

CRISTIANE PEDRAZZI

**INFLUÊNCIA DAS XILANAS NA PRODUÇÃO E NAS PROPRIEDADES DE
POLPAS DE EUCALIPTO PARA PAPÉIS**

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

VIÇOSA
BRASIL – MINAS GERAIS
2009

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

T

P371i
2009

Pedrazzi, Cristiane 1978-

Influência das xilanas na produção e nas propriedades de
polpas de eucalipto para papéis / Cristiane Pedrazzi
– Viçosa, MG, 2009.
xiv, 195f. : il ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Eucalipto. 2. Polpa de madeira – Branquiamento –
Rendimento. 3. Xilema. 4. Eucalipto – Morfologia. 5.
Celulose. 6. Hemicelulose. 7. Papel. I. Universidade Federal
de Viçosa. II. Título.

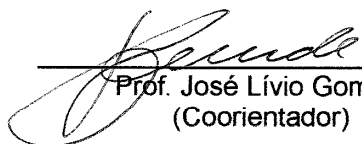
CDO adapt CDD 634.982911

CRISTIANE PEDRAZZI

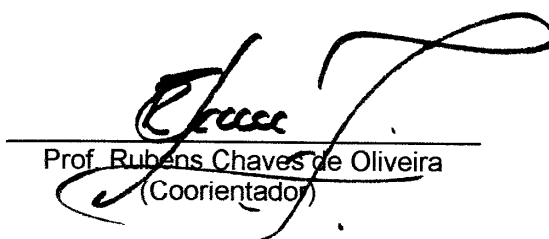
**INFLUÊNCIA DAS XILANAS NA PRODUÇÃO E NAS PROPRIEDADES DE
POLPAS DE EUCALIPTO PARA PAPÉIS**

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

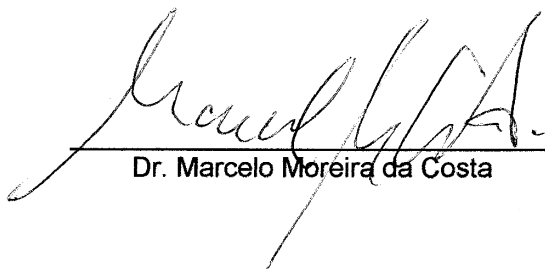
APROVADA: 27 de julho de 2009.



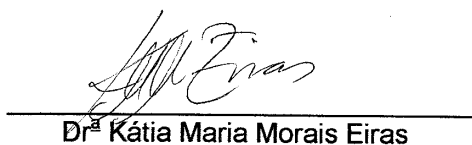
Prof. José Lívio Gomide
(Coorientador)



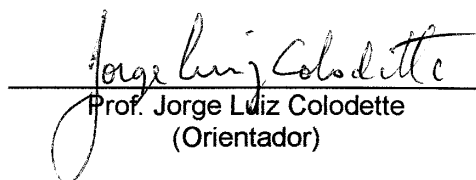
Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Coorientador)



Dr. Marcelo Moreira da Costa



Dr.ª Kátia Maria Morais Eiras



Prof. Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

Aos meus pais, Marco Antonio Pedrazzi e Norma Selma Pedrazzi.

Às minhas irmãs, Viviane Pedrazzi e Katiane Pedrazzi.

*“Não cheguei e não chegarei a lugar algum
diante do que muitos chamam de sucesso.
Meu sucesso é caminhar para sempre.”*

Victor Hugo

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela oportunidade oferecida.

Ao *Kungliga Tekniska Högskolan*, na Suécia, pela oportunidade de participação no programa Doutorado – Sanduíche do CNPq.

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

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

Aos professores conselheiros Dr. Rubens Chaves de Oliveira e Dr. José Lívio Gomide, pelos ensinamentos, pelas palavras de apoio e pelo incentivo durante o curso e o desenvolvimento deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Ao professor Dr. Göran Gellerstedt, pela orientação, pela paciência e por ter me concedido a oportunidade da realização de parte do trabalho de tese na Suécia.

Ao professor Dr. Jiebing Li, pelos ensinamentos e pela orientação em parte do trabalho desenvolvido na Suécia.

Ao professor Dr. Adair Regazzi, pela contribuição na realização deste trabalho de tese.

Ao Dr. Marcelo Moreira da Costa e à Dr^a Kátia Maria Morais Eiras, pela participação como membros da banca examinadora.

Aos colegas do curso e aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, em especial ao Marcelo Muguet, Dalton, Ana Márcia, Carla, Oldair, Cássio, Arnaldo, Dora, Cláudio, Carlinhos, Ciro, Edinho e Luiz, pelo carinho, pelo apoio e pela atenção no desenvolvimento deste trabalho de tese.

À minha família, Marco Antonio, Norma Selma, Katiane, Viviane, Carlos Alberto (Beto), e à minha querida avó Lucy Salim Pedrazzi, pelo apoio, por estarem sempre ao meu lado e, principalmente, por acreditarem que tudo daria certo.

Ao João Paulo, pelo carinho e pela partilha nos momentos difíceis.

Finalmente, a todos que, direta e indiretamente, deram apoio e incentivo, meus sinceros agradecimentos.

BIOGRAFIA

CRISTIANE PEDRAZZI, filha de Marco Antonio Pedrazzi e de Norma Selma Pedrazzi, nasceu em 22 de março de 1978, em Santa Maria, Rio Grande do Sul.

Concluiu o 1º grau na Escola Estadual Coronel Pilar, em Santa Maria-RS e o 2º grau na Escola Estadual Cilon Rosa, em Santa Maria-RS.

Em 1996, ingressou no Curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), concluindo-o em maio de 2002.

Em 2002, ingressou no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de *Magister Scientiae* em janeiro de 2005.

Em agosto de 2005, ingressou no Curso de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de Doutorado, na Universidade Federal de Viçosa (UFV), concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de *Doctor Scientiae* em outubro de 2009.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. A ultraestrutura da fibra	4
2.2. As hemiceluloses – aspectos gerais	6
2.3. As modificações estruturais das xilanas durante o processo de cozimento kraft.....	9
2.4. Remoção e precipitação das xilanas durante o cozimento kraft	11
2.4.1. A remoção das xilanas durante o cozimento kraft.....	11
2.4.2. Precipitação das xilanas durante o cozimento kraft	14
2.5. A influência das xilanas na branqueabilidade de polpas celulósicas.....	16
2.6. A influência do conteúdo de xilanas nas propriedades da polpa....	19
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22
CAPITULO 1	28
ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA A PRODUÇÃO DE POLPAS DE <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Eucalyptus urograndis</i> COM DIFERENTES CONTEÚDOS DE XILANAS	28

	Página
1. INTRODUÇÃO	28
2. MATERIAL E MÉTODOS	30
2.1. Material	30
2.2. Métodos	30
2.2.1. Análises físico-químicas da madeira	30
2.2.2. Cozimentos experimentais para a produção das polpas.....	31
2.2.2.1. Cozimento kraft convencional – Protocolo de cozimento 1	32
2.2.2.2. Cozimento com pré-hidrólise kraft – Protocolo de cozimento 2.....	33
2.2.2.2.1. Tratamento da pré-hidrólise dos cavacos	33
2.2.2.2.2. Cozimento kraft dos cavacos pré-hidrolisados.....	33
2.2.2.3. Cozimento kraft modificado de alta alcalinidade – Protocolo de cozimento 3.....	34
2.2.2.4. Cozimento kraft de alto rendimento – Protocolo de cozimento 4	35
2.2.2.4.1. Polpação kraft suave até kappa 20-24	35
2.2.2.4.2. Redeposição de xilanas no estágio de pré-deslignificação com oxigênio.....	35
2.2.3. Caracterização química das amostras de polpas marrons.....	36
2.2.3.1. Determinação de carboidratos totais.....	36
2.2.3.2. Determinação dos ácidos hexenurônicos.....	37
2.2.3.3. Distribuição de peso molecular por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)	37
2.2.3.4. Lignina Klason.....	38
2.2.3.5. Fracionamento e caracterização dos complexos lignina-carboidratos (CLC's).....	38
2.2.4. Procedimentos analíticos	40
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.1. Caracterização físico-química da madeira	41
3.2. Polpação da madeira	42
3.2.1. Cozimento kraft convencional	42
3.2.2. Cozimento kraft com o tratamento da pré-hidrólise.....	43
3.2.3. Cozimento kraft modificado de alta alcalinidade	46
3.2.4. Cozimento kraft de alto rendimento.....	49
3.3. Caracterização química das amostras de polpas marrons.....	51

	Página
3.3.1. Complexos lignina-carboidratos	54
4. RESUMO	57
5. CONCLUSÕES	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
CAPÍTULO 2	64
INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE POLPAÇÃO E DO CONTEÚDO DE XILANAS DA POLPA NA SUA BRANQUEABILIDADE	64
1. INTRODUÇÃO	64
2. MATERIAL E MÉTODOS	66
2.1. Material	66
2.2. Métodos	67
2.2.1. Operações de cozimento para a obtenção das polpas marrons	67
2.2.2. Branqueamentos	69
2.3. Procedimentos dos estágios de branqueamentos	70
2.3.1. Extração alcalina a frio – CCE	70
2.3.2. Deslignificação com oxigênio em único estágio – O	70
2.3.3. Tratamento ácido – A	71
2.3.4. Estágio ácido a quente seguido de dioxidação – A/D	71
2.3.5. Deslignificação por dióxido de cloro – D1	72
2.3.6. Extração por oxigênio sob alta pressão – EO	72
2.3.7. Extração por oxigênio e peróxido de hidrogênio sob alta pressão – PO	73
2.3.8. Branqueamento por dióxido de cloro – D2	73
2.4. Custo dos reagentes de branqueamento	73
2.5. Caracterização química das amostras de polpas branqueadas.....	74
2.5.1. Determinação de carboidratos totais	74
2.5.2. Determinação dos ácidos hexenurônicos.....	74
2.5.3. Lignina Klason.....	75
2.5.4. Outros procedimentos analíticos	75
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
3.1. Influência do processo de polpação no branqueamento das polpas .	77
3.1.1. Polpas do protocolo de cozimento 1 (kraft convencional)	77
3.1.2. Polpas do protocolo 2 (pré-hidrólise kraft).....	78
3.1.3. Polpas do protocolo 3 (kraft de alta alcalinidade).....	81
3.1.4. Polpas do protocolo 4 (kraft de alto rendimento).....	83

	Página
3.1.5. Polpas do protocolo de cozimento 1 com redução e ampliação do teor de xilanas.....	85
3.1.5.1. Redução do teor de xilanas para 4% no branqueamento ..	86
3.1.5.2. Redução do teor de xilanas para 8% no branqueamento ..	88
3.1.5.3. Ampliação do teor de xilanas para 20% no branqueamento .	90
3.2. Efeito da operação de branqueamento na remoção de xilanas da polpa	92
3.3. Efeito do teor de xilanas da polpa na sua branqueabilidade	94
4. RESUMO	97
5. CONCLUSÕES	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
CAPÍTULO 3	103
INFLUÊNCIA DO CONTEÚDO DE XILANAS NAS PROPRIEDADES DE POLPAS KRAFT DE EUCALIPTO	103
1. INTRODUÇÃO	103
2. MATERIAL E MÉTODOS	106
2.1. Material	106
2.2. Métodos	108
2.2.1. Mensuração de dimensões de fibras.....	108
2.2.2. Determinação do índice de retenção de água (IRA)	109
2.2.3. Análise de <i>hornification</i> das polpas	110
2.2.4. Análise de imagem (SEM).....	110
2.2.5. Refino, formação de folhas e testes físicos.....	110
2.2.5.1. Refino	110
2.2.5.2. Formação das folhas para testes físico-mecânicos e ópticos	111
2.2.5.3. Testes físico-mecânicos e ópticos.....	111
2.2.6. Análises estatísticas.....	112
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	113
3.1. Análise morfológica	113
3.1.1. Fibras das polpas marrons.....	114
3.1.2. Fibras das polpas branqueadas	116
3.2. Índice de retenção de água (IRA) e de <i>hornification</i> das fibras.....	118
3.3. Análise de imagens das polpas branqueadas.....	121

	Página
3.4. Propriedades físico-mecânicas e ópticas.....	122
3.4.1. Polpas marrons	123
3.4.1.1. Propriedades de resistência mecânica.....	123
3.4.1.1.1. Resistência à tração.....	123
3.4.1.1.2. Resistência ao rasgo.....	125
3.4.1.1.3. Módulo de elasticidade.....	127
3.4.1.2. Propriedade física	129
3.4.1.2.1. Volume específico aparente (VEA)	129
3.4.1.3. Propriedades ópticas.....	131
3.4.1.3.1. Opacidade.....	131
3.4.1.3.2. Coeficiente de dispersão de luz	133
3.4.2. Polpas branqueadas	135
3.4.2.1. Propriedades de resistência mecânica.....	135
3.4.2.1.1. Resistência à tração.....	135
3.4.2.1.2. Resistência ao rasgo.....	142
3.4.2.1.3. Módulo de elasticidade.....	147
3.4.2.2. Propriedade física	153
3.4.2.2.1. Volume específico aparente (VEA)	153
3.4.2.3. Propriedades ópticas.....	159
3.4.2.3.1. Opacidade.....	159
3.4.2.3.2. Coeficiente de dispersão de luz	164
3.4.3. Polpas marrons e branqueadas	170
4. RESUMO	172
5. CONCLUSÕES	174
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	175
APÊNDICES	178
APÊNDICE A	179
APÊNDICE B	182
APÊNDICE C	192

RESUMO

PEDRAZZI, Cristiane, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2009.
Influência das xilanas na produção e nas propriedades de polpas de eucalipto para papéis. Orientador: Jorge Luiz Colodette. Coorientadores: José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira.

As xilanas desempenham importante função no processo de cozimento e branqueamento de polpas celulósicas e nas propriedades do papel. Modificar os teores dessa hemicelulose permite perder ou ganhar rendimentos de produção e diferenciar as propriedades das polpas e dos papéis produzidos. Os objetivos deste estudo foram produzir polpas marrons e branqueadas de madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* (*Eucalyptus urograndis*), de características morfológicas diferenciadas e composições químicas distintas, principalmente no que tange aos seus conteúdos de xilanas, e avaliar as suas propriedades para a fabricação de papéis *tissue* e de imprimir e escrever (*P&W*). Polpas marrons de número kappa 17-18 e conteúdos de xilanas que variaram de 6 a 21% e rendimentos totais na faixa de 40-62% foram produzidas sob diferentes protocolos de cozimento: 1) kraft convencional; 2) pré-hidrólise kraft; 3) kraft de alta alcalinidade; e 4) e kraft de alto rendimento com reposição de xilanas, que foram branqueadas até 90% ISO de alvura por sequências de branqueamento como A-D-(EO)-D, O-A/D-(PO)-D e CCE-O-A/D-(PO)-D, resultando em amostras com conteúdos de

xilanas variando de 4,2 a 20,3%. Polpas de maiores rendimentos e ácidos hexenurônicos foram obtidos da madeira de *Eucalyptus grandis* sob o protocolo de cozimento 4, sendo o inverso observado para o protocolo de cozimento 2. Não foi observada correlação entre rendimento do cozimento e viscosidade da polpa, sendo as mais altas viscosidades alcançadas sob o protocolo de cozimento 2. O conteúdo de xilanas das polpas influenciou negativamente a sua branqueabilidade, aumentando o consumo de reagentes químicos. Por outro lado, a operação de branqueamento causou ligeira redução do teor de xilanas das polpas. As polpas marrons e branqueadas da madeira de *Eucalyptus urograndis* e do protocolo de cozimento 4 resultaram em fibras com altos *coarseness* e as do protocolo de cozimento 3 apresentaram maior número de fibras por grama e de finos que com relação às polpas dos demais protocolos. O conteúdo de xilanas influenciou a quantidade de água retida pelas fibras, devendo ser ressaltado que as polpas marrons e as branqueadas com elevados conteúdos de xilanas resultaram nos maiores valores de índice de retenção de água (IRA) e nos menores valores de *hornification*. A refinabilidade e as propriedades de resistência das polpas marrons e branqueadas foram melhores para as polpas com maiores teores de xilanas. As polpas produzidas pelos protocolos de cozimento 2 e 3, contendo baixos teores de xilanas, mostraram-se interessantes na fabricação de papéis *tissue*, por apresentarem alto volume específico aparente. As polpas branqueadas pelos protocolos de cozimento 1 e 4, contendo altos teores de xilanas, apresentaram-se tecnicamente viável e com características de resistências adequadas para a fabricação de papéis de imprimir e escrever (P&W).

ABSTRACT

PEDRAZZI, Cristiane, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2009. **The influence of xylans on *Eucalyptus* pulp production and properties for papers.** Adviser: Jorge Luiz Colodette. Co-advisers: José Lívio Gomide and Rubens Chaves de Oliveira.

The xylans plays important role in cooking and bleaching processes of cellulose pulps and in paper properties. To change the xylans contents permit to lose or to gain yields of production and differentiate the properties of pulps and paper produced. The objective of this study was to produce brown and bleached kraft pulps from *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* ("*Eucalyptus urograndis*") of distinct morphologic characteristics differentiated and chemical composition, mainly in refers to its xylans contents, for the manufacture of tissue and printing and writing (P&W) paper grades. Brown pulps of kappa number 17-18 and xylans contents varying of 6-21% and yields in the range of 40-62% had been produced under different cooking protocols: 1) conventional kraft; 2) pre-hydrolysis kraft; 3) high alkalinity kraft; and 4) kraft of high yield, which had been bleached up to 90% ISO of brightness by bleaching sequences: AD-(EO)-D, O-A/D-(PO)-D and CCE-O-A/D-(PO)-D, resulting in samples with xylans contents 4.2-20.3%. The highest pulp yields and hexenuronic acids were achieved with the *Eucalyptus grandis* wood under protocol (4), with the inverse being observed for protocol (2). No

correlation between pulping yield and pulp viscosity was observed, with the highest pulp viscosity reached under cooking protocol (2). The xylans content of pulps influenced its bleachability negative, increasing the consumption of chemical reagents. On the other hand, the operation of bleaching caused reduction of the xylans content of pulps. The brown and bleached pulps of *Eucalyptus urograndis* wood and the protocol (4) had resulted in fibers with high coarseness and of the protocol (3) presented greater number of fibers per gram and fines content with regard to other pulps. The xylans content influenced in the amount of water retention value (WRV) of fibers, being that the brown and bleached pulps with high xylans contents had resulted in the biggest values of WRV and the lesser values of hornification. The refinability and resistance properties of brown and bleached pulps had been better for pulps contend higher xylans contents. The pulps of cookings protocols (2) and (3), with low xylans contents, had revealed interesting in the manufacture of tissue papers, for presenting high bulk. The bleached pulps of protocols (1) and (4), with high xylans contents, had been presented technically viable and with resistance characteristics adjusted for the manufacture of P&W papers.

1. INTRODUÇÃO GERAL

Este estudo está dividido em três capítulos: no primeiro são discutidas técnicas de produção de polpas de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis* com variados teores de xilanas; no segundo são discutidos os efeitos das xilanas na branqueabilidade das polpas e da operação de branqueamento na retenção de xilanas; e no terceiro é discutida a influência das xilanas nas propriedades de absorção e nas propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas, com vistas à produção de papéis *tissue* e de imprimir e escrever (*P&W*).

O Brasil é um dos maiores produtores de polpa branqueada de eucalipto, tendo atingido, em 2008, a quarta posição no *ranking* dos maiores produtores globais de celulose, ultrapassando a Finlândia. Em 2008 o Brasil exportou 7 milhões de toneladas de polpa de eucalipto, o que representa aproximadamente 68% de todas as fibras de eucalipto comercializadas no mundo. Uma fração significativa de fibras de eucalipto produzidas no Brasil é utilizada no mercado doméstico de fabricação de papel, que atingiu a marca de 9 milhões de toneladas em 2008 (BRACELPA, 2009).

As principais aplicações da polpa branqueada de eucalipto são para produção de papéis sanitários (*tissue*) e de imprimir e escrever (*P&W*), pois ela possui características anatômicas e químicas muito favoráveis para essas duas finalidades. Estas aplicações têm aumentado significativamente nos últimos

dez anos, e suas perspectivas de crescimento são muito favoráveis nos próximos anos.

As propriedades desejáveis das fibras para produção de papel *tissue* e *P&W* não são necessariamente semelhantes. Existem algumas propriedades genéricas que servem como guia para a qualificação dessas polpas. No caso das polpas *tissue*, geralmente, busca-se alta maciez intrínseca, alto volume específico aparente, boa absorção e alta drenabilidade durante a formação dos papéis. Por outro lado, polpas *P&W* devem apresentar alto índice de tração, adequada formação na máquina de papel, além de boa capacidade de impressão. Os atributos desejáveis para papéis *tissue* incluem fibras com elevado *coarseness*, baixa população de fibras e baixo conteúdo de xilanas, enquanto para papéis *P&W* constata-se o oposto. Uma característica de fibras que é desejável para produção de ambos os papéis (*tissue* e *P&W*) é a alta drenabilidade na máquina de papel. Porém, polpa que contém alta população de fibras tem baixa drenabilidade, embora produza papel *P&W* de boa qualidade.

As fibras de eucalipto produzidas no Brasil têm se mostrado adequadas para suprir essas diferenças de qualidade desejadas para a manufatura de papéis *tissue* e *P&W*, devido à grande variedade de espécies de eucalipto, híbridos e clones cultivados, além da possibilidade de colheita da madeira em diferentes idades. Porém, mesmo as fibras geradas sob medida, por melhoramento genético de árvores, visando a produção de papéis *tissue* e *P&W*, ainda apresentam significativas variações durante o seu uso, o que significa que existem outras características nas fibras além das morfologicamente conhecidas (*coarseness*, população de fibras, finos, etc.) que afetam a manufatura desses produtos.

O teor de hemiceluloses é uma característica importante das fibras de eucalipto, pois seu teor controla ou interfere em uma série de desempenhos operacionais e qualitativos na fabricação da celulose e do papel. A gestão das hemiceluloses permite diferenciar polpas, ganhar ou perder rendimentos de produção, melhorar ou piorar diversas propriedades das folhas de papel, etc. (FOELKEL, 2009).

O processo de cozimento e branqueamento tem grande influência na quantidade e na estrutura dos polissacarídeos remanescentes na polpa final,

especialmente das hemiceluloses. De fato, mais da metade das hemiceluloses da madeira pode ser dissolvida no processo de cozimento e influenciar o consumo de reagentes químicos de branqueamento e a reversão de alvura das polpas (SIMAO *et al.*, 2005). As hemiceluloses também desempenham importante função no processamento e nas propriedades do papel, pois podem afetar importantes interações químicas entre fibras, água e outros produtos químicos utilizados na sua fabricação.

Madeiras com diferentes morfologias de fibras podem ser produzidas na floresta através do melhoramento genético das árvores. Entretanto, o controle da quantidade de hemiceluloses da fibra através do melhoramento genético tem se mostrado difícil. A variação do conteúdo de hemiceluloses na polpa pode ser mais facilmente realizada durante o processo de produção.

O objetivo deste estudo foi investigar as possíveis causas da variabilidade entre polpas de eucalipto, com ênfase na morfologia das fibras e nos seus conteúdos de xilanas. O objetivo foi alcançado pela seguinte estratégia: 1) variações do tipo de madeira e dos processos de cozimento e branqueamento; e 2) avaliação pormenorizada das polpas marrons e branqueadas resultantes, quanto às suas propriedades de absorção e suas propriedades físico-mecânicas e ópticas, considerando suas adequações à produção de papéis *tissue* e *P&W*.

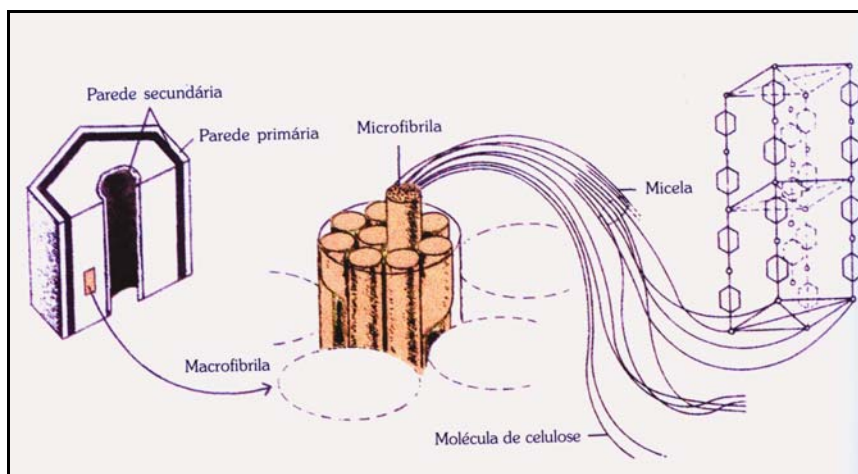
2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. A ultraestrutura da fibra

A estrutura fundamental da parede celular é formada por microfibrilas de celulose imersas em uma matriz que contém polissacarídeos não celulósicos: hemiceluloses, lignina e pectinas. A microfibrila de celulose é uma estrutura filamentosa que tem cerca de 10 a 25 nm de diâmetro e comprimento indeterminado. É composta de 30 a 100 moléculas de celulose, que se unem paralelamente por meio de ligações de hidrogênio (SJÖSTRÖM, 1981).

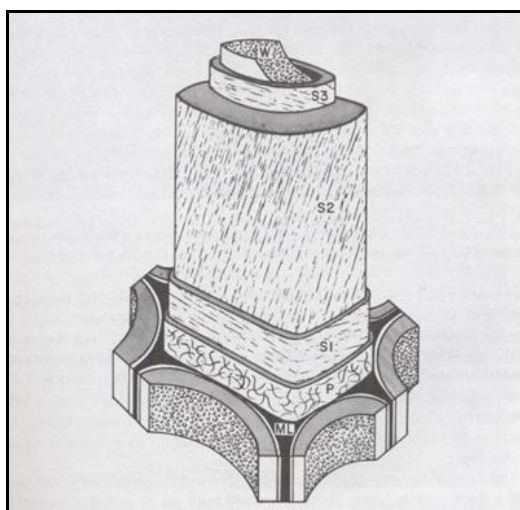
Segundo Glória e Guerreiro (2003), a parede primária e as paredes secundárias são constituídas por macrofibrilas, que por sua vez são formadas por microfibrilas. Estas são compostas de moléculas de celulose, que em determinados pontos mostram um arranjo organizado (estrutura micelar), o que lhes confere propriedade cristalina (Figura 1).

As fibras são os principais elementos estruturais da madeira e apresentam quatro camadas concêntricas que envolvem a cavidade central, denominada lúmen (RIBEIRO, 2002). A parede celular é constituída pela parede primária (P), formada por ocasião da divisão da célula cambial, e pela parede secundária, constituída pelas camadas S1, S2 e S3, formadas durante o crescimento e desenvolvimento da fibra (SJÖSTRÖM, 1981), como é ilustrado na Figura 2.



Fonte: Glória e Guerreiro (2003).

Figura 1 – Estrutura da parede celular.



Fonte: Sjöström (1981).

Figura 2 – Arranjo das microfibrilas na parede celular: ML – lamela média; P - parede primária; camadas S1, S2 e S3 – parede secundária; e W – camada verrugosa.

A camada S2 é a mais importante do ponto de vista da produção de celulose, por ser, geralmente, dez vezes mais espessa que a P, S1 e S3, e nela se encontrar a maior quantidade de celulose da fibra. A região entre as fibras, denominada de lamela média, é rica em lignina. No entanto, a maior quantidade de lignina encontra-se dispersa na camada secundária S2 (SJÖSTRÖM, 1981).

Um modelo para o arranjo da ultraestrutura dos polímeros da madeira na parede celular secundária foi proposto por Salmen e Olsson (1998), como apresentado na Figura 3. O arranjo dos polímeros da madeira na parede celular da fibra demonstra que a celulose é uma estrutura formada por fibrilas agregadas, parcialmente cristalinas, e que adjacente a esses agregados encontra-se uma matriz de polímeros amorfos (lignina e hemiceluloses).

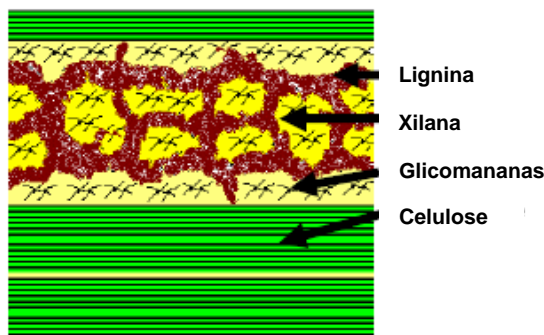


Figura 3 – Arranjo da ultraestrutura da madeira na parede celular proposto por Salmen e Olsson (1998).

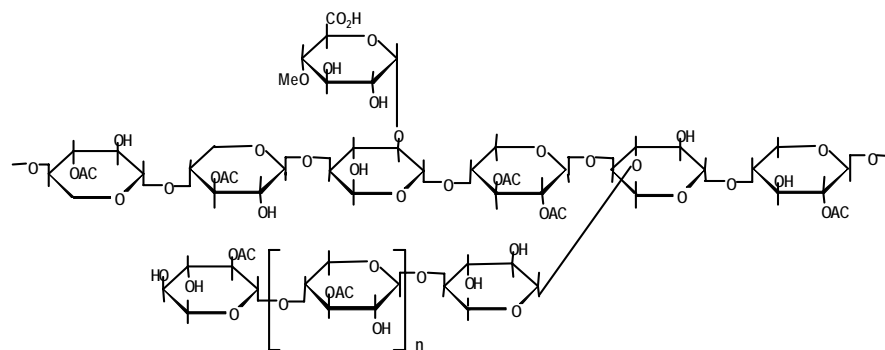
Os processos químicos de cozimento têm por objetivo remover a lignina da lamela média, visando a separação das fibras (GOMIDE, 1979). Segundo Agarwall e Gustavsson (1995), o licor de cozimento kraft não se limita apenas a reagir com a lignina da lamela média, pois também atinge a lignina e os carboidratos da parede da fibra. A retirada de parte dos polissacarídeos e a sua alteração determinam a qualidade da polpa tanto para papel como para fabricação de derivados de celulose.

2.2. As hemiceluloses – aspectos gerais

A madeira é composta basicamente por carbono, hidrogênio, oxigênio e sais inorgânicos. Dos elementos orgânicos são produzidos compostos macromoleculares, como celulose (40 a 50% da matéria seca), hemiceluloses (20 a 35%), lignina (20 a 30%) e compostos orgânicos de baixo peso molecular, conhecidos como extrativos (1 a 5%). A celulose forma o esqueleto, que é rodeado por substâncias com funções de suporte, as hemiceluloses e pectinas, e por materiais de revestimento e proteção, as ligninas, que também estão presentes na parede celular (SJÖSTRÖM, 1993).

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

Segundo Sjöström (1981), as hemiceluloses são polissacarídeos de baixo peso molecular que estão associadas à lignina e à celulose na madeira. São constituídas de vários açúcares e ácidos, unidos por diferentes tipos de ligações químicas, formando estruturas ramificadas e amorfas. Nas madeiras de folhosas, a hemicelulose predominante é a O-acetil-4-O-metilglicuronoxilanas (xilanas – Figura 4), que é solúvel em álcali diluído. As xilanas são polissacarídeos que consistem de aproximadamente 200 monômeros de β -D-xilopiranosose unidos por ligações glicosídicas (1-4). Algumas unidades de xilose possuem uma cadeia lateral, consistindo de um resíduo de ácido 4-O-metil- α -D-glicurônico, ligado diretamente no carbono 2 da xilose. De cada dez unidades de xilose, sete contêm um grupo acetila ligado no C-2 ou, mais frequentemente, no C-3. A presença dessa grande quantidade de grupos acetila aumenta a solubilidade das xilanas não somente pelo aumento de polaridade, mas também pelo fato de tornar mais amorfa a estrutura dessas hemiceluloses (DANIELSSON; LINDSTRÖM, 2005).



Fonte: Gellerstedt (2007).

Figura 4 – Fórmula simplificada de O-acetil-4-O-metil-glicurono-xilana.

Durante o cozimento kraft, parte das hemiceluloses é dissolvida e ao mesmo tempo degradada no licor. Para madeiras de folhosas, a concentração de xilanas no licor de cozimento alcança concentração máxima (aproximadamente 8% do peso da madeira), e então lentamente diminui durante o

cozimento (AXELSSON *et al.*, 1962). A diminuição da concentração de xilanas no licor negro pode ser atribuída, em parte, pela redeposição dessas hemiceluloses nas fibras (DANIELSSON, 2007).

Em estudo realizado por Luce (1964) sobre a distribuição radial da hemicelulose através da parede celular de polpas kraft marrons e branqueadas de *Spruce spp.*, constatou-se que a maior porção das hemiceluloses, especialmente as xilanas, foi localizada nas camadas externas das fibras. Estudos mais recentes (DAHLMAN; SJÖBERG, 2003; DANIELSSON, 2007) demonstraram que uma quantidade significativa de xilanas foi encontrada nas camadas superficiais dos materiais analisados de polpas kraft de folhosas e coníferas.

O teor de hemiceluloses e a organização das microfibrilas na parede celular estão diretamente relacionados à qualidade da madeira e ao tipo de processo de produção utilizado no cozimento e branqueamento. Na etapa de branqueamento, ocorrem remoção da lignina, efeitos na massa molar e polidispersividade das cadeias de celulose, dependendo da sequência de branqueamento e dos oxidantes utilizados. Alguns processos de branqueamento, especialmente aqueles realizados a quente e em condições alcalinas, tendem a dissolver as hemiceluloses de baixo peso molecular, estreitando, assim, a distribuição de peso molecular e penalizando o rendimento (MOLIN; TEDER, 2002).

Segundo Britt (1970), as hemiceluloses, além de afetarem o rendimento na produção da polpa, desempenham importante função no processamento e nas propriedades da polpa e também do papel, pois podem afetar importantes interações químicas entre as fibras, a água e outros produtos químicos utilizados na fabricação do papel.

Acredita-se que as hemiceluloses influenciam positivamente a resistência à tração do papel, pois promovem maior ligação entre as fibras (AXELSSON *et al.*, 1962). Devido à maior afinidade com a água, as hemiceluloses favorecem o inchamento da fibra, tornando-a mais flexível. Isto aumenta a conformação das fibras durante a formação da folha de papel, melhorando e facilitando as ligações entre elas, produzindo papel de maior resistência (CHRISTIERMIN; HENRIKSSON, 2003).

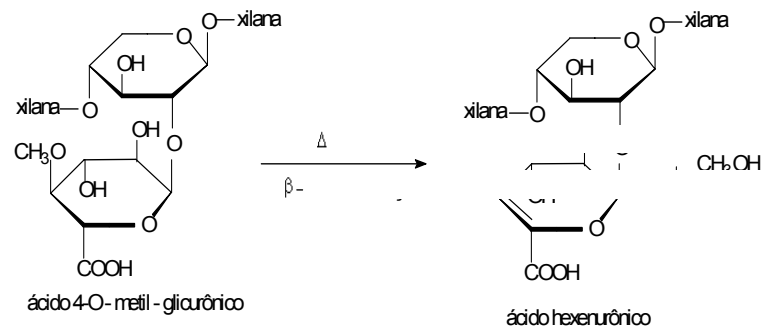
2.3. As modificações estruturais das xilanas durante o processo de cozimento kraft

Segundo Lindgren e Lindström (1996), o cozimento kraft é a tecnologia mais utilizada para produção de polpas marrons. A polpa produzida possui propriedades de resistência superiores às das polpas obtidas por outros processos de cozimento. Os cavacos de madeira são cozidos a 150-170°C em uma solução alcalina de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, para remover a lignina e liberar o material fibroso da madeira. A deslignificação é dividida em três fases: inicial, principal e residual, devendo ser ressaltado que a perda de rendimento durante a polpação ocorre principalmente na fase inicial, pela degradação dos carboidratos da madeira, sendo as hemiceluloses bastante penalizadas.

De acordo com Simão *et al.* (2005), durante o cozimento kraft os ácidos 4-O-metilglicurônicos (GlcA) sofrem degradação alcalina em consequência da degradação das cadeias de xilanas. Além disso, parte dos GlcA restantes pode reagir em meio alcalino, sendo convertidos em ácidos 4-deoxy-4-hexenurônicos (ácidos hexenurônicos = HexA), por eliminação do grupo 4-O-metila. Estes, por sua vez, podem posteriormente sofrer degradação alcalina ou ser dissolvidos, juntamente com partes das cadeias de xilanas. Assim, a cada instante, o teor de HexA é o resultado de um balanço entre os processos de formação e de degradação/dissolução.

