

JANAINA DE OLIVEIRA RESENDE

**UTILIZAÇÃO DO ESTÁGIO DE EXTRAÇÃO ALCALINA A FRIO (CCE) PARA
CONVERSÃO DE POLPA PAPEL EM SOLÚVEL, COM REAPROVEITAMENTO
DO FILTRADO CCE**

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
2014

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

R432u
2014 Resende, Janaina Oliveira, 1989-
Utilização do estágio de extração alcalina a frio (CCE)
para conversão de polpa papel em solúvel, com
reaproveitamento do filtrado CCE / Janaina Oliveira
Resende. - Viçosa, MG, 2014.
viii, 64f. : il. ; 29 cm.

Inclui apêndices.
Orientador : Jorge Luiz Colodette.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Polpa celulósica. 2. Extração alcalina a frio.
3. Eucalipto. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Engenharia Florestal. Programa de
Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 634.986

JANAINA DE OLIVEIRA RESENDE

**UTILIZAÇÃO DO ESTÁGIO DE EXTRAÇÃO ALCALINA A FRIO (CCE) PARA
CONVERSÃO DE POLPA PAPEL EM SOLÚVEL, COM REAPROVEITAMENTO
DO FILTRADO CCE**

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: 19 de dezembro de 2014

Prof. Rubens Chaves de Oliveira

Prof. Claudio Ferreira Lima

Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

À Deus, provedor de todos as graças.

Aos meus pais, José Mauro Rezende e Erly de Lourdes oliveira Resende.

À minha irmã Bruna Franciele Resende.

Ao meu noivo, Wendel Pianca Demuner.

Ao meu orientador Jorge Luiz Colodette.

À todos meus amigos da vida, do LCP e a minha família.

Dedico.

“Tudo o que um sonho precisa para ser realizado é alguém que acredite que ele possa ser realizado.”

Roberto

Shinyashiki

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida.

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

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro, que muito me ajudou na realização deste trabalho.

Aos meus amigos, professores, estudantes e funcionários do laboratório de Celulose e Papel que contribuíram para o meu aperfeiçoamento técnico e para condução dos trabalhos.

Aos meus grandes amigos Adriana, Fernanda, Marcela, Valéria, Lucas, Guinter, Dalton, Mauro, Renato, Phillipe, Iara e Fernando pelo convívio diário, pelas alegrias e pela amizade ao longo dos anos.

Aos meus pais, José Mauro e Lurdinha, e minha irmã, Bruna, por sempre estarem ao meu lado.

Ao meu noivo, Wendel e sua família, pelo seu amor, paciência e apoio em todos os momentos.

À minha família, pelo carinho, dedicação que sempre tiveram comigo.

Ao professor Jorge Luiz Colodette, pela dedicação, incentivo, amizade e principalmente, pelos ensinamentos ministrados que contribuíram e contribuirão para meu crescimento profissional.

Ao professor Rubens Chaves de Oliveira, por abrir as portas em meu primeiro estágio no LCP.

Ao professor Claudio Ferreira Lima, ao Engenheiro Fernando José Borges Gomes e a Química Carolina Marangon Jardim.

A professora Mayura Rubinger pela oportunidade e ensinamentos durante o projeto PIBID.

Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para realização deste trabalho. Sempre serei grata. Deus abençoe e recompense a todos.

BIOGRAFIA

JANAINA DE OLIVEIRA RESENDE, filha de José Mauro Rezende e Erly de Lourdes Oliveira Resende, nasceu em 21 de fevereiro de 1989, em Viçosa, Minas Gerais.

Concluiu o 1º grau na Escola Estadual “Pedro Lessa”, em São Miguel do Anta-MG e o 2º grau no Colégio Ângulo em Viçosa-MG.

Em 2007, ingressou no Curso de Química pela Universidade Federal de Viçosa (UFV) concluindo-o em novembro de 2012.

Em 2012, ingressou no Curso de Pós-Graduação em Agroquímica pela Universidade Federal de Viçosa (UFV) concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de Magister Scientiae em dezembro de 2014.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO 1	4
RESUMO.....	4
ABSTRACT.....	Erro! Indicador não definido.
1. INTRODUÇÃO.....	6
2. MATERIAIS E MÉTODOS	7
2.1. Material	7
2.2. Métodos.....	8
2.2.1. Estudos de localização do estágio CCE.....	8
2.2.2. Estágio CCE.....	8
2.2.3. Estágio D	9
2.2.4. Estágio (EP)	9
2.2.5. Estágio Paa.....	9
2.2.6. Procedimentos Analíticos	10
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	10
3.1. Estudos de localização do estágio CCE	10
3.1.1. Alvura	10
3.1.2. Viscosidade	11
3.1.3. Solubilidade S10 e S18.....	12
3.1.4. Teor de α -celulose	14
3.1.5. Teor de pentosanas	15
3.1.6. Teor de cinzas	16
3.1.7. Conversão de celulose I para formas alomorfas da celulose.....	18
4. CONCLUSÕES	20

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
CAPITULO 2	25
RESUMO	25
ABSTRACT.....	26
1. INTRODUÇÃO	27
2. MATERIAIS E MÉTODOS	28
2.1. Plano de Trabalho	28
2.2. Materiais.....	29
2.3. Métodos.....	29
2.3.1. Produção do licor CCE.....	29
2.3.2. Precipitação de xilanas de licor CCE	29
2.2.3. Deposição das xilanas na Pré-O ₂	30
2.2.4. Branqueamento ECF para produção de polpa P&W.....	31
2.2.4.1. Deslignificação com dióxido de cloro – D.....	31
2.2.4.2. Extração oxidativa com peróxido - (EP).....	31
2.2.4.4. Extração oxidativa com peróxido de hidrogênio – P.....	32
2.2.5. Refino e testes físicos	32
2.2.5.1. Refino.....	32
2.3.5.2. Testes físicos	32
2.2.5.3. Análise estatística	33
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
3.1. Caracterização qualitativa e quantitativa das xilanas provenientes do licor CCE.....	34
3.2. Efeito da adição de xilanas no desempenho da pré-O ₂	35
3.3. Efeito da adição de xilanas na pré-O ₂ na branqueabilidade da polpa	39
3.4. Efeito da adição de xilanas na pré-O ₂ na refinabilidade da polpa.....	41
3.5. Efeito da adição de xilanas na pré-O ₂ nas propriedades mecânicas da polpa.....	44
4. CONCLUSÕES	51
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	52

RESUMO

RESENDE, Janaina de Oliveira, M. Sc, Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2014. **Utilização do estágio de extração alcalina a frio (CCE) para conversão de polpa papel em solúvel, com reaproveitamento do filtrado CCE.** Orientador Jorge Luiz Colodette.

Polpas solúveis são polpas especiais que possuem alto teor de alfa-celulose, e baixos teores de hemiceluloses, lignina, extrativos e inorgânicos. Elas podem ser produzidas a partir de algodão ou madeira. A partir da madeira, essas polpas são, usualmente, fabricadas pelos processos de cozimento sulfito ácido ou pré-hidrolise Kraft. Alternativamente, elas poderiam ser produzidas a partir de polpa Kraft papel, utilizando-se uma técnica de remoção de hemiceluloses denominada de extração alcalina a frio (CCE). O estágio CCE, gera uma quantidade significativa de licor CCE rico em hemiceluloses e álcali, que precisam ser reaproveitados. As hemiceluloses poderiam ser reaproveitadas como aditivos para várias aplicações, inclusive na produção de papéis especiais. Por exemplo, elas podem influenciar significativamente a qualidade de papéis de imprimir e escrever (P&W), melhorando suas qualidades mecânicas. Neste estudo, o objetivo foi determinar a posição do estágio CCE num processo industrial, visando a produção de polpa solúvel, de modo a reduzir o consumo de reagentes durante o branqueamento da polpa e recuperar as xilanas do licor CCE por precipitação com etanol. As xilanas recuperadas foram depositadas na polpa Kraft de eucalipto durante a etapa de deslignificação com oxigênio e foi determinada a influência delas nos processos de branqueamento e refino da polpa e nas propriedades da polpa resultante. A localização do estágio CCE como primeira etapa da sequência de branqueamento se mostrou mais adequada para a produção de polpa solúvel grau viscosa, pelo menor consumo de reagentes de branqueamento e maior eficiência de remoção de hemiceluloses da polpa. As xilanas assim removidas e recuperadas com etanol foram adicionadas a uma polpa kraft marrom na etapa de deslignificação com oxigênio resultando ganhos de rendimento de até 4,5% em relação a polpa Referência. O

consumo de energia no refino da polpa foi reduzido significativamente pela deposição das xilanas, sendo o benefício proporcional à quantidade de xilanas depositadas. De modo geral, as propriedades mecânicas das polpas foram beneficiadas pela adição de xilanas na etapa de deslignificação com oxigênio.

ABSTRACT

RESENDE, Janaina de Oliveira, M. Sc, Federal University of Viçosa, december of 2014. **Using of the cold caustic extraction (CCE) stage to convert dissolving pulp from paper pulp, being reused the filtered CCE.** Advisor: Jorge Luiz Colodette.

Dissolving pulp is a special grade pulp which should present a high alpha-cellulose content and low hemicellulose, lignin, extractives, and inorganic content. These pulps are obtained by cotton or wood as raw material. From the wood, these pulps are usually manufactured by the acid sulphite cooking processes or pre-hydrolysis kraft. Alternatively, they could be made from Kraft pulp using a hemicellulose removal technique called cold caustic extraction (CCE). The CCE stage generates a significant volume of alkaline liquor rich in hemicellulose that needs to be reused. Hemicellulose could be reused as additives in many applications, including for producing specialty papers. For example, they can improve the printing and writing paper (P&W) quality, improving its physical and mechanical properties. In this study, the objective was to determine the position of the CCE stage in an industrial process aiming at the production of dissolving pulp, aiming to reduce the reagents consumption during the pulp bleaching, and recover CCE liquor xylan precipitation with ethanol. The recovered xylan were deposited onto eucalyptus kraft pulp during the oxygen delignification stage, it was determined their influence on the pulp bleaching and refining processes, and pulp properties. The position of the CCE stage as the first stage in the bleaching sequence was suitable for the production of viscose-grade pulp showing a lower bleaching chemicals consumption and greater hemicellulose removal efficiency of the pulp. The xylan thus removed and recovered with ethanol were added to a brown kraft pulp in the oxygen delignification stage with resulting yield gains in the range of -1.3 to 4.5% compared to the reference pulp. Energy consumption in the refining of the pulp was significantly reduced by xylan deposition, with the benefit proportional to the amount of deposited xylan. In general, the physico-mechanical properties pulps were greatly benefited by the addition of xylan in the delignification stage.

INTRODUÇÃO GERAL

A polpa solúvel ou polpa para dissolução é um material de alto valor agregado produzido a partir do algodão e da madeira de diferentes espécies florestais, tais como o eucalipto, por exemplo (MELO JUNIOR, 2010).

A polpa solúvel é utilizada para produção de derivados de celulose através de derivatizações específicas de acordo com o produto derivado de interesse. Exemplos de derivados da polpa solúvel incluem ésteres (nitratos, acetatos etc.) éteres (metil celulose, carboximetilcelulose etc) e xantatos (viscose, papel celofane etc). A fabricação de muitos desses derivados exige da polpa solúvel algumas características especiais, como elevado teor de α -celulose (91-95%), baixo teor de hemiceluloses (1-5%), baixo teor de lignina (<0,5%), baixíssimos níveis de minerais (0,1%) e altas alvuras (>90% ISO). Ainda no que diz respeito ao parâmetro de alta alvura, essa é uma alternativa para se garantir a alta pureza da polpa, especialmente no que tange aos teores de lignina residual e de extrativos. Além desses parâmetros, é também muito relevante o controle do grau de polimerização médio das cadeias de celulose, o qual é usualmente monitorado de maneira indireta pela medição da viscosidade das polpas (SIXTA, 2006).

Apesar da técnica para produção de polpa solúvel ser bem estabelecida para o algodão e para madeiras, utilizando-se os processos de cozimento sulfito e pré-hidrólise kraft, o uso da polpa kraft como material de partida têm também sido investigado, embora sem aplicação comercial (Melo Junior, 2010). Para se utilizar a polpa kraft como matéria-prima para produção de polpa solúvel, é necessária a remoção parcial das hemiceluloses da polpa kraft. Embora existam várias formas potenciais de se remover as hemiceluloses da polpa kraft que inclui o uso de enzimas xilanases (KALOGERIS et. al., 2010), solventes tais como DMSO (ZHANG, 2001) tratamento hidrotérmico em levadas temperaturas (SIXTA, 2006), o tratamento mais efetivo para tal é a chamada extração alcalina a frio (CCE).

O estágio CCE é utilizado no preparo da polpa celulósica com elevado teor de α -celulose, através da remoção de hemiceluloses e das pequenas frações de celulose degradada presente na polpa kraft (GOMES, 2011). O tratamento consiste basicamente na solubilização das hemiceluloses, mantendo a polpa celulósica em contato direto com uma solução de soda ou licor branco altamente concentrado em hidróxido de sódio em baixa temperatura (20-30 °C).

As hemiceluloses precisam ser removidas quando se deseja uma polpa solúvel de qualidade, pois elas têm influência significativa, por exemplo, em parâmetros como

viscosidade, filtrabilidade, estabilidade térmica, cor e turbidez dos derivados, prejudicando assim a qualidade dos produtos resultantes (WILSON, 1974).

Normalmente os parâmetros de qualidade da polpa solúvel são apresentados em faixas, já que os níveis desses parâmetros dependem do uso final que será dado à polpa. Por exemplo, o teor de alfa celulose na faixa de 90-92% atende bem a produção de raiona e celofane enquanto que para produção de acetato e nitrato de celulose, níveis de alfa-celulose da ordem de 95-98% são desejáveis (WIZANIET et. al. 1994). No caso específico das polpas solúveis destinadas à xantação, especial atenção deve ser dada a reatividade da polpa, medida pela filtrabilidade do xantato, que está relacionada com a acessibilidade do bissulfeto de carbono (CS_2) à celulose, ou seja, a forma como esse reagente consegue interagir com os grupos hidroxila das cadeias de celulose (GERMGARD, 2007).

O estágio CCE pode ser aplicado na polpa kraft não branqueada, semibranqueada ou branqueada. Por exemplo, numa fábrica de polpa kraft operando o branqueamento pela sequência D(EP)D (D= deslignificação com dióxido de cloro; (EP) = extração alcalina com peróxido de hidrogênio e D = branqueamento com dióxido de cloro) o estágio CCE pode ser implantado nas seguintes posições: (1) antes do primeiro estágio de dioxidação – CCED(EP)D, (2) antes do estágio (EP) DCCE(EP)D, ou (3) após o segundo estágio de dioxidação – D(EP)CCE. A conveniência de realizar o estágio CCE em qualquer das três posições depende de sua eficiência e do uso que se vai dar à polpa solúvel resultante e às xilanas extraídas. Nesse estudo, foi investigada a melhor localização do estágio CCE na sequência de branqueamento D(EP)Paa, com o objetivo de se produzir polpa solúvel. O símbolo Paa representa um estágio de branqueamento com ácido peracético, cujo objetivo é aumentar a reatividade da polpa solúvel destinada à produção de viscosa.

Por questões econômicas e infraestrutura das indústrias de polpa celulósica, normalmente é utilizado licor branco na realização do CCE em vez de hidróxido de sódio puro. O licor branco é constituído de NaOH e Na_2S e do ponto de vista tecnológico, a concentração dos agentes químicos ativos são expressas com terminologias comum à tecnologia kraft, a saber: (1) Álcali Ativo, o qual é equivalente a concentração de NaOH mais a concentração de Na_2S ; (2) álcali efetivo (AE), o qual é equivalente a concentração de NaOH mais a metade da concentração de Na_2S presente no licor branco; (3) sulfidez que equivale a concentração de Na_2S presente no licor branco. Após o tratamento da polpa com licor branco a frio, a polpa é prensada para separar as fibras do licor branco e das xilanas que saem no filtrado alcalino.

Para viabilizar a etapa CCE economicamente, é necessária a recuperação do licor branco, para reuso no próprio estágio CCE e em outras etapas do processo produtivo (cozimento, pré-O₂, etc.), e das xilanas para aplicações em fins nobres no processo de fabricação de papel (aditivos em papel P&W, por exemplo) e em processos de biorrefinaria (bio-polímeros, adsorventes, biofilmes, etc.). A separação das xilanas do licor branco no filtrado alcalino é uma operação complexa, para a qual não existe tecnologia disponível na atualidade. Porém essa separação é fundamental para viabilizar o processo de produção de polpa solúvel a partir de polpa kraft..

Muguet (2009) mostrou que as xilanas do licor CCE podem ser depositadas na polpa durante a deslignificação com oxigênio, trazendo significantes benefícios à qualidade da polpa. Outros estudos também reportam impactos positivos das xilanas na refinabilidade e propriedades da polpa(LAINE, 1996;LIITI et al, 2005; KERSAVAGE, 1973; KIM et al., 1975, BHADURI et al., 1995,PEDRAZZI et al., 2009, LINO, 2011). Além de aumentar o rendimento da linha de fibras, as hemiceluloses facilitam a hidratação das fibras e aumentam a quantidade de ligações entre elas, resultando em ganhos de propriedades físicas e mecânicas do papel (Britt, 1970).Novas técnicas para aumentar o teor de xilanas ou, principais hemiceluloses da madeira de eucalipto, sem prejuízos das suas qualidades são desejáveis. Vários fatores estão relacionados com a precipitação das xilanas às fibras de celulose. A principal característica responsável por este processo é que ambas cadeias de celulose e xilanas possuem quantidades significativas de grupos hidroxilas disponíveis em meio aquoso, e com isso, a possibilidade de interação através de pontes de hidrogênio (HENRIKSSON & GATENHOLM, 2001).

Neste estudo, o objetivo foi determinar a melhor posição do estágio CCE para produção de polpa solúvel, de modo a reduzir o consumo de reagentes durante o branqueamento da polpa e recuperar as xilanas do licor CCE por precipitação com etanol. As xilanas foram depositadas na polpa Kraft de eucalipto durante a etapa de deslignificação com oxigênio e foi avaliada a influência delas nos processos de branqueamento e refinamento e na qualidade da polpa resultante.

