida em conexão com o processo pré-hidrólise kraft de produção de polpa para dissolução. Neste caso, a remoção das hemiceluloses é efetuada por meio da hidrólise ácida dos cavacos com vapor em alta temperatura (>135°C) e auxílio de um ácido. A acidez gerada a partir dos grupos acetilas das xilanas, somada à ação da adição do ácido, é suficiente para que o processo se desenvolva. As hemiceluloses extraídas por esse procedimento não são recuperadas para qualquer uso especial e, geralmente, são queimadas juntamente com o licor negro kraft no sistema de recuperação química da fábrica. As hemiceluloses provenientes da hidrólise ácida se apresentam muito degradadas nas formas de monômeros e oligômeros (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000).

Segundo Sjöström (1992), as ligações glicosídicas dos polissacarídeos da madeira são facilmente quebradas por ácidos fortes, sendo hidrolisados à açúcares simples. Em condições ácidas mais severas e em elevadas temperaturas, as hemiceluloses da madeira são convertidas em furfural e hexoses.

Segundo Foody (1980) e Neussier (1984), o efeito do tratamento de auto-hidrólise proporciona solubilização da fração hemicelulósica e despolimerização parcial da lignina, tornando-a facilmente solúvel em soluções diluídas de hidróxido de sódio.

Para a madeira de *Eucalyptus grandis*, por exemplo, a perda de hemiceluloses durante a polpação kraft pode alcançar até 62% do seu valor

original (COLODETTE, 2005). Portanto, as hemiceluloses são os carboidratos mais penalizados durante a polpação kraft. A principal razão pela qual as hemiceluloses são perdidas em grande extensão durante a polpação kraft se deve ao seu grande número de grupos terminais redutores em relação à celulose.

As características principais que diferenciam a celulose das hemiceluloses são relacionadas na Tabela 2. As diferenças entre as reatividades da celulose e das hemiceluloses são importantes porque nelas se apóiam grande parte das técnicas utilizadas para modificar as propriedades da polpa celulósica e, portanto, do papel, assim como os princípios de manufatura de polpas para dissolução, onde é desejada uma remoção seletiva das hemiceluloses (D'ALMEIDA, 1988).

Tabela 2. Principais diferenças entre a celulose e as hemiceluloses

Celulose	Hemiceluloses
Consiste em unidades de glicose ligadas entre si.	Consiste em varias unidades de açúcar (manose, xilose, glicose, galactose, arabinose, etc.) ligadas entre si.
Tem grau de polimerização elevado	Tem grau de polimerização baixo
Forma arranjo fibroso	Não forma arranjo fibroso
Leva à formação de regiões amorfas e cristalinas	Leva à formação somente de regiões amorfas
É atacada lentamente por acido diluído a quente	É atacada rapidamente por ácido diluído quente
É insolúvel em álcali	É solúvel em álcali

Fonte: D'almeida, 1988.

2.4. O estágio de extração alcalina a frio - CCE

O estágio de extração alcalina a frio, abreviado de CCE, é utilizado no preparo de polpa de celulose de alto grau de pureza (alfa-celulose) com o objetivo de remover hemiceluloses residuais e frações de celulose degradada de polpas celulósicas. As hemiceluloses têm influência, por exemplo, em

parâmetros como viscosidade, filtrabilidade, instabilidade térmica, cor e turbidez, que prejudicam a qualidade dos acetatos de celulose (WILSON & TABKE, 1974).

A extração alcalina a frio é usada para aumentar o teor de alfa-celulose de polpas celulósicas provenientes de qualquer tipo de madeira. Segundo Sixta (2006), o estágio pode ser usado em qualquer lugar de uma seqüência de branqueamento e de purificação, e pode ser usado também como sendo o estágio final de uma seqüência, depois do branqueamento. É sugerido também, para alguns requisitos, que a extração alcalina a frio seja aplicada diretamente à polpa não branqueada para gerar um produto não branqueado de alto teor de alfa-celulose.

Rapson e Morbey, citados por Wayman (1963) descobriram que as mananas e as xilanas podem ser removidas de polpa purificada até um ponto em que permaneça menos de um centésimo de cada uma em relação à glicose remanescente, pela extração com hidróxido de sódio ou lítio a 25°C. Além de aumentar a pureza da polpa celulósica, a extração alcalina a frio pode ser usada para conferir propriedades especiais à polpa, tais como maciez e absorvência.

Para demonstrar o efeito da concentração de NaOH sobre a alfa celulose, Sherk, citado por Wayman (1963) estudou uma polpa sulfito clorada submetida à extração com NaOH numa faixa de 20 - 160 g/L sob temperaturas de 5 – 50 °C. Foi constatado também que a máxima efetividade da extração está situada entre 15 – 25 °C. Nesta faixa de temperatura, mesmo uma concentração de 60 g/L NaOH foi capaz de aumentar o teor de alfa-celulose da polpa. Teores de alfa-celulose de 99% ou mais foram obtidos apenas numa faixa estreita de temperatura (10 – 25 °C) e concentração de NaOH entre 117 - 142 g/L. Isto foi explicado pela diferença de solubilidade dos componentes não celulósicos em solução de NaOH. Os rendimentos de polpa de 94% foram obtidos com teor de alfa de 99% a 25 °C. Isto representa um ganho de 1% de alfa-celulose para cada 1,75% de perda de rendimento. Neste exemplo, para cada 1% de ganho em alfa, há 1,2 - 1,75% de perda pela extração alcalina a frio se comparado com 2,5 - 3,5% perdidos na extração alcalina a quente. Isto torna a extração alcalina a frio bem mais atrativa.

Porém, o maior obstáculo à adoção da técnica de extração alcalina a frio é o seu efeito na polpa extraída. A polpa se torna “inchada” pela alta concentração da solução de hidróxido de sódio, o que dificulta a sua lavagem. Essa polpa “inchada” é de difícil formação de folhas e drena muito lentamente, sendo necessário um processo de lavagem em várias etapas (Wayman, 1963).

2.5. Produção de polpa solúvel

Polpas para dissolução são polpas especiais produzidas principalmente, a partir da madeira. Essas polpas especiais são utilizadas para fabricação de derivados de celulose, mediante modificações químicas. O propósito da modificação da celulose é tornar o polímero celulósico solúvel em solventes, éter, clorofórmio, acetona etc. Esses derivados, denominados polpa solúvel, após serem solubilizados, permitem a formação de fibras, filmes, plásticos ou até mesmo de derivados solúveis em água. Entretanto, a maior parte é direcionada à formação de fibras celulósicas artificiais ou manufaturadas (*viscose rayon*, acetato) (COSTA, 1997).

A celulose solúvel destina-se à produção de diversos derivados, sendo muito relevante o seu grau de pureza. Impurezas tais como hemiceluloses, resinas, cinzas, sílica e lignina são indesejáveis no seu processamento.

Segundo Mezzomo (1996), a presença de hemiceluloses pode causar deterioração das propriedades da viscose, pois estas são xantogenadas duas três vezes mais rápido que a celulose, consumindo o dissulfeto de carbono e diminuindo a disponibilidade deste para a reação com a celulose.

Quando há presença de extrativos resinosos após a dissolução do xantato de celulose, pode ocorrer a obstrução de filtros do processo de produção. A maior presença destes extrativos aumenta a turbidez da viscose, e seu tempo de desaeração aumenta em até três vezes para um aumento de 0,1 a 0,4% no nível de extrativos resinosos. Além disso, seu excesso na polpa promove a formação de espumas hidrofóbicas que se depositam nas tubulações e tanques (SACON e MEZZOMO, 1995).

As cinzas, os sais e hidróxidos de elementos presentes nas cinzas, como ferro e cálcio, combinam-se com os grupos carboxílicos da celulose diminuindo a velocidade de filtração (SACON e MEZZOMO, 1995).

Segundo Sacon e Mezzomo (1995), a lignina residual diminui a reatividade da celulose, alterando o inchamento e as propriedades de solubilidade e retardando o envelhecimento da celulose. Sendo assim, quanto maior for o teor de lignina residual na polpa menor será a solubilidade do xantato e, conseqüentemente, menor a filtrabilidade da viscosa.

De acordo com Hinck *et al.* (1985), a polpa solúvel usada como matéria prima para na fabricação de viscosa *rayon*, papel, celofane e outros derivados deve possuir as seguintes características, apresentadas na Tabela 3:

Tabela 3. Propriedades da celulose solúvel para as mais diversas aplicações.

	Papel	Celofane	Nitrato	Plástico	<i>Rayon</i>	Filamento de pneus	Acetato	Acetato Plástico
Processo	Sulfito	Sulfito	Sulfito	Sulfito	Pré Hidrólise Kraft	Pré Hidrólise Kraft	Pré Hidrólise Kraft	Sulfito
Análises								
^a R ₁₀ , %	87,1	89,7	91,8	86,7	95,2	98,2	97,7	97,0
^b S ₁₀ -S ₁₈ , %	1,8	6,8	2,4	2,1	1,8	0,7	1,2	1,4
^b S ₁₈ , %	11,1	4,5	5,8	11,1	3,0	1,1	1,1	1,6
^c Xilanas, %	2,1	1,1	1,5	2,1	2,0	0,6	0,6	0,8
^c Mananas, %	6,7	1,5	2,3	6,7	1,1	0,7	0,8	1,0
Extrativos								
Solúveis em éter, %	0,10	0,16	0,13	0,11	0,01	0,01	0,04	0,03
Cinzas, %	0,16	0,19	0,15	0,16	0,09	0,08	0,05	0,01
Alvura, %ISO	95,7	94,4	91,6	95,7	91,9	85,9	94,4	95,1
Viscos. Intrínseca, dL/g	9,5	4,3	7,5	9,5	5,7	6,1	7,0	8,8

^aResíduos depois do tratamento com solução aquosa de NaOH a 10%.

^bS₁₀ = Solubilidade em solução aquosa de hidróxido de sódio 10%

^bS₁₈ = Solubilidade em solução aquosa de hidróxido de sódio 18%

^cXilose ou manose presente na polpa hidrolisada calculada como xilana e manana, determinada através do método cromatográfico.

Segundo COSTA (1997), as principais características químicas esperadas da polpa solúvel com o objetivo de produção de rayon (fio cortado), celofane, carboximetilcelulose e acetato de celulose são: alvura maior que 87% ISO, solubilidade em solução 5% de hidróxido de sódio menor que 4%, viscosidade intrínseca de 350 a 800 cm³/g, teores de cinzas e extrativos solúveis em diclorometano menor que 0,2%.

Na obtenção de um derivado de celulose, é de grande importância o grau de conversão ou a perfeita reação dos derivados, pois qualquer impureza que não reaja completamente no processo de conversão, torna-se usualmente insolúvel, podendo assim, bloquear os orifícios da fiandeira ou mesmo ocasionar defeitos no fio e, conseqüentemente, uma perda de resistência do mesmo (HINCK *et al.*, 1985).

Assim, por suas características especiais - alta pureza, baixo nível de contaminantes inorgânicos e adequadas alvura e viscosidade, a celulose produzida possui propriedades técnicas que permitem que ela seja convertida nos mais diversos produtos, dentre eles: insumos para vernizes, esmaltes, emulsificantes e espessantes, papel celofane, filamentos para pneus, filtros para cigarros, invólucro de salsicha, cápsulas de remédios, lentes de contato, filmes fotográficos, catchup, iogurtes, sorvetes, biscoitos, molhos, sopas e doces, produtos para maquiagem e cremes cosméticos, pasta de dentes, películas para monitores de cristal líquido (*liquid crystal display*), etc.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Foi utilizada uma amostra de polpa pré-hidrólise kraft industrial de eucalipto. As amostras foram transportadas até o Laboratório de Celulose e Papel da UFV, onde foram depuradas, centrifugadas e então desagregadas. Depois de homogeneizado, o material foi armazenado em sacos de polietileno para uniformização e conservação do teor de umidade. No início do trabalho, a polpa apresentava as características descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Caracterização da polpa pré-hidrólise kraft industrial de eucalipto

Parâmetro	Resultado
Número kappa	7,1
Viscosidade, cm ³ /g	822
Alvura, %ISO	44,1
Solubilidade em NaOH a 10% (S ₁₀), %*	3,9
Solubilidade em NaOH a 18% (S ₁₈),%**	3,4
Teor de xilanas, %	4,3

*S₁₀: Solubilidade em solução de NaOH a 10%

**S₁₈: Solubilidade em solução de NaOH a 18%

3.2. Métodos

O estudo de aperfeiçoamento do estágio CCE foi desenvolvido nas três etapas descritas nos itens 3.2.1 a 3.2.3. Na primeira etapa foi realizado o

estudo de referência (condições industriais), simulando as condições atualmente utilizadas no estágio CCE da fábrica fornecedora da amostra, que é realizado com licor branco. O licor branco consiste de uma mistura de NaOH e Na₂S. Na segunda etapa, o estágio CCE foi realizado sem a adição de sulfeto, i.e., utilizando hidróxido de sódio puro. Na terceira etapa, o estágio CCE foi realizado utilizando licor branco industrial em vez de hidróxido de sódio puro.

3.2.1. Etapa 1: Condições de referência para o estágio CCE utilizando Licor Branco Kraft

Foi realizado o estágio CCE da polpa pré-hidrólise kraft em duplicata, nas seguintes condições: álcali efetivo (AE) = 85 g/L como NaOH, sulfidez (S) = 23%, temperatura (polpa, água e licor) = 30 °C, consistência do estágio = 8%, tempo de reação = 15 minutos. Para monitorar a qualidade da polpa foram avaliados os seguintes parâmetros na polpa e no filtrado:

- Viscosidade
- Número Kappa
- Alvura
- Teor de xilanas
- Solubilidade em solução de NaOH a 10 e 18% (S₁₀ e S₁₈)
- Rendimento
- Álcali e sulfidez residual
- DQO do filtrado (com exceção dos itens 3.2.1 e 3.2.3)

3.2.2. Etapa 2: Influência da carga alcalina e da temperatura no estágio CCE utilizando NaOH puro

Nesta etapa foram realizados oito experimentos, em duplicata, utilizando-se quatro temperaturas (20, 30, 35 e 40 °C) e duas concentrações de NaOH (74 e 91 g/L), mantendo-se constante a consistência = 8% e tempo de reação = 15 minutos, totalizando dezesseis experimentos. Para monitorar a qualidade da polpa foram avaliados os mesmos parâmetros descritos na Etapa 1, exceto pela sulfidez residual.

3.2.3. Etapa 3: Influência da carga alcalina e da temperatura no desempenho do estágio CCE utilizando Licor Branco Kraft

Foram realizados dezesseis experimentos, em duplicata, utilizando-se quatro temperaturas (20, 30, 35 e 40 °C) e quatro concentrações de álcali efetivo (75, 85, 95 e 105 g/L), mantendo-se constante a sulfidez = 23%, consistência do estágio = 8%, e tempo de reação = 15 minutos, totalizando trinta e dois experimentos. Foram avaliados os mesmos parâmetros descritos anteriormente na Etapa 1, exceto pela DQO, álcali residual e sulfidez residual.

3.3. Procedimentos analíticos

3.3.1. Procedimentos do estágio de extração alcalina à Frio (CCE)

3.3.1.1. Preparo do licor

Foram preparados dois tipos de solução: uma solução de hidróxido de sódio puro e um licor branco Kraft. Para a extração usando NaOH puro, como descrito na etapa 2, foi usada uma solução estoque de hidróxido de sódio a 130 g/L, que foi diluída para 74 e 91 g/L durante a realização do experimento.

O licor branco Kraft utilizado nas etapas 3.2.1 e 3.2.3 foi preparado a partir da mistura de uma solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Dessas duas soluções foram retirados os volumes necessários de cada uma para se produzir licores com os valores de álcali efetivo e sulfidez desejados. Os cálculos das massas e os ajustes das temperaturas da polpa, das soluções alcalinas (licores) e da água utilizadas no experimento são sucintamente descritos no Anexo A.

3.3.1.2. Preparo da polpa

A polpa foi ambientada em sala climatizada por 24 horas, sob agitação constante, até perfeita homogeneização. Em seguida, analisou-se o teor absolutamente seco da amostra.

3.3.1.3. Tratamentos

Para cada teste (etapas de 3.2.1 a 3.2.3) foram utilizados 60 gramas a.s. (absolutamente seca) de polpa. Nos estágios referência e NaOH puro (etapas 3.2.1 e 3.2.2), a polpa, o licor e água foram aclimatados para a temperatura do estágio, antes de serem misturados, e após a mistura também. Para a etapa 3.2.3, os procedimentos de ajuste das temperaturas da polpa, licor e água antes da mistura são descritas no Anexo A. Em um saco plástico de polietileno, foram adicionadas à polpa, o volume requerido de solução alcalina e água. Em seguida, o conjunto foi homogeneizado e mantido em um banho a vapor com a temperatura desejada. A água foi adicionada para completar o volume total requerido para a consistência de 8%. A polpa foi mantida no banho por um intervalo de tempo de 15 minutos. Após esse tempo, retirou-se a polpa, coletou-se o filtrado e então a polpa foi lavada imediatamente com água deionizada em excesso. A água de lavagem foi então descartada, o filtrado (licor) e a polpa foram armazenado para ser utilizado em análise posteriores.

3.3.2. Procedimentos analíticos empregados na caracterização da polpa e do filtrado

Após o estágio CCE, as análises da polpa e do filtrado foram efetuadas seguindo os procedimentos analíticos da TAPPI, Standard Methods e SCAN, conforme descrito na Tabela 5. Todas as análises foram efetuadas em duplicata.

Tabela 5. Procedimentos analíticos empregados nas análises da polpa e no filtrado.

Parâmetro	Procedimentos
Número kappa	TAPPI T 236 cm-85
Alvura	TAPPI T 525 om-08
Viscosidade	SCAN cm-15:99
S ₁₀ e S ₁₈	TAPPI T 235 cm-85
DQO filtrado	Standard Methods 5220 D
Xilanas	HPLC – Wallis <i>et al.</i> 1996 depois da hidrólise ácida de acordo com TAPPI T 249
Rendimento	Diretamente medido no equipamento de TOC (detecção por infravermelho) - Standard Methods - Water and Wastewater, 1995
Álcali efetivo residual	SCAN 2:88
Sulfidez residual	SCAN 2:88

3.4. Análises estatísticas

As análises estatísticas dos estágios de extração alcalina a frio com NaOH puro foram feitas com o auxílio do software Curve Expert 1.4 para obtenção dos modelos. As equações ajustadas foram comparadas pelo teste F, utilizando-se o teste de identidade de modelos e adotando-se um nível de significância de até 5% de probabilidade, conforme metodologia apresentada por Regazzi (1993) para modelos lineares e Regazzi e Silva (2004) para modelos não lineares.

Foram comparadas as duas equações, a fim de verificar igualdade entre elas. Em caso afirmativo, as equações foram reduzidas a uma equação única. Caso fosse confirmada diferença significativa entre as equações, as equações foram representadas no gráfico (nesse caso as equações diferentes estatisticamente não foram reduzidas). As hipóteses testadas foram:

H₀: todas as equações são iguais e podem ser representadas por uma equação reduzida comum; e

H_a: as equações são estatisticamente diferentes e não podem ser reduzidas a uma equação comum.

Para análise dos resultados obtidos do estágio de extração alcalina a frio da Etapa 3 (com licor branco kraft), foram utilizados o software Saeg Demo (UFV) e SigmaPlot 10.0 para obtenção dos modelos e construção das

superfícies de resposta. Foi escolhido o modelo que melhor se ajustou aos dados, como base nos seguintes critérios:

- Regressão significativa pelo teste F;
- Significância dos coeficientes de regressão;
- Coeficiente de determinação;
- Análise de resíduos e;
- Lógica química e física dos problemas abordados neste estudo.

Nos casos em que nenhum modelo se ajustou aos dados, tem-se que $\hat{Y} = \bar{Y}$, isto é, a resposta estimada é a média dos dados.

Para comparação dos resultados entre CCE com NaOH puro e licor branco kraft, e comparação da amostra referência (Etapa 1) com o resultado do tratamento CCE efetuados com licor branco kraft equivalente, (Etapa 3), foi aplicado o teste de Tukey a 5% de probabilidade para verificar quais resultados eram iguais à amostra de referência e se havia diferença entre os resultados do CCE com licor branco kraft e NaOH puro.

4. RESULTADOS

4.1. Estágio CCE de referência (com Licor Branco Kraft)

Os resultados do estágio CCE efetuado nas condições típicas utilizadas na unidade industrial, com licor branco kraft, estão apresentados na Tabela 6. Verifica-se nesse tratamento uma redução de 2,5 unidades de número kappa (~35%), apenas 2,3% da viscosidade intrínseca, 41,9% do teor de xilanas, 53,2% do teor de S₁₀, 57,9% do teor de S₁₈ e 3,1% de rendimento, enquanto que a alvura da polpa aumentou 5,7%. O aumento da alvura é explicado pela remoção parcial de lignina no estágio CCE, o que é comprovado pela redução do número kappa. Houve um consumo de 5,7 g/L de álcali efetivo como NaOH e uma redução da sulfidez do licor em 3% durante o tratamento CCE. Esses valores indicam o *make-up* de soda e sulfeto requeridos para operacionalizar o estágio de extração alcalina a frio.

A perda de rendimento de 3,1%, no tratamento CCE foi superior ao esperado do ponto de vista teórico, pois foram removidas 2,5 unidades de kappa (de 7,1 para 4,6) que equivalem a 0,4% de rendimento, mais 1,8% de xilanas que equivalem a 1,8% de rendimento. Portanto, a perda teórica de rendimento deveria ser de 2,2%. Porém ela foi de 3,1%, isto é, 0,9% maior que o número efetivamente observado. Vale ressaltar que outros materiais também podem ter sido removidos da polpa, como celulose degradada, ácidos hexenurônicos e outros carboidratos de pequeno peso molecular.

Tabela 6. Resultados do estágio CCE efetuado nas condições de referência (a 30°C, 15 min, 85 g/L NaOH e sulfidez de 23%).

Resultados	Tratamento	
	Nenhum	Referência (85 g/L AE)
Número Kappa	7,1	4,6
Viscosidade, dm ³ /kg	822	803
Alvura, %ISO	41,1	46,6
Sulfidez residual, %	-	20,0
Álcali residual, g/L de NaOH	-	79,3
Teor de xilanas remanescentes, %	4,3	2,5
S ₁₀ , %*	3,9	1,8
S ₁₈ , %**	3,4	1,4
Rendimento, %	-	96,9

* S₁₀: Solubilidade em solução de NaOH a 10%

** S₁₈: Solubilidade em solução NaOH a 18%

4.2. Efeito da temperatura e da carga alcalina no desempenho do estágio CCE efetuado com NaOH puro

Os estágios CCE foram realizados nas temperaturas 20, 30, 35 e 40°C e nas concentrações de NaOH de 74 e 91 g/L. Os resultados desse estudo estão apresentados nas Figuras 3 a 8 e nas Tabelas 7 a 12. Os resultados experimentais obtidos, em duplicata, estão apresentados na Tabela 2B do Anexo B.

Número kappa

Conforme descrito na metodologia, foi aplicado o teste de identidade de modelos para verificar a igualdade ou não das equações geradas. No caso de igualdade, as curvas de regressão foram reduzidas a uma única equação. Caso contrário, as curvas foram mantidas separadas.

Era esperado que o aumento da concentração de álcali sobre o número kappa fosse significativo, já que a lignina é solúvel em álcali. Porém, isso não foi observado, possivelmente pela pequena diferença de concentração entre as duas cargas de NaOH aplicadas a níveis tão baixos de lignina, presentes na polpa. Estima-se que cada unidade de número kappa represente 0,147% de lignina (Foster, 1989).

Assim, para os resultados do número kappa, observa-se que não houve diferença entre as quatro temperaturas diferentes utilizadas neste trabalho, provavelmente por se tratar de uma pequena faixa de variação de temperatura, para valores de número kappa já bastante baixos. Sendo assim, a Figura 3 foi representada por uma única curva comum. As equações de regressão para avaliar o efeito da temperatura sobre o número kappa das amostras de polpa são apresentadas na Tabela 7.

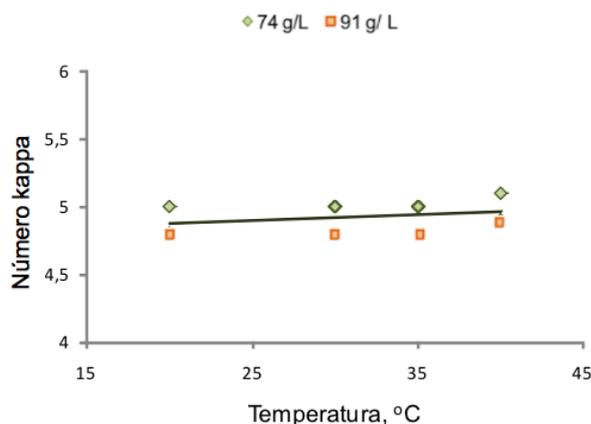


Figura 3. Efeito da temperatura no número kappa da polpa após o estágio CCE realizado com NaOH puro.

Com base no teste F, a hipótese de igualdade para as duas equações não foi rejeitada, podendo-se concluir que as duas equações não diferem entre si significativamente ($P > 0,05$). Assim, uma equação comum foi usada como estimativa das duas equações envolvidas.

Tabela 7. Equações de regressão ajustadas para o número kappa em função da temperatura para as duas cargas de NaOH utilizadas no tratamento.

Amostra	Equações ajustadas	R ²
Carga 74 g/L	$y = 0,0057x + 4,8214$	0,4667
Carga 91 g/L	$y = 0,0031x + 4,7143$	0,4687
Comum	$y = 0,0045x + 4,800$	0,3737

Alvura das polpas

Pode ser observado que a carga de NaOH afeta significativamente a alvura das polpas, e que as maiores cargas de NaOH reduziram a alvura das polpas. Este fato pode ser explicado pelo fato do tratamento com NaOH levar

impurezas (substâncias cromóforas) à superfície das fibras (SIXTA, 2006), diminuindo a alvura da polpa.

A Figura 4 apresenta as curvas de regressão para a alvura das polpas, em função da temperatura nas duas cargas de NaOH em que os estágios CCE foram realizados. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das duas equações foi rejeitada, podendo-se concluir que a temperatura dos estágios tem efeito significativo sobre a alvura das polpas. Observa-se pela Figura 4 que o efeito da temperatura foi mais pronunciado nas polpas tratadas com 91 g/L de NaOH e que as polpas submetidas a estágios em maiores temperaturas apresentam maiores valores de alvura, como pode ser confirmado pelo coeficiente angular da reta. Este fato já era esperado, uma vez que maiores temperaturas favorecem a maior remoção de grupos cromóforos do material celulósico.

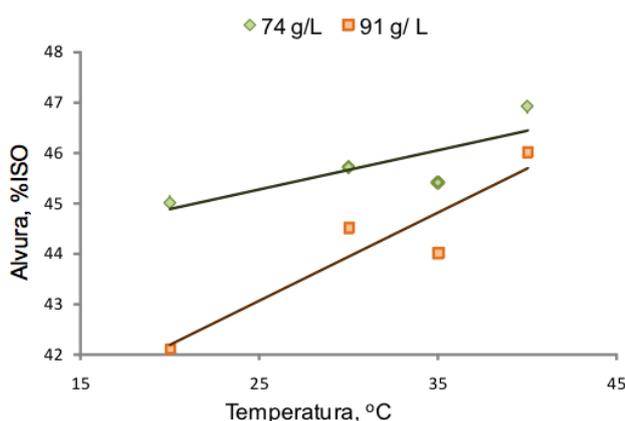


Figura 4. Efeito da temperatura na alvura (%ISO) da polpa após o estágio CCE realizado com NaOH puro.

A Tabela 8 apresenta as curvas de regressão ajustadas para o efeito da temperatura sobre a alvura das polpas submetidas ao tratamento CCE com NaOH puro. Com base no teste F, a hipótese de igualdade para as duas equações foi rejeitada, podendo-se concluir que as duas equações diferem entre si significativamente ($P > 0,05$). Assim, as curvas foram apresentadas individualmente.

Tabela 8. Equações de regressão ajustadas para a alvura (%ISO) em função da temperatura para as duas cargas de NaOH utilizadas no tratamento.