Em virtude das reações mencionadas, o teor de GlcA diminui ao longo do cozimento, independentemente do tipo de madeira (BUCHERT *et al.*, 1995). Já em relação à quantidade de HexA em madeiras de folhosas, seu teor aumenta lentamente no início do cozimento, ou seja, na etapa de aquecimento, e posteriormente a velocidade de degradação/dissolução desses grupos aumenta, superando a velocidade de sua formação ao final do cozimento (SIMÃO *et al.*, 2005).

A Figura 5 ilustra a modificação estrutural sofrida pelas xilanas quando submetidas às condições de elevada temperatura e carga de álcali durante o cozimento kraft, devendo ser ressaltado que os ácidos 4-O-metilglicurônicos se transformam em ácidos hexenurônicos, com eliminação de metanol.



Fonte: Gellerstedt (2007).

Figura 5 – Formação dos ácidos hexenurônicos a partir das unidades de ácido 4-O-metilglicurônico via β -eliminação durante a polpação alcalina.

Em estudo realizado por Johansson e Germgard (2006), constatou-se que a temperatura durante o processo de polpação afeta os grupos laterais das xilanas dissolvidas, e não tanto os grupos laterais das xilanas nativas. Os pesquisadores depreenderam deste fato que no início do processo de cozimento a formação de ácidos hexenurônicos é favorecida pela alta concentração de álcali e que a temperatura é menos importante. No entanto, quando a carga de álcali efetivo é baixa, a temperatura passa a ter maior importância para a formação de ácidos hexenurônicos.

Segundo Buchert *et al.* (1995), a máxima concentração de ácidos hexenurônicos encontrada no final do período de aquecimento do cozimento foi de 10% do conteúdo de xilanas, ou seja, não são todos os grupos laterais de ácidos 4-O-metilglicurônicos existentes nas xilanas que se tornam ácidos hexenurônicos. Durante a deslignificação, 60% dos ácidos hexenurônicos formados são degradados. Ainda foi encontrada uma pequena quantidade de 4-O-metilglicurônicos no final do cozimento, o que indica que parte desses grupos não reage durante o cozimento. Os ácidos hexenurônicos formados durante a polpação alcalina aumentam o valor do número kappa, o consumo de reagentes de branqueamento (cloro, dióxido de cloro, ozônio, etc.) e a reversão de alvura das polpas. Porém, durante o processo de cozimento esses ácidos protegem as xilanas contra reações de despolimerização terminal, diminuindo, dessa maneira, a degradação das hemiceluloses e aumentando o rendimento do processo.

De acordo com Meller (1965), sem o impedimento das ramificações, de grupos laterais de ácidos urônicos e de grupos acetila, as xilanas podem se depositar sobre a celulose, ocasionando o fenômeno conhecido como precipitação das xilanas.

2.4. Remoção e precipitação das xilanas durante o cozimento kraft

As xilanas são hemiceluloses facilmente removíveis em presença de álcali. Essa facilidade é atribuída à sua estrutura amorfa, pois contém grande quantidade de grupos ácidos que favorecem as reações dessas hemiceluloses com o hidróxido de sódio durante o processo kraft.

A parcial degradação e dissolução das hemiceluloses das madeiras de folhosas durante o cozimento kraft é responsável pelo aumento do consumo dos reagentes químicos e pela diminuição do rendimento da polpação e de certas propriedades do papel (CLARK, 1985).

2.4.1. A remoção das xilanas durante o cozimento kraft

A perda dos carboidratos na madeira, por exemplo as xilanas, ocorre no cozimento kraft de três maneiras distintas: pela dissolução rápida, devido ao baixo peso molecular desses compostos; pela reação de despolimerização terminal; e pela hidrólise de ligações glicosídicas (NETO, 2005). Segundo Olm e Tistad (1979), a dissolução de hemiceluloses de baixo peso molecular provoca perda de rendimento.

A reação de despolimerização terminal ocorre principalmente na fase de aquecimento e pode causar considerável perda de rendimento da polpa. A degradação das xilanas inicia-se nos grupos terminais redutores e é completada pela clivagem de ligações glicosídicas. Após a remoção do monômero terminal, inicia-se uma nova sequência de reações de despolimerização terminal, que ocorre em ciclos sucessivos. Essa reação se repete até que um mecanismo competitivo de bloqueio resulte na formação de ácidos parcialmente estáveis em álcali, os ácidos hexenurônicos (NETO, 1997).

A mistura de produtos obtidos de um cozimento kraft é extremamente complexa. Somente 2% dos polissacarídeos podem ser recuperados no licor

negro, estando o restante presente na forma de ácidos sacarínicos ou de outros ácidos orgânicos (RYDHOLM, 1965).

A perda de carboidratos é especialmente alta no início do cozimento. Para madeiras de folhosas, durante o cozimento kraft são dissolvidos 30% de carboidratos, devendo ser ressaltado que a celulose sofre dissolução de 15% e as xilanas de 47% (SJÖSTRÖM, 1977). Nesse estudo o autor afirma que uma grande quantidade de xilanas é solubilizada pelo licor de cozimento, na forma de polissacarídeos, especialmente no período médio do tempo de cozimento, possibilitando, assim, a adsorção de parte delas pelas cadeias de celulose.

A remoção das xilanas depende principalmente da alcalinidade durante o cozimento, ou seja, a remoção está relacionada com a velocidade de degradação, que é influenciada pela concentração de íons hidroxilas (RYDHOLM, 1965).

Para diminuir a remoção das xilanas e de outras hemiceluloses durante a polpação, novas alternativas de cozimento têm sido buscadas, como a chamada deslignificação intensiva, que supostamente melhora a seletividade do processo pela melhor distribuição do perfil de álcali durante a reação, evitando excessos de concentração. No cozimento convencional a alta carga de álcali aplicada no início do processo causa elevada degradação das hemiceluloses. Na deslignificação intensiva a concentração de íons sulfeto é maior do que no cozimento convencional, o que favorece a deslignificação mais rápida e mais seletiva durante a fase de deslignificação principal (IRVINE; CLARK, 1994).

Outro aspecto importante que deve ser levado em consideração para se obter um processo de cozimento mais seletivo são as concentrações de ligninas e íons hidroxilas no licor de cozimento, que devem ser as mais baixas possíveis, principalmente na fase final do cozimento. Além disso, a temperatura também é de fundamental importância, pois esta deve ser baixa nas fases inicial e final do cozimento, uma vez que é nessas fases que as xilanas são mais degradadas. A taxa de despolimerização dos polissacarídeos aumenta mais rápido com a elevação da temperatura que a taxa de deslignificação e, assim, a baixa temperatura de cozimento melhora a seletividade do cozimento (NETO, 1997).

Em estudo realizado por Pinto *et al.* (2005), foi determinado o grau de dissolução das xilanas durante o cozimento kraft de três espécies de madeira: *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus urograndis* e *Betula pendula*. Foram trabalhadas com as seguintes condições de cozimento: relação licor: madeira = 4:1, sulfidez = 28%, temperatura inicial = 40°C e temperatura final = 160°C. O álcali ativo (%) e o tempo de cozimento (minutos) foram ajustados para que todas as amostras atingissem o mesmo número kappa ($18,6 \pm 3$), os quais foram de 15% e 160 minutos, 18% e 190 minutos e 18% e 210 minutos, para as madeiras de *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus urograndis* e *Betula pendula*, respectivamente.

De acordo com os autores, a degradação e a dissolução das xilanas tiveram início nos primeiros estágios de deslignificação, sendo bastante pronunciadas para a madeira de *Betula pendula*. A quantidade de xiloses dissolvida nos primeiros 70 minutos representou 47, 54 e 76% das xiloses dissolvidas durante o cozimento (180 minutos) do *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus urograndis* e *Betula pendula*, respectivamente. Nessa fase, a dissolução inicial se deu nas xilanas de menor peso molecular e a degradação ocorreu, principalmente, pela eliminação sequencial dos grupos redutores.

Após a temperatura atingida na fase de cozimento, a degradação e a dissolução das xilanas continuam e casuais clivagens das ligações glicosídicas e reações de descascamento secundárias prevalecem (CLAYTON *et al.*, 1983). Durante a fase final foi observado o enriquecimento do conteúdo de xiloses na polpa, principalmente no caso do *Eucalyptus globulus* a 160 minutos, o que pode ser explicado pela precipitação das xilanas.

Sobre as condições similares de cozimento utilizadas no experimento de Pinto *et al.* (2005), a extensão da degradação e dissolução de xilanas nas três fases do processo kraft é sempre muito maior em *Betula pendula* que no *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus urograndis*, confirmando a maior estabilidade das xilanas de eucalipto. Os autores afirmam que a maior estabilidade das xilanas de eucalipto é devido a pontos de ligações entre estas xilanas e outros polissacarídeos da parede celular, que contribuem para retardar a dissolução dessas hemiceluloses durante o processo de cozimento.

2.4.2. Precipitação das xilanas durante o cozimento kraft

Durante o cozimento alcalino convencional da madeira, algum material orgânico dissolvido volta à fibra, e a composição química do material superficial das fibras vai depender da natureza dos polímeros precipitados durante o cozimento.

Segundo Dahlman *et al.* (1999), essa precipitação é muito importante durante o cozimento, pois afeta positivamente o rendimento do processo e também as propriedades de resistência e refinabilidade da polpa obtida.

De acordo com Meller (1965), a xilana da madeira precipitada nas fibras de celulose sob condições de cozimento alcalino pode estar presente de três maneiras: depositada ou adsorvida sobre as fibras, cristalizada sobre a celulose e quimicamente ligada à celulose. A proporção dessas três frações é dependente das condições utilizadas no aquecimento alcalino, da estrutura da xilana em solução e da estrutura física do material celulósico que retém a xilana.

Os grupos de ácido 4-O-metilglucurônicos (MeGlcA) constituem pontos de ligações entre as xilanas e outros polissacarídeos nas paredes celulares. Durante o cozimento kraft esses grupos podem contribuir para a retenção das xilanas com efeitos opostos. Por um lado, o elevado grau de substituição com MeGlcA favorece a remoção das xilanas, devido à maior solubilidade das xilanas ramificadas no licor alcalino. Por outro lado, a substituição das unidades de xiloses em O-2 com MeGlcA pode retardar as reações de descascamento e a consequente eliminação gradual de unidades terminais de xiloses. Se o MeGlcA estiver substituído em O-2, como no caso das espécies de *Eucalyptus*, a ligação com outros polissacarídeos contribui, adicionalmente, para a maior estabilidade e retenção das xilanas durante o cozimento kraft (SILVESTRE *et al.*, 2005).

O grau de ramificação por ácidos urônicos varia entre 7% para madeiras de bétula e 12% para madeiras de eucalipto. Após o cozimento, o grau de ramificação decresce para 1-4%. Uma parte significativa das unidades de MeGlcA, principalmente em madeiras de *Eucalyptus globulus*, resiste às condições alcalinas do processo kraft, evidenciando, assim, a contribuição desses grupos para a maior retenção das xilanas (PINTO *et al.*, 2005).

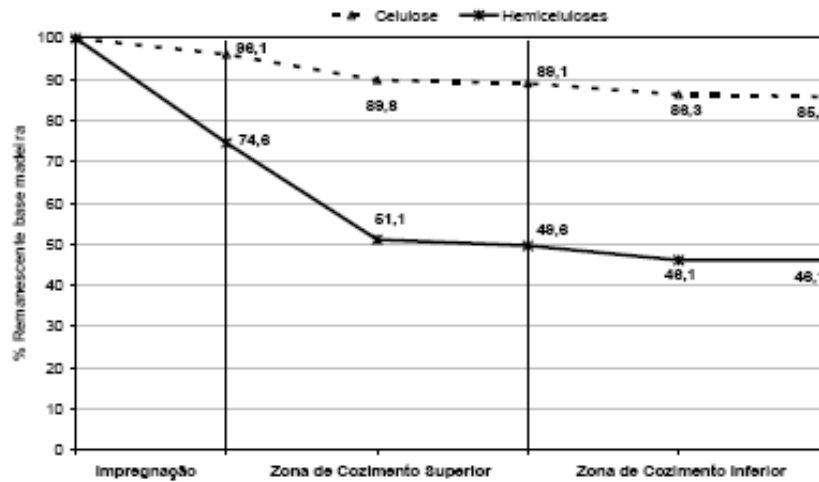
Axelsson *et al.* (1962), estudando a precipitação das xilanas de bétula, obtiveram valores de 5 a 10%. Já Meller (1965) conseguiu, em seu trabalho de cozimento kraft convencional em madeira de coníferas, valores de 50% de precipitação de xilanas. Esse maior valor de precipitação de xilanas obtido para a madeira de coníferas era esperado, pois os grupos laterais encontrados nas xilanas dessas madeiras são de fácil remoção, conseqüentemente elas precipitam mais rápida e facilmente.

Outro aspecto bastante relevante é o peso molecular das xilanas. O maior peso molecular contribui para a sua menor solubilidade e dificulta a sua remoção da parede celular. Muitos autores afirmam que durante o cozimento o peso molecular médio das xilanas é reduzido para cerca da metade, evidenciando o impacto das reações de descascamento e hidrólise ácida na sua estrutura.

Especulações acerca de que os complexos lignina-carboidratos são encontrados na madeira ou são formados durante o processo de produção da polpa celulósica têm sido frequentemente discutidas (LI *et al.*, 2009). Lawoko (2005) comenta que em estudos na literatura não foi encontrada lignina livre de carboidratos em fibras e polpas de coníferas e que diversos métodos de fracionamento foram desenvolvidos, nos quais a lignina é recuperada em um total de quatro frações. Entretanto, os métodos são aplicáveis somente para coníferas. Para folhosas, apenas parcial dissolução/fracionamento tem sido alcançada pela aplicação de uma combinação de tratamentos mecânicos com moinhos e tratamentos enzimáticos, seguidos pela dissolução com uma solução alcalina de borato. Salmén e Olsson (1998) afirmam que complexos de lignina e carboidratos têm sido encontrados em diferentes polpas de madeira. Alguns desses complexos podem ser formados durante o processo de cozimento, mas em madeiras nativas são encontradas ligações covalentes entre a lignina e algumas hemiceluloses.

Em trabalho realizado por Pimenta *et al.* (2007), constatou-se que durante a polpação Lo-Solids[®] é na fase de impregnação no digestor que ocorre intensa redução no teor de hemiceluloses e, em menor intensidade, de celulose. A maior redução de celulose acontece quando é alcançada a metade da zona de cozimento superior, quando em torno de 23% das hemiceluloses já foram removidas. Na etapa final do cozimento a celulose é pouco degrada

(0,5%) e as hemiceluloses não apresentam redução no seu teor, fato explicado, segundo os autores, pela precipitação das xilanas no decorrer dessa etapa, compensando a degradação de outras hemiceluloses (Figura 6).



Fonte: Pimenta *et al.* (2007).

Figura 6 – Comportamento da celulose e hemicelulose no cozimento Lo-Solids®.

2.5. A influência das xilanas na branqueabilidade de polpas celulósicas

O processo de branqueamento é realizado por meio de vários estágios, combinados em uma sequência. O que vai determinar o número de estágios será o tipo de polpa envolvida no processo e, ou, a qualidade desejada. Contudo, as variáveis que devem ser controladas para o sucesso de cada operação são: quantidade de reagentes, consistência, temperatura, pressão, tempo de retenção e o pH (DENCE; REEVE, 1996). Segundo os autores, um estágio de branqueamento consiste da mistura da polpa com reagentes químicos e vapor, reação da mistura em recipientes adequados e lavagem da polpa após reação. A lavagem entre os estágios remove o material já oxidado e expõe novas superfícies à ação do oxidante, reduzindo, assim, o consumo de reagentes.

Frossard (2003) afirma que não existe uma sequência-padrão a ser aplicada em uma planta de branqueamento, pois ela é peculiar a cada indústria, uma vez que a espécie e qualidade da madeira, a água utilizada, os

insumos e os reagentes químicos variam de empresa para empresa. Assim, a composição de uma sequência de branqueamento deve ser avaliada dentro das condições de cada indústria, idealmente utilizando estágios de pré-deslignificação com oxigênio, estágio com dióxido de cloro e peróxido pressurizado, oferecendo polpa branqueada adequada às exigências de mercado, com alto rendimento, baixo custo de reagentes químicos, baixo consumo de água e, conseqüentemente, baixo impacto ambiental.

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

Nos últimos anos, considerável interesse tem sido direcionado para as O-acetil-4-O-metilglicurono-xilanas, que são as principais hemiceluloses dos eucaliptos. Elas são a principal fonte de grupos acetila e de ácidos 4-O-metilglicurônicos. Os primeiros desempenham importante papel no consumo de álcali durante a produção de polpa celulósica, enquanto os últimos são precursores dos ácidos hexenurônicos (HexA), substâncias que influenciam o processo de branqueamento (MAGATON, 2008).

Os HexA não são desejáveis nos processos de branqueamento, pois além de consumirem os reagentes químicos durante o processo causam

aumento na habilidade da polpa em sequestrar metais, comparado com o seu precursor, o ácido 4-O-metilglicurônico, assim agravando a reversão de alvura da polpa produzida (DEVENYNS; CHAUVEHEID, 1997).

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

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

Segundo Lammi e Svedman (1999), mesmo nos níveis considerados ótimos para número kappa entre 16 e 18, as polpas kraft de folhosas podem apresentar variações significantes de rendimento depurado, de branqueabilidade e de qualidade. Muitas dessas variações podem estar relacionadas com a variabilidade de qualidade das madeiras, mas outras, certamente, estão relacionadas com as operações de cozimento, que afetam tanto a natureza química da lignina como a fração de carboidratos e o teor de ácidos hexenurônicos na polpa. Essas características são provavelmente os fatores responsáveis pela branqueabilidade e estabilidade de alvura da polpa.

Em estudo realizado por Valchev *et al.* (2007) sobre a branqueabilidade de polpa kraft de faia (*Fagus sylvatica*) e sua correlação com as condições de cozimento, constatou-se que as estruturas da lignina residual exercem influência significativa na branqueabilidade da polpa, ao passo que o teor de HexA parece menos importante.

Estudos mostram que as xilanas de madeira de fibra curta previamente adsorvida sobre as fibras não sofrem mudanças químicas significativas em condições de branqueamento ECF e TCF, podendo aparecer como um material orgânico dissolvido de alta massa molecular (DAHLMAN *et al.*, 1999; SJÖBERG *et al.*, 2001).

2.6. A influência do conteúdo de xilanas nas propriedades da polpa

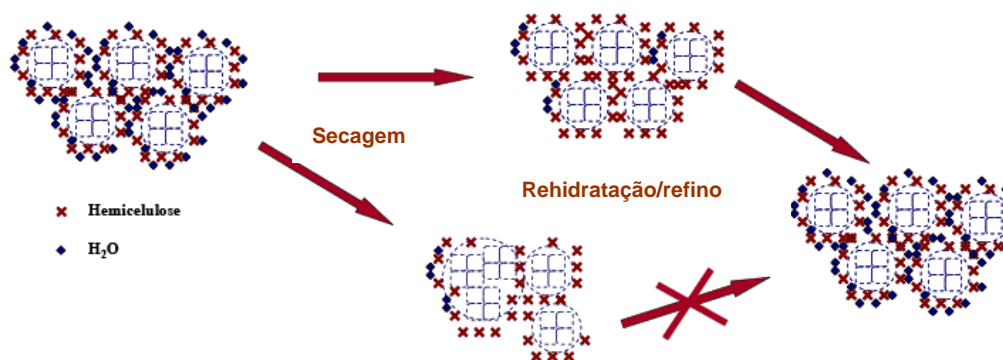
As xilanas introduzem novos grupos carboxílicos sobre as fibras. As fibras com elevado conteúdo de grupos ácidos incham mais, expondo maior área superficial, o que aumenta os sítios de reação na fibra (ERIKSSON; SJÖSTRÖM, 1968). O aumento na flexibilidade e na conformidade das fibras aumenta as ligações entre elas (LAINE, 1996). Recentes estudos (DAHLMAN *et al.*, 1999; SJÖBERG *et al.*, 2000; SJÖBERG; DAHLMAN, 2000; SJÖBERG *et al.*, 2002; DAHLMAN; SJÖBERG, 2003; DANIELSSON, 2006) mostraram a existência de maiores conteúdos de xilanas nas camadas superficiais de fibras de polpas kraft de folhosas e coníferas do que nos seus interiores. Esses estudos sugerem que o aumento da quantidade de xilanas na superfície da fibra resulta da redeposição das xilanas. Alguns estudos também revelam que as xilanas readsorvidas podem melhorar as propriedades do papel. Tem sido reportado que as xilanas precipitadas em polpas kraft resultam em aumento nas propriedades de tração do papel (SIHTOLA; BLOMBERG, 1975; SCHÖNBERG *et al.*, 2001, 2002).

Fibras ricas em hemiceluloses tendem a produzir papel de alta densidade e menor volume, o que não é interessante para produtos *tissue*. Por outro lado, papéis de imprimir e escrever (*P&W*) precisam de força de tração e podem ser beneficiados por fibras com elevado conteúdo de hemicelulose (SCHÖNBERG *et al.*, 2001; ANJOS *et al.*, 2005; MOLINA *et al.*, 2008).

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

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

As alterações morfológicas das fibras como o colapso durante o processo de secagem vêm acompanhadas por alterações químicas, no que diz respeito às ligações formadas entre os polissacarídeos e a água. Com a retirada da água através da secagem, as fibrilas formam espécies de aglomerados, tornando-se mais rígidas (DINIZ *et al.*, 2004). A Figura 7 indica a função das hemiceluloses como minimizadoras da *hornification* durante o processo de secagem.



Fonte: Santos (2005).

Figura 7 – Mecanismo de agregação das microfibrilas durante a secagem.

As propriedades de tração da polpa e do papel podem ser melhoradas pelo aumento da quantidade de hemiceluloses na polpa, que tornam as fibras mais flexíveis pela elevada capacidade de absorver água (RYDHOLM, 1965). Existem contradições em trabalhos sobre o efeito da composição química das fibras nas suas resistências. Molin e Teder (2002) não observaram mudanças na resistência da fibra quando a polpa foi produzida sobre diferentes condições de cozimento, para alcançar diferentes conteúdos de hemiceluloses. Eles não observaram aumento de resistência no índice de tração na direção Z da fabricação do papel, embora o índice de tração da polpa fosse aumentado.

Recentemente foi demonstrado que o aumento da força de tração causado pelo aumento do conteúdo de xilanas na polpa está completamente associado com a localização da xilana na superfície da fibra, ao passo que a correlação entre o conteúdo de xilanas da parte interna da fibra e a resistência da folha não foi pronunciada (SJÖBERG *et al.*, 2000).

Quando as xilanas estão adsorvidas na superfície das fibras elas criam superfícies macias que aumentam a área de contato entre fibras vizinhas, resultando em fortes ligações quando a folha é formada. As xilanas podem, entretanto, também aumentar a densidade da folha de papel (DAHLMAN; SJÖBERG, 2003).

Em estudo realizado por Wang (2006) constatou-se que a adsorção das xilanas leva ao aumento das cargas iônicas negativas da polpa, o qual tem relação direta com a força de tração do papel a ser produzido, pois cargas negativas promovem aumento do inchamento e, conseqüentemente, a aumento da flexibilidade da fibra. Ainda segundo Wang (2006), o aumento da flexibilidade causado pelo aumento do teor de xilanas adsorvidas faz melhorar a conformabilidade das fibras. Desta maneira, na fabricação do papel, as fibras irão se unir mais fácil e fortemente umas as outras, dando origem a papéis com elevada força de tração.

Tem sido relatado (KÖHNKE; GATENHOLM, 2007) que fibras celulósicas sujeitas à secagem tornam-se menos flexíveis, afetando negativamente as propriedades do papel produzido. Este fato foi constatado em estudo realizado por Wang (2006), que verificou impacto mais significativo das xilanas no índice de tração para polpas que passaram por secagem em relação às polpas nunca secas.

O refino melhora a flexibilidade das fibras úmidas, aumentando as ligações entre elas e, conseqüentemente, a resistência do papel à tração. O refino em polpas que já passaram por processos de secagem requer maior consumo de energia do que quando realizado em polpas nunca secas. A adsorção de xilanas faz aumentar a refinabilidade das polpas que já passaram pelo processo de secagem (BRISTOW; KOLSETH, 1986; OLIVEIRA, 2004; FOELKEL, 2009).

A remoção de xilanas afeta a estrutura macromolecular da celulose amorfa durante a secagem, agravando o fenômeno de *hornification*. O mecanismo de prevenção deste fenômeno pelas xilanas pode ser formulado da seguinte maneira: as xilanas impedem a formação de agregados de microfibrilas durante a secagem da polpa e favorecem a re-humidificação das polpas secas, assim melhorando suas refinabilidades e propriedades mecânicas (SANTOS, 2005).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

AGARWAL, N.; GUSTAFVSSON, R. Effect of carbohydrate degradation on zero-span tensile strength. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 78, n. 1. p. 97-100. 1995.

ASSOCIAÇÃO DOS FABRICANTES DE CELULOSE E PAPEL – BRACELPA. Disponível em: <<http://www.bracelpa.com.br>>. Acesso em: jun. 2009.

AXELSSON, S.; CROON, I.; ENSTRÖN, B. Dissolution of hemicelluloses during sulphate pulping. Part 1, **Svensk Papperstidning**. Arg. 65, n. 18, p. 693-697, 1962.

BRISTOW, J. A.; KOLSETH, P. **Paper: structure and properties**. Vol. 8, International Fiber Science and Technology Series, 1986.

BRITT, K. W. **Handbook of pulp and paper technology**. 2 ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1970. 723 p.

BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; VIIKARI, L.; VUORINEN, T. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. **Tappi Journal**, v. 78, n. 11, p. 125-130, 1995.

CLARK, J. **Pulp technology and treatment for paper**. San Francisco, USA: Miller Freeman Publ., Inc., 1985. p. 156-173.

CLAYTON, D.; EINSPAHR, D.; EASTY, D.; LONSKY, W.; MALCOLM, E.; McDONOUGH, T.; SHROEDER, L.; THOMPSON, N. **Pulps and paper manufactures. Alkaline pulping**. Vol. 5, Atlanta, USA and Montreal. Canadá: TAPPI and CPPA, 1983. p. 23-44.

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

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

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

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

CRHISTIERNIN, M.; HENRIKSSON, G. **Structure of hemicelluloses Pine kraft cooking liquors**. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 8., Helsinki, June 6-9, Stockholm, 2003.

DAHLMAN, O.; SJÖBERG, J. Effect of surface hardwood xylan on the quality of softwood pulps. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 18, n. 3, p. 310-315, 2003.

DAHLMAN, O.; JACOBS, A.; SJÖBERG, J. **Xylan structure and distribution in kraft pulp fibers**. In: 10th International symposium on wood and pulping chemistry Vol. 1, p.186-189, 1999.

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

DANIELSSON, S. **Xylan reaction in kraft cooking and their Influence on Paper Sheet Properties**. KTH Publication, 2006.

DANIELSSON, S.; LINDSTRÖM, M. Influence of birch xylan adsorption during kraft cooking and softwood pulp strength. **Nord. Pulp Pap. Res. J.**, v. 20, n. 4, p. 436-441, 2005.

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

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

DINIZ, F. J. M. B.; GIL, M. H.; CASTRO, J. A. A. M. **Hornification – its origin and interpretation in wood pulps**. Wood Science Technology, 2004.

ERIKSSON, E.; SJÖSTRÖM, E. Influence of acidic groups on the physical properties of high-yield pulps. **Tappi**, v. 51, n. 1, p. 56-59, 1968.

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

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

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

GLÓRIA, B. A. da; GUERREIRO, S. M. C. (Ed.). **Anatomia vegetal**. Viçosa-MG: UFV, 2003.

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

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

IRVINE, G. M.; CLARK, N. B. Extend delignification of mature and plantation eucalypt wood. Part 1: The principles of extend delignification. **Appita**, v. 41, n. 4, p. 251-258, 1994.

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.

LAWOKO, M. **Lignin polyssaccharide networks in softwood and chemical pulps: characterization, structure and reactivity**. Ph.D. thesis, Department of Fibre and Polymer Technology, KTH, Stockholm, 2005.

LI, J.; SAMPEDRO, M. R.; PEDRAZZI, C.; HENRIKSSON, G.; GELLERSTEDT, G. On LCC fractionation and characterization from hardwood fibres and pulps. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD, FIBRE AND PULPING CHEMISTRY, 15., Norway, 2009.

LINDGREN, C. T.; LINDSTRÖM, M. E. The kinetics of residual delignification and factors affecting the amount of residual lignin during kraft pulping. **J. Pulp. Sci.**, v. 22, n. 8, p. j290-295, 1996.

- MAGATON, A. S. **Estudo do comportamento das hemiceluloses de polpas kraft de eucalipto**. 2008. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2008.
- LUCE, J. E. Radial Distribution of properties through the cell wall. **Pulp and Paper Magazine of Canada** **65**, 1964. T419-423.
- MELLER, A. The retake of xylan during alkaline pulping. **Holzforschung**, bd.19, h. 4, p. 118-124, 1965.
- MOLINA, E. M. A.; MOGOLLÓN, G.; COLODETTE, J. L. Efecto de las xilanas en la refinabilidad y propiedades físico-mecánicas de pulpa kraft de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL, GUADALAJARA. CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL – CIADICYP, 2008.
- MOLIN, U.; TEDER, A. Importance of cellulose/hemicellulose-ratio for pulp strength. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 17, p. 14-20, 2002.
- NETO, C. P.; EVTUGUIM, D. V.; PINTO, P. C. Componentes macromoleculares das madeiras de *Eucalyptus* e de outras folhosas: estrutura e influência na aptidão ao cozimento e branqueamento. **O Papel/Aveiro**, v. 1, p. 17-27, 2005.
- NETO, H. F. **Dissolução de constituintes químicos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante a polpação kraft convencional e modificada**. Viçosa, MG, 1997. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 1997.
- 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.
- OLIVEIRA, R. L. **Influência da madeira na branqueabilidade e estabilidade de alvura de polpas Kraft de eucalipto**. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2004.
- OLM, L.; TISTAD, G. Kinetics of initial stage of pulping. **Svensk Papperstidning**. v. 82, n.15, p. 458-464, oct., 1979.
- PEDRAZZI, C.; MUGUET, M. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. O processo AD(EO)D – um novo conceito. **Revista Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 19, n. 2, p. 215-224, abr.-jun., 2009.
- PIMENTA, L. R.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; SHIN, N. H. Comportamento dos constituintes químicos da madeira de eucalipto na polpação Lo-Solids. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO. **Anais...** Belo Horizonte-MG, 2007.

PINTO, P. C.; EVTUGUIN, D. V.; NETO, C. P. Structure of hardwood glucuronoxylans: modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping. **Carbohydrate Polymers**, n. 60, p. 489–497, 2005.

RIBEIRO, J. C. **Autocautificação utilizando borato de sódio de seus efeitos no ciclo Kraft de recuperação de produtos químicos**. 2002. Monografia (Tecnologia de Celulose e Papel - *Lato Sensu*) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2002.

RYDHOLM, A. S. **Pulping processes**. New York: John Wiley & Sons, 1965. 1.269 p.

SALMÉN, L.; OLSSON, A-M. Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose: structure – property relations. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY. **Proceedings...** Montreal: CPPA, 1998.

SANTOS, R. F. **Efeito do teor e estrutura de xilana de polpas brancas de *E. globulus* na sua tendência para a hornificação**. 2005, 103 p., Dissertação (Mestrado) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2005.

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.

SILVESTRE, A. J. D.; NETO, C. P.; FREIRE, C. S. R. Componentes lipofílicos da madeira de *Eucalyptus globulus*: composição e comportamento durante a produção de polpa de papel. **O Papel/Aveiro**, Vol. 1, Abril de 2005.

SIMÃO, J. P. F.; EGAS, A. P. V.; BAPTISTA, C. M. S. G.; CARVALHO, M. G. Cinética das reações dos ácidos metilglucurônicos e hexenurônicos no cozimento kraft de *Eucalyptus globulus*. **O Papel/Ciadicyp**, Vol. 2, Maio de 2005.

SJÖBERG, J.; KLEEN, M.; DAHLMAN, O.; AGNEMO, R.; SUNDVALL, H. Analysis of carbohydrate and lignin in the surface and inner layers of softwood pulp fibers obtained employing various alkaline cooking process. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 17, p. 295-301, 2002.

SJÖBERG, J.; DAHLMAN, O. **Characterization of carbohydrates on kraft fiber surfaces**. Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, 2000. p. 583-586.

SJÖBERG, J.; DAHLMAN, O.; JANSSON, U.B.; LARSSON, P. O. Effect of acidic xylan on the kraft pulp fiber surfaces. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY. **Proceedings...** Yokohama, Japan, 2000. p. 301-304.

SJÖSTRÖM, E. The behavior of wood polysaccharides during alkaline pulping processes. **Tappi Journal**, v. 60, n. 9, p. 151-154, 1977.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry, fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1981. 223 p.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry, fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1993. 293 p.

VALCHEV, I.; SIMEONOVA, G.; NENKOVA, S.; E GAIDAROV, J. A branqueabilidade de polpa kraft de faia (*Fagus*) e sua correlação com as condições de cozimento. **Revista O Papel**, p. 54-61, julho de 2007.

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

WANG, X. **Improving the papermaking properties of kraft pulp by controlling hornification and internal fibrillation**. Doctoral Thesis, Helsinki University of Technology. Helsinki, Finland, 2006.

CAPÍTULO 1

ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA A PRODUÇÃO DE POLPAS DE *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis* COM DIFERENTES CONTEÚDOS DE XILANAS

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, várias modificações estão sendo realizadas nas tecnologias do processo de cozimento kraft, principalmente com o advento dos princípios de deslignificação intensiva, desenvolvidos pela necessidade de aumentar o nível de deslignificação e reduzir o consumo de reagentes no branqueamento da polpa celulósica. Apesar dos grandes avanços nos processos de cozimento, em algumas situações essas modificações no processo estão comprometendo seu rendimento.

O cozimento kraft tem grande influência na quantidade e na estrutura dos polissacarídeos remanescentes na polpa final, especialmente as hemiceluloses. De fato, mais da metade das hemiceluloses da madeira pode ser dissolvida durante o cozimento. A remoção desses hidratos de carbono é devido principalmente a dois mecanismos: a dissolução física de unidades de baixo peso molecular e a degradação alcalina das ligações glicosídicas, quer terminais, quer ao longo da cadeia (SIMÃO *et al.*, 2005).

Além disso, durante o processo de cozimento kraft a xilana da madeira é extensivamente modificada. Parte da xilana é dissolvida como um polímero, ou após a degradação para pequenos fragmentos durante o período de aquecimento do cozimento. Ao final do processo de cozimento parte dessa xilana dissolvida é reabsorvida sobre as fibras (YLLNER; ENSTRÖM, 1956; AXELSSON *et al.*, 1962; HARTLER; LUND, 1962; TISTAD, 1979; CLARK, 1985; HANSSON; HARTLER, 1969, citados por SCHÖNBERG, 2001; OLM *et al.*, 1979). O teor de hemiceluloses e a organização das microfibrilas na parede celular estão diretamente relacionados à espécie de madeira e ao tipo de processo de cozimento. Segundo Britt (1970), as hemiceluloses, além de afetarem o rendimento na produção da polpa, desempenham importante função no processamento e nas propriedades da polpa e também do papel.

O objetivo deste estudo foi produzir polpas de eucalipto com diferentes conteúdos de xilanas, através de modificações do cozimento kraft convencional, incluindo: pré-hidrólise kraft, kraft de alta alcalinidade e kraft de alto rendimento com redeposição de xilanas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Polpas kraft de número kappa 17-18 foram produzidas de dois tipos de cavacos industriais, *Eucalyptus grandis* de baixa densidade básica e um híbrido de *Eucalyptus urophylla* versus *Eucalyptus grandis* (*Eucalyptus urograndis*) de alta densidade básica. Os cavacos dessas duas madeiras foram classificados manualmente, com o auxílio de uma peneira, para eliminação dos cavacos superdimensionados e posterior eliminação de nós e cunhas. Após secos ao ar, foram armazenados em sacos de polietileno, para uniformização e conservação do teor de umidade. Parte dos cavacos foi transformada em serragem em moinho Willey, que foi classificada em peneiras 40/60 mesh, seca e armazenada em potes lacrados de vidro.

2.2. Métodos

2.2.1. Análises físico-químicas da madeira

As seguintes análises físico-químicas das madeiras foram realizadas: densidade básica, teor de extrativos em etanol/tolueno (1:2), grupos acetilas, lignina solúvel e insolúvel em ácido, grupos de ácidos urônicos e porcentual de glicanas, xilanas, galactanas, arabinanas e mananas.

2.2.2. Cozimentos experimentais para produção das polpas

Os cavacos foram sujeitos a diferentes processos de cozimentos, que resultaram em polpas com conteúdos de xilanas variados. Os seguintes protocolos de cozimento foram utilizados: 1) kraft convencional; 2) kraft com pré-hidrólise; 3) kraft de alta alcalinidade; e 4) kraft de alto rendimento.