CAPÍTULO 1

Estudo de localização da extração alcalina a frio (CCE) numa sequencia de branqueamento de polpa solúvel de eucalipto

RESUMO

RESENDE, Janaina Oliveira, M. Sc, Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2014. **Estudo de localização do estágio de extração alcalina a frio (CCE) numa sequencia de branqueamento de polpa solúvel de eucalipto.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Coorientadores: Rubens Chaves de Oliveira e Claudio Ferreira Lima

A conversão de polpa kraft convencional em polpa solúvel requer a remoção de hemiceluloses e ativação da celulose remanescente. A extração das hemiceluloses foi efetuada pelo tratamento alcalino de extração cáustica a frio (CCE) e o de ativação da celulose por oxidação com ácido peracético (Paa). A viabilização econômica do processo CCE requer a recuperação do álcali utilizado e das hemiceluloses extraídas no processo. Nesse estudo, foi avaliada a melhor localização do estágio CCE no processo de branqueamento da celulose, de tal forma a facilitar a recuperação do filtrado CCE. Como material de partida foi utilizada uma polpa kraft industrial de eucalipto previamente deslignificada com oxigênio. Foi concluído que a localização do estágio CCE como primeira etapa da sequência de branqueamento mostrou ser a mais adequada para a produção de polpa solúvel grau viscosa, pelo menor consumo de reagentes de branqueamento e maior remoção de hemiceluloses da polpa. A localização do estágio CCE como última etapa do branqueamento só é favorável para preservar a viscosidade da polpa, o que seria interessante para polpas solúveis grau acetato, mas pouco efetiva na remoção das hemiceluloses.

ABSTRACT

RESENDE, Janaina Oliveira, M. Sc, Federal University of Viçosa, december of 2014. **Location study of cold caustic extraction (CCE) stage in a bleaching sequence of eucalyptus dissolving pulp.** Advisor: Jorge Luiz Colodette.

The conversion of conventional kraft pulp to the dissolving pulp requires the hemicelluloses removal and activation of remaining cellulose. The extraction of the hemicelluloses was performed by alkali treatment using cold caustic extraction (CCE) and the activation of cellulose by peracetic acid (Paa) oxidation. The economic viability of the CCE process requires the recovery of alkali used and hemicellulose extracted in the process. In this study, it was evaluated the better position of the CCE stage in the pulp bleaching process, so as to facilitate recovery of the CCE filtrate. The raw material used was an industrial eucalyptus kraft pulp previously delignified with oxygen. The location of the CCE stage as the first stage of the bleaching sequence shown to be the most suitable for the production of viscose-grade pulp with the lower consumption of the bleaching chemicals and the best removal of the hemicelluloses from the pulp. The location of the CCE stage as the last stage of bleaching stage contributed to preserve the pulp viscosity, which would be interesting for acetate-grade pulp, which was less effective to remove the hemicelluloses.

1. INTRODUÇÃO

Polpas para dissolução são polpas especiais produzidas a partir de algodão ou madeira. A partir da madeira, essas polpas são, usualmente, produzidas pelos processos de cozimento sulfito ácido ou pré-hidrólise Kraft. Suas principais características incluem o alto teor de α -celulose, a uniformidade do grau de polimerização da celulose e os baixos teores de celulose degradada, hemiceluloses, lignina, extrativos e de inorgânicos. O propósito da derivatização da celulose é tornar o polímero celulósico solúvel em solventes, tais como álcalis, acetona, clorofórmio 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 (viscose, acetato de celulose) (COSTA, 1997).

Nos últimos anos, tem havido crescente interesse das indústrias que produzem polpa celulósica para fabricação de papel, em converter suas operações para polpa solúvel. Isto ocorre em razão da alta demanda de mercado para polpas solúveis destinadas à fabricação de tecidos, em substituição ao tradicional algodão. Dessa forma, alternativas para produção de polpa solúvel estão sendo investigadas para atender o interesse industrial.

Apesar da técnica de produção de polpa solúvel, a partir de cavacos de madeira, ser bem estabelecida, ela é de alto investimento de capital. Seria muito desejável produzir polpa solúvel pela simples conversão de polpa kraft, através de um processamento químico de baixo investimento de capital. A principal diferença entre polpa kraft papel e polpa solúvel é o teor de hemiceluloses que deve ser alto na primeira e baixo na segunda. Portanto, o principal objetivo do processo de conversão é a remoção de hemiceluloses da polpa kraft papel.

A técnica mais conhecida para remover hemiceluloses da polpa kraft é pelo seu tratamento com hidróxido de sódio a frio (CCE), em que altas concentrações de álcali são utilizadas. As xilanas extraídas no licor CCE devem ser recuperadas e utilizadas na própria indústria como aditivo na produção de papel ou vendidas como tal para outras aplicações. A solução alcalina deve ser recuperada para ser utilizada no próprio tratamento CCE e as sobras devem ser utilizadas em outras operações da fábrica tais como o cozimento kraft e a deslignificação com oxigênio.

O licor CCE utilizado no tratamento da polpa kraft para remoção de hemiceluloses deve ser altamente alcalino. Trabalhos foram desenvolvidos utilizando-se solução de NaOH no sentido de otimizar a melhor concentração de NaOH no estágio CCE (GOMES, 2006). No

entanto, uma alternativa economicamente mais viável para a indústria é a utilização o licor branco (LB) que já é normalmente aplicado aos cavacos de madeira durante a etapa de polpação. O LB é constituído de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio.

O estágio CCE pode ser aplicado na polpa não branqueada, semibranqueada ou branqueada. Por exemplo, numa fábrica de polpa kraft operando o branqueamento pela sequência D(EP)D (D = deslignificação com dióxido de cloro; (EP) = extração alcalina com peróxido de hidrogênio e D = branqueamento com dióxido de cloro) o estágio CCE pode ser implantado nas seguintes posições: (1) antes do primeiro estágio de dioxidação – CCED(EP)D, (2) antes do estágio (EP) – DCCE(EP)D, ou (3) após o segundo estágio de dioxidação – D(EP)CCE. A conveniência de realizar o estágio CCE em qualquer das três posições depende de sua eficiência e do uso que se vai dar à polpa solúvel resultante e às hemiceluloses extraídas. Nesse estudo, foi investigada a melhor localização do estágio CCE na sequência de branqueamento D(EP)Paa, com o objetivo de se produzir polpa solúvel. O símbolo Paa representa um estágio de branqueamento com ácido peracético, cujo objetivo é aumentar a reatividade da polpa solúvel destinada à produção de viscosse.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Material

Foi utilizada uma polpa kraft industrial de eucalipto, pré-deslignificada com oxigênio, com as características apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1. Características da polpa pré-O₂ industrial

Características da polpa	Valores Médios
Número Kappa	11,7
Alvura, % ISO	52,4
Viscosidade, dm ³ /kg	919
S10, %	17,4
S18, %	13,5
α-celulose, %	81,8
Pentosanas, %	16,4
Cinzas (mg/kg)	2206
Sílica(mg/kg)	769

Ca (mg/kg)	407
Fe (mg/kg)	9,0
Mn (mg/kg)	4,9
Mg (mg/kg)	188
Cu (mg/kg)	1,88

2.2.Métodos

2.2.1. Estudos de localização do estágio CCE

O estágio CCE foi avaliado e três diferentes posições na sequência D(EP)Paa, a saber: (1) CCED(EP)Paa, (2) DCCE(EP)Paa e (3) D(EP)PaaCCE. As condições utilizadas em cada um dos estágios da sequência base e no estágio CCE estão apresentados no Quadro 2

Quadro 2. Condições gerais de branqueamento utilizadas nos vários estágios da sequênciaD-(EP)-Paa e no estágio CCE

Condições	Estágios de Branqueamento			
	D	(EP)	Paa	CCE
Consistência, %	11	11	10	15
Tempo de reação, min	90	50	60	15
Temperatura de reação, °C	90	90	70	25
pH inicial	3,0	11,0	5,0	14
H ₂ SO ₄ , kg/t	Variável	-	-	Variável
NaOH, kg/t	-	12	3,5	-
LB, kg AE/t	-	-	-	550
ClO ₂ , kg/t	14	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	6,5	-	-
CH ₃ COOH, kg/t	-	-	10	-

2.2.2. Estágio CCE

O estágio CCE foi efetuado em sacos de polietileno, utilizando-se licor branco desulfidez 23% como fonte de álcali. Amostras de 250 g a.s. de polpa foram submetidas às condições apresentadas no Quadro 2, sendo o licor branco contendo a carga alcalina desejada adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após mistura manual, a temperatura foi

controlada em 25 °C e a mistura mantida por 15 minutos na consistência de 15%. Terminada a reação, a mistura foi lavada por centrifugação em quatro etapas distintas. Em cada etapa de lavagem a polpa recebeu o equivalente a 10 m³ de água por tonelada de polpa, totalizando 40 m³ de água por tonelada de polpa. Após a terceira etapa de lavagem na centrífuga, a polpa foi diluída e homogeneizada com 10 m³ H₂O/tas polpa o seu pH corrigido para aproximadamente 5,5 com ácido sulfúrico (35-40 kg/tas). Após esse procedimento, a polpa foi desaguada novamente por centrifugação. Os filtrados das quatro centrifugações foram misturados e essa mistura de filtrados do estágio CCE foi armazenada em geladeira para estudos posteriores de qualificação e separação das hemiceluloses do licor branco.

2.2.3. Estágio D

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 200 g de polpa a.s. Foi adicionado a polpa o licor de branqueamento contendo ClO₂, água e H₂SO₄ para controle do pH, realizado em estudo prévio, com amostras de 10 g de polpa. Após mistura manual, o material foi aquecido em forno de micro-ondas e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo e temperatura preestabelecidos. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de ClO₂.

2.2.4. Estágio (EP)

A extração alcalina com H₂O₂ foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 150g de polpa a.s. O licor de branqueamento contendo H₂O₂, água e NaOH para controle do pH foi adicionado à polpa após estudos prévios com mini amostras. Após mistura manual o material foi aquecido em forno de micro-ondas e em seguida transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo e temperatura preestabelecidos. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de H₂O₂.

2.2.5. Estágio Paa

O branqueamento com ácido peracético (Paa) foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 100 g de polpa a.s. O licor de branqueamento contendo ácido peracético, água e NaOH foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após mistura manual, o material foi aquecido em forno de micro-ondas e transferido para um banho de vapor com

controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo e temperatura pré-estabelecidos. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH.

2.2.6. Procedimentos Analíticos

As normas e os procedimentos realizados nesse estudo foram: Número kappa (TAPPI T236 om 99), viscosidade (TAPPI T230 om 99), alvura (TAPPI T525 om 92), solubilidades em álcali a 10% (S10) e a 18% (S18) (TAPPI T235 os 76), e teor de α -celulose (TAPPI 203 cm 99), Índice de cristalinidade (difratometria de raioX).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudos de localização do estágio CCE

O estágio CCE foi avaliado em três diferentes posições na sequência D(EP)Paa, a saber: (1) CCED(EP)Paa, (2) DCCE(EP)Paa e (3) D(EP)PaaCCE. Um sumário dos resultados obtidos está apresentado, graficamente, nas Figuras 2-6. As condições e os resultados experimentais de cada um dos estágios, para as três localizações na sequência estão apresentados nos Quadros 1A – 3A do Apêndice A.

3.1.1. Alvura

No que tange a alvura final da polpa (Figura 2), o posicionamento do estágio CCE é mais efetivo como primeira etapa do branqueamento, onde resultou na mais alta alvura (92,2% ISO), enquanto o posicionamento como segunda etapa e última etapa resultaram alvuras de 90,7 e 90 %ISO, respectivamente, para cargas de reagentes similares. Esse resultado era esperado, já que o tratamento de CCE aplicado no início do processo causa significativa remoção de lignina da polpa, juntamente com as xilanas (complexos lignina-xilanas), o que reduz a demanda de reagentes adiante na sequência. A Figura 2, mostra a alvura após cada sequência de branqueamento, necessariamente na ordem apresentada de acordo com a sequência descrita.

O pior resultado ocorre quando o estágio CCE é aplicado na polpa já branqueada, embora ainda resulte num ganho de alvura de cerca de 2% ISO (Quadro 3A - Apêndice). A vantagem do estágio CCE como primeira etapa é a possibilidade de reutilização parcial do álcali e das xilanas removidas em contracorrente na deslignificação com oxigênio, visto que a polpa não se encontra contaminada com cloretos da etapa de dioxidação. No caso das

aplicações no meio e no final da sequência, a recuperação do filtrado CCE para a deslignificação com oxigênio é difícil.

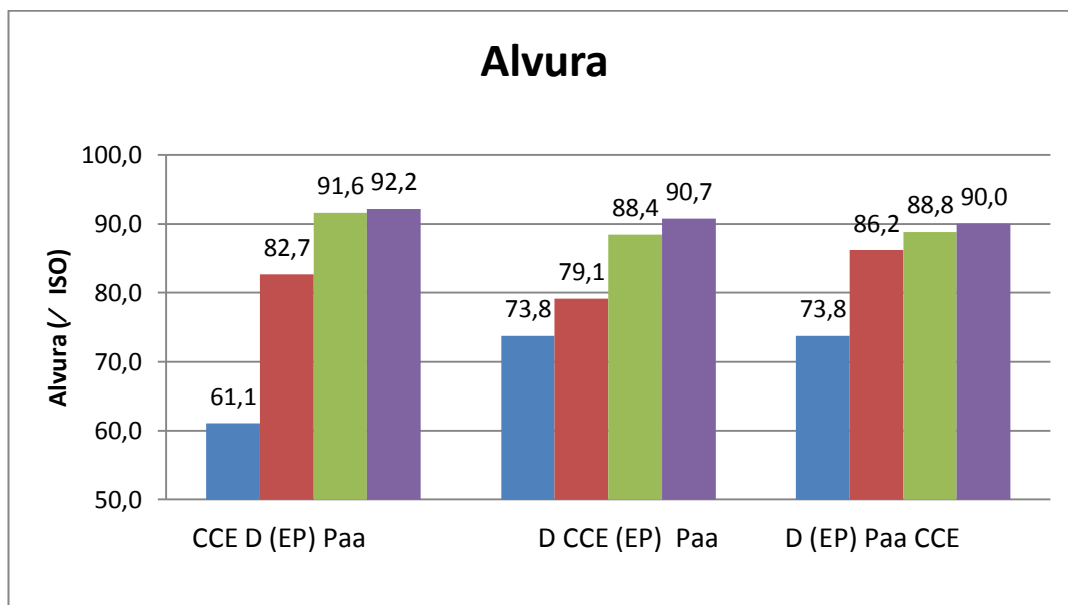


Figura 2. Efeito da localização do estágio CCE na alvura (%ISO) da polpa branqueada pelas sequências CCE D (EP) Paa, D CCE (EP) Paa e D (EP) Paa CCE.

3.1.2. Viscosidade

A viscosidade é um parâmetro utilizado para inferir o grau médio depolimerização (DP) dos polímeros presentes na polpa (celulose e hemiceluloses). Uma maior viscosidade está relacionada com o maior tamanho das cadeias dos polímeros. Em termos práticos, a viscosidade indica quão degradada está a polpa devido aos processos ocorridos, como por exemplo, polpação e branqueamento.

No caso do estágio CCE, observa-se que ocorre aumento da viscosidade após realização do tratamento. Por exemplo, de 919 dm^3/kg na polpa original (Quadro 1) para 1020 dm^3/kg após o primeiro estágio CCE De 931 para 959 e de 826 para 880 dm^3/kg , quando a CCE foi aplicada como segundo e terceiro estágios da sequência, respectivamente (Quadros 2A e 3A – Apêndice A). Tal comportamento pode ser explicado pela remoção das xilanas, que possuem grau de polimerização bastante inferior ao da celulose. A redução no teor de xilanas da polpa pelo estágio CCE resulta em polpa com elevados teores de α -celulose e, conseqüentemente, a média do grau depolimerização se eleva, o que gera aumento na

viscosidade. A mais alta (880 dm^3/kg) viscosidade final da polpa branqueada foi obtida quando o estágio CCE foi aplicado na última etapa do processo (Figura 3). As aplicações do estágio CCE como primeira (456 dm^3/kg) ou segunda etapa (524 dm^3/kg) resultaram polpas de menores viscosidades, sendo o pior cenário na aplicação de primeira etapa.

A remoção das hemiceluloses no início da sequência deixa a celulose susceptível a degradação pelos oxidantes ClO_2 , H_2O_2 e Paa durante as demais etapas do branqueamento, de forma que ao final da sequência a polpa apresenta menores viscosidades em relação ao estágio CCE realizado no final da sequência. Para polpas solúveis, existe uma gama de valores de viscosidades desejáveis. Isto por que a acessibilidade dos reagentes na produção de derivados esta relacionada com o tamanho das cadeias. Estes valores variam de acordo com o produto final desejado. Por exemplo, para a fabricação de polpa solúvel grau viscoso, o nível de viscosidade atingido quando o estágio CCE foi aplicado no primeiro estágio é o ideal, i.e., na faixa de 450 dm^3/kg . Por outro lado, para a produção de polpa grau acetato, o valor de viscosidade ideal é acima de 750 dm^3/kg , o que só poderia ser alcançado quando o estágio CCE foi aplicado como última etapa do processo.

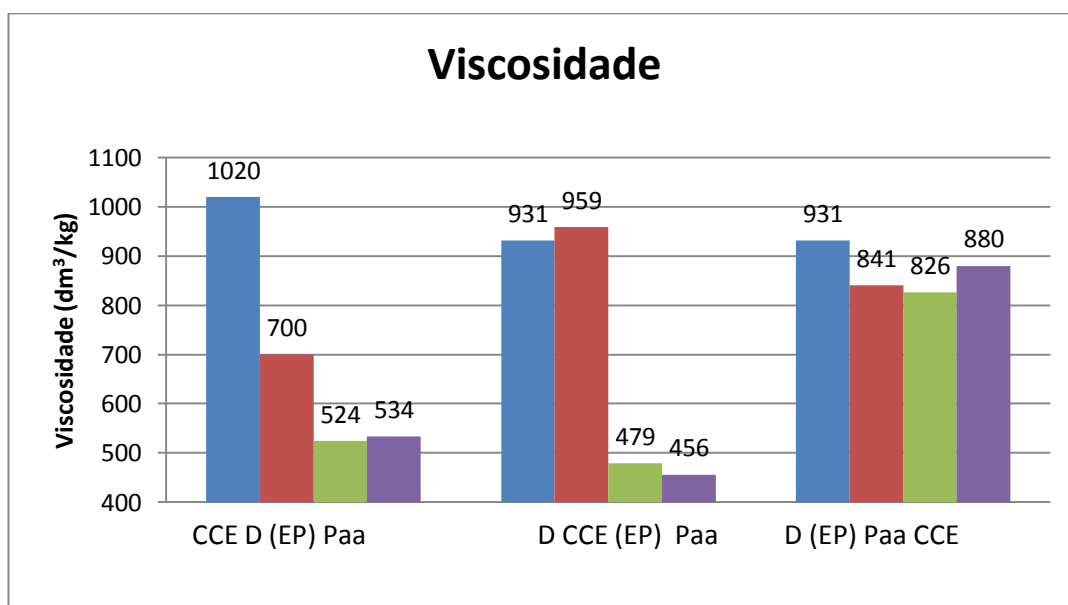


Figura 3. Efeito da localização do estágio CCE na viscosidade (dm^3/kg) da polpa branqueada pelas sequências CCE D (EP) Paa, D CCE (EP) Paa e D (EP) Paa CCE.