Amostra	Equações ajustadas	R²
Carga 74 g/L	$y = 0,0789x + 43,286$	0,6768
Carga 91 g/L	$y = 0,1729x + 38,736$	0,8608

Demanda química de oxigênio (DQO) dos filtrados

A demanda química de oxigênio (DQO) expressa a quantidade de materiais oxidáveis presente na amostra. O método é usado para determinar a demanda química de oxigênio da água ou de efluentes líquidos industriais. A DQO é expressa em mg de O₂ consumido por litro de amostra, sob as condições padronizadas do teste.

A Figura 5 apresenta as curvas de regressão ajustadas para o efeito da temperatura e das duas cargas de NaOH utilizadas no estágio CCE sobre a DQO dos filtrados extraídos das polpas submetidas ao tratamento CCE com NaOH puro. Observa-se que a temperatura foi significativa no decaimento da DQO dos filtrados, e que houve um efeito mais acentuado para polpas tratadas com a menor carga de NaOH (74 g/L). Pode ser verificado também que o filtrado obtido a partir de polpas submetidas aos tratamentos CCE em temperaturas mais altas apresentaram menores valores de DQO. Este fato indica que menores quantidades de material solúvel em NaOH foram extraídos da polpa. Este fato será comprovado pelos resultados das análises de solubilidades em NaOH a 10 e 18%.

Pode ser constatado que as cargas de NaOH utilizadas tem significativa influência na DQO dos filtrados, sendo que os maiores valores de DQO foram encontrados nos licores obtidos de polpas tratadas com a maior carga de NaOH (91 g/L). Isto indica que houve uma maior remoção de materiais da polpa pelo estágio CCE em maiores concentrações de solução alcalina 91 g/L).

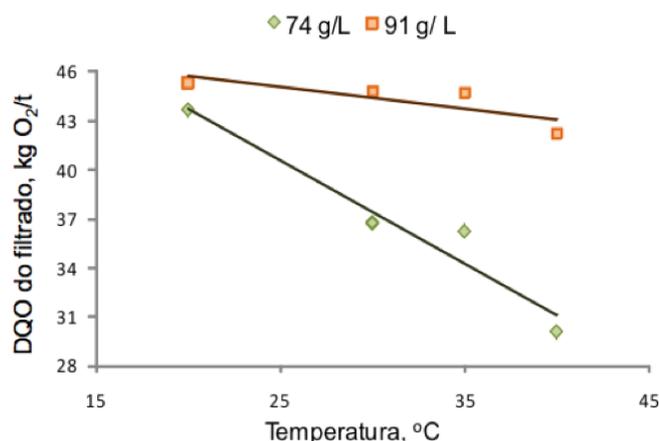


Figura 5. Efeito da temperatura na DQO dos filtrados (kg O₂/t) da polpa após o estágio CCE realizado com NaOH puro.

A Tabela 9 apresenta as curvas de regressão ajustadas para o efeito da temperatura sobre a DQO dos filtrados das polpas submetidas ao tratamento CCE com NaOH puro. Com base no teste F, a hipótese de igualdade para as duas equações foi rejeitada, podendo-se concluir que as duas equações diferem entre si significativamente ($P > 0,05$). Assim, as curvas foram apresentadas individualmente.

Tabela 9. Equações de regressão ajustadas para a DQO do filtrado (kg O₂/t) em função da temperatura para as duas cargas de NaOH utilizadas no tratamento.

Amostra	Equações ajustadas	R ²
Carga 74 g/L	$y = - 0,6286x + 56,298$	0,9421
Carga 91 g/L	$y = - 0,1300x + 48,300$	0,6504

Solubilidade em NaOH a 10%

A técnica de medição de solubilidade em NaOH a 10%, após o tratamento CCE, quantifica os carboidratos de baixo peso molecular, como hemiceluloses e celulose degradada. A técnica consiste em tratar amostras de polpa com solução de NaOH, a fim de solubilizar carboidratos de baixo peso molecular, e por oxidação com dicromato de potássio em meio fortemente ácido, o material solubilizado é então quantificados.

A Figura 6 apresenta as curvas de regressão ajustadas para o efeito da temperatura nas duas cargas de NaOH utilizadas no tratamento CCE sobre a

solubilidade da polpa em solução de NaOH a 10%. Com base no teste F, podemos concluir que as temperaturas utilizadas durante a realização do tratamento CCE influenciaram significativamente o valor de S_{10} . Maiores valores de solubilidade em temperaturas mais altas indicam a maior presença de materiais solúveis na polpa, fato que não é interessante, pois deseja-se obter polpas com os menores conteúdos de hemiceluloses e celulose degradada para a futura utilização da polpa solúvel.

Observa-se também que as amostras tratadas com maior carga de NaOH resultaram em polpas com menores quantidades de material solúvel, pois as hemiceluloses são facilmente removíveis em meio alcalino (BROWNING, 1967).

Os resultados encontrados para a solubilidade em NaOH a 10% estão de acordo com os resultados obtidos para a DQO (Figura 5). Essas informações comprovam que, entre os valores de temperatura estudados, a maior remoção de materiais da polpa acontece nas mais baixas temperaturas, e na maior concentração da solução de NaOH, que é onde encontra-se os maiores valores de DQO (materiais oxidáveis que foram extraídos da polpa e quantificados no licor).

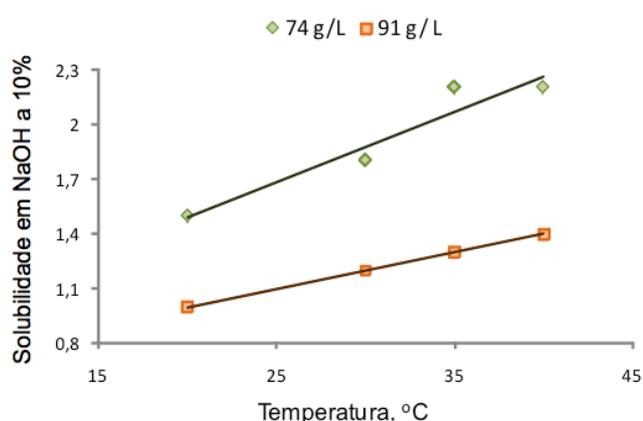


Figura 6. Efeito da temperatura na solubilidade em NaOH a 10% (%) da polpa após o estágio CCE realizado com NaOH puro.

A Tabela 10 apresenta as curvas de regressão ajustadas para o efeito da temperatura sobre a solubilidade da polpa em NaOH 10%. Com base no teste F, a hipótese de igualdade para as duas equações foi rejeitada, podendo-se concluir que as duas equações diferem entre si significativamente ($P > 0,05$). Assim, as curvas foram apresentadas individualmente.

Tabela 10. Equações de regressão ajustadas para a solubilidade em NaOH a 10% (%) em função da temperatura para as duas cargas de NaOH utilizadas no tratamento.

Amostra	Equações ajustadas	R ²
Carga 74 g/L	$y = 0,0383x + 0,7286$	0,9227
Carga 91 g/L	$y = 0,0200x + 0,6000$	0,9980

Solubilidade em NaOH a 18%

A técnica de solubilidade em solução de NaOH a 18% (S₁₈) quantifica principalmente as hemiceluloses presentes em uma amostra de polpa. Pode-se observar que houve diferença significativa entre as cargas de NaOH utilizadas. Como foi comprovado pelos resultados de S₁₀ e de DQO, a maior carga de NaOH (91 g/L) utilizada no tratamento CCE resultou em polpas com menores teores de hemiceluloses, fato que é muito interessante para a produção de polpa solúvel, onde deseja-se o mínimo de hemiceluloses.

A Figura 7 apresenta as curvas de regressão ajustadas para o efeito da temperatura do estágio CCE sobre a solubilidade da polpa em NaOH a 18%. Observa-se que a temperatura tem influência direta sobre o estágio CCE. Similarmente ao gráfico da solubilidade S₁₀, menores temperaturas resultaram em polpas com menores quantidades de materiais solúveis em NaOH, indicando mais uma vez que o tratamento CCE realizado nas mais baixas temperaturas, para uma faixa de 20 – 40°C, é mais eficiente na remoção de hemiceluloses da polpa.

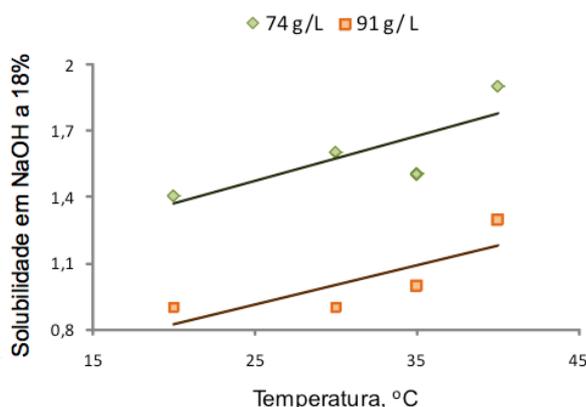


Figura 7. Efeito da temperatura na solubilidade em NaOH a 18% (%) da polpa após o estágio CCE realizado com NaOH puro.

A Tabela 11 apresenta as curvas de regressão ajustadas para o efeito da temperatura sobre a solubilidade da polpa em NaOH 18%. Com base no teste F, a hipótese de igualdade para as duas equações foi rejeitada, podendo-se concluir que as duas equações diferem entre si significativamente ($P > 0,05$). Assim, as curvas foram apresentadas individualmente.

Tabela 11. Equações de regressão ajustadas para a solubilidade em NaOH a 18% (%) em função da temperatura para as duas cargas de NaOH utilizadas no tratamento.

Amostra	Equações ajustadas	R²
Carga 74 g/L	$y = 0,0206x + 0,9571$	0,6612
Carga 91 g/L	$y = 0,0177x + 0,4714$	0,6385

Rendimento do tratamento CCE

As curvas de regressão ajustadas para avaliar o efeito da temperatura das duas cargas de NaOH aplicadas no estágio CCE sobre o rendimento do processo são mostradas na Figura 8. Observa-se que mesmo para valores muito próximos de rendimento, a temperatura mostrou ter sido significativa no rendimento do processo. O rendimento foi maior para os tratamentos realizados em temperaturas mais altas, o que está de acordo com os resultados encontrados para as solubilidades em NaOH e também para a DQO dos filtrados. Esse mais alto valor de rendimento para temperaturas mais altas nos informa que a polpa foi mais preservada quanto à presença de hemiceluloses e celulose degradada, ou seja, essas temperaturas foram menos eficientes para a obtenção de polpas para dissolução.

Em relação à carga de NaOH pode se verificar que houve pouca influência da carga de NaOH sobre o rendimento do processo. Este fato pode ser explicado pelo fato de que, durante os estágios de extração alcalina a frio, pequenas porcentagens de materiais foram removidos entre um valor de carga e outro, causando pouca variação no rendimento, em relação às cargas de NaOH utilizadas. Existe também a possibilidade de que em alta concentração de NaOH tenha ocorrido alguma oxidação do material dissolvido, o que decresce os resultados da DQO do filtrado sem ter, em contrapartida, perda de

rendimento. Em outras palavras, a DQO do filtrado não é uma boa medida de perda de rendimento, especialmente em materiais sujeitos à oxidação.

Podemos notar que as perdas de rendimento variaram de 2,1 a 2,3% entre as amostras obtidas pelo tratamento CCE com NaOH puro. Esses valores foram próximos do esperado do ponto de vista teórico, pois foram removidas 1,9 a 2,5 unidades de kappa (de 7,1 para 4,6 a 5,2) que equivalem a 0,3 a 0,4% de perda de rendimento, além de 1,7 a 2,9% de hemiceluloses e carboidratos degradados removidos, que equivalem a 1,7 a 2,9% de perda de rendimento. Portanto, a perda teórica de rendimento foi de 2 a 3,3%, que é muito próximo da faixa de valores encontrada. Vale ressaltar que as medidas de rendimento foram efetuadas com base na análise do carbono orgânico total (COT) presente no licor residual do estágio CCE, e não por gravimetria.

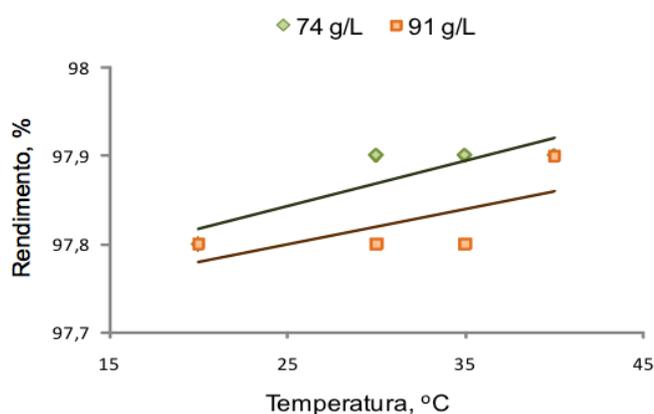


Figura 8. Efeito da temperatura no rendimento (%) da polpa após o estágio CCE realizado com NaOH puro.

Na Tabela 12 são apresentadas as curvas de regressão ajustadas para o efeito da temperatura sobre o rendimento do tratamento CCE. Com base no teste F, a hipótese de igualdade para as duas equações foi rejeitada, podendo-se concluir que as duas equações diferem entre si significativamente ($P > 0,05$). Assim, as curvas foram apresentadas individualmente.

Tabela 12. Equações de regressão ajustadas para o rendimento (%) em função da temperatura para as duas cargas de NaOH utilizadas no tratamento.

Amostra	Equações ajustadas	R ²
Carga 74 g/L	$y = 0,0510x + 97,714$	0,7714
Carga 91 g/L	$y = 0,0400x + 97,700$	0,4667

4.3. Efeito da temperatura e da carga de álcali efetivo no desempenho do estágio CCE efetuado com Licor Branco Kraft

Nesta etapa foram avaliadas as temperaturas de 20, 30, 35 e 40°C e as concentrações de álcali efetivo (AE) de 75, 85, 95 e 105 g/L, expressos como NaOH, mantendo-se a sulfidez constante e igual a 23%. As equações de regressão que descrevem os modelos obtidos são apresentadas na Tabela 13. Os resultados deste estudo estão apresentados nas Figuras 9 a 14.

Os gráficos são apresentados em função das variáveis dependentes (kappa, viscosidade, alvura, teor de xilanas, solubilidade em NaOH a 10 e 18% e rendimento) e independentes (carga de álcali e temperatura), mostrando as equações ajustadas com os respectivos coeficientes de correlação R².

Tabela 13. Equações de regressão das propriedades da polpa submetidas ao estágio CCE com licor branco kraft em função da temperatura e da carga de NaOH aplicada.

Variável dependente	Equação	R ²
Número kappa	$\hat{Y} = \bar{Y} = 4,8$	-
Viscosidade (dm ³ /kg)	$\hat{Y} = 301 + 34,02^{**}T - 0,48^{**}T^2 - 1,24^{**}C$	0,8301
Alvura (%ISO)	$\hat{Y} = 10,7 + 1,20^{**}T - 0,020^{**}T^2 + 0,51^{\circ}C - 0,0031^{\circ}C^2$	0,5500
Teor de xilanas (%)	$\hat{Y} = 4,3 + 0,0189^{**}T - 0,0276^{**}C$	0,7718
S ₁₀ (%)	$\hat{Y} = 4,4 + 0,0308^{**}T - 0,0386^{**}C$	0,8689
S ₁₈ (%)	$\hat{Y} = 3,4 + 0,0206^{**}T - 0,0291^{**}C$	0,9102
Rendimento (%)	$\hat{Y} = 97,6 + 0,0048^{**}T - 0,0104^{**}C$	0,8133

** Significativo a 1% de probabilidade

* Significativo a 5% de probabilidade

° Significativo a 10% de probabilidade

Número Kappa

Os resultados da análise de regressão mostraram que as variáveis independentes carga de álcali e temperatura não tiveram influência no número kappa das polpas submetidas ao tratamento CCE com licor branco kraft. Quando não é observado influência das variáveis independentes, o valor

estimado da variável dependente, neste caso o número kappa (\hat{Y}), é representado pela média das determinações. Neste caso, o valor médio encontrado para o número kappa foi de 4,8.

Uma possível explicação para que o número kappa não tenha sido influenciado pela carga de álcali e nem pela temperatura, é devido às baixas porcentagens de lignina residual presentes na polpa, que é uma lignina mais difícil de ser retirada, necessitando de estágios específicos de branqueamento para removê-las.

Viscosidade

Através da Figura 9 é possível verificar as regiões ótimas para se obter maior viscosidade dentro do espaço experimental utilizado. Além disso, o modelo matemático utilizado é capaz de prever regiões onde seria possível obter resultados satisfatórios, em relação à viscosidade das polpas obtidas através do tratamento CCE com licor branco kraft.

A equação que descreve a superfície de resposta é mostrada na Figura 9, onde \hat{Y} é a resposta para o valor da viscosidade em função da carga de álcali e temperatura. Pode-se observar através dos coeficientes da equação, que os maiores valores de viscosidade são obtidos para menores cargas de álcali e para maiores temperaturas, até certo valor crítico, chamado de ponto de máximo, que pode ser calculado derivando-se a equação em função da temperatura. O valor de temperatura obtido para o ponto de máximo da equação é de 35,4 °C. Ou seja, se há necessidade de se obter polpas com maiores valores de viscosidade, a temperatura de 35 °C é a mais indicada. Observa-se também que o efeito da temperatura sobre a viscosidade é muito mais pronunciado do que a carga de álcali empregada.

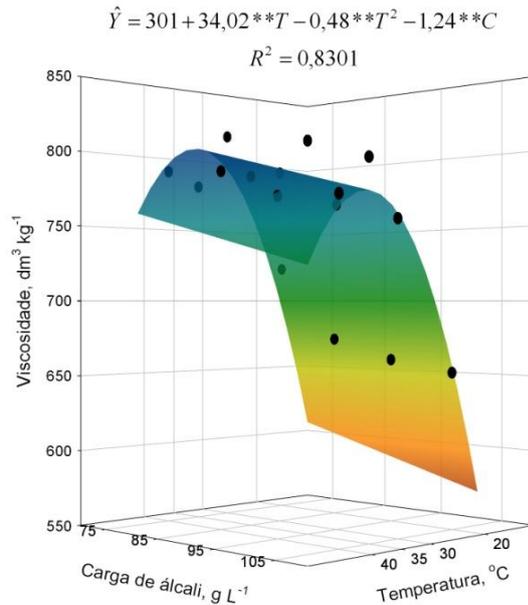


Figura 9. Projeção da superfície de resposta relativa à variável dependente viscosidade das polpas submetidas ao tratamento CCE com licor branco kraft.

O resultado da viscosidade pode ser influenciado por dois fatores. O primeiro deles, é que a viscosidade depende do grau de polimerização das cadeias de carboidratos presentes nas amostras; assim, polpas submetidas a condições severas, como é o caso do estágio CCE devido às altas cargas de álcali, podem ter seus polímeros de celulose degradados e hemiceluloses. O segundo deles, é que a viscosidade depende também da presença de carboidratos de baixo peso molecular, como as xilanas, que reduzem o grau de polimerização do material. Assim, a tendência aqui observada para a viscosidade foi influenciada por esses dois fatores.

No entanto, a viscosidade das polpas utilizadas na fabricação de polpas para dissolução é variável, como foi comentado no item 2.5, e depende também do produto a ser obtido a partir da derivatização da celulose.

Alvura

Pode-se verificar pela Figura 10 as regiões ótimas para se obter maiores alvuras dentro do espaço experimental utilizado. Além disso, o modelo matemático utilizado é capaz de prever regiões onde seria possível obter resultados satisfatórios, em relação à alvura das polpas obtidas através do tratamento CCE com licor branco kraft.

A equação que descreve a superfície de resposta é mostrada na Figura 12, onde \hat{Y} é a resposta para o valor da alvura em função da temperatura e da carga de álcali. Pode-se observar através dos coeficientes da equação, que existem pontos de máximo tanto para a carga de álcali como para a temperatura, e que maiores valores de alvura são obtidos com maiores cargas de álcali e maiores temperaturas, até certo valor crítico de ambos. Derivando-se a equação em função da temperatura e em função da carga de NaOH, encontra-se, respectivamente, 30 °C e 82,3 g/L de álcali efetivo. De acordo com a equação gerada pelo modelo, esses valores (temperatura e carga) são considerados ótimos, dentro da faixa de temperatura e carga estudada, para se obter o máximo de alvura.

É importante ressaltar que durante os processos industriais de produção de celulose solúvel, as polpas obtidas após o estágio CCE ainda serão branqueadas e suas alvuras atingirão o valor especificado para a produção dos derivados da celulose, de acordo com as especificações e exigências de cada produto. Sendo assim, os valores ótimos de temperatura e carga de álcali para a alvura não devem ser considerados fatores determinantes na escolha das condições para que o tratamento CCE seja realizado.

$$\hat{Y} = 10,7 + 1,20 **T - 0,020 **T^2 + 0,51^{\circ}C - 0,0031^{\circ}C^2$$

$$R^2 = 0,5500$$

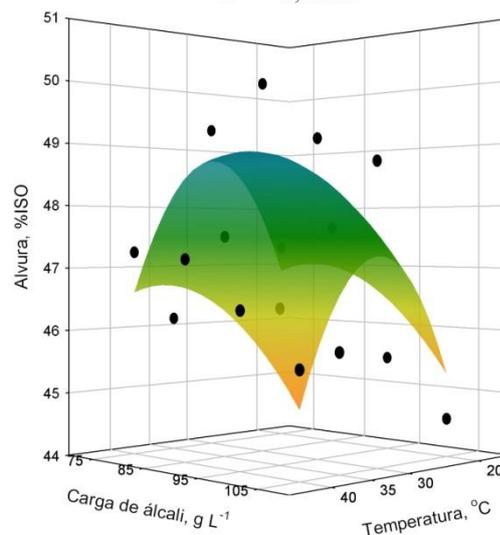


Figura 10. Projeção da superfície de resposta relativa à variável dependente alvura das polpas submetidas ao tratamento CCE com licor branco kraft.

Teor de xilanas presente na polpa

Pela Figura 11 é possível verificar as regiões ótimas para se obter menores porcentagens de xilanas na polpa, dentro do espaço experimental utilizado. Além disso, o modelo matemático utilizado é capaz de prever regiões onde seria possível obter resultados satisfatórios, em relação ao teor de xilanas presente nas polpas obtidas através do tratamento CCE com licor branco kraft.

A equação que descreve a superfície de resposta é mostrada na Figura 11, onde \hat{Y} é a resposta para o valor do teor de xilanas remanescente na polpa em função da temperatura e da carga de álcali. Pode-se observar pelos valores dos coeficientes e pela figura que a carga de álcali empregada no estágio CCE tem efeito mais pronunciado sobre a redução do teor de xilanas da polpa, do que a temperatura. Verifica-se também que baixas temperaturas durante a extração, dentro da faixa estudada, influenciam positivamente na diminuição das xilanas na polpa, fato este que já era esperado, de acordo com estudos apresentados por Wayman (1963). Como foi discutido na revisão de literatura deste trabalho, o baixo teor de xilanas é sem dúvida a condição mais desejada nesse tipo de polpa.

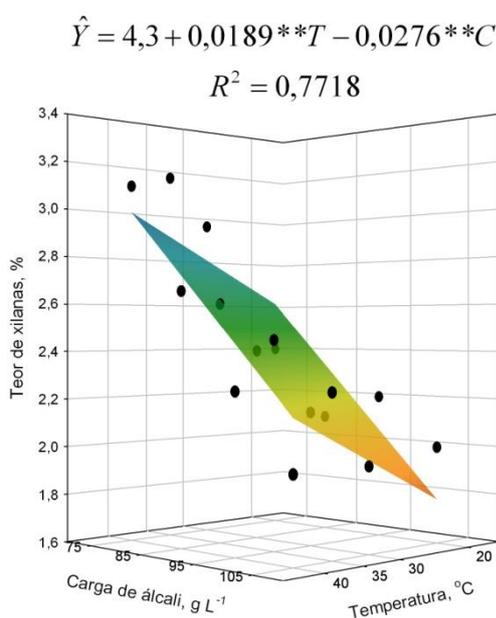


Figura 11. Projeção da superfície de resposta relativa à variável dependente teor de xilanas das polpas submetidas ao tratamento CCE com licor branco kraft.

Solubilidade em NaOH a 10%

Pela Figura 12 é possível verificar as regiões ótimas onde se obtém polpas com baixas solubilidades em hidróxido de sódio, dentro do espaço experimental utilizado. O modelo matemático utilizado é capaz de prever regiões onde seria possível obter resultados satisfatórios, em relação à solubilidade das polpas em NaOH obtidas através do tratamento CCE com licor branco kraft.

A equação que descreve a superfície de resposta é mostrada na Figura 12, onde \hat{Y} é a resposta para o valor da solubilidade em NaOH a 10% em função da temperatura e da carga de álcali.

Segundo Ohlsson (1952), os carboidratos de baixo peso molecular podem ser extraídos da polpa com solução de hidróxido de sódio. A solubilidade da polpa em álcali a 10% nos fornece informações sobre a degradação da celulose e sobre a perda ou retenção de hemiceluloses durante os processos de polpação e/ou branqueamento da polpa. O valor da solubilidade da polpa em solução de hidróxido de sódio a 10% fornece o teor de hemiceluloses e de celulose degradada presentes em uma amostra de polpa.

Pode-se observar pelos valores dos coeficientes e pela figura que a carga de álcali empregada no estágio CCE tem efeito ligeiramente mais pronunciado sobre a redução da solubilidade em NaOH a 10% da polpa, do que a temperatura. Verifica-se também que baixas temperaturas, dentro da faixa estudada, influenciam positivamente na diminuição das hemiceluloses na polpa. Isso nos indica que os tratamentos CCE realizados em menores temperaturas e em maiores cargas de NaOH fornece uma polpa com menores teores de carboidratos de baixo peso molecular, como as xilanas e os carboidratos degradados.

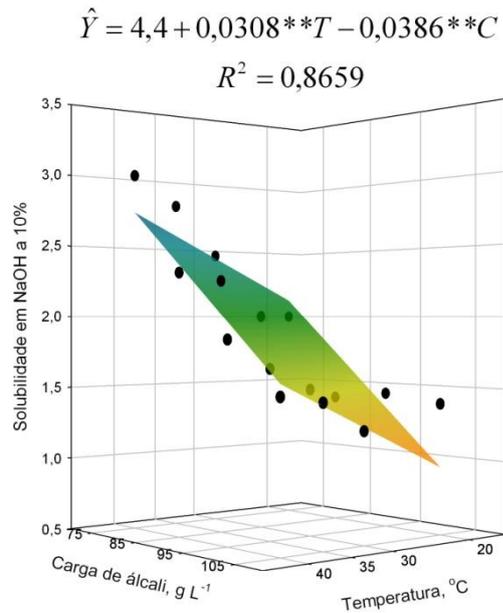


Figura 12. Projeção da superfície de resposta relativa à variável dependente solubilidade em NaOH a 10% das polpas submetidas ao tratamento CCE com licor branco kraft.

Solubilidade em NaOH a 18%

Pela Figura 13 é possível verificar as regiões ótimas onde se obtém polpas com baixas solubilidades em hidróxido de sódio, dentro do espaço experimental utilizado. Como dito anteriormente, através do modelo matemático utilizado é capaz de prever regiões onde seria possível obter resultados satisfatórios, em relação à solubilidade das polpas em NaOH obtidas através do tratamento CCE com licor branco kraft.

A equação que descreve a superfície de resposta é mostrada na Figura 13, onde \hat{Y} é a resposta para o valor da solubilidade em NaOH a 18% em função da temperatura e da carga de álcali.

É observado para a solubilidade da polpa em NaOH 18% o mesmo comportamento da solubilidade a 10% e da análise de xilanas. Pela equação pode-se dizer que a carga de álcali empregada é ligeiramente mais significativa na redução da solubilidade da polpa em NaOH a 18% do que a temperatura. Podemos afirmar também que maiores cargas de álcali e menores temperaturas, dentro da faixa estudada, fornecem uma menor resposta na solubilidade a 18%.