No segundo e terceiro protocolos, as condições de cozimento foram ajustadas para resultarem em amostras de polpa com baixo conteúdo de xilanas (~ 8%). Já no primeiro e quarto protocolos, as condições foram controladas para obter polpas com conteúdo de xilanas normal (14-16%) e elevado (~ 20%), respectivamente. A seguir é apresentado um organograma que ilustra os quatro protocolos de cozimento utilizados para produção das polpas marrons (Figura 1).

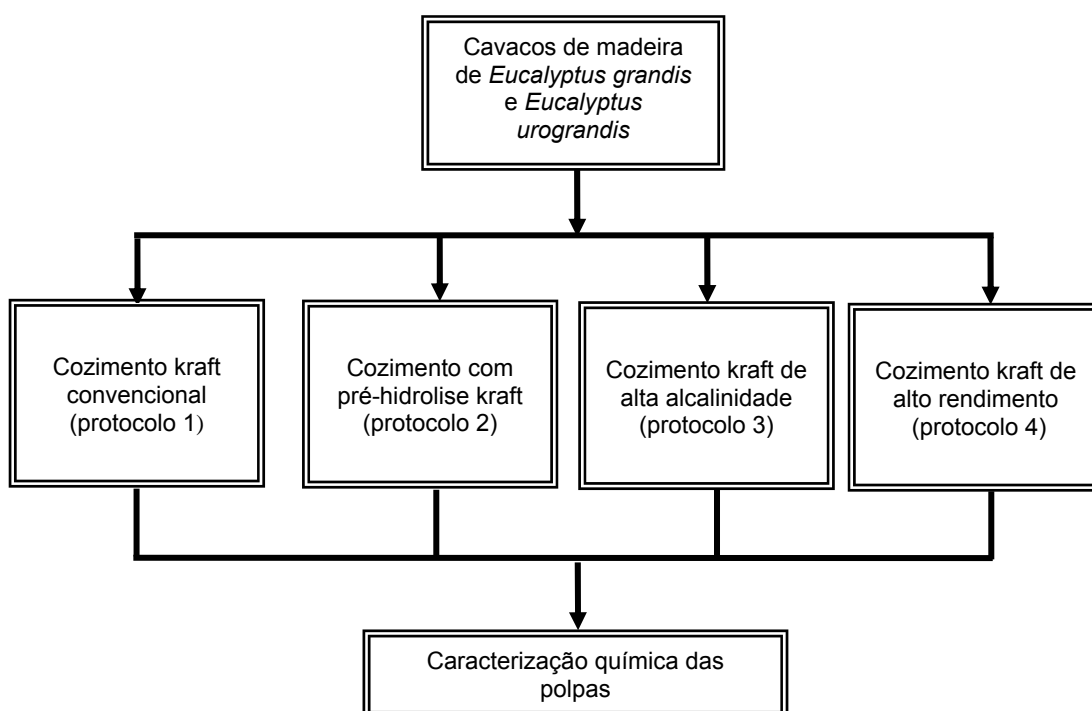


Figura 1 – Organograma dos cozimentos para produção de polpas com conteúdo de xilanas distintos.

O tratamento da pré-hidrólise, bem como todos os cozimentos kraft, foi realizado com 1.000 gramas de cavacos em um digestor M&K de 8 litros de capacidade, aquecido eletricamente e dotado de bomba de circulação de licor,

trocador de calor, manômetro e controlador de temperatura. Os cozimentos foram realizados com três repetições, a fim de obter polpa suficiente para os estudos subsequentes.

Após cada cozimento, o licor negro foi drenado do digestor e uma parte foi coletada para análise, enquanto a polpa foi lavada abundantemente e transferida para um desagregador com água, onde ficou aproximadamente 3 minutos em rotação constante de 3.500 rpm. Ao final desse tempo, a polpa passou por um depurador com tela de 0,15 mm, apropriada para fibras curtas. O rejeito retido na tela foi coletado e pesado, para determinar o percentual de rejeitos. As fibras aceitas foram então colocadas dentro de sacos de tecido e levadas a uma centrífuga, para remoção do excesso de água. Após 8 minutos na centrífuga, a polpa foi pesada, em seguida foi determinado o seu teor de umidade e, então, calculado o rendimento depurado.

A seguir, é descrito separadamente o procedimento de cada protocolo para produção das polpas marrons.

2.2.2.1. Cozimento kraft convencional – Protocolo de cozimento 1

O cozimento kraft convencional foi realizado com o objetivo de produzir polpa com conteúdo normal de xilanas (14-16%). As polpas marrons produzidas deste cozimento serviram como referência para as polpas produzidas pelos outros protocolos de cozimento 2, 3 e 4. A Tabela 1 apresenta as condições utilizadas para o cozimento kraft convencional das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, as quais foram ajustadas para cada tipo de madeira.

Tabela 1 – Condições do cozimento kraft convencional (protocolo de cozimento 1 para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*)

Condições do Cozimento	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
Sulfidez (%)	34	34
Licor/madeira (m ³ /t)	4/1	4/1
Temperatura de reação (°C)	170	170
Tempo até temperatura (min)	90	90
Tempo à temperatura (min)	40	90
Álcali ativo (% como NaOH)	20	20
Fator H	724	1.493

2.2.2.2. Cozimento com pré-hidrólise kraft – Protocolo de cozimento 2

2.2.2.2.1. Tratamento da pré-hidrólise dos cavacos

No protocolo de cozimento 2, os cozimentos foram realizados com o tratamento da pré-hidrólise, com o objetivo de remover uma quantidade considerável de hemiceluloses e, assim, obter polpas com baixo conteúdo de xilanas (aproximadamente 8%).

As condições do estágio de pré-hidrólise utilizadas neste estudo foram otimizadas e padronizadas em trabalho anterior, realizado por Longue (2007), e estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições utilizadas no estágio da pré-hidrólise dos cavacos

Massa de cavacos (g)	1.000
Licor de cozimento	Somente água
Licor/madeira (m ³ /t)	4/1
Temperatura de reação (°C)	170
Tempo até temperatura (min)	90
Tempo à temperatura (min)	5

Ao final do estágio de pré-hidrólise, o licor residual foi coletado para análise e os cavacos foram imediatamente processados pelo cozimento kraft, como descrito a seguir.

2.2.2.2.2. Cozimento kraft dos cavacos pré-hidrolisados

Após o tratamento da pré-hidrólise, o licor de cozimento ácido foi removido e iniciou-se o cozimento kraft dentro do mesmo digestor. As condições dos cozimentos kraft foram ajustadas para cada tipo de madeira (*E. grandis* e *E. urograndis*), como descrito na Tabela 3.

O volume de licor branco adicionado foi calculado de forma a obter relação licor:madeira de 4:1 m³/t, considerando a umidade contida nos cavacos após sua drenagem ao final do estágio da pré-hidrólise. A carga de álcali ativo para obter número kappa 17-18 foi obtida em estudo anterior (LONGUE, 2007).

Tabela 3 – Condições do cozimento kraft dos cavacos tratados com pré-hidrólise (protocolo de cozimento 2) para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*

Condições do Cozimento	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
Sulfidez (%)	34	34
Licor/madeira (m ³ /t)	4/1	4/1
Temperatura de reação (°C)	170	170
Tempo até temperatura (min)	90	90
Tempo à temperatura (min)	40	90
Álcali ativo (% como NaOH)	17,6	17,6
Fator H	724	1.493

2.2.2.3. Cozimento kraft modificado de alta alcalinidade – Protocolo de cozimento 3

No protocolo de cozimento 3, visando produzir amostras de polpas com baixo conteúdo de xilanas (aproximadamente 8%), foram utilizadas concentrações elevadas de álcali com temperatura e tempo de reação moderados (baixo Fator H). As condições de cozimentos foram ajustadas para cada tipo de madeira (Tabela 4).

Tabela 4 – Condições do cozimento kraft de alta alcalinidade (protocolo de cozimento 3) para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*

Condições do Cozimento	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
Sulfidez (%)	34	34
Licor/madeira (m ³ /t)	4/1	4/1
Temperatura de reação (°C)	151	151
Tempo até temperatura (min)	90	90
Tempo à temperatura (min)	22	28
Álcali ativo (% como NaOH)	74,2	75,2
Fator H	92	110

2.2.2.4. Cozimento kraft de alto rendimento – Protocolo de cozimento 4

2.2.2.4.1. Polpação kraft suave até kappa 20-24

O protocolo de cozimento 4 teve por objetivo produzir polpas com elevado conteúdo de xilanas (aproximadamente 20%). Para isto, primeiramente, os cavacos foram sujeitos ao cozimento kraft até número kappa 20-24, utilizando temperaturas mais baixas de reação (Tabela 5).

Tabela 5 – Condições do cozimento kraft de alto rendimento (protocolo de cozimento 4) para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*

Condições do Cozimento	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
Sulfidez (%)	34	34
Licor/madeira (m ³ /t)	4/1	4/1
Temperatura de reação (°C)	151	151
Tempo até temperatura (min)	90	90
Tempo à temperatura (min)	160	360
Álcali ativo (% como NaOH)	18,5	18,5
Fator H	508	1111

2.2.2.4.2. Redeposição de xilanas no estágio de pré-deslignificação com oxigênio

Aplicou-se o licor contendo xilanas na polpa marrom durante a pré-deslignificação com oxigênio (pré-O₂), com o objetivo de depositar o máximo possível dessas hemiceluloses sobre as fibras.

O processo incluiu duas etapas distintas:

1^a etapa = extração das xilanas de polpas industriais branqueadas; e

2^a etapa = aplicação do licor contendo xilanas no reator da pré-O₂ com a polpa marrom.

Na primeira etapa, as xilanas foram extraídas de polpas kraft industriais branqueadas (90% ISO de alvura), através do tratamento denominado de extração com soda a frio (*Cold Caustic Extraction* - CCE). A polpa branqueada foi tratada com NaOH (80g/L) à temperatura ambiente (25°C), durante 30

minutos, a uma consistência de 10%. Após a extração com CCE, as xilanas foram dissolvidas em uma solução de aproximadamente 67 g/L de NaOH, e o licor obtido foi então armazenado em refrigerador. A concentração de xilanas extraídas no estágio CCE e presentes no licor utilizado para redepositar xilanas foi calculada pela diferença entre o teor de xilanas na polpa branqueada industrial antes (15,8%) e após (6,3%) o tratamento CCE, que foi de 9,5%.

Na segunda etapa, a de redeposição das xilanas propriamente dita, claculou-se inicialmente a concentração de hidróxido de sódio presente no licor contendo as xilanas. Essa determinação, realizada por meio de titulação ácido-base, usando fenolfitaleína como indicador, foi necessária para ajustar a concentração de álcali no licor contendo xilanas. Esse licor foi adicionado como água de diluição na pré-O₂, que foi efetuada no reator/misturador Quantum, Modelo Mark V, nas seguintes condições operacionais: 10% de consistência, 110°C de temperatura, 60 minutos, 600 kPa de pressão, 20 kg O₂/t polpa, 20 kg NaOH/t polpa e 3 kg MgSO₄/t polpa. Terminado o tempo de reação, a polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então lavada com 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa seca, tendo sido posteriormente analisada, para saber a quantidade exata de xilanas depositadas nas fibras.

2.2.3. Caracterização química das amostras de polpas marrons

As polpas marrons produzidas pelos quatro protocolos de cozimento foram caracterizadas quimicamente pelas seguintes análises: composição de carboidratos totais, distribuição de peso molecular da celulose e das xilanas, ácidos hexenurônicos (HexA) e lignina Klason. Também foram determinados os teores de complexos lignina-carboidratos das polpas marrons obtidas dos protocolos de cozimento 1 e 2.

2.2.3.1. Determinação de carboidratos totais

A composição de carboidratos foi determinada por cromatografia a gás (GC – *Gas Chromatography*), de acordo com Theander e Westerlund (1986). A hidrólise ácida das amostras foi realizada com 250 mg de polpa e 3 mL de H₂SO₄ (72%). Após 1 hora de reação sob vácuo, as amostras foram diluídas

com 84 mL de água destilada e colocadas em autoclave por 60 minutos, a 125°C. A análise por GC foi realizada no instrumento Hewlett Packard 6890, equipado com uma coluna BPX70 (12 m, 0,32 mm Ø, 0,25 µm de espessura do filme), com as seguintes condições: temperatura de 230°C para o injetor, 250°C para o detector e 215°C para o forno. O gás utilizado no instrumento foi o hélio (He), a um fluxo de 0,9 mL min⁻¹. Foram utilizados padrões analíticos de glicose, xilose, manose e arabinose, para a construção das curvas de calibração e quantificação dos carboidratos.

2.2.3.2. Determinação dos ácidos hexenurônicos

O conteúdo de ácidos hexenurônicos foi determinado pelo método descrito por Gellerstedt e Li (1996). Esse método envolve a hidrólise seletiva dos ácidos hexenurônicos com acetato de mercúrio, seguido da oxidação do produto da hidrólise, o ácido 4-deoxy-4-hexenurônicos (HexA), com periodato, para gerar o ácido β-formil-pirúvico, e a condensação deste com ácido tiobarbitúrico, para obter uma forma colorida adequada para a separação e detecção por HPLC (cromatografia líquida de alta pressão).

2.2.3.3. Distribuição de peso molecular por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

A distribuição de peso molecular foi realizada pela cromatografia por exclusão de tamanho (*Size Exclusion Chromatography* – SEC) após dissolução das amostras de polpa com uma mistura de cloreto de lítio/dimetilacetamida (LiCl/DMAc). As polpas marrons dos quatro protocolos (15 mg de cada) foram ativadas com 15 mL de água deionizada por 1 hora, a 4°C, seguido pela lavagem com metanol e dimetilacetamida (DMAc), para remover o excesso de água. As amostras foram então dissolvidas em 1,9 mL em LiCl/DMAc e 3 mmol de isocianeto de etila, tendo sido posteriormente deixadas durante cinco dias sob agitação a 4°C. As amostras dissolvidas foram filtradas em filtro PTFE (politetrafluoretileno) de 0,45 µm de espessura, antes da caracterização cromatográfica. A análise por SEC foi conduzida em um sistema constituído de DGU-20A₃, para degasagem (*Shimadzu*), um cromatógrafo líquido LC-20AD

(Shimadzu), uma coluna CT-20A (Shimadzu) equipada com Rheodyne 7725i (100 µl) e um detector RID-10A (Shimadzu). O volume de injeção foi de 100 µL e a separação foi realizada a 80°C com 0,5% LiCl/DMAc, a um fluxo de 0,5 mL/min em quatro colunas *Mixed-A 20 µm* (7,5 x 300 mm) conectadas em série e precedidas por uma coluna *Mixed-A 20 µm* (7,5 x 50 mm). Padrões de Pullulan de 800K, 400K, 200K, 110K, 50K, 22K, 12K, 6K, 1,3K e 320 Da (Fluka) foram usados para calibrar as colunas. O coeficiente linear de determinação (r^2) entre o peso molecular e os padrões foi de 0,996. A aquisição dos dados e os cálculos foram efetuados com *LC Solution software* (Shimadzu).

2.2.3.4. Lignina Klason

A lignina Klason foi determinada de acordo com as normas TAPPI T222 om-83, com modificações: a hidrólise dos carboidratos foi realizada com autoclave das amostras a 125°C e 1,4 bar de pressão. As amostras de polpas (250 mg) foram hidrolisadas com 3 mL de H₂SO₄ (72%) durante 1 hora sob vácuo, em seguida foram diluídas com 84 mL de água destilada e então colocadas em autoclave por 60 minutos, a 125°C.

2.2.3.5. Fracionamento e caracterização dos complexos lignina-carboidratos (CLCs)

Neste estudo, foi estabelecido um método para isolar e fracionar os complexos lignina-carboidratos de polpas de eucalipto. A Figura 2 apresenta um sumário dos procedimentos utilizados para obtenção destes complexos.

Para determinação dos complexos lignina-carboidratos, a primeira etapa foi extrair com acetona por 12 horas, para remoção dos extrativos, as polpas marrons procedentes dos protocolos de cozimento 1 e 2 das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*. Posteriormente, as polpas foram tratadas durante 6 horas no moinho de bolas, para tornar a estrutura química acessível o suficiente para o ataque do solvente. As polpas foram dissolvidas com uma mistura de hidróxido de dimetilsulfoxido (5 mL) + tetrabutilamonio (5 mL) (DMSO+TBAH).

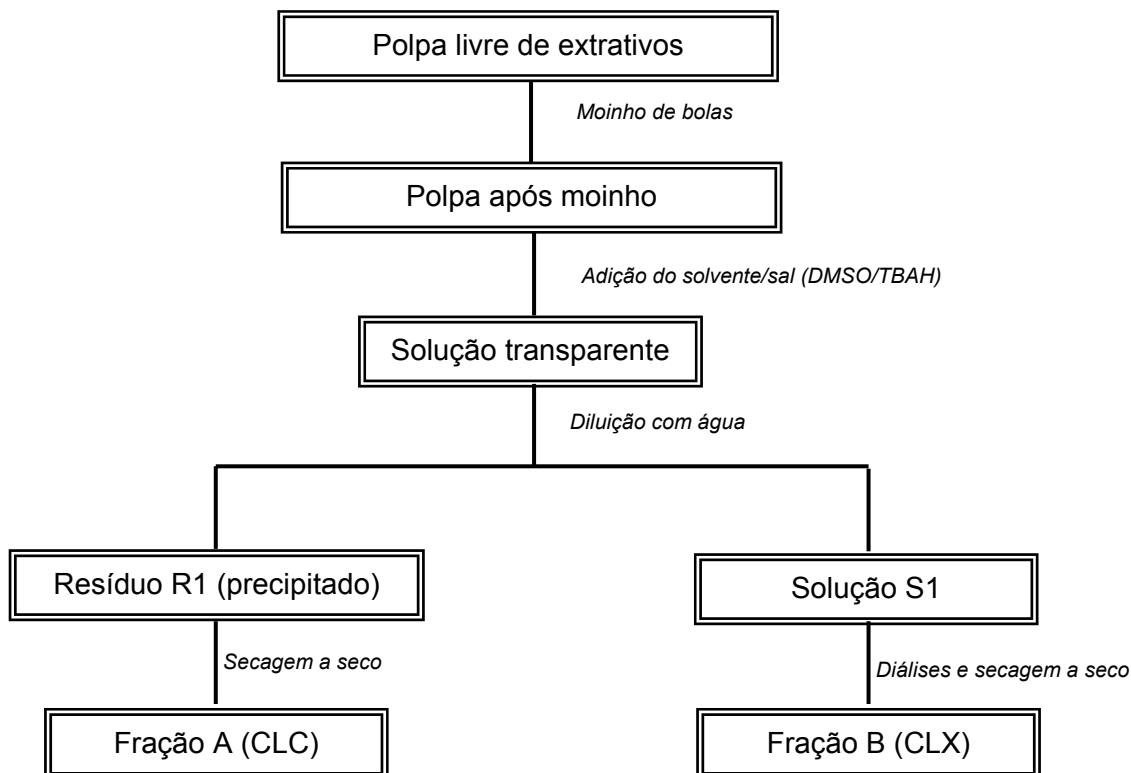


Figura 2 – Esquema do fracionamento dos complexos lignina-carboidrato (CLC's) de polpas kraft de eucalipto.

O solvente (DMSO+TBAH) foi aplicado nas amostras (470 mg de polpa após o moinho de bolas) e deixado sob agitação até completa dissolução em temperatura ambiente. A polpa dissolvida foi gotejada em água (100 mL) e em seguida, por centrifugação, o precipitado (resíduo-R1) foi separado da solução e lavado exaustivamente com água antes de ser levado para a secagem a seco (Figura 3), para obtenção da fração A (CLC). A solução (S1), após a precipitação, foi deixada em diálises (peso molecular da membrana = 1.000 Da) por 72 horas, antes da secagem a seco, para obtenção da fração B (CLX).

Devido ao fato de a celulose ter maior peso molecular que a hemicelulose, a primeira fração obtida após a dissolução (fração A) tinha grande quantidade de celulose, sendo então denominada de complexo lignina-celulose (CLC), e a segunda fração (fração B), de lignina-xilana (CLX).

A composição dos carboidratos nas frações A e B foi determinada de acordo com as normas TAPPI T222 om-83 e a da tioacidólise, de acordo com Theander e Westerlund (1986). As porções dos produtos da tioacidólise foram acetiladas e analisadas por SEC, de acordo com Gellerstedt (1992), para

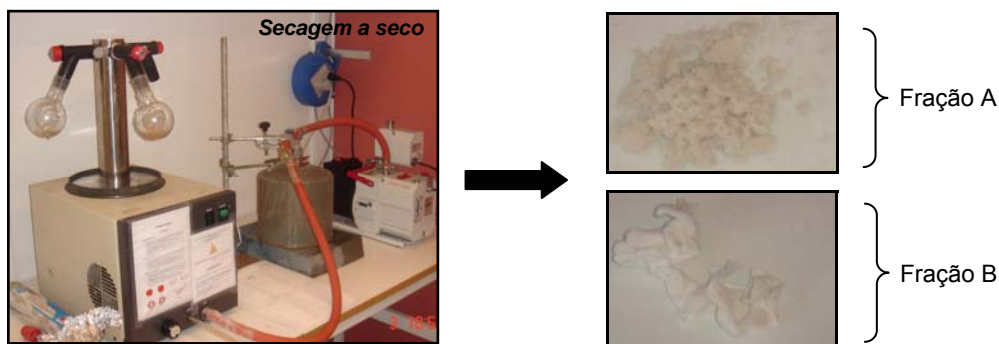


Figura 3 – Frações A e B obtidas após secagem a seco.

avaliação da distribuição dos pesos moleculares dos fragmentos de lignina. Os rendimentos das frações A e B foram determinados gravimetricamente.

2.2.4. Procedimentos analíticos

Os procedimentos analíticos empregados para as análises das madeiras e das polpas estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Procedimentos analíticos para caracterização físico-química das madeiras e das polpas celulósicas

Parâmetro	Procedimento
Classificação dos cavacos	SCAN 40:94
Densidade básica da madeira	Propriedade LCP
Extrativos em etanol/tolueno da madeira (1:2)	TAPPI T204 cm-97
Extrativos totais da madeira	TAPPI T 264 cm-97
Lignina insolúvel em ácido da madeira	TAPPI T222 om-98
Lignina solúvel em ácido da madeira	TAPPI UM 250
Composição dos açúcares da madeira	HPLC – Método WALLIS <i>et al.</i> (1996) depois da hidrólise ácida, de acordo com TAPPI T249
Ácidos urônicos na madeira	Sundberg <i>et al.</i> (1996)
Grupos acetila na madeira	Solar <i>et al.</i> (1987)
Rendimento do cozimento	Gravimétrico – Propriedade LCP
Rejeitos do cozimento	Gravimétrico – Propriedade LCP
Número kappa da polpa	TAPPI T 236 cm-85
Viscosidade da polpa	TAPPI T230 om-94

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização físico-química da madeira

Neste trabalho foram utilizados cavacos de madeira de duas densidades distintas, de baixa e alta densidade, para obtenção de polpas com fibras de características morfológicas distintas. Uma avaliação adequada da densidade básica fornece indicações bastante precisas acerca da impregnação dos cavacos e do rendimento do processo, e a densidade está, geralmente, associada às características de qualidade e de resistências físico-mecânicas da polpa. Portanto, a densidade da madeira influencia a escolha do processo e as condições operacionais quando se deseja obter produtos de qualidade diferenciada, o que é o objetivo maior deste estudo. Os resultados médios da caracterização físico-química da madeira de *Eucalyptus grandis* e de *Eucalyptus urograndis* estão na Tabela 7.

Os valores de densidade básica foram de 425 e 524 kg/m³ para as madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*, respectivamente (Tabela 7). Esses valores de densidades são significativamente diferentes e afixam que as fibras dessas duas madeiras terão morfologias muito distintas entre si, como será discutido no Capítulo 3 desta tese. Em relação às composições químicas, elas foram típicas de madeiras de eucalipto utilizadas para produção de celulose no Brasil, devendo ser ressaltado que o *E. urograndis* apresentou teor de xilanas, de lignina Klason e de extrativos significativamente

Tabela 7 – Características físico-químicas dos cavacos de *E. grandis* e *E. urograndis*

Características da Madeira	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
Densidade básica (kg/m ³)	425,0	524,0
Glicanas (%)	48,6	45,9
Xilanas (%)	11,5	12,8
Galactanas (%)	0,9	1,0
Arabinanas (%)	0,2	0,2
Mananas (%)	0,9	1,1
Extrativos em etanol/tolueno (%)	0,7	1,7
Lignina insolúvel em ácido = Klason (%)	25,1	26,2
Lignina solúvel em ácido (%)	3,8	3,2
Lignina total (%)	29,0	29,5
Grupos acetilas (%)	2,7	2,1
Ácidos urônicos totais (%)	4,7	5,0

maior que o *E. grandis* e teor de glicanas menor. Resultados similares de composição química foram observados em outro trabalho com madeiras de eucaliptos das espécies sob investigação (GOMIDE *et al.*, 2005).

3.2. Polpação da madeira

3.2.1. Cozimento kraft convencional

O cozimento kraft convencional (protocolo de cozimento 1) foi usado para produzir polpa com conteúdo xilanas (14-16%) típico de polpas comerciais brasileiras de eucalipto. A Tabela 8 apresenta os parâmetros e resultados dos cozimentos kraft convencionais para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*. Não foi necessário ajustar a carga de álcali ativo aplicada no cozimento para produção de polpas com número kappa 17-18, pois as condições foram obtidas de estudo prévio da literatura (LONGUE, 2007).

Como apresentado na Tabela 8, as amostras obtidas dos cozimentos kraft convencionais tiveram seus valores de número kappa, viscosidade, rendimento depurado e total dentro do esperado. A madeira de *E. grandis* consumiu menor carga de álcali e, conseqüentemente, obteve maior rendimento, o que era esperado, tendo em vista o menor teor de lignina Klason

Tabela 8 – Resultados do cozimento kraft convencional (protocolo de cozimento 1) para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*

Parâmetros	Tipo de Madeira	
	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
Álcali ativo (% como NaOH)	20,00	20,00
Alcali efetivo residual (g/L como NaOH)	5,60	2,47
pH do licor negro	13,10	12,20
Número kappa	17,60	17,00
Rendimento depurado (%)	53,10	50,90
Rejeitos (%)	0,83	0,25
Rendimento total (%)	53,90	51,10
Viscosidade (mPa.s)	63,20	69,50
Xilanas (%)	15,20	17,70

e de extrativos dessa madeira em relação à do *E. urograndis*. A madeira de *E. urograndis* consumiu maior proporção do álcali aplicado que a de *E. grandis*, em razão da sua composição química e, principalmente, devido ao maior tempo de cozimento (90 minutos *versus* 40 minutos) utilizado, o que refletiu em menor teor de rejeitos (0,25 *versus* 0,83 %) e menor pH final do licor negro (12,2 *versus* 13,1).

3.2.2. Cozimento kraft com o tratamento da pré-hidrólise

Segundo Tschirner *et al.* (2006), a pré-hidrólise dos cavacos acontece devido à madeira possuir grupos acetila que são constituintes facilmente extraíveis em meio aquoso. Esses grupos tendem a diminuir o pH para níveis ácidos. Assim, pode ser conseguida uma remoção parcial de hemiceluloses apenas adicionando água e controlando o tempo e a temperatura dos tratamentos, sem a necessidade de ácidos ou bases mais fortes.

A Tabela 9 apresenta os parâmetros e resultados do tratamento dos cavacos com a pré-hidrólise e do cozimento kraft dos cavacos hidrolisados para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*. Para o protocolo de cozimento 2 não foram necessários cozimentos experimentais para o ajuste do álcali ativo, pois todas as condições utilizadas tanto no tratamento da pré-hidrólise quanto no cozimento kraft foram obtidas em estudo realizado por Longue (2007).

Tabela 9 – Resultados do cozimento kraft com o tratamento da pré-hidrólise (protocolo de cozimento 2) para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*

Parâmetros	Tipo de Madeira	
	<i>E. grandis</i>	<i>E.urograndis</i>
Rendimento da pré-hidrólise (%)	94,9	94,7
pH do filtrado da pré-hidrólise	2,9	3,2
Álcali ativo (% como NaOH)	17,6	17,6
Alcali efetivo residual (g/L como NaOH)	0,23	0,21
pH do licor negro	11,5	11,4
Número kappa	17,2	17,2
Rendimento depurado do cozimento (%)	46,4	42,5
Rejeitos (%)	0,35	0,24
Rendimento total do cozimento (%)	46,8	42,7
Rendimento total = cozimento + pré-hidrólise (%)*	44,4	40,4
Viscosidade (mPa.s)	117	108
Xilanas (%)	6,0	6,4

* Rendimento da pré-hidrólise x Rendimento total do cozimento.

De acordo com a Tabela 9, o pH do licor ácido proveniente da pré-hidrólise foi de 2,9 e 3,2 para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente, refletindo os teores de grupos acetilas de 2,7 e 2,1% para as duas madeiras (Tabela 7). Durante a pré-hidrólise o pH da água é reduzido em razão da hidrólise ácida dos grupos acetilas, que estão ligados à estrutura química das xilanas.

O cozimento kraft com o tratamento da pré-hidrólise (protocolo de cozimento 2) foi satisfatório para atingir baixa quantidade de xilana na polpa, com valores de 6,0 e 6,4% para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente, ao número kappa de 17,2. Foi necessário tempo de cozimento maior à temperatura de 170°C para a madeira de *E. urograndis*, em relação à de *E. grandis* (Tabela 3). Este fato pode ser explicado, provavelmente, pela maior dificuldade de penetração do licor de cozimento nos cavacos de *E. urograndis*. As viscosidades das polpas foram mais altas (117 e 108 mPa.s para madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente) em relação às polpas do protocolo de cozimento 1, o que é explicado pela remoção das hemiceluloses, que são polímeros de menor peso molecular. O tratamento da

pré-hidrólise das madeiras teve efeito na demanda de álcali do cozimento kraft subsequente, para obtenção de número kappa 17-18. A demanda de álcali foi de 17,6% (como NaOH) para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, menor que a utilizada para o cozimento kraft convencional (protocolo de cozimento 1), o que já era esperado, visto que parte das xilanas da madeira foi removida antes do cozimento kraft, as quais são responsáveis por consumir parte do álcali durante o processo.

O cozimento com o tratamento da pré-hidrólise resultou em 3,9% a mais de rendimento depurado para madeira de *E. grandis* (46,4%), em relação à madeira de *E. urograndis* (42,5%), um resultado parcialmente explicado pelo menor conteúdo de extrativos e lignina Klason contidos na madeira de *E. grandis* (Tabela 7). Além disso, a madeira de *E. grandis* é mais porosa que a madeira de *E. urograndis*, o que facilita a sua impregnação com o licor branco, favorecendo a uniformidade da deslignificação. Entretanto, o rendimento total do cozimento kraft com o tratamento da pré-hidrólise foi muito baixo para ambas as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, se comparado, por exemplo, com o do cozimento kraft convencional (Tabela 8), que resulta em rendimentos acima de 50% para madeiras de eucalipto (COLODETTE *et al.*, 2007).

Tem sido relatado que alto rendimento e índice de tração na polpa são obtidos sem um correspondente aumento do conteúdo de xilanas na polpa, mas que o rendimento em celulose tem grande correlação com o rendimento da polpa, que é afetado pela carga de álcali utilizada no cozimento (SHIN; STROMBERG, 2007).

Assim, esse baixo rendimento encontrado nas amostras de polpas dos cozimentos com o tratamento da pré-hidrólise não pode ser atribuído somente à remoção das xilanas. A razão para isto é de difícil entendimento, mas acredita-se que severas reações de descascamento ocorrem nas cadeias de celulose durante o cozimento kraft de cavacos pré-hidrolizados. As hemiceluloses protegem de alguma maneira a celulose nas fibras, e quando estas são removidas a celulose torna-se mais vulnerável ao ataque do álcali, causando sua maior degradação e baixando, conseqüentemente, o rendimento do processo. Longue (2007) afirma que as hemiceluloses estão ligadas à celulose através das ligações de hidrogênio e que seus acoplamentos físicos tornam quase impossível separá-las, sem danos à celulose.

Pelos resultados dos cozimentos com o tratamento da pré-hidrólise pode inferir-se que o protocolo de cozimento 2 é pouco interessante para a produção de papéis. Embora os baixos conteúdos de xilanas sejam até desejáveis para alguns tipos de papéis, o baixo rendimento total do cozimento prejudica o processo economicamente. No tratamento da pré-hidrólise os rendimentos foram 94,9 e 94,7%, respectivamente, para madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, os quais multiplicados pelo rendimento apenas do cozimento kraft, 46,8 e 42,7%, resultam em rendimentos totais de 44,4 e 40,4% para madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. Esses rendimentos muito baixos penalizam demasiadamente a economia do processo de fabricação de polpa para papel. Esses níveis de rendimentos seriam plenamente aceitáveis para polpas solúveis.

3.2.3. Cozimento kraft modificado de alta alcalinidade

Outro cozimento conduzido para produzir polpas com baixo conteúdo de xilanas foi o processo de cozimento kraft de alta alcalinidade. Neste cozimento, denominado de protocolo de cozimento 3, os cavacos foram sujeitos a cargas de álcali mais elevadas que a usual e a baixos fatores H. Estas condições foram assim ajustadas, pois era necessário remover as xilanas, mantendo o número kappa das polpas entre 17-18. Assim, no processo de cozimento foi utilizada alta carga de álcali para uma remoção drástica das xilanas com temperatura mais suave e menor tempo. As cargas de álcali necessárias para se alcançar o número kappa desejado foram determinadas experimentalmente através de vários cozimentos tentativos (Tabela 1A, Apêndice A). Os resultados obtidos em número kappa 17-18 estão na Tabela 10.

No protocolo de cozimento 3, similarmente ao que aconteceu no cozimento kraft com o tratamento da pré-hidrólise (protocolo de cozimento 2), foram alcançados baixos rendimentos de cozimento em comparação ao cozimento kraft convencional (Tabela 8). Estes resultados confirmam o importante papel desempenhado pelas xilanas em cozimentos de madeiras folhosas (COLODETTE *et al.*, 2007).

A viscosidade está relacionada com a integridade ou grau de polimerização dos carboidratos (celulose e hemicelulose) resultantes do

Tabela 10 – Resultados do cozimento kraft de alta alcalinidade (protocolo de cozimento 3) para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*

Parâmetros	Tipo de Madeira	
	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
Álcali ativo (% como NaOH)	74,20	75,20
pH do licor negro	13,40	13,40
Número kappa	17,10	17,00
Rendimento depurado (%)	47,20	44,30
Rejeitos (%)	1,26	0,310
Rendimento total (%)	48,50	44,60
Viscosidade (mPa.s)	17,40	20,90
Xilanas (%)	7,00	8,10

cozimento (MOKFIENSKI, 2004). De acordo com a Tabela 10, como resultado da drasticidade do cozimento, a qualidade das polpas (viscosidades) foi bastante reduzida, principalmente para a madeira de *E. grandis*.

A quantidade de rejeitos encontrados nas polpas provenientes do cozimento de protocolo de cozimento 3 foi mais alta que a esperada. Esse resultado é explicado pelos baixos tempos de reação utilizados (20-30 minutos), que provavelmente não foram suficientes para boa penetração do licor branco nos cavacos.

Vale ressaltar que no protocolo de cozimento 3 os rendimentos totais foram cerca de 4% maiores que aqueles obtidos no cozimento kraft com o tratamento da pré-hidrólise (protocolo de cozimento 2). Também, sobre as condições do protocolo de cozimento 3 a madeira de *E. grandis* produziu rendimento cerca de 4% maior que a de *E. urograndis*, para as mesmas condições operacionais.

As condições de cozimento empregadas no protocolo de cozimento 3 foram satisfatórias para a produção de polpa com baixo conteúdo de xilanas, i.e., 7,0 e 8,1% para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. Porém, assim como no cozimento com o tratamento da pré-hidrólise, os rendimentos foram muito baixos, o que penalizaria drasticamente a economia de processos de fabricação de polpa para papéis.

Segundo Foelkel (2007), novas oportunidades estão surgindo para a remoção de hemiceluloses da madeira para produção simultânea de etanol e de celulose para papel. O conhecido conceito de biorrefinarias exatamente prega a utilização de parte das hemiceluloses da madeira para produção de álcool. A consequência é interessante: a possibilidade de diferenciar as polpas produzidas dessa forma, com mais reduzido teor de hemiceluloses, e sem afetar a economicidade do processo de forma negativa. Inclusive as características ambientais dos filtrados do branqueamento são melhoradas pelo menor teor de DQO (demanda química de oxigênio) que deverão conter.