3.1.3. Solubilidade S10 e S18

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 a10% fornece informações sobre a degradação da celulose e perda ou retenção de hemiceluloses durante os processos de polpação e/ou branqueamento da polpa. Já a solução de NaOH 18% solubiliza somente hemiceluloses. No entanto, apesar dos valores relativos de xilanas não serem numericamente semelhantes aos valores de S18 (%), observa-se tendência similar em ambos os parâmetros quando hemiceluloses são removidas da polpa.

A diferença entre S10 e S18 permite calcular o teor de celulose degradada no processo de preparação da polpa. Quanto menores os valores de S10 e S18, de melhor qualidade é a polpa solúvel para fabricar derivados. O teor de hemiceluloses da polpa para dissolução deve ser baixo, porém ele depende do produto que se vai fabricar com a polpa solúvel. Para polpa grau viscosa, um teor de hemiceluloses da ordem de 4-6% é aceitável. Porém, para polpas grau acetato, teores de hemiceluloses acima de 2% já são considerados indesejáveis. As hemiceluloses são negativas, pois elas prejudicam a reatividade da celulose durante os processos de derivatização. Elas tendem a bloquear as cadeias de celulose, e assim, dificultarem a penetração dos reagentes durante as reações de derivatização. Além disso, elas também aumentam o consumo dos reagentes de derivatização, uma vez que elas também os consomem.

Em relação à localização do estágio CCE na sequência, menores valores de S10 e S18 foram alcançados na polpa branqueada quando esse tratamento foi efetuado no início da sequência, não havendo diferenças significativas nestes parâmetros entre os tratamentos aplicados no meio ou no final da sequência (Figura 4). Os valores de 5,1 e 3,7% obtidos para S10 e S18, respectivamente, para a aplicação do estágio CCE como primeira etapa são perfeitamente aceitáveis para aplicação da polpa solúvel na produção de viscosa.

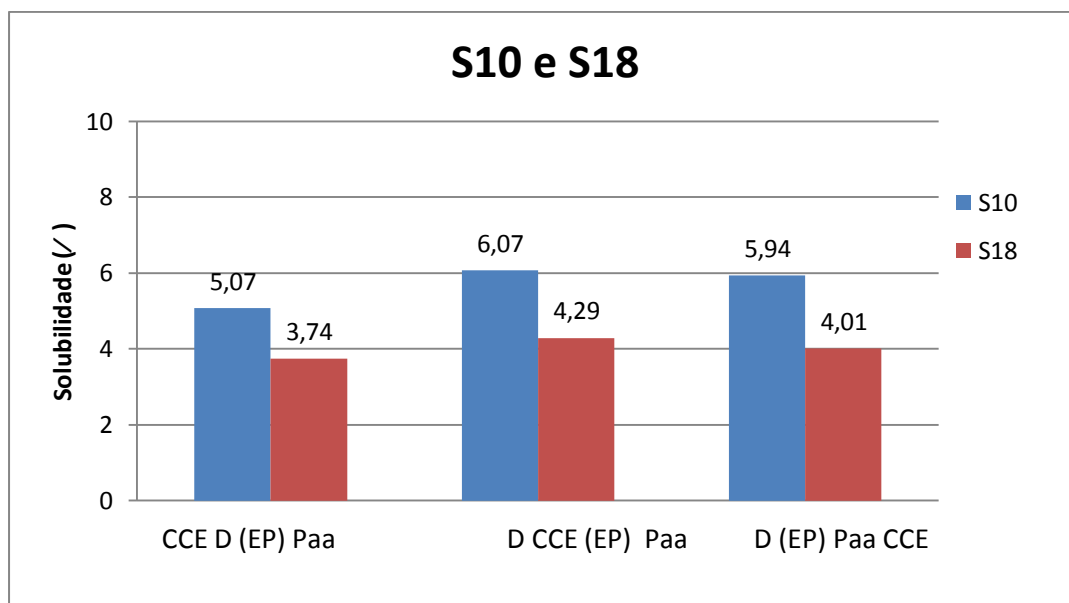


Figura 4. Efeito da localização do estágio CCE nas solubilidades em NaOH 10%(S10) e 18%(S18) da polpa branqueada pelas sequências CCE D (EP) Paa, D CCE (EP) Paa e D (EP) Paa CCE.

3.1.4. Teor de α -celulose

O teor de α -celulose é considerado muito importante na produção de polpa solúvel e se refere à celulose não degradada. Quanto maior for o teor de α -celulose na polpa, melhor será o produto derivatizado, em termos de rendimento e qualidade, ao final do processo. Observa-se na Figura 5 que o estágio CCE é mais eficiente para aumentar o teor de α -celulose da polpa quando localizado no início do processo de branqueamento, onde se alcançou o valor de 95,9% , que é um valor bastante aceitável para polpa solúvel grau viscose. As aplicações no meio e no final da sequência resultaram menores valores e alfa-celulose, porém também aceitáveis para polpa grau viscose.

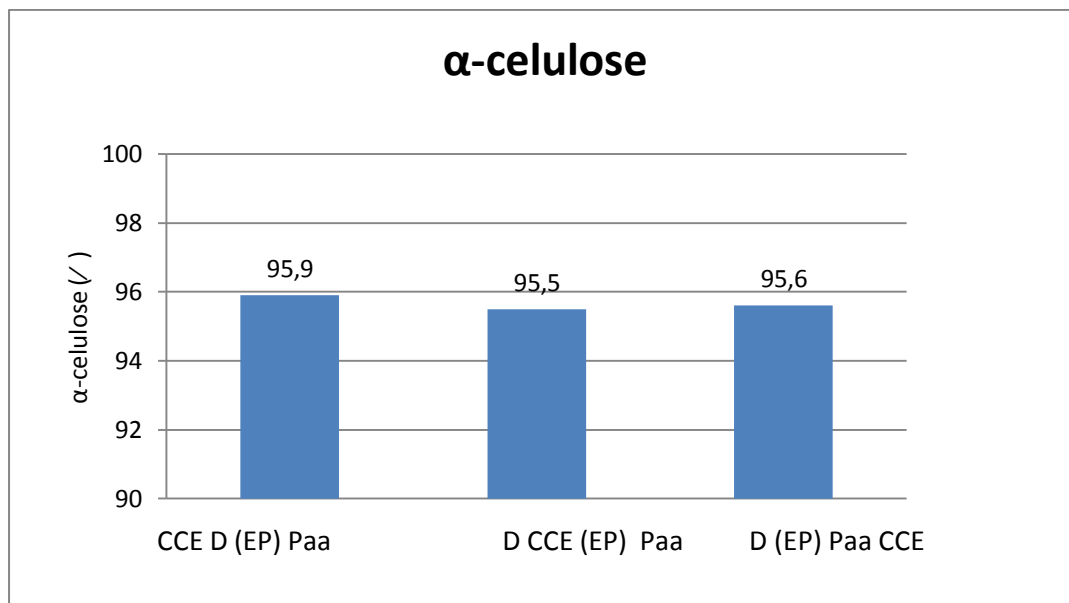


Figura 5. Efeito da localização do estágio CCE no teor de α -celulose da polpa branqueada pelas sequências CCE D (EP) Paa, D CCE (EP) Paa e D (EP) Paa CCE..

3.1.5. Teor de pentosanas

Assim como os teores de S18, os valores de pentosanas, especialmente no caso das polpas de folhosas, informam sobre o grau de contaminação da polpa solúvel com hemiceluloses. A análise é feita diretamente na polpa e, as hemiceluloses constituídas de açúcares com cinco átomos de carbono, são destruídas para serem quantificadas. Portanto, outros carboidratos presentes na polpa que contenham cinco átomos de carbono também são quantificados. Desta forma, observam-se valores de pentosanas maiores que os dexilanas em polpas solúveis. Porém existe uma relação direta entre as leituras de pentosanas e xilanas (Palmeiras, 2010). Essa relação é de 1:0,9 para polpas de folhosas. A localização do estágio CCE no início da sequência foi mais efetiva na redução do teor de pentosanas da polpa em relação às demais localizações (Figura 6). Para o caso específico da aplicação no primeiro estágio, o teor de pentosanas alcançou 5,6%, o que equivale a um teor de xilanas de 5%. Esse valor de xilanas está dentro da faixa aceitável para polpa solúvel grau viscose (4-6%). Nas aplicações no meio e no final da sequência, os valores de pentosanas foram de 9,3 e 10,3%, respectivamente. A maior facilidade do estágio CCE em remover as hemiceluloses quando aplicado no início da sequência pode ser explicado pela remoção dos complexos lignina-

xilanas. A remoção da lignina por extração em vez de oxidação acaba por arrastar as hemiceluloses nelas ligadas.

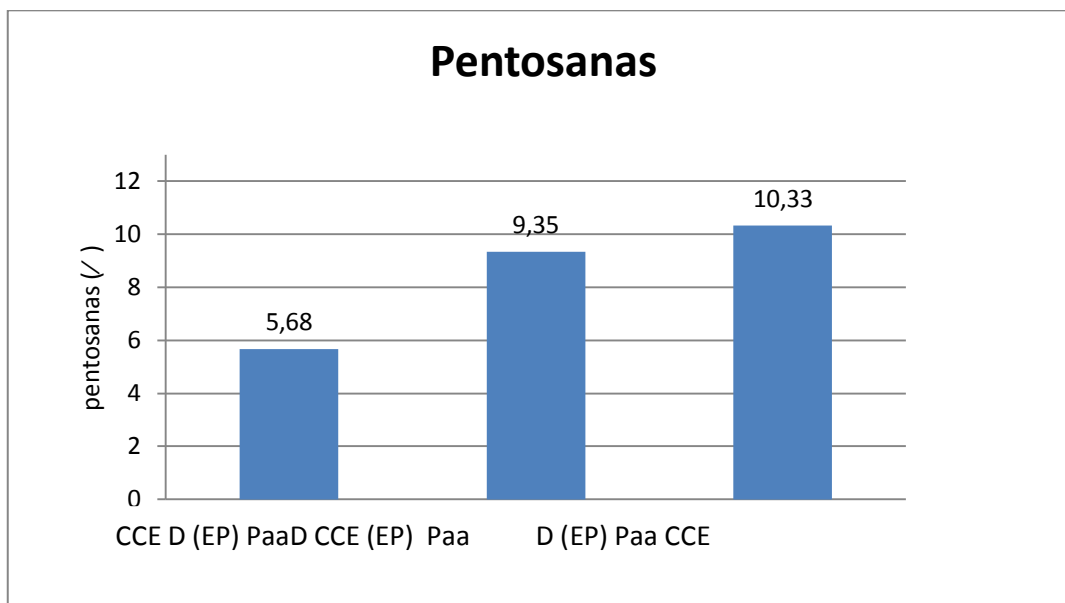


Figura 6. Efeito da localização do estágio CCE no teor de xilanas da polpa branqueada pela sequência CCE D (EP) Paa, D CCE (EP) Paa e D (EP) Paa CCE.

3.1.6. Teor de cinzas

Em geral, polpas tratadas com alta carga de NaOH apresentam alto teor de cinzas (minerais). Isto se deve ao sódio presente no licor branco utilizado no estágio, que mesmo após lavagem eficiente, deixa resíduos inorgânicos na polpa de celulose. Ao realizar o estágio CCE no início da sequência de branqueamento, observa-se que o teor de cinzas é menor em relação às outras aplicações mais ao final da sequência (Figura 7). Durante a sequência de branqueamento, a lavagem da polpa após cada estágio auxilia na remoção de sódio da polpa, o que reduz drasticamente o seu teor de cinzas. No caso da aplicação na primeira etapa o teor total de cinzas da polpa foi de 1340 mg/kg de polpa. Esse valor pode ser considerado alto, pois o limite para polpas solúveis grau viscoso é de 1000 mg/kg. Porém, quando aplicado no meio ou no final da sequência o estágio CCE resultou em teores de cinzas da ordem de 1900 e 4700 mg/kg polpa, respectivamente (Quadros 2A e 3A – Apêndice A), o que seriam valores inaceitáveis para qualquer aplicação de polpa solúvel.

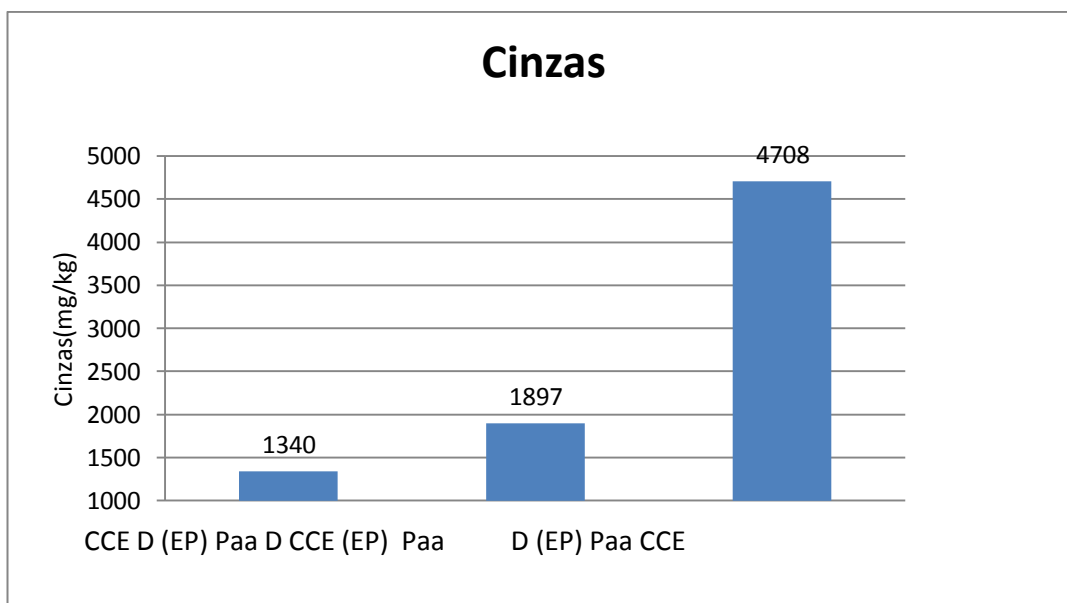


Figura 7. Efeito da localização do estágio CCE no teor de cinzas ou minerais (mg/kg polpa) da polpa branqueada pelas sequências CCE D (EP) Paa, D CCE (EP) Paa e D (EP) Paa CCE.

A principal fonte das cinzas nas polpas branqueadas pelas três sequências avaliadas, é realmente o sódio proveniente do licor branco como pode ser visto no Quadro 3. O teor de sílica também se mostrou relevante e acima do mínimo exigido para polpas solúveis grau viscoso que é de menos que 50 mg/kg polpa. Os demais metais se mostraram dentro de faixa aceitável para polpa solúvel grau viscoso.

Quadro 3. Efeito da localização do estágio CCE na composição mineral (mg/kg polpa) da polpa branqueada pelas sequências CCE D (EP) Paa, D CCE (EP) Paa e D (EP) Paa CCE.

Metais (mg/kg polpa)	CCE D (EP) Paa	D CCE (EP) Paa	D (EP) Paa CCE
Na	612	984	3586
SiO ₂	630	779	690
Ca	12,8	14,2	12,1
Fe	6,8	5,5	6,4
Mn	0,18	0,30	0,21
Mg	14,8	17,8	17,4
Cu	0,6	0,5	0,4

3.1.7. Conversão de celulose I para formas alomorfas da celulose

A reatividade da polpa para dissolução é muito importantes para a produção dos derivados, sendo que este parâmetro esta totalmente relacionado a estrutura cristalina da cadeia de celulose. A acessibilidade dos reagentes na polpa pode ser limitada durante as reações de formação de derivados de celulose de acordo com a formação das cadeias. (LENGOWSK et al,2013). A proporção entre as regiões cristalina e amorfa determina o índice de cristalinidade(IC) da celulose (D'ALMEIDA, 1981), o que em conjunto com a orientação dos domínios cristalino e amorfo nas fibras afetam as propriedades mecânicas das fibras de celulose (IYER et al., 1991; HU; HSIEH, 2001). Quando a celulose I sofre tratamento alcalino, o reagente penetra na sua estrutura cristalina quebrando as ligações intermoleculares, onde as cadeias se misturam, formando alcali-celulose, ocorrendo depois um rearranjo na estrutura interna da fibra para um diferente tipo de cristalinidade, a celulose II (NISHIMURA; SARKO, 1991; SARKO, 2000). Porém, não é desejável a formação de celulose II durante o estágio CCE, uma vez que pode prejudicar o rendimento da produção de polpa solúvel, além de aumentar o consumo do reagente derivatizante ao reagir com mesmo, uma vez que a sua estrutura menos cristalina a torna mais reativa que a celulose I (WANG et al. 2011).

A formação de celulose II pode ser acompanhada por difratometria de raio X (Figura 8). Nesse caso, o primeiro pico formado corresponde à região amorfa enquanto o segundo pico corresponde à região cristalina da celulose. O surgimento de um novo padrão de pico relativo à região cristalina (pico duplo) indica a formação de celulose II. Na Figura 8A, a polpa celulósica foi submetida a uma extração alcalina cuja carga foi de 472,5 kg/tas e não foi verificada produção de celulose II. Na Figura 8B, a concentração de álcali foi de 900 kg/tas; nesse caso, nota-se que há formação de celulose II. A 1620 kg/tas de álcali, pode-se assumir que toda a celulose foi convertida em celulose II (Figura 8C).

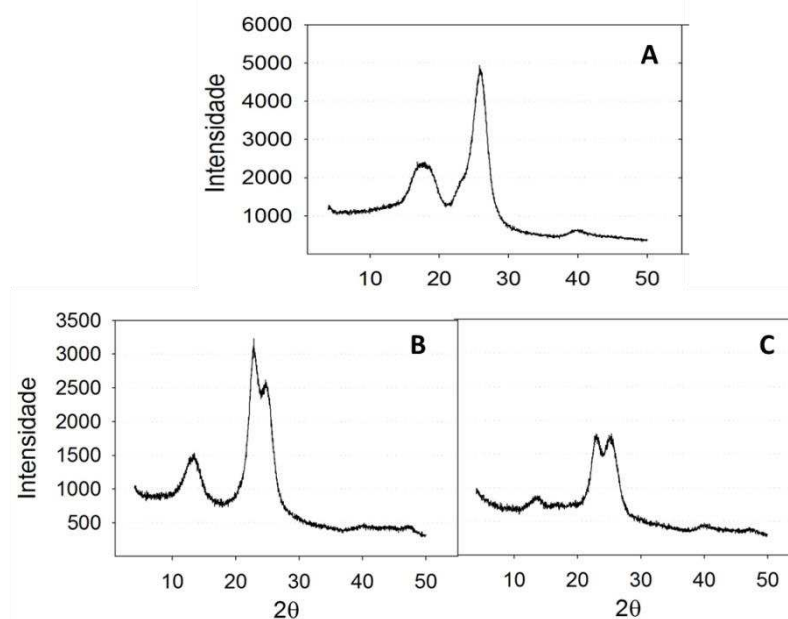


Figura 8. Difratomogramas de raios-X das celulosas tratadas com 472,5 kg/tas (A)900 kg/tas(B) e 1620 kg/tas(C) de NaOH

O tratamento CCE é capaz de remover as hemiceluloses e lignina da polpa sem, contudo, agredir a estrutura cristalina da celulose I. Estes compostos removidos se representam na região amorfa da celulose. Considerando-se que a região amorfa da polpa celulósica é extraída no tratamento CCE, espera-se que a cristalinidade desta polpa se eleve, após o tratamento. Porém, o uso de elevada carga de licor branco durante o tratamento CCE, além de remover seletivamente as hemiceluloses, podem causar alterações na conformação da celulose I, convertendo em celulose II. Com a formação de celulose II, a rede cristalina é formada em 3 planos, onde algumas das ligações intermoleculares de hidrogênio não são formadas (Ranby, 1952; Wang et al., 2011), o que torna a energia livre dessa conformação menor e as ligações mais fáceis de serem quebradas. Na Figura 9 é mostrado os difratograma da polpa branqueada com a sequência CCE D (EP) Paa, sendo o índice de cristalinidade foi de 83,44%. É possível observar formação de celulose II; isso é explicado pela elevada carga de álcali empregada no estágio CCE (550 kg NaOH/tas).