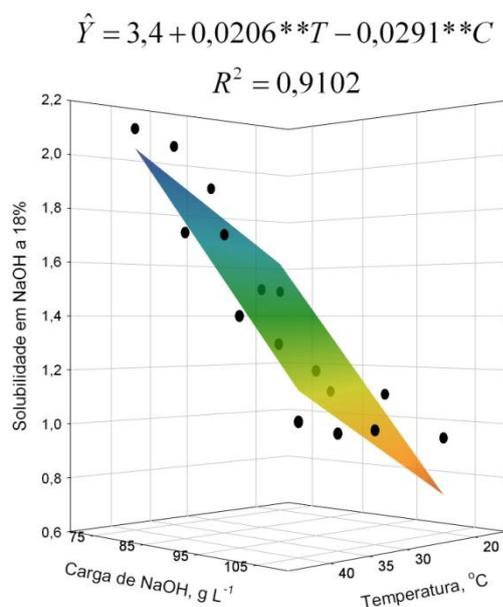


Figura 13. Projeção da superfície de resposta relativa à variável dependente viscosidade das polpas submetidas ao tratamento CCE com licor branco kraft.

Como a solubilidade da polpa em NaOH a 18% indica o teor de hemiceluloses presente na polpa, confirma-se os valores encontrados na determinação de xilanas pelo método cromatográfico (Figura 13).

Rendimento

Pela Figura 14 é possível verificar as regiões ótimas onde se obtém os maiores rendimentos do tratamento CCE, dentro do espaço experimental utilizado. Como dito anteriormente, através do modelo matemático utilizado é capaz de prever regiões onde seria possível obter resultados satisfatórios, em relação ao rendimento do tratamento CCE com licor branco kraft.

A equação que descreve a superfície de resposta é mostrada na Figura 14, onde \hat{Y} é a resposta para o rendimento em função da temperatura e da carga de álcali.

Nota-se pelos coeficientes da equação que maiores cargas de álcali proporcionam um menor rendimento do tratamento CCE, e que a temperatura influencia pouco, sendo que temperaturas mais altas elevam o valor do rendimento.

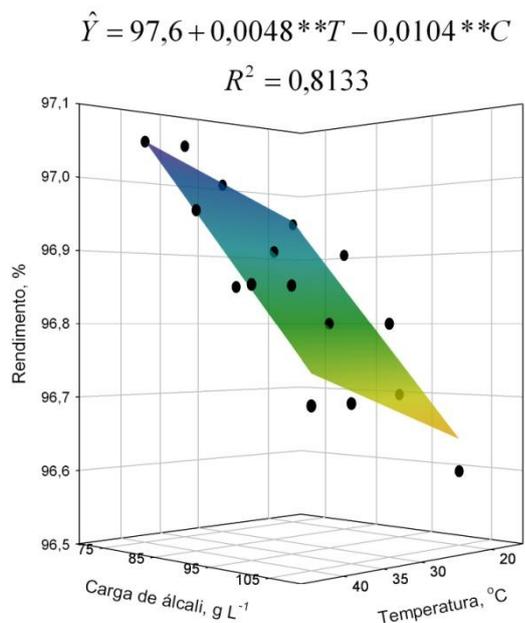


Figura 14. Projeção da superfície de resposta relativa à variável dependente viscosidade das polpas submetidas ao tratamento CCE com licor branco kraft.

Este fato pode ser comprovado pelo gráfico da Figura 11, onde nota-se que o teor de xilanas remanescentes na polpa também foi menos afetado pela temperatura do que pela carga de álcali. Vale ressaltar também, que o rendimento do processo é menor onde a remoção de xilanas é maior, sendo as xilanas a principal causa de perda de rendimento das amostras. Outros componentes da polpa também são perdidos, como lignina e outros carboidratos degradados durante o estágio CCE.

4.4. Efeito do controle da temperatura da polpa, solução alcalina e da água nos resultados do tratamento CCE com licor branco kraft em comparação com os resultados da amostra referência

Na Tabela 14 são apresentados os resultados para o teste de Tukey aplicado à amostra referência e à sua amostra correspondente do tratamento CCE efetuado com licor branco kraft (30°C e 85 g/L).

Tabela 14. Resultados da comparação entre a amostra referência e a correspondente, tratada com licor branco kraft (LBK).

Análises	Referência	Tratada com LBK*
Número kappa	4,6 ^a	4,7 ^a
Alvura, %ISO	46,6 ^a	50,0 ^b
Viscosidade, dm ³ /kg	803 ^a	787 ^b
Teor de xilanas, %	2,5 ^a	2,4 ^b
S10, %	1,8 ^a	2,0 ^b
S18, %	1,4 ^a	1,5 ^b
Rendimento, %	96,9 ^a	96,9 ^a

* Licor Branco Kraft

Nota: As médias, sobrescritas pelas mesmas letras, em cada linha, não diferem entre si pelo teste da diferença mínima significativa de Tukey (HSD), a 5% de probabilidade.

Pode ser observado que para todas as linhas referentes às análises realizadas na polpa resultante, com exceção do rendimento e do número kappa das polpas, os resultados dos tratamentos CCE com licor branco kraft apresentaram resultados estatisticamente diferentes, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, em relação à amostra referência. É importante lembrar que a amostra referência e a amostra tratada com licor branco kraft a 85 g/L e 30°C diferem apenas nas temperaturas da água, solução alcalina e da polpa na hora de serem misturadas, sendo que as dosagens de reagentes e temperatura do estágio foram iguais. A descrição dessas temperaturas é mostrada no Anexo A.

Pode-se dizer então, que os atuais procedimentos de trabalho na referida indústria diferem dos novos procedimentos propostos para todas as análises em questão, exceto o rendimento e número kappa. Vale ressaltar que o maior interesse das empresas é remover a maior quantidade de hemiceluloses possível da polpa para dissolução, sendo que rendimento e número kappa não são fatores determinantes na escolha das condições de carga alcalina e temperatura do estágio CCE.

4.5. Resultados da comparação entre o tratamento CCE com NaOH puro e com licor branco kraft

A Tabela 15 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos para a solubilidade em NaOH a 10 e 18%, para os tratamentos CCE realizados com NaOH puro e com licor branco kraft, nas melhores condições de remoção

de carboidratos de baixo peso molecular, ou seja, 20°C para ambos e cargas 91 g/L (NaOH puro) e 105 g/L (licor branco kraft).

Através da análise estatística empregada no tratamento dos dados, observa-se que não há diferença entre os tratamentos CCE utilizando-se NaOH puro ou licor branco kraft para a solubilidade em NaOH a 18%. Para a solubilidade em NaOH a 10%, a análise estatística mostrou haver diferença entre os tratamentos, sendo que o estágio CCE realizado com NaOH puro apresentou um menor teor de materiais solúveis em NaOH a 10%, fator que é muito almejado na produção de polpas para dissolução.

Tabela 15. Resultados da comparação entre o tratamento CCE com NaOH puro e com licor branco kraft para a solubilidade em NaOH a 10 e 18%.

	CCE com NaOH puro	CCE com LBK*
S ₁₀ , %	1,0 ^a	1,4 ^b
S ₁₈ , %	0,9 ^a	1,0 ^a

* Licor Branco Kraft

Nota: As médias, sobrescritas pelas mesmas letras, em cada linha, não diferem entre si pelo teste da diferença mínima significativa de Tukey (HSD), a 5% de probabilidade.

5. CONCLUSÃO

O estágio CCE realizado com NaOH puro ou licor branco é mais eficiente na remoção de hemiceluloses, medida por valores de xilanas, S10 e S18, quando efetuado a 20° C, e 91 g/L NaOH (NaOH puro) e 105 g/L NaOH (licor branco kraft). Nestas condições do estágio CCE foram observados os menores valores de viscosidade e rendimento e os maiores valores de alvura da polpa. O tratamento CCE não tem efeito no número kappa da polpa, independentemente da temperatura e concentração de álcali. O desempenho do estágio CCE realizado com NaOH puro e com licor branco kraft foi similar, especialmente na remoção de hemiceluloses.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO DOS FABRICANTES DE CELULOSE E PAPEL – BRACELPA. Disponível em: <<http://www.bracelpa.com.br>>. Acesso em: dez. 2010.

BROWNING, B. L. **Methods of Wood Chemistry**. Wiley, New York, 1967.

COLODETTE, J. L. **Wood chemistry course**. Viçosa: UFV, 2005. 230 p. (apostila).

COSTA, M. M. **Alternativas para remoção de extrativos na produção de polpa solúvel totalmente isenta de cloro a partir de *Eucalyptus ssp.*** 1997. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1997.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e Papel. Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica**. vol. 1, 2. ed. São Paulo: ITP, 1988. 403 p.

FENGEL, D.; WENEGER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FOEKEL, C. E. B., ZVINAKEVICIUS, C., ANDRADE, J. O. M. de; **Processo pré-hidrólise Kraft para produção de celulose para dissolução a partir de eucalipto**. Belo Oriente: CENIBRA, 1978. n. p. (série: pesquisa, 56).

FOODY, P. **Optimization of steam-explosion pretreatment**. Ottawa: Lotech Corporation, 1980. 362 p. Relatório final.

FOSTER, J. J. and FORGE, C. **Kappa number calibration standard**. US – Patent 5194388A. 1989.

GELLERSTEDT, G. **The Ljungberg textbook – Wood chemistry and wood biotechnology**, 3D1058. Analytical Methods, Chapter 8, Stockholm, Sweden, 2007. p. 1-24.

GRACH, F. C. **Incorporação de resíduos de embalagens pós-consumo provenientes das agroindústrias na fabricação de badejas de polpa moldada**. 2006. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

GULLICHSEN, J., PAULAPURO, H. **Forest products chemistry**. Papermaking science and technology. Helsink, v. 3, 2000. 350 p.

HINCK, J.F., CASEBIER, R. L., HAMILT, J. K. **Dissolving pulp manufacture**. In: Pulp and Paper Manufacture, 3. ed. Quebec, CPPA, 1985. v.4. p.213-143.

HON, D. N. S.; SHIRAIISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2001. 914p.

KLEMM, D., SCHMAUDER, H. P., HEINZE, T. **Cellulose**. Biopolymers. v.6, p. 275-319, 2002.

KÖPCKE, V., **Improvement on cellulose accessibility and reactivity of different wood pulps**. 2008. Licentiate Thesis - Royal Institute of Technology, Stockholm, 2008.

KRASSIG, H. A. **Cellulose - structure, accessibility and reactivity**. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1992. 176p.

MEZZOMO, L. X. **Potencialidade de Eucalyptus cloeziana s. muell, E. citriodora hook, E. urophylla st Blake e E. urophylla x E. grandis, cultivados na Bahia, para produção de celulose solúvel**. 1996. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1996.

MORAES, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. **Análise da madeira do Pinus oocarpa. Parte II – caracterização estrutural da lignina de madeira moída**. Revista Árvore, v. 29, n. 3, p. 471-478, 2005.

NEUSSIER, M. K. H. **O capim elefante como materia-prima complementar para a produção de bagaço visando a sua utilização na Indústria alcooleira**. Lorena: FTI, 1984. 23 p. (apostila).

OHLSSON, K. E. **The alkali solubility of pulps**. Svensk Papperstid. v. 55, n. 10, 1952.

OTT, E. **Cellulose and Cellulose Derivatives**. Part III. 2. ed. 1957. 556 p.

PASCOAL NETO, C.; SILVESTRE, A. J. D.; EVTUGUIN, D. V.; FREIRE, C. S. R.; PINTO, P. C. R.; SANTIAGO, A. S.; FARDIM, P.; HOLMBOM, B. **Bulk and surface chemical composition of ECF-bleached hardwood kraft pulp fibres: A comparative study**. Nordic Pulp e Paper Research Journal, v. 19, n. 4, p. 513-520, 2004.

PÉRES, J.; MUÑOZ-DORADO, J.; DE LA RUBIA, T.; MARTÍNEZ, J. **Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview**. Int. Microbiology, v.5, p.53-63, 2002.

PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e Papel – Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica**. vol. 1, 2. ed. São Paulo: ITP, 1988.

SACON, V., MEZZOMO, L. **Generalidades sobre produção de celulose solúvel**. Guaíba, RIOCEL, 1995.

SCAN – Associação técnica na área de celulose e papel onde são editadas normas - Scandinavian Pulp, Paper and Board.

SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. vol 2, cap. 8, p. 933-966, 2006.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry – Fundamentals and applications**. 2. ed. Helsinki: Academic Press, 1992. 293 p.

SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking**. 15. ed. 1999. 316 p.

TAPPI – Associação técnica na área de celulose e papel onde são editadas normas - Technical Association of the Pulp and Paper Industry.

TENKANEN, M., FORSSKAHI, I., TAMMINEN, T., RANUA, M., VOURENVIRTA, K., POPPIUSLEVLIN, K. **Heat-induced brightness reversion of ECF-light bleached pine kraft pulp**. In: Seven European Workshop on Lignocellulosics and pulp (EWLP), Turku, Finland, p. 107-110, 2002.

WAYMAN, M. **Alkaline extraction. The bleaching of pulp**. Tappi monograph series. n. 27. p. 67-103, 1963.

WILSON, J. D., TABKE, R. S. **Influences of hemicelluloses on acetate processing in high catalyst systems**. Tappi, vol. 57, n. 8, p. 77-80, 1974.

CAPÍTULO 2

Alteração no teor de xilanas para avaliar o seu efeito na produção de polpa para papel tissue

RESUMO

Além da vasta utilização das polpas branqueadas de eucalipto para fabricação de papéis de imprimir e escrever, uma significativa porção é destinada a fabricação de papéis *tissue*. Dentre os requerimentos de qualidade de polpas para papéis *tissue* de eucalipto se destaca os seus teores de xilanas, que têm sido matéria controvertida. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do teor de xilanas de polpas de eucalipto na qualidade dos papéis *tissue* delas derivados. Amostras de polpa kraft não branqueada de eucalipto foram submetidas a tratamentos alcalinos, ácidos, enzimáticos e com dimetilsulfóxido (DMSO) a fim de se obter materiais com diferentes conteúdos de xilanas. As amostras resultantes foram branqueadas pela seqüência OD_{HT}(EP)D, refinadas e avaliadas quanto às suas principais propriedades relevantes para papéis *tissue*. Foi demonstrado que o tratamento de hidrólise alcalina é o mais efetivo para controle do teor de xilanas da polpa kraft. O aumento da concentração de álcali na hidrólise alcalina tem efeito positivo na redução do kappa, sem prejuízos significativos no rendimento do tratamento.

As polpas tratadas com diferentes dosagens de NaOH (10, 30, 50 e 70 g/L) e referência apresentaram teores de xilanas variando de 5,9 a 15,6%. Como consequência do tratamento alcalino, a polpa resultante apresentou alta branqueabilidade, sendo o consumo de dióxido de cloro diminuído de 3,24% (polpa referência) para 1,36 % (polpa tratada com álcali até um teor de 5,9% de xilanas). O tratamento alcalino da polpa com 70 g/L de NaOH reduziu seu teor de ácidos hexenurônicos de 61,8 para 22,8 mmol/kg polpa. As polpas branqueadas contendo 5,9% de xilanas apresentaram maiores valores de opacidade, volume específico aparente, espessura, capilaridade Klemm, capacidade de absorção de água, e menores valores de índice de tração, índice ao rasgo, módulo de elasticidade específico e energia de deformação em relação à polpa referência. O refino das polpas indicou um maior consumo de energia para as polpas com menores teores de xilanas.

Change in xylan content to evaluate its effect on the production of pulp for *tissue* paper

Besides the extensive use of bleached eucalyptus pulp for printing and writing paper manufacturing, a significant portion is for the manufacture of *tissue* papers. Among the requirements of quality of pulps for eucalyptus *tissue* paper, their level of xylan stand out, which has been a controversial matter. The aim of this study was to evaluate the influence of the level of xylans in eucalyptus pulps in the quality of tissue papers. Samples of unbleached kraft pulp from eucalyptus were treated with low alkali, acid, enzyme and DMSO treatments in order to obtain materials with different contents of xylans. The resulting samples were bleached by the OD_{HT}(EP)D sequence, refined and evaluated as to their principal properties relevant for tissue *paper*. It was shown that the most effective treatment to control the content of xylan of the pulp is through the alkaline hydrolysis of the kraft pulp. The increase in the concentration of alkali in the alkaline hydrolysis has a positive effect in the reduction of the kappa number, without significant losses in the yield of the treatment. The pulps treated with different dosages of NaOH (10, 30, 50 and 70 g/L) and reference showed levels of xylans ranging from 5.9 to 15.6%. As a consequence of the alkali treatment, the resulting pulp showed high bleachability, whereas the use of chlorine dioxide was decreased from 3.24% (reference pulp) to 1.36% (alkali-treated pulp to a concentration of 5.9% of xylans). The alkali treatment of the pulp with 70 g/L NaOH reduced its content of Hexenuronic acids from 61.8 to 22.8 mmol/kg pulp. The bleached pulps containing 5.9% of xylans showed higher values of opacity, *bulk*, thickness, Klemm capillarity, water absorption capacity, and lower values of tensile index, tear index, specific elastic modulus and tensile energy absorption in relation to the reference pulp. The refining of the pulps indicated a higher energy consumption for the pulps with lower levels of xylans.

1. INTRODUÇÃO

Uma das principais aplicações da polpa branqueada de eucalipto é na produção de papéis sanitários (*tissue*). No ano de 2009, 9,2% da produção brasileira de papéis foi destinada a este fim, sendo que foram exportadas aproximadamente 760 mil toneladas de celulose destinadas à produção de papel *tissue*.

Papéis *tissue* podem ser definidos como papéis para fins sanitários e higiênicos ou absorventes. São produzidos através de um papel base de baixa gramatura e predominantemente composto de fibras naturais de madeira, que podem ser virgens ou recicladas (MATOS, 2007). O termo é usado para descrever produtos como papel higiênico, toalhas de mão, toalhas de cozinha, guardanapos e lenços.

Em polpas destinadas à fabricação de papéis *tissue* busca-se alta maciez intrínseca, alto volume específico aparente, boa absorção e alta drenabilidade durante a formação dos papéis.

Segundo Foelkel (2007), as propriedades desejadas para papéis *tissue* são: maciez, suavidade ao tato, absorção, sensação de papel fofo e volumoso, resistência, baixo teor de finos, dentre outras. Para isso, são necessárias fibras rígidas com baixo grau de colapsabilidade para resistir a gofragem e crepagem, fibras estreitas, baixo teor de hemiceluloses e relativa resistência ao refino.

Durante a fabricação de papéis *tissue*, o teor de hemiceluloses presente na polpa deve ser bem avaliado. As fibras ricas em hemiceluloses tendem a

produzir papel de alta densidade e menor volume específico, o que não é interessante para produtos *tissue*, além de prejudicar o andamento das máquinas de papel. O teor de hemiceluloses nas polpas pode ser alterado através de extrações alcalinas sob condições controladas, uma vez que são basicamente constituídas de xilanas, no caso das madeiras de eucaliptos, as quais são solúveis em álcali.

Este estudo teve como objetivo desenvolver técnicas para obter polpas com conteúdos de xilanas variados, a partir de uma polpa kraft não branqueada de eucalipto, visando compreender a influência das xilanas nas propriedades de papéis *tissue*.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Os papéis *tissue*

Papéis *tissue* são utilizados para fins sanitários e/ou higiênicos; são também designados de papéis absorventes. São papéis de baixa gramatura e, predominantemente, composto de fibras naturais de madeira, que podem ser virgens ou recicladas (MATOS, 2007). O termo é usado para descrever produtos como papel higiênico, toalhas de mão, toalhas de cozinha, guardanapos e lenços.

Os principais atributos de qualidade dos papéis *tissue* são gramatura, absorvência, maciez, espessura, volume específico aparente, resistência à tração, alvura/brancura, alongamento/crepe e aparência (PAULAPURO, 2000).

Segundo Foelkel (2007), as propriedades desejadas para papéis *tissue* incluem maciez, suavidade ao tato, absorção, sensação de papel fofo e volumoso, resistência, baixo teor de finos, dentre outras. Para isso, são necessárias fibras rígidas e estreitas contendo poucas hemiceluloses, resistentes ao refino e com baixo grau de colapsabilidade para resistir a gofragem e crepagem. É também desejável que as fibras tenham baixa ligação entre fibras, mantendo uma rede frouxa e porosa (SIQUEIRA, 2007).

Segundo Santos (2005), a gramatura do papel *tissue* depende do uso final e pode variar de 12 a 50 g/m². As baixas gramaturas são utilizadas em produtos multicamadas onde a maciez é importante (papel facial e papel higiênico de qualidade superior). As gramaturas mais elevadas são usadas em

produtos de camada única onde capacidade de secagem e resistência são fundamentais (toalha de mesa e guardanapos de mesa e sanitário).

A absorvência é normalmente avaliada usando água. As propriedades que devem ser determinadas são capacidade de absorção e velocidade de absorção, as quais são importantes em produtos como toalhas e guardanapos. A capacidade de absorção de líquidos reflete o quanto de água o papel *tissue* pode absorver (g de água/g de papel). A velocidade de absorção mede a rapidez com que o produto pode absorver água. A unidade é s/cm de papel e em certos produtos, o líquido utilizado pode ser o óleo.

A maciez é considerada a propriedade do papel *tissue* mais apreciada pelos consumidores. Entretanto, é uma propriedade muito subjetiva e não há métodos normalizados para sua avaliação. Cada indústria tem seu próprio método, e as diferenças são efetuadas por comparação. Um dos métodos é o de apalpar com as mãos o papel *tissue* e classificar a maciez numa escala de 2 a 6. Um papel higiênico de qualidade superior tem nesta escala o valor 6, enquanto que um de qualidade inferior, feito por exemplo de fibras recicladas, tem um valor 2.

A maciez do papel *tissue* depende da espessura, volume específico aparente e flexibilidade do papel. A maciez é muito importante nos papéis higiênicos e lençinho facial. Segundo Liu & Hsieh (2004), é crença comum que a sensação de maciez é influenciada pela superfície e pelo corpo, ou volume específico do papel. Propriedades do papel *tissue* como corpo ou espessura, compressibilidade, módulo de elasticidade, e textura da superfície, têm sido correlacionadas com a sensação de maciez.

Segundo Foelkel (2009), a espessura e volume específico aparente são propriedades importantes nos papéis *tissue*. A compactação da rede de fibras e a ligação entre fibras são indesejáveis na estrutura do *tissue*. O volume específico tem influência, também, quando se produz o papel *tissue* embalado. Por exemplo, um rolo de toalha de cozinha deve ter determinado diâmetro e certos números de folhas. O volume específico associa-se muito à porosidade das folhas de papel. Um maior volume específico possibilita produzir papéis *tissue* para uso facial ou higiênico que mostrem elevado volume para um mesmo peso ou área de papel. Isso permite ao usuário uma notável sensação de “fofura” do material.

A resistência à tração é importante para evitar quebras da folha durante o processo de produção do papel *tissue*. Entretanto, diminui a maciez e o volume específico aparente. Ratnieks e Foelkel (1996) descrevem que os papéis para fins sanitários devem apresentar valores de resistência à tração suficiente apenas para proporcionar a resistência úmida da folha durante o processo de fabricação.

A alvura e a brancura devem ser elevadas nos papéis *tissue* feitos com polpa química branqueada. A aparência é outra propriedade importante nos papéis *tissue*. É importante observar o número de folhas e diâmetro do rolo, corte das folhas, gravuras em relevo, cor e qualidade da impressão no papel.

A taxa de crepe reflete o quanto o papel *tissue* encurta durante a crepagem e varia de 10 a 30%. A crepagem é efetuada para ajustar a espessura e o alongamento, os quais têm efeito considerável na maciez e absorção.

As hemiceluloses são benéficas ao desenvolvimento da refinação, portanto a remoção controlada das mesmas pode ser empregada quando se deseja obter polpa específica para a produção de papéis *tissue*. Ratnieks e Foelkel (1996) mostraram a existência de correlação positiva entre o teor de hemiceluloses e a resistência à tração em polpas sem refino, uma vez que as ligações interfibras dependem muito mais das hemiceluloses depositadas na superfície das fibras que da própria capacidade de colapsamento intrínseco das fibras.

2.2. A influência das xilanas na branqueabilidade de polpas celulósicas

O processo de branqueamento é realizado por meio de vários estágios, combinados em uma sequência. O que vai determinar o número de estágios será o tipo de polpa envolvida no processo e, ou, a qualidade desejada.

Contudo, as variáveis que devem ser controladas para o sucesso de cada operação são: quantidade de reagentes, consistência, temperatura, pressão, tempo de retenção e o pH (DENCE e REEVE, 1996). Segundo os autores, um estágio de branqueamento consiste da mistura da polpa com reagentes químicos e vapor, reação da mistura em recipientes adequados e lavagem da polpa após reação. A lavagem entre os estágios remove o material

já oxidado e expõe novas superfícies à ação do oxidante, reduzindo, assim, o consumo de reagentes.

Segundo Frossard (2003), não existe uma sequência-padrão a ser aplicada em uma planta de branqueamento, pois ela é peculiar a cada indústria, uma vez que a espécie e qualidade da madeira, a água utilizada, os insumos e os reagentes químicos variam de empresa para empresa. Assim, a composição de uma sequência de branqueamento deve ser avaliada dentro das condições de cada indústria, idealmente utilizando estágios de pré-deslignificação com oxigênio, estágios com dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio, oferecendo polpa branqueada adequada às exigências de mercado, com alto rendimento, baixo custo de reagentes químicos, baixo consumo de água e, conseqüentemente, baixo impacto ambiental.

Estudos vêm sendo realizados para otimizar as sequências de branqueamento de polpas de celulose, visando a redução de custos e a produção de celulose de melhor qualidade (GOMIDE *et al.*, 2000; COLODETTE *et al.*, 2007; PEDRAZZI *et al.*, 2009). Entre estes estão incluídos estudos com sequências curtas de branqueamento, que permitem diminuição do investimento de capital e do impacto ambiental (COLODETTE *et al.*, 2007; PEDRAZZI *et al.*, 2009). Além disso, o branqueamento de polpas kraft com oxigênio, devido ao seu baixo custo e à boa eficiência, deverá ser cada vez mais utilizado nos processos de branqueamento ECF (*Elemental Chlorine Free*) e TCF (*Total Chlorine Free*), seja na posição inicial na sequência (pré-deslignificação) ou no meio da sequência (COLODETTE, 2001). Sequências de branqueamento ECF, em que o cloro elementar foi substituído por dióxido de cloro, e TCF, onde não se aplica qualquer forma de cloro, tornaram-se as principais tecnologias de branqueamento no mundo. A produção de polpas branqueadas de menor custo, pela redução da carga de reagentes químicos necessários para que a polpa atinja a alvura desejada (90% ISO), e a redução da geração de emissões de compostos organoclorados (AOX) são características desejadas hoje pelas indústrias (COLODETTE, 2004).

Nos últimos anos, considerável interesse tem sido direcionado para as O-acetil-4-O-metilglicurono-xilanas, que são as principais hemiceluloses dos eucaliptos. Elas são a principal fonte de grupos acetila e de ácidos 4-metilglicurônicos. Os primeiros desempenham importante papel no consumo de

álcali durante a produção de polpa celulósica, enquanto os últimos são precursores dos ácidos hexenurônicos (HexA), substâncias que influenciam o processo de branqueamento (MAGATON, 2008).

Os HexA's não são desejáveis nos processos de branqueamento, pois além de consumirem os reagentes químicos durante o processo, aumentam a habilidade da polpa em sequestrar metais, comparado com o seu precursor, o ácido 4-O-metilglicurônico, assim agravando a reversão de alvura da polpa produzida (DEVENYNS; CHAUVEHEID, 1997).

Segundo Vuorinen *et al.* (1996), os HexA's não reagem com o oxigênio, portanto após a pré-deslignificação com O₂ eles permanecem na polpa. Apenas os reagentes de branqueamento eletrofílicos, como cloro, dióxido de cloro, ozônio, etc., são capazes de remover esses ácidos. Outra maneira de removê-los é utilizando estágios de hidrólise ácida a quente.

É esperado que os HexA's e outras estruturas derivadas dos carboidratos possam apresentar diferentes branqueabilidades, quando comparadas com a lignina residual, em virtude dos vários reagentes químicos de branqueamento. Portanto, polpas de mesmo número kappa contendo quantidades variáveis de HexA's e outras estruturas derivadas de carboidratos, que reagem com permanganato de potássio, apresentam consumo diferenciado de oxidantes no branqueamento (COSTA; COLODETTE, 2002).