Assim, poderíamos com essas novas tecnologias de cozimento (protocolos de cozimento 2 e 3) fabricar produtos múltiplos, maximizando o seu valor derivado, e então aplicar o conceito de biorrefinaria mediante o processamento das xilanas extraídas dos cozimentos para fabricação de alcoóis, biopolímeros, etc., que são produtos nobres de alto valor agregado.

Os resultados apresentados nas Tabelas 9 e 10 claramente indicam que a remoção das xilanas dos cavacos, tanto antes do cozimento kraft (protocolo de cozimento 2) ou durante o cozimento kraft (protocolo de cozimento 3), diminuiu o rendimento do processo. Particularmente no caso da remoção de xilanas antes do cozimento kraft, não é fácil explicar por que o rendimento é menor que o de um processo kraft convencional (protocolo de cozimento 1 – Tabela 8). Considerando que as xilanas são menos resistentes que a celulose durante o processo de cozimento kraft e que elas dão origem a muitos ácidos orgânicos durante a polpação kraft, esperava-se a diminuição da demanda de álcali pela sua remoção prévia. Os resultados do cozimento do protocolo de cozimento 2 sugerem que a perda de celulose é maior em cavacos parcialmente exauridos de xilanas. É aparente que as xilanas protegem as cadeias de celulose contra a degradação durante o cozimento kraft.

No cozimento kraft convencional (protocolo de cozimento 1 – Tabela 8), a polpa obtida da madeira de *E. urograndis* (17,7% de xilanas) teve 2,5% mais xilanas que a da madeira *E. grandis* (15,2% de xilanas), o que pode ser explicado pelo mais alto conteúdo de xilanas originalmente presentes na madeira de *E. urograndis* (1,3%), em relação à de *E. grandis*.

As polpas kraft comerciais de eucalipto no Brasil geralmente contêm entre 14-16% de xilanas, dependendo da tecnologia de polpação utilizada. Os processos de cozimento comerciais não utilizam condições como aquelas dos protocolos de cozimento 2 e 3 (Tabelas 9 e 10) para produção de polpas. Muitas tentativas vêm sendo feitas para aumentar o conteúdo de xilanas para produção de papéis *P&W*, através da otimização da tecnologia de cozimentos (DANIELSSON, 2007; SHIN; STROMBERG, 2007). Entretanto, o grau de sucesso para esses procedimentos tem sido limitado.

3.2.4. Cozimento kraft de alto rendimento

Visando aumentar significativamente o conteúdo de xilanas na polpa uma nova tecnologia foi adotada, na qual, pela obtenção de xilanas de uma fonte extra, estas foram adicionadas em polpas kraft de número kappa 20-24 obtidas de cozimentos realizados sob condições suaves. Na Tabela 11 estão os parâmetros e os resultados dos cozimentos kraft de alto rendimento pela adição de xilanas no estágio de oxigênio, para produção de polpas com elevados conteúdos de xilanas (~20%). As cargas de álcali ativo aplicadas aos cozimentos foram determinadas experimentalmente e estão apresentadas na Tabela 2A – Apêndice A.

Tabela 11 – Resultados do cozimento kraft de alto rendimento (protocolo de cozimento 4) para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*

Parâmetros	Tipo de Madeira	
	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
Álcali ativo (% como NaOH)	18,50	18,50
Alcali efetivo residual (g/L como NaOH)	3,70	0,61
pH do licor negro	12,80	11,80
Número kappa**	24,30	20,90
Número kappa*	17,00	17,00
Rendimento depurado (%)	56,70	53,80
Rejeitos (%)	0,30	0,00
Rendimento total do cozimento (%)	57,00	53,80
Rendimento total* (%)	62,20	58,20
Viscosidade (mPa.s)	79,20	100,00
Xilanas** (%)	15,00	16,90
Xilanas* (%)	20,20	21,30

** Antes da adição das xilanas no estágio da pré-O₂.

* Após a adição das xilanas no estágio da pré-O₂.

A adição de xilanas no estágio da pré-deslignificação com oxigênio (pré-O₂) foi eficaz (Tabela 11), pois aumentou o conteúdo de xilanas da polpa em 4,5-5%. Apesar do uso de condições suaves para a produção das polpas marrons antes do estágio da pré-O₂, não ocorreu aumento do conteúdo de xilanas nas polpas, comparado ao cozimento kraft convencional (protocolo de cozimento 1 – Tabela 8).

Porém, foi possível produzir polpas com elevado conteúdo de xilanas (mais que 20%) através da adição do licor contendo xilanas às polpas de número kappa 21-24, no estágio da pré-O₂. Pelo ajuste apropriado das condições na pré-O₂ conseguiu-se um decréscimo no número kappa de 24,3 e 20,9 para polpas de madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente, para número kappa 17.

De acordo com Danielsson (2007), durante o cozimento kraft uma série de reações químicas e físicas ocorrem nas xilanas, como dissolução, degradação e reposição nas fibras, conversão de grupos laterais e clivagem de cadeias. Porém, os resultados desse estudo indicam que apenas uma fração dessas xilanas permanece nas fibras após o cozimento, mesmo se trabalhando em condições suaves de reação.

As xilanas que foram adicionadas no estágio da pré-O₂ depositaram-se sobre as fibras, aumentando os valores iniciais de xilanas de 15,0 e 16,9% para 20,2 e 21,3% para polpas de madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente (Tabela 11). Como consequência, os rendimentos de 57,0 e 53,8%, originalmente obtidos dos cozimentos kraft suaves, aumentaram para 62,2 e 58,2% para as polpas de madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente, após a deposição de xilanas. As viscosidades das polpas foram altas (79,2 e 100 mPa.s para madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*) em relação às polpas dos protocolos de cozimento 1 e 3, o que pode ser explicado pelas suaves condições utilizadas no cozimento que preservaram os carboidratos (celulose e hemicelulose) nas polpas durante o processo.

A polpa de madeira de *E. urograndis* apresentou menor kappa, mas maior conteúdo de xilanas. A razão para isto é que a madeira de *E. urograndis* apresentava originalmente um conteúdo de xilanas maior que o da madeira de *E. grandis* (Tabela 7).

O principal objetivo deste estudo foi obter polpas com baixo e alto conteúdo de xilanas. As polpas com baixo teor de xilanas foram obtidas pelo cozimento kraft com o tratamento da pré-hidrólise (protocolo de cozimento 2) e pelo cozimento com elevada alcalinidade (protocolo de cozimento 3), porém com grandes penalidades nos rendimentos. Polpas com elevados teores de xilanas foram alcançadas pelo cozimento kraft com suaves condições, seguidas pela redeposição de xilanas no estágio da pré-deslignificação com oxigênio (protocolo de cozimento 4).

3.3. Caracterização química das amostras de polpas marrons

As polpas (protocolos de cozimento 1 e 4) foram caracterizadas quanto aos seus teores totais de carboidratos, à distribuição de peso molecular das xilanas e da celulose, e aos conteúdos de ácidos hexenurônicos (HexA) e de lignina Klason. Os complexos lignina-carboidratos somente foram avaliados nas polpas marrons dos protocolos de cozimento 1 e 2. A Tabela 12 apresenta os resultados da caracterização química das polpas marrons provenientes das madeiras de *E. grandis* (EG) e de *E. urograndis* (EU).

Tabela 12 – Resultados da caracterização química das polpas de madeira de *E. grandis* (EG) e *E. urograndis* (EU) para os protocolos de cozimento 1, 2, 3 e 4

Parâmetros	Protocolo 1		Protocolo 2		Protocolo 3		Protocolo 4	
	EG	EU	EG	EU	EG	EU	EG	EU
Xilanas** (%)	-	-	-	-	-	-	15,0	16,9
Xilanas (%)	15,2	17,7	6,0	6,4	7,0	8,1	20,2	21,3
Glicanas** (%)	-	-	-	-	-	-	81,3	80,0
Glicanas (%)	84,2	81,6	94,2	93,4	92,3	91,1	78,9	77,7
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	61,8	59,6	14,6	16,5	31,7	43,2	63,4	53,9
Lignina Klason (%)	2,0	2,1	2,1	2,3	2,1	2,1	2,0	1,9
Celulose Mw (kDa)	679	721	485	503	402	463	755	878
Polidispersividade da celulose	1,9	1,9	4,5	3,6	2,2	2,3	2,1	1,9
Xilanas Mw (kDa)	17,7	21,1	7,0	7,1	19,6	28,1	17,9	20,5
Polidispersividade das xilanas	1,3	1,3	1,3	1,4	1,2	1,1	1,3	1,3

** Antes da adição das xilanas no estágio da pré-O₂.

* Após a adição das xilanas no estágio da pré-O₂.

É conhecido que as reações entre os componentes químicos da madeira e os reagentes químicos do cozimento resultam não somente na deslignificação, mas também em perdas significativas dos carboidratos. Em temperatura elevada ocorre a hidrólise de ligações glicosídicas, gerando grupos terminais redutores, seguidos por reações de descascamento secundárias. A taxa dessas reações depende diretamente da temperatura, ou seja, temperaturas elevadas aumentam a degradação dos carboidratos (GUSTAVSSON *et al.*, 2006).

O processo kraft convencional foi usado para produção de polpa com conteúdo normal de xilanas (14-16%). A polpa proveniente da madeira de *E. urograndis* (17,7% de xilanas) apresentou 2,5% mais xilanas que a polpa derivada da madeira de *E. grandis* (15,2% de xilanas). Também, o peso molecular médio (Mw) das xilanas da polpa de madeira de *E. urograndis* (21,1 kDa) foi significativamente maior que o da madeira de *E. grandis* (17,7 kDa), enquanto as polidispersividades foram similares entre as duas polpas (1,3). Os valores de Mw da celulose para o processo kraft convencional foram muito maiores que aqueles obtidos sob as condições dos protocolos de cozimento 2 e 3, enquanto as polidispersividades foram menores. Este fato já era esperado, uma vez que as condições do cozimento utilizadas no processo convencional foram mais suaves.

O protocolo de cozimento 2 (Tabela 12) resultou em polpas com 6,0 e 6,4% de xilanas e 94,2 e 93,4% de glicanas para madeiras de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente. Esse resultado comprova que as condições utilizadas no tratamento da pré-hidrólise kraft foram eficazes na remoção das xilanas da madeira e, conseqüentemente, em produzir polpa com baixo conteúdo dessa hemicelulose. Ainda para as amostras do protocolo de cozimento 2, o comprimento das cadeias de celulose foi mantido alto, como pode ser visto pelos pesos moleculares médios (Mw) próximos de 500 kDa. É aparente que as perdas de rendimento foram devido às reações de descascamento primárias e que as reações secundárias tiveram menor importância.

As polidispersividades da celulose provenientes do protocolo de cozimento 2, 4,5 e 3,6 para as madeiras de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente, foram elevadas, indicando quebras muito heterogêneas das

cadeias de celulose. As xilanas remanescentes nas polpas, 6,0 e 6,4% para madeiras de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente, apresentaram baixos pesos moleculares médios (7,0-7,1 kDa) e médias polidispersividades (1,3-1,4), o que sugere severa hidrólise desses polímeros durante a etapa da pré-hidrólise do processo de cozimento.

Para polpas de eucalipto de kappa 17-18 do protocolo de cozimento 2, o conteúdo de lignina Klason (2,1-2,3%) foi normal e os de HexA (14,6-16,5 mmol/kg) foram baixos. O baixo teor de HexA é explicado pela remoção dos ácidos 4-O-MeGUA durante a etapa de pré-hidrólise. Esses ácidos são os que dariam origem aos HexAs durante a polpação kraft subsequente.

Com relação ao protocolo de cozimento 3, os pesos moleculares médios da celulose (402-463 kDa) e as polidispersividades (2,2-2,3) foram mais baixos do que aqueles obtidos para o protocolo de cozimento 2. Por outro lado, os pesos moleculares médios das xilanas (19,6-28,1kDa) foram maiores, mas as polidispersividades menores (1,1-1,2), que as do protocolo de cozimento 2. As polpas derivadas das madeiras de *E. grandis* e de *E. urograndis* mostraram diferenças significativas entre si, com a madeira de *E. urograndis* apresentando pesos moleculares médios significativamente mais elevados para a celulose e as xilanas, apesar das condições de cozimento similares utilizadas nos dois casos. A única diferença foi a dosagem de álcali ativo maior empregada para a madeira de *E. urograndis*, o que não explicaria a tendência de maior peso molecular para essa madeira. Neste caso, existe um óbvio efeito da madeira *per se*, algo que merece estudos mais aprofundados. A relação entre lignina/HexA foi baixa para as polpas obtidas sob as condições do protocolo de cozimento 3, quando comparado ao protocolo de cozimento 2, pois uma quantidade maior de xilanas (7,0-8,1%) foi retida, principalmente, pela falta do tratamento ácido da pré-hidrólise, que quebra as ligações das cadeias de xilanas, liberando os ácidos 4-OMeGUA. A madeira de *E. urograndis* resultou em polpa com maior conteúdo de HexA que as de madeira de *E. grandis*, em razão de seu maior conteúdo de xilanas. A alta alcalinidade utilizada no protocolo de cozimento 3 fez diminuir o conteúdo de xilanas, mas não teve efeito drástico em seus Mw e em suas polidispersividades, quando comparado ao processo convencional (protocolo de cozimento 1).

O protocolo de cozimento 4 causou menor degradação das cadeias de celulose, que apresentaram Mw de 755 e 878 kDa para madeiras de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente, enquanto as polidispersividades foram semelhantes àsquelas observadas para o cozimento convencional (1,9-2,1). A maior integridade das cadeias de celulose é explicada pelas condições mais suaves de cozimento utilizadas. Deve-se lembrar que no protocolo de cozimento 4 as madeiras foram cozidas até kappa 21-24, em condições suaves, e posteriormente foram deslignificadas com oxigênio até kappa 17-18 na presença de um licor rico em xilanas. A relação de lignina/HexA, Mw e as polidispersividades das xilanas nas polpas do protocolo de cozimento 4 foram similares àsquelas obtidas sob as condições do processo kraft convencional (protocolo de cozimento 1). A polpa de madeira de *E. urograndis* resultou em xilanas de maior Mw que a de madeira de *E. grandis*, tendência esta observada para todos os quatro protocolos de cozimentos.

3.3.1. Complexos lignina-carboidratos

Os complexos lignina-carboidratos foram determinados nas polpas provenientes dos protocolos de cozimento 1 e 2, para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*. Os resultados da análise de carboidratos e de lignina das frações A (CLC) e B (CLX) estão na Tabela 13.

Tabela 13 – Quantidade relativa de carboidratos e da lignina das frações A e B obtidas após a dissolução de diferentes amostras de polpas em solução de DMSO+TBAH e precipitação com água

Madeira	Protocolo de Cozimento	Fração do Complexo Lignina-Carboidrato	Rendimento de Extração (%)	Carboidratos		Lignina ($\mu\text{mol/g sample}$)	
				Xilanas (%)	Glicanas (%)	Mw (kDa)	Polidispersividade
<i>E. grandis</i>	1	A	85	1,3	98,7	187	12,4
		B	15	73,5	26,5	94	8,3
	2	A	85	3,0	97,0	213	9,0
		B	15	64,5	35,5	192	11,1
<i>E. urograndis</i>	1	A	85	2,5	97,5	222	18,7
		B	15	90,0	10,0	99	10,2
	2	A	85	2,7	97,3	360	13,3
		B	15	58,5	41,5	194	9,0

Neste estudo foi possível dissolver, fracionar e caracterizar os complexos lignina-carboidratos de polpas kraft de eucalipto. A primeira fração (A) foi obtida após a dissolução da polpa com solvente (DMSO+TBAH) e a segunda (B) foi obtida após a diálise da solução resultante da precipitação da fração A. Pelo fato de a celulose ter maior peso molecular que a xilana, a fração A tem grande quantidade de celulose, sendo, assim, denominada de complexo lignina-celulose (CLC). Por outro lado a fração B, de baixo peso molecular e rica em xilana, é denominada de complexo lignina-xilana (CLX).

De acordo com a Tabela 13, o fracionamento dos complexos lignina-carboidratos foi eficaz, tendo a fração A (CLC) representado 85% do peso dos complexos para todas as amostras de polpa, e consistiu predominantemente em glicanas (97 a 98,7%). Já a fração B (CLX) representou 15% e consistiu predominantemente em xilanas (58,5-90,0%). As frações B (CLX) obtidas das polpas do cozimento com o tratamento da pré-hidrólise de *Eucalyptus grandis* e de *Eucalyptus urograndis* (protocolo de cozimento 2) apresentaram menor conteúdo de hemicelulose que os das amostras dos cozimentos kraft convencional (protocolo de cozimento 1), pelo fato de substancial quantidade de xilanas ter sido removida durante o tratamento da pré-hidrólise. Em estudo realizado por Li *et al.* (2009), a mesma tendência foi encontrada para polpas kraft de eucalipto, no qual as maiores porcentagens de glicanas foram encontradas nas primeiras frações obtidas da dissolução das polpas com solvente DMSO+TBAH, sendo as segundas frações constituídas predominantemente de xilanas.

A combinação da tioacidólise e SEC utilizada para caracterização da lignina dos complexos lignina-carboidratos revelou maior peso molecular dos fragmentos de lignina para frações A (CLC) e B (CLX) das amostras do cozimento com a pré-hidrólise, em relação ao cozimento convencional, provavelmente devido à formação de estruturas condensadas durante o tratamento da pré-hidrólise. Para todas as amostras (protocolos de cozimento 1 e 2), as frações A ou CLC apresentaram lignina mais condensada que as frações B ou CLX, o que pode ser constatado pelos seus maiores pesos moleculares médios observados após a tioacidólise. As diferenças são menores nas polpas da pré-hidrólise kraft (protocolo de cozimento 2), que podem ser atribuídas pelas reações de condensação que ocorrem durante o tratamento da pré-hidrólise na

formação dos complexos lignina-xilanas (CLX). Foi observada tendência de ligninas mais condensadas para os complexos lignina-carboidratos derivados da madeira de *E. urograndis*. Nas Figuras 1A, 2A, 3A e 4A, do Apêndice A, estão nos cromatogramas obtidos das análises de SEC para a lignina das frações A e B das polpas dos protocolos de cozimento 1 e 2 das madeiras *E. grandis* e de *E. urograndis*.

4. RESUMO

A composição química da polpa celulósica afeta significativamente sua subsequente aplicação na produção de produtos diferenciados. Nesse particular, o conteúdo de xilanas é de grande interesse pelo seu efeito no rendimento, na refinabilidade e nas propriedades do papel. O objetivo deste estudo foi produzir polpas de eucalipto com diferentes conteúdos de xilanas. Os cavacos de *Eucalyptus grandis* e de *Eucalyptus urograndis* foram tratados sob diferentes protocolos de cozimento: 1) kraft convencional; 2) pré-hidrólise kraft; 3) kraft de alta alcalinidade; e 4) kraft de alto rendimento. Os cozimentos foram realizados a número kappa 17-18 e as polpas obtidas foram avaliadas quanto às suas características físico-químicas. Polpas com de 6-21% de xilanas, com rendimentos totais na faixa de 40-62%, foram obtidas. Polpas de maiores rendimentos e ácidos hexenurônicos foram obtidas de cavacos de *Eucalyptus grandis* sob o protocolo de cozimento 4, sendo o inverso observado para o protocolo de cozimento 2. Não foi observada correlação entre rendimento do cozimento e viscosidade da polpa, sendo as mais altas viscosidades alcançadas sob o protocolo de cozimento 2. Os mais altos pesos moleculares médios (Mw) da celulose (755-878 kDa) foram alcançados mediante o protocolo de cozimento 4, enquanto as mais baixas polidispersividades (1,9-2,1) foram obtidas para os protocolos de cozimento 1 e 4. A alta alcalinidade utilizada no protocolo de cozimento 3 fez diminuir o conteúdo de xilanas nas polpas obtidas, mas não teve efeito pronunciado nos seus Mw e

polidispersividades, quando comparado aos protocolos de cozimento 1 e 4. As polpas obtidas de cavacos de *Eucalyptus urograndis* apresentaram pesos moleculares médios para a celulose e as xilanas significativamente mais elevados que as do *Eucalyptus grandis*. Os complexos de lignina-xilana obtidos das polpas dos cozimentos com o tratamento da pré-hidrólise de *Eucalyptus grandis* e de *Eucalyptus urograndis* (protocolo de cozimento 2) apresentaram menor conteúdo de hemicelulose que as amostras dos cozimentos kraft convencional (protocolo de cozimento 1).

5. CONCLUSÕES

- Foi possível modificar a quantidade de xilanas em polpas de eucalipto através de mudanças nas condições de cozimento (carga de álcali, temperatura, tempo e redeposição de xilanas).

- As polpas com baixo (6-8%), normal (15-17%) e alto (20-21%) conteúdo de xilanas foram produzidas por diferentes protocolos de cozimento kraft.

- As polpas com rendimentos totais na faixa de 40-62% foram obtidas, devendo ser ressaltado que as polpas de *Eucalyptus grandis* resultaram nos maiores valores de rendimento e de ácidos hexenurônicos.

- O cozimento com o tratamento da pré-hidrólise kraft (protocolo de cozimento 1) resultou em polpas com altas viscosidades.

- Os mais altos pesos moleculares médios da celulose foram alcançados para as polpas com mais alto conteúdo de xilanas (protocolo de cozimento 4), enquanto as mais baixas polidispersividades foram obtidas para os protocolos de cozimento 3 e 4.

- As polpas obtidas de cavacos de *Eucalyptus urograndis* apresentaram pesos moleculares médios para a celulose e as xilanas significativamente mais elevados que as de *Eucalyptus grandis*, apesar das condições de cozimentos mais drásticas.

- Os teores de lignina Klason das polpas de *Eucalyptus grandis* e de *Eucalyptus urograndis* produzidas nos quatro protocolos de cozimento variaram na faixa de 1,9-2,3%.

- A total dissolução de polpas de *Eucalyptus grandis* e de *Eucalyptus urograndis*, procedentes de cozimentos com o tratamento da pré-hidrólise e cozimento convencional, foi alcançada pela combinação do tratamento mecânico, seguido da mistura com solvente DMSO+TBAH.

- O complexo de lignina-celulose (fração A) em todas as amostras dos protocolos de cozimento 1 e 2 apresentou lignina mais condensada que o complexo lignina-xilana (fração B), devido aos maiores pesos moleculares médios observados após a tioacidólise.

- Os fragmentos de lignina para frações A e B das amostras do cozimento com a pré-hidrólise apresentaram maior peso molecular que os do cozimento convencional.

- O peso molecular dos fragmentos de lignina das frações A (CLC) e B (CLX) das amostras do cozimento com a pré-hidrólise foi maior que o do cozimento convencional, indicando maior condensação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AXELSSON S.; CROON, I.; ENSTRÖN, B. Dissolution of hemicelluloses during sulphate pulping. Part 1, **Svensk Papperstidning**. Arg. 65, n.18, p.693-697, 1962.

BRITT, K. W. **Handbook of pulp and paper technology**. 2 ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1970. 723 p.

CLARK, J. **Pulp technology and treatment for paper**. San Francisco, USA: Miller Freeman Publ., Inc., 1985. p. 156-173.

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

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

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.

GELLERSTEDT, G.; LI, J. An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. **Carbohydr. Res**, v. 294, p. 41-51, 1996.

GELLERSTEDT, G. **Gel permeation chromatography**. Methods in lignin chemistry. S. Y. Lin and C. W. Dence. Berlin, Germany, Springer, 1992. p. 487-497.

- GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica para produção de celulose da nova geração de clones de eucalipto do Brasil. **Revista Arvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.
- GUSTAVSSON, C.; LINDGREN, C.T.; LINDSTROM, M.E. Residual phase lignin in kraft cooking related to the conditions in the cook. **Nordic Pulp Paper. Res. J.**, v. 12, n. 4, p. 225-229, 2006.
- HANSSON, J.-Å.; HARTLER, N.. Sorption of hemicelluloses on Cellulose Fibres Part 1. Sorption of Xylans. **Svensk Papperstidn**, v. 72, p. 521–530, 1969.
- HARTLER, N.; LUND, A. Sorption of xylans on cotton. **Svensk Papperstidn.**, v. 65, p. 951-955, 1962.
- LI, J.; SAMPEDRO, M. R.; PEDRAZZI, C.; HENRIKSSON, G.; GELLERSTEDT, G. On LCC fractionation and characterization from hardwood fibres and pulps. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD, FIBRE AND PULPING CHEMISTRY, 15., Norway, 2009.
- LONGUE, D. J. **Potencialidades de maximização da utilização de hemiceluloses na polpação kraft de eucalipto**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.
- MOKFIENSKI, A. **Importância relative da densidade básica e da constituição química de madeira de *Eucalyptus spp.* no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa kraft**. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.
- OLM, L.; TISTAD, G. Kinetics of initial stage of pulping. **Svensk Papperstidning**, v. 82, n. 15, p. 458-464, oct., 1979.
- SCAN – Scandinavian Pulp. Paper and Board, **Testing committee**. Stockholm: SCAN cm40:94, 1989.
- SHIN, N. H.; STROMBERG, B. **Xylan's impact on eucalyptus pulp yield and strength – Myth or reality?** In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 3., Belo Horizonte, 2007.
- 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.
- SIMÃO, J. P. F.; EGAS, A. P. V.; BAPTISTA, C. M. S. G.; CARVALHO, M. G. Cinética das reações dos ácidos metilglucurônicos e hexenurônicos no cozimento kraft de *Eucalyptus globulus*. **O Papel/Ciadicyp**, Vol. 2, Maio de 2005.

SOLAR, R.; KACIK, F.; MELCER, I. Simple semi-micro method for the determination of o-acetyl groups in wood and related materials. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, n. 4, p. 139-141, 1987.

SUNDBERG, A. K.; SUNDBERG, C. LILLAND, A.; HOLMBOM, B. Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibers by acid methanolysis and gas chromatography. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, n. 11, p. 216-220, 1996.

TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**, Atlanta: TAPPI 1983, 1993, 1996 e 2000.

TSCHIRNER, U.; AL-DAJANI, W. W.; JENSEN, T. Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent pulping of Aspen Chips. In: CARLTON, W. DENCE MEMORIAL INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PAST ACHIEVEMENTS & FUTURE CHALLENGES IN PULPING AND BLEACHING, I, 2006, Vancouver. **Proceedings...** Vancouver: ESPRA, 2006.

THEANDER, O.; WESTERLUND, E. A. Studies on dietary fiber. Improved procedure for analysis of dietary fiber. **J. Agric. Food Chem.**, v. 34, n. 2, p. 330, 1986.

WALLIS, A. F. A.; WEARNE, R. H.; WRIGHT, P. J. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalyptus woods and pulps. **Appita Journal**, v. 4, p. 258-262, 1996.

YLLNER, S.; ENSTRÖM, B. Studies on the adsorption of xylan on cellulose fibres during the sulphate cook. Part 1, **Svensk Papperstidn**, v. 5, p. 229-232, 1956.

CAPÍTULO 2

INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE POLPAÇÃO E DO CONTEÚDO DE XILANAS DA POLPA NA SUA BRANQUEABILIDADE

1. INTRODUÇÃO

Madeiras de folhosas apresentam elevada variabilidade de composição química e estrutural, afetando significativamente o seu comportamento durante a transformação industrial em polpa celulósica (SJÖSTRÖM, 1992). A prática industrial mostra, por exemplo, que diferentes folhosas requerem diferentes condições de cozimento e branqueamento para atingir o mesmo grau de deslignificação e branqueabilidade, respectivamente (NETO *et al.*, 2005).

Muitas dessas variações podem estar relacionadas com a variabilidade de qualidade das madeiras, mas outras, certamente, estão relacionadas com as operações de cozimento, que afetam tanto a natureza química da lignina como a fração de carboidratos e o teor de ácidos hexenurônicos (HexA) na polpa. Essas características são provavelmente os fatores responsáveis pela branqueabilidade e estabilidade de alvura da polpa.

Por causa de sua dupla ligação, os ácidos hexenurônicos, presentes nas cadeias laterais das hemiceluloses de polpas celulósicas, reagem com os agentes eletrofílicos do branqueamento, como o dióxido de cloro, o cloro, o ozônio e os perácidos, resultando em maior consumo de reagentes. Segundo

Costa e Colodette (2002), espera-se que os HexA e outras estruturas derivadas dos carboidratos possam apresentar diferentes branqueabilidades, quando comparadas com a lignina residual, em virtude de vários reagentes químicos do branqueamento. Portanto, polpas de mesmo número kappa, contendo quantidades variáveis de HexA e de outras estruturas derivadas de carboidratos, apresentam consumo diferenciado de oxidantes no branqueamento.

As condições empregadas no branqueamento das polpas colaboram para modificar a composição de carboidratos, mais especificamente hemiceluloses. Dentre as hemiceluloses da madeira de eucalipto, as xilanas são as mais importantes. A remoção, a preservação ou a adsorção das xilanas durante o branqueamento pode representar significativa melhoria na qualidade da polpa desejada e forte impacto na economia do processo. Um estudo sobre a adsorção de xilanas nas fibras demonstrou que a redução do conteúdo de xilanas aumenta a taxa de deslignificação e melhora a branqueabilidade de polpas de folhosas (ZOU *et al.*, 2002). Por outro lado, a retenção das xilanas durante o processo de branqueamento pode aumentar o rendimento do processo e a qualidade da polpa final, dependendo das condições utilizadas. Apesar dos vários estudos encontrados na literatura sobre a influência do teor de xilanas no cozimento e nas propriedades das polpas, são poucos os que mencionam como o branqueamento afeta o teor de xilanas da polpa e como essas xilanas afetam a branqueabilidade.

Os objetivos deste estudo foram: 1) avaliar o impacto do processo de branqueamento no teor de xilanas de polpas kraft de *Eucalyptus grandis* e de *Eucalyptus urograndis* produzidas por diferentes protocolos de cozimento e do teor de xilanas da polpa nas suas branqueabilidades; e 2) investigar o potencial de adsorção de xilanas durante o branqueamento.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Polpas kraft não branqueadas de número kappa 17-18 de *Eucalyptus grandis* e de um híbrido de *Eucalyptus urophylla* versus *Eucalyptus grandis* (*Eucalyptus urograndis*) foram produzidas por quatro protocolos de cozimentos diferentes. As principais características das polpas não branqueadas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais características das polpas marrons produzidas pelos quatro protocolos de cozimento kraft das madeiras de *Eucalyptus grandis* e de *Eucalyptus urograndis*

Madeira	Protocolo	Número Kappa	Alvura (%)	Viscosidade (mPa.s)	Xilanas (%)	Ácidos Hexenurônicos, (mmol/kg)
<i>E. grandis</i>	1	17,6	41,0	63,2	15,2	61,8
	2	17,2	34,9	117	6,0	14,6
	3	17,1	41,1	17,4	7,0	31,7
	4	17,0	36,7	79,2	20,2	63,4
<i>E. urograndis</i>	1	17,0	36,2	69,5	17,7	59,6
	2	17,2	28,4	108	6,4	16,5
	3	17,0	38,6	20,9	8,1	43,2
	4	17,0	36,5	100	21,3	53,9

2.2. Métodos

Na Figura 1 está o resumo esquemático dos cozimentos empregados para a produção das polpas marrons e as seqüências de branqueamento escolhidas para cada tipo de protocolo.

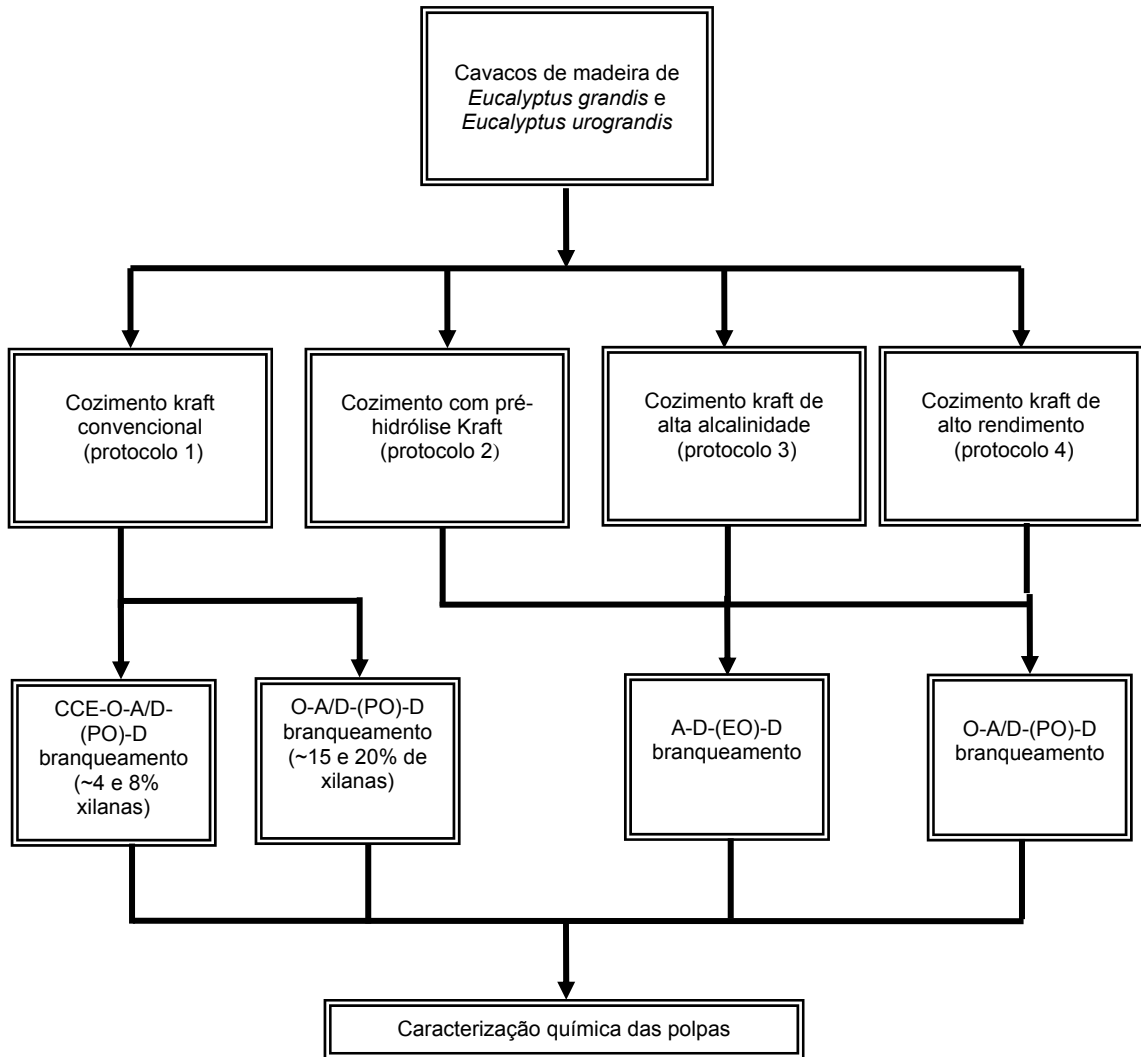


Figura 1 – Organograma dos cozimentos e branqueamentos utilizados para produção de polpas com diferentes conteúdos de xilanas.

2.2.1. Operações de cozimento para obtenção das polpas marrons

Os cavacos de madeiras de *Eucalyptus grandis* e de *Eucalyptus urograndis* foram sujeitos a quatro diferentes protocolos de cozimento, que resultaram em polpas com diferentes características químicas, principalmente

no que diz respeito ao conteúdo de xilanas. Os seguintes protocolos de cozimentos foram utilizados: 1) kraft convencional; 2) kraft com pré-hidrólise; 3) kraft de alta alcalinidade; e 4) kraft de alto rendimento. No segundo e terceiro protocolos, as condições de cozimento foram ajustadas para resultarem em polpas com baixo conteúdo de xilanas (~8%). No primeiro e quarto protocolos, as condições foram controladas para obter polpas com conteúdo de xilanas normal (14-16%) e elevado (~20%), respectivamente. No capítulo 1 desta tese é descrito detalhadamente os diferentes protocolos de cozimento. No caso do protocolo 4, é importante mencionar que os cavacos foram sujeitos ao cozimento kraft até número kappa 20-24, utilizando cargas de álcali e temperaturas mais suaves (Tabela 2). A adição das xilanas foi efetuada no estágio da pré-deslignificação com oxigênio (pré-O₂). As xilanas foram misturadas ao álcali requerido para o estágio da pré-O₂ e adicionadas à polpa de número kappa 20-24, deixando reagir por tempo desejado até alcançar o número kappa 17-18. A pré-O₂ foi realizada a 10% de consistência, 110°C de temperatura, 60 minutos, 600 kPa de pressão, 20 kg O₂/t polpa, 20 kg NaOH/t polpa e 3 kg MgSO₄/t polpa.

A Tabela 2 apresenta o sumário das condições empregadas nos diferentes protocolos para produção das polpas marrons de número kappa 17-18 para as madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*.