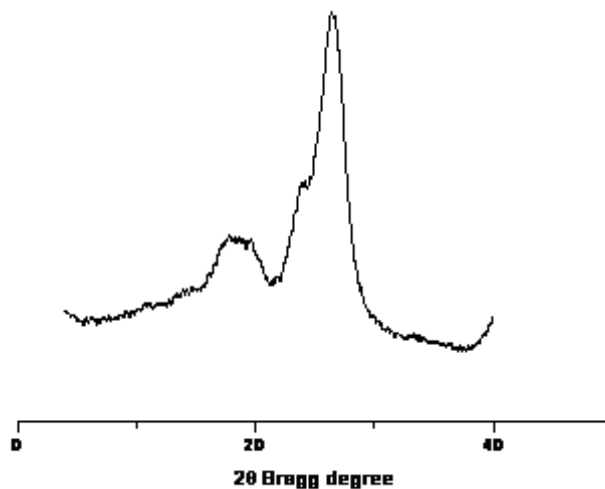


Figura 9. Difratoograma de raios-X da polpa branqueada pela sequencia CCE D (EP)

Paa

4. CONCLUSÕES

- ✓ A localização do estágio CCE como primeira etapa da sequência de branqueamentos e mostrou a mais adequada para produção de polpa solúvel grau viscose, pelo menor consumo de reagentes de branqueamento, melhor remoção das hemiceluloses da polpa e menor contaminação mineral em relação às demais aplicações.
- ✓ A localização do estágio CCE como primeira etapa da sequência de branqueamento produz polpas de baixa viscosidade, adequadas à produção de viscose, mas inadequadas à produção de acetato de celulose. A localização do estágio CCE como última etapa do branqueamento é favorável para preservar a viscosidade da polpa, mas pouco efetiva na remoção das hemiceluloses.
- ✓ Foi observada a formação de celulose II utilizando o estágio CCE na sequência CCE D (EP) Paa.

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

(<http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr98/cap04.pdf>)

ANDERSON, J. R.; WILKINSON, W.; AMINI, B.; 81st Ann. Meet. Can. Pulp Pap. Assoc., Tech. Sect., Montreal, 1995.

BAJPAI, P., BAJPAI, P.K., 2001. Development of a process for the production of dissolving kraft pulp using xylanase enzyme. *AppitaJ.* 54, 381–384.

BHADURI, S. K.; GHOSH, I.N.; DEB SARKAR, N. L. Ramie hemicelullose as beater additive in paper making from jute-stick kraft pulp. *Industrial Crops and Products.* V.4 1995 p. 79-84.

BRASILEIRO, L.B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D.; 5th Braz. Symp. Chem. Lignin Wood Comp., Curitiba, PR, 1997.

BRASILEIRO, L.B.; Tese de Doutorado; UFMG, Belo Horizonte, MG, 1999.

CHEN, A. S. C.; STENCEL, N.; FERGUSON, D. Using ceramic membrane to recycle the nonionic alkaline metal-cleaning solutions. *Journal of Membrane Science*, New York - USA, v. 162, Issues. 1-2, p. 219-234, 1999.

CHRISTOFFERSSON, K.E., SJÖSTRÖM, M., EDLUND, U., LINDGREN, A., DOLK, M., 2002. Reactivity of dissolving pulp: characterization using chemical properties, NMR spectroscopy and multivariate data analysis. *Cellulose* 9, 159–170.

CHRISTOV, L.P., Prior, B.A., 1993. Xylan removal from dissolving pulp using enzymes of *Aureobasidium pullulans*. *Biotechnol. Lett.* 15, 1269–1274.

COSTA, M.M.; COLODETTE J.L.; FOELKEL C.E.B. Aspectos básicos da produção de polpa solúvel. II: uma revisão. *O Papel*, v.59, n.9, p.66-73, 1998.

D'ALMEIDA, M. L. O. Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica. 2. ed. v. 1. São Paulo: IPT-SENAI, 1981.

ENGSTRÖM, A.-C., Ek, M., HENRIKSSON, G., 2006. Improved accessibility and reactivity of dissolving pulp for the viscose process: pretreatment with mono component endoglucanase. *Biomacromolecules* 7, 2027–2031.

FENGEL, D., WEGENER, G., 1984. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. De Gruyter, Berlin.

FISCHER, K., Schmidt, I., FISCHER, S., 2009. Reactivity of dissolving pulp for processing viscose. *Macromol. Symp.* 280, 54–59.

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.

GEHMAYR, V., POTTHAST, A., SIXTA, H., 2012. Reactivity of dissolving pulps modified by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose* 19, 1125–1134.

GEHMAYR, V., SIXTA, H., Dissolving pulps from enzyme treated Kraft pulps for viscose application. *Lenzinger Berichte* 89 (2011) 152-160.

GENG, Z. P.; CHANG, H. -M.; JAMEEL, H.; Evans, B.; AMINI, B.; WEBSTER, J. R.; *TappiPulp. Conf.*, Atlanta, 1993.

GOMES, V. J., Aperfeiçoamento de processos de produção de polpas para dissolução e para papel tissue a partir do eucalipto, Tese de mestrado, Universidade Federal e Viçosa, Viçosa-MG, 2011

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R.. Processos de separação por membranas. Editora E-papers, 2006.

HU, X. P.; HSIEH, Y. L. Effects of Dehydration on the Crystalline Structure and Strength of Developing Cotton Fibers. **Textile Research Journal**, Princeton, v. 71, n.3, p. 231-239, 2001.

IYER, P. B.; SREENIVASAN, S.; CHIDAMBARESWARAN, P. K.; BATIL, N. B.; SUNDARAM, V. Induced Crystallization of Cellulose in Never-Dried Cotton Fibers. **Journal Applied Polymers Science**, v.42, n. 6, p.1751–1757, 1991.

KERSAVAGE, P. Moisture content effect on tensile properties of individual Douglas-fir latewood tracheids. *Wood and Fiber* 5 (2):105-117 (1973).

KIM, C.; PAGE, D.; EL-HOSSEINY, F.; LANCASTER, A. The mechanical properties of single wood pulp fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 19 (6): 1549-1562 (1975).

KÖHNKE, T.; GATENHOLM, P. Modification of cellulose fibres by controlled xylan adsorption and its effect on softwood pulp properties. 2007

LAINE, J. The effect of cooking and bleaching on the surface chemistry and charge properties of kraft pulp fibres. Teses de Doutorado, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland, 1996. 55 p

LENGOWSKI, Elaine Cristina et al. Cellulose acquirement evaluation methods with different degrees of crystallinity. **Scientia Forestalis**, v. 41, n. 98, p. 185-194, 2013.

LIITI, T.; HORTLING, B.; HONKONEN, P.; SNECK, A.; JOUTSIMO, O.; TAMMINEN, T.; Fiber morphology responsible for restricted solubility of softwood Kraft pulp in LiCl/DMAc. 13 th ISWFPC Vol. 3: 371-375 (2005)

MELLO JUNIOR, J. A., Polpação kraft e kraft/raq da madeira de híbrido de eucalyptus urograndis destinada à produção de polpa para dissolução, Tese de Mestrado, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Garatiguetá-SP, 2010.

NISHIMURA, H.; SARKO, A. Mercerization of cellulose. Crystal and molecular structure of Na-Cellulose IV. **Macromolecules**, Minnesota, v. 24, n. 3, p.771-778, 1991.

PALMEIRAS, L.P.S., Análise comparativa entre vários métodos de quantificação de hemiceluloses da madeira de eucalipto, *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 7, 1569-1571, 2010

PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; MUGUET, M. C. S. Alternativas tecnológicas para a produção de polpas de eucalipto com diferentes conteúdos de xilanas. 43 Congresso e Exposição Internacional de Celulose e Papel. Anais., São Paulo, 2009.

SARKO, A. Advances in solid states structural studies of celluloses - a brief review. Annual partnerships for environmental improvement and economic development conference, 2., 2000, Syracuse. **Proceedings...**Syracuse: EDF, 2000.

Zhang, L. M. Preparation and anti-clay-swelling ability of new water soluble cellulose derivatives containing quaternary ammonium groups. *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 1416-1422, 2001.

CAPITULO 2

Utilização do filtrado CCE na deslignificação com oxigênio e seus efeitos na branqueabilidade, refinabilidade e propriedades da polpa kraft branqueada

RESUMO

RESENDE, Janaina Oliveira, M. Sc, Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2014. **Utilização do filtrado CCE na deslignificação com oxigênio e seus efeitos na branqueabilidade, refinabilidade e propriedades da polpa kraft branqueada.** Orientador: Jorge Colodette.

A produção de polpa solúvel utilizando o estágio CCE, gera quantidades substanciais de licor CCE rico em hemiceluloses sendo importante o aproveitamento deste resíduo por razões econômicas e ambientais. Uma das potenciais aplicações das hemiceluloses recuperadas é como aditivo ao processo de fabricação de papéis. Por exemplo, esses polímeros podem influenciar significativamente a qualidade de papéis de imprimir e escrever (P&W), melhorando as suas refinabilidades e qualidade mecânicas. O objetivo deste estudo foi avaliar a redeposição de xilanas de licor CCE obtidas por precipitação dos sólidos do licor com etanol em polpa kraft não branqueada de eucalipto durante o processo de pré-O₂, aliando ganhos de rendimento com melhoria de propriedades da polpa. As xilanas precipitadas foram aplicadas à polpa em quatro dosagens diferentes em relação a massa de polpa (5, 10, 15 e 20%), e realizado um tratamento de referência sem adição de xilanas. Os resultados foram interpretados com base no rendimento do processo, e no teor de xilanas, na branqueabilidade, na refinabilidade e nas propriedades físicas da polpa. As polpas que receberam adição de xilanas tiveram ganhos de rendimento na faixa de -1,3-4,5% em relação a polpa referência. A refinabilidade das polpas foi substancialmente melhorada pela adição de xilanas, sendo o consumo de energia reduzido em 70,3%, para uma aplicação de 20% de xilanas, no grau de resistência à drenagem de 55 °SR. De modo geral, as propriedades de resistência dos papéis branqueados foram beneficiadas pela adição de xilanas; para uma aplicação de 20% de xilanas, no grau de resistência à drenagem de 55 °SR, o índice de tração e MOE foram aumentados em 7,8 e 27,9% , respectivamente, em relação a referência.

ABSTRACT

RESENDE, Janaina Oliveira, M. Sc, Federal University of Viçosa, december of 2014. **Effect of the CCE filtrated in the oxygen delignification on the bleachability, refinability and properties of the bleached kraft pulp.** Advisor: Jorge Luiz Colodette.

The dissolving pulp production through the use of CCE technique, generates substantial volume of CCE liquor with large amount of hemicelluloses being important the use of this residue for economic and environmental reasons. A potential application of the recovered hemicellulose as additive are in the paper manufacturing processes. For example, these polymers can significantly influence the printing and writing paper (P&W) quality, improving their refinability and strength properties. The objective of this study was to evaluate the xylans redeposition obtained from CCE liquor by liquor solids precipitation with ethanol in eucalyptus kraft pulp unbleached during the pre-O₂, combining efficiency gains with improved pulp properties. The precipitated xylans was applied to the pulp in four different dosages with respect to the pulp mass (5, 10, 15 and 20%) and a reference treatment out without addition of xylan. The results were interpreted based on process yield, and xylan content, the bleachability, refinability and physical properties of the pulp. The pulps which received the addition of xylan showed a gain of -1.3 to 4.5% compared to reference pulp. The refinability the pulp was substantially improved by the addition of xylan, with reduced energy consumption by 70.3% to 20% of an application of xylan, the degree of resistance to drain 55 °SR. The strength properties of bleached paper were benefited by the addition of xylan; applying for a 20% xylan, the degree of resistance to drainage 55 °SR, and tensile index and MOE were increased 7.8, 27.9 % respectively, relative to reference.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de celulose e papel vem se desenvolvendo nos últimos anos com intuito de estabelecer em suas indústrias o importante conceito de sustentabilidade, aproveitando ao máximo todos os constituintes da matéria prima utilizada, a madeira. Por isso, muitas pesquisas vem sendo desenvolvida com objetivo de reduzir custos de produção e impacto ambiental, melhorando a qualidade dos produtos, de forma que a maioria dos constituintes da madeira seja aproveitada.

Polpas solúveis são polpas especiais que possuem alto teor de alfa-celulose, e baixos teores de hemiceluloses, lignina, extrativos e inorgânicos. Elas são produzidas a partir de algodão ou madeira. A partir da madeira, essas polpas são, usualmente, fabricadas pelos processos de cozimento sulfito ácido ou pré-hidrolise Kraft. Alternativamente, elas poderiam ser produzidas a partir de polpa Kraft papel, utilizando-se uma técnica de remoção de hemiceluloses denominada de extração alcalina a frio (CCE). Suas principais características incluem o alto teor de alfa-celulose, e os baixos teores de hemiceluloses, lignina, extrativos e de inorgânicos. (COSTA, 1997). Para viabilizar a etapa CCE economicamente, é necessária a recuperação do licor branco, para reuso na própria CCE e em outras etapas do processo produtivo (cozimento, pré-O₂, etc.), e das hemiceluloses para aplicações em fins nobres no processo de fabricação de papel (aditivos em papel P&W) e em processos de biorrefinaria (bio-polímeros, adsorventes, biofilmes, etc.).

O uso de xilanas como aditivo ao processo de fabricação de polpa papel pode modificar as propriedades do papel resultante de maneira positiva e, por isso, muitos estudos vêm sendo realizados com o intuito de mostrar como esse processo ocorre. (MOLIN e TEDER, 2002; ANNERGREN et al., 1962; SIHTOLA e BLOMBERG, 1975; SCHÖNBERG et al., 2001; KERSAVAGE, 1973; KIM et al., 1975, BHADURI et al., 1995, PEDRAZZI et al., 2009). Além de aumentar o rendimento da linha de fibras, as hemiceluloses facilitam o refino da polpa e aumentam a quantidade de ligações entre fibras, resultando em ganhos de propriedades físicas e mecânicas do papel (BRITT, 1970). Novas técnicas visando aumentar o teor de xilanas de polpas kraft de eucalipto, têm sido investigadas, especialmente porque essas polpas, naturalmente, contêm baixo teor de hemiceluloses.

A separação das hemiceluloses do licor branco no filtrado alcalino é uma operação complexa, para a qual não existe tecnologia disponível na atualidade. Nesse estudo, foi utilizada as técnicas de precipitação do licor CCE com etanol, seguida de centrifugação para separação das hemiceluloses do licor branco.

O objetivo deste estudo foi desenvolver um novo conceito para aproveitamento de xilanas, através da sua deposição à polpa Kraft convencional de eucalipto, na etapa de deslignificação com oxigênio, avaliando-se a influencia delas nas operações de deslignificação com oxigênio, de branqueamento e de refinação da polpa e, de suas consequências no rendimento e na qualidade da polpa resultante.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Plano de Trabalho

Uma polpa Kraft pré-O₂ foi tratada com licor branco, e o licor CCE resultante foi recuperado. As xilanas presentes do licor CCE foram isoladas por precipitação com etanol, seguida de centrifugação. As xilanas isoladas foram depositadas sobre uma polpa marrom derivada de cozimento kraft de cavacos industriais, na etapa de pré-O₂, para produção de polpa P&W (printing and writing). A Figura 1 mostra, esquematicamente, o plano de trabalho executado. .

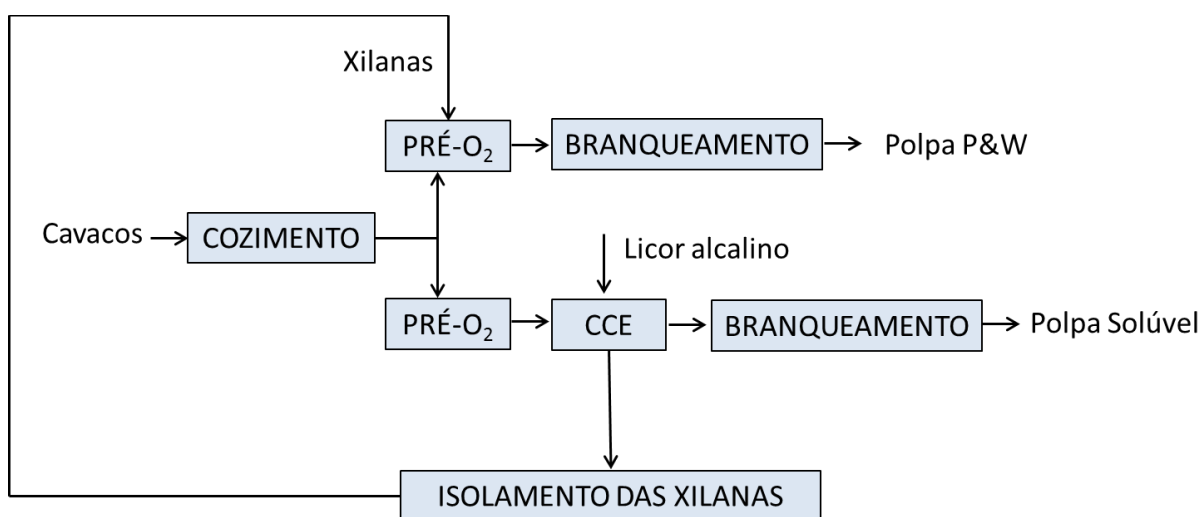


Figura 1. Fluxograma representativo do plano de trabalho executado.

2.2. Materiais

As principais características das polpas pré-O₂ e marrom utilizadas nesse estudo estão apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1. Características gerais das polpas pré-O₂ e marrom

Características da polpa	Polpa Pré-O ₂	Polpa marrom
Número Kappa	11,7	12,8
Alvura, % ISO	52,4	41,5
Viscosidade, dm ³ /kg	919	935
S10, %	17,4	-
S18,%	13,5	-
α -celulose,%	81,8	-
Pentosanas,%	16,4	-
Cinzas (%)	2,2	-
Lignina, %	-	0,7
Lignina solúvel, %	-	-
HexA, %	-	0,8

2.3.Métodos

2.3.1. Produção do licor CCE

O estágio CCE foi efetuado em sacos de polietileno, utilizando-se licor alcalino (licor branco, como álcali efetivo). Amostras de 150 g a.s. de polpa foram tratadas com o equivalente a 550 kg AE (como AE)/tas de polpa, por 15 min, a 25°C, na consistência de 15%. O licor branco foi adicionado à polpa e após mistura manual e tempo de solubilização, o chamado licor CCE foi extraído da polpa, através de centrifugação durante 30 minutos, em sacos de tecido.