2.3. Influência das hemiceluloses nas propriedades da polpa e papel

As hemiceluloses são muito hidrofílicas e são as maiores responsáveis pela habilidade da fibra em reter água, aumentando a flexibilidade das fibras e aumentando a área de contato entre elas, proporcionando ligações interfibras mais fortes. Tais fatos implicam em fibras mais conformáveis com estruturas mais coesas e que demandam menor energia de refino para atingir as mesmas propriedades (WARBERG & ANNERGREN, 1997, LAINE & HYNYNEN, 1997 e BARZYC *et al.* 1997). Entretanto, a maior retenção de água diminui a drenabilidade do papel o que pode comprometer o andamento das máquinas de papel, que normalmente já estão operando em suas máximas capacidades de drenagem. Dessa forma, uma correta refinação dependerá do balanço entre

as forças mecânicas e o comportamento intrínseco das fibras (FERREIRA *et al.* 1998).

As hemiceluloses são benéficas ao desenvolvimento da refinação, portanto a remoção controlada das mesmas pode ser empregada quando se deseja obter polpa específica para a produção de papéis *tissue* (SANTOS, 2005).

Köhnke e Gatenholm (2007) estudaram as modificações das fibras de celulose pelo controle da adsorção das xilanas e os seus efeitos nas modificações das propriedades da polpa de folhosas. Os autores verificaram que a adsorção das xilanas nas fibras aumenta a estabilidade da celulose, prevenindo agregação de microfibrilas após a secagem e, assim, minimizando o aparecimento do fenômeno de *hornification* das fibras.

Segundo Oliveira e Sabioni (2002), a *hornification* causa o enrijecimento das fibras quando estas são secas, o que diminui assim suas aptidões para a fabricação do papel. A origem desse fenômeno está ligada ao processo de cozimento, branqueamento e secagem da polpa, que geralmente acontece em fábricas não-integradas.

2.4. Impacto das xilanas na qualidade do papel tissue

As xilanas presentes na polpa celulósica são as grandes responsáveis pela retenção de água pelas fibras, comprometendo a drenabilidade da polpa durante a formação da folha de papel. Este fato implica em perda de velocidade das máquinas papeleiras e, conseqüentemente, diminuição da velocidade de produção de papéis (Foelkel, 2007).

Uma vantagem na presença das xilanas no material celulósico é no beneficiamento do refino (D'ALMEIDA, 1988; FOELKEL, 2009). No entanto, polpas destinadas à fabricação de papéis *tissue* são minimamente refinadas, uma vez que o refino causa perda de uma das propriedades mais importantes dos papéis *tissue*, que é a maciez. Outro motivo para que as polpas destinadas à fabricação de papéis *tissue* sejam pouco refinadas, é que refino causa intumescimento das fibras e melhora a capacidade de ligação interfibras (REINER, 1994), diminuindo a capacidade de absorção de líquidos pelo papel.

Esse tipo de polpa é refinada apenas para serem melhoradas algumas propriedades mecânicas do papel, como a resistência à tração.

Estudos revelam que a presença de mínimas quantidades de xilanas na polpa com destino à fabricação de papéis *tissue* melhoram a capacidade desses papéis em absorver água (PEDRAZZI, 2009; MOKFIENSKI, 2004; FOELKEL, 2009), uma vez que a remoção das xilanas promove a formação de um papel com estrutura mais aberta e com menor intensidade de ligações químicas inter e intrafibrilares, favorecendo a absorção de água.

No segmento industrial produtivo, os papéis *tissue* e outros papéis porosos e volumosos demandam certas propriedades especiais, que os caracterizam com bom desempenho nas operações de suas máquinas de fabricação e em sua comercialização. Algumas dessas propriedades são: volume específico aparente, porosidade, maciez, absorção de líquido, etc (SILVA e OLIVEIRA, 2000). Menores teores de xilanas no papel promovem um aumento no volume específico do papel, propriedade que é muito desejada, já que o volume específico confere ao papel a sensação de maciez.

Segundo Karlsson (2006), o módulo de elasticidade é uma propriedade mecânica que também se relaciona inversamente com a maciez do papel, por isso são desejáveis em papéis *tissue* valores baixos de módulo de elasticidade, o que torna os papéis com menores teores de xilanas atrativos para a produção de papéis *tissue*.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Foi utilizada uma amostra de polpa kraft não branqueada de *Eucalyptus urograndis*. As polpas foram transportadas até o Laboratório de Celulose e Papel da UFV, onde foram depuradas, centrifugadas e então desagregadas. Depois de homogeneizado, o material foi armazenado em sacos de polietileno para uniformização e conservação do teor de umidade. No início da experimentação, a polpa tinha as características mostradas na Tabela 1:

Tabela 1. Caracterização da polpa kraft não branqueada de eucalipto

Parâmetro	Resultado
Número Kappa	16,1
Viscosidade, dm ³ /kg	1226
Alvura, % ISO	42,1
Xilanas, %	15,6
HexA's, mmol/kg	61,8

3.2. Métodos

3.2.1. Tratamentos para remoção de xilanas da polpa

Foram investigados quatro tratamentos, com diferentes reagentes, a fim de verificar qual deles possuía maior potencial para remoção das xilanas. Foram realizados tratamentos ácidos, enzimáticos, com o solvente dimetilsulfóxido (DMSO) e, por fim, tratamentos alcalinos. A metodologia aplicada em cada um deles está descrito nos itens 3.2.1.1 a 3.2.1.4. Após a determinação do melhor tratamento para produção de polpas com diferentes teores de xilanas, foi realizado o branqueamento pela sequência OD_{HT}(EP)D.

3.2.1.1. Tratamento Ácido

Foram avaliadas nove dosagens de ácido, sendo oito delas utilizando-se ácido sulfúrico nas dosagens 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100 kg/t, e uma utilizando o gás CO₂ na dosagem 10 kg/t, como fonte de geração de H₂CO₃ no meio. A temperatura de reação para todas as dosagens citadas acima foi de 140°C, por um intervalo de 60 minutos, a 10% de consistência. As amostras de polpa marrom foram adicionadas a sacos de polietileno, onde a solução de ácido sulfúrico de concentração definida foi adicionada. Para a amostra onde o gás CO₂ foi utilizado, água foi adicionada o suficiente para ajustar a consistência. O conjunto foi homogeneizado e levado a tubos cilíndricos de vidro, os quais foram inseridos em um reator REGMED, para que a temperatura desejada (140°C) fosse atingida. Para a amostra onde o CO₂ foi utilizado, um sistema para a injeção controlada de gás foi utilizado. Após o tempo de reação, a amostra foi retirada do reator, o filtrado foi armazenado e a polpa foi lavada com água destilada em excesso. Essas amostras de polpa foram então submetidas às análises de viscosidade, rendimento do processo e de teor de xilanas. Todos os experimentos foram efetuados em duplicata.

3.2.1.2. Tratamento Enzimático

Foram avaliadas oito dosagens de enzima xilanase nas quantidades de 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 1500 e 2000 g/t a temperatura de reação foi de 60°C, por um intervalo de 120 minutos, a 10% de consistência em pH 7,0. As amostras de polpa marrom foram adicionadas em sacos de polietileno, onde água foi adicionada contendo a enzima na dosagem definida e ácido sulfúrico

para o ajuste de pH. O conjunto foi homogeneizado e levado a um banho maria com temperatura pré-estabelecida. Ao final dos 120 minutos de reação, o filtrado foi armazenado e a polpa foi lavada com água destilada em excesso. Essas amostras de polpa foram então submetidas às análises de viscosidade, rendimento do processo e de teor de xilanas. Todos os experimentos foram efetuados em duplicata.

3.2.1.3. Tratamento com dimetilsulfóxido (DMSO)

Foram realizados cinco testes, sendo três deles variando a massa de polpa (2, 4 e 6 g absolutamente seca), e dois com massa fixa, de 5 g, variando o tempo de extração (3 e 6 horas). Os três primeiros testes foram realizados a temperatura ambiente (25°C). As polpas foram colocadas em Erlenmeyers de 250 mL, onde foram adicionados 150,0 mL do solvente DMSO. O conjunto foi colocado em uma mesa agitadora por 12 horas a 220 rpm. Os dois últimos testes foram realizados em um banho de ultrassom, com temperatura ajustada para $50 \pm 1^\circ\text{C}$. As amostras de polpa foram colocadas em Erlenmeyers de 250 mL, onde foram adicionados 150 mL do solvente DMSO. Após o intervalo de tempo de cada teste, cada amostra foi retirada do Erlenmeyer e lavada com água destilada em excesso. O filtrado foi descartado e as amostras de polpa foram então submetidas às análises de viscosidade, rendimento do processo e teor de xilanas. Todos os experimentos foram efetuados em duplicata.

3.2.1.4. Tratamento alcalino

Foram avaliadas quatro cargas de álcali (10, 30, 50 e 70 g/L de NaOH), mantendo se fixas (30 min, 30°C, 10% consistência) as demais condições operacionais da hidrólise alcalina. A polpa foi adicionada a sacos de polietileno, onde a solução de hidróxido de sódio de concentração definida foi acrescentada. O conjunto foi então homogeneizado e levado ao banho maria pelo tempo pré-determinado. Ao final dos 30 minutos de reação, o filtrado foi armazenado e as polpas foram lavadas com água destilada em excesso. Essas quatro amostras de polpa, além da polpa de referência, foram então

submetidas às análises de viscosidade, rendimento do processo e teor de xilanas. Todos os experimentos foram efetuados em duplicata.

3.2.2. Pré-branqueamento com oxigênio - O

Esta etapa foi realizada com amostras de 250 g a.s. (absolutamente seca) de polpa, em duplicata, nas seguintes condições: 10% de consistência, 100°C, 60 minutos, pressão de O₂ 500 kPa, 15 kg de O₂/t e 15 kg/t de NaOH. Os experimentos foram conduzidos num reator/misturador, modelo Mark V (Quantum Technologies Inc). Polpa e água foram adicionadas ao reator, e posteriormente a carga de hidróxido de sódio foi adicionada, depois que o conjunto (reator + polpa + água) atingiu a temperatura preestabelecida, elevando-se a pressão de reação pela injeção de oxigênio até o valor desejado. A mistura foi mantida pelo tempo de reação estabelecido, sob agitação intermitente, e depois de completada a reação, a pressão foi aliviada, a polpa foi descarregada com a ajuda de um aspirador e foram extraídos 100 mL do licor residual para análise de pH. Em seguida, a amostra foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca, em temperatura ambiente.

3.2.3. Branqueamento

O branqueamento das polpas foi realizado com a seqüência D_{HT}(EP)D. As condições gerais do branqueamento estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições gerais de branqueamento.

Condições	D _{HT}	(EP)	D
Consistência (%)	10	10	10
Tempo (minutos)	120	60	120
Temperatura (°C)	75	82	76
ClO ₂ como Cl ₂ (kg/t)	Fator kappa = 0,16	-	5; 10; 15
H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	3,0	-
pH final	3,0	10,8	4,5

Ao final de cada estágio de branqueamento a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa. Todos os estágios foram realizados em duplicata.

3.2.3.1. Deslignificação com dióxido de cloro a quente – D_{HT}

Esta etapa foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 225 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas na Tabela 1. O licor de branqueamento contendo ClO₂, H₂SO₄ e H₂O foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após a homogeneização da mistura, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor termostaticado, onde foi mantido pelo tempo e temperatura preestabelecidos. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro. A polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca. Este estágio foi conduzido com duas repetições.

3.2.3.2. Extração oxidativa com peróxido - EP

Esta etapa foi realizada em sacos de polietileno com amostras de 200 g a.s. de polpa, de acordo com as condições apresentadas na Tabela 1. As amostras de polpa foram misturadas com água, hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio e então homogeneizadas manualmente. O conjunto foi lacrado hermeticamente e aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada. Em seguida as amostras foram colocadas em um banho de vapor mantido na temperatura constante. Ao final da reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro. A polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca. Este estágio foi conduzido com duas repetições.

3.2.3.3. Branqueamento com dióxido de cloro – D

Esta etapa foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 180 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas na Tabela 1. O licor de

branqueamento contendo ClO_2 , H_2SO_4 / NaOH e H_2O foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de H_2SO_4 ou NaOH para controle do pH foi determinado em estudo prévio com mini-amostras de polpa. Após a homogeneização manual da mistura, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor termostaticado, onde foi mantido pelo tempo e temperatura preestabelecidos. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro. A polpa foi lavada com o equivalente a 9 m^3 de água destilada por tonelada de polpa absolutamente seca. Este estágio foi conduzido com duas repetições.

3.2.4. Custo dos reagentes de branqueamento

O custo dos reagentes químicos de branqueamento foi calculado em US\$/t a.s. de polpa branqueada. Os preços dos reagentes a seguir (US\$/kg do produto) foram usados para calcular os custos dos reagentes químicos de branqueamento. Todos os produtos foram considerados na base 100%:

- dióxido de cloro = US\$ 1.98
- peróxido de hidrogênio = US\$ 0.88
- hidróxido de sódio = US\$ 0.98
- ácido sulfúrico = US\$ 0.21

3.2.5. Refino, formação de folhas e testes físicos

3.2.5.1. Refino

As polpas foram refinadas em moinho PFI, conforme a norma TAPPI 248 om-00. A intensidade de refino foi expressa em graus Shopper- Rigler ($^{\circ}\text{SR}$), segundo a norma TAPPI 200 sp-01. O número de revoluções foi variável, com a finalidade de obter três níveis de refino, que permitissem o desenvolvimento de curvas de refinação na faixa de 15 a 50 $^{\circ}\text{SR}$. Os quatro níveis de refino para as polpas variaram de 0 a 12.000 revoluções PFI, conforme o tipo de polpa. Foi utilizado o equivalente a 30 g de polpa absolutamente seca para cada nível de

refino. O número de revoluções por nível de refino conforme o tipo de polpa está descrito na Tabela 3.

Tabela 3. Número de revoluções para cada amostra de polpa branqueada.

Amostra (% xilanas)	Revoluções, por nível de refino			
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4
15,6	0	1500	3000	4500
14,5%	0	2000	3000	4000
10,8%	0	2000	4000	6000
8,1%	0	3000	6000	9000
5,9%	0	6000	9000	12000

3.2.5.2. Formação das folhas para testes físico-mecânicos e ópticos

As folhas foram formadas em formador tipo TAPPI, com gramatura de aproximadamente 60 g/m², de acordo com a norma TAPPI 205 sp-02, e acondicionadas em ambiente climatizado, com temperatura de 23 ± 1°C e umidade relativa do ar de 50 ± 2%, para realização de testes físicos-mecânicos e ópticos.

3.2.5.3. Testes físico-mecânicos e ópticos

As propriedades ópticas dos papéis opacidade e o coeficiente de dispersão de luz das folhas foram medidos em espectrofotômetro Datacolor, modelo Elrepho 450X, em dois pontos da mesma folha, tomando-se as médias das leituras em cada nível de refino.

Na avaliação das propriedades físico-mecânicas dos papéis foram usadas as análises descritas na Tabela 4. As propriedades dos papéis foram relacionadas e avaliadas em função do consumo de energia requerida no refino das polpas.

Os testes relacionados a esforços de tração foram feitos em aparelho INSTRON, com distância entre garras de 100 mm, velocidade de teste de 25 mm/min e célula de carga de 1.000 N e sistema computadorizado de aquisição e análise de dados.

Os testes de resistência ao rasgo, ao arrebentamento e à passagem de ar foram realizados em aparelhos Eldendorf, Müllen Tester e porosímetro Gurley, respectivamente.

3.2.6. Procedimentos analíticos

As metodologias utilizadas durante todo o estudo se encontram na Tabela 4.

Tabela 4. Procedimentos analíticos para caracterização dos filtrados, polpas e folhas.

Parâmetros	Procedimentos
Número kappa	TAPPI T 236 cm-85
Viscosidade	SCAN cm - 15:99
Formação manual de folhas	TAPPI T 218 sp-97
Análise de xilanas	HPLC – Wallis <i>et al.</i> 1996 depois da hidrólise ácida de acordo com TAPPI T249
Alvura	TAPPI T 525 om-08
Reversão de alvura	TAPPI UM 200 (4h, 105± 3°C)
Ácidos Hexenurônicos	TAPPI T 282 pm-07
AOX	SCAN w - 9:89
DQO do filtrado	Standard Methods 5220 D
Análises de soluções e residuais de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio	McDonald, R.G., 1967
Espessura	TAPPI 411 om-97
Gramatura	TAPPI 410 om-02
Peso específico aparente	TAPPI 220 sp-01
Volume específico aparente	TAPPI 220 sp-01
Opacidade	ISO 2471:98
Coeficiente de dispersão de luz	ISO 2471:98
Resistência à passagem de ar	TAPPI 460 om-02
Índice de arrebatamento ou estouro	TAPPI 403 om-02
Índice de rasgo	TAPPI 414 om-98
Índice de tração, módulo de elasticidade específico, alongamento e energia de deformação	TAPPI 494 om-01
Capilaridade Klemm	ISO 8787:86
Índice de retenção de água (IRA)	TAPPI UM 256
Capacidade de absorção de água (Teste da cestinha)	NBR 15004

3.2.7. Análises estatísticas

As análises estatísticas do branqueamento foram feitas com o auxílio do software Statística 7.0. Foram feitas análises de variância (ANOVA), usando um nível de significância de 5%. As hipóteses testadas foram:

H_0 : todas as médias são iguais, ou seja, não existe diferença significativa entre os tratamentos; e

H_a : existe pelo menos uma média estatisticamente distinta das demais.

Os cinco tratamentos consistiram das quatro polpas extraídas com NaOH e a polpa de referência. À medida que a ANOVA mostrou diferença significativa entre os tratamentos, foi aplicado o teste de Tukey para descobrir quais tratamentos realmente se distinguiram uns dos outros. Para médias estatisticamente iguais foram usadas letras iguais, e para médias estatisticamente diferentes, letras também diferentes.

Para análise dos testes físicos-mecânicos das cinco amostras de polpa em diferentes níveis de refino, foram utilizadas o software Curve Expert 1.4 para obtenção dos modelos. As equações ajustadas foram comparadas pelo teste F, utilizando-se o teste de identidade de modelos e adotando-se um nível de significância de até 5% de probabilidade, conforme metodologia apresentada por Regazzi (1993) para modelos lineares e Regazzi e Silva (2004) para modelos não lineares.

Foram comparadas as cinco equações, a fim de verificar igualdade entre elas. Em caso afirmativo, as equações foram reduzidas a uma equação única. Nos casos onde foram confirmadas diferenças significativas entre as equações, elas foram representadas no gráfico. As hipóteses testadas foram:

H_0 : todas as equações são iguais e podem ser representadas por uma equação reduzida comum; e

H_a : as equações são estatisticamente diferentes e não podem ser reduzidas a uma equação comum.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Resultados dos tratamentos ácido, enzimático, com dimetilsulfóxido (DMSO) e alcalino

Com o objetivo de se obter polpas marrons com diferentes teores de xilanas e avaliar a influência desses carboidratos na polpa destinada à produção de papéis *tissue*, foram investigados quatro tratamentos diferentes para remoção de xilanas de uma amostra de polpa marrom. Esses tratamentos foram: ácido, enzimático, com solvente dimetilsulfóxido (DMSO) e alcalino. Os resultados obtidos para esses quatro tratamentos estão apresentados nos itens 4.1.1 a 4.1.4 abaixo.

4.1.1. Tratamentos ácidos

O efeito da dosagem de ácido nas características da polpa está apresentado na Tabela 5. As características da polpa original (referência) são também mostradas para servir de referência e facilitar a compreensão dos resultados. Uma tabela com os resultados em duplicata é apresentada no Anexo C.

Tabela 5. Resultados dos tratamentos ácidos em várias concentrações de ácido sulfúrico (5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100 kg/t) e utilizando o gás CO₂ (10 kg/t).

Tratamento (dosagem em kg/t)	Rendimento, (%)	Viscosidade, (dm ³ /kg)	Xilanas, (%)	pH final
Referência	-	1226	15,6	-
H ₂ SO ₄ , (5)	98,1	1050	15,6	8,35
H ₂ SO ₄ , (10)	98,0	895	15,6	6,14
H ₂ SO ₄ , (20)	96,3	846	15,5	3,00
H ₂ SO ₄ , (30)	95,2	701	15,3	2,34
H ₂ SO ₄ , (40)	95,2	570	14,4	1,89
H ₂ SO ₄ , (50)	94,4	349	13,5	1,71
H ₂ SO ₄ , (75)	94,1	315	13,0	1,58
H ₂ SO ₄ , (100)	93,8	296	12,8	1,15
CO ₂ , (10)	98,0	1088	15,6	8,84

Pode ser observado que o máximo de remoção de xilanas da polpa pelo tratamento ácido foi de apenas 18%, e ocorreu quando se utilizava a máxima dosagem de H₂SO₄ (100 kg/t). No entanto, ao se utilizar esta dosagem, notou-se uma queda brusca na viscosidade da polpa, atingindo valores de 296 dm³/kg. Este valor é muito baixo e inviabiliza o uso desta polpa na indústria de papel *tissue*. A alta dosagem de ácido, associada a altas temperaturas promoveu degradação das cadeias de celulose, reduzindo a viscosidade da polpa significativamente. Observa-se também, que o gás CO₂ não mostrou nenhum resultado na remoção de xilanas, provavelmente pelo fato do ácido produzido em meio aquoso, o ácido carbônico (H₂CO₃), ser um ácido fraco. Os demais tratamentos envolvendo o uso de ácido sulfúrico, além de causarem grande perda de viscosidade, apresentaram valores de xilanas em uma faixa muito estreita (13,0 - 15,6), não sendo interessante para este estudo.

4.1.2. Tratamentos enzimáticos

Os dados obtidos pelos tratamentos enzimáticos são apresentados na Tabela 6. As características da polpa original (referência) são também mostradas para servir de referência e facilitar a compreensão dos resultados. Uma tabela com os resultados em duplicata é apresentada no Anexo C.

Tabela 6. Resultados dos tratamentos enzimáticos utilizando-se várias dosagens da enzima xilanase.

Tratamento	Rendimento, (%)	Viscosidade (dm ³ /kg)	Xilanas (%)	pH final
Referência	-	1226	15,6	-
100g/t	96,5	1246	13,8	7,11
200g/t	96,7	1253	13,8	7,05
300g/t	95,3	1261	13,7	7,12
400g/t	95,8	1279	13,9	7,14
500g/t	95,5	1272	13,7	7,27
1000g/t	95,4	1283	13,8	7,29
1500g/t	94,8	1288	13,8	7,31
2000g/t	94,8	1278	13,8	7,66

O menor valor encontrado para o conteúdo de xilanas remanescentes na polpa após o tratamento enzimático foi de $13,8 \pm 0,1\%$, o que significa uma redução de aproximadamente 12% do teor de xilanas da amostra. Pode ser observado também, que não houve diferença relevante no teor de xilanas entre as diferentes dosagens de enzima aplicadas.

Segundo Beg *et al* (2001) alguns dos possíveis usos das xilanases são no pré-branqueamento de polpa kraft, pois auxilia na remoção de lignina que resta após o cozimento, e no tratamento de resíduos hemicelulósicos, por degradar o polímero xilana em monômeros de xilose. De acordo com Souza (2002), alguns fatores que limitam a hidrólise são: natureza das fibras (porosidade, área superficial específica, organização molecular dos constituintes das fibras), grau de organização molecular dos componentes e, conteúdo de lignina. Pode ser que algum desses fatores tenha causado a pequena remoção de xilanas da polpa neste trabalho.

4.1.3. Tratamentos com dimetilsulfóxido (DMSO)

Os resultados obtidos para o efeito da extração de xilanas utilizando o solvente dimetilsulfóxido (DMSO), por diferentes tempos de reação e massa de polpa são apresentados na Tabela 7. Uma tabela com os resultados em duplicata é apresentada no Anexo C.

Tabela 7. Resultados dos tratamentos utilizando o solvente dimetilsulfóxido (DMSO).

Tratamento	Rendimento, (%)	Viscosidade (dm ³ /kg)	Xilanas (%)
Referência	-	1226	15,6
2g, 12h*	96,5	1245	13,0
4g, 12h*	96,4	1215	13,3
7g, 12h*	98,0	1233	15,5
4g, 3h**	95,5	1249	13,5
4g, 6h**	95,3	1251	13,0

* Tratamento realizado em mesa agitadora, a temperatura ambiente

** Tratamento realizado em banho ultrassom, a temperatura de 50 ± 1°C

Nota-se pelos resultados obtidos, que a maior remoção de xilanas foi de 17%, para o tratamento onde foi usada 2,0 g de polpa, por 12 horas de agitação e para o tratamento onde foram usadas 4,0 g de polpa por 6 horas no banho ultrassom. Novamente, os resultados encontrados não foram satisfatórios para o presente estudo, onde se deseja encontrar uma boa faixa de variação no teor de xilanas remanescentes na polpa, a fim de investigar a influência desses carboidratos na produção de papéis *tissue*.

Segundo Magaton (2008), o isolamento das xilanas que contêm grupos acetila pode ser bem realizado pela extração da holocelulose com dimetilsulfóxido. Como neste trabalho foi utilizada polpa marrom, outros componentes da polpa celulósica, como a lignina, podem ter interferido a remoção de xilanas pelo solvente.

4.1.4. Tratamento alcalino

O efeito da dosagem de NaOH nas características da polpa hidrolisada com álcali está apresentado na Tabela 8. As características da polpa original (referência) são também mostradas para servir de referência e facilitar a compreensão dos resultados.

Tabela 8. Resultados dos tratamentos alcalinos em várias concentrações de hidróxido de sódio

Resultados	Concentração de NaOH, g/L				
	Ref.	10	30	50	70
Xilanas (%)	15,6 ^a	14,5 ^a	10,8 ^b	8,1 ^c	5,9 ^d
Rendimento (%)	-	98,5 ^a	96,7 ^b	89,2 ^c	85,7 ^d
Número Kappa	16,1 ^a	15,2 ^b	13,3 ^c	10,5 ^d	7,9 ^e
Alvura (%ISO)	42,1 ^a	40,1 ^b	41,4 ^a	43,2 ^c	42,9 ^d
Viscosidade (dm ³ /kg)	1226 ^a	1204 ^a	1245 ^a	1278 ^a	1308 ^b
DQO do filtrado (kg/t)	-	6,3 ^a	66,3 ^b	196,4 ^c	206,6 ^d
HexA's (mmol/kg)	61,8 ^a	61,4 ^a	50,0 ^b	34,7 ^c	22,8 ^d

Nota: As médias, sobrescritas pelas mesmas letras, em cada linha, não diferem entre si pelo teste da diferença mínima significativa de Tukey (HSD), a 5% de probabilidade.

Uma primeira observação dos resultados do tratamento alcalino nos mostra uma ampla faixa de teores de xilanas obtida graças à solubilização das xilanas em soluções alcalinas. Segundo Sjöström e Alén (1999), as xilanas são solúveis em álcali e água, e, portanto, facilmente extraíveis. Devido a esses bons resultados, o tratamento alcalino o foi escolhido para a produção de polpas com diferentes conteúdos de xilanas para avaliar a influência desses carboidratos nas propriedades das polpas destinadas à fabricação de papel *tissue*.

Os dados mostrados na coluna “referência” são aqueles obtidos durante a caracterização da amostra recebida. A amostra de polpa não branqueada apresentou um teor de xilanas de 15,6%. À medida que se aumentou a concentração da solução alcalina, maiores porcentagens de xilanas foram removidas do material celulósico, alcançando 62% de remoção para o tratamento com 70 g/L NaOH. Tal remoção teve efeito direto na redução do teor de HexA na polpa e no rendimento do tratamento alcalino. Os HexA's estão diretamente ligados às cadeias de xilanas, sendo portanto, removidos juntamente com esses polímeros. A queda de rendimento observada se deve principalmente à perda das xilanas. Outros materiais, como celulose degradada e frações de lignina também contribuem para essa queda de rendimento, uma vez que carboidratos de baixo peso molecular são potencialmente extraíveis em álcali. A redução do número kappa das polpas comprova a remoção de

parte das ligninas presente nas amostras. A alvura das polpas aumentou devido à remoção parcial da lignina e de grupos cromóforos presentes nas amostras. Apesar de a viscosidade ser influenciada por carboidratos de baixo peso molecular, como hemiceluloses e celulose degradada, não houve diferença estatística nos resultados desta, exceto para a polpa tratada com NaOH a 70g/L.