Tabela 2 – Condições utilizadas para produção das polpas marrons das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis* nos quatro protocolos de cozimento

Madeira	Protocolo	Sulfidez (%)	Licor/Madeira (m ³ /t)	Temperatura (°C)	Tempo até Temperatura (min.)	Tempo à Temperatura (min.)	Álcali Ativo Total (g/L)	Fator H
<i>E. grandis</i>	1	34	4/1	170	90	40	20	724
	2	34	4/1	170	90	40	17,6	724
	3	34	4/1	151	90	22	74,2	92
	4	34	4/1	151	90	160	18,5	508
<i>E. urograndis</i>	1	34	4/1	170	90	90	20	1.493
	2	34	4/1	170	90	90	17,6	1.493
	3	34	4/1	151	90	28	75,2	110
	4	34	4/1	151	90	360	18,5	1.111

2.2.2. Branqueamentos

As polpas marrons provenientes dos quatro protocolos de cozimento foram branqueadas até 90% ISO de alvura, pelas seguintes sequências de branqueamento: A-D-(EO)-D, O-A/D-(PO)-D e CCE-O-A/D-(PO)-D. A escolha da sequência de branqueamento A-D-(EO)-D foi baseada em estudos prévios da literatura (COLODETTE *et al.*, 2007; PEDRAZZI *et al.*, 2009).

As polpas obtidas do cozimento kraft convencional (protocolo 1) também foram branqueadas, modificando-se o conteúdo de xilanas para mais e para menos. Para isto, trabalhou-se com diferentes condições nos estágios de branqueamento, tendo em algumas sequências sido aplicadas e em outras removidas determinadas quantidades de xilanas. Na sequência O-A/D-(PO)-D, quantidade suficiente de xilanas foi adicionada nas polpas no estágio de pré-deslignificação com oxigênio (pré-O₂), com o objetivo de alcançar conteúdo final de aproximadamente 20% de xilanas nas polpas branqueadas. A metodologia para aplicar as xilanas na polpa durante a pré-O₂ foi a mesma utilizada para produção das polpas marrons pelo protocolo de cozimento 4 e está descrita detalhadamente no Capítulo 1 deste trabalho.

Na sequência CCE-O-A/D-(PO)-D, as condições de branqueamento foram ajustadas para que parte das xilanas das polpas marrons fosse removida, originando polpas branqueadas com baixo conteúdo de xilanas, que variou de 4 a 8%. As amostras de polpas marrons de *Eucalyptus grandis* e de *Eucalyptus urograndis* foram tratadas com o estágio CCE (*Cold Caustion Extraction* ou extração de soda a frio) no início da sequência de branqueamento, com as condições apresentadas na Tabela 3 e cargas de soda de 66,6 e 33,3 g/L para a produção de polpa branqueada com 4 e 8% de xilanas, respectivamente.

A Tabela 3 mostra as condições gerais (consistência, temperatura, tempo e pressão) empregadas nos vários estágios das sequências de branqueamento estudadas. As cargas de reagentes químicos utilizadas em cada estágio estão nas Tabelas 1B a 20B (Apêndice B).

Tabela 3 – Condições gerais utilizadas nos estágios das sequências de branqueamento A-D-(EO)-D, O-A/D-(PO)-D e CCE-O-A/D-(PO)-D

Condições	Estágios de Branqueamento							
	CCE	O	A	A/D	D ₁	(EO)	(PO)	D ₂
Consistência (%)	12	10	10	10/10	10	10	10	10
Tempo (min.)	30	60	120	120/15	60	60	60	120
Temperatura (°C)	25	100	95	95/95	80	110	85	80
Pressão (kPa)	-	600	-	-	-	600	300	-

2.3. Procedimentos dos estágios de branqueamentos

A seguir será descrito o procedimento realizado em cada estágio das várias sequências de branqueamento investigadas.

2.3.1. Extração alcalina a frio – CCE

O tratamento CCE foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de 300 g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas na Tabela 3 e nas Tabelas 13B a 16B (Apêndice B). A soda (NaOH) foi adicionada à polpa e deixada reagir em temperatura ambiente por tempo predeterminado. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH e a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada. As amostras de polpa foram então extraídas para análise de alvura, kappa e viscosidade. Esse estágio foi efetuado em duplicata.

2.3.2. Deslignificação com oxigênio em único estágio – O

Este estágio foi efetuado em um reator/misturador modelo Mark V (*Quantum Technologies Inc.*) com amostras de 300 g de polpa absolutamente secas, sob as condições apresentadas na Tabela 3 e nas Tabelas 3B, 4B, 7B, 8B e 11B a 20B (Apêndice B). 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 as cargas preestabelecidas de NaOH ao sistema, elevando-se a pressão de reação com O₂ até o valor

desejado. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH e a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada. As amostras de polpa foram então extraídas para análise de alvura, kappa e viscosidade. Esse estágio foi efetuado em duplicata.

2.3.3. Tratamento ácido – A

Este estágio foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 300 g de polpa absolutamente secas, sob as condições apresentadas na Tabela 3 e nas Tabelas 1B, 2B, 5B, 6B, 9B e 10B (Apêndice B). Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH e a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada. As amostras de polpa foram então extraídas para análise de alvura, kappa e viscosidade. Esse estágio foi efetuado em duplicata.

2.3.4. Estágio ácido a quente seguido de dioxidação – A/D

Este estágio foi realizado em um reator/misturador modelo Mark V (*Quantum Technologies Inc.*) com amostras de 290 g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas na Tabela 3 e nas Tabelas 3B, 4B, 7B, 8B e 11B-20B (Apêndice B). 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 as cargas preestabelecidas de H₂SO₄. Terminado o tempo total de reação, foram extraídas amostras do licor residual e de polpa, para análise de pH (licor) e análise de alvura, kappa e viscosidade (polpa). Em seguida, sem lavagem intermediária, foi acrescentada a dosagem preestabelecida de dióxido de cloro. Terminado o tempo de reação, foram extraídas amostras de licor residual para análise de pH e residual de dióxido de cloro. Após, a polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então lavada com 9 m³ de água destilada por tonelada. O estágio foi realizado em duplicata.

2.3.5. Deslignificação por dióxido de cloro – D1

A deslignificação por dióxido de cloro foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 290 g de polpa absolutamente secas, sob as condições apresentadas na Tabela 3 e nas Tabelas 1B, 2B, 5B, 6B, 9B e 10B (Apêndice B). O licor de branqueamento contendo ClO_2 , H_2O e NaOH foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de NaOH para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Após mistura manual, em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de micro-ondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH e a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m^3 de água destilada por tonelada. As amostras de polpa foram então extraídas para análise de alvura. Esse estágio foi efetuado em duplicata.

2.3.6. Extração por oxigênio sob alta pressão – EO

Este estágio foi efetuado em um reator/misturador modelo Mark V (*Quantum Technologies Inc.*) com amostras de 280 g de polpa absolutamente secas, sob as condições apresentadas na Tabela 3 e nas Tabelas 1B, 2B, 5B, 6B, 9B e 10B (Apêndice B). 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 as cargas preestabelecidas de NaOH ao sistema, elevando-se a pressão de reação com oxigênio (O_2) até o valor desejado (600 kPa). Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH e a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m^3 de água destilada por tonelada. As amostras de polpa foram então extraídas para análise de alvura, kappa e viscosidade. Esse estágio foi efetuado em duplicata.

2.3.7. Extração por oxigênio e peróxido de hidrogênio sob alta pressão – PO

Os procedimentos utilizados foram iguais aos descritos no item anterior (2.3.6.), porém foi acrescentado peróxido de hidrogênio (H_2O_2) junto com a soda (NaOH). As condições empregadas nesse estágio estão na Tabela 3 e nas Tabelas 3B, 4B, 7B, 8B e 11B a 20B (Apêndice B).

2.3.8. Branqueamento por dióxido de cloro – D2

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 250 gramas de polpa absolutamente secas, sob as condições apresentadas na Tabela 3 e nas Tabelas 1B a 20B (Apêndice B). O licor de branqueamento contendo ClO_2 , H_2O e NaOH foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de NaOH para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Após mistura manual, em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de micro-ondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH e a polpa foi lavada com o equivalente a $9\ m^3$ de água destilada por tonelada. As amostras de polpa foram então extraídas para análise de alvura, kappa e viscosidade. Esse estágio de branqueamento foi efetuado em duplicata.

2.4. Custo dos reagentes de branqueamento

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

- dióxido de cloro = US\$1,000.00;
- peróxido de hidrogênio = US\$850.00;
- oxigênio = US\$100.00;
- hidróxido de sódio = US\$500.00;

- ácido sulfúrico = US\$80.00; e
- sulfato de magnésio = US\$270.00.

2.5. Caracterização química das amostras de polpas branqueadas

As polpas branqueadas foram caracterizadas quimicamente pelas seguintes análises: composição de carboidratos totais, ácidos hexenurônicos (HexA) e lignina Klason.

2.5.1. Determinação de carboidratos totais

A composição de carboidratos foi determinada por cromatografia a gás (GC – *Gas Chromatography*) de acordo com Theander e Westerlund (1986). A hidrólise ácida das amostras foi realizada com 250 mg de polpa e 3 mL de H₂SO₄ (72%). Após 1 hora de reação sob vácuo, as amostras foram diluídas com 84 mL de água destilada e colocadas em autoclave por 60 minutos, a 125°C. A análise com o GC foi realizada no instrumento Hewlett Packard 6890, equipado com uma coluna BPX70 (12 m, 0,32 mm Ø, 0,25 µm de espessura do filme), com as seguintes condições: temperatura de 230°C para o injetor, 250°C para o detector e 215°C para o forno. O gás utilizado no instrumento foi o hélio (He), a um fluxo de 0,9 mL min⁻¹. Foram utilizados padrões analíticos de glicose, xilose, manose e arabinose para a construção das curvas de calibração e quantificação dos carboidratos.

2.5.2. Determinação dos ácidos hexenurônicos

O conteúdo de ácidos hexenurônicos foi determinado pelo o método descrito por Gellerstedt e Li (1996), que envolve a hidrólise seletiva dos ácidos hexenurônicos com acetato de mercúrio, seguida da oxidação do produto da hidrólise, o ácido 4-deoxy-4-hexenurônicos (HexA), com periodato, para gerar o ácido β-formil-pirúvico, e a condensação deste com o ácido tiobarbitúrico, para obter uma forma colorida adequada para a separação e detecção por HPLC (cromatografia líquida com alta pressão).

2.5.3. Lignina Klason

A lignina Klason foi determinada de acordo com as normas TAPPI T222 om-83 com modificações: a hidrólise dos carboidratos foi realizada com autoclave das amostras a 125°C e 1,4 bar de pressão. As amostras de polpas (250 mg) foram hidrolisadas com 3 mL de H₂SO₄ (72%), durante 1 hora sob vácuo, e então diluídas com 84 mL de água destilada e colocadas em autoclave por 60 minutos, a 125°C.

2.5.4. Outros procedimentos analíticos

Após os vários estágios de branqueamento das sequências A-D-(EO)-D, O-A/D-(PO)-D e CCE-O-A/D-(PO)-D, foram determinados o número kappa, a viscosidade e a alvura das polpas e os teores de carbono orgânico total (COT) dos filtrados. As análises das polpas, dos licores residuais e dos filtrados do branqueamento foram realizadas conforme procedimentos e normas descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Procedimentos analíticos para caracterização físico-química das polpas branqueadas

Parâmetros	Referências
Número kappa	TAPPI T 236 cm-85
Viscosidade	TAPPI T230 om-94
Alvura	TAPPI T525 om-92
Reversão de alvura	TAPPI UM 200
COT do efluente	Standard Methods - 5310
Formação manual de folhas	TAPPI T 218 sp-97
Titulações de soluções e residuais dos reagentes do branqueamento	Kraft, P., In: Pulp & Paper Manufacture, Vol. 1, McDonald, R. G. (editor), 2 nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725

Os valores encontrados para o rendimento da pré-deslignificação com oxigênio (equação 1) e do branqueamento (equação 2), baseados na medição do teor de carbono orgânico total (COT), foram determinados por meio de equações descritas a seguir:

Rendimento da pré-O₂ (%) = 0,0719*COT (kgC/t.a.s.) + 0,9844 equação 1

Rendimento do branqueamento (%) = 0,0812*COT (kgC/t.a.s.) + 1,913 equação 2

O rendimento total foi calculado com base nos rendimentos parciais do cozimento, da pré-O₂ e do branqueamento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Influência do processo de polpação no branqueamento das polpas

As polpas marrons dos protocolos de cozimento 1, 2, 3 e 4, produzidas das madeiras de *Eucalyptus grandis* e de *Eucalyptus urograndis*, foram branqueadas até 90% ISO com as sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D, com o objetivo de manter o conteúdo de xilanas vindo do cozimento.

3.1.1. Polpas do protocolo 1 (kraft convencional)

Os resultados do branqueamento O-A/D-(PO)-D das polpas provenientes do protocolo 1 estão na Tabela 5. Os valores de reversão de alvura, lignina Klason, viscosidades e teores de xilanas e de ácidos hexenurônicos (HexA) obtidos estão dentro do esperado para polpas kraft de eucaliptos branqueadas com sequências ECF (GOMIDE *et al.*, 2000; LONGUE, 2007). Os conteúdos de xilanas de 14,8 e 15,6% para as madeiras de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente, são típicos de polpas kraft de eucalipto. A polpa derivada do *E. grandis* consumiu 0,09% mais cloro ativo total que a de *E. urograndis* para alcançar a mesma alvura final, em razão do seu maior número kappa inicial (Tabela 1). Os custos operacionais do processo foram da ordem de US\$82,4 e 85,7/ta para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente, diferença esta explicada pelos rendimentos totais de 51,1 e 48,2% para essas madeiras.

Tabela 5 – Resultados do branqueamento O-A/D-(PO)-D para as polpa obtidas do cozimento kraft convencional (protocolo 1) das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*

Resultados	O-A/D-(PO)-D	
	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
ClO ₂ (% como Cl ₂)	2,77	2,68
H ₂ O ₂ (%)	0,30	0,30
O ₂ (%)	2,40	2,40
NaOH (%)	1,25*	1,25*
H ₂ SO ₄ (%)	1,50	1,50
MgSO ₄ (%)	0,30	0,30
ClO ₂ (% como tal)	1,05	1,02
Cloro ativo total (%) ^{1/}	3,40	3,31
Alvura (% ISO)	89,90	90,00
Alvura revertida (% ISO)	87,10	87,20
Reversão (% ISO)	2,80	2,80
Viscosidade (mPa.s)	16,50	16,00
Xilanas (%)	14,80	15,60
Glicanas (%)	84,60	81,20
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	9,20	11,00
Lignina Klason (%)	0,70	0,70
Custo de reagentes (US\$/t a.s.)	23,70	23,40
Rendimento do cozimento (%)	53,90	51,10
Rendimento da pré-O ₂ (%)	98,00	97,70
Rendimento do branqueamento (%)	96,70	96,50
Rendimento total (%)	51,10	48,20
Custo de madeira (US\$/t) ^{2/}	58,70	62,30
Custo madeira + branqueamento (US\$/t)	82,40	85,70

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

^{2/} Madeira a US\$30,00/tas.

* Não inclui NaOH aplicado no estágio O.

3.1.2. Polpas do protocolo 2 (pré-hidrólise kraft)

O sumário dos resultados dos branqueamentos pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D está apresentado na Tabela 6.

As polpas marrons obtidas do protocolo de cozimento 2 apresentaram altas viscosidades (Tabela 1), que foram drasticamente reduzidas durante o branqueamento, resultando em amostras branqueadas com viscosidades variando de 11,9-19,2 mPa.s (Tabela 6). A severa perda de viscosidade

Tabela 6 – Resultados do branqueamento A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D das polpas obtidas do cozimento pré-hidrólise kraft (protocolo 2) das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*

Resultados	A-D-(EO)-D		O-A/D-(PO)-D	
	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
ClO ₂ (% como Cl ₂)	4,84	5,12	2,33	2,48
H ₂ O ₂ (%)	-	-	0,3	0,3
O ₂ (%)	2,0	2,0	2,4	2,4
NaOH (%)	2,57	2,57	1,32*	1,32*
H ₂ SO ₄ (%)	0,4	0,4	1,0	1,0
MgSO ₄ (%)	-	-	0,3	0,3
ClO ₂ (% como tal)	1,84	1,95	0,89	0,94
Cloro ativo total (%) ¹	4,84	5,12	2,96	3,11
Alvura (% ISO)	90,0	90,2	90,2	90,1
Alvura revertida (% ISO)	88,4	88,7	88,7	88,7
Reversão (% ISO)	1,6	1,5	1,5	1,4
Viscosidade (mPa.s)	17,1	19,2	11,9	13,2
Xilanas (%)	5,5	5,8	5,0	5,3
Glicanas (%)	93,1	92,7	94,0	93,4
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	5,5	3,9	5,8	4,0
Lignina Klason (%)	0,8	0,9	0,7	1,0
Custo de reagentes (US\$/t a.s.)	33,6	34,6	22,0	22,6
Rendimento do cozimento (%)	44,4	40,4	44,4	40,4
Rendimento da pré-O ₂ (%)	100	100	97,7	97,8
Rendimento do branqueamento (%)	95,4	95,3	95,5	95,3
Rendimento total (%)	42,4	38,5	41,4	37,7
Custo de madeira (US\$/t) ²	70,8	77,9	72,4	79,7
Custo madeira + branqueamento (US\$/t)	104	112	94,4	102

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

^{2/} Madeira a US\$30,00/tas.

* Não inclui NaOH aplicado no estágio O.

ocorreu devido à remoção de grande parte das xilanas na etapa de pré-hidrólise, que deixa as cadeias de celulose das fibras desprotegidas e mais vulneráveis ao ataque dos reagentes químicos oxidantes utilizados no branqueamento. Essa mesma tendência foi também verificada em trabalho realizado por Longue (2007). As maiores viscosidades foram obtidas para as polpas branqueadas pela sequência A-D-(EO)-D, devido à ausência do estágio de deslignificação com oxigênio (COLODETTE *et al.*, 2007).

Os conteúdos de xilanas foram de 5,5 e 5,8% para a sequência A-D-(EO)-D e de 5,0 e 5,3% para a sequência O-A/D-(PO)-D, para madeiras de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente. Nota-se que a sequência contendo a etapa de oxigênio resultou em maior perda de xilanas, o que era esperado em função do forte caráter alcalino desta etapa. Os baixos teores de ácidos hexenurônicos encontrados para as amostras branqueadas pela sequência A-D-(EO)-D (5,5 e 3,9 mmol/kg) e pela sequência O-A/D-(PO)-D (5,8 e 4,0 mmol/kg) refletiram em valores muito baixos de reversão de alvura, da ordem de 1,4-1,6%. Longue (2007) afirma que, em geral, as polpas derivadas de cavacos auto-hidrolisados apresentam menor reversão de alvura em razão de seus baixos teores de ácidos hexenurônicos.

Nas sequências de branqueamento A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D foi necessário aplicar 0,28 e 0,15% mais cloro ativo total para as amostras de madeira de *E. urograndis*, comparada às de *E. grandis*, respectivamente. Este fato pode ser explicado em parte pela maior quantidade dos complexos lignina-carboidratos presentes na polpa de *Eucalyptus urograndis*, como foi demonstrado no Capítulo 1.

A sequência de branqueamento A-D-(EO)-D gastou mais cloro ativo que a O-A/D-(PO)-D. Isto já era esperado, pois quando se exclui a etapa de oxigênio da frente da sequência de branqueamento reduz-se um estágio na sequência e, conseqüentemente, aumenta-se a demanda de dióxido de cloro necessária ao branqueamento da polpa, o que também foi verificado em trabalhos anteriores (COLODETTE *et al.*, 2007; PEDRAZZI *et al.*, 2009). Esse aumento do consumo de reagentes na sequência A-D-(EO)-D resultou no aumento do custo operacional (custo da madeira + branqueamento) da ordem de US\$ 9,6 e 10,0/tas para polpas de madeira de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. Esse acréscimo de custo poderia ser compensado por melhorias nas propriedades do papel produzido, visto que as viscosidades das polpas obtidas por essa sequência foram maiores que as da sequência O-A/D-(PO)-D.

Os rendimentos do branqueamento variaram de 95,3 a 95,5% e os rendimentos totais, de 37,7 a 42,4%, sendo o menor valor encontrado para a polpa de madeira de *E. urograndis* (37,7%) branqueada pela sequência O-A/D-(PO)-D e o maior (42,4%) para a polpa de madeira de *E. grandis*, branqueada

pela sequência A-D-(EO)-D. Esses baixos rendimentos, em relação ao processo kraft convencional, resultaram em aumento considerável dos custos operacionais do processo.

3.1.3. Polpas do protocolo 3 (kraft de alta alcalinidade)

O sumário dos resultados dos branqueamentos dessas polpas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D está apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados do branqueamento A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D para as polpas obtidas do cozimento de alta alcalinidade (protocolo 3) das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*

Resultados	A-D-(EO)-D		O-A/D-(PO)-D	
	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
ClO ₂ (% como Cl ₂)	4,60	5,02	2,81	2,84
H ₂ O ₂ (%)	-	-	0,30	0,30
O ₂ (%)	2,00	2,00	2,40	2,40
NaOH (%)	2,57	2,57	1,32*	1,32*
H ₂ SO ₄ (%)	0,40	0,40	1,00	1,00
MgSO ₄ (%)	-	-	0,30	0,30
ClO ₂ (% como tal)	1,75	1,98	1,07	1,08
Cloro ativo total (%) ¹	4,60	5,02	3,44	3,47
Alvura (% ISO)	90,20	90,10	90,10	90,00
Alvura revertida (% ISO)	88,50	88,20	88,60	88,3
Reversão (% ISO)	1,70	1,90	1,50	1,70
Viscosidade (mPa.s)	6,40	7,40	5,40	6,10
Xilanas (%)	6,80	7,40	6,40	7,30
Glicanas (%)	92,60	91,80	93,00	92,20
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	3,90	4,20	4,20	4,10
Lignina Klason (%)	0,90	0,80	0,60	0,70
Custo de reagentes (US\$/t a.s.)	32,70	34,90	23,80	23,90
Rendimento do cozimento (%)	48,50	44,60	48,50	44,60
Rendimento da pré-O ₂ (%)	100,00	100,00	97,80	97,80
Rendimento do branqueamento (%)	94,70	94,50	95,10	94,90
Rendimento total (%)	45,90	42,20	45,10	41,40
Custo de madeira (US\$/t) ²	65,30	71,20	66,50	72,50
Custo madeira + branqueamento (US\$/t)	98,00	106,00	90,40	96,40

¹ Cloro ativo total = (ClO₂*2,63 + H₂O₂*2,09).

² Madeira a US\$30,00/tas.

* Não inclui NaOH aplicado no estágio O.

Observa-se na Tabela 7 que a remoção das xilanas durante o cozimento, utilizando condições de alta alcalinidade, afetou consideravelmente a qualidade das polpas produzidas, o que pode ser constatado pelas baixíssimas viscosidades das polpas marrons (Tabela 1) e branqueadas (Tabela 7). As viscosidades das polpas branqueadas pela sequência A-D-(EO)-D, apesar de baixas (6,4 e 7,4 mPa.s para madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente), foram maiores que as das polpas branqueadas pela sequência O-A/D-(PO)-D (5,4 e 6,1 mPa.s). Esta tendência foi também observada para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 2. Segundo Colodette (2001), a deslignificação com oxigênio tem capacidade limitada devido à sua baixa seletividade, pois além de atacar a lignina o oxigênio também ataca os carboidratos das polpas, diminuindo a qualidade destas, o que pode explicar os maiores valores de viscosidade nas amostras de polpas branqueadas pela sequência A-D-(EO)-D.

Nas polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3 os valores de xilanas obtidos na sequência A-D-(EO)-D foram de 6,8 e 7,4% e na sequência O-A/D-(PO)-D de 6,4 e 7,3% de xilanas, para madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente.

Assim, como no branqueamento das polpas obtidas do protocolo de cozimento 2, as polpas branqueadas do protocolo 3 resultaram em baixos valores de reversão de alvura, que variaram de 1,5 a 1,9%, o que já era esperado por se tratarem de polpas com baixo conteúdo de xilanas e, por isto, reduzido teor de ácidos hexenurônicos (VUORINEN *et al.*, 1996). Os valores de ácidos hexenurônicos para a sequência A-D-(EO)-D foram de 3,9 e 4,2 mmol/kg e de 4,2 e 4,1 mmol/kg na sequência O-A/D-(PO)-D, para madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente. Em geral, os valores de reversão de alvura encontrados para as polpas branqueadas dos protocolos de cozimento 2 e 3 são plenamente aceitáveis para polpas de eucalipto de mercado.

As polpas branqueadas pela sequência A-D-(EO)-D demandaram mais cloro ativo total que as polpas da sequência O-A/D-(PO)-D. Para as polpas atingirem a alvura de 90% ISO na sequência A-D-(EO)-D, foi necessário aplicar 1,16 e 1,55% mais cloro ativo para as amostras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente, em relação à sequência O-A/D-(PO)-D. As polpas de

E. grandis consumiram menos cloro ativo que as de *E. urograndis*, principalmente para a sequência de branqueamento A-D-(EO)-D, o que pode ser explicado pela natureza mais condensada da lignina do *E. urograndis* (Capítulo 1). Com relação aos custos operacionais (custo da madeira + custo do branqueamento), as polpas branqueadas pela sequência A-D-(EO)-D resultaram em aumento de custos da ordem de US\$7,60 e 9,60/tas para as polpas de madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente, em relação à sequência O-A/D-(PO)-D. De acordo com Colodette *et al.* (2007), o aumento de custo requerido pelo processo A-D-(EO)-D deve ser pesado contra o menor investimento de capital requerido, já que esse processo não requer a deslignificação com oxigênio, etapa esta que apresenta uma demanda de capital da ordem de US\$20 milhões para uma fábrica moderna.

Os rendimentos do branqueamento e os rendimentos totais obtidos com a polpa do protocolo de cozimento 3 foram baixos, comparados, por exemplo, ao branqueamento de polpas obtidas pelo cozimento kraft convencional (branqueamento referência – Tabela 5), o que pode ser explicado pela alta carga de álcali aplicada no cozimento. Assim, podemos concluir que além de remover eficientemente as xilanas o excesso de soda aplicada no cozimento também causou a degradação das cadeias de celulose, produzindo polpas branqueadas de baixa qualidade, o que pode ser comprovado pelas baixas viscosidades, além de afetar a economia do processo em razão dos baixos rendimentos obtidos.

3.1.4. Polpas do protocolo 4 (kraft de alto rendimento)

A Tabela 8 apresenta o sumário dos resultados dos branqueamentos das polpas kraft de alto rendimento pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D.

De acordo com a Tabela 8, as viscosidades obtidas das polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4 foram substancialmente superiores às das polpas dos protocolos de cozimento 2 e 3 branqueadas pelas mesmas sequências. Isto já era esperado, já que as cadeias de celulose nas polpas do protocolo de cozimento 4 estavam protegidas do ataque dos reagentes químicos pelas xilanas adsorvidas sobre as fibras. As viscosidades das polpas branqueadas pelo processo A-D-(EO)-D novamente mostraram-se mais altas

Tabela 8 – Resultados do branqueamento A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D para as polpas obtidas do cozimento kraft de alto rendimento (protocolo de cozimento 4) das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*

Resultados	A-D-(EO)-D		O-A/D-(PO)-D	
	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
ClO ₂ (% como Cl ₂)	4,60	4,94	3,16	3,50
H ₂ O ₂ (%)	-	-	0,30	0,30
O ₂ (%)	2,00	2,00	2,40	2,40
NaOH (%)	2,65	2,60	1,30*	1,30*
H ₂ SO ₄ (%)	1,60	1,60	1,40	1,40
MgSO ₄ (%)	-	-	0,30	0,30
ClO ₂ (% como tal)	1,75	1,88	1,20	1,33
Cloro ativo total (%) ¹	4,60	4,94	3,79	4,13
Alvura (% ISO)	90,10	89,90	90,00	90,10
Alvura revertida (%)	87,20	86,90	87,10	86,90
Reversão (% ISO)	2,90	3,00	2,90	3,20
Viscosidade (mPa.s)	23,60	27,10	18,30	24,10
Xilanas (%)	18,50	19,60	18,60	20,30
Glicanas (%)	80,50	79,40	80,50	79,00
Ácidos hexenurônicos (mmol/kg)	12,00	12,30	11,90	12,80
Lignina Klason (%)	0,80	0,90	0,90	0,90
Custo de reagentes (US\$/t a.s.)	34,00	35,10	25,40	26,70
Rendimento do cozimento (%)	62,20	58,20	62,20	58,20
Rendimento da pré-O ₂ (%)	100,00	100,00	98,00	98,00
Rendimento do branqueamento (%)	97,00	96,80	97,10	97,00
Rendimento total (%)	60,30	56,30	59,20	55,30
Custo de madeira (US\$/t) ²	49,70	53,30	50,70	54,20
Custo madeira + branqueamento (US\$/t)	83,70	88,30	76,10	80,90

¹ Cloro ativo total = (ClO₂*2,63 + H₂O₂*2,09).

² Madeira a US\$30,00/tas.

* Não inclui NaOH aplicado no estágio O.

em relação às da sequência O-A/D-(PO)-D, apresentando valores da ordem de 23,6 e 27,1 mPa.s, para madeiras de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente. Os valores de lignina Klason foram similares entre as amostras, variando de 0,8-0,9%.

A sequência A-D-(PO)-D resultou em polpas com 18,5 e 19,6% de xilanas e a sequência O-A/D-(PO)-D em polpas com 18,6 e 20,3%, para

madeiras de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente. Na sequência A-D-(EO)-D os valores de ácidos hexenurônicos foram de 12,0 e 12,3 mmol/kg e na sequência O-A/D-(PO)-D de 11,9 e 12,8 mmol/kg, para polpas das madeiras de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente. Estes maiores valores de ácidos hexenurônicos, comparados aos obtidos pelas polpas branqueadas dos protocolos de cozimento 2 e 3, refletiram na menor estabilidade de alvura dessas polpas com valores de reversão que variaram de 2,9 a 3,2%.

Para alcançar a alvura desejada com polpas obtidas dos cozimentos kraft de alto rendimento (protocolo de cozimento 4) pela sequência A-D-(EO)-D, foi necessário aplicar 0,81% mais cloro ativo total para as polpas das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, comparada à sequência O-A/D-(PO)-D. As polpas de madeira de *E. urograndis* requereram maiores cargas de cloro ativo total que as de *E. grandis*, da ordem de 0,34% mais altas para as sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D, tendência esta também observada nos branqueamentos dos protocolos de cozimentos 2 e 3 discutidos anteriormente.

Os custos operacionais (custo da madeira + branqueamento) foram da ordem de US\$83,7 e 88,3/tas com a sequência de branqueamento A-D-(EO)-D e de US\$76,1 e 80,9/tas com a O-A/D-(PO)-D, para as amostras de polpa de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente. Portanto, a remoção de um estágio de branqueamento pela sequência A-D-(EO)-D resultou no aumento de custos da ordem de US\$7,6 e 7,4/tas para as amostras de polpa das madeiras de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente, o que já era esperado devido à necessidade de aumentar as cargas de reagentes químicos para remoção da lignina residual. As polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4 resultaram em altos valores de rendimentos totais, comparados aos das demais, o que explica os seus baixos custos operacionais em relação aos outros três processos discutidos.

3.1.5. Polpas do protocolo de cozimento 1 com redução e ampliação do teor de xilanas

As polpas marrons obtidas do cozimento kraft convencional (protocolo de cozimento 1) também foram branqueadas com o objetivo de modificar o conteúdo de xilanas das polpas marrons para níveis mais baixos

(aproximadamente 4 e 8%) e mais altos de xilanas (aproximadamente 20%). Para isto adotou-se o uso das sequências de branqueamento CCE-O-A/D-(PO)-D para produção de polpas com baixos conteúdos de xilanas e O-A/D-(PO)-D para produção de polpas com elevado conteúdo de xilanas, que foi alcançado pela adição das xilanas no estágio da pré-deslignificação com oxigênio.

3.1.5.1. Redução do teor de xilanas para 4% no branqueamento

Na Tabela 9 está o sumário dos resultados dos branqueamentos pela sequência CCE-O-A/D-(PO)-D.

Tabela 9 – Resultados do branqueamento CCE-O-A/D-(PO)-D das polpas obtidas do cozimento kraft convencional (protocolo de cozimento 1) das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis* para produção de polpas com aproximadamente 4% de xilanas

Resultados	CCE-O-A/D-(PO)-D	
	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
ClO ₂ (% como Cl ₂)	0,69	0,83
H ₂ O ₂ (%)	0,30	0,30
O ₂ (%)	2,40	2,40
NaOH (%)	1,10*	1,10*
H ₂ SO ₄ (%)	2,50	2,50
MgSO ₄ (%)	0,30	0,30
ClO ₂ (% como tal)	0,26	0,31
Cloro ativo total (%) ¹	1,32	1,45
Alvura (% ISO)	90,10	90,00
Alvura revertida (% ISO)	88,90	88,80
Reversão (% ISO)	1,20	1,20
Viscosidade (mPa.s)	2,00	2,10
Xilanas (%)	4,20	4,70
Glicanas (%)	96,00	95,00
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	4,10	4,10
Lignina Klason (%)	0,50	0,60
Custo de reagentes (US\$/t a.s.)	15,90	16,40
Rendimento do cozimento (%)	53,90	51,10
Rendimento da pré-O ₂ (%)	97,20	97,00
Rendimento do branqueamento (%)	94,10	93,70
Rendimento total (%)	49,30	46,40
Custo de madeira (US\$/t) ²	60,90	64,60
Custo madeira + branqueamento (US\$/t)	76,70	81,00

¹ Cloro ativo total = (ClO₂*2,63 + H₂O₂*2,09).

² Madeira a US\$30,00/tas.

* Não inclui NaOH aplicado no estágio CCE e O.

Como apresentado na Tabela 9, a alta carga de soda empregada no estágio CCE (66,6 g/L – Tabelas 13B e 14B, Apêndice B) originou polpas com baixíssimas viscosidades (2,0 e 2,1 mPa.s para as polpas de madeira de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente), causadas pela severa degradação das cadeias de celulose. O mesmo foi observado para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3, que também resultaram em valores baixos de viscosidades devido à elevada carga de álcali aplicada, neste caso, no cozimento.

De acordo com a Tabela 9, as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1 pela sequência CCE-O-A/D-(PO)-D, para produção de polpa branqueada com aproximadamente 4% de xilanas, resultaram em amostras com 4,2 e 4,7% de xilanas, para polpas de madeira de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. Os teores de ácidos hexenurônicos obtidos para as duas madeiras foram de 4,1 mmol/kg, valor este já esperado devido à drástica remoção das xilanas durante o processo de branqueamento, que resultou em valores bastante baixos de reversão de alvura e de consumo de reagentes químicos no branqueamento. As polpas obtidas das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis* alcançaram a alvura desejada (90% ISO) com baixas cargas de cloro ativo total, 1,32 e 1,45% para polpas de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente, comparadas às de outras sequências estudadas anteriormente (Tabelas 5-8). A elevada carga de soda aplicada no estágio CCE, além de extrair as xilanas e produzir polpas com baixo teor de ácidos hexenurônicos, também solubilizou fração da lignina, facilitando o branqueamento subsequente. As polpas branqueadas apresentaram baixos valores de lignina Klason (0,5 e 0,6% para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente).

Entre as amostras, a polpa da madeira de *E. urograndis* necessitou de 0,13% mais cloro ativo que a polpa de *E. grandis*, para alcançar a alvura desejada (90%ISO). Os rendimentos totais foram de 49,3 e 46,4%, para as polpas de madeira de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. Com relação aos custos operacionais, o processo de branqueamento resultou em valores da ordem de US\$76,7 e 81,0/tas para as polpas de madeira de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente, valores que podem ser considerados baixos quando comparados com os do branqueamento das

polpas dos protocolos de cozimento 1, com conteúdo normal de xilanas (polpa-referência), 2, 3 e 4 e explicados devido à necessidade da baixa carga de reagentes químicos no branqueamento, já que o custo da madeira foi elevado em virtude dos baixos rendimentos totais.

3.1.5.2. Redução do teor de xilanas para 8% no branqueamento

Na Tabela 10 está o sumário dos resultados dos branqueamentos pela sequência CCE-O-A/D-(PO)-D.