2.3.2. Precipitação de xilanas de licor CCE

As xilanas presentes no licor CCE (item 2.3.1) foram precipitadas no meio utilizando-se etanol. Este processo foi realizado adicionando-se etanol 92% em 5 litros de

licor CCE na proporção de 1:1. A solução foi homogeneizada e em seguida deixada em repouso durante 24 h para decantação do precipitado. A solução sobrenadante foi removida por meio de bomba de sucção a vácuo e precipitado remanescente foi lavado com mais duas dosagens de etanol (3 litros em cada), sendo a sobrenadante removida novamente por bomba a vácuo.

Após as três sequências de lavagem, o precipitado foi colocado em sacos de tecido e centrifugado (Centrifuga laboratorial). As xilanas precipitadas foram mantidas em ambiente a temperatura de 25 °C para secagem. Após secarem parcialmente, as xilanas foram peneiradas para obtenção de xilanas de mesma granulometria em peneiras de 25 mesh. Em seguida, foram colocadas novamente em sala climatizada para secagem final para determinação do teor seco (a.s).

2.2.3. Deposição das xilanas na Pré-O₂

As dosagens de xilanas precipitadas foram dissolvidas na solução de NaOH que foi utilizada durante a pré-O₂. Como referência, foi realizado um estágio de pré-O₂, sem adição de xilanas. A pré-O₂ foi efetuada num reator/misturador modelo Mark V (Quantum Technologies Inc.) com amostras de 250 g de polpa a.s., nas condições apresentadas no Quadro 2. As dosagens de xilanas foram 0, 5, 10, 15 e 20 % em relação a massa de polpa a ser aplicada, de modo que as polpas foram nomeadas após o procedimento como Referência (sem adição de xilana), X5 (5% de xilana), X10 (10% de xilana), X15 (15% de xilana), X20 (20% de xilana). A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas ao sistema as cargas preestabelecidas de xilanas solubilizadas em NaOH, que também teve carga determinada previamente, elevando-se a pressão de reação com O₂ até o valor desejado. Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH. A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada.

Quadro 2. Condições do branqueamento das polpas referência, X5, X10, X15 e X20.

Condições e Resultados	Pré-O ₂	Do	(EP)	D	P
Consistencia, %	10	11	11	11	10
Tempo, min	75	120	90	90	60
Temperatura, °C	105	95	80	75	80

H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	4	-	Variável
ClO ₂ , Kg/t	-	FK= 0,23	-	10	-

2.2.4. Branqueamento ECF para produção de polpa P&W

As condições de todas as etapas de branqueamento com a sequência OD(EP)DP estão apresentadas nos Quadro 2. A dosagem de reagentes variou de acordo com o comportamento de cada polpa em relação a alvura. Algumas amostras demandaram maiores dosagem de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio devido a maiores valores de número kappa e menores valores de alvura após redeposição de xilanas.

2.2.4.1. Deslignificação com dióxido de cloro – D

A deslignificação com dióxido de cloro foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 250g de polpa a. s. nas condições apresentadas no Quadro 2. Foi adicionado à polpa os volumes desejados de solução de água, ClO₂ e H₂SO₄ e ajustada a consistência de reação. O requerimento de ácido sulfúrico para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro, e a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa.

2.2.4.2. Extração oxidativa com peróxido - (EP)

A extração com peróxido foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 220g de polpa a. s. nas condições apresentadas no Quadro 2. Foi adicionado à polpa os volumes desejados de solução de água, H₂O₂ e NaOH e ajustada a consistência de reação. O requerimento de NaOH para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro, e a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa.

2.2.4.4. Extração oxidativa com peróxido de hidrogênio – P

Para alcançar a alvura 90 %ISO das polpas foi necessário realizar o estágio com H₂O₂. A extração com peróxido de hidrogênio foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 200g de polpa a. s. nas condições apresentadas no Quadro 2. Foi adicionado à polpa os volumes desejados de solução de água, H₂O₂ e NaOH e ajustada a consistência de reação. As cargas de H₂O₂ variaram de acordo com a necessidade de ganho de alvura de cada polpa. O requerimento de NaOH para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro, e a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa.

2.2.5. Refino e testes físicos

2.2.5.1. Refino

As polpas branqueadas foram encaminhadas para refino para comprovação da sua qualidade como polpa de mercado, através das análises físicas das polpas refinadas. As cinco polpas diferentes produzidas foram refinadas em moinho PFI em quatro níveis de refino, conforme método (Quadro 3). Esses níveis foram determinados em função de se alcançar o grau Shopper Rigler - °SR definido (55), sendo que o nível 0 (sem refino) de refino foi realizado em todas as polpas. As cinco polpas diferentes foram refinadas em moinho PFI em quatro níveis de refino. Esses níveis foram determinados em função de se alcançar um máximo de 55 °SR. sendo que o nível 0 (sem refino) de refino foi realizado em todas as polpas. A quantidade de polpa de celulose usada em cada refino é de 30 ga.s. de polpa a 10 % de consistência. Após refino, são formadas as folhas-teste para avaliação das propriedades dos diferentes papéis produzidos, e assim, da qualidade das polpas.

2.3.5.2. Testes físicos

Testes físicos e mecânicos foram realizados utilizando folhas feitas no laboratório de acordo com normas padrões (Quadro 3), após o condicionamento da polpa por 24 h em uma sala de 50 ±2% de umidade relativa e temperatura de 23 ±1 °C.

2.3.5.6. Procedimentos Analíticos

Exceto quando explicitamente expresso, todos os procedimentos analíticos utilizados nesse estudo estão apresentados no Quadro 3.

Quadro 3. Procedimentos analíticos dos testes físicos e mecânicos

Refinamento da polpa	TAPPI248 sp-08
Formação de folhinhas para os testes físicos das polpas	TAPPI205 om-81
Volume específico aparente (VEA)	TAPPI220 sp-01
Peso específico aparente (PEA)	TAPPI 220 sp-01
Gramatura do papel	TAPPI410 om-08
Índice de Rasgo do papel	TAPPI414 om-98
Índice de Tração do papel	TAPPI494 om-01
Opacidade	TAPPI519 om-06
Coefficiente de dispersão de luz	TAPPI1214 sp-98
Teor de xilanas, %	Wallis et al (1996)
Viscosidade, (dm ³ /kg)	TAPPI T230 om 99
Número Kappa	TAPPI T236 om 99
Alvura, %ISO	TAPPI T525 om 92
Teor de HexA, %	TAPPI T 282 pm-07
Teor de Lignina, %	KlasonTAPPI T222 om-98
Teor de Lignina Solúvel,%	TAPPIUsefulmethod UM 250
Reversão de alvura, %ISO	TAPPI UM200 4h, 105 oC, 0% UR, após acondicionamento das folhas por 4 h em sala climatizada)

2.2.5.3. Análise estatística

Para análise dos testes físico-mecânicos das polpas referência e com adição de xilanas branqueadas e refinadas foi utilizado 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 5% de probabilidade, conforme metodologia apresentada por Regazzi (1993) para modelos lineares. As equações foram comparadas, a fim de se verificar igualdade entre elas. Em caso afirmativo, as equações foram reduzidas a uma equação única. Caso fosse confirmada diferença significativa entre as equações, foram testadas quais se diferiam. As hipóteses testadas foram: H0: todas as equações são iguais e podem ser representadas por uma equação reduzida comum; e H1: as equações são estatisticamente diferentes e não podem ser reduzidas a uma equação comum.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização qualitativa e quantitativa das xilanas provenientes do licor CCE

No processo de extração das xilanas da polpa houve remoção de 19,8% de material (29,7 gramas de massa em 150 g de polpa seca); essa massa extraída estava presente num volume de 850 mL, que é o volume equivalente a 150 g de polpa a.s numa consistência de 15%. As xilanas são insolúveis em etanol e desta forma de precipitam na presença desse solvente, decantando após algumas horas em repouso. No processo de precipitação, algumas impurezas aparecem como contaminantes das xilanas. O Quadro 4 apresenta a composição da xilana precipitada, onde se verifica a presença de carboidratos, ácidos urônicos, cinzas e lignina. Note que após a precipitação com etanol, a massa de material contido no volume 850 mL cresceu de 29,7 g para 34,7g. Esse aumento é explicado pelo teor de cinzas derivado do hidróxido de sódio usado no estágio CCE, que foi parcialmente carregado junto com o precipitado de xilanas, mesmo após boa lavagem com etanol.

Quadro 4. Composição do material recuperado da precipitação com etanol seguida de centrifugação de 850 mL do licor CCE (proveniente do tratamento com licor branco de 150 a.s. de polpa na consistência de 15%).

Material precipitado de licor CCE	Massa de material precipitado, g	Composição do material, %				
		Cinzas	Xilanas	Lignina Klason	Lignina Solúvel	HexA
	34,7	37,0	51,8	2,8	0,3	1,1

O grande inconveniente das hemiceluloses recuperadas pela técnica de precipitação/centrifugação é o seu elevado teor de cinzas. Como as cinzas são grandemente compostas de sódio, as hemiceluloses apresentam alto grau de alcalinidade e, idealmente, devem ser usadas como aditivos em ambiente que requer alta alcalinidade. Numa fábrica de polpa kraft, eles podem, potencialmente, serem aplicadas no cozimento ou na deslignificação com oxigênio (Souza, 2009). Isso é especialmente verdadeiro, considerando-se que o material recuperado também contém lignina que pode ser facilmente removida nas operações de cozimento e de deslignificação com oxigênio.

A remoção de xilanas de polpa pré-O₂, em vez de uma polpa branca, por exemplo, apresenta a desvantagem da maior presença de lignina e ácidos urônicos (especialmente HexA), que estão ligados quimicamente às xilanas e são arrastados com elas no tratamento CCE. Porém, considerando o aproveitamento de xilanas geradas da produção de polpa solúvel, e de acordo com o capítulo 1 deste trabalho, o estágio CCE realizado em no início do processo, na polpa não branqueada, resulta maiores benefícios pois reduz o consumo de reagentes de branqueamento e é mais eficiente na remoção de xilanas.

3.2. Efeito da adição de xilanas no desempenho da pré-O₂

Xilanas extraídas e precipitadas do licor CCE foram redepósitadas na etapa de deslignificação com oxigênio (pré-O₂) de uma polpa marrom, visando ganhar rendimento e melhorar a refinabilidade e propriedades da polpa. Após a pré-O₂ a polpa foi caracterizada quanto ao teores de xilanas, a alvura, número kappa, HexA, lignina, rendimento e viscosidade como mostrados nas Figuras 2-5. Os resultados experimentais obtidos em duplicata encontram-se nos Quadros 1B-5B do Apêndice B.

Os resultados indicam que as dosagens de xilanas adicionadas na faixa de 5-20% tem efeito significativo sobre a deposição de xilanas. A polpa marrom original continha 14,7 % xilanas e após os procedimentos de deposição na pré-O₂ o conteúdo de xilanas na polpa aumentou para um intervalo de 16,0-21,3%, enquanto que na referência, a polpa que não recebeu xilanas, houve queda no teor de xilanas para 13,9% devida a degradação das mesmas (Figura 2).

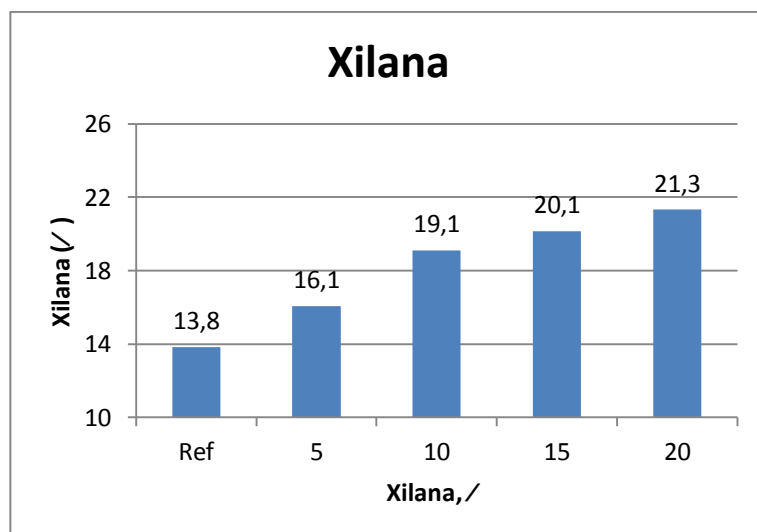


Figura 2. Teor de xilanas nas polpas Referência, X5, X10, X15 e X20 após pré-O₂

As maiores dosagens de xilanas aplicadas geraram polpas com maiores valores de número kappa, HexA, lignina solúvel e menores valores de alvura (Figura 3). As xilanas aplicadas continham elevados valores de HexA e uma certa quantidade de lignina; isto porque elas foram obtidas de licor CCE proveniente de polpa pré-O₂. Em se tratando deste tipo de polpa, esses componentes são solubilizados juntamente com as xilanas no processo alcalino de extração. Durante a precipitação com etanol, estes compostos também são “arrastados” com a xilanas. Durante a pré-O₂, esses compostos, responsáveis pelo número kappa da polpa, também se depositam.

O pH final dos experimentos foram controlados de forma a terminarem entre 11,5-12. Isto porque grande parte da lignina residual presente na polpa marrom possui estruturas que contem grupos hidroxílicos fenólicos livres, e caso o pH da pré-O₂ terminar abaixo de 11, poderá ocorrer a precipitação da lignina sobre as fibras, diminuindo a qualidade da polpa. Por outro lado, a maior precipitação de xilanas nas fibras de celulose também ocorrem em pH abaixo de 12-12,5 (YLLNER & ENSTROM, 1957). Assim, é importante que o processo termine com quantidade adequada de íons OH⁻ de tal forma a evitar a precipitação de lignina e maximizar a precipitação de xilanas (DANIELSSON, 2007).

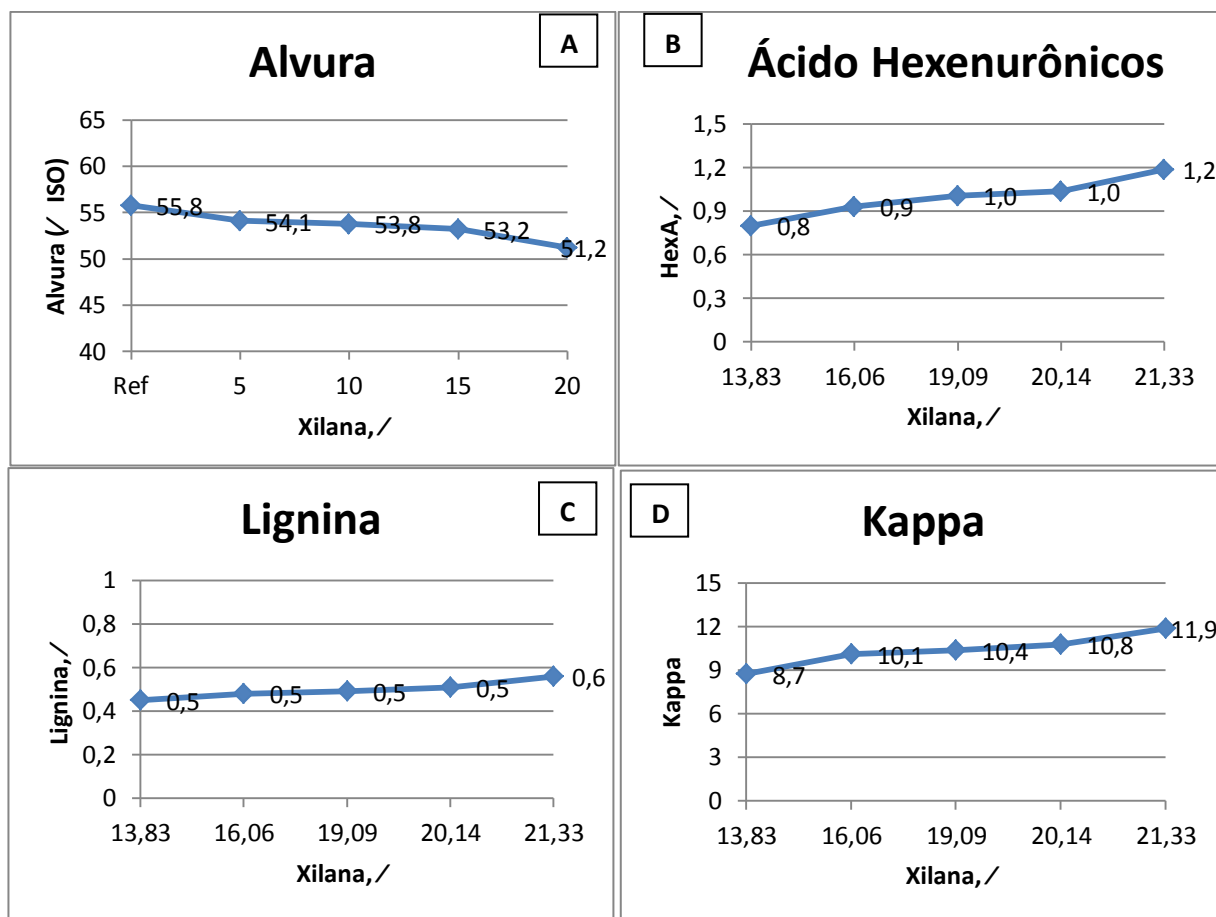


Figura 3. Alvura (A), Teor de HexA (B), lignina (C) e número kappa (D) das polpas Referência, X5, X10, X15 e X20 após pré-O₂

Em relação a viscosidade foi possível observar que o aumento do teor de xilanas na polpa levou a redução da viscosidade como pode ser observado na Figura 4, pois as xilanas são polímeros com peso molecular inferior ao da celulose. Desta forma, a proporção de cadeias menores aumenta na polpa e reduz a viscosidade.