Os resultados da análise de DQO no filtrado concordam com os das análises da polpa discutidas acima, pois se observa um aumento na DQO dos filtrados à medida que as extrações alcalinas vão se tornando mais severas, ou seja, mais material oxidável está sendo removido da polpa e indo para o filtrado.

O propósito do tratamento alcalino foi o de gerar polpas com diferentes teores de xilana. Esse objetivo foi atingido, pois foram produzidas polpas com teores de 5,9, 8,1, 10,8 e 14,5 % de xilanas, utilizando-se as dosagens de 70, 50, 30 e 10 g/L de NaOH, respectivamente. Esses materiais, juntamente com a amostra original que continha 15,6% de xilanas, foram utilizados nos estudos subseqüentes visando determinar o impacto do teor de xilanas da polpa na qualidade dos papéis *tissue* dela provenientes.

4.2. Deslignificação com oxigênio (Pré-O₂) nas polpas oriundas dos tratamentos alcalinos e da referência

Os resultados da deslignificação com oxigênio são mostrados na Tabela 9. A redução do número kappa durante na deslignificação com oxigênio das polpas tratadas com álcali variou de 31,7 a 33,6%, ou seja, a diminuição do teor de xilanas não teve impacto significativo na eficiência da Pré-O₂. Para o tratamento referência a eficiência foi de 32,6%. Seria esperado um grande aumento de eficiência da Pré-O₂ nas polpas tratadas com álcali, pois elas continham menor teor de HexA's, que notoriamente, têm efeito negativo na eficiência da Pré-O₂. Porém, esse efeito foi mascarado pelo fato das polpas tratadas com álcali possuírem número kappa iniciais mais baixos que a referência. Não é possível comparar eficiência da Pré-O₂ em polpas de números kappa diferentes.

Como esperado, a remoção de HexA's (2,6 a 4,6%) foi muito baixa na Pré-O₂ uma vez que os HexA's não reagem com o oxigênio e não contribuem para a redução do número kappa durante a deslignificação com oxigênio (VUORINEN *et al.*, 1996).

A viscosidade das polpas, após a deslignificação com oxigênio, foram mais baixas para as amostras tratadas com maiores dosagens de NaOH (904 – 1071 dm³/kg) em relação a referência (1101 dm³/kg). A viscosidade tendeu a diminuir com o aumento da dosagem de NaOH do licor de extração e, conseqüentemente, a porcentagem de redução da viscosidade aumentou. As polpas tratadas com álcali são mais susceptíveis à degradação no estágio de deslignificação com oxigênio (Pré-O₂), pois estão desprovidas de hemiceluloses na superfície das fibras, as quais protegem as cadeias de celulose contra o ataque de espécies radicalares presentes na Pré-O₂.

Os ganhos de alvura no estagio de deslignificação com oxigênio aumentaram com o aumento da concentração de NaOH do licor de extração, o que pode ser explicado pelos mais baixos números kappa das polpas derivadas desses tratamentos com álcali.

Tabela 9. Resultados da deslignificação com oxigênio (O)* das polpas oriundas dos tratamentos alcalinos.

Resultados	Teor de xilanas, %				
	15,6	14,5	10,8	8,1	5,9
Número kappa	10,9 ^a	10,1 ^a	9,0 ^b	7,1 ^c	5,4 ^d
HexA (mmol/kg)	59,8 ^a	59,8 ^a	48,1 ^b	33,1 ^c	22,0 ^d
Viscosidade (dm ³ /kg)	1101 ^a	1071 ^b	915 ^c	-	904 ^c
Alvura (%ISO)	49,2 ^a	53,4 ^b	54,0 ^c	55,2 ^d	57,8 ^e
Redução de kappa (%)	32,3	33,6	32,3	32,4	31,7
Redução de HexA's (%)	3,1	2,6	3,7	4,6	3,5
Redução de Viscosidade (%)	10,2	11,0	26,5	-	30,9
Ganho de alvura (%)	7,1	13,3	12,6	12,0	14,9

* Realizados nas condições: 10% de consistência, 100°C, 60 minutos, pressão de O₂ 500 kPa, 15 kg de O₂/t e 15 kg/t de NaOH.

Nota: As médias, sobrescritas pelas mesmas letras, em cada linha, não diferem entre si pelo teste da diferença mínima significativa de Tukey (HSD), a 5% de probabilidade.

4.3. Branqueamento pela sequência D_{HT}(EP)D das polpas oriundas dos tratamentos alcalinos

Para realizar uma comparação lógica, todas as sequências de branqueamento foram realizadas em condições operacionalmente similares, mantendo constante o fator kappa de 0,16 no primeiro estágio de branqueamento e variando a dosagem de dióxido de cloro no segundo estágio, a fim de conseguir alvura final de 90% ISO.

Os resultados do branqueamento pela sequência D_{HT}(EP)D das amostras de polpa derivadas dos tratamentos alcalinos e da polpa referência são apresentados na Tabela 10.

Os custos do branqueamento variaram de US\$ 38.92/ton para a polpa referência a US\$ 24.27/ton para a polpa derivada do tratamento alcalino com 70 g/L. Quanto menor o teor de xilanas na polpa, menor foi o custo do branqueamento, o que pode ser explicado pelos menores números kappa pós Pré-O₂ das polpas tratadas com álcali. Os resultados de branqueabilidade mostram que a demanda de cloro ativo por unidade de número kappa (2,7 - 3,1) não variou grandemente entre as várias amostras, indicando que o menor custo do branqueamento para as amostras tratadas com álcali se deve efetivamente a significativa redução do kappa nesta etapa.

A reversão de alvura variou de 2,2 a 2,7% ISO e foi menor para polpas com menores teores de xilanas. Isto pode ser explicado pelos menores teores de HexA's presentes nessas amostras, pois estes são os grandes responsáveis pela reversão de alvura (VUORINEN *et al.*, 1996). Para a amostra que continha 8,1% de xilanas, a reversão de alvura foi ligeiramente maior que o valor da reversão para outras duas amostras (amostra contendo 10,8 e 5,9% de xilanas). Note que para esta amostra, o valor de HexA's foi mais alto que para as outras amostras (9,4 mmol/kg).

A viscosidade das amostras variou de 767 a 926 dm³/kg, sendo que o valor mais alto foi para amostra referência, e os mais baixos para amostras tratadas com maiores dosagens de solução alcalina, comprovando o papel das xilanas na proteção das cadeias de celulose contra a degradação por oxidantes de branqueamento. Assim, com a retirada das xilanas, as cadeias de celulose tornam-se suscetíveis à degradação alcalina.

Tabela 10. Resultados do branqueamento D_{HT}(EP)D das polpas oriundas dos tratamentos alcalinos.

Resultados	Teor de xilanas, %				
	15,6	14,5	10,8	8,1	5,9
ClO ₂ (% como Cl ₂)	3,24	3,12	2,44	1,64	1,36
H ₂ O ₂ (%)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
NaOH (%)	1,12 ^a	1,12 ^a	0,97 ^b	0,97 ^b	0,97 ^b
H ₂ SO ₄ (%)	0,45 ^a	0,83 ^b	0,71 ^c	0,70 ^c	0,87 ^d
ClO ₂ (% como ClO ₂)	1,23 ^a	1,19 ^a	0,93 ^b	0,62 ^c	0,52 ^d
Cloro ativo total ^{1/} (%)	3,87 ^a	3,75 ^a	3,07 ^b	2,27 ^c	1,99 ^d
Branqueabilidade (ud kappa/%Cl ativo)	2,8 ^a	2,7 ^a	2,9 ^a	3,1 ^a	2,7 ^a
Custo de reagente (US\$/t) ^{2/}	38.9	38.9	32.0	25.9	24.3
Alvura (%ISO)	89,8 ^a	89,8 ^a	89,9 ^a	89,8 ^a	90,1 ^a
Reversão de Alvura (%ISO)	2,7 ^a	2,6 ^a	2,4 ^a	2,5 ^a	2,2 ^a
Viscosidade (dm ³ /kg)	926 ^a	911 ^a	813 ^b	-	767 ^c
HexA's (mmol/kg)	6,6 ^a	7,3 ^b	7,3 ^b	9,4 ^c	5,5 ^d

^{1/} Cloro ativo total = (ClO₂*2,63 + H₂O₂*2,09 + O₃*2,5).

^{2/} Não inclui gasto com NaOH e O₂ no pré-branqueamento com oxigênio.

4.4. Refinabilidade das polpas branqueadas

O parâmetro refinabilidade pode ser definido como a quantidade de energia requerida por uma amostra de polpa para atingir certo valor de uma determinada propriedade. Dentre estas propriedades, as mais comumente empregadas têm sido o grau de drenagem (CSF), grau de resistência à drenagem (°SR), densidade da folha produzida e índice de tração. Nesse estudo, foi adotada a propriedade de densidade para os estudos de refinabilidade. As hemiceluloses diminuem a intensidade de refino necessário para se obter determinado valor de propriedade de resistência. Além de contribuir com a formação das ligações interfibras, as hemiceluloses presentes na parede facilitam a hidratação das fibras, tornando-as mais susceptíveis ao refino.

Observa-se pela Figura 1 que a refinabilidade das polpas foi maior para maiores valores de xilanas presente na polpa, uma vez que as xilanas são

conhecidas por tornarem o refino mais fácil e menos dispendiosos em termos de custos de energia.

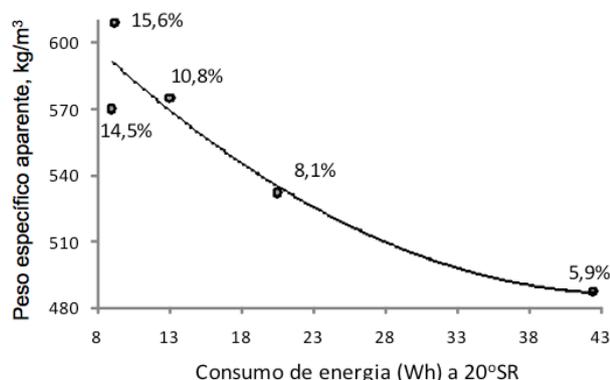


Figura 1. Efeito do conteúdo de xilanas na refinalidade das polpas branqueadas, calculada para 20°SR.

A Figura 2 apresenta o efeito do conteúdo de xilanas das polpas branqueadas no consumo de energia de refino para alcançar o índice de tração de 20 N.m/g. Observa-se que com o aumento de 6 para 16% do conteúdo de xilanas o consumo de energia diminuiu em 88%, o que significa cerca de 9% de economia de energia para cada 1% de acréscimo no conteúdo de xilanas.

O consumo de energia de refino para polpas com menores conteúdos de xilanas, para um índice de tração de 20 N.m/g foi maior para todas as amostras, exceto para as duas primeiras, onde a polpa referência apresenta maior consumo de energia de refino do que a amostra tratada com NaOH a 10 g/L, provavelmente pelo fato de o número de revoluções PFI utilizados na polpa referência ter sido ligeiramente maior do que na amostra tratada com 10 g/L de NaOH. Segundo Foelkel (2009), as hemiceluloses tornam as polpas mais fáceis de serem refinadas, tornando menor o consumo de energia.

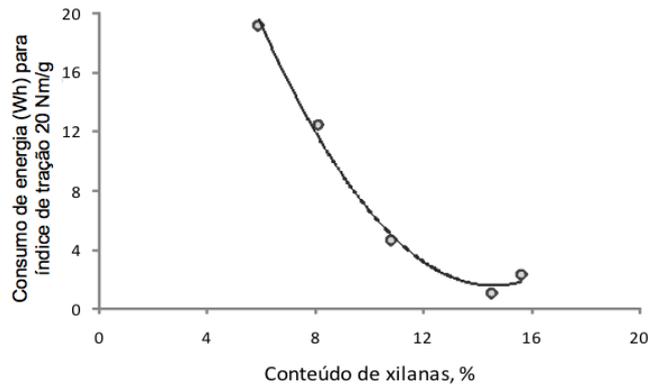


Figura 2. Efeito do conteúdo de xilanas no consumo de energia do refino para alcançar índice de tração de 20 N.m/g.

A Figura 3 apresenta o índice tração pelo consumo de energia gastos para atingir um grau Schopper-Riegler 20 °SR, em função do teor de xilanas presente na polpa. Pode-se concluir a partir deste gráfico que polpas com menores teores de xilanas apresentam menores índices de tração e consomem mais energia para um mesmo valor de grau Schopper-Riegler. Isso implica que para cada unidade de consumo de energia, polpas com menores teores de xilanas apresentam menores índices de tração.

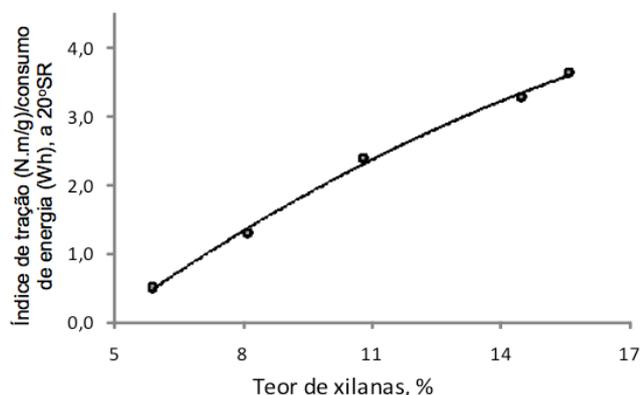


Figura 3. Índice de tração (N.m/g)/consumo de energia (Wh), a 20 °SR em função do teor de xilanas presentes na polpa.

Com a diminuição do teor de xilanas na polpa, a energia gasta durante o refino do material celulósico aumenta, uma vez que as xilanas exercem influencia positiva sobre o intumescimento, hidratação e flexibilidade da fibra e, conseqüentemente, favorecem o refino. Polpas destinadas à fabricação de papéis *tissue* são pouco refinadas, apenas para melhorar algumas propriedades do papel produzido, uma vez que o refino prejudica a capacidade

de absorção de água do papel e também de retenção de líquidos pelos capilares do papel.

O índice de tração nos papéis *tissue* geralmente é baixo, e deseja-se resistência o suficiente para que os papéis passem pelas máquinas papelarias sem ruptura. O índice de tração dos papéis é aumentado, até certo ponto, com o refino, uma vez que o refino promove maior interação entre as fibras. Como as polpas utilizadas neste trabalho apresentavam um decréscimo nos valores de xilanas, após o branqueamento, as polpas que apresentavam os mais baixos teores de xilanas possuíam também, as mais baixas viscosidades (Tabela 10), já que as xilanas protegem as fibras de celulose. Esta menor viscosidade explica os menores índices de tração das polpas branqueadas com menores teores de xilanas.

4.5. Drenabilidade das polpas branqueadas

A drenabilidade da polpa celulósica é de grande importância, pois afeta a velocidade da máquina de papel bem como o seu andamento (*runnability*). Ela é medida pelo grau de drenagem (CSF) ou de resistência a drenagem (°SR) para um dado consumo de energia de refino. O grau de drenagem é usualmente medido pelo Canadian Standard Freeness (CSF) e o grau de resistência a drenagem é medido pelo grau Schopper-Riegler (°SR). Neste estudo foi utilizado o °SR como parâmetro para a avaliação da drenabilidade.

A Figura 4 representa a influência das xilanas na drenabilidade das polpas branqueadas para um mesmo valor de grau Schopper-Riegler. Polpas com menores teores de xilanas têm menor resistência a drenagem e consomem mais energia para uma mesma intensidade de refino. Isso implica que, quanto menor for o teor de xilanas na polpa, para cada unidade de consumo de energia (Wh), menor é a resistência a drenagem.

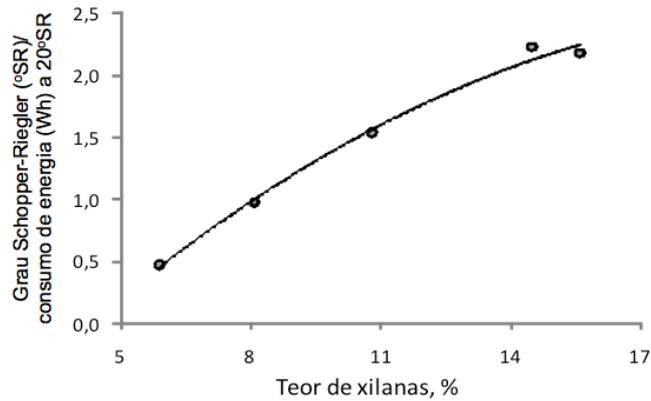


Figura 4. Grau Schopper-Riegler (°SR) /consumo de energia de refino (Wh) a 20 °SR em função do teor de xilanas presente na polpa.

A Figura 5 representa os graus °SR em função do consumo de energia do refino para as polpas produzidas a partir das cinco amostras de polpa branqueadas.

Os resultados mostraram haver diferença significativa entre as cinco amostras de polpa branqueada no consumo de energia do refino, sendo que as revoluções PFI foram determinadas com o objetivo de se atingir um grau Schopper Riegler aproximado de 50 °SR, apesar de na produção de papéis tissue ser usado 20 °SR, pois esse tipo de papel é pouco refinado. Os refinamentos foram conduzidos até 50 °SR a fim de se obter uma curva de refino para melhor tratamento dos dados.

Pode ser observado que as amostras de polpa com maiores teores de xilanas apresentam uma maior resistência à drenagem, ou seja, maior grau Schopper-Riegler. Este fato comprova a ação das hemiceluloses na retenção de líquidos durante a drenagem do material celulósico, o que é uma desvantagem no processo de produção de papel *tissue*, pois o andamento das máquinas de papel seria prejudicado. A maior intensidade do refino, além de consumir mais energia, aumenta significativamente o grau Schopper-Riegler das amostras.

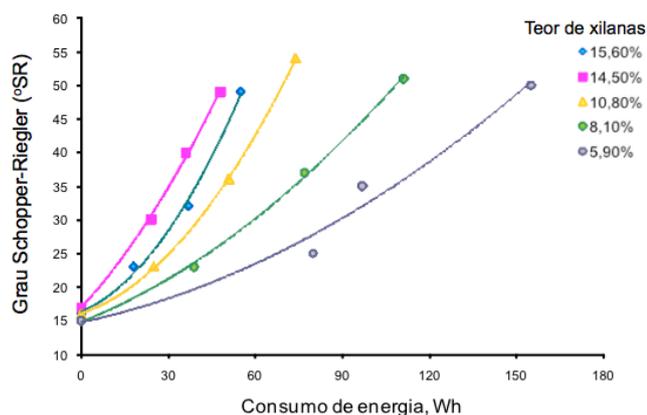


Figura 5. Graus Schopper-Riegler das polpas refinadas, em função do consumo de energia de refino das polpas branqueadas a partir dos tratamentos alcalinos.

Maior grau Schopper-Riegler implica em maior resistência à drenagem da polpa. Como os papéis *tissue* possuem baixos índices de tração, para que não percam sua maciez, por exemplo, valores altos de grau Schopper-Riegler seriam prejudiciais à formação das folhas de papel.

As equações de regressão ajustadas para os graus Schopper Riegler, em função do consumo de energia de refino para as cinco amostras são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Equações de regressão ajustadas para os graus Schopper Riegler em função do consumo de energia de refino para as cinco amostras de polpa branqueada.

Teor de xilanas	Equações ajustadas	R ²
15,6%	$y = 0,0075x^2 + 0,1736x + 16,370$	0,9958
14,5%	$y = 0,0044x^2 + 0,4621x + 16,909$	0,9984
10,8%	$y = 0,0050x^2 + 0,1407x + 16,090$	0,9998
8,1%	$y = 0,0014x^2 + 0,1701x + 14,806$	0,9988
5,9%	$y = 0,0009x^2 + 0,0910x + 14,764$	0,9749

4.6. Propriedades higroscópicas das polpas branqueadas

As várias propriedades higroscópicas das polpas branqueadas derivadas dos quatro tratamentos de hidrólise alcalina e da referencia foram avaliadas e

comparadas. Atenção especial foi dedicada àquelas propriedades de maior interesse na fabricação de papeis *tissue*, tais como índice de retenção de água, índice de *hornification*, capacidade de absorção de água e capilaridade Klemm.

4.6.1. Índice de retenção de água (IRA) e de *hornification* das fibras

O índice de retenção de água (IRA), também conhecido na língua inglesa como *Water Retention Value* (WRV), e de *hornification* das fibras são propriedades higroscópicas e físicas da polpa e do papel, respectivamente. A Tabela 12 apresenta os resultados do índice de retenção de água (IRA) e de *hornification* das cinco amostras de polpas não refinadas contendo diferentes teores de xilanas.

Tabela 12. Valores do índice de retenção de água (IRA) e de *hornification* das polpas branqueadas com diferentes teores de xilanas.

Teor de xilanas, %*	15,6	14,5	10,8	8,1	5,9
IRA, %	162 ^a	161 ^a	154 ^b	141 ^c	131 ^d
<i>Hornification</i> , %	38,2 ^a	39,4 ^b	40,8 ^b	41,5 ^b	43,0 ^c

Nota: As médias, sobrescritas pelas mesmas letras, em cada linha, não diferem entre si pelo teste da diferença mínima significativa de Tukey (HSD), a 5% de probabilidade.

* Conteúdo de xilanas antes do branqueamento.

Como observado na Tabela 12, a remoção de xilanas da polpa pelo tratamento alcalino influenciou negativamente a retenção de água pelas fibras somente para valores muito baixos de hemiceluloses, como no tratamento com 70 g/L de NaOH que resultou numa polpa com apenas 5,9% de xilanas. De acordo com Foelkel (2007), o IRA é uma propriedade combinada que envolve efeitos químicos (teor de hemiceluloses) e físicos (população de fibras, volume total de poros, distribuição dos capilares em sua dimensão). Polpas com baixos teores de xilanas tendem a reter menores quantidades de água e, portanto, têm menores índices de retenção de água.

Com relação à análise de *hornification*, utilizou-se a correlação demonstrada por Weise e Paulapuro (1998), que reflete algumas mudanças na estrutura das fibras principalmente na largura, atribuída à morfologia das fibras

quando sofrem colapso do lúmen e laminação da lamela média da parede da fibra. A correlação é apresentada na Equação 1.

$$\text{Hornification (\%)} = \frac{\text{IRA}_0 - \text{IRA}_1}{\text{IRA}_0}$$

Onde: IRA_0 é o índice de retenção da polpa que não sofreu secagem e;
 IRA_1 é o índice de retenção da polpa que sofreu secagem.

Segundo Rebuzzi e Evtuguin (2006), o termo está diretamente relacionado com a capacidade de inchamento das fibras em água, causado pelo rearranjo das fibras de celulose em polpas virgens (nunca secas), levando as fibras ao enrijecimento, colapso da superfície e encolhimento. A *hornification* é responsável pela drástica diminuição das propriedades do papel durante sua fabricação, tanto de polpas químicas quanto de fibras recicladas. Por isso o fenômeno é indesejado em todos os tipos de papéis, inclusive nos papéis do tipo *tissue*.

As polpas tratadas com NaOH apresentaram maiores valores de *hornification*, o que já era esperado devido aos seus menores teores de xilanas. Esses resultados são explicados pelo fato de as xilanas impedirem a formação de agregados de microfibrilas durante a secagem da polpa, favorecendo a re-umidificação das polpas secas, diminuindo assim, o fenômeno de *hornification* (OLIVEIRA, 2000; SANTOS, 2005). A Figura 6 mostra os resultados para a *hornification* em função do conteúdo de xilanas nas amostras. Os resultados obtidos para a *hornification* estão de acordo com Wan *et al.* (2010), que estudando polpas de eucalipto com variados teores de hemiceluloses (9,09 a 27,62%) encontraram valores de 29,4%, para amostra com maior conteúdo de hemiceluloses, a 39,9% para a amostra com menor conteúdo de hemiceluloses.

De acordo com Foelkel (2007), as propriedades de inchamento e hidratação das fibras são muito influenciadas pelas operações de cozimento e branqueamento, pois afetam o teor de hemiceluloses e a integridade da parede celular. O alto teor de hemiceluloses, associado com numerosa população fibrosa e fibras degradadas (baixa viscosidade), conduz a polpas com altos índices de retenção de água e muito difíceis de drenar e desaguar na máquina de papel. Essas polpas, mesmo quando não refinadas, possuem alto grau

Schopper-Riegler ($^{\circ}$ SR), mostrando que a drenabilidade é dificultada mesmo para polpas não refinadas. O grau Schopper Riegler cresce com o aumento da retenção de água de uma suspensão aquosa de fibras.

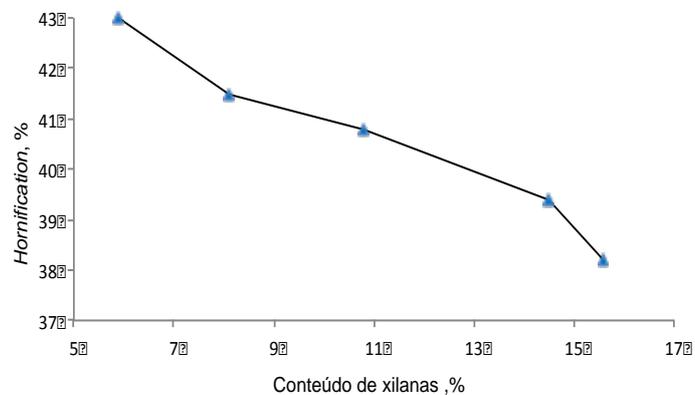


Figura 6. Efeito do conteúdo de xilanas na *hornification* das amostras referências e tratadas com NaOH.

Os resultados para o índice de retenção de água estão de acordo os resultados do grau Schopper-Riegler, uma vez que o IRA mede a retenção de água pelas fibras de celulose, e o grau Schopper-Riegler mede a resistência com que a polpa drena, e uma polpa com maior resistência à drenagem, tem maior índice de retenção de água. Maiores valores de IRA são então desvantajosos para a fabricação de papéis *tissue*, pois prejudicariam a velocidade de produção, bem como a qualidade das folhas produzidas. Como será visto mais adiante, polpas com menores conteúdos de xilanas são mais vantajosas para a produção de papéis *tissue*.

4.6.2. Influência das xilanas na capacidade de absorção de água (teste da cestinha)

Os resultados para a capacidade de absorção de água (W_a) para as amostras de polpas branqueadas e refinadas em diferentes níveis são dados na Tabela 13.

Tabela 13. Capacidade de absorção de água (W_a) das amostras tratadas com diferentes dosagens de NaOH, em diferentes níveis de refino.

Teor de xilanas	Níveis de refino*			
	Nível 1**	Nível 2	Nível 3	Nível 4
15,6%	5,4	3,6	2,9	2,6
14,5%	5,4	2,8	3,2	2,7
10,8%	7,1	3,6	3,0	2,7
8,1%	9,0	3,5	3,1	3,0
5,9%	11,5	3,2	3,5	3,0

* Os números de revoluções PFI para cada nível são apresentados na Tabela 3.

** Polpas não-refinadas (zero revoluções PFI).

Pode ser observado que as polpas não refinadas (nível 1) apresentaram maior capacidade de absorção, o que já era esperado uma vez que o refino causa intumescimento das fibras e melhora a capacidade de ligação interfibras (REINER, 1994), dificultando assim, a penetração das moléculas de água nas fibras de celulose. A quantidade de água que pode ser absorvida por um papel depende dos espaços vazios, ou seja, dos poros existentes no emaranhado das fibras que formam a estrutura da folha e da superfície específica do material fibroso (NEVES *et al.*, 2004).

A influência do refino é bastante significativa quando se compara as amostras antes (nível 1 – sem refino) e depois do refino (nível 2, 3 e 4). Entretanto, observa-se que o tempo de revolução dos níveis 2, 3 e 4 não mostraram grandes mudanças nas capacidades de absorção entre as amostras. Isso indica que após o refino, a capacidade de absorção de água da fibra não é significativamente alterada.