Tabela 10 – Resultados do branqueamento CCE-O-A/D-(PO)-D para as polpas obtidas dos cozimentos kraft convencional (protocolo de cozimento 1) das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis* para produção de polpas com aproximadamente 8% de xilanas

Resultados	CCE-O-A/D-(PO)-D	
	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
ClO ₂ (% como Cl ₂)	1,11	1,55
H ₂ O ₂ (%)	0,30	0,30
O ₂ (%)	2,40	2,40
NaOH (%)	1,27*	1,30*
H ₂ SO ₄ (%)	1,70	1,70
MgSO ₄ (%)	0,30	0,30
ClO ₂ (% como tal)	0,42	0,59
Cloro ativo total (%) ^{1/}	1,74	2,18
Alvura (% ISO)	89,90	90,10
Alvura revertida (% ISO)	88,40	88,50
Reversão (% ISO)	1,50	1,60
Viscosidade (mPa.s)	5,90	4,20
Xilanas (%)	7,70	8,10
Glicanas (%)	92,70	91,50
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	4,10	4,40
Lignina Klason (%)	0,40	0,70
Custo de reagentes (US\$/t a.s.)	17,69	19,51
Rendimento do cozimento (%)	53,90	51,10
Rendimento da pré-O ₂ (%)	97,30	97,10
Rendimento do branqueamento (%)	94,50	94,10
Rendimento total (%)	49,56	46,69
Custo de madeira (US\$/t) ^{2/}	60,53	64,25
Custo madeira + branqueamento (US\$/t)	78,22	83,77

¹ Cloro ativo total = (ClO₂*2,63 + H₂O₂*2,09).

² Madeira a US\$30,00/tas.

* Não inclui NaOH aplicado no estágio CCE e O.

De acordo com a Tabela 10, os valores encontrados para viscosidade foram baixos (5,9 e 4,2 mPa.s para polpas de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente), mas maiores que os das polpas branqueadas com aproximadamente 4% de xilanas, já que o tratamento CCE foi realizado com menor carga de soda (33,3 g/L – Tabelas 15B e 16B, Apêndice B), causando assim a remoção menos drástica das xilanas. Os teores de ácidos hexenurônicos para as polpas do protocolo de cozimento 1 com aproximadamente 8% de xilanas variaram de 4,1 a 4,4 mmol/kg, resultando em baixos valores de reversão de alvura de 1,5 e 1,6 %, para as polpas de madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*, e em baixo consumo de reagentes químicos. Para que as polpas alcançassem a alvura desejada (90% ISO) foi necessário aplicar cargas de cloro ativo total de 1,74 e 2,18% para polpas de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente. Entre as amostras, a polpa obtida da madeira de *E. urograndis* necessitou de 0,44% mais cloro ativo total que a polpa proveniente da madeira de *E. grandis*. O processo de branqueamento para remoção de xilanas até aproximadamente 8% resultou em rendimentos totais e de custos operacionais relativamente maiores que os obtidos para o branqueamento das polpas com aproximadamente 4% de xilanas e menores que os das demais polpas branqueadas discutidas anteriormente. O elevado custo da madeira obtido nas polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1, com aproximadamente 4 e 8% de xilanas, foi compensado pela necessidade de baixas cargas de reagentes químicos para o branqueamento, resultando em custos operacionais baixos em relação aos das demais polpas.

Os valores de xilanas obtidos foram de 7,7 e 8,1% para polpas de madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente. De modo geral, os valores de lignina Klason para as sequências de branqueamento com o estágio CCE variaram de 0,4 a 0,7% para as amostras de polpas de *E. grandis* e de *E. urograndis*, ao passo que para as demais amostras (sem o estágio CCE) os valores foram um pouco superiores, variando de 0,8 a 1,0%. A remoção mais acentuada de xilanas nas sequências com o estágio CCE foi penalizada pela maior degradação das cadeias de celulose, o que pode ser comprovado pelos baixos valores de viscosidades das polpas branqueadas e dos rendimentos do processo.

3.1.5.3. Ampliação do teor de xilanas para 20% no branqueamento

Para produção das polpas branqueadas com aproximadamente 20% de xilanas foi aplicado na polpa marrom um licor contendo xilanas no estágio da pré-deslignificação com oxigênio (pré-O₂). A Tabela 11 apresenta o sumário dos resultados do branqueamento pela sequência O-A/D-(PO)-D.

Tabela 11 – Resultados do branqueamento O-A/D-(PO)-D para as polpas obtidas dos cozimentos kraft convencional (protocolo de cozimento 1) das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis* para produção de polpas com aproximadamente 20% de xilanas

Resultados	O-A/D-(PO)-D	
	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
ClO ₂ (% como Cl ₂)	4,06	4,00
H ₂ O ₂ (%)	0,30	0,30
O ₂ (%)	2,40	2,40
NaOH (%)	1,35*	1,35*
H ₂ SO ₄ (%)	1,20	1,20
MgSO ₄ (%)	0,30	0,30
ClO ₂ (% como tal)	1,54	1,52
Cloro ativo total (%) ^{1/}	4,69	4,63
Alvura (% ISO)	90,10	89,90
Alvura revertida (% ISO)	86,00	85,10
Reversão (% ISO)	4,10	4,80
Viscosidade (mPa.s)	20,00	19,60
Xilanas (%)	17,80	19,20
Glicanas (%)	60,80	60,20
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	17,00	19,00
Lignina Klason (%)	1,00	0,80
Custo de reagentes (US\$/t a.s.)	28,90	28,70
Rendimento do cozimento (%)	53,90	51,10
Rendimento da pré-O ₂ (%)	98,00	97,90
Rendimento do branqueamento (%)	96,90	96,70
Rendimento total (%)	51,00	48,40
Custo de madeira (US\$/t) ^{2/}	58,80	62,00
Custo madeira + branqueamento (US\$/t)	87,70	90,70

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

^{2/} Madeira a US\$30,00/tas.

* Não inclui NaOH aplicado no estágio O.

De acordo com a Tabela 11, as polpas branqueadas apresentaram valores elevados de viscosidade (20,0 e 19,6 mPa.s para as polpas de madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente), comprovando o papel das xilanas na proteção das cadeias de celulose contra a degradação dos reagentes químicos durante o processo de branqueamento. A adsorção das xilanas também afetou a reversão de alvura, que apresentou valores elevados (4,1 e 4,8% para polpas de madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente), comparados aos das polpas com baixos teores de xilanas discutidas anteriormente. Os valores obtidos para os ácidos hexenurônicos foram de 17,0 e 19,0 mmol/kg para as polpas de madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente, o que pode ter causado os altos níveis de reversão de alvura.

As cargas de cloro ativo total utilizado no branqueamento foram de 4,69 e 4,63% para polpas de madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente. Este acréscimo em 0,06% de cloro ativo para a polpa de madeira de *E. grandis* pode ser explicado em parte pelo maior número kappa da polpa marrom da madeira de *E. grandis* (17,6) em relação ao da polpa de *E. urograndis* (17,0). Quanto aos custos operacionais, os valores foram da ordem de US\$87,7 e 90,7/tas para as polpas das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. Os valores de rendimentos totais (51,0 e 48,4% para as polpas das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente) foram similares aos do branqueamento convencional (referência - item 3.1.1. – Tabela 5). Porém, quando comparados aos rendimentos totais obtidos para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4 com aproximadamente 20% de xilanas, eles foram menores.

As polpas branqueadas pela sequência O-A/D-(PO)-D resultaram em conteúdos de xilanas de 17,8 e 19,2% para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente, valores que podem ser considerados elevados para polpas branqueadas kraft de eucalipto (MOKFIENSKI, 2004), comprovando que o licor com xilanas aplicado no estágio de pré-deslignificação com oxigênio foi eficiente na readsorção das xilanas sobre as fibras.

3.2. Efeito da operação de branqueamento na remoção de xilanas da polpa

Na Tabela 12 está o sumário dos resultados dos branqueamentos das polpas de madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*, focalizando no efeito da operação de branqueamento na remoção de xilanas.

As polpas marrons do protocolo de cozimento 1 para produção de polpa branqueada com aproximadamente 4% de xilanas tiveram perdas da ordem de 74,0 e 75,1% em xilanas, e para polpas branqueadas com aproximadamente 8% de xilanas a perda foi de 52,1 e 56,9% para as madeiras *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. Ainda para o protocolo de cozimento 1, a polpa branqueada com aproximadamente 20% de xilanas teve perda de 12,0 e 11,2% para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. Infere-se, portanto, que as operações de branqueamento afetaram consideravelmente os teores de xilanas nas polpas, tendo as sequências com o estágio CCE resultado nas maiores perdas de xilanas, em relação às demais. Para as polpas-referência (protocolo de cozimento 1), parte das xilanas presentes nas polpas marrons foi removida, com perdas de 5,84 e 14,9% de xilanas das polpas de madeira de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. A maior perda de xilanas pelas polpas de *E. urograndis* é explicada pelo maior teor original de xilanas nessas polpas e pela sua menor branqueabilidade, que requereu condições mais severas de branqueamento.

Nas polpas marrons do protocolo de cozimento 2, na sequência de branqueamento A-D-(EO)-D, a perda de xilanas foi de 12,5 e 13,6% e na sequência O-A/D-(PO)-D de 20,4 e 21,1%, para polpas de madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente. Para polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3, a perda de xilanas nas polpas branqueadas pela sequência A-D-(EO)-D foi da ordem de 8,0 e 13,7% e para O-A/D-(PO)-D de 13,1 e 14,5%, para madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. Pelos resultados obtidos é consistente afirmar que a sequência A-D-(EO)-D preservou mais xilanas que a sequência O-A/D-(PO)-D no branqueamento das polpas dos protocolos de cozimento 2 e 3, fato este explicado pela ausência de uma etapa fortemente alcalina no processo. Nas polpas de madeira de *E. grandis* a perda foi menor que nas polpas de *E. urograndis*, o que pode ser explicado pelas menores cargas de reagentes necessárias para que as polpas

Tabela 12 – Efeito do branqueamento das polpas dos protocolos de cozimento 1 e 4, pelas sequências A-D-(EO)-D, O-A/D-(PO)-D E CCE-O-A/D-(PO)-D, nas suas perdas de xilanas e de rendimento

Parâmetros	Protocolos									
	1				2		3		4	
	CCE-AO/D(PO)D ~4% de xilanas	CCE-OA/D(PO)D ~8% de xilanas	OA/D(PO)D (referência)	OA/D(PO)D ~20% de xilanas	AD (EO) D	OA/D (PO) D	AD (EO) D	OA/D (PO) D	AD (EO) D	OA/D (PO) D
Teor de xilanas da polpa marrom (%) – <i>E. grandis</i>	15,2	15,2	15,2	15,2	6,0	6,0	7,0	7,0	20,2	20,2
Remoção de xilanas (%) – <i>E. grandis</i>	74,0	52,1	5,84	12,0	12,5	20,4	8,0	13,1	11,2	10,6
Perda em rendimento (%) – <i>E. grandis</i>	5,9	5,5	3,3	3,1	4,6	4,5	5,3	4,9	3,0	2,9
Teor de xilanas da polpa marrom (%) – <i>E. urograndis</i>	17,7	17,7	17,7	17,7	6,4	6,4	8,1	8,1	21,3	21,3
Remoção de xilanas (%) – <i>E. urograndis</i>	75,1	56,9	14,9	11,2	13,6	21,1	13,7	14,5	10,9	7,6
Perda em rendimento (%) – <i>E. urograndis</i>	6,3	5,9	3,5	3,3	4,7	4,7	5,5	5,1	3,2	3,0

de *E. grandis* atingissem a alvura desejada (90%ISO). Para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4, a perda de xilanas na sequência A-D-(EO)-D foi da ordem de 11,2 e 10,9% e de 10,6 e 7,6% na sequência O-A/D-(PO)-D, para polpas das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente.

Esses resultados permitem inferir que as operações de branqueamento afetam o conteúdo de xilanas das polpas. Mesmo em condições normais, como no branqueamento da polpa-referência, alguma perda de xilana acontece. Também foi verificado que no branqueamento é possível remover e reter quantidades consideráveis de xilanas quando mudamos algumas condições no processo. A perda das xilanas durante o branqueamento afetou o rendimento do processo, tendo as amostras branqueadas pelas sequências com o estágio CCE resultado nas maiores perdas de rendimentos, comparadas às dos demais processos, o que pode ser explicado pela remoção drástica das xilanas, assim como pela degradação das cadeias de celulose causadas pela elevada carga de soda. Essa mesma tendência foi também obtida para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3.

É muito interessante notar que, para o caso do *E. urograndis*, as polpas do protocolo de cozimento 1 e 4 com cerca de 20% de xilanas (xilanas adicionadas na pré-O₂) apresentaram menores perdas de xilanas no branqueamento que a polpa-referência (protocolo de cozimento 1, cerca de 15% de xilanas). Portanto, infere-se que as xilanas readsorvidas à polpa estão mais fortemente aderidas às fibras que aquelas deixadas na polpa por ocasião da polpação kraft. Deve ser notado que essa mesma tendência não foi observada para a polpa do *E. grandis*.

3.3. Efeito do teor de xilanas da polpa na sua branqueabilidade

De modo geral, as polpas obtidas das sequências CCE-O-A/D-(PO)-D e O-A/D-(PO)-D mostraram menor branqueabilidade que as polpas da sequência A-D-(EO)-D, pois demandaram mais cloro ativo por unidade de kappa removido durante o branqueamento (Tabela 13). Isto pode ser explicado pelo fato de o oxigênio só reagir com a lignina que possuiu fenóis livres, devendo ser destacado que nem todos os fenóis livres da lignina são reativos. Na etapa de oxigênio, a maioria dos fenóis livres é eliminada, deixando poucos sítios de

Tabela 13 – Sumário dos resultados de branqueabilidade das polpas dos protocolos de cozimento 1 e 4, com as sequências A-D-(EO)-D, O-A/D-(PO)-D E CCE-O-A/D-(PO)-D

Parâmetros	Protocolos de Cozimento									
	1				2		3		4	
	CCE-AO/D(PO)D ~4% de xilanas	CCE-OA/D(PO)D ~8% de xilanas	OA/D(PO)D (referência)	OA/D(PO)D ~20% de xilanas	AD (EO) D	OA/D (PO) D	AD (EO) D	OA/D (PO) D	AD (EO) D	OA/D (PO) D
Branqueabilidade (unidade de kappa/kg de cloro ativo) – <i>E. grandis</i>	0,27	0,31	0,31	0,22	0,36	0,22	0,37	0,25	0,37	0,29
Branqueabilidade (unidade de kappa/kg de cloro ativo) – <i>E. urograndis</i>	0,24	0,28	0,30	0,22	0,34	0,18	0,34	0,26	0,34	0,24

reação para a etapa subsequente de branqueamento com dióxido de cloro. Por isso, o branqueamento com dióxido de cloro, de polpas pré-tratadas com oxigênio, é menos eficiente do que para polpas marrons (DENCE; REEVE, 1996). Desta maneira, a sequência de branqueamento A-D-(EO)-D, sem o estágio de pré-deslignificação com oxigênio, apresentou maior branqueabilidade tanto para *E. grandis* quanto *E. urograndis*.

Os teores de xilanas afetaram a branqueabilidade das polpas. No protocolo de cozimento 1, as polpas com aproximadamente 20% de xilanas apresentaram os mais baixos valores de branqueabilidade, quando comparadas às demais polpas do mesmo protocolo (Tabela 13). Apesar do baixo conteúdo de xilanas nas polpas com aproximadamente 4 e 8% de xilanas, as suas branqueabilidades foram similares à da polpa-referência, o que pode ser explicado pela presença de lignina altamente condensada após o estágio CCE, o que resultou na necessidade de aumentar a carga de cloro ativo na sequência. As polpas branqueadas da madeira de *E. urograndis* apresentaram menor branqueabilidade que as da madeira de *E. grandis*, fato este explicado pela maior proporção de complexos lignina-carboidratos (lignina condensada) presentes na primeira, como já demonstrado no Capítulo 1.

4. RESUMO

A operação de branqueamento é o segundo maior componente de custo do processo de fabricação de polpa kraft. O consumo de reagentes no branqueamento é influenciado pela composição química da polpa, sendo o seu teor de xilanas uma variável potencialmente importante no processo. É necessário entender como as xilanas impactam o branqueamento da polpa e como elas são impactadas por ele. Os objetivos deste estudo foram: 1) avaliar o impacto do processo de branqueamento no teor de xilanas de polpas kraft de eucaliptos produzidas por diferentes protocolos de cozimento e do teor de xilanas dessas polpas na sua branqueabilidade; e 2) investigar o potencial de adsorção de xilanas durante o branqueamento. Os estudos de branqueamento foram realizados com polpas kraft de número kappa 17-18 de madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*, com conteúdos de xilanas variando de 6 a 21%. As polpas foram branqueadas até 90% ISO de alvura, pelas seguintes sequências de branqueamento: A-D-(EO)-D, O-A/D-(PO)-D e CCE-O-A/D-(PO)-D. As polpas branqueadas com conteúdos de xilanas variando de 4,2 a 20,3% foram produzidas ao alterar as condições operacionais das várias sequências de branqueamento. O conteúdo de xilanas das polpas influenciou negativamente a sua branqueabilidade, aumentando o consumo de reagentes químicos. Por outro lado, a operação de branqueamento causou ligeira redução do teor de xilanas das polpas, especialmente daquelas em que foram depositadas xilanas na operação de branqueamento. Mesmo assim, foi

possível produzir polpas branqueadas com elevado conteúdo de xilanas (~20%) pela adição e adsorção dessas hemiceluloses durante o estágio da pré-deslignificação com oxigênio na sequência O-A/D-(PO)-D. As polpas branqueadas pela sequência CCE-O-A/D-(PO)-D com baixo conteúdo de xilanas e de ácidos hexenurônicos apresentaram alta estabilidade de alvura.

5. CONCLUSÕES

- Foi possível produzir polpas branqueadas com conteúdos de xilanas variando na faixa de 4,2 a 20,3%, tendo as polpas da madeira de *Eucalyptus urograndis* resultado em valores mais elevados de xilanas que das polpas da madeira de *Eucalyptus grandis*.

- Para produção de polpas com baixo conteúdo de xilanas, as condições utilizadas nas sequências CCE-O-A/D-(PO)-D mostraram-se economicamente mais atrativas que as das demais sequências, ao passo que para a produção de polpas com elevado conteúdo de xilanas a sequência O-A/D-(PO)-D com aplicação das xilanas no estágio da pré-deslignificação apresentou bons resultados.

- As polpas branqueadas de melhor qualidade foram obtidas pela sequência A-D-(EO)-D, as quais resultaram em polpas com maiores viscosidades, quando comparadas com as das demais sequências (O-A/D-(PO)-D e CCE-O-A/D-(PO)-D).

- As polpas branqueadas pela sequência CCE-O-A/D-(PO)-D com baixo conteúdo de xilanas e de ácidos hexenurônicos apresentaram maior estabilidade de alvura.

- As operações no branqueamento afetaram negativamente o conteúdo de xilanas das polpas.

- A perda de rendimento do branqueamento foi afetada consideravelmente pela perda de xilanas, tendo as sequências com o estágio CCE resultado nas maiores perdas.

- O conteúdo de xilanas afetou negativamente a branqueabilidade das polpas.

- De modo geral, as polpas obtidas da sequência CCE-O-A/D-(PO)-D e O-A/D-(PO)-D mostraram menor branqueabilidade que as polpas da sequência A-D-(EO)-D.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

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

GELLERSTEDT, G.; LI, J. An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. **Carbohydr. Res.**, v. 294, p. 41-51, 1996.

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

LONGUE, D. J. **Potencialidades de maximização da utilização de hemiceluloses na polpação kraft de eucalipto**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

MCDONALD, R. G. **Pulp & paper manufacture: kraft pulping**. Vol. 1, 2. ed. New York: McGraw-hill Book Company, 1967. p. 628-725.

MOKFIENSKI, A. **Importância relativa da densidade básica e da constituição química de madeira de *Eucalyptus spp.* no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa kraft.** 2004. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

NETO, C. P.; EVTUGUIM, D. V.; PINTO, P. C. Componentes macromoleculares das madeiras de *Eucalyptus* e de outras folhosas: estrutura e influência na aptidão ao cozimento e branqueamento. **O Papel/Aveiro**, v. 1, p. 17-27, 2005.

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

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

TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods.** Atlanta: TAPPI 1983, 1993, 1996 e 2000.

THEANDER, O., WESTERLUND, E. A. Studies on dietary fiber. Improved procedure for analysis of dietary fiber. **J. Agric. Food Chem.**, v. 34, n. 2, p. 330, 1986.

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

ZOU, H.; GENCO, J. M.; HEINIGEM, A. van; COLE, B.; FORT, R. Effect of hemicellulose content in Kraft brown stock and Oxygen Delignification. In: TAPPI FALL CONFERENCE TARDE FAIR, 2007.

CAPÍTULO 3

INFLUÊNCIA DO CONTEÚDO DE XILANAS NAS PROPRIEDADES DE POLPAS KRAFT DE EUCALIPTO

1. INTRODUÇÃO

A qualidade do produto final, polpa ou papel, depende da qualidade da madeira e das condições do processo de fabricação. Vários parâmetros de qualidade da madeira são importantes na fabricação de polpa celulósica, sendo os principais a densidade básica da madeira e os relacionados à morfologia das fibras. Além das características morfológicas, o conteúdo de hemiceluloses das fibras tem efeito nas propriedades das polpas. Há evidência na literatura de que o processo de cozimento kraft e o branqueamento podem causar alterações na composição química e morfológica das polpas produzidas, dependendo das suas condições operacionais.

Já é um fato conhecido que as propriedades de polpas celulósicas se relacionam aos desempenhos operacionais (produtividade, qualidade, eficiência e custos), que dependem da qualidade da madeira e do processo de conversão da madeira em polpa (cozimento, branqueamento, secagem, etc.) e da interação madeira/processo de fabricação de celulose. Dentre essas últimas podemos citar: viscosidade, teor e integridade dos carboidratos, capacidade de ligação entre fibras, teor de finos, etc.

Esforços têm sido feitos para determinar quais características influenciam mais ou menos as propriedades do papel. As propriedades do papel são interdependentes, isto é, a melhoria de uma delas normalmente afeta outra propriedade. Assim, uma folha de papel pode ser caracterizada pela natureza de suas fibras, pela disposição das fibras no papel e pelo número de ligações entre elas.

No Brasil, as chamadas polpas *tissue* e de imprimir e escrever (*P&W*) são produzidas quase que na totalidade a partir da madeira de eucalipto, que apresenta excelente qualidade para essas duas finalidades. Porém, não é sempre fácil definir quais são as características ideais de polpas *tissue* ou *P&W*, pois dentro dos segmentos de papéis sanitários e de escrita elas podem ser usadas para fabricação de produtos muito distintos.

Os papéis *tissue* ou absorventes são considerados papéis não refinados ou pouco refinados. Neles as propriedades almejadas são a maciez intrínseca e a boa absorção. Por outro lado, os papéis de imprimir e escrever devem apresentar alta resistência mecânica e opacidade. Nesses papéis, o refino da polpa promove, através de fibrilação, o aumento da área específica de contato das fibras.

Tanto para polpas *tissue* quanto para as de escrita (*P&W*), a morfologia das fibras é o fator mais importante relativo à matéria-prima, enquanto no processo de manufatura as operações de cozimento e de branqueamento são determinantes. Tem sido relatado que madeiras de alta densidade, composta de fibras de parede celular espessas, tendem a produzir polpa *tissue* com melhores propriedades para fabricação de papéis sanitários. Por outro lado, fibras de parede medianamente delgadas são, em princípio, mais favoráveis à fabricação de polpa *P&W*. A composição química tem efeito igualmente significativo. Tem sido relatado que polpas *tissue* com teores mais baixos de hemiceluloses são mais favoráveis à fabricação de papéis sanitários. O contrário foi relatado para polpas *P&W*, pois as propriedades de tração da polpa e do papel podem ser melhoradas pelo aumento da quantidade de hemiceluloses na polpa (RYDHOLM, 1965), porém com a ressalva de que o teor excessivamente alto de hemiceluloses pode ser negativo ao andamento de máquina (baixa drenabilidade). Condições drásticas de cozimento têm sido praticadas com relativo sucesso na produção de polpa *tissue*, no entanto a um

custo elevado de madeira. Condições suaves de cozimento têm sido praticadas na produção de polpa *P&W*, com o objetivo de reter hemiceluloses, com impactos positivos no consumo de madeira e negativo na produtividade da máquina de papel.

Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades de polpas kraft marrons e branqueadas de madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis* de composição química distintas, principalmente em relação ao conteúdo de xilanas e de características morfológicas, diferenciadas para a fabricação de papéis *tissue* e de imprimir e escrever. A avaliação baseou-se nas análises morfológicas e de propriedades físico-mecânicas, ópticas, de higroscopicidade e de *hornification* das polpas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Foram utilizadas amostras de polpas marrons de número kappa 17-18, produzidas conforme descrito no Capítulo 1, e polpas branqueadas com 90% ISO de alvura, produzidas conforme descrito no Capítulo 2. As características das polpas marrons e branqueadas estão apresentadas nas Tabelas 1 e 2 respectivamente. As polpas marrons com teores de xilanas na faixa de 6-21% foram obtidas de cavacos de *Eucalyptus grandis* e de *Eucalyptus urograndis* através de quatro diferentes protocolos de cozimento kraft: 1) kraft convencional; 2) pré-hidrólise kraft; 3) kraft de alta alcalinidade; e 4) kraft de alto rendimento. As polpas branqueadas com conteúdo de xilanas variando de 4,2 a 20,3% foram obtidas pelo branqueamento das polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento, pelas seguintes sequências: A-D-(EO)-D, O-A/D-(PO)-D e CCE-O-A/D-(PO)-D.

É importante mencionar que nos protocolos de cozimento 4 e 1 na sequência de branqueamento O-A/D-(PO)-D, para produção de polpa com aproximadamente 20% de xilanas, foram adicionadas xilanas no estágio da pré-deslignificação com oxigênio (pré-O₂). O Capítulo 1 deste trabalho descreve detalhadamente como este procedimento foi realizado.

Tabela 1 – Características das polpas marrons provenientes dos quatro diferentes protocolos de cozimento kraft de cavacos de madeira de *E. grandis* e *E. urograndis*

Madeira	Protocolo	Número Kappa	Viscosidade (mPa.s)	Xilanas (%)	Ácido Hexenurônico (mmol/kg)	Lignina Klason (%)
<i>E. grandis</i>	1	17,6	63,2	15,2	61,8	2,0
	2	17,2	117,0	6,0	14,6	2,1
	3	17,1	17,4	7,0	31,7	2,1
	4	17,0	79,2	20,2	63,4	2,0
<i>E.urograndis</i>	1	17,0	69,5	17,7	59,6	2,1
	2	17,2	108,0	6,4	16,5	2,3
	3	17,0	20,9	8,1	43,2	2,1
	4	17,0	100,0	21,3	53,9	1,9

As polpas branqueadas com conteúdo de xilanas variando de 4,2 a 20,3% foram obtidas pelo branqueamento das polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento, pelas seguintes sequências de branqueamento: A-D-(EO)-D, O-A/D-(PO)-D e CCE-O-A/D-(PO)-D. A Tabela 2 apresenta as principais características das polpas branqueadas.

Tabela 2 – Características das polpas branqueadas dos quatro protocolos de cozimento kraft de cavacos de madeira de *E. grandis* (EG) e *E. urograndis* (EU)

Parâmetros			Alvura (%ISO)	Xilanas (%)	Ácido Hexenurônico (mmol/kg)	Viscosidade (mPa.s)	
Protocolos	CCE-AO/D(PO)D ~4% de xilanas	EG	90,1	4,20	4,10	2,00	
		EU	90,0	4,70	4,10	2,10	
	CCE-OA/D(PO)D ~8% de xilanas	EG	89,9	7,70	4,10	5,90	
		EU	90,1	8,10	4,40	4,20	
	OA/D(PO)D (referência)	EG	89,9	14,8	9,20	16,5	
		EU	90,0	15,6	11,0	16,0	
	OA/D(PO)D ~20% de xilanas	EG	90,1	17,8	17,0	20,0	
		EU	89,9	19,2	19,0	19,6	
	1	AD(EO)D	EG	90,0	5,50	5,50	17,1
			EU	90,2	5,80	3,90	19,2
		OA/D(PO)D	EG	90,2	5,00	5,80	11,9
			EU	90,1	5,30	4,00	13,2
	2	AD(EO)D	EG	90,2	6,80	3,90	6,40
			EU	90,1	7,40	4,20	7,40
		OA/D(PO)D	EG	90,1	6,40	4,20	5,40
			EU	90,0	7,30	4,10	6,10
3	AD(EO)D	EG	90,1	18,5	12,0	23,6	
		EU	89,9	19,6	12,3	27,1	
	OA/D(PO)D	EG	90,0	18,6	11,9	18,3	
		EU	90,1	20,3	12,8	24,1	
4	AD(EO)D	EG	90,1	18,5	12,0	23,6	
		EU	89,9	19,6	12,3	27,1	
	OA/D(PO)D	EG	90,0	18,6	11,9	18,3	
		EU	90,1	20,3	12,8	24,1	

O organograma mostrando todas as etapas de preparação do material é apresentado na Figura 1.

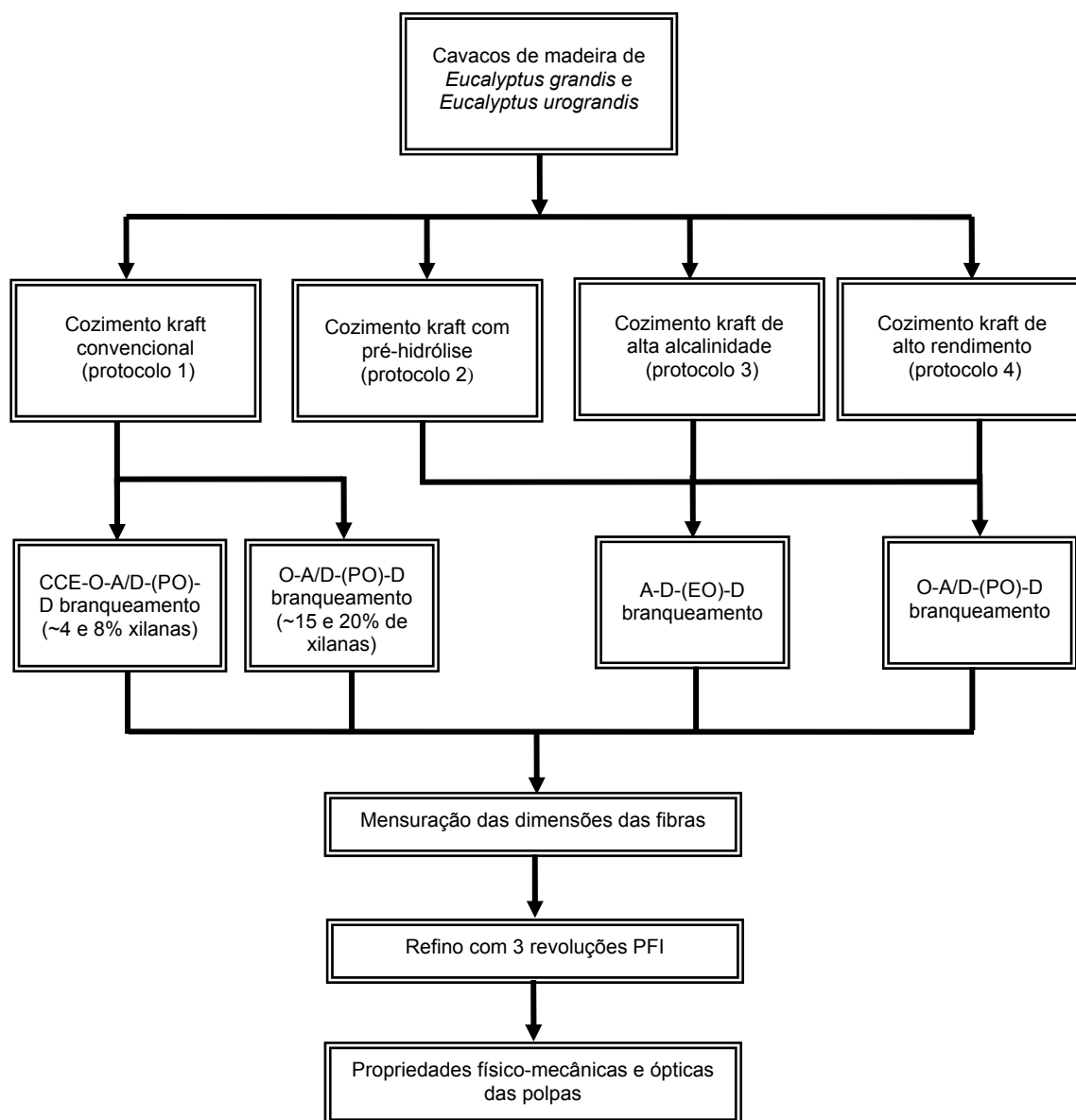


Figura 1 – Organograma da metodologia aplicada para a avaliação das polpas marrons e branqueada com diferentes conteúdos de xilanas.

2.2. Métodos

2.2.1. Mensuração de dimensões de fibras

Para realização dessas análises foram preparadas amostras de suspensão do material fibroso em água, na consistência de 0,001%, após

hidratação por 4 horas. A preparação das suspensões foi feita mediante a utilização de balão volumétrico, água destilada e dispersante (2,0% base polpa). Após a hidratação do material fibroso, as análises de comprimento e largura média das fibras, do número de fibras por grama, de *coarseness* e do teor de finos das polpas foram feitas em equipamento GALAI CIS-100. Um volume de 700 mL de suspensão da amostra foi inserido no referido equipamento. O sistema computadorizado permite a sua circulação, em uma velocidade constante, através de uma cubeta de quartzo, onde há incidência de um feixe de laser, que gera imagens coletadas por uma videocâmara. Essas imagens são armazenadas e analisadas com ajuda de um software apropriado (*Wshape* – versão 1.31) para análises de material fibroso e que acompanha o aparelho.

2.2.2. Determinação do índice de retenção de água (IRA)

A medição do índice de retenção de água (IRA) foi realizada com base na norma técnica LCP 01 pp-96 UFV, na qual foram pesadas amostras equivalentes a 5 g de polpa absolutamente seca (a.s.) e hidratadas por 24 horas. Posteriormente, as amostras foram desagregadas a 40.000 revoluções, adicionando 2 litros de água (consistência aproximadamente de 0,25%), e então desaguadas para a confecção de panquecas dessas amostras. Após homogeneização, 5 g a.s. das amostras foram pesadas em recipientes de polietileno, as quais foram uniformizadas com o auxílio de um bastão provido de borracha na extremidade. Em seguida, os recipientes foram colocados na centrífuga e centrifugados durante 30 minutos, para posterior secagem em estufa por 24 horas. O índice de retenção de água foi determinado segundo a equação 1:

$$\text{IRA}(\%) = \frac{\text{massa}_{\text{amostra centrifugada}} - \text{massa}_{\text{amostra seca}}}{\text{massa}_{\text{amostra seca}}} \times 100$$

2.2.3. Análise de *hornification* das polpas

Com relação à análise de *hornification*, utilizou-se a correlação demonstrada por Weise e Paulapuro (1998), que reflete algumas mudanças na estrutura das fibras nomeadamente na largura, atribuída à morfologia das fibras quando sofrem colapso do lúmen e laminação da lamela média da parede da fibra. A correlação é apresentada na equação 2.

$$(\%) = \frac{IRA_0 - IRA_1}{IRA_0}$$

em que IRA_0 = índice de retenção de água da polpa que não sofreu secagem; e IRA_1 = índice de retenção de água da polpa que sofreu secagem.

2.2.4. Análise de imagem (SEM)

A análise de imagem por *Scanning Electron Microscop* (SEM) foi realizada no microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo 1430 VP. As amostras, no estado sólido, foram colocadas com fita dupla diante de um suporte metálico, e cobertas com um filme de ouro – paladium, antes de serem analisadas.

2.2.5. Refino, formação de folhas e testes físicos

2.2.5.1. Refino

As polpas foram refinadas em moinho PFI, conforme a norma TAPPI 248 om-00. A intensidade de refino foi expressa em graus Shopper-Rigler (°SR), segundo a norma TAPPI 200 sp-01. O número de revoluções foi variável, com a finalidade de obter três níveis de refino, que permitissem o desenvolvimento de curvas de refinação na faixa de 15 a 60°SR. Os quatro níveis de refino para as polpas variaram de 0 a 10.000 revoluções PFI, conforme o tipo de polpa. Foi utilizado o equivalente a 30 g de polpa absolutamente seca para cada nível de refino.