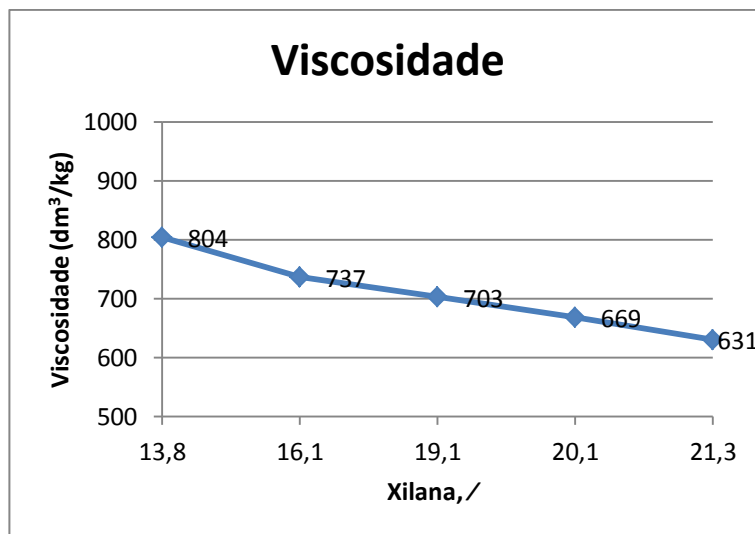


Figura 4. Viscosidade das polpas Referência, X5, X10, X15 e X20 após pré-O₂

A deposição de xilanas durante a deslignificação com oxigênio acarretou ganhos de rendimento como mostrado na Figura 5. A etapa de deslignificação de polpas com oxigênio causa ligeira queda no rendimento devido à solubilização de lignina e de carboidratos de baixo peso molecular, especialmente xilanas.

No entanto, quando as xilanas foram depositadas durante a deslignificação com oxigênio, ocorreram ganhos no rendimento da pré-O₂ de até 6,2%, já descontada a perda de rendimento da polpa referência.

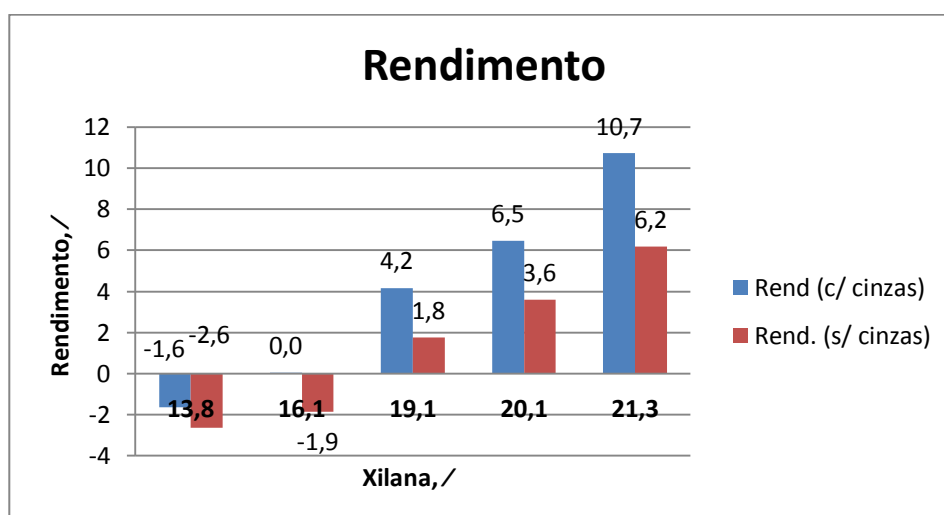


Figura 5. Rendimento das polpas Referência, X5, X10, X15 e X20 após pré-O₂

Todavia, é importante ressaltar que ocorre também redeposição de uma grande quantidade de cinzas na polpa. Durante o processo de extração/precipitação de xilanas grande quantidade de hidróxido de sódio (cinzas) fica retido junto ao precipitado mesmo após lavagem. Essas cinzas que se redepositam na polpa durante a pré-O₂ podem ser consideradas contaminantes e mascaram os resultados de rendimento, uma vez que este material é removido durante as etapas ácidas de branqueamento subsequentes. No Quadro 5 são apresentados os reais ganhos de rendimento advindos da deposição de xilanas, descontados os valores de cinzas. Nota-se que os ganhos de rendimento caíram da faixa de -0,58 a 6,2% para a faixa de -1,3 a 4,5% sendo os ganhos ainda significativos para as dosagens mais altas de xilanas. Observa-se ainda no Quadro 5 que o teor de lignina da polpa tendeu a crescer com a dosagem de xilanas mas o teor de glicanas não foi grandemente alterado.

Quadro 5. Rendimento e teores de cinzas, lignina e glicanas das polpas Referência, X5, X10, X15 e X20 após pré-O₂

Amostra	Rendimento (%)	Rendimento sem cinzas* (%)	Massa Pós Pré-O ₂ (g)	Cinzas (%)	Lignina (%)	Glicanas (%)	Massa de Glicanas (g)	Xilanas não retidas (%)
MARROM	-	-	250	-	0,7	79,6	199	-
REFERÊNCIA	-1,64	-2,6236	245,9	1	0,5	79,2	194,8	-
X5	0,04	-1,8608	250,1	1,9	0,5	77,4	193,6	50,7
X10	4,16	1,76432	260,4	2,3	0,5	73,3	190,9	37,2
X15	6,48	3,60504	266,2	2,7	0,5	72,9	194,1	47,7
X20	10,72	6,18048	276,8	4,1	0,6	70,2	194,3	49,9

3.4. Efeito da adição de xilanas na pré-O₂ na branqueabilidade da polpa

Todas as polpas foram branqueadas para obter uma alvura final de 90%ISO com a sequência D(EP)DP. Um resumo da quantidade de reagentes necessários para atingir esse teto de alvura estão apresentados no Quadro 6. Os resultados experimentais em duplicata, obtidos para cada estágio de branqueamento estão apresentados nos Quadros 1B ao 5B do Apêndice B.

As polpas tratadas com maiores quantidades de xilanas consumiram mais reagentes, expresso como cloro ativo total, para atingir em alvura de 90% ISO, em relação à referência.

O aumento no consumo se deve ao aumento do número kappa após a pré-O₂. Esse resultado era esperado, pois as xilanas precipitadas continham certa quantidade de lignina, que depositaram na polpa durante o estágio de deslignificação com oxigênio a um ponto que o número kappa pós-deslignificação com oxigênio foi maior para as polpas tratadas com xilanas do que para a referência. O aumento no consumo total de cloro ativo, com o aumento da aplicação de xilanas, ocorreu no estágio de deslignificação com dióxido de cloro e no estágio final de peroxidação. No primeiro caso, foi mantido um fator kappa constante de 0,23, sendo que a dose de dióxido aumentou em razão da elevação do número kappa. Também foi necessário aumentar a dose de peróxido no estágio P para alcançar 90% ISO de alvura.

Durante o branqueamento, o teor de xilanas nas polpas permaneceu estável, perdendo menos de 1% das xilanas depositadas. Este resultado é explicado pelo fato da estrutura das xilanas terem grande afinidade com as fibrilas de celulose. Soares (2009) argumenta que as xilanas extraídas de polpas brancas apresentam melhor afinidade com a polpa que as xilanas extraídas de polpa marrom, apresentando maior estabilidade durante o branqueamento, onde a perda de xilanas foi de apenas 1% enquanto que as xilanas extraídas de polpa sofreram perdas da ordem de 7,4%. Ainda de acordo Soares (2009), as xilanas de polpa marrom apresentam grupos de ácidos urônicos que tornam a cadeia menos linear prejudicando a precipitação sobre a fibra.. Os resultados desse estudo mostraram boa estabilidade para as xilanas depositadas, provenientes de polpa pre-O₂, apesar de estas conterem altos teores de HexA. A adsorção das xilanas também afetou a reversão de alvura, que apresentou valores mais elevados para polpas com redeposição de xilanas. Maiores redeposições acarretam em maiores teores de HexA nas polpas, o que pode ter causado os níveis de reversão de alvura mais altos.

Durante o branqueamento, a queda de viscosidade das polpas com a adição de xilanas foi menor que a referência (Quadro 6). Segundo Pedrazzi (2009), essas xilanas desempenham o papel de proteção das cadeias de celulose contra a degradação dos reagentes.

Quadro 6. Resumo dos resultados do branqueamento para as polpas Referência, X5, X10, X15 e X20.

	Referência	X5	X10	X15	X20
Número kappa da polpa antes branqueamento (polpa Pré-O ₂)	8,7	10,1	10,4	10,8	11,9
Viscosidade da polpa antes branqueamento (polpa Pré-O ₂)	804	737	703	669	631
Xilanas da polpa antes branqueamento (polpa pré-O ₂)	13,9	16,1	19,1	20,1	21,3
ClO ₂ , kg/tas como Cl ₂	46,4	49,5	50,1	51,1	53,6
H ₂ SO ₄ , kg/tas	3,7	6,5	9,4	10,6	18
NaOH, kg/tas	12,0	13,6	15,5	15,5	15,9
H ₂ O ₂ , kg/tas	6,0	6,3	7,9	7,5	10,3
CAT ¹ , kg/tas	58,9	62,7	66,6	66,8	75,1
Viscosidade, dm ³ /kg	665	626	590	599	560
Alvura, % ISO (interpolado)	90	90	90	90	90
Reversão de Alvura, % ISO	2,9	3,3	3,3	3,5	3,7
HexA, %	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
Xilanas polpa branqueada, %	13,9	15,5	18,5	19,7	20,6
Perda de xilanas no branqueamento ² , %	0	0,6	0,6	0,4	0,7
Perda de viscosidade no branqueamento ³ , dm ³ /kg	139	111	113	70	71

¹Total Active Chlorine = (ClO₂ + H₂O₂*2,09)

²perda de xilana = Xilanas da polpa antes branqueamento - xilanas no branqueamento

³perda de viscosidade = Viscosidade da polpa antes branqueamento - viscosidade no branqueamento

3.5. Efeito da adição de xilanas na pré-O₂ na refinabilidade da polpa

O refino é uma das principais etapas na produção da indústria papelreira. Assim como conhecer as características essenciais da matéria prima celulose, uma boa refinabilidade da polpa é essencial para o alcance de excelência do seu produto. Portanto, conhecer as

características individuais das polpas branqueadas e avaliar sua qualidade é primordial para atender diferentes perfis de clientes.

Neste trabalho, um importante parâmetro a ser avaliado é a estabilidade das xilanas após o processo de refino, pois caso as mesmas apresentem um decréscimo em seu teor, podem inviabilizar todo o processo devido às perdas de rendimento conquistadas pela adição da mesma. Por meio de análises dos resultados da composição química das polpas refinadas, foi observado que para todos os níveis de refino, o teor de xilanas nas polpas permaneceu estável, perdendo menos de 1% de xilanas em média nas polpas X5, X10, X15 e X20 o que pode ser observado na Figura 6. Após todos os níveis de refino o teor de xilanas nas polpas permaneceu estável, perdendo menos de 1% de xilanas em média nas polpas X5, X10, X15 e X20 o que pode ser observado na Figura 6.

As polpas celulósicas contendo maiores teores de hemiceluloses são aptas a produzir papéis com melhores ligações entre fibras dando assim origem a papeis com maiores resistências mecânicas, melhor lisura superficial, mas menor volume específico aparente e porosidade (Foelkel,2007). Nenhum outro componente químico das polpas de eucalipto influência mais as propriedades do papel do que as hemiceluloses, desde que as cadeias de celulose não estejam muito danificadas ou degradadas (Foelkel, 2007). Porém, elevado teor de xilanas também podem trazer pontos negativos na produção de papel, como por exemplo, no processo de drenagem pode ser prejudicada, uma vez que as hemiceluloses são altamente hidrofílicas. Além disso, alguns tipos de papeis, os altos teores de hemiceluloses podem não ser desejados. Desta forma, o teor de xilanas deve ser controlado de acordo com as necessidades e condições de produção requeridas do papel.

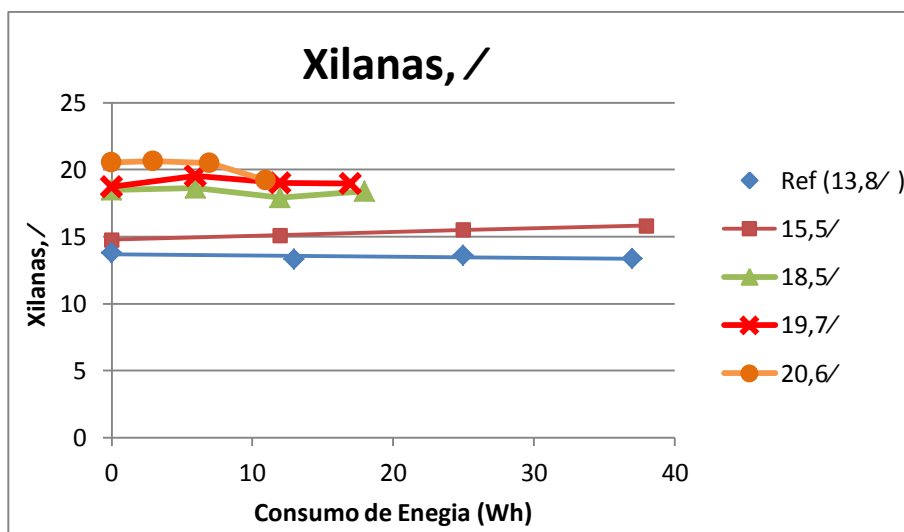


Figura 6. Comportamento do teor de xilanas das polpas referência, X5, X10, X15 e X20 após refino

O parâmetro refinabilidade é considerado neste trabalho como a quantidade de energia (W.h) necessária para se alcançar um determinado grau de resistência da polpa à drenagem (ex: °Schopper Riegler- °SR). O refino é um processo que consome grande quantidade de energia, sendo um parâmetro importante na composição do custo de fabricação de papéis que necessitam ser refinados. Portanto, polpas de boa refinabilidade são altamente desejáveis para o fabricante de papel. A análise dos dados de consumo de energia consumida no refino versus o °SR das polpas(Figura 7) mostrou tendências diferentes entre a referência e as polpas ricas em xilanas. Houve clara tendência de melhoria na refinabilidade pela adição de xilanas. A Figura 7 mostra que o mesmo °SR foi alcançado pelas polpas com adição de xilanas com menos energia do que a exigida pela referência. Estes resultados estão coerentes com o observado na literatura (ANJOS et al., 2005; MOLIN & TEDER, 2002).

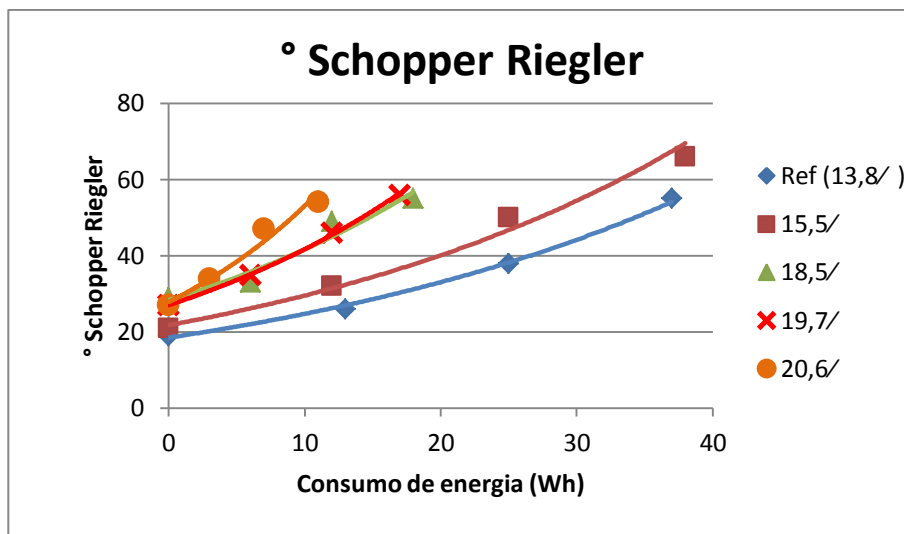


Figura 7. Variação do °Schopper Riegler das polpas Referência, X5, X10, X15 e X20 em função do consumo de energia após cada nível de refino.

Paralelamente ao °Schopper Riegler, a drenagem na máquina de papel pode ser negativamente afetada, pois polpas ricas em hemiceluloses apresentam maior habilidade em atrair e em reter água na parede celular, uma vez que elas são altamente hidrofílicas.

3.5.3. Efeito da adição de xilanas na pré-O₂ nas propriedades estruturais mecânicas e óticas da polpa

As polpas branqueadas contendo diferentes quantidades de xilanas, foram refinadas em moinho laboratorial PFI e avaliadas quanto às suas propriedades físicas, com o objetivo de caracterizar as polpas para produção de papéis P&W. Para facilitar comparações de propriedades entre tratamentos, foram produzidas curvas de desenvolvimento de propriedades em relação ao consumo de energia no refino.

A resistência à tração é um dos mais importantes atributos de qualidade dos papéis P&W, sendo esta propriedade desenvolvida através do refino. As madeiras que possuem fibras com paredes mais delgadas são mais facilmente refinadas e fibrilam e colapsam mais facilmente, dando origem a folhas densas e resistentes (MARK, 1984; SILVA; OLIVEIRA, 2000; MOKFIENSKI et al., 2008). Um outro fator que afeta a fibrilação e colapsamento é o conteúdo de hemiceluloses da fibra.

A Figura 8 apresenta curvas de índice de tração para os papéis produzidos em função do consumo de energia de refino das 5 polpas produzidas (Referência, X5, X10, X15 e X20).

É possível observar que os maiores valores de tração são encontrados para as polpas com maiores níveis de xilanas.

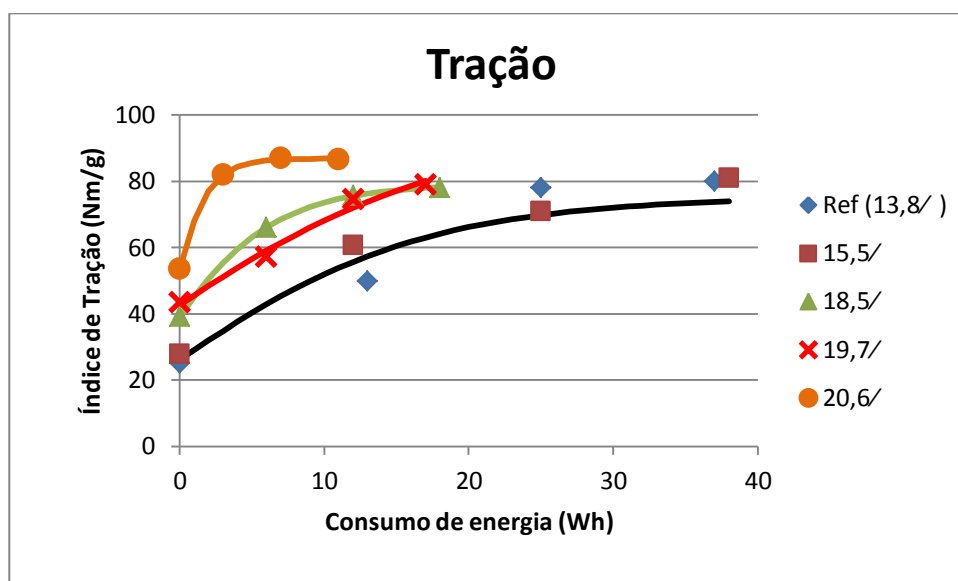


Figura 8. Índice de tração das polpas Referência, X5, X10, X15 e X20 em função do consumo de energia após cada nível de refino.