A Figura 7 ilustra a capacidade de absorção de líquidos em função do grau Schopper-Riegler ($^{\circ}$ SR) para as cinco amostras utilizadas neste experimento, nos 4 níveis de refino citados acima. A amostra referência e 14,5% de xilanas foram representadas por uma única curva, já que não apresentaram diferença estatística pelo teste de identidade de modelos. As determinações de $^{\circ}$ SR medem a resistência à drenagem que a polpa oferece. Pode-se verificar no gráfico que com o aumento do $^{\circ}$ SR, exceto para o primeiro ponto (nível 1 – sem refino), a capacidade de absorção permanece praticamente inalterada, indicando que essa propriedade não é afetada pelo $^{\circ}$ SR, acima de 30 $^{\circ}$ SR.

Através da Tabela 13 e da Figura 7 pode-se concluir também que a capacidade de absorção de líquidos pelo papel não é influenciada pelo teor de hemiceluloses presente nas amostras, exceto para polpas não refinadas. Para polpas não refinadas, não houve diferença entre os resultados para a amostra referência e a tratada com NaOH a 10 g/L, certamente porque o teor de hemiceluloses nessas duas amostras eram bastante próximos.

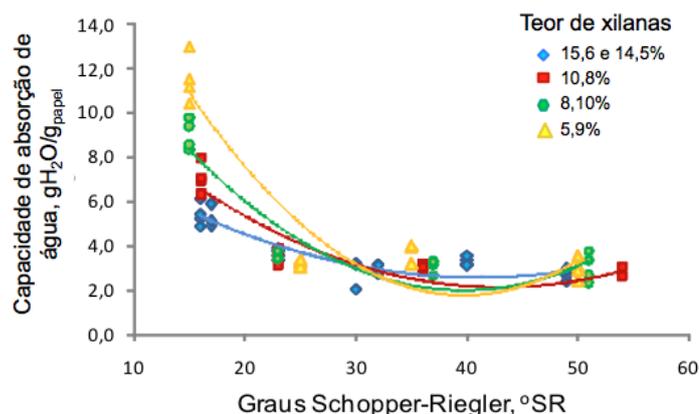


Figura 7. Capacidade de absorção de água das amostras nos diferentes níveis de refino em função do grau Schopper-Riegler.

A Figura 8 apresenta a capacidade de absorção de água, para polpas refinadas até 20 °SR, em função do teor de xilanas presentes na polpa. É comprovado aqui que polpas com menores teores de xilanas, a 20 °SR apresentam uma maior capacidade de absorção de água, propriedade fundamental nos produtos *tissue*, que exigem alta absorção de líquidos durante seu uso. A presença de xilanas na polpa causa dificuldade de movimentação das moléculas de água nas fibras do papel, impedindo uma boa absorção de água pelo mesmo.

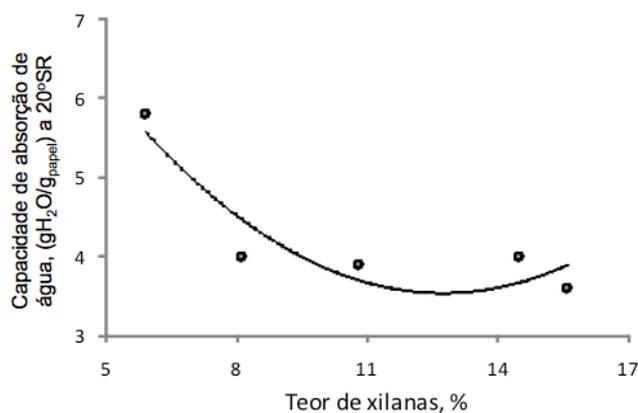


Figura 8. Capacidade de absorção de água (W_a) a 20 °SR em função do teor de xilanas presente na polpa.

4.6.3. Influência das xilanas na Capilaridade Klemm

A capilaridade Klemm é um ensaio que mede a velocidade de absorção de líquidos e é muito importante em ensaios para papéis *tissue*. No método Klemm, uma amostra de material a ser testado é suspenso verticalmente com a extremidade inferior imersa no líquido. A distância que o líquido se desloca na tira de papel por capilaridade em 10 minutos é registrado.

Segundo Castanho e Oliveira (2000), essa propriedade indica a facilidade com que a água é absorvida pelos capilares do papel. Assim, papéis que apresentam maiores valores de capilaridade Klemm tendem a apresentar fibras menos unidas e maiores quantidades de espaços vazios. O refino tem por objetivo aumentar as ligações interfibras por meio de ligações de hidrogênio pelos grupos hidroxilas das cadeias de celulose. A frequência dessas ligações pode aumentar se for ampliada a área de contato entre fibras. Sendo assim, a movimentação das moléculas de água na fibra fica restrita. Assim, os valores de capilaridade Klemm tendem a diminuir com o aumento da intensidade do refino.

A Figura 9 mostra os resultados da capilaridade Klemm em função do consumo de energia de refino para os papéis produzidos a partir das cinco amostras de polpas branqueadas.

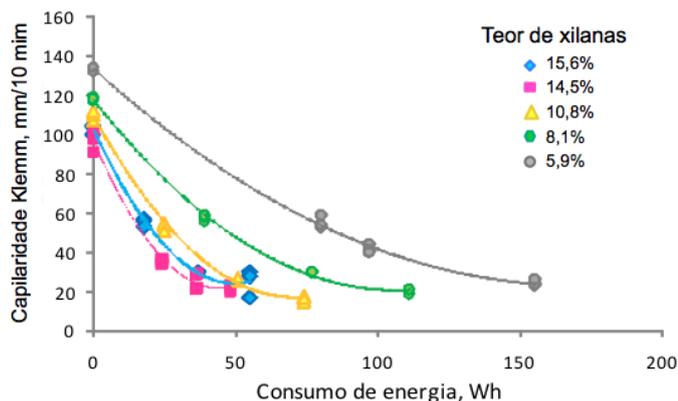


Figura 9. Capilaridade Klemm para os papéis produzidos, em função do consumo de energia do refino das polpas branqueadas a partir dos tratamentos alcalinos.

Pode ser observado pela Figura 10 que a diminuição do teor de xilanas da polpa através da intensificação do tratamento alcalino aumenta a capilaridade Klemm dos papéis produzidos, ou seja, aumenta a distância que a água percorre na estrutura do papel, no intervalo de tempo do teste. Uma explicação para este fato é que a água ao se mover pela estrutura do papel interage com as hemiceluloses em maior intensidade do que com a celulose, devido às hemiceluloses possuírem mais regiões amorfas (região onde as moléculas do polímero estão desordenadas) proporcionando uma dificuldade no deslocamento da água pela estrutura do papel. Assim, papéis produzidos a partir de polpas com menores teores de xilanas são altamente favoráveis na produção de papéis *tissue*, justamente por apresentarem boa absorção de líquidos.

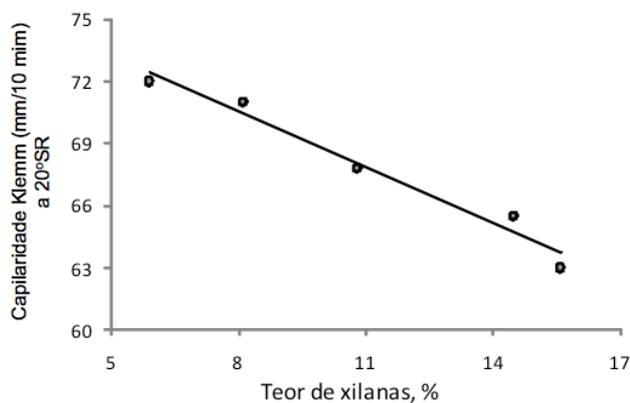


Figura 10. Capilaridade Klemm para os papéis produzidos, em função do teor de xilanas presente na polpa.

As equações de regressão ajustadas para a capilaridade Klemm, em função do consumo de energia de refino para as cinco amostras são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15. Equações de regressão ajustadas para a capilaridade Klemm em função do consumo de energia de refino para as cinco amostras de polpa branqueada.

Teor de xilanas	Equações ajustadas	R ²
15,6%	$y = 0,0318x^2 - 3,1517x + 102,44$	0,9895
14,5%	$y = 0,0386x^2 - 3,3992x + 96,715$	0,9882
10,8%	$y = 0,0185x^2 - 2,6062x + 108,97$	0,9964
8,1%	$y = 0,0086x^2 - 1,8214x + 117,43$	0,9981
5,9%	$y = 0,0039x^2 - 1,3047x + 133,46$	0,9975

4.7. Propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas

As várias propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas branqueadas derivadas dos quatro tratamentos de hidrólise alcalina e da referência foram avaliadas e comparadas. As polpas branqueadas com conteúdo de xilanas variados foram refinadas e seus respectivos papéis produzidos foram avaliados quanto às suas propriedades físico-mecânicas e ópticas. Os resultados experimentais são apresentados na Tabela 1E do Anexo E e para melhor visualização dos resultados, algumas propriedades importantes no segmento de papéis *tissue* foram apresentadas na forma de gráficos (Figuras 11 a 22) relacionados em função do correspondente consumo de energia e do teor de xilanas presente na polpa.

4.7.1. Índice de tração

A resistência à tração é relacionada com a produção industrial e utilidade comercial de um papel, por exemplo, para embalagens, e outros sujeitos à tração direta. No caso de papéis de impressão e *tissue*, a resistência à tração também indica a probabilidade de ruptura quando estes são sujeitos à tração exercida durante o processo de impressão (D'ALMEIDA, 1988).

A Figura 11 apresenta curvas do índice de tração para os papéis produzidos em função do consumo de energia de refino das polpas branqueadas das amostras tratadas com NaOH. Comparando os papéis provenientes das polpas branqueadas a partir das cinco amostras, observa-se que o maior valor obtido para o índice de tração foi para a amostra com 14,5% de xilanas, seguido das amostras com 15,6, 10,8, 8,1 e 5,9%. O menor índice de tração para polpas tratadas com maiores dosagens de NaOH já era esperado, uma vez que as polpas resultantes desses tratamentos possuíam menores teores de xilanas, além de menores viscosidades (Tabela 10). Pode ser observado que as polpas referência e a tratada com NaOH a 10 g/L tiveram comportamento inverso.

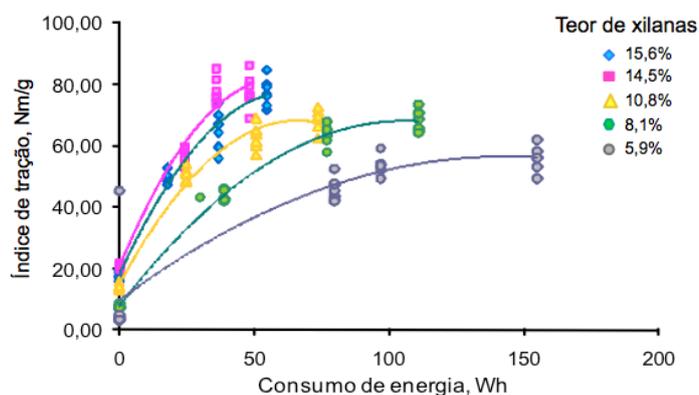


Figura 11. Índice de tração para os papéis produzidos, em função do consumo de energia do refino das polpas branqueadas a partir dos tratamentos alcalinos.

As equações de regressão ajustadas para o índice de tração, em função do consumo de energia de refino, para as cinco amostras são apresentadas na Tabela 16. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das cinco equações foi rejeitada, podendo-se concluir que as cinco equações diferem significativamente ($P > 0,05$).

Tabela 16. Equações de regressão ajustadas para índice de tração em função do consumo de energia de refino para as cinco amostras de polpa branqueada.

Teor de xilanas	Equações ajustadas	R ²
15,6%	$y = - 0,0151x^2 + 1,8947x + 18,024$	0,9694
14,5%	$y = - 0,0182x^2 + 2,1045x + 20,503$	0,9597
10,8%	$y = - 0,0122x^2 + 1,6138x + 14,812$	0,9748
8,1%	$y = - 0,0052x^2 + 1,1277x + 7,3717$	0,9909
5,9%	$y = - 0,0024x^2 + 0,7229x + 3,5632$	0,9891

Como citado anteriormente, é desejado que os papéis tissue tenham mínima resistência à tração, uma vez que valores altos de índices de tração são prejudiciais na maciez do papel *tissue*. Sendo assim, observa-se pela Figura 12 que as xilanas têm influência significativa no índice de tração dos papéis produzidos, e que polpas com menores teores de xilanas, apresentam menores índices de tração, devido à sua maior fragilidade frente aos reagentes utilizados durante o branqueamento. Mais uma vez, comprova-se que polpas com menores conteúdos de xilanas são mais favoráveis à produção de papéis do para o segmento *tissue*.

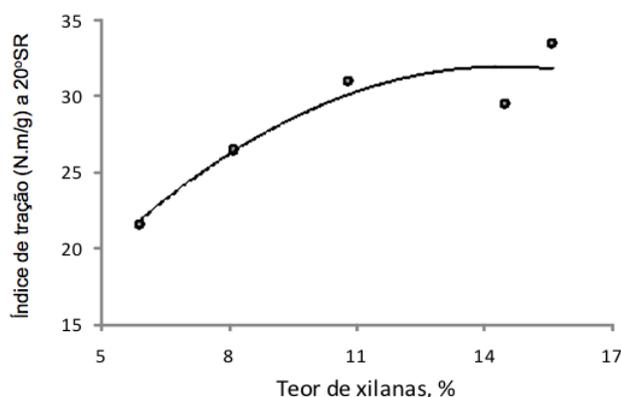


Figura 12. Índice de tração a 20 °SR para os papéis produzidos em função do teor de xilanas presentes na polpa.

4.7.2. Índice de rasgo

A resistência ao rasgo é influenciada pela resistência individual das fibras, pela sua integridade estrutural, pelo número total de fibras que participam na ruptura da folha, pelo comprimento e espessura de parede das fibras e pela resistência das ligações interfibras da folha de papel (CASTANHO;

OLIVEIRA, 2000). A resistência ao rasgo é uma propriedade que pode ser negativamente afetada pela ação de intenso refino, causando danos à estrutura das fibras, o que pode reduzir o seu comprimento e também contribuir para a redução da resistência ao rasgo do papel (HARTLER, 1997; OLIVEIRA, 2000).

O índice de rasgo é o resultado da divisão da força média necessária para rasgar uma folha, pela sua gramatura. O ensaio de resistência ao rasgo é usado para avaliar a resistência de sacos de papel, etiquetas, papéis para imprimir e escrever, papéis *tissue* e demais papéis que durante sua utilização são submetidos à força de rasgo (D'ALMEIDA, 1988).

A Figura 13 apresenta as curvas do índice de rasgo para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das cinco amostras de polpas branqueadas. Observa-se que os papéis produzidos com polpas branqueadas com maiores conteúdos de xilanas desenvolveram maior resistência ao rasgo que os papéis produzidos a partir de polpas com menores conteúdos de xilanas, o que evidencia o benefício das xilanas nesta propriedade. Os papéis produzidos a partir das cinco amostras de polpa branqueada tiveram seus valores de índice de rasgo aumentados até certo nível de refino, diminuindo com a intensificação deste, pois o refino pode causar danos à estrutura das fibras, como o corte das fibras pela ação das lâminas do refinador, causando redução do comprimento médio das fibras.

Polpas com menores conteúdos de xilanas apresentam menores valores de índice de rasgo, e provavelmente apresentam menores valores de comprimento médio das fibras de celulose, fato que pode ser comprovado pela viscosidade das polpas branqueadas produzidas.

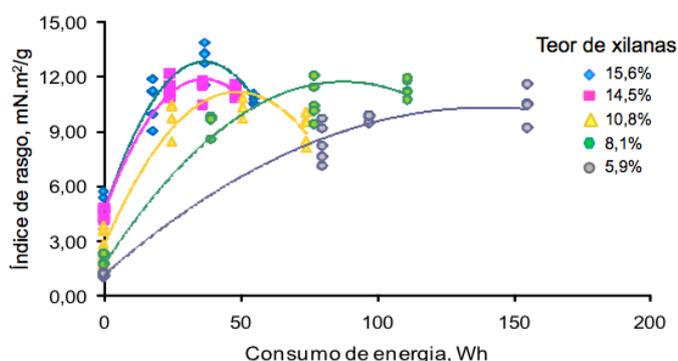


Figura 13. Índice de rasgo para os papéis produzidos, em função do consumo de energia do refino das polpas branqueadas a partir dos tratamentos alcalinos.

As equações de regressão ajustadas para o índice de rasgo, em função do consumo de energia de refino para as cinco amostras são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17. Equações de regressão ajustadas para índice de rasgo em função do consumo de energia de refino para as cinco amostras de polpa branqueada.

Teor de xilanas	Equações ajustadas	R ²
15,6%	$y = -0,0061x^2 + 0,4483x + 4,6097$	0,9416
14,5%	$y = -0,0054x^2 + 0,3974x + 4,6337$	0,9726
10,8%	$y = -0,0032x^2 + 0,3126x + 3,4966$	0,9298
8,1%	$y = -0,0012x^2 + 0,2137x + 2,2081$	0,9517
5,9%	$y = -0,0005x^2 + 0,1305x + 1,1215$	0,9652

A Figura 14 apresenta o índice de rasgo, calculado para 20 °SR, em função do teor de xilanas presente na polpa branqueada. É indesejado que o papel *tissue* se rasgue durante o uso. Portanto, o valor da resistência ao rasgo deve apresentar valores mínimos para que isto não ocorra. O índice de rasgo mede indiretamente a resistência das fibras individuais, e pode ser visto aqui que ele diminui com a diminuição do teor de xilanas presente na polpa. Isto se deve ao fato mencionado anteriormente sobre a menor proteção das cadeias de celulose pela retirada das xilanas. Os valores encontrados para o índice de rasgo estão de acordo com Rebuzzi e Evtuguin (2006), onde obtiveram valores de 3 até 9 mN.m²/g para polpas sulfito e kraft de eucalipto, respectivamente, com teores de pentosanas de 6 e 17%.

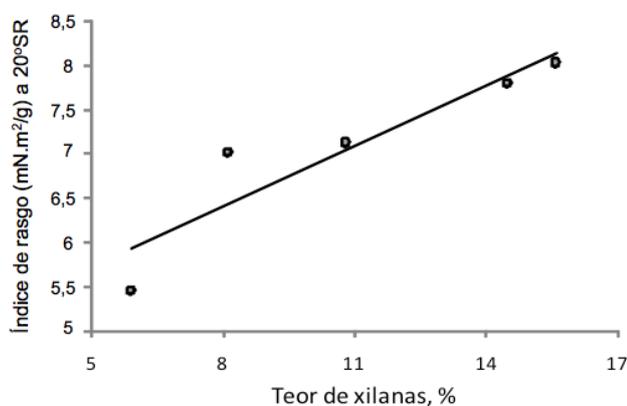


Figura 14. Índice de rasgo a 20 °SR para os papéis produzidos em função do teor de xilanas presentes na polpa.

4.7.3. Módulo de elasticidade específico (MOE) e energia de deformação (TEA)

O módulo de elasticidade expressa a capacidade de um material resistir a uma deformação, quando é submetido a um esforço com variação crescente de carga aplicada por unidade de massa do material. O papel, quando submetido a um esforço contínuo, geralmente descreve, inicialmente, um comportamento linear (região elástica) e, após ultrapassar essa região, assume comportamento plástico (região plástica) até atingir a carga máxima que é capaz de absorver, chegando, portanto, ao rompimento (MOREIRA, 2006).

A energia de deformação (TEA) mede a habilidade do papel em absorver energia sob condições de aplicação de carga. O TEA é representado pela área sob a curva de força *versus* deformação, que corresponde às regiões de comportamento elástico e plástico do papel. A amostra de papel sofre deformação em regime de tração, em relação à sua forma original (MOREIRA, 2006).

O gráfico da Figura 15 mostra as curvas do módulo de elasticidade (MOE) para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas obtidas dos cinco tratamentos alcalinos. Observa-se pela Figura 15 que papéis originados de polpas com maiores conteúdos de xilanas exercem influência positiva no módulo de elasticidade. Conteúdos próximos de xilanas, como na amostra referência (15,6% de xilanas) e tratada com NaOH a 10 g/L (14,5% de xilanas) não apresentaram diferença estatística significativa, sendo suas curvas representadas por uma única equação, como pode ser visto na Figura 15. Pode ser observado também que a partir de certo ponto, o aumento no número de revoluções PFI refletiu muito pouco no valor do módulo de elasticidade, ou seja, há um maior gasto de energia para se obter papéis com valores de módulo de elasticidade bastante próximos.

O gráfico da Figura 16 representa a energia de deformação (TEA) em função do consumo de energia do refino, para os papéis originados das cinco amostras de polpa branqueadas.

Não foi observado diferença significativa entre a amostra referência e aquela tratada com NaOH a 10 g/L (14,5% de xilanas), sendo que a curva referente a essas amostras foi representada por uma única equação. Pode-se

observar que o maior conteúdo de xilanas influencia positivamente nesta propriedade, ou seja, os maiores valores de energia de deformação foram para a amostra referência e tratada com NaOH a 10g/L, sendo que os menores valores de TEA foram pra a amostra tratada com NaOH a 70 g/L. Pode concluir também que o aumento no número de revoluções PFI aumenta o valor da energia de deformação para todas as amostras.

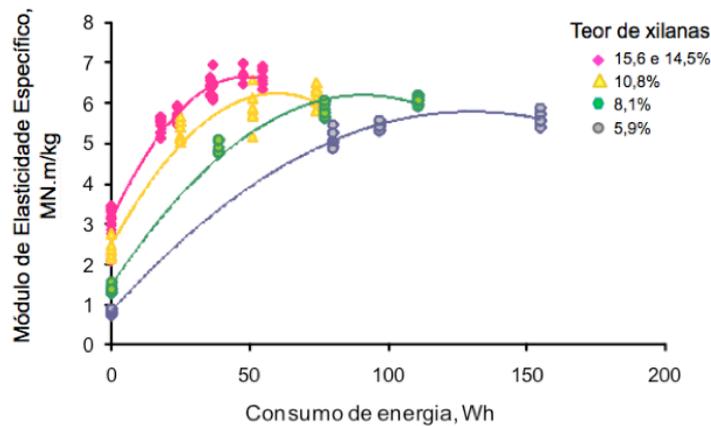


Figura 15. Módulo de elasticidade específico para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas branqueadas a partir dos tratamentos alcalinos.

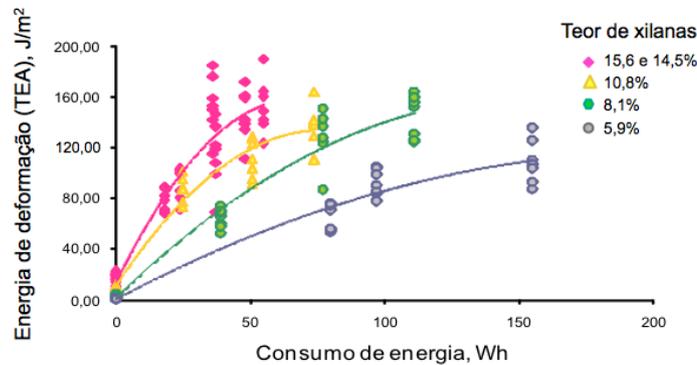


Figura 16. Energia de deformação para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas branqueadas a partir dos tratamentos alcalinos.

As equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade (MOE) e da energia de deformação (TEA), em função do consumo de energia de refino para as cinco amostras são apresentadas na Tabela 17 e 18, respectivamente.

Tabela 17. Equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade específico (MOE) em função do consumo de energia de refino para as cinco amostras de polpa branqueada.

Amostra	Equações ajustadas	R ²
Comum*	$y = -0,0015x^2 + 0,145x + 3,1124$	0,9675
10,8%	$y = -0,0014x^2 + 0,1419x + 2,4200$	0,5935
8,1%	$y = -0,0006x^2 + 0,104x + 1,4553$	0,9867
5,9%	$y = -0,0003x^2 + 0,0764x + 0,8191$	0,995

* Curva comum: Referente aos teores de xilana de 15,6 e 14,5%.

Tabela 18. Equações de regressão ajustadas para a energia de deformação (TEA) em função do consumo de energia de refino para as cinco amostras de polpa branqueada.

Amostra	Equações ajustadas	R ²
Comum*	$y = -0,0320x^2 + 4,2982x + 13,881$	0,8779
10,8%	$y = -0,0206x^2 + 3,1799x + 11,214$	0,9307
8,1%	$y = -0,0066x^2 + 2,0468x + 1,2732$	0,9408
5,9%	$y = -0,0027x^2 + 1,1258x + 0,3983$	0,9149

* Curva comum: Referente aos teores de xilana de 15,6 e 14,5%.

A Figura 17 apresenta o módulo de elasticidade específico (MOE), calculado para 20 °SR em função do teor de xilanas presente na polpa, onde se observa que menores teores de xilanas implicam em menores valores de MOE. Segundo Karlsson (2006), o módulo de elasticidade é uma propriedade mecânica que se relaciona inversamente com a maciez do papel, por isso são desejáveis em papéis *tissue* valores baixos de MOE, o que torna os papéis

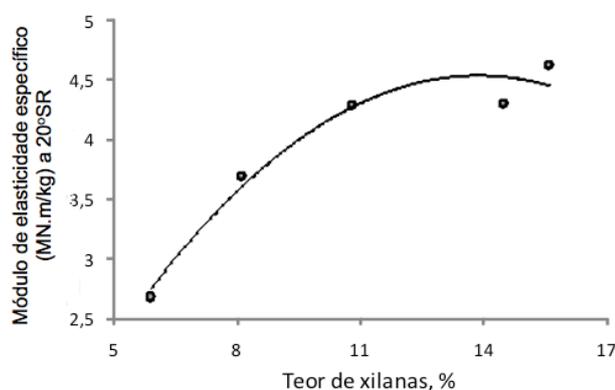


Figura 17. Módulo de elasticidade específico (MOE) a 20 °SR em função do teor de xilanas presentes na polpa.

obtidos das polpas branqueadas com aproximadamente 6 e 8% de xilanas bastante interessantes para segmento de papéis *tissue*, por resultarem em baixos valores de MOE.

Na Figura 18 é apresentada a energia de deformação (TEA), calculada para 20 °SR em função do teor de xilanas presente na polpa. A energia de deformação expressa o trabalho realizado por uma amostra de papel, quando submetida a esforços de tração até a sua ruptura total, e indica a habilidade em absorver energia sob condições de aplicação crescente de carga (SILVA e OLIVEIRA, 2000). Como esta propriedade é muito dependente das características de formação e do potencial de conformabilidade das fibras na folha de papel, o comprimento da fibra é muito importante no desenvolvimento desta propriedade. Assim, os papéis produzidos a partir de polpas com baixos teores de xilanas apresentam menores valores de TEA.

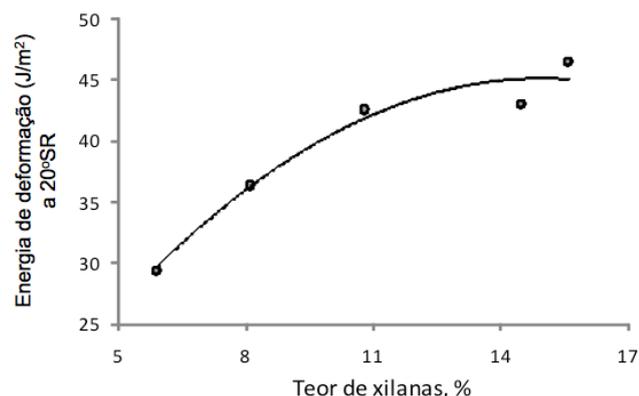


Figura 18. Energia de deformação (TEA) a 20 °SR em função do teor de xilanas presentes na polpa.

4.7.4. Volume específico aparente (VEA)

O volume específico aparente, também conhecido como *bulk*, é obtido dividindo-se a espessura (μm) do papel por sua gramatura (g/m^2). As características estruturais das fibras também influenciam a determinação dessa propriedade. Fibras mais rígidas ao colapso contribuem com o incremento no volume específico dos papéis por apresentarem menor capacidade de conformação (HOWARD e BICHARD, 1992).

O gráfico da Figura 19 representa as curvas do volume específico aparente, em função do consumo de energia de refino, dos papéis originados das cinco amostras de polpa branqueada que foram tratadas com NaOH.