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

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

2.2.5.3. Testes físico-mecânicos e ópticos

As propriedades ópticas dos papéis, a opacidade e o coeficiente de dispersão de luz das folhas foram medidos em espectrofotômetro Datacolor, modelo Elrepho 450X, em três pontos da mesma folha, tomando-se as médias das leituras em cada nível de refino. Na avaliação das propriedades físico-mecânicas dos papéis foram usadas as análises descritas na Tabela 3. As propriedades dos papéis foram relacionadas e avaliadas em função do consumo de energia requerida no refino das polpas. Os testes de resistência à tração e TEA (*Tensile Energy Absorption*) foram realizados em aparelho de testes INSTRON, modelo 4204, com sistema computadorizado de análise e aquisição de dados, com distância entre garras de 100 mm, velocidade de teste de 25 mm/min e capacidade da célula de carga de 1.000 N. Os testes de resistência ao rasgo, ao arrebentamento e à passagem de ar foram feitos nos aparelhos Elmendorf, Mullen e porosímetro Gurley, respectivamente.

Tabela 3 – Análise físico-mecânica dos papéis produzidos das polpas marrons e branqueadas

Análise da Polpa	Metodologia
Gramatura	TAPPI 410 om-02
Espessura	TAPPI 411 om-97
Índice de estouro	TAPPI 403 om-02
Índice de rasgo	TAPPI 414 om-98
Índice de tração	TAPPI 494 om-01
Peso específico aparente	TAPPI 220 sp-01
Volume específico aparente	TAPPI 220 sp-01
Resistência à passagem de ar	TAPPI 460 om-02

2.2.6. Análises estatísticas

As análises estatísticas dos resultados dos testes físicos das polpas marrons e branqueadas produzidas pelos diferentes protocolos de cozimento e pelas sequências de branqueamento estudadas, respectivamente, foram realizadas utilizando o software SAS – *Statistical Analysis System*. Os dados obtidos com a realização do refino foram analisados estatisticamente por meio de análise de regressão. As equações ajustadas foram comparadas pelo teste F, utilizando-se o teste de identidade de modelos e adotando-se um nível de significância de até 5% de probabilidade, conforme metodologia apresentada por Regazzi (1993) para modelos lineares e Regazzi e Silva (2004) para modelos não lineares.

As equações foram comparadas, a fim de verificar igualdade entre elas. Em caso afirmativo, as equações foram reduzidas a uma única equação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As polpas marrons e branqueadas com diferentes conteúdos de xilanas, produzidas por novas tecnologias de cozimentos kraft e branqueamentos ECF, respectivamente, foram avaliadas quanto às suas características morfológicas, e os papéis produzidos dessas polpas foram avaliados quanto às suas propriedades físico-mecânicas e ópticas. A caracterização morfológica teve como objetivo formar uma base para discussão das propriedades físico-mecânicas e ópticas e mostrar diferenças encontradas entre as amostras.

3.1. Análise morfológica

As características das fibras afetam significativamente as propriedades da celulose e do papel. Os parâmetros anatômicos como dimensões de fibras, vasos, parênquima, número de fibras por grama e *coarseness* são os mais utilizados na avaliação da qualidade da madeira para produção de celulose e papel, estando relacionados com as propriedades físico-mecânicas e com as características superficiais do produto final (BRISTOW; KOLSETH, 1986).

As fibras provenientes das polpas marrons dos quatro protocolos de cozimentos e as suas respectivas polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D, O-A/D-(PO)-D e CCE-O-A/D-(PO)-D, com diferentes conteúdos de xilanas, foram analisadas morfológicamente quanto: *coarseness*, número de fibras/grama, comprimento e largura média das fibras e teor de finos.

3.1.1. Fibras das polpas marrons

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos da determinação do comprimento e largura média do material fibroso, do número de fibras por grama, do *coarseness* e do teor de finos para as polpas marrons produzidas pelos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

Tabela 4 – Análises morfológicas das fibras das polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* (EG) e *E. urograndis* (EU)

Protocolos	Coarseness (mg/100m)		Nº de Material Fibroso/g (milhões)		Comprimento Médio Ponderado (mm)		Largura Média Ponderada (µm)		Teor de finos (%)	
	EG	EU	EG	EU	EG	EU	EG	EU	EG	EU
1	7,59	7,95	18,1	17,4	0,69	0,89	23,3	21,7	9,25	9,59
2	6,64	7,97	18,2	17,7	0,83	0,71	22,3	22,0	9,90	11,0
3	7,46	8,28	19,6	19,3	0,69	0,63	24,6	22,1	10,6	11,6
4	9,56	9,95	15,3	15,2	0,76	0,68	23,2	22,1	8,23	11,3

De acordo com a Tabela 4, fibras de maiores *coarseness*, expresso como peso em miligramas de polpa por 100 m de comprimento de fibras, foram obtidas para as polpas de madeira de *E. urograndis*, tendência esta já esperada, pois é uma propriedade dependente da densidade da madeira e já observada em trabalho realizado por Mokfienski *et al.* (2008). As polpas marrons obtidas do protocolo de cozimento 4 resultaram nos maiores valores de *coarseness* entre todos os outros protocolos (1, 2 e 3), o que pode ser explicado pelo elevado conteúdo de xilanas retido sobre as fibras, o que aparentemente causou aumento em massa na fibra. As polpas obtidas do protocolo de cozimento 3 apresentaram maior número de fibras por grama que as polpas dos demais protocolos (1, 2 e 4), devido à elevada carga de álcali empregado no cozimento, que causou extensa degradação das fibras, o que pode ser comprovado pelo elevado teor de finos e baixas viscosidades (Tabela 1) encontrado nessas polpas. Segundo Foelkel (2007), quando as hemiceluloses são parcialmente removidas, o peso individual de cada fibra é,

até certo ponto, reduzido. Logo, o número de fibras por grama é aumentado e, com isso, aumenta a população fibrosa, o que é comprovado pelos resultados obtidos na Tabela 4. De acordo com Loures *et al.* (2004), o número de fibras por grama pode ser afetado tanto pelo material de origem, quanto pelo processo de fabricação da polpa e do papel. Como as fibras sofrem diversas alterações durante o processo, espera-se que, com o decorrer do mesmo, o número de fibras aumente.

Os comprimentos das fibras nas polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento variaram de 0,63 a 0,89 mm, e estão de acordo com valores já relatados na literatura para madeira de eucalipto (CARVALHO, 1997; LOURES *et al.*, 2004; FOELKEL, 2007), devendo ser ressaltado que o protocolo de cozimento 3 apresentou fibras com os menores comprimentos médios.

Quanto à largura média das fibras, foram observados valores ligeiramente superiores para as amostras obtidas do protocolo de cozimento 3 (24,6 e 22,1 μm , para polpa de madeira de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente), em relação aos demais protocolos de cozimento. As fibras com maiores larguras têm maior potencial de colapso e facilidade de refino, maior área de contato entre fibras na formação da folha de papel e, portanto, maior resistência da folha de papel, o que também é relatado por Castanho e Oliveira (2000).

O maior teor de finos foi verificado na polpa proveniente do protocolo de cozimento 3, aplicado à madeira de *E. urograndis* (11,6%). Esse resultado é explicado pelas condições de alta alcalinidade do protocolo de cozimento 3, associado à madeira de maior dificuldade de cozimento, o que resultou em fibras muito degradadas e suscetíveis à fragmentação, dando origem a finos. Como já é conhecido e de comum acordo com outros autores (KARLSSON, 2006; FOELKEL, 2009), quanto maior o teor de finos, mais difíceis se tornam a drenabilidade, o desaguamento e a secagem na máquina de papel, porém os finos colaboram nos processos de ligações entre fibras. Caso os finos sejam removidos das polpas, os papéis produzidos terão suas propriedades alteradas: seu volume específico aparente, a porosidade e a absorção de água aumentarão substancialmente. Por outro lado, as resistências físico-mecânicas das folhas terão valores significativamente menores.

3.1.2. Fibras das polpas branqueadas

Os resultados obtidos da determinação do comprimento e largura média do material fibroso, do número de fibras por grama, do *coarseness* e do teor de finos para as polpas branqueadas dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis* estão na Tabela 5.

Tabela 5 – Análises morfológicas das fibras das polpas branqueadas dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* (EG) e *E. urograndis* (EU)

Amostras			Coarseness (mg/100m)	Nº de Material Fibroso/g (milhões)	Comprimento Médio Ponderado (mm)	Largura Média Ponderada (µm)	Teor de finos (%)	
Protocolos	CCE-AO/D(PO)D	EG	8,34	22,6	0,52	23,6	11,6	
		EU	8,55	21,5	0,45	22,1	16,4	
	~4% de xilanas	EG	8,56	20,9	0,52	23,8	11,9	
		EU	8,76	20,4	0,56	21,2	15,3	
	1	O/A/D(PO)D (referência)	EG	8,49	18,8	0,67	22,8	9,9
			EU	8,79	17,6	0,61	21,6	12,5
	O/A/D(PO)D	EG	9,13	17,7	0,67	23,1	9,6	
		EU	9,56	17,2	0,62	22,3	12,1	
	~20% de xilanas	EG	7,81	22,3	0,56	23,8	12,9	
		EU	8,02	22,3	0,58	21,9	14,5	
	2	O/A/D(PO)D	EG	7,07	24,2	0,59	23,5	11,6
			EU	8,49	20,1	0,59	22,0	15,4
	AD(EO)D	EG	7,48	22,1	0,61	24,3	10,6	
		EU	7,49	20,1	0,55	22,7	11,8	
	3	O/A/D(PO)D	EG	7,68	23,1	0,58	23,3	10,9
			EU	8,49	20,3	0,57	21,4	12,4
AD(EO)D	EG	9,29	18,5	0,67	23,7	10,1		
	EU	10,9	16,2	0,62	23,1	10,7		
4	O/A/D(PO)D	EG	8,70	17,3	0,67	23,3	8,7	
		EU	10,8	14,4	0,65	24,2	10,8	

De acordo com a Tabela 5, as fibras com maiores *coarseness* foram obtidas para as polpas branqueadas da madeira de *E. urograndis* e do protocolo de cozimento 4, assim como nas polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1 com aproximadamente 20% de xilanas, o que pode ser explicado pelo elevado conteúdo de xilanas depositadas sobre as fibras nessas amostras. Para as demais polpas branqueadas, as amostras dos protocolos de cozimento 2 e 3 apresentaram fibras com os menores *coarseness*, o que leva a

pensar que as condições empregadas no cozimento para produção dessas polpas marrons degradaram as fibras e removeram as hemiceluloses, promovendo no branqueamento a redução da densidade da parede celular dessas fibras. No entanto, alto *coarseness* em polpas de eucalipto está associado com fibras de paredes espessas e grossas. Essas fibras produzem um papel de rede mais solta e frouxa, sem muita ligação entre fibras, produzindo papéis mais porosos, volumosos, rugosos e absorventes, o que também é relatado por Demuner *et al.* (1991).

As polpas branqueadas de madeira de *E. urograndis*, assim como as polpas com elevado conteúdo de xilanas (protocolo de cozimento 1 com aproximadamente 20% de xilanas e protocolo de cozimento 4, resultaram no mais baixo número de fibras por grama (14,4 a 18,5 milhões), em relação às demais polpas. Observando as fórmulas para o cálculo de *coarseness* (MARK, 1984; KARLSSON, 2006), pode-se relacionar o número de fibras por grama como sendo inversamente proporcional ao *coarseness*, que por sua vez apresenta relação direta com a massa e a densidade da parede celular. Em geral, os valores para fibras de eucalipto podem variar de 4,5 a 11 mg/100m e o de número de fibras por grama de 12 a 30 milhões (MARK, 1984; CARVALHO, 1997; FOELKEL, 2007), o que está de acordo com os resultados obtidos neste estudo.

As fibras com paredes mais espessas drenam mais facilmente e têm redes fibrosas mais fracas. Elas formam folhas mais volumosas, mais porosas e mais ásperas, o que se deve ao fato de essas fibras possuírem menor população fibrosa por massa de polpa e menor superfície específica para ligações interfibras. Além do mais, o *coarseness* de polpas químicas depende do tipo de madeira e do rendimento da polpação. Para um determinado tipo de madeira, menores rendimentos de cozimento resultam em fibras de menor *coarseness*, devido à remoção dos constituintes da parede fibrosa, o que, por sua vez, deteriora a resistência mecânica da polpa (RATNIEKS; FOELKEL, 2000). Essa tendência foi observada neste trabalho, onde menores valores de *coarseness* foram obtidos para as polpas branqueadas derivadas dos protocolos de cozimentos 2 e 3.

Com relação ao comprimento médio das fibras, as polpas branqueadas dos protocolos de cozimento 4 e 1 com aproximadamente 20% de xilanas resultaram em fibras com comprimentos superiores às do protocolo de

cozimento 1, com aproximadamente 4 e 8% de xilanas, e dos protocolos de cozimento 2 e 3. Aparentemente, as xilanas protegeram as fibras contra degradação pelos reagentes químicos durante o processo de branqueamento. Os valores de largura média das fibras variaram de 21,2 a 24,3 µm, não tendo sido observada diferença entre as amostras. Para o teor de finos, as polpas branqueadas de madeira de *E. urograndis* resultaram em valores mais elevados, comparados aos da madeira de *E. grandis*, o que pode ser explicado pela necessidade da maior carga de reagentes no branqueamento até 90% ISO para as polpas de madeira de *E. urograndis*.

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

O índice de retenção de água, também conhecido na língua inglesa como *Water Retention Value* (WRV), e de *hornification* das fibras são propriedades higroscópicas e físicas da polpa e do papel, respectivamente, determinadas neste estudo nas polpas marrons e nas polpas branqueadas sem refino. As Tabelas 6 e 7 apresentam os resultados do índice de retenção de água (IRA) e de *hornification* das polpas marrons obtidas dos quatro protocolos de cozimentos e das polpas branqueadas, respectivamente, das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

Tabela 6 – Valores do índice de retenção de água (IRA) e de *hornification* das fibras das polpas marrons com diferentes conteúdos de xilanas, produzidas pelos quatro protocolos de cozimento, das madeiras de *E. grandis* (EG) e *E. urograndis* (EU)

Protocolos	Xilanas (%)		IRA (%)		<i>Hornification</i> (%)	
	EG	EU	EG	EU	EG	EU
1	15,2	17,7	131	149	15,7	17,2
2	6,0	6,4	116	129	27,4	31,9
3	7,0	8,1	115	121	17,6	20,4
4	20,2	21,3	186	190	12,8	17,0

Como observado na Tabela 6, o conteúdo de xilanas influenciou a quantidade de água retida pelas fibras, devendo ser ressaltado que as polpas do protocolo de cozimento 4 com elevado conteúdo de xilanas (20,2 e 21,3),

Tabela 7 – Valores do índice de retenção de água (IRA) e de *hornification* das fibras das polpas branqueadas com diferentes conteúdos de xilanas, produzidas de polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento, das madeiras de *E. grandis* (EG) e *E. urograndis* (EU)

		Parâmetros	Xilanas (%)	IRA (%)	Hornification (%)	
Protocolos	1	CCE-AO/D(PO)D	EG	4,2	106	22,6
		~4% de xilanas	EU	4,7	111	22,9
		CCE-OA/D(PO)D	EG	7,7	110	17,2
		~8% de xilanas	EU	8,1	115	18,6
		OA/D(PO)D	EG	14,8	117	17,7
		(referência)	EU	15,6	124	21,6
		OA/D(PO)D	EG	17,8	124	14,7
		~20% de xilanas	EU	19,2	129	18,5
	2	AD(EO)D	EG	5,5	101	21,7
			EU	5,8	102	22,5
		OA/D(PO)D	EG	5,0	114	18,5
			EU	5,3	115	21,3
	3	AD(EO)D	EG	6,8	110	21,2
			EU	7,4	111	21,5
		OA/D(PO)D	EG	6,4	112	15,1
			EU	7,3	115	19,8
4	AD(EO)D	EG	18,5	134	15,3	
		EU	19,6	149	17,5	
	OA/D(PO)D	EG	18,6	158	14,4	
		EU	20,3	159	14,8	

para madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente) resultaram nos maiores valores de IRA. O oposto foi observado para as polpas marrons dos protocolos de cozimento 2 e 3, que tiveram os menores valores, devido aos seus baixos conteúdos de xilanas (6,0 a 8,1%). Além disso, as polpas de madeira de *E. urograndis* alcançaram valores mais elevados de IRA que as de madeira de *E. grandis*, o que pode ser explicado pelo maior teor de xilanas e maior *coarseness* (Tabela 4) dessas amostras.

As polpas marrons do protocolo de cozimento 2 resultaram nos valores mais elevados de *hornification*, o que já era esperado devido ao baixo conteúdo de xilanas obtidos nessas polpas (6,0 e 6,4%, para madeiras de *E. grandis* e

E. urograndis) em relação às polpas dos demais protocolos. Verifica-se que nas polpas marrons com elevado conteúdo de xilanas o fenômeno de *hornification* foi menos pronunciado. Esses resultados são explicados pelo fato de as xilanas impedirem a formação de agregados de microfibrilas durante a secagem da polpa, favorecendo a re-humidificação das polpas secas, diminuindo, assim, o aparecimento do fenômeno de *hornification* das fibras (CASTANHO; OLIVEIRA, 2000; SANTOS, 2005).

O teor de finos também contribui para abrandar o fenômeno de *hornification*. As polpas marrons de madeira de *E. urograndis*, por possuírem fibras de maior *coarseness*, produziram mais finos. Em razão da maior superfície de contato e maior área de ligação que os finos proporcionam, eles podem ter sido responsáveis pela diminuição do fenômeno de *hornification* das polpas marrons derivadas da madeira de *E. urograndis*.

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

Assim, a tendência observada na Tabela 6 para as polpas marrons foi também encontrada nas polpas branqueadas na Tabela 7. Os maiores valores de IRA (124 a 159%) foram obtidos para as polpas branqueadas com elevado conteúdo de xilanas (17,8 a 20,3%) e os menores (101 a 115%) para as polpas branqueadas com baixo conteúdo de xilanas (5,5 a 8,1%). Também, as polpas branqueadas de madeira de *E. urograndis* apresentaram valores de IRA mais elevados que os da madeira de *E. grandis*, o que pode ser explicado pelo maior conteúdo de xilanas (Tabelas 2 e 7) e de finos (Tabela 5) encontrados nessas polpas.

Como esperado, os valores de *hornification* foram baixos para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4 e altos para aquelas com baixo conteúdo de xilanas, evidenciando a influência das xilanas em minimizar a aparição desse fenômeno durante a secagem das fibras. Santos (2005)

concluiu que a remoção gradativa das hemiceluloses de polpas branqueadas aumenta a unificação das fibras e prejudica as propriedades mecânicas, o que também foi verificado neste estudo.

3.3. Análise de imagens das polpas branqueadas

As Figuras 2, 3 e 4 ilustram o comportamento das fibras obtidas de polpas branqueadas com conteúdos de xilanas de aproximadamente 8, 15 e 20%, respectivamente, para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

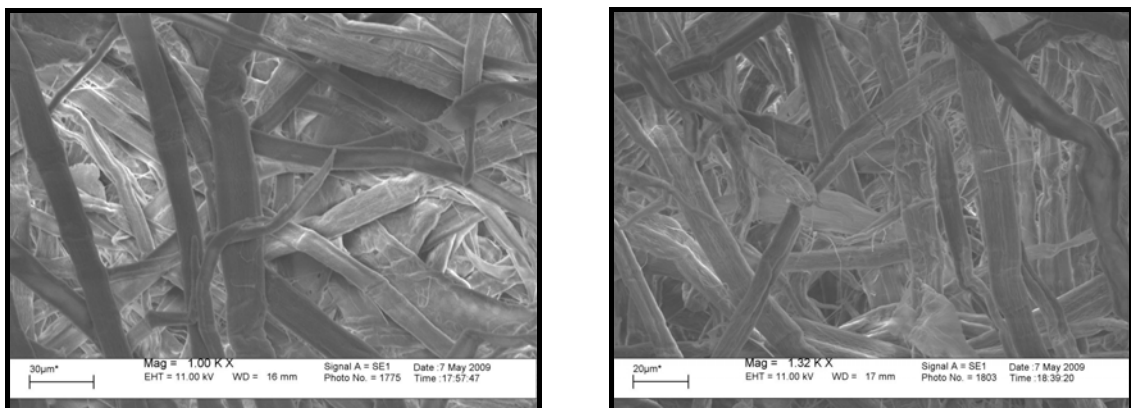


Figura 2 – Imagem SEM da polpa branqueada pela sequência O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 3 com aproximadamente 8% de xilanas das madeiras de *E. grandis* (foto da esquerda) e de *E. urograndis* (foto da direita).

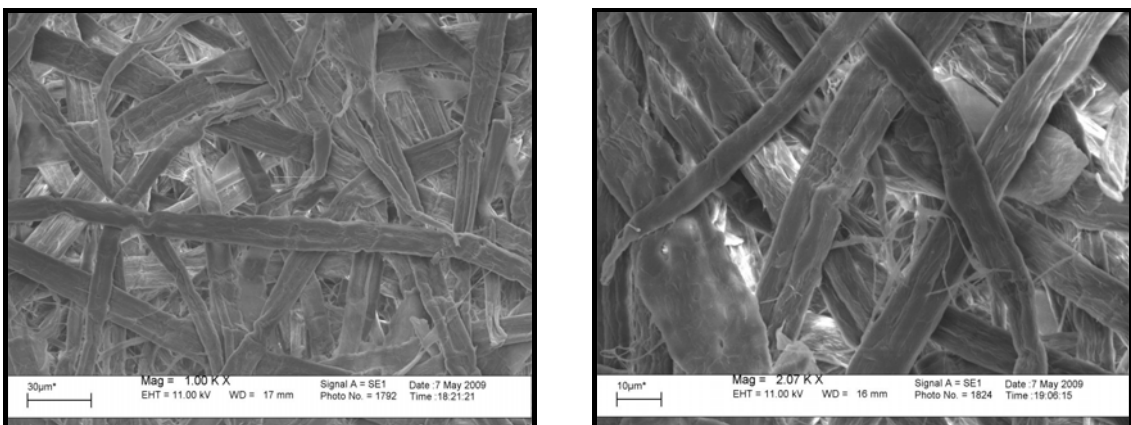


Figura 3 – Imagem SEM da polpa branqueada pela sequência O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 1 com aproximadamente 15% de xilanas das madeiras de *E. grandis* (foto da esquerda) e de *E. urograndis* (foto da direita).

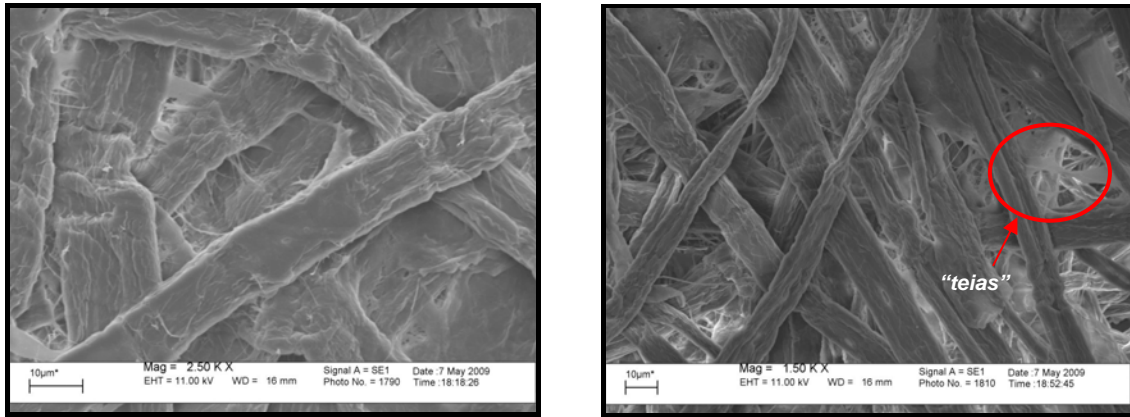


Figura 4 – Imagem SEM da polpa branqueada pela sequência O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 4 com aproximadamente 20% de xilanas das madeiras de *E. grandis* (foto da esquerda) e de *E. urograndis* (foto da direita).

De acordo com as imagens, a Figura 2 apresenta fibras com superfícies mais lisas e uma estrutura aparentemente mais frouxa, o que se deve ao menor número de ligações interfibras, causado possivelmente pelo baixo conteúdo de xilanas das amostras. As fibras de madeira de *E. urograndis* apresentam-se degradadas, o que é explicado pela extensa degradação sofrida devido à elevada carga de álcali utilizada na produção da polpa marrom pelo protocolo de cozimento 3. A Figura 3 ilustra as fibras da polpa com conteúdo normal de xilanas (aproximadamente 15%), onde podem ser observados filamentos entre as fibras, dando origem a uma estrutura mais compacta que a das polpas com conteúdo de xilanas de aproximadamente 8%.

Na Figura 4, pode-se observar a presença de “teias” e filamentos entre as fibras, as quais são provavelmente estruturas (feixes de fibrilas) reforçadas por xilanas, que nas polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4 estão em grande quantidade (aproximadamente 20%). Observa-se a maior interação, ou ligações, entre as fibras, além de uma estrutura mais compacta e fechada do papel que as ilustradas nas Figuras 2 e 3.

3.4. Propriedades físico-mecânicas e ópticas dos papéis

As polpas marrons e branqueadas com diferentes conteúdos de xilanas, produzidas pelas novas tecnologias de cozimento e branqueamento, respectivamente, das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, foram refinadas

em moinho laboratorial PFI e avaliadas quanto às suas propriedades físico-mecânicas e ópticas, com o objetivo de caracterizar as polpas para produção de papéis *tissue* e *P&W*. Para facilitar comparações de propriedades entre tratamentos, foram produzidas curvas de desenvolvimento de propriedades em relação ao consumo de energia no refino.

3.4.1. Polpas marrons

As polpas marrons de número kappa 17-18 com conteúdos de xilanas variando de 6,0 a 21,3% foram refinadas e seus respectivos papéis produzidos foram avaliados quanto às suas propriedades físico-mecânicas e ópticas. Os resultados experimentais estão apresentados na Tabela 1C (Apêndice C), e para melhor visualização algumas propriedades importantes dentro do segmento de papéis *tissue* e *P&W* estão também apresentadas na forma de gráficos (Figuras 5 a 10).

3.4.1.1. Propriedades de resistência mecânica

3.4.1.1.1. Resistência à tração

A resistência à tração é um dos mais importantes atributos de qualidade dos papéis *P&W*, mas de importância menos expressiva no segmento de papéis *tissue*. Essa propriedade dos papéis *P&W* é desenvolvida através do refino. As madeiras que possuem fibras 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). A Figura 5 apresenta curvas de índice de tração para os papéis produzidos em função do consumo de energia de refino das polpas dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

De acordo com a Figura 5, os maiores valores de tração foram encontrados para os papéis com elevado conteúdo de xilanas (20,2 e 21,3%, para madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente), ou seja, para os papéis produzidos com as polpas do protocolo de cozimento 4. O inverso foi observado para os papéis obtidos das polpas marrons dos protocolos de

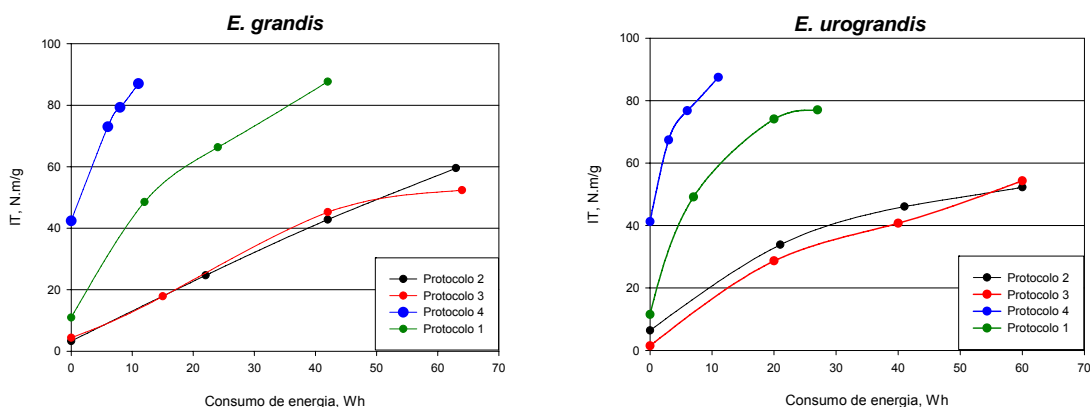


Figura 5 – Índice de tração para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

cozimento 2 e 3, com conteúdo de xilanas variando de 6,0 a 8,1%, que apresentaram valores baixos de resistência mecânica quando comparado aos dos protocolos de cozimento 4 e referência 1. 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 (protocolo de cozimento 4) foi bastante inferior ao das demais polpas, mostrando que polpas com aproximadamente 20% de xilanas alcançam valores desejados de refino com considerável economia de energia para o processo.

Apesar das fibras de maior *coarseness* nas polpas de madeira de *E. urograndis*, o que dificulta o refino, os valores de tração dos papéis foram semelhantes entre os produzidos com as polpas de madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*. Este fato pode ser explicado pelo maior teor de finos obtido nas polpas de madeira de *E. urograndis*, comparado ao das polpas de *E. grandis* (Tabela 4), o que resultou no maior entrelaçamento interfibras, melhorando com isso a resistência à tração. Note também que os papéis obtidos das polpas dos protocolos de cozimento 2 e 3 apresentaram curvas com comportamentos semelhantes, podendo a mesma explicação ser aplicada.

As equações de regressão ajustadas para o índice de tração, em função do consumo de energia de refino para as polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, estão apresentadas

nas Tabelas 8 e 9, respectivamente. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as quatro condições, pode-se concluir que existem diferenças entre os protocolos de cozimento para as duas madeiras (*E. grandis* e *E. urograndis*).

Tabela 8 – Equações de regressão ajustadas para índice de tração (N.m/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento da madeira de *E. grandis*

Protocolos	Equações Ajustadas	R ² (%)
1	$\hat{y} = 19,07439 + 1,75836x$	94,0
2	$\hat{y} = 4,19503 + 0,89386 x$	99,8
3	$\hat{y} = 5,96089 + 0,78658 x$	96,3
4	$\hat{y} = 42,40993+ 6,26804 x - 0,20227 x^2$	99,9

Tabela 9 – Equações de regressão ajustadas para índice de tração (N.m/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento da madeira de *E. urograndis*

Protocolos	Equações Ajustadas	R ² (%)
1	$\hat{y} = 10,91904 + 3,78522x - 0,05353 x^2$	99,7
2	$\hat{y} = 6,72082 + 1,50011x - 0,01247 x^2$	99,8
3	$\hat{y} = 5,67600 + 0,85355x$	96,0
4	$\hat{y} = 48,45114 + 3,95227x$	87,8

3.4.1.1.2. Resistência ao rasgo

A resistência ao rasgo é uma propriedade que pode ser negativamente afetada pela ação de intenso refino, causando danos à estrutura das fibras, o que poder reduzir o seu comprimento e também contribuir para a redução da resistência ao rasgo do papel (HARTLER, 1997; SILVA; OLIVEIRA, 2000). A Figura 6 apresenta curvas de índice de rasgo para os papéis produzidos em função do consumo de energia de refino das polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

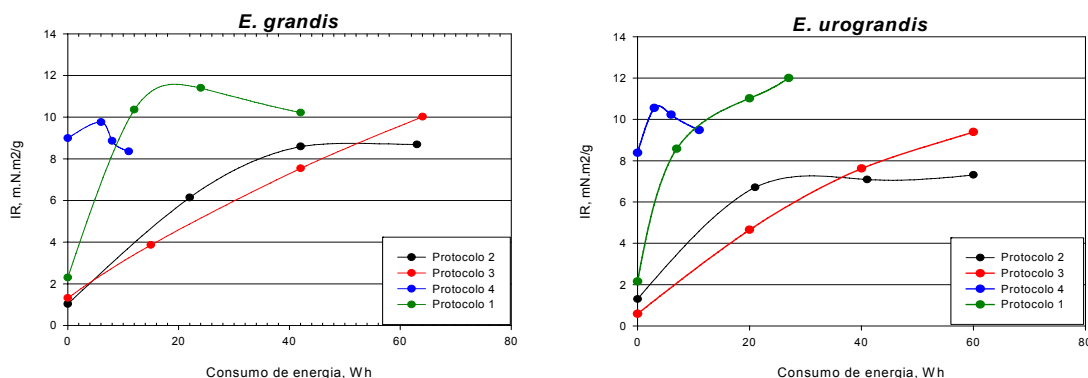


Figura 6 – Índice de rasgo para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

Na Figura 6 é mostrado que os maiores valores de índice de rasgo foram encontrados para os papéis com 15,2-17,7% e 20,2-21,3% de xilanas, obtidos das polpas marrons dos protocolos de cozimento 1 e 4, respectivamente, indicando maior integridade das suas fibras. Os papéis com baixo conteúdo de xilanas (6-8,1%), provenientes das polpas dos protocolos de cozimento 2 e 3, comportaram-se semelhantemente entre si.

Em níveis muito altos de refino ocorreram, em geral, quedas bruscas de resistência ao rasgo para os papéis produzidos com as polpas dos protocolos de cozimento 1 e 4, devido à ação de corte das lâminas do refinador, que causa a redução do comprimento médio das fibras, e também pela elevada porcentagem de hemiceluloses desses papéis, o que aparentemente fez agravar ainda mais a situação. Salomão (2001) observou a mesma tendência em polpas refinadas de eucaliptos e pinus 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.

Deve ser notado que as polpas do protocolo de cozimento 4 das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis* consumiram bem menos energia para o refino que as demais amostras, sendo os maiores índices de rasgo de 9,8 e 10,6 mN.m²/g conseguidos com apenas 6 e 3 wh de energia, para as polpas de madeira de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente.

As equações de regressão ajustadas para o índice de rasgo, em função do consumo de energia de refino para as polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, estão apresentadas nas Tabelas 10 e 11, respectivamente. Para as duas madeiras, de *E. grandis* e *E. urograndis*, como o modelo estatístico não é o mesmo para as quatro condições, pode-se concluir que existem diferenças entre os protocolos de cozimento.

Tabela 10 – 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 marrons dos quatro protocolos de cozimento da madeira de *E. grandis*

Protocolos	Equações Ajustadas	R ² (%)
1	$\hat{y} = 2,68154 + 0,70133x - 0,01254 x^2$	96,0
2	$\hat{y} = 1,01983 + 0,29449 x - 0,00274 x^2$	99,9
3	$\hat{y} = 1,59334 + 0,13526 x$	99,4
4	Nenhum modelo se ajustou aos dados	-

Tabela 11 – 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 marrons dos quatro protocolos de cozimento da madeira de *E. urograndis*

Protocolos	Equações Ajustadas	R ² (%)
1	$\hat{y} = 2,12650 + 0,66432x - 0,01247 x^2$	99,9
2	Nenhum modelo se ajustou aos dados	-
3	$\hat{y} = 0,58450 + 0,23273x - 0,00143 x^2$	100
4	Nenhum modelo se ajustou aos dados	-

3.4.1.1.3. Módulo de elasticidade

A Figura 7 apresenta as curvas do módulo de elasticidade (MOE) para os papéis produzidos em função do consumo de energia de refino das polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

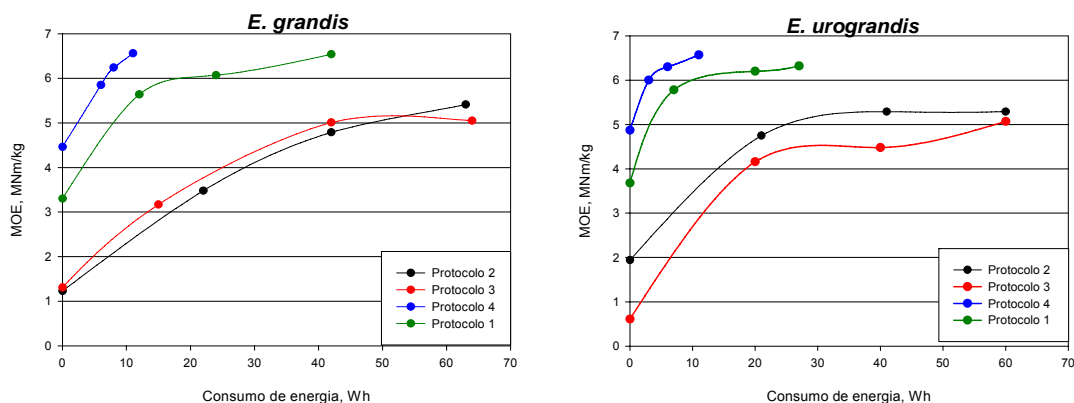


Figura 7 – Módulo de elasticidade para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de baixa e alta densidade.