As hemiceluloses contribuem fortemente para as ligações intra e interfibras, resultando em papéis refinados mais resistentes à tração (MILANEZ et al., 1982), o que pode ser visto claramente neste estudo. Além disso, o consumo de energia para o refino das polpas com elevado conteúdo de xilanas foi bastante inferior ao das demais polpas, mostrando que polpas com aproximadamente 20% de xilanas (X15 e X20) alcançam valores desejados de refino com considerável economia de energia para o processo. Resultados semelhantes foram encontrados por Pedrazzi (2009), onde polpas com mais de 20 % de xilanas apresentaram maiores índice de tração, reduzindo o consumo de energia no refino dessas polpas.

As equações de regressão ajustadas para o índice de tração, em função do consumo de energia de refino para as cinco polpas estão apresentadas no Quadro 7. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das equações Referência e X5 não foram rejeitadas, podendo-se concluir que as duas equações não diferem significativamente ($P > 0,05$). Assim, uma equação comum pode ser usada como estimativa para as amostras iguais. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as outras condições (X10, X15 e X20), pode-se concluir que existem diferenças entre as amostras.

Quadro 7. Equações de regressão ajustadas para índice de tração (N.m/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas Referência, X5, X10, X15 e X20.

Polpa	Equação	R ² (%)
Referência e X5	$y=75,5466993532*(e^{-(e^{(0,0552470971762-(0,103647855044*x))})})$	89,6
X10	$y=79,14100588008*(e^{-(e^{(-0,352364760140-(0,226253226199*x))})})$	98,8
X15	$y=98,7648367470*(e^{-(e^{(-0,176580863517-(0,0814527031661*x))})})$	98,6
X20	$y=86,87866425157*(e^{-(e^{(-0,721094581707-(0,6995588634*x))})})$	98,2

O índice de rasgo esta intimamente relacionado com a integridade da parede celular da fibra, número de fibras, ligações internas das fibras (CASTANHO e OLIVEIRA, 2000).

A força necessária para rasgar a amostra sob condição de teste é obtida da divisão do valor do trabalho executado pela distância total de rasgo na qual a força é aplicada (SABIONI e OLIVEIRA, 2000). A Figura 9 mostra que as polpas tratadas apresentaram valores de índice de rasgo maior que o da referência para menores níveis de refino. Porém, em maiores níveis de refino observou-se uma queda de do índice de rasgo nas polpas com maiores teores de xilanas. Salomão (2001) observou a mesma tendência em polpas refinadas de eucaliptos e afirmou que as hemiceluloses melhoram a ação do refino, mas, ao mesmo tempo, diminuiu a relação índice tração versus índice de rasgo, devido à diminuição no conteúdo proporcional de celulose. Além disso, refinamento da polpa causa a redução do comprimento médio das fibras, devido à ação corte das lâminas do refinador.

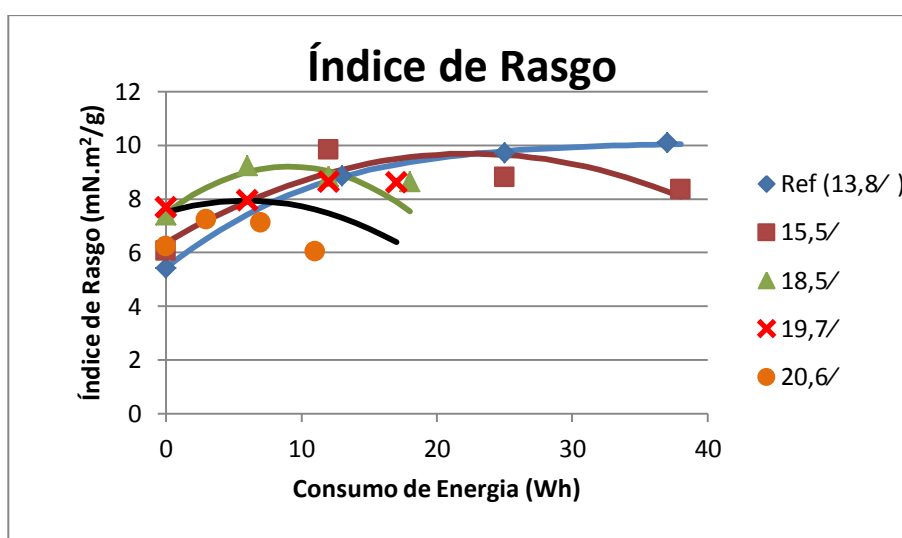


Figura 9. Índice de rasgo das polpas Referência, X5, X10, X15 e X20 em função do consumo de energia após cada nível de refino.

As equações de regressão ajustadas para o índice de rasgo, em função do consumo de energia de refino para as polpas estão apresentadas no Quadro 8. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das equações X15 e X20 não foi rejeitada, podendo-se concluir que as duas equações não diferem significativamente ($P > 0,05$). Assim, uma equação comum pode ser usada como estimativa para as amostras iguais, enquanto para as demais polpas o modelo estatístico não é o mesmo, de forma que se pode concluir que existem diferenças para estes experimentos.

Quadro 8. Equações de regressão ajustadas para o índice de rasgo (m.N.m²/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas Referência, X5, X10, X15 e X20.

Polpa	Equação	R ² (%)
Referência	$y=10,122467158*(e^{(-e(-0,472004282663-(0,116035691414*x)))})$	99,6
X5	$y=6,36132455938 + 0,296192043251*x-0,006601763*(x^2)$	87,8
X10	$y=7,47 + 0,3815*x-0,0209722222*(x^2)$	94,6
X15 e X20	$y=7,508148 -0,145323557582*x+0,012427572205*(x^2)$	80,2

O módulo de elasticidade específico (MOE) indica a rigidez do papel. Segundo Karlsson (2006), o módulo de elasticidade é uma propriedade mecânica que se relaciona inversamente com a maciez do papel. A Figura 10 mostra que as polpas contendo xilanas depositadas melhoraram os valores de MOE em relação à referência. O valor do MOE é aumentado na medida em que se aumenta a energia consumida durante o refino.

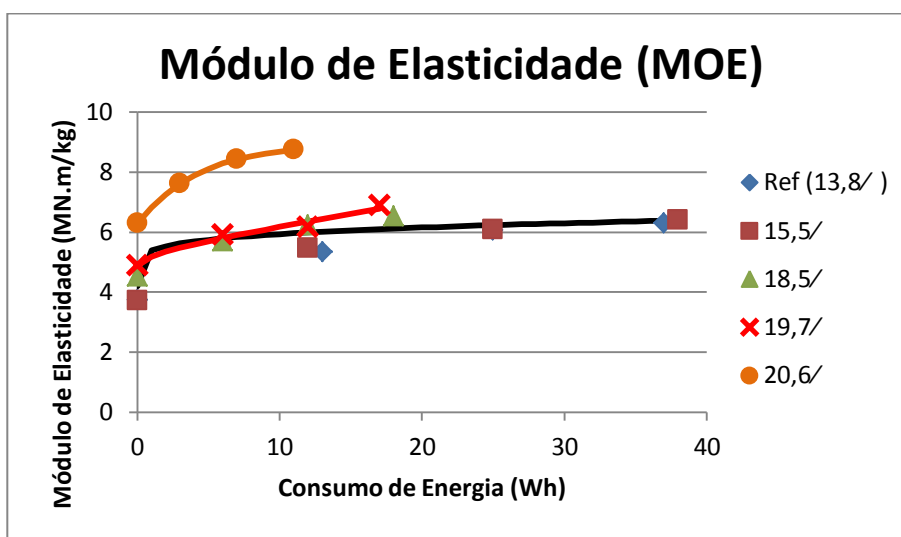


Figura 10. MOE das polpas Referência, X5, X10, X15 e X20 em função do consumo de energia após cada nível de refino.

As equações de regressão ajustadas para o MOE, em função do consumo de energia de refino para as polpas estão apresentadas no Quadro 9. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das equações Referência, X5 e X10 não foi rejeitada, podendo-se concluir que as duas equações não diferem significativamente ($P > 0,05$). Assim, uma equação comum pode ser usada como estimativa para as amostras iguais, enquanto para as demais polpas o modelo estatístico não é o mesmo, de forma que pode-se concluir que existem diferenças para estes experimentos.

Quadro 9. Equações de regressão ajustadas para MOE (m.N.m²/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas Referência, X5, X10, X15 e X20.

Polpa	Equação	R ² (%)
Referência, X5 e X10	$y=1/(0,251027263504-0,0555543708071*(x^{0,143592525566}))$	89,6
X15	$y=1/(0,204353048368-0,0118029798939*(x^{0,556878100240}))$	98,8
X20	$y=8,91034508*(e^{(-e(-1,05948427104-(0,262374227281*x)))})$	98,6

A gramatura e a espessura são também consideradas propriedades importantes na distribuição e no comércio de papéis, principalmente do segmento de papéis de escrita. A associação da gramatura com a espessura da folha resulta no peso específico aparente (PEA) e no volume específico aparente (VEA) do papel. Tem sido relatado (ANJOS et al., 2005, MOLINA et al., 2008) que polpas com alto teor de hemiceluloses tendem a formar papéis com maior densidade (PEA) e menor volume (VEA). A Figura 11 indica que polpas com maior conteúdo de xilanas formam papéis mais densos, enquanto tendências semelhantes no sentido oposto foram observadas para o volume específico aparente do papel. Para os papéis produzidos com as polpas tendo cerca de 20% de xilanas os valores de VEA foram muito baixos.

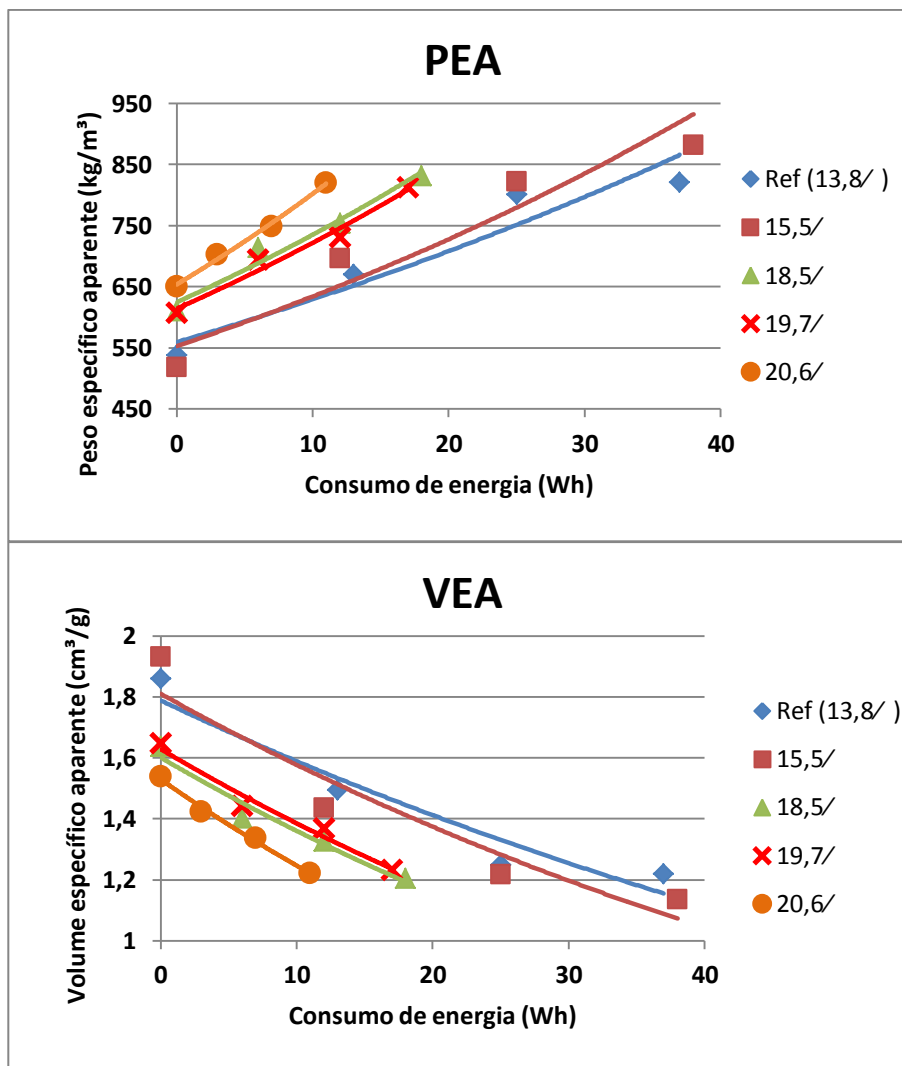


Figura 11. Resultados do peso específico aparente(PEA) e volume específico aparente (VEA) das polpas Referência, X5, X10, X15 e X20 em função do consumo de energia

Quando uma luz é incidida num conjunto de folhas de polpa, ela é refletida, espalhada e absorvida, sendo esses os fenômenos responsáveis pela propriedade óptica do papel. A Figura 12 apresenta curvas de opacidade e coeficiente de dispersão de luz (CDL) para os papéis produzidos em função do consumo de energia de refino das polpas Referência, X5, X10, X15 e X20. De modo geral, o refino causou a queda na opacidade e CDL de todas as amostras. Quando a polpa foi refinada, as fibras passaram a ficar mais entrelaçadas e unidas, tornando o meio menos heterogêneo através da redução da quantidade de ar pela compactação da folha teste. Com isso, a absorção da luz incidida passou a ser menor com a maior facilidade da passagem de luz pelo papel, ocasionando a redução da opacidade da folha e redução do coeficiente de espalhamento de luz no interior da folha (Figura 12). O teor de xilanas da polpa aumenta a interação entre fibras, contribuindo ainda

mais para o aumento da compactação e interação entre fibras, de forma que as polpas com maiores teores de xilanas apresentaram menores valores de opacidade e CDL.

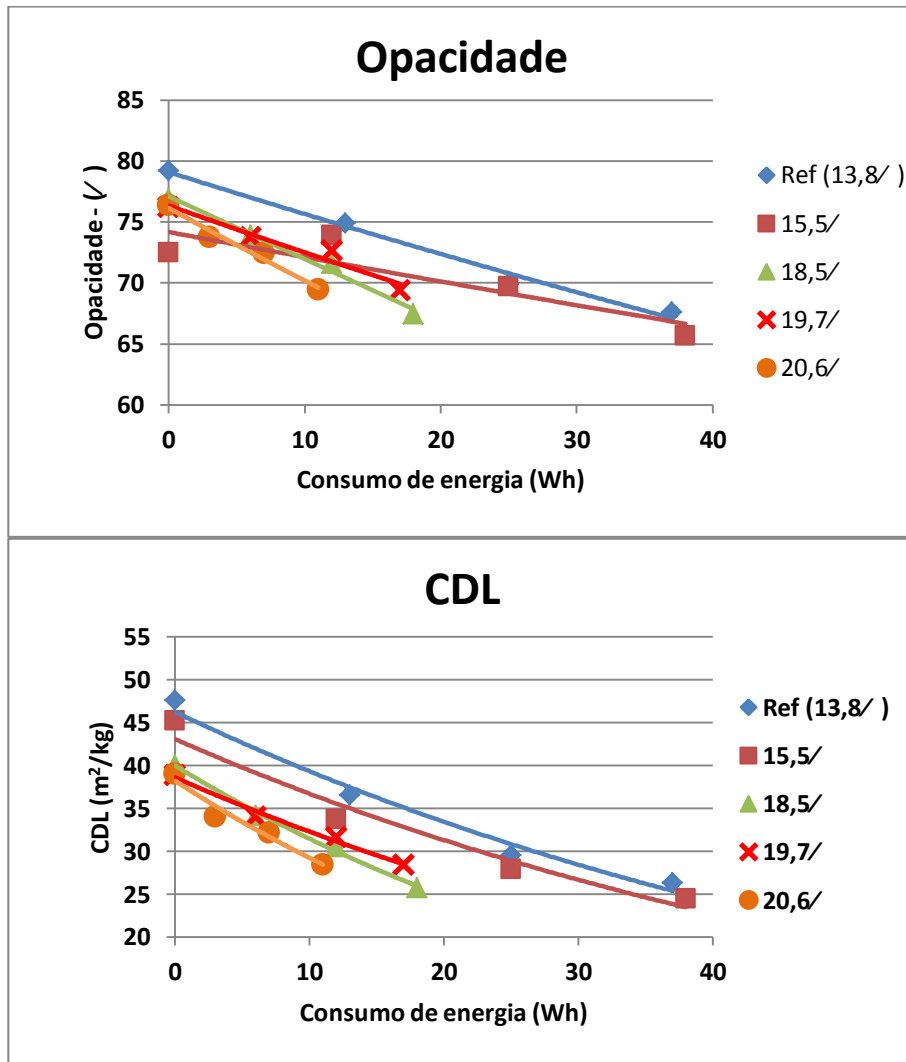


Figura 12. Resultados de opacidade e CDL das polpas Referência, X5, X10, X15 e X20 em função do consumo de energia

4. CONCLUSÕES

- ✓ Foi possível modificar a quantidade de xilanas em polpas de eucalipto através da redeposição de xilanas, extraídas e precipitadas de licor CCE, na etapa de pré-O₂;
- ✓ Foi possível produzir polpas branqueadas com conteúdos de xilanas variando na faixa de 13,9 a 20,6%;
- ✓ O rendimento das polpas com adição de xilanas aumentou de -1,3 a 4,5 % em relação a polpa referência;
- ✓ O conteúdo de xilanas afetou negativamente a branqueabilidade das polpas, de modo que o aumento de xilanas levou ao uso de maiores dosagens de reagentes, aumentando o custo do branqueamento;
- ✓ As operações no branqueamento não afetaram o conteúdo de xilanas das polpas;
- ✓ O consumo de energia de refino foi influenciado pelo conteúdo de xilanas nas polpas, sendo que o maior teor de xilanas facilita o refino das polpas;
- ✓ A operação de refino não afetou o conteúdo de xilanas das polpas.;
- ✓ De modo geral, as propriedades de resistência dos papéis branqueados foram beneficiadas pela adição de xilanas;
- ✓ Para níveis muito altos de refino ocorreram quedas de resistência ao rasgo para os papéis produzidos, principalmente com maior teor de xilanas;
- ✓ Os papéis branqueados com elevado conteúdo de xilanas apresentaram resistências superiores, mostrando-se muito atrativos para o segmento de imprimir e escrever.

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ANJOS, O.; SANTOS, A.; SIMÕES, R. Efeito do teor de hemiceluloses na qualidade do papel produzido com fibra de Eucalipto. In: CONGRESSO FLORESTAL NACIONAL, 5., Actas das comunicações. Rui Silva e Fernando Páscoa Editores, 2005.

ANNERGREN, G.; RYDHOLM, S.; VARDHEIM, S. Influence of raw material and pulping process on the chemical composition and physical properties of paper pulps. Svensk Papperstidning. v. 66, n. 6, p. 196-210, 1962.

BHADURI, S. K., GHOSH, I.N., DEB SARKAR, N. L. Ramie hemicelulose as beater additive in papermaking from jute-stick kraft pulp. Industrial Crops and Products. V.4p. 79-84, 1995.