Pode ser observado que as amostras referência e aquela tratada com NaOH a 10 g/L (14,5% de xilanas) apresentaram volumes específicos semelhantes, sendo que suas curvas foram representadas por uma única equação, como é mostrado pela linha rosa na Figura 19. As demais amostras tiveram seus valores de VEA significativamente diferentes entre si. O conteúdo de xilanas presente nas amostras teve influencia significativa para as amostras tratadas com NaOH a 30, 50 e 70 g/L, (10,8, 8,1 e 5,9% de xilanas) onde conclui-se que o menor conteúdo de xilanas causa um aumento no volume específico do papel. Sendo assim, polpas com menores conteúdos de xilanas são favoráveis ao VEA, propriedade muito apreciada em papéis *tissue*. Com o aumento do número de revoluções PFI, o volume específico das amostras de papéis tenderam a diminuir, sendo que a queda foi mais brusca nos pontos iniciais do refino.

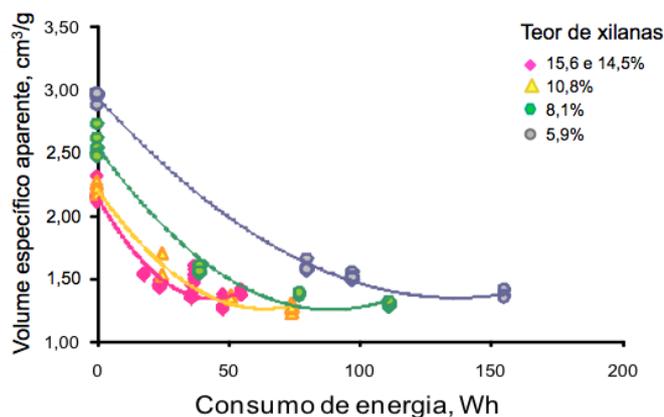


Figura 19. Volume específico aparente para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas branqueadas a partir dos tratamentos alcalinos.

As equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (VEA), em função do consumo de energia de refino para as cinco amostras são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19. Equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (VEA) em função do consumo de energia de refino para as cinco amostras de polpa branqueada.

Amostra	Equações ajustadas	R ²
Comum*	$y = 0,0004x^2 - 0,0369x + 2,1442$	0,9340
10,8%	$y = 0,0002x^2 - 0,0295x + 2,201$	0,9765
8,1%	$y = 0,0002x^2 - 0,0289x + 2,5404$	0,9721
5,9%	$y = 8E-05x^2 - 0,0232x + 2,9375$	0,9969

* Curva comum: Referente às amostras com teores de xilanas de 15,6 e 14,5%.

No segmento industrial produtivo, os papéis *tissue* e outros papéis porosos e volumosos demandam certas propriedades especiais, que os caracterizam com bom desempenho nas operações de suas máquinas de fabricação e em sua comercialização. Algumas dessas propriedades são: volume específico aparente, porosidade, maciez, absorção de líquido, etc.

A Figura 10 apresenta o volume específico aparente (VEA) calculado para um grau Schopper-Riegler de 20° SR, em função do teor de xilanas presente na polpa. Observa-se que o VEA é maior para polpas com menores quantidades de xilanas, o que pode ser explicado pela alta carga de álcali aplicada durante o tratamento alcalino, o que causou o inchamento da fibra e, conseqüentemente, o seu aumento em volume, fato que as torna bastante interessantes no segmento *tissue*, por apresentarem alto *bulk* e baixo teor de hemiceluloses.

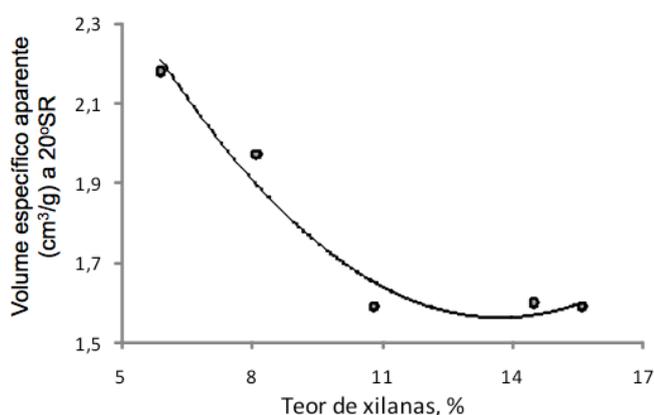


Figura 20. Volume específico aparente (VEA) a 20 °SR em função do teor de xilanas presentes na polpa.

4.7.5. Coeficiente de dispersão de luz

As diferenças das quantidades de ligações interfibras, do número de superfícies ópticas de refração e de partículas com potencial de dispersão de luz são as causas das diferenças entre as propriedades ópticas dos papéis (CARPIM *et al.*, 1987). A Figura 21 apresenta os resultados para o coeficiente de dispersão de luz (CDL) em função do consumo de energia do refino, para as cinco amostras de polpa branqueada.

Como podemos observar na Figura 21, o coeficiente de dispersão de luz dos papéis produzidos foi influenciada pelo conteúdo de xilanas presente nas amostras. Os maiores valores de CDL observados foram para polpas com menores teores de xilanas, exceto para as amostras referência e tratada com NaOH 10 g/L (14,5% de xilanas), onde observou-se o contrário. Os maiores números de revoluções PFI causaram efeito negativo no CDL, tendo seus valores bruscamente decrescidos, à medida que o conteúdo de xilanas na polpa aumentava.

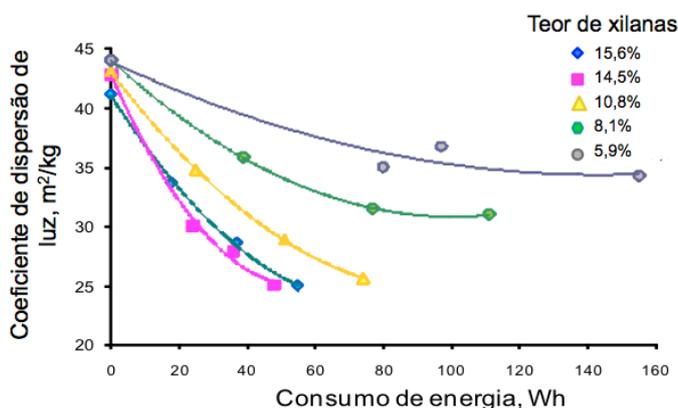


Figura 21. Coeficiente de dispersão de luz para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas branqueadas a partir dos tratamentos alcalinos.

As equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz, em função do consumo de energia de refino para as cinco amostras são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19. Equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz (CDL) em função do consumo de energia de refino para as cinco amostras de polpa branqueada.

Amostra	Equações ajustadas	R ²
15,6%	$y = 0,0029x^2 - 0,4493x + 41,013$	0,9992
14,5%	$y = 0,0059x^2 - 0,6467x + 42,728$	0,9949
10,8%	$y = 0,0019x^2 - 0,3744x + 42,983$	0,9999
8,1%	$y = 0,0013x^2 - 0,2619x + 44,015$	0,9999
5,9%	$y = 0,0005x^2 - 0,133x + 43,921$	0,9401

A Figura 22 apresenta o coeficiente de dispersão de luz (CDL), calculado para 20 °SR, em função do teor de xilanas presente na polpa.

Polpas com menores teores de xilanas apresentam maiores valores de CDL, que pode ser explicado pela influência das xilanas nas ligações interfibras, sendo que maiores conteúdos de xilanas reduzem as interfaces fibra – ar, diminuindo assim a dispersão de luz. Essa tendência é confirmada pelos menores valores de opacidade encontrados para papéis com elevados conteúdos de xilanas (Tabela 1E do Anexo E).

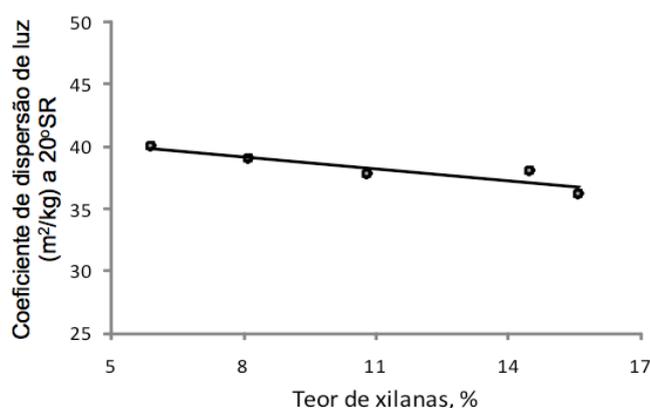


Figura 22. Coeficiente de dispersão de luz (CDL) a 20 °SR em função do teor de xilanas presentes na polpa.

5. CONCLUSÃO

Os tratamentos alcalinos da polpa kraft não branqueada foram efetivos para reduzir o teor de xilanas da polpa; níveis de até 5,9% de xilanas foram obtidos com solução de 70 g/L NaOH. Os tratamentos com ácido, enzimas xilanases e DMSO mostraram baixa eficiência na remoção das xilanas.

O ganho de alvura da pré-deslignificação com oxigênio foi melhorado pela remoção parcial das xilanas, porém a eficiência do processo não foi alterada, enquanto que a perda de viscosidade foi aumentada.

A remoção de xilanas da polpa por tratamento alcalino reduziu, significativamente, a demanda de cloro ativo para produção de polpa com 90% ISO de alvura pela seqüência $D_{HT}(EP)D$, pela redução do kappa da polpa; porém a branqueabilidade da polpa não foi influenciada pela remoção de xilanas.

Os tratamentos alcalinos tiveram efeito negativo e significativo na refinabilidade da polpa e efeito muito positivo na sua drenabilidade.

O índice de retenção de água da polpa foi pouco influenciado pelo tratamento alcalino, até um nível de xilanas na polpa de 8,1%, porém foi significativamente reduzido quando o nível de xilanas da polpa foi decrescido até 5,9%. O grau de *hornification* das fibras foi pouco influenciado pelo teor de xilanas da polpa na faixa estudada (5,9-16,5%).

A capacidade de absorção de água das amostras foi positiva e significativamente influenciada pela remoção de xilanas da polpa em polpas não refinadas. Em polpas refinadas, o efeito do teor de xilanas foi pouco

significativo. A ação de refino reduziu a capacidade de absorção de água da polpa. A capilaridade Klemm aumenta com a remoção de xilanas da polpa e decresce com a ação do refino.

A remoção das xilanas aumentou as propriedades de volume específico aparente e coeficiente de dispersão de luz, e diminuiu as propriedades de índice de tração, índice de rasgo, módulo de elasticidade e energia de deformação.

Polpas com menores teores de xilanas, dentro da faixa estudada, obtiveram melhores características para produção de papel *tissue*, uma vez que estas apresentaram os melhores resultados quanto à absorção de líquidos e volume específico do papel originado. O índice de tração foi prejudicado pela remoção das xilanas. Porém, após o refino, atingiu-se valores desejados de índice de tração para que a produção de papel *tissue* com baixos teores de xilanas fosse viável.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARZYC, D., PAGE, D. H., RAGAUSKAS, A. **Carboxylic acid groups and fibre bonding**. FUNDAMENTAL RESEARCH SYMPOSIUM, 11, Cambridge, 1997. Proceedings Cambridge: 2.ed.,1997. p. 893-907.

BEG, Q. K., KAPPOR, M., MAHAJAN, L., HOONDAL, G. S. **Microbial xylanases and their industrial applications: a review**. Applied microbiology and biotechnology. v. 56, n. 3-4, p. 326-338, 2000.

CARPIM, M. A., BARRICHELLO, L. E. G., CLAUDIO-DA-SILVA. JUNIOR, E., DIAS, R. L. V. **As influências do número de fibras por grama nas propriedades óticas do papel**. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 20, São Paulo, 1987. Anais... São Paulo: ABTCP, 1987. p. 183-205.

CASTANHO, C. G., OLIVEIRA, R. C. **Estudos de aproveitamento de rejeito fibroso industrial da polpação kraft de eucalipto na produção de papéis reciclados**. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 33, 2000. São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 2000.

COLODETTE, J. L. **Notas de aula de química da madeira**, 2001.

COLODETTE, J. L. **Química e tecnologia de branqueamento de celulose**. Curso técnico em tecnologia de celulose e papel. Viçosa-MG, 2004.

COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., JUNIOR, D.L., PEDRAZZI, C. **Effect of pulp delignification degree on fibre line performance and bleaching effluent load**. Bioresources, v. 2, n. 2, p. 223-234, 2007.

COSTA, M.M.; COLODETTE, J.L. **Efeito da composição química da polpa Kraft-O2 na sua branqueabilidade**. O Papel, v. 8, p. 93-103, 2002.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel. Tecnologia de fabricação do papel**. vol. 2, 2. ed. São Paulo: IPT, 1988. 403 p.

DENCE, C. W., REEVE, D. W. **Pulps bleaching – principles and practice**. Atlanta, Georgia: Tappi Press, 1996.

DEVENYNS, J. CHAUVEHEID, E. **Uronic acid and metals control**. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9, 1997. Montreal. Proceedings...PAPTAC, Montreal, 1997. Não paginado.

FENGEL, D., WENEGER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FERREIRA, P. J., CARVALHO, M. G., MARTINS, A. A., FIGUEIREDO, M. M. **Efeito das variáveis de cozimento Kraft na refinação de pastas de E. globulus nacional – Avaliação das propriedades papelarias**. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE ENGENHARIA QUÍMICA, 7, Lisboa, 1998. **Anais** Lisboa: 2. ed., 1998. p. 353-360.

FOELKEL, C. E. B. **As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose Kraft para a fabricação de papel**. Eucalyptus Online Book & Newsletter, 2007.

FOELKEL, C. E. B. **Propriedades papelarias das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos**. Eucalyptus Online Book & Newsletter, 2009.

FOELKEL, C. E. B. **Qualidade da Madeira de eucalipto para atendimento das exigências do mercado de celulose e papel**. Eucalyptus Online Book & Newsletter.

FROSSARD, V. A. **Fechamento de circuito dos efluentes na planta de branqueamento**. Monográfica para obtenção do título de Especialista (Pós-Graduação *Lato Sensu* em Tecnologia de Celulose e Papel) – Universidade Federal de Viçosa, 2003. 64 p.

GOMIDE, J. L. **Polpa de celulose – Química dos processos alcalinos de polpação**. Viçosa-MG: UFV, 1979. 50 p.

GOMIDE, J. L., COLODETTE, J. L., OLIVEIRA, R. C., GIRARD, R. e AGRYROPOULOS, D. S. **Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas Kraft de eucalyptus**. 2. Influência de parâmetros da polpação. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, São Paulo, 2000.

HARTLER, N. **Present and future of kraft pulping**. Nordic Pulp and Paper Research Journal, v. 12, n. 2, p. 115-118, 1997.

HOWARD, R. C., BICHARD, W. The basic effects of recycling on pulp properties. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 18, n. 4, p. 151-159, 1992.

KARLSSON, H. Fibre guide. **Fibre analysis and process applications in the pulp and paper industry**. Sweden: First edition. 2006.

KÖHNKE, T., GATENHOLM, P. **Modification of cellulose fibres by controlled xylan adsorption and its effect on softwood pulp properties.** In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD, FIBRE AND PULPING CHEMISTRY, 14, Durban, South Africa, 2007.

LAINE, J., HYNYNEN, R. **The effect of surface chemical composition and charge on the fiber and paper properties of unbleached Kraft pulps.** In: FUNDAMENTAL RESEARCH SYMPOSIUM, 11, Cambridge, 1997. Anais Cambridge: 2. ed., 1997. p. 859-891.

LI, J., GELLERSTEDT, G. **The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan.** Carbohydrat Research, v. 302, n. 3-4, p. 213 – 218, 1997.

LIU, J., HSIEH, J. **Caracterização da maciez em papel tissue facial.** O Papel/Tappi Journal, v.4, n.2, p.22-30, 2004. Número especial.

MAGATON, A. S. **Estudo do comportamento das hemiceluloses de polpas kraft de eucalipto.** 2008. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

MATOS, L. M. C. **A substituição das fibras longas pelas fibras curtas de eucalipto, suas características e aplicações na produção de papéis tissue.** Monográfica para obtenção do título de Especialista (Pós- Graduação *Lato Sensu* em Tecnologia de Celulose e Papel) – Universidade Federal de Viçosa, 2007. 63 p.

MOKFIENSKI, A. **Influência das xilanas na produção e nas propriedades de polpas de eucalipto para papéis.** Tese de Doutorado – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

MOREIRA, E. **Efeito da lixiviação ácida de cavacos de Eucalipto no processo kraft.** 2006. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

NEVES, J. M., AGUIAR, F. P., BATISTA, K. M., D'ALMEIDA, M. L. O. **Comparação entre os métodos de avaliação da absorção de fluidos em diferentes tipos de papéis.** In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EM CELULOSA Y PAPEL. Córdoba, 2004. p.14.

OLIVEIRA, R. C.; SABIONI, L. **Recuperação da Qualidade de Papéis de Eucalipto no Processo de Reciclagem.** Revista Árvore, v. 26, n. 1, p. 107-119, 2002.

PAULAPURO, H. **Paper and board grades.** Atlanta: 2000. 134p. Papermaking Science and Technology Series.

PEDRAZZI, C. **Influência das xilanas na produção e nas propriedades de polpas de eucalipto para papéis.** Tese de Doutorado – Universidade Federal de Viçosa – Viçosa, 2009.

PEDRAZZI, C.; MUGUET, M. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. **O processo AD(EO)D – um novo conceito**. Revista Ciência Florestal, v. 19, n. 2, p. 215 – 224, 2009.

RATNIEKS, E., FOELKEL, C. E. B. **Uma discussão teórico-prática sobre polpas de eucalipto para a fabricação de papel *tissue***. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 29. São Paulo, 1996. Anais, ABTCP, 1996. p.18.

REBUZZI, F. e EVTUGUIN, D. V. **Effect of glucuronoxylan on the hornification of eucalyptus globulus bleached pulps**. Macromolecular Symposium, v. 232, p. 121-128, 2006.

REGAZZI, A. **Teste para identificar a identidade de modelos de regressão e igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal**. Revista Ceres, v. 40, n. 228, p. 176 - 195, 1993.

REGAZZI, A.; SILVA, C. H. O. **Teste para verificar a igualdade de parâmetros e a identidade de modelos de regressão não-linear. I. Dados no delineamento inteiramente casualizado**. Revista Matemática Estatística, v. 22, n. 3, p. 33 - 45, 2004.

REINER, F. J. M. **Mecanismo de ligação entre fibras e a importância do refino**. O Papel, v. 55, n. 1, p. 29-32, 1994.

SANTOS, S. R. dos. **Influência da qualidade da madeira de híbridos de *eucalyptus grandis* x *eucalyptus urophylla* e do processo kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada**. 2005. Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, USP, Piracicaba, 2005.

SILVA, R. P., OLIVEIRA, R. C. **Efeito da ação do refino e da reciclagem nas propriedades dos papéis de eucalipto e pinus**. Revista Árvore, v. 24, n. 3, p. 349 – 360, 2000.

SJÖSTRÖM, E., ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking**. 15. ed. 1999. 316 p.

SOUZA, H. M. P. D. **Aplicação de celulases e xilanases na reciclagem de fibras de papel**. Tese de Doutorado – Universidade do Minho - Braga, 2002.

VUORINEN, T., TELEMAN, A., FAGERSTROM, P., BUCHERT, J., e TENKANEN, M. **Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps**. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Atlanta. Proceedings... Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 43-51.

WAGBERG, L., ANNERGREN, G. **Physicochemical characterization of papermaking fibres.** In: FUNDAMENTAL RESEARCH SYMPOSIUM, 11, Cambridge, 1997. **Anais** Cambridge: 2. ed., 1997.

WAN, J. Q., WANG, Y., XIAO, Q. **Effects of hemicellulose removal on cellulose fiber structure and recycling characteristics of eucalyptus pulp.** *Bioresource Technology*, v. 101, p. 4577- 4583, 2010.

WEISE, U. and PAULAPURO, H. **Hornification mechanisms and terminoly.** *Paperi Ja Puu-Paper and Timber*, v. 80, n. 2, p.110 – 115, 1998.

ANEXOS

ANEXO A

Influência da carga de álcali efetivo e da temperatura no estágio CCE utilizando Licor Branco Kraft

Teste 1 – 75 g AE/L e 20°C

Estágio

Consistência – 8%
Temperatura – 20 °C
Tempo – 15 minutos
Concentração alcalina – 75 g AE/L

Solução alcalina

Concentração – 110,9 gAE/L
Sulfidez – 23%
Temperatura – 15°C
Volume – 466,8 ml

Polpa

Massa de polpa (a.s) – 60 gramas
Consistência da polpa – 35%
Temperatura da polpa – 40°C

Água desmineralizada

Temperatura – 15°C
Volume – 111,8 ml

Teste 3 – 95 g AE/L e 20°C

Estágio

Consistência – 8%
Temperatura – 20 °C
Tempo – 15 minutos
Concentração alcalina – 95 g AE/L

Solução alcalina

Concentração – 128,3 g AE/L
Sulfidez – 23%
Temperatura – 40°C
Volume – 511,0ml

Polpa

Massa de polpa (a.s) – 80 gramas
Consistência da polpa – 35%
Temperatura da polpa – 40°C

Água desmineralizada

Temperatura – 40°C
Volume – 67,6 ml

Teste 2 – 85 g AE/L e 20°C

Estágio

Consistência – 8%
Temperatura – 20 °C
Tempo – 15 minutos
Concentração alcalina – 85 gAE/L

Solução alcalina

Concentração – 110,9 gAE/L
Sulfidez – 23%
Temperatura – 15°C
Volume – 529,0 ml

Polpa

Massa de polpa (a.s) – 60 gramas
Consistência da polpa – 35%
Temperatura da polpa – 40°C

Água desmineralizada

Temperatura – 15°C
Volume – 49,6 ml

Teste 4 – 105 g AE/L e 20°C

Estágio

Consistência – 8%
Temperatura – 20 °C
Tempo – 15 minutos
Concentração alcalina – 105 g AE/L

Solução alcalina

Concentração – 128,3 g AE/L
Sulfidez – 23%
Temperatura – 40°C
Volume – 564,8 ml

Polpa

Massa de polpa (a.s) – 80 gramas
Consistência da polpa – 35%
Temperatura da polpa – 40°C

Água desmineralizada

Temperatura – 40°C
Volume – 13,8 ml

Teste 5 – 75 g AE/L e 30°C

Estágio

Consistência – 8%
Temperatura – 30 °C
Tempo – 15 minutos
Concentração alcalina – 75 g AE/L

Solução alcalina

Concentração – 110,9 g AE/L
Sulfidez – 23%
Temperatura – 28°C
Volume – 466,8 ml

Polpa

Massa de polpa (a.s) – 60 gramas
Consistência da polpa – 35%
Temperatura da polpa – 40°C

Água desmineralizada

Temperatura – 28°C
Volume – 111,8 ml

Teste 7 – 95 g AE/L e 30°C

Estágio

Consistência – 8%
Temperatura – 30 °C
Tempo – 15 minutos
Concentração alcalina – 95 g AE/L

Solução alcalina

Concentração – 128,3 g AE/L
Sulfidez – 23%
Temperatura – 28°C
Volume – 511,0 ml

Polpa

Massa de polpa (a.s) – 60 gramas
Consistência da polpa – 35%
Temperatura da polpa – 40°C

Água desmineralizada

Temperatura – 28°C
Volume – 67,6 ml

Teste 6 – 85 g AE/L e 30°C

Estágio

Consistência – 8%
Temperatura – 30 °C
Tempo – 15 minutos
Concentração alcalina – 85 g AE/L

Solução alcalina

Concentração – 110,9 g AE/L
Sulfidez – 23%
Temperatura – 28°C
Volume – 529,0 ml

Polpa

Massa de polpa (a.s) – 60 gramas
Consistência da polpa – 35%
Temperatura da polpa – 40°C

Água desmineralizada

Temperatura – 28°C
Volume – 49,6 ml

Teste 8 – 105 g AE/L e 30°C

Estágio

Consistência – 8%
Temperatura – 30 °C
Tempo – 15 minutos
Concentração alcalina – 105 g AE/L

Solução alcalina

Concentração – 128,3 g AE/L
Sulfidez – 23%
Temperatura – 28°C
Volume – 564,8 ml

Polpa

Massa de polpa (a.s) – 60 gramas
Consistência da polpa – 35%
Temperatura da polpa – 40°C

Água desmineralizada

Temperatura – 28°C
Volume – 13,8 ml

Teste 9 – 75 g AE/L e 35°C

Estágio

Consistência – 8%
Temperatura – 35 °C
Tempo – 15 minutos
Concentração alcalina – 75 g AE/L

Solução alcalina

Concentração – 110,9 g AE/L
Sulfidez – 23%
Temperatura – 34°C
Volume – 466,8 ml

Polpa

Massa de polpa (a.s) – 60 gramas
Consistência da polpa – 35%
Temperatura da polpa – 40°C

Água desmineralizada

Temperatura – 34°C
Volume – 111,8 ml

Teste 11 – 95 g AE/L e 35°C

Estágio

Consistência – 8%
Temperatura – 35 °C
Tempo – 15 minutos
Concentração alcalina – 95 g AE/L

Solução alcalina

Concentração – 128,3 g AE/L
Sulfidez – 23%
Temperatura – 34°C
Volume – 511,0 ml

Polpa

Massa de polpa (a.s) – 60 gramas
Consistência da polpa – 35%
Temperatura da polpa – 40°C

Água desmineralizada

Temperatura – 34°C
Volume – 67,6 ml

Teste 10 – 85 g AE/L e 35°C

Estágio

Consistência – 8%
Temperatura – 35 °C
Tempo – 15 minutos
Concentração alcalina – 85 g AE/L

Solução alcalina

Concentração – 110,9 g AE/L
Sulfidez – 23%
Temperatura – 34°C
Volume – 529,0 ml

Polpa

Massa de polpa (a.s) – 60 gramas
Consistência da polpa – 35%
Temperatura da polpa – 40°C

Água desmineralizada

Temperatura – 34°C
Volume – 49,6 ml

Teste 12 – 105 g AE/L e 35°C

Estágio

Consistência – 8%
Temperatura – 35 °C
Tempo – 15 minutos
Concentração alcalina – 105 g AE/L

Solução alcalina

Concentração – 128,3 g AE/L
Sulfidez – 23%
Temperatura – 34°C
Volume – 564,8 ml

Polpa

Massa de polpa (a.s) – 60 gramas
Consistência da polpa – 35%
Temperatura da polpa – 40°C

Água desmineralizada

Temperatura – 34°C
Volume – 13,8 ml

Teste 13 – 75 g AE/L e 40°C

Estágio

Consistência – 8%
Temperatura – 40 °C
Tempo – 15 minutos
Concentração alcalina – 75 g AE/L

Solução alcalina

Concentração – 110,9 g AE/L
Sulfidez – 23%
Temperatura – 40°C
Volume – 466,8 ml

Polpa

Massa de polpa (a.s) – 60 gramas
Consistência da polpa – 35%
Temperatura da polpa – 40°C

Água desmineralizada

Temperatura – 40°C
Volume – 111,8 ml

Teste 15 – 95 g AE/L e 40°C

Estágio

Consistência – 8%
Temperatura – 40 °C
Tempo – 15 minutos
Concentração alcalina – 95 g AE/L

Solução alcalina

Concentração – 128,3 g AE/L
Sulfidez – 23%
Temperatura – 40°C
Volume – 511,0 ml

Polpa

Massa de polpa (a.s) – 60 gramas
Consistência da polpa – 35%
Temperatura da polpa – 40°C

Água desmineralizada

Temperatura – 40°C
Volume – 67,6 ml

Teste 14 – 85 g AE/L e 40°C

Estágio

Consistência – 8%
Temperatura – 40 °C
Tempo – 15 minutos
Concentração alcalina – 85 g AE/L

Solução alcalina

Concentração – 110,9 g AE/L
Sulfidez – 23%
Temperatura – 40°C
Volume – 529,0 ml

Polpa

Massa de polpa (a.s) – 60 gramas
Consistência da polpa – 35%
Temperatura da polpa – 40°C

Água desmineralizada

Temperatura – 40°C
Volume – 49,6 ml

Teste 16 – 105 g AE/L e 40°C

Estágio

Consistência – 8%
Temperatura – 40 °C
Tempo – 15 minutos
Concentração alcalina – 105 g AE/L

Solução alcalina

Concentração – 128,3 g AE/L
Sulfidez – 23%
Temperatura – 40°C
Volume – 564,8 ml

Polpa

Massa de polpa (a.s) – 60 gramas
Consistência da polpa – 35%
Temperatura da polpa – 40°C

Água desmineralizada

Temperatura – 40°C
Volume – 13,8 ml

ANEXO B

Tabela 1B. Resultados do tratamento CCE efetuado nas condições de referência (30 °C, 85 g/L NaOH e sulfidez 23%).