BRITT. K. W., "Handbook of Pulp and Paper Tech.," 2nd Ed, Van Nostrand Reinhold Co., 1970.

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.; GOMIDE, J.L.; SALLES, D.V.C.; BRITO, A.S.C.H.; OLIVEIRA FILHO, A.C. Deslignificação intensiva com oxigênio: uma alternativa para aumentar o rendimento da linha de fibra. O Papel, São Paulo, v.56, n.9, p.40-49, 1995.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; FOELKEL, C. E. B. Avaliação preliminar do potencial de quatro madeiras de eucalipto na produção de polpa solúvel branqueada pela seqüência AO (ZQ)P. Árvore, v.21, n.3, p.385-392, 1997.

DANIELSSON, S. Xylan reactions in kraft cooking. Ph.D thesis, Department of Fibre and Polymer Technology, KTH, Stockholm, 2007.

FOELKEL, C. Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos. **Grau Celsius**, 2009.

FORSSTRÖM J, TORGNYS DOTTER A, WÅGBERG L. Influence of fibre/fibre joint strength and fibre flexibility on the strength of papers from unbleached kraft fibres.

Nordic Pulp & Paper Research Journal. 2005;20(2):186-191.

KERSAVAGE, P. Moisture content effect on tensile properties of individual Douglas-fir late wood tracheids. *Wood and Fiber* 5 (2): 105-117 (1973).

KIM, C.; PAGE, D.; EL-HOSSEINY, F.; LANCASTER, A. The mechanical properties of single wood pulp fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 19 (6): 1549-1562 (1975).

Langmuir v. 19, p. 5072-5077, 2003 (capítulo 2).

LINDER, A.; BERGMAN, R.; BODIN, A.; GATENHOLM, P. Mechanism of assembly of xylan on cellulose surfaces.

MARK, R. *Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard*. New York: State University of New York. Syracuse: College of Environmental Science and Forestry, 1984. v. 2.

MILANEZ, A. et al. Influencia das hemiceluloses nas propriedades óticas e físico-mecânicas da polpa. In: **XV Congresso Anual da ABCP: Semana do Papel**. São Paulo: ABTCP, 1982. p. 22-26.

MOKFIENSKI, Alfredo et al. A importância relativa da densidade da madeira e do teor de carboidratos no rendimento de polpa e na qualidade do produto. **Ciência Florestal**, v. 18, n. 3, p. 401-413, 2008.

MOLIN, U; TEDER, A. Importance of cellulose/hemicellulose-ratio for pulp strength. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, v. 17, n. 1, p. 14-+, 2002.

MOLINA, E. M. A.; MOGOLLÓN, G.; COLODETTE, J. L. Efecto de las xilanas en la refinabilidad y propiedades físico-mecânicas de pulpa kraft de *Eucalyptus* spp. In:

congresoiberoamericano de investigación en celulosa y papel, guadalajara.congresoiberoamericano de investigación en celulosa y papel – ciadicyp, 2008.

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

PEDRAZZI, C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; MUGUET, M. C. S. Alternativas tecnológicas para a produção de polpas de eucalipto com diferentes conteúdos de xilanas. 43 Congresso e Exposição Internacional de Celulose e Papel. *Anais...*, São Paulo, 2009.

SALOMÃO, K. G. Características e branqueabilidade de polpas kraft/ polissulfeto de eucalyptus e de pinus. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

SCHÖNBERG, C.; OKSANEM, T.; SUURNÄKKI, A.; KETTUNEM, H.; BUCGHERT, J. The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft fibres. *Holzforschung* v. 55, p. 639-644, 2001.

SIHTOLA, H.; BLOMBERG, L. Hemicelluloses precipitated from steeping liquor in the viscose process as additives in papermaking. *Cellul. Chem. and Technol.* v. 9, n. 5, p. 555-560, 1975.

SILVA, R. P.; OLIVEIRA, R. C. Efeitos da ação do refino e da reciclagem nas propriedades de papéis de pinus e eucalipto. **Revista Árvore**, v. 24, n. 2, p. 349-360, 2000.

SOARES, M. C. S. M., Métodos Alternativos Para Deposição De Xilanas. 2009. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

YLLNER, S. & ENSTROM, B. *Svensk Papperstidning*, 59(6):229, 1956 E 60(15): 549, 1957.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Quadro 1A. Resultados experimentais do branqueamento pela sequência CCE D (EP) Paa

Condições e Resultados	CCE	Do	(EP)	PAA
Consistencia, %	15	11	11	10
Tempo, min	15	90	50	60
Temperatura, °C	-	90	90	70
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	6,5	-
ClO ₂ , Kg/t	-	14	-	-
LB como NaOH, kg/t	490	-	12	3,5
H ₂ SO ₄ , kg/t	37	0	-	-
NaClO, kg/t	-	-	-	-
Paa, kg/t	-	-	-	10
pH inicial	-	3,4	-	-
pH final	-	2,69	11	4,85
Consumo de reagentes,%	-	-	-	-
A.S.	-	-	-	-
Kappa	-	-	-	0,2
Alvura	61,1	82,7	91,6	92,2
Reversão de Alvura	-	-	-	1,74
Viscosidade	1020	700	524	534
S10, %	-	-	-	5,07
S18, %	-	-	-	3,74
alfa-celulose, %	-	-	-	95,9
Xilana	-	-	-	5,8
Pentosana, %	-	-	-	5,68
Cinzas	-	-	-	1340
Sílica	-	-	-	630,0
Ca	-	-	-	12,76
Fe	-	-	-	6,76
Mn	-	-	-	0,18
Mg	-	-	-	14,8
Cu	-	-	-	0,6

Quadro 2A. Resultados experimentais do branqueamento pela sequência CCE D (EP) Paa

Condições e Resultados	Do	CCE	(EP)	PAA
Consistencia, %	11	15	11	10
Tempo, min	90	15	50	60
Temperatura, °C	90	-	90	70
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	6,5	-
ClO ₂ , kg/t*	14	-	-	-
LB como NaOH, kg/t		390	12	3,5
H ₂ SO ₄ , kg/t	10	38		-
NaClO, kg/t	-	-	-	-
Paa, kg/t	-	-	-	10
pH inicial	3,5	-	-	
pH final	2,28	-	11,2	4,79
Consumo de reagentes,%	100	-	76,6	-
A.S.	-	-	-	-
Kappa	-	-	-	0,6
Alvura	73,8	79,1	88,4	90,7
Reversão de Alvura	-	-	-	1,73
Viscosidade	931	959	479	456
S10, %	-	-	-	6,07
S18, %	-	-	-	4,29
alfa-celulose, %	-	-	-	95,5
Xilana	-	-	-	8,7
Pentosana, %	-	-	-	9,35
Cinzas (mg/kg)	-	-	-	1897
Sílica	-	-	-	779
Ca	-	-	-	14,17
Fe	-	-	-	5,51
Mn	-	-	-	0,3
Mg	-	-	-	17,82
Cu	-	-	-	0,51

Quadro 3A. Resultados experimentais do branqueamento pela sequência CCE D (EP) Paa

Condições e Resultados	Do	(EP)	PAA	CCE
Consistencia, %	11	11	10	15
Tempo, min	90	50	60	15
Temperatura, °C	90	90	70	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	6,5	-	-
ClO ₂ , Kg/t	14	-	-	-
LB como NaOH, kg/t	-	12	3,5	390
H ₂ SO ₄ , kg/t	10	-	-	39
NaClO, kg/t	-	-	-	-
Paa, kg/t	-	-	10	-
pH inicial	3,5	-	-	-
pH final	2,28	10,78	4,87	-
Consumo de reagentes,%	100	79,8		-
A.S.	-	-	-	-
Kappa	-	-	-	0,8
Alvura	73,8	86,2	88,8	90,0
Reversão de Alvura	-	-	-	2,8
Viscosidade	931	841	826	880
S10, %	-	-	-	5,94
S18, %	-	-	-	4,01
alfa-celulose, %	-	-	-	95,6
Xilana	-	-	-	9,7
Pentosana, %	-	-	-	10,33
Cinzas (mg/kg)	-	-	-	4708
Sílica	-	-	-	690
Ca	-	-	-	12,12
Fe	-	-	-	6,41
Mn	-	-	-	0,2
Mg	-	-	-	17,35
Cu	-	-	-	0,39

APÊNDICE B

Quadro 1B. Resultados experimentais do branqueamento pela sequência D (EP)DP para polpa Referência.

Condições e Resultados	Pré-O2	Do	(EP)	D	P
Consistência, %	10	11	11	11	10
Tempo, min	75	120	90	90	60
Temperatura, °C	105	95	80	75	80
H ₂ O ₂ , kg/t			4		2
ClO ₂ , Kg/t		FK= 0,23		10	
LB como NaOH, kg/t	18		8,5		3,5
H ₂ SO ₄ , kg/t		3,7	0		
NaClO, kg/t					
pH inicial		3,4			
pH final	11,87	2,69	11,34	11	4,85
Consumo de reagentes, %		100	95	100	94,3
Kappa	8,72				0,3
Alvura	55,8	75,87	82,67	89,09	90,04
Reversão de Alvura					2,87
Viscosidade	804				665
xilana, %	13,83				13,87

Quadro 2B. Resultados experimentais do branqueamento pela sequênciaD (EP)DP para polpa X5.

Condições e Resultados	Pré-O2	Do	(EP)	D	P
Consistencia, %	10	11	11	11	10
Tempo, min	75	120	90	90	60
Temperatura, °C	105	95	80	75	80
H ₂ O ₂ , kg/t			4		3
ClO ₂ , Kg/t		FK= 0,23		10	
LB como NaOH, kg/t	18		8,5		5,1
H ₂ SO ₄ , kg/t		6,5	0		
NaClO, kg/t					
pH inicial		3,5			
pH final	11,55	2,87	11,66	5,67	5,43
Consumo de reagentes,%		100	95	100	94,3
Kappa	10,09				0,29
Alvura	55,8	75,02	81,81	88,65	90,67
Reversão de Alvura					3,31
Viscosidade	737				626
HexA					630
Xilana, %	16,06				15,53

Quadro 3B. Resultados experimentais do branqueamento pela sequênciaD (EP)DP para polpa X10.

Condições e Resultados	Pré-O2	Do	(EP)	D	P
Consistencia, %	10	11	11	11	10
Tempo, min	75	120	90	90	60
Temperatura, °C	105	95	80	75	80
H ₂ O ₂ , kg/t	-		4		4
ClO ₂ , Kg/t		FK= 0,23		10	
LB como NaOH, kg/t	18		8,5		7
H ₂ SO ₄ , kg/t		9,4	0		
NaClO, kg/t					
pH inicial					
pH final	11,93	2,55	12,01	5,19	4,99
Consumo de reagentes,%		100	95	100	94,3
Kappa	10,36				0,27
Alvura	53,2	72,57	80,5	88,6	90,06
Reversão de Alvura					3,33
Viscosidade	703				590
xilana, %	19,09				18,53

Quadro 4B. Resultados experimentais do branqueamento pela sequência D (EP)DP para polpa X15.

Condições e Resultados	Pré-O2	Do	(EP)	D	P
Consistencia, %	10	11	11	11	10
Tempo, min	75	120	90	90	60
Temperatura, °C	105	95	80	75	80
H ₂ O ₂ , kg/t			4		4
ClO ₂ , Kg/t		FK= 0,23		10	
LB como NaOH, kg/t	18		8,5		7
H ₂ SO ₄ , kg/t		10,6	0		
NaClO, kg/t					
pH inicial		3,5			
pH final	11,45	2,89	11,87	5,59	10,25
Consumo de reagentes,%		100	95	100	94,3
Kappa	10,77				0,33
Alvura	52,8	73,46	81,2	88,29	90,24
Reversão de Alvura					3,49
Viscosidade	669				599
xilana, %	20,14				19,71

Quadro 5B. Resultados experimentais do branqueamento pela sequência D (EP)DP para polpa X20.

Condições e Resultados	Pré-O2	Do	(EP)	D	P
Consistencia, %	10	11	11	11	10
Tempo, min	75	120	90	90	60
Temperatura, °C	105	95	80	75	80
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	4	-	5,3
ClO ₂ , Kg/t	-	FK= 0,23	-	10	-
LB como NaOH, kg/t	18	-	8,5	-	7,4
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	18	0	-	-
NaClO, kg/t	-	-	-	-	-
pH inicial	-	3,5	-	-	-
pH final	11,87	2,69	11,34	5,87	10,3
Consumo de reagentes,%		100	95	100	94,3
Kappa	11,38	-	-	-	0,42
Alvura	51,2	69,98	77,53	86,69	90
Reversão de Alvura	-	-	-	-	3,65
Viscosidade	663	-	-	-	560
xilana, %	21,33	-	-	-	20,58

Tabela 6B – Resultados dos testes mecânicos e ópticos da polpa Referência

Referencia				
Número de revoluções	0	1000	2000	3000
Consumo de energia (Wh)	-	13	25	37
° Schopper Riegler	19	26	38	55
Gramatura (g/m ²)	64,04	65,4	64,08	65,68
Índice de tração (N.m/g)	25,0783	49,72	77,9633	79,8633
Índice de arrebentamento (Kpa.m ² /g)	1,37458	3,25833	4,78894	5,36576
Índice de rasgo (mN.m ² /g)	5,41589	8,8473	9,69631	10,0876
Alvura (%ISO)	90,18	88,73	87,95	88
Resistência à passagem do ar (s/100cm ³)	1,132	5,218	26,648	108,988
Espessura (µm)	119	97,6	80	80
Peso específico aparente (kg/m ³)	538,151	670,082	801	821
Volume específico aparente (cm ³ /g)	1,85821	1,49235	1,24844	1,21803
Energia de deformação (J/m ²)	31,1317	71,3617	162,055	159,858
Módulo de elasticidade (MN.m/kg)	3,74333	5,335	6,06333	6,30333
Opacidade- (%)	79,22	74,92	69,94	67,6
CDL (s/50 cm ³)	47,61	36,54	29,58	26,33

Tabela 7B – Resultados dos testes mecânicos e ópticos da polpa X5

X5				
Número de revoluções	0	1000	2000	3000
Consumo de energia (Wh)	-	12	25	38
° Schopper Riegler	21	32	50	66
Gramatura (g/m ²)	63,24	66,42	66,61	65,37
Índice de tração (N.m/g)	27,88	60,6683	70,945	80,8733
Índice de arrebentamento (Kpa.m ² /g)	1,345324689	3,2572	4,22452	4,86207
Índice de rasgo (mN.m ² /g)	6,053658022	9,836	8,80087	8,35584
Alvura (%ISO)	89	87,72	86,78	87,99
Resistência à passagem do ar (s/100cm ³)	1,07	8,558	63,004	352,808
Espessura (µm)	122	95,34	81	74,16
Peso específico aparente (kg/m ³)	518,3606557	696,665	822,346	881,472
Volume específico aparente (cm ³ /g)	1,92915876	1,43541	1,21603	1,13447
Energia de deformação (J/m ²)	33,12166667	109,863	119,347	165,112
Módulo de elasticidade (MN.m/kg)	3,703333333	5,45333	6,08167	6,39167
Opacidade - (%)	72,48	73,88	69,72	65,68
CDL (%)	45,2	33,72	27,87	24,44

Tabela 8B – Resultados dos testes mecânicos e ópticos da polpa X10

X10				
Número de revoluções	0	500	1000	1500
Consumo de energia (Wh)	-	6	12	18
° Schopper Riegler	29	33	49	55
Gramatura (g/m ²)	61,1	65,95	65,62	66,21
Índice de tração (N.m/g)	39,2033	65,9567	75,765	78,0567
Índice de arrebentamento (Kpa.m ² /g)	2,53803	3,95878	4,57792	5,40288
Índice de rasgo (mN.m ² /g)	7,40316	9,23175	8,81379	7,62208
Alvura (%ISO)	89,05	88	87,71	88,05
Resistência à passagem do ar (s/100cm ³)	2,026	9,086	18,264	75,306
Espessura (µm)	100	92,33	87	79,67
Peso específico aparente (kg/m ³)	611	714,286	754,253	831,053
Volume específico aparente (cm ³ /g)	1,63666	1,4	1,32582	1,20329
Energia de deformação (J/m ²)	47,725	120,83	137,897	132,385
Módulo de elasticidade (MN.m/kg)	4,51333	5,69333	6,23	6,51833
Opacidade - (%)	76,92	73,93	71,6	67,44
CDL (%)	40,06	34,18	30,53	25,77

Tabela 9B – Resultados dos testes mecânicos e ópticos da polpa X15

X15				
Número de revoluções	0	500	1000	1500
Consumo de energia (Wh)	-	6	12	17
° Schopper Riegler	27	35	46	56
Gramatura (g/m ²)	63,6	65,56	64,65	66,11
Índice de tração (N.m/g)	43,3417	57,0917	74,5233	78,9733
Índice de arrebentamento (Kpa.m ² /g)	2,53889	3,6836	4,78716	5,0874
Índice de rasgo (mN.m ² /g)	8,67662	7,44956	8,63988	8,61721
Alvura (%ISO)	89,4	88,88	88,6	88,05
Resistência à passagem do ar (s/100cm ³)	2,422	7,208	24,26	86,538
Espessura (µm)	104,67	94,47	88,46	81,33
Peso específico aparente (kg/m ³)	607,624	693,977	730,839	812,861
Volume específico aparente (cm ³ /g)	1,64575	1,44097	1,36829	1,23022
Energia de deformação (J/m ²)	67,2983	73,0633	130,852	121,907
Módulo de elasticidade (MN.m/kg)	4,87833	5,915	6,15833	6,89333
Opacidade - (%)	76,23	73,76	72,67	69,39
CDL - (%)	38,9	34,02	31,6	28,4

Tabela 11B – Resultados dos testes mecânicos e ópticos da polpa X20

X20				
Número de revoluções	0	300	600	1000
Consumo de energia (Wh)	-	3	7	11
° Schopper Riegler	27	34	47	54
Gramatura (g/m ²)	65,01	64,92	65,18	65,31
Índice de tração (N.m/g)	53,43	81,8133	86,8633	86,6017
Índice de arrebentamento (Kpa.m ² /g)	2,40881	3,29108	4,02081	4,7101
Índice de rasgo (mN.m ² /g)	6,22725	7,22941	7,10085	6,02766
Alvura (%ISO)	88,4	87,7	87,54	87,9
Resistência à passagem do ar (s/100cm ³)	2,3	6,426	12,432	57,186
Espessura (µm)	100	92,33	87	79,67
Peso específico aparente (kg/m ³)	650,1	703,13	749,195	819,756
Volume específico aparente (cm ³ /g)	1,53822	1,42221	1,33477	1,21987
Energia de deformação (J/m ²)	53,71	108,933	107,062	82,5717
Módulo de elasticidade (MN.m/kg)	6,30167	7,60667	8,425	8,74333
Opacidade - (%)	76,38	73,76	72,42	69,47
CDL (%)	38,99	34,05	32,15	28,46