Tratamento	Repe- tição	No. kappa	Viscosidade, dm ³ /kg	Alvura, %ISO	Sulfidez residual, %	Álcali residual, g/L NaOH	Xilana, %	S10, %	S18, %	Rendi- mento, %
Nenhum	A	7,2	813	43,9	-	-	4,3	3,8	3,2	-
	B	6,9	830	44,2	-	-	4,3	3,9	3,5	-
	Média	7,1	822	44,1	-	-	4,3	3,9	3,4	-
85 g/L AE	A	4,6	810	46,5	19,85	79,65	2,6	1,83	1,42	96,93
	B	4,6	796	46,7	20,14	78,95	2,3	1,76	1,42	96,85
	Média	4,6	803	46,6	20,00	79,30	2,5	1,80	1,42	96,89

Tabela 2B. Resultados dos tratamentos CCE efetuados em quatro condições de temperatura (20, 30, 35 e 40 °C) e duas cargas de álcali (74 e 91 g/L como NaOH), efetuado por 15 minutos na consistência de 8% e 0% sulfidez (soda pura).

Tratamento	Rep.	No. kappa	Viscosidade, dm ³ /kg	Alvura, %ISO	Álcali residual, g/L NaOH	DQO filtrado, kg O ₂ /t	Xilana, %	S10, %	S18, %	Rendimento, %
Nenhum	A	7,2	813	43,9	-	-	4,3	3,8	3,2	-
	B	6,9	830	44,2	-	-	4,3	3,9	3,5	-
	Média	7,1	822	44,1	-	-	4,3	3,9	3,4	-
74g/L, 20°C	A	5,0	799	45,0	70,8	43,2	2,3	1,7	1,4	97,9
	B	4,9	841	45,0	69,7	44,1	2,4	1,3	1,3	97,8
	Média	5,0	820	45,0	70,3	43,6	2,4	1,5	1,4	97,8
91g/L, 20°C	A	4,8	858	41,8	85,9	45,7	2,5	0,9	0,9	97,8
	B	4,8	844	42,4	85,7	44,9	2,5	1,1	0,9	97,8
	Média	4,8	851	42,1	85,8	45,3	2,5	1,0	0,9	97,8
74g/L, 30°C	A	5,0	817	45,9	74,0	36,2	2,2	1,8	1,6	97,8
	B	5,0	831	45,5	73,6	37,1	2,2	1,8	1,6	97,9
	Média	5,0	824	45,7	73,8	36,7	2,2	1,8	1,6	97,9
91g/L, 30°C	A	4,8	851	44,2	88,7	44,8	2,2	1,1	0,9	97,8
	B	4,8	835	44,8	89,1	44,7	2,7	1,2	0,9	97,8
	Média	4,8	843	44,5	88,9	44,8	2,5	1,2	0,9	97,8
74g/L, 35°C	A	4,9	827	45,4	72,0	36,3	1,8	2,1	1,5	97,9
	B	5,0	847	45,4	71,6	36,0	1,9	2,2	1,5	97,8
	Média	5,0	837	45,4	71,8	36,2	1,9	2,2	1,5	97,9
91g/L, 35°C	A	4,9	865	44,0	83,0	44,5	2,4	1,3	1,0	97,8
	B	4,6	859	44,0	83,2	44,8	2,4	1,3	0,9	97,7
	Média	4,8	862	44,0	83,1	44,7	2,4	1,3	1,0	97,8
74g/L, 40°C	A	5,2	830	46,8	74,2	29,8	1,9	2,2	1,8	97,9
	B	5,0	840	47,0	73,8	30,5	1,8	2,2	1,9	97,9
	Média	5,1	835	46,9	74,0	30,1	1,9	2,2	1,9	97,9
91g/L, 40°C	A	4,9	851	46,1	89,1	41,9	1,9	1,3	1,3	97,8
	B	4,9	871	45,8	88,5	42,6	2,1	1,4	1,3	97,9
	Média	4,9	861	46,0	88,8	42,2	2,0	1,4	1,3	97,9

Tabela 3B. Resultados do tratamento CCE efetuado a temperatura de 20°C e álcali efetivo AE (75, 85, 95 e 105 g/L como NaOH), realizado a 8% de consistência, por 15 minutos e sulfidez 23% (23% para a referência e concentrações de álcali 75 e 85 g/L e sulfidez 23,1% para as concentrações de 95 e 105 g/L).

Tratamento	Repe- tição	No. kappa	Viscosi- dade, dm ³ /kg	Alvura, %ISO	Sulfidez residual, %	Álcali residual, g/L NaOH	Xilana, %	S10, %	S18, %	Rendimento, %
Nenhum	A	7,2	813	43,9	-	-	4,3	3,8	3,2	-
	B	6,9	830	44,2	-	-	4,3	3,9	3,5	-
	Média	7,1	822	44,1	-	-	4,3	3,9	3,4	-
Referência	A	4,6	810	46,5	19,9	79,7	2,6	1,8	1,4	96,9
	B	4,6	796	46,7	20,1	79,0	2,3	1,8	1,4	96,9
	Média	4,6	803	46,6	20,0	79,4	2,5	1,8	1,4	96,9
75 g/L AE	A	4,9	745	47,1	21,6	70,0	2,5	2,1	1,5	97,0
	B	4,9	700	47,5	21,7	69,4	2,3	1,9	1,5	96,9
	Média	4,9	723	47,3	21,7	69,7	2,4	2,0	1,5	97,0
85 g/L AE	A	4,6	655	47,7	22,6	78,1	2,2	1,5	1,2	96,9
	B	4,8	690	47,6	22,3	78,5	2,0	1,3	1,0	96,9
	Média	4,7	673	47,7	22,5	78,3	2,1	1,4	1,1	96,9
95 g/L AE	A	4,7	680	45,0	23,0	84,3	2,3	1,4	1,0	96,7
	B	4,8	639	46,0	23,1	84,1	2,1	1,5	1,2	96,7
	Média	4,8	660	45,5	23,1	84,2	2,2	1,5	1,1	96,7
105 g/L AE	A	4,9	649	44,2	23,1	93,5	2,0	1,4	0,9	96,6
	B	4,8	657	45,0	23,1	93,3	2,0	1,4	1,0	96,6
	Média	4,8	653	44,6	23,1	93,4	2,0	1,4	1,0	96,6

Tabela 4B. Resultados do tratamento CCE efetuado a temperatura de 30°C e álcali efetivo AE (75, 85, 95 e 105 g/L como NaOH), realizado a 8% de consistência, por 15 minutos e sulfidez 23% (23% para a referência e concentrações de álcali 75 e 85 g/L e sulfidez 23,1% para as concentrações de 95 e 105 g/L).

Tratamento	Repetição	No. kappa	Viscosidade, dm ³ /kg	Alvura, %ISO	Sulfidez residual, %	Álcali residual, g/L NaOH	Xilana, %	S10, %	S18, %	Rendimento, %
Nenhum	A	7,2	813	43,9	-	-	4,3	3,8	3,2	-
	B	6,9	830	44,2	-	-	4,3	3,9	3,5	-
	Média	7,1	822	44,1	-	-	4,3	3,9	3,4	-
Referência	A	4,6	810	46,5	19,9	79,7	2,6	1,8	1,4	96,9
	B	4,6	796	46,7	20,1	79,0	2,3	1,8	1,4	96,9
	Média	4,6	803	46,6	20,0	79,4	2,5	1,8	1,4	96,9
75 g/L AE	A	4,3	810	49,7	20,1	71,8	3,0	2,3	1,8	97,0
	B	5,3	821	48,9	20,3	72,0	2,9	2,6	2,0	97,0
	Média	4,8	816	49,3	20,2	71,9	3,0	2,4	1,9	97,0
85 g/L AE	A	4,4	780	50,4	21,6	77,9	2,4	2,0	1,5	96,9
	B	5,0	793	49,6	21,9	80,1	2,4	2,0	1,5	96,9
	Média	4,7	787	50,0	21,8	79,0	2,4	2,0	1,5	96,9
95 g/L AE	A	4,2	745	49,5	22,9	87,1	2,1	1,5	1,2	96,8
	B	4,9	741	48,6	23,0	86,5	2,2	1,5	1,2	96,8
	Média	4,5	763	49,1	23,0	86,8	2,2	1,5	1,2	96,8
105 g/L AE	A	4,3	730	48,4	23,0	94,9	1,9	1,2	1,0	96,9
	B	4,8	773	48,9	23,1	95,1	2,0	1,3	1,0	96,7
	Média	4,5	752	48,7	23,1	95,0	2,0	1,3	1,0	96,8

Tabela 5B. Resultados do tratamento CCE efetuado a temperatura de 35°C e álcali efetivo AE (75, 85, 95 e 105 g/L como NaOH), realizado a 8% de consistência, por 15 minutos e sulfidez 23% (23% para a referência e concentrações de álcali 75 e 85 g/L e sulfidez 23,1% para as concentrações de 95 e 105 g/L).

Tratamento	Repe- tição	No. kappa	Viscosi- dade, dm ³ /kg	Alvura, %ISO	Sulfidez residual, %	Álcali residual, g/L NaOH	Xilana, %	S10, %	S18, %	Rendimento, %
Nenhum	A	7,2	813	43,9	-	-	4,3	3,8	3,2	-
	B	6,9	830	44,2	-	-	4,3	3,9	3,5	-
	Média	7,1	822	44,1	-	-	4,3	3,9	3,4	-
Referência	A	4,6	810	46,5	19,9	79,7	2,6	1,8	1,4	96,9
	B	4,6	796	46,7	20,1	79,0	2,3	1,8	1,4	96,9
	Média	4,6	803	46,6	20,0	79,4	2,5	1,8	1,4	96,9
75 g/L AE	A	4,8	788	45,8	19,4	70,8	3,0	2,8	2,1	97,0
	B	5,1	769	46,5	19,9	70,8	3,3	2,8	2,0	97,1
	Média	5,0	779	46,2	19,7	70,8	3,2	2,8	2,1	97,1
85 g/L AE	A	4,8	756	47,7	21,7	78,9	2,7	2,3	1,7	96,8
	B	5,1	810	47,3	21,5	79,3	2,5	2,2	1,7	96,9
	Média	4,9	783	47,5	21,6	79,1	2,6	2,3	1,7	96,9
95 g/L AE	A	4,8	799	46,1	22,9	88,5	2,3	1,7	1,3	96,9
	B	4,9	807	46,7	22,4	88,9	2,6	1,6	1,3	96,8
	Média	4,8	803	46,4	22,6	88,7	2,5	1,7	1,3	96,9
105 g/L AE	A	4,7	796	45,6	22,9	95,1	2,1	1,4	1,0	96,7
	B	4,6	782	46,0	23,0	94,9	2,4	1,5	1,0	96,7
	Média	4,7	789	45,8	23,0	95,0	2,3	1,5	1,0	96,7

Tabela 6B. Resultados do tratamento CCE efetuado a temperatura de 40 °C e álcali efetivo AE (75, 85, 95 e 105 g/L como NaOH), realizado a 8% de consistência, por 15 minutos e sulfidez 23% (23% para a referência e concentrações de álcali 75 e 85 g/L e sulfidez 23,1% para as concentrações de 95 e 105 g/L).

Tratamento	Repe- tição	No. kappa	Viscosi- dade, dm ³ /kg	Alvura, %ISO	Sulfidez residual, %	Álcali residual, g/L NaOH	Xilana, %	S10, %	S18, %	Rendimento, %
Nenhum	A	7,2	813	43,9	-	-	4,3	3,8	3,2	-
	B	6,9	830	44,2	-	-	4,3	3,9	3,5	-
	Média	7,1	822	44,1	-	-	4,3	3,9	3,4	-
Referência	A	4,6	810	46,5	19,9	79,7	2,6	1,8	1,4	96,9
	B	4,6	796	46,7	20,1	79,0	2,3	1,8	1,4	96,9
	Média	4,6	803	46,6	20,0	79,4	2,5	1,8	1,4	96,9
75 g/L AE	A	5,1	791	46,9	19,9	73,0	3,1	3,0	2,1	97,0
	B	5,0	785	47,6	20,2	72,4	3,1	3,0	2,1	97,1
	Média	5,0	788	47,3	20,1	72,7	3,1	3,0	2,1	97,1
85 g/L AE	A	5,2	787	47,4	20,3	81,1	2,6	2,3	1,7	97,0
	B	5,1	782	46,9	20,4	80,5	2,7	2,3	1,7	96,9
	Média	5,1	785	47,2	20,4	80,8	2,7	2,3	1,7	97,0
95 g/L AE	A	4,9	750	46,3	22,6	87,5	2,3	1,9	1,4	96,8
	B	4,9	781	46,5	22,7	88,1	2,2	1,8	1,4	96,9
	Média	4,9	766	46,4	22,7	87,8	2,3	1,9	1,4	96,9
105 g/L AE	A	4,8	778	45,5	23,0	97,3	1,9	1,4	1,1	96,7
	B	4,5	751	45,7	23,1	96,9	2,0	1,6	1,0	96,7
	Média	4,7	765	45,6	23,1	97,1	2,0	1,5	1,1	96,7

ANEXO C

Tabela 1C. Resultados dos tratamentos ácidos em várias concentrações de ácido sulfúrico (5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100 kg/t) e utilizando o gás CO₂ (10 kg/t).

Tratamento	Perda de peso (%)	Viscosidade (dm ³ /kg)	Xilanas (%)	pH final
Referência	-	1211	15,6	-
	-	1241	15,6	-
Média	-	1226	15,6	-
H ₂ SO ₄ , (5)	98,1	1041	15,5	8,31
	98,1	1059	15,6	8,39
Média	98,1	1050	15,6	8,35
H ₂ SO ₄ , (10)	98,0	906	15,6	6,10
	97,9	884	15,5	6,18
Média	98,0	895	15,6	6,14
H ₂ SO ₄ , (20)	96,5	839	15,5	3,02
	96,0	852	15,5	2,98
Média	96,3	846	15,5	3,00
H ₂ SO ₄ , (30)	95,4	694	15,4	2,25
	95,0	708	15,2	2,43
Média	95,2	701	15,3	2,34
H ₂ SO ₄ , (40)	95,3	558	14,4	1,80
	95,1	582	14,4	1,98
Média	95,2	570	14,4	1,89
H ₂ SO ₄ , (50)	94,4	344	13,6	1,67
	94,4	354	13,3	1,75
Média	94,4	349	13,5	1,71
H ₂ SO ₄ , (75)	94,3	306	13,0	1,55
	93,9	324	12,9	1,61
Média	94,1	315	13,0	1,58
H ₂ SO ₄ , (100)	93,9	299	12,8	1,10
	93,7	292	12,7	1,20
Média	93,8	296	12,8	1,15
CO ₂ , (10)	98,2	1079	15,6	8,79
	97,8	1097	15,5	8,89
Média	98,0	1088	15,6	8,84

Tabela 2C. Resultados dos tratamentos enzimáticos utilizando-se várias dosagens da enzima xilanase.

Tratamento	Rendimento, (%)	Viscosidade (dm ³ /kg)	Xilanas (%)	pH final
Referência	-	1241	15,6	-
	-	1211	15,6	-
Média	-	1226	15,6	-
100g/t	96,5	1255	13,7	7,09
	96,5	1237	13,8	7,13
Média	96,5	1246	13,8	7,11
200g/t	96,7	1264	13,7	7,00
	96,6	1242	13,9	7,10
Média	96,7	1253	13,8	7,05
300g/t	95,5	1274	13,7	7,14
	95,1	1248	13,7	7,10
Média	95,3	1261	13,7	7,12
400g/t	95,8	1271	13,8	7,10
	95,7	1287	13,9	7,18
Média	95,8	1317	13,9	7,14
500g/t	95,6	1262	13,8	7,20
	95,4	1282	13,6	7,34
Média	95,5	1272	13,7	7,27
1000g/t	95,4	1292	13,8	7,25
	95,4	1275	13,8	7,33
Média	95,4	1283	13,8	7,29
1500g/t	95,0	1277	13,9	7,29
	94,6	1299	13,7	7,33
Média	94,8	1288	13,8	7,31
2000g/t	94,8	1290	13,7	7,60
	94,7	1266	13,8	7,72
Média	94,8	1278	13,8	7,66

Tabela 3C. Resultados dos tratamentos utilizando o solvente dimetilsulfóxido (DMSO).

Tratamento	Rendimento, (%)	Viscosidade (dm ³ /kg)	Xilanas (%)
Referência	-	1211	15,6
	-	1241	15,6
Média	-	1226	15,6
2g, 12h	96,7	1256	12,9
	96,2	1234	13,0
Média	96,5	1245	13,0
4g, 12h	96,5	1208	13,3
	96,3	1222	13,3
Média	96,4	1215	13,3
7g, 12h	98,0	1224	15,5
	97,9	1242	15,4
Média	98,0	1233	15,5
4g, 3h	95,4	1261	13,6
	95,6	1237	13,4
Média	95,5	1249	13,5
4g, 6h	95,1	1241	13,1
	95,5	1261	13,9
Média	95,3	1251	13,0

Tabela 4C. Dados dos tratamentos alcalinos nas amostras de polpa marrom realizados em varias concentrações de hidróxido de sódio (10, 30, 50 e 70 g/L).

Tratamento	Rendimento (%)	Viscosidade (dm ³ /kg)	Xilanas (%)	Kappa	DQO, kg/t (licor)	Alvura, %ISO	HexA, mmol/kg
Referência	-	1211	15,6	15,9	-	42,0	61,41
	-	1241	15,6	16,2	-	42,2	62,11
Média	-	1226	15,6	16,1	-	42,1	61,76
10 g/L	98,3	1994	14,6	15,08	6,3	40,1	61,13
	98,7	1214	14,3	15,33	6,2	40,1	61,65
Média	98,5	1204	14,5	15,22	6,3	40,1	61,39
30 g/L	96,5	1220	10,6	13,24	66,4	41,5	50,42
	96,9	1269	10,9	13,41	66,1	41,3	49,54
Média	96,7	1245	10,8	13,33	66,3	41,4	49,98
50 g/L	89,2	1258	8,2	10,48	195,5	43,0	35,37
	89,1	1298	8,0	10,56	197,3	43,4	33,97
Média	89,2	1278	8,1	10,52	196,4	43,2	34,67
70 g/L	85,6	1305	6,3	7,87	205,3	42,7	22,67
	85,7	1310	5,4	7,96	207,9	43,0	22,83
Média	85,7	1308	5,9	7,92	206,6	42,9	22,75

ANEXO D

Quadro 1D. Dados do branqueamento pela sequência OD_{HT}(EP)D – Polpa referência (15,6% de xilanas).

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento			
	O	D _{HT}	(EP)	D
Consistência, %	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	75	82	76
Tempo, min	60	120	60	120
Pressão, kPa	500	-	-	-
O ₂ , kg/tas	15	-	-	-
Fator kappa	-	0,16	-	-
ClO ₂ , kg/tas	-	17,4	-	15
H ₂ O ₂ , kg/tas	-	-	3	-
NaOH, kg/tas	15	-	9,7	1,5
H ₂ SO ₄ , kg/tas	-	4,5	-	-
Número kappa	10,9	-	4,2	-
pH final	11,6	3,1	10,9	4,5
Reagente consumido, %	-	99,1	75,6	99,2
Alvura, % ISO	49,2	71,9	83,0	89,8
Reversão de alvura, % ISO	-	-	-	87,2
Reversão % ISO	-	-	-	2,6
Viscosidade, dm ³ /kg	1101	1037	976	926

Quadro 2D. Dados do branqueamento pela sequência OD_{HT}(EP)D – Polpa tratada com NaOH a 10 g/L (14,5% de xilanas).

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento			
	O	D _{HT}	(EP)	D
Consistência, %	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	75	82	76
Tempo, min	60	120	60	120
Pressão, kPa	500	-	-	-
O ₂ , kg/tas	15	-	-	-
Fator kappa	-	0,16	-	-
ClO ₂ , kg/tas	-	16,2	-	15
H ₂ O ₂ , kg/tas	-	-	3	-
NaOH, kg/tas	15	-	9,7	1,5
H ₂ SO ₄ , kg/tas	-	8,3	-	-
Número kappa	10,1	-	4,4	-
pH final	12,1	3,0	10,9	4,6
Reagente consumido, %	-	99,0	75,5	99,2
Alvura, % ISO	43,4	73,7	83,4	89,8
Reversão de alvura, % ISO	-	-	-	87,3
Reversão % ISO	-	-	-	2,5
Viscosidade, dm ³ /kg	1071	1012	965	911

Quadro 3D. Dados do branqueamento pela sequência OD_{HT}(EP)D – Polpa tratada com NaOH a 30 g/L (10,8% de xilanas).

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento			
	O	D _{HT}	(EP)	D
Consistência, %	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	75	82	76
Tempo, min	60	120	60	120
Pressão, kPa	500	-	-	-
O ₂ , kg/tas	15	-	-	-
Fator kappa	-	0,16	-	-
ClO ₂ , kg/tas	-	14,4	-	10
H ₂ O ₂ , kg/tas	-	-	3	-
NaOH, kg/tas	15	-	9,7	-
H ₂ SO ₄ , kg/tas	-	6,8	-	0,25
Número kappa	9,0	-	4,0	-
pH final	12,6	3,0	11,1	4,4
Reagente consumido, %	-	98,6	71,4	100
Alvura, % ISO	54,0	75,1	84,6	89,9
Reversão de alvura, % ISO	-	-	-	87,4
Reversão % ISO	-	-	-	2,5
Viscosidade, dm ³ /kg	915	875	845	813

Quadro 4D. Dados do branqueamento pela sequência OD_{HT}(EP)D – Polpa tratada com NaOH a 50 g/L (8,1% de xilanas).

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento			
	O	D _{HT}	(EP)	D
Consistência, %	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	75	82	76
Tempo, min	60	120	60	120
Pressão, kPa	500	-	-	-
O ₂ , kg/tas	15	-	-	-
Fator kappa	-	0,16	-	-
ClO ₂ , kg/tas	-	11,4	-	5
H ₂ O ₂ , kg/tas	-	-	3	-
NaOH, kg/tas	15	-	9,7	-
H ₂ SO ₄ , kg/tas	-	6,1	-	0,86
Número kappa	7,1	-	3,2	-
pH final	12,9	3,0	11,2	4,6
Reagente consumido, %	-	98,6	67,4	100
Alvura, % ISO	55,2	75,0	85,1	89,8
Reversão de alvura, % ISO	-	-	-	87,3
Reversão % ISO	-	-	-	2,5
Viscosidade, dm ³ /kg	-	-	-	-

Quadro 5D. Dados do branqueamento pela sequência OD_{HT}(EP)D – Polpa tratada com NaOH a 70 g/L (5,9% de xilanas).

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento			
	O	D _{HT}	(EP)	D
Consistência, %	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	75	82	76
Tempo, min	60	120	60	120
Pressão, kPa	500	-	-	-
O ₂ , kg/tas	15	-	-	-
Fator kappa	-	0,16	-	-
ClO ₂ , kg/tas	-	8,6	-	5
H ₂ O ₂ , kg/tas	-	-	3	-
NaOH, kg/tas	15	-	9,7	-
H ₂ SO ₄ , kg/tas	-	7,8	-	0,86
Número kappa	5,4	-	2,4	-
pH final	12,1	3,1	11,0	4,3
Reagente consumido, %	-	98,1	59,2	100
Alvura, % ISO	57,8	75,9	85,8	90,1
Reversão de alvura, % ISO	-	-	-	87,9
Reversão % ISO	-	-	-	2,2
Viscosidade, dm ³ /kg	904	833	792	767

ANEXO E

Quadro 1E. Resultados dos testes físico-mecânicos e ópticos dos papéis produzidos.

Amostra	Número de revoluções	C.E., Wh	°SR	Gramatura, g/m ²	Espessura, µm	PEA, kg/cm ³	VEA, cm ³ /g	Opacidade, %
Ref.	0	0	16	63,65	136	468	2,14	78,12
	1500	18	23	65,59	100	656	1,52	74,18
	3000	37	32	64,85	99	655	1,53	70,46
	4500	55	49	65,85	91	724	1,38	67,15
10 g/L	0	0	17	65,11	141	462	2,16	78,62
	2000	24	30	63,99	93	688	1,45	71,46
	3000	36	40	65,68	90	730	1,37	69,95
	4000	48	49	66,24	86	770	1,3	67,73
30 g/L	0	0	16	63,83	142	450	2,22	80,1
	2000	25	23	66,04	103	641	1,56	75,64
	4000	51	36	63,7	86	741	1,35	71,8
	6000	74	54	64,3	82	784	1,28	68,95
50 g/L	0	0	15	63,44	163	389	2,57	79,41
	3000	39	23	64,82	102	635	1,57	76,14
	6000	77	37	65,4	90	727	1,38	73,57
	9000	111	51	65,86	86	766	1,31	73,37
70 g/L	0	0	15	64,29	189	340	2,94	79,02
	6000	80	25	65,79	105	627	1,59	75,6
	9000	97	35	64,99	98	663	1,51	76,55
	12000	155	50	63,73	88	724	1,38	74,86

Continua...

Continuação

Quadro 1E. Resultados dos testes físico-mecânicos e ópticos dos papéis produzidos.

Amostra	Número de revoluções	CDL, m ² /kg	RPA, s/100cm ²	IA, Kpa.m ² /g	IR, mN.m ² /g	IT, N.m/g	Elongamento, %	TEA, J/m ²	MOE, MN.m/kg
Ref.	0	41,09	0,55	0,67	4,64	17,28	1,31	10,72	2,86
	1500	33,64	2,44	2,43	10,62	49,39	3,30	77,72	5,43
	3000	28,58	12,74	3,67	12,91	66,86	3,89	121,44	6,19
	4500	24,99	55,91	4,57	10,75	77,25	4,25	151,95	6,62
10 g/L	0	42,82	0,58	0,81	4,57	21,23	1,84	19,15	3,31
	2000	30,08	5,12	3,3	11,39	57,39	3,55	94,9	5,65
	3000	27,89	19,96	4,18	11,4	77,67	4,47	157,96	6,35
	4000	25,11	49,83	4,71	11,35	79,18	3,99	150,7	6,75
30 g/L	0	43,01	0,53	0,52	3,29	13,85	1,25	8,29	2,36
	2000	34,73	2,37	2,45	9,89	50,39	3,58	86,51	5,27
	4000	28,92	12,61	3,66	10,2	63,00	3,76	110,76	5,97
	6000	25,66	77,65	4,6	9,16	69,61	4,34	141,56	6,16
50 g/L	0	44	0,48	1,23	1,96	7,40	1,00	3,54	1,38
	3000	35,83	2,06	2,03	9,48	43,31	3,06	63,96	4,87
	6000	31,52	11,29	3,36	10,68	63,33	4,25	127,36	5,83
	9000	31,01	44,28	3,72	11,35	68,14	4,53	147,21	6,06
70 g/L	0	44,03	0,47	0,13	1,14	3,70	0,60	1,12	-
	6000	34,96	1,69	1,97	8,36	44,60	3,02	65,82	5,11
	9000	36,73	6,29	2,52	9,68	52,37	3,61	91,92	5,41
	12000	34,26	21,89	2,96	10,1	57,36	3,91	108,74	5,62

NOTA: SR = Schopper Riegler; C.E. = consumo de energia; PEA = peso específico aparente; VEA = volume específico aparente; TEA = energia de deformação; MOE= módulo de elasticidade específico; IT = índice de tração; IA = índice de arrebatamento; IR = índice de rasgo; CDL = coeficiente de dispersão de luz; RPA = resistência a passagem de ar.