Observa-se na Figura 7 que as xilanas também exerceram influência positiva nos valores de módulo de elasticidade das amostras. Os papéis produzidos das polpas do protocolo de cozimento 4 com conteúdo de xilanas de aproximadamente 20% destacaram-se em relação aos dos outros protocolos (1, 2 e 3), por apresentarem os maiores valores de módulo de elasticidade (MOE) com os menores consumos de energia. Posteriormente o mesmo ocorreu para os papéis das polpas do protocolo de cozimento 1, cujo conteúdo de xilanas foi de 15-17%. Os papéis produzidos com as polpas dos protocolos de cozimento 2 e 3 apresentaram comportamento similar entre si e os menores valores de MOE, o que pode ser explicado pelos seus baixos conteúdos de xilanas. Aparentemente o módulo de elasticidade não foi influenciado pelo tipo de madeira, pois os resultados foram semelhantes entre os papéis provenientes das polpas de madeira de *E. grandis* e *E. urograndis*.

As equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade, em função do consumo de energia de refino para as polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento da madeira de *E. grandis*, estão apresentadas na Tabela 12. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as quatro condições, pode-se concluir que existem diferenças entre os protocolos de cozimento.

Nenhum modelo estatístico ajustou-se satisfatoriamente aos dados sobre módulo de elasticidade em função do consumo de energia para as polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento da madeira de *E. urograndis*.

Tabela 12 – Equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade (M.N.m/kg), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento da madeira de *E. grandis*

Protocolos	Equações Ajustadas	R ² (%)
1	Nenhum modelo se ajustou aos dados	-
2	$\hat{y} = 1,22992 + 0,12157 x - 0,00087648 x^2$	100
3	$\hat{y} = 1,30814 + 0,14455x - 0,00134 x^2$	100
4	$\hat{y} = 4,54753 + 0,19680x$	97,7

3.4.1.2. Propriedade física

Na área papelreira mundial, 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.

3.4.1.2.1. Volume específico aparente (VEA)

No segmento industrial produtivo, os papéis *tissue* e outros papéis porosos e volumosos demandam certas propriedades especiais, que os caracterizam com bom desempenho nas operações de suas máquinas de fabricação e em sua comercialização. Algumas dessas propriedades são: volume específico aparente, resistência do papel a seco e a úmido, porosidade, maciez, absorção de líquido, etc. A Figura 8 apresenta curvas de volume específico aparente (VEA) para os papéis produzidos em função do consumo de energia de refino das polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

Como ilustrado na Figura 8, os mais altos valores de volume específico aparente (VEA) foram obtidos nos papéis com baixo conteúdo de xilanas, ou seja, provenientes das polpas dos protocolos de cozimento 2 e 3, o que os torna interessantes no segmento *tissue*, por apresentarem alto *bulk* e baixo teor

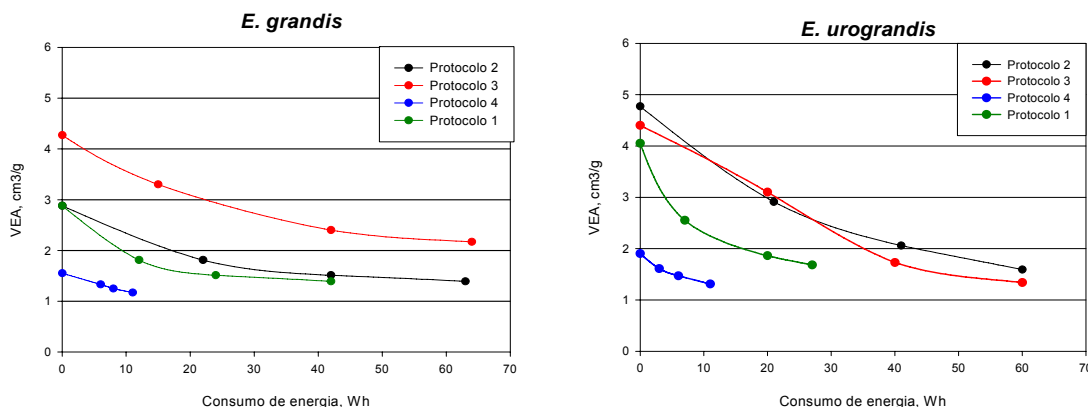


Figura 8 – Volume específico aparente para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

de hemiceluloses. Para alguns tipos de papéis, os altos teores de hemiceluloses podem não ser desejados: papéis *tissue*, papéis decorativos, papéis-filtro, papéis base impregnação, etc. sendo a remoção de hemiceluloses uma possível alternativa (FOELKEL, 2007).

Para os papéis produzidos com as polpas marrons com conteúdo de xilanas de aproximadamente 20% (protocolo de cozimento 4), os valores de VEA foram muito baixos, assim como o consumo de energia das polpas utilizado para os três pontos de refino, mostrando novamente a influência das hemiceluloses sobre a eficiência do refino e na produção de papéis mais densos. Os papéis produzidos com as polpas marrons das madeiras de *E. urograndis* resultaram em valores de VEA mais elevados que os obtidos das polpas de *E. grandis*, o que já era esperado, por se tratar de fibras, em geral, com maiores *coarseness* (Tabela 4).

As equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente, em função do consumo de energia de refino para as polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, estão apresentadas nas Tabelas 13 e 14, respectivamente.

Como pode ser observado nas Tabelas 13 e 14, para ambas as madeiras, de *E. grandis* e *E. urograndis*, o modelo estatístico não é o mesmo para as quatro condições, podendo-se concluir que existem diferenças entre os protocolos de cozimento.

Tabela 13 – Equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (cm³/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento da madeira de *E. grandis*

Protocolos	Equações Ajustadas	R ² (%)
1	$\hat{y} = 3,91410 - 0,14882x + 0,00218 x^2$	99,7
2	$\hat{y} = 4,74989 - 0,09725x + 0,00075287 x^2$	99,8
3	$\hat{y} = 4,24824 - 0,06884x + 0,00057133 x^2$	99,9
4	$\hat{y} = 1,54459 - 0,03514x$	99,5

Tabela 14 – Equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (cm³/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento da madeira de *E. urograndis*

Protocolos	Equações Ajustadas	R ² (%)
1	$\hat{y} = 4,04255 - 0,13970x + 0,00206 x^2$	99,9
2	$\hat{y} = 2,63180 - 0,02408x$	84,0
3	$\hat{y} = 4,22500 - 0,05275x$	95,5
4	$\hat{y} = 1,82932 - 0,05136x$	92,6

3.4.1.3. Propriedades ópticas

3.4.1.3.1. Opacidade

A Figura 9 apresenta curvas de opacidade para os papéis produzidos em função do consumo de energia de refino das polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

Como podemos observar na Figura 9, aparentemente os papéis obtidos das polpas dos protocolos de cozimentos 1, 2 e 3 apresentaram resultados semelhantes de opacidade, sendo os menores valores obtidos para os papéis provenientes do protocolo de cozimento 4, o que também pode ser verificado na Tabela 1C (Apêndice C). De modo geral, o refino causou a queda na opacidade de todas as amostras, o que pode ser mais bem visualizado nos

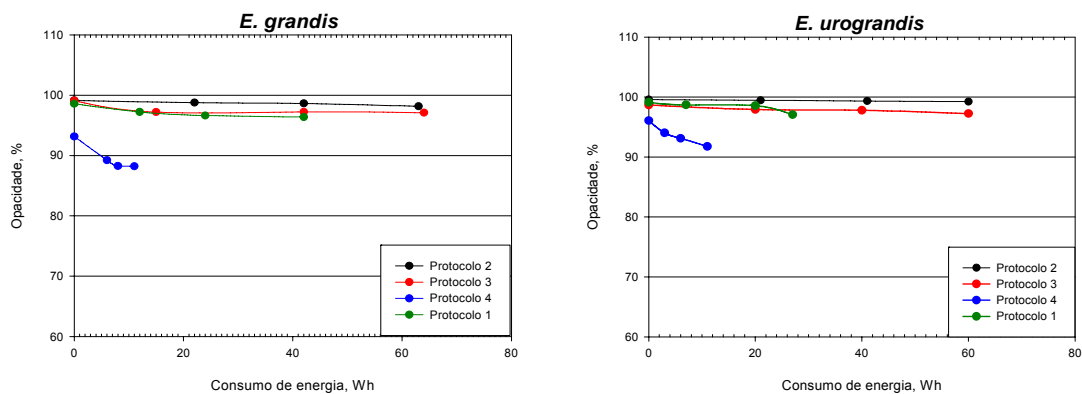


Figura 9 – Opacidade para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

resultados da Tabela 1C (Apêndice C). Os resultados mostram, também, que a opacidade foi pouco influenciada pelo tipo de madeira.

As equações de regressão ajustadas para a opacidade, em função do consumo de energia de refino para as polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento da madeira de *E. grandis*, estão apresentadas na Tabela 15. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as quatro condições, pode-se concluir que existem diferenças entre os protocolos de cozimento.

Tabela 15 – Equações de regressão ajustadas para a opacidade (%), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento da madeira de *E. grandis*

Protocolos	Equações Ajustadas	R ² (%)
1	$\hat{y} = 98,38159 - 0,07329x$	97,6
2	$\hat{y} = 99,12836 - 0,01452x$	96,9
3	Nenhum modelo se ajustou aos dados	-
4	$\hat{y} = 93,17601 - 0,95375x + 0,04516 x^2$	99,7

As equações de regressão ajustadas para a opacidade, em função do consumo de energia para as polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento da madeira de *E. urograndis*, estão apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16 – Equações de regressão ajustadas para a opacidade (%), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento da madeira de *E. urograndis*

Protocolos	Equações Ajustadas	R ² (%)
1	$\hat{y} = 45,04150 - 0,43623x$	91,8
2	$\hat{y} = 99,56887 - 0,00545 x$	99,4
3	$\hat{y} = 98,57400 - 0,02230 x$	94,3
4	$\hat{y} = 99,32255 - 0,05120x$	81,5
Comum	$\hat{y} = 96,70645 + 0,03067x$	7,03

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 98,06^{**}; e valor P = 0,0001.

** Significativo a 1% de probabilidade (P < 0,01).

Com base no teste F, a hipótese de igualdade das quatro equações foi rejeitada, podendo-se concluir que existem diferenças significativas (P < 0,01) entre as quatro equações.

3.4.1.3.2. Coeficiente de dispersão de luz

A Figura 10 apresenta as curvas do coeficiente de dispersão de luz para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento para as polpas das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

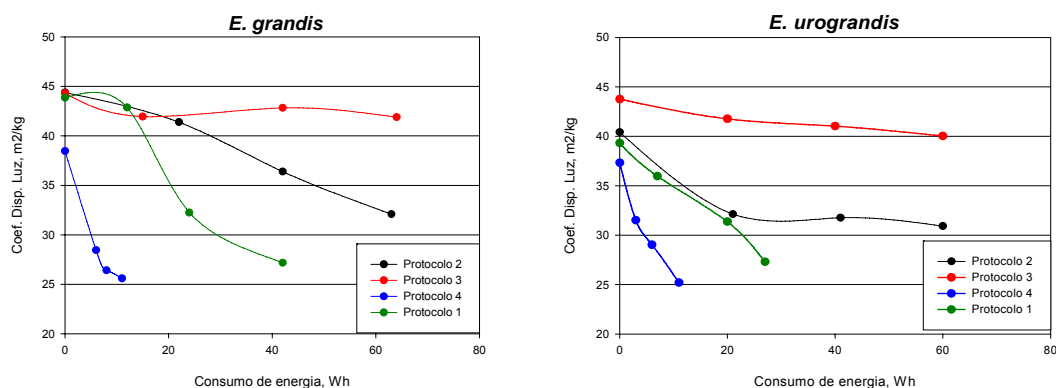


Figura 10 – Coeficiente de dispersão de luz para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

De acordo com a Figura 10, os papéis com baixo conteúdo de xilanas (produzidos com as polpas dos protocolos de cozimento 2 e 3) resultaram nos maiores valores do coeficiente de dispersão de luz, o que pode ser explicado pelo menor número de ligações interfibras, dando origem ao maior número de interfaces entre fibras que refratam e refletem mais luz. O oposto foi obtido para os papéis provenientes da polpa do protocolo de cozimento 4, que apresenta elevado conteúdo de xilanas (aproximadamente 20%). Assim como para a opacidade, a propriedade de dispersão de luz foi pouco influenciada pelo tipo de madeira, o que pode ser verificado pelos valores semelhantes obtidos entre os papéis produzidos com as polpas marrons de *E. grandis* e de *E. urograndis* na Tabela 1C (Apêndice C). Além disso, em todas as amostras, como era esperado, o refino causou a queda nos valores do coeficiente de dispersão de luz.

As equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz, em função do consumo de energia de refino para as polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, estão apresentadas nas Tabelas 17 e 18, respectivamente.

Tabela 17 – Equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz (m^2/kg), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento da madeira de *E. grandis*

Protocolos	Equações Ajustadas	R ² (%)
1	$\hat{y} = 45,04150 - 0,43623x$	91,8
2	$\hat{y} = 44,89940 - 0,19974 x$	98,7
3	Nenhum modelo se ajustou aos dados	-
4	$\hat{y} = 37,50332 - 1,20413x$	93,8

Como podemos observar nas Tabelas 17 e 18, o modelo estatístico não é o mesmo para as quatro condições, podendo-se concluir que existem diferenças entre os protocolos de cozimento para ambas as madeiras, de *E. grandis* e *E. urograndis*.

Tabela 18 – Equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz (m^2/kg), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento da madeira de *E. urograndis*

Protocolos	Equações Ajustadas	R ² (%)
1	$\hat{y} = 44,99510 - 0,48494x$	98,2
2	Nenhum modelo se ajustou aos dados	-
3	$\hat{y} = 43,43300 - 0,05960x$	95,1
4	$\hat{y} = 36,02182 - 1,05136x$	94,1

3.4.2. Polpas branqueadas

Os papéis produzidos das polpas branqueadas até 90% ISO de alvura pelas sequências A-D-(EO)-D, O-A/D-(PO)-D e CCE-O-A/D-(PO)-D, com conteúdo de xilanas variando de 4,2 a 20,3%, foram avaliados quanto às suas propriedades físico-mecânicas e ópticas, objetivando caracterizá-los para o segmento de papéis *tissue* e *P&W*. Os resultados experimentais estão apresentados nas Tabelas 2C, 3C e 4C (Apêndice C), e para melhor visualização algumas importantes propriedades estão também apresentadas na forma de gráficos (Figuras 11 a 17).

3.4.2.1. Propriedades de resistência mecânica

3.4.2.1.1. Resistência à tração

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

A Figura 11 apresenta curvas do índice de tração para os papéis produzidos em função do consumo de energia de refino das polpas branqueadas das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*. As curvas foram

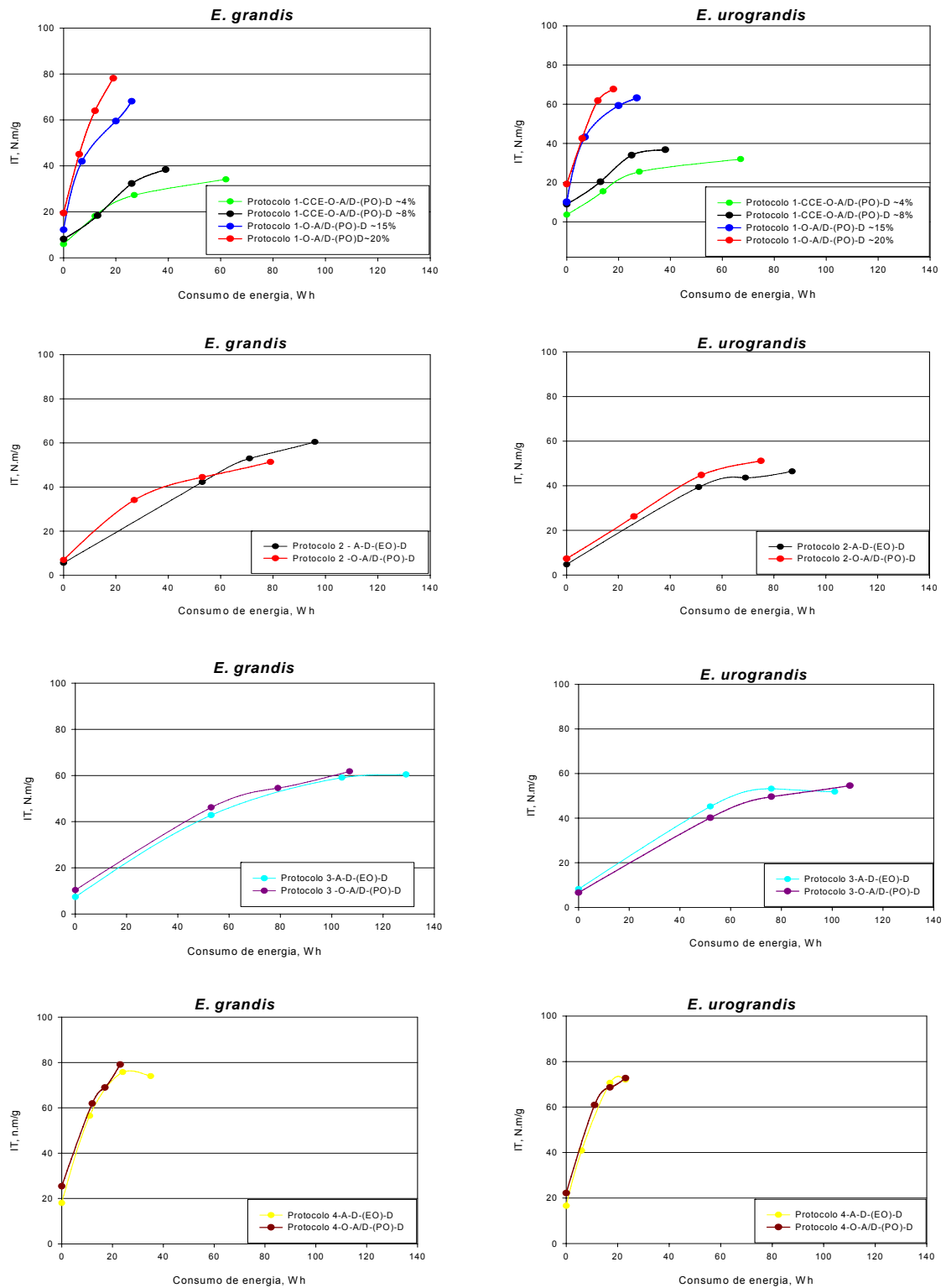


Figura 11 – Índice de tração para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas branqueadas dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

divididas em oito gráficos, conforme o tipo de protocolo de cozimento e a madeira que originou as polpas branqueadas. Comparando os papéis provenientes das polpas branqueadas de madeira de *E. grandis* com as de *E. urograndis*, os maiores valores obtidos do índice de tração foram para as amostras de *E. grandis* (observa-se também nas Tabelas 2C, 3C e 4C – Apêndice C), o que também já era esperado, devido à maior integridade das fibras das polpas provenientes de um cozimento e branqueamento com condições menos drásticas.

De modo geral, o índice de tração dos papéis produzidos com as polpas branqueadas dos protocolos de cozimento 4 e 1 com aproximadamente 20% de xilanas foi beneficiado pela adição desta hemicelulose. Os menores valores do índice de tração foram encontrados para os papéis obtidos das polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3, o que pode ser explicado pelos baixos conteúdos de xilanas (4,2 e 4,7% para madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente), assim como pelas suas baixíssimas viscosidades (2,0 mPa.s – Tabela 2). Não foi observada influência significativa do tipo de sequência de branqueamento nos valores de índice de tração obtidos.

Para uma dada faixa de índice de tração, por exemplo, 60-70 N.m/g, observa-se que as polpas branqueadas com conteúdo de xilanas de aproximadamente 20%, obtidas dos protocolos de cozimento 1 e 4, demandaram menos energia de refino que as demais polpas. Curiosamente, as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1 com aproximadamente 4 e 8% de xilanas resultaram em menores consumos de energia, comparadas às polpas branqueadas dos protocolos de cozimento 2 e 3, no qual o consumo de energia de refino foi alto, e que também continham baixos conteúdos de xilanas (5 a 7,4% - Tabela 2). Aparentemente o estágio CCE, utilizado no branqueamento das polpas do protocolo de cozimento 1 para produção de amostras com aproximadamente 4 e 8% de xilanas, além de remover as hemiceluloses, causou algum efeito de descristalização e degradação na celulose, tornando-a mais suscetível ao refino (FENGEL; WEGENER, 1989).

A Figura 12 apresenta o efeito do conteúdo de xilanas das polpas branqueadas no consumo de energia de refino para alcançar, por exemplo, o índice de tração de 60 N.m/g. Observa-se que com o aumento de 13 para 17% do conteúdo de xilanas o consumo de energia diminuiu em 40%, o que significa

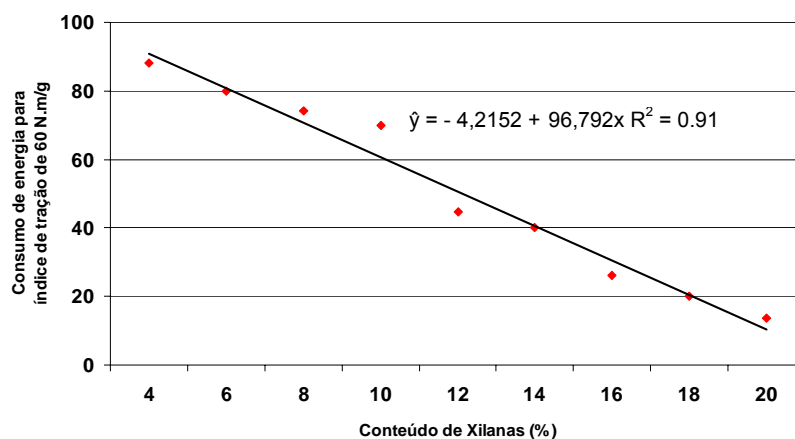


Figura 12 – Efeito do conteúdo de xilanas no consumo de energia de refino para alcançar índice de tração de 60 N.m/g.

cerca de 10% de economia de energia por cada 1% de acréscimo no conteúdo de xilanas. As xilanas aumentam a hidratação das fibras, assim diminuindo a energia de refino (MAGATON *et al.*, 2009).

As equações de regressão ajustadas para o índice de tração, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. grandis*, estão apresentadas na Tabela 19. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as quatro condições, pode-se concluir que existem diferenças entre as equações.

Tabela 19 – Equações de regressão ajustadas para índice de tração (N.m/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências CCE-O-A/D-(PO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~4%	$\hat{y} = 8,03673 + 0,65880x$	96,9
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~8%	$\hat{y} = 9,08357 + 1,14671x$	99,5
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~15%	$\hat{y} = 12,17500 + 2,58846x - 0,02302x^2$	100
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~20%	$\hat{y} = 19,72128 + 4,81434x - 0,12003x^2$	99,9

A Tabela 20 apresenta as equações de regressão ajustadas para o índice de tração, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. urograndis*. Com

Tabela 20 – Equações de regressão ajustadas para índice de tração (N.m/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências CCE-O-A/D-(PO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~4%	$\hat{y} = 3,45864 + 1,07757x - 0,00851x^2$	99,9
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~8%	$\hat{y} = 9,92531 + 3,07459x - 0,04080x^2$	99,9
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~15%	$\hat{y} = 8,91772 + 1,87362x - 0,03114x^2$	100
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~20%	$\hat{y} = 19,00650 + 4,97608x - 0,13951x^2$	99,9
Comum	$\hat{y} = 13,27016 + 2,40510x - 0,04069x^2$	45,2

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 808,6^{ns}; e valor P = 0,001.

** Significativo a 1% de probabilidade (P < 0,01).

base no teste F, a hipótese de igualdade das quatro equações foi rejeitada, podendo-se concluir que existem diferenças significativas (P < 0,01) entre as quatro equações.

As equações de regressão ajustadas para o índice de tração, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. grandis*, estão apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21 – Equações de regressão ajustadas para índice de tração (N.m/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 2 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 7,8494 + 0,5899x$	97,6
Prot. 2 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 12,4614 + 0,5472x$	90,8
Comum	$\hat{y} = 10,5673 + 0,5633x$	94,5

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 0,23^{ns}; e valor P = 0,8033

ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

Com base no teste F, a hipótese de igualdade das duas equações 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 das duas equações envolvidas.

A Tabela 22 apresenta as equações de regressão ajustadas para o índice de tração, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. urograndis*. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as duas condições, pode-se concluir que existem diferenças entre as equações.

Tabela 22 – Equações de regressão ajustadas para índice de tração (N.m/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 2 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 4,76999 + 0,94394x - 0,00538x^2$	99,9
Prot. 2 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 9,38615 + 0,60088x$	97,1

As equações de regressão ajustadas para o índice de tração, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3 das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, estão apresentadas nas Tabelas 23 e 24, respectivamente.

Tabela 23 – Equações de regressão ajustadas para índice de tração (N.m/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 3 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 3 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 7,34058 + 0,85064x - 0,00340x^2$	100
Prot. 3 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 10,49962 + 0,83695x - 0,00337x^2$	99,9
Comum	$\hat{y} = 8,83391 + 0,86305x - 0,00357x^2$	99,6

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 4,33^{ns}; e valor P = 0,1934
ns: não significativo em nível de 5% de probabilidade (P > 0,05)

Com base no teste F, em ambas as madeiras, de *E. grandis* e de *E. urograndis*, a hipótese de igualdade das duas equações não foi rejeitada, podendo-se concluir que as duas equações não diferem significativamente (P > 0,05). Assim, para cada uma das madeiras, uma equação comum pode ser usada como estimativa das duas equações envolvidas.

Tabela 24 – Equações de regressão ajustadas para índice de tração (N.m/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 3 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 3 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 8,07190 + 1,03236x - 0,00591x^2$	99,9
Prot. 3 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 6,54398 + 0,84113x - 0,00366x^2$	99,9
Comum	$\hat{y} = 7,35087 + 0,92356x - 0,00461x^2$	99,1

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 14,23^{ns}; e valor P = 0,0664.

ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

Nas Tabelas 25 e 26 estão apresentadas as equações de regressão ajustadas para o índice de tração, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4 das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente.

Tabela 25 – Equações de regressão ajustadas para índice de tração (N.m/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 4 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 4 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 18,26503 + 4,25001x - 0,07616x^2$	99,9
Prot. 4 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 25,58950 + 3,60208x - 0,05652x^2$	99,7
Comum	$\hat{y} = 21,66896 + 4,11095x - 0,07469x^2$	98,9

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 4,62^{ns} e valor P = 0,1830

ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

Tabela 26 – Equações de regressão ajustadas para índice de tração (N.m/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 4 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 4 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 15,72489 + 5,23488x - 0,12431x^2$	99,6
Prot. 4 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 22,33796 + 4,56453x - 0,10417x^2$	99,8
Comum	$\hat{y} = 18,78250 + 4,89909x - 0,11355x^2$	98,9

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 1,69^{ns}; e valor P = 0,3927.

ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

Com base no teste F, em ambas as madeiras, de *E. grandis* e *E. grandis*, a hipótese de igualdade das duas equações 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 das duas equações envolvidas.

3.4.2.1.2. Resistência ao rasgo

A resistência ao rasgo é influenciada pela resistência individual das fibras, pela sua integridade estrutural, pelo número total de fibras que participam na ruptura da folha, pelo comprimento e espessura de parede das fibras e pela resistência das ligações interfibras da folha de papel (CASTANHO; OLIVEIRA, 2000). O ensaio de resistência ao rasgo é usado para avaliar a resistência de sacos de papel, etiquetas, papéis para imprimir e escrever e demais papéis que na utilização são submetidos à força de rasgo (D'ALMEIDA, 1988).

A Figura 13 apresenta as curvas do índice de rasgo para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas branqueadas dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*. Observa-se que os papéis produzidos com as polpas branqueadas dos protocolos de cozimento 1 com aproximadamente 20% de xilanas e do cozimento 4 desenvolveram maiores resistências ao rasgo que as demais amostras, evidenciando a importância das xilanas na melhoria da resistência mecânica de papéis. O oposto foi observado nos papéis obtidos das polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1 com aproximadamente 4% de xilanas, as quais resultaram em amostras com baixa resistência ao rasgo (0,88 a 3,79 mN.m²/g), o que pode ser explicado pelo seu baixo conteúdo de xilanas (Tabela 2) e baixos comprimentos médios das fibras (Tabela 5). Ainda de acordo com a Figura 13, podemos também observar que as amostras branqueadas provenientes do protocolo de cozimento 1 com aproximadamente 15 e 20% de xilanas, tanto para a madeira de *E. grandis* quanto para a de *E. urograndis*, resultaram em valores de índice de rasgo similares (veja também a Tabela 2C, Apêndice C), o que pode ser explicado pelo comprimento médio das fibras, que foram iguais para as duas amostras (0,67 mm –Tabela 5).

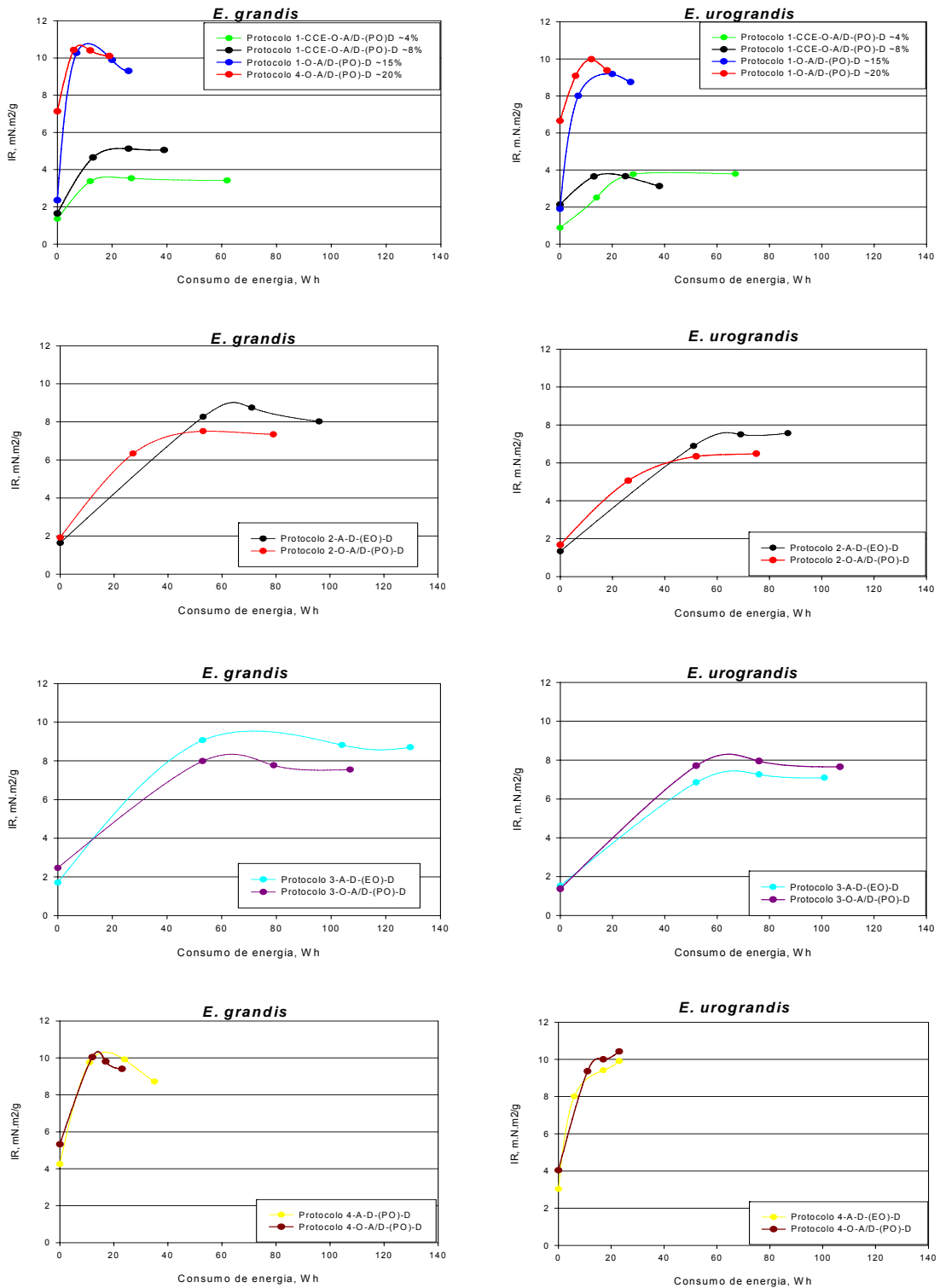


Figura 13 – Índice de rasgo, em função do consumo de energia de refino para os papéis produzidos das polpas branqueadas dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

Assim como os papéis produzidos com as polpas marrons, os papéis com as polpas branqueadas até certo nível de refino tiveram seus valores de resistência ao rasgo aumentados, diminuindo com a intensificação deste, pois, como já discutido anteriormente, o refino pode causar danos à estrutura das fibras (HARTLER, 1997; OLIVEIRA; SABIONI, 1998). De modo geral, papéis obtidos das polpas da madeira de *E. grandis* resultaram nos maiores valores de resistência ao rasgo que os obtidos das polpas de *E. urograndis*, o que pode ser explicado pelo maior número de fibras por grama e comprimento médio das fibras das polpas de madeira de *E. grandis* (Tabela 5).

Observa-se também que as polpas branqueadas dos protocolos de cozimento 1 e 4 com aproximadamente 20% de xilanas das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis* consumiram menos energia de refino que as demais amostras, tendo os melhores índices de rasgo de 10,37 e 10,4 mN.m²/g sido obtidos com 19 e 23 wh de energia de refino das polpas, respectivamente. O oposto foi observado nas polpas com baixo conteúdo de xilanas, que necessitaram de consumo elevado de energia para atingir o grau de refino desejado (Tabelas 3C e 4C, Apêndice C), principalmente as polpas branqueadas dos protocolos de cozimento 2 e 3, evidenciando a influência das xilanas na melhoria do refino das polpas.

Para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. grandis*, nenhum modelo estatístico se ajustou satisfatoriamente aos dados sobre índice de rasgo em função do consumo de energia.

As equações de regressão ajustadas para o índice de rasgo, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. urograndis*, estão apresentadas na Tabela 27. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as quatro condições, pode-se concluir que existem diferenças entre as equações.

As Tabelas 28 e 29 apresentam as equações de regressão ajustadas para o índice de rasgo, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 2 das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente.

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

Tabela 27 – 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 branqueadas pelas sequências CCE-O-A/D-(PO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~4%	$\hat{y} = 1,23353 + 0,07916x$	87,7
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~8%	Nenhum modelo se ajustou aos dados	-
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~15%	Nenhum modelo se ajustou aos dados	-
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~20%	$\hat{y} = 6,66400 + 0,25400x - 0,00639x^2$	99,9

Tabela 28 – 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 branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 2 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 1,64161 - 0,19637x - 0,00135x^2$	100
Prot. 2 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 2,00103 + 0,19493x - 0,00163x^2$	99,3
Comum	$\hat{y} = 1,88642 + 0,18186x - 0,00128x^2$	96,8

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 7,71^{ns}; e valor P = 0,1170.
ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

Tabela 29 – 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 branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 2 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 1,33278 + 0,16096x - 0,00103x^2$	99,9
Prot. 2 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 1,71097 + 0,15638x - 0,00125x^2$	99,8
Comum	$\hat{y} = 1,56524 + 0,14855 - 0,00096807x^2$	97,3

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 19,07^{ns}; e valor P = 0,0502.
ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

como estimativa das duas equações envolvidas para cada tipo de madeira, de *E. grandis* e *E. urograndis*.

Nenhum modelo estatístico ajustou-se satisfatoriamente aos dados sobre índice de rasgo, em função do consumo de energia para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3 da madeira de *E. grandis*. As equações de regressão ajustadas para o índice de rasgo, em função do consumo de energia para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3 da madeira de *E. urograndis*, estão apresentadas na Tabela 30. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das duas equações 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 das duas equações envolvidas.

Tabela 30 – Equações de regressão ajustadas para o índice de rasgo ($\text{m.N.m}^2/\text{g}$), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 3 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 3 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 1,53926 + 0,14786x - 0,00092592x^2$	99,8
Prot. 3 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 1,43268 + 0,15959x - 0,00089044x^2$	98,8
Comum	$\hat{y} = 1,50426 + 0,14967x - 0,00086170x^2$	96,2

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 2,67^{ns}; e valor P = 0,2846.

ns = não significativo a 5% de probabilidade ($P > 0,05$).

Nenhum modelo estatístico ajustou-se satisfatoriamente aos dados sobre índice de rasgo, em função do consumo de energia para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4 da madeira de *E. grandis*. As equações de regressão ajustadas para o índice de rasgo, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4 da madeira de *E. urograndis*, estão apresentadas na Tabela 31. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das duas equações 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 das duas equações envolvidas.

Tabela 31 – 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 branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 4 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 4 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 3,39791 + 0,77224x - 0,02196x^2$	95,1
Prot. 4 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 4,08127 + 0,63237x - 0,01571x^2$	99,4
Comum	$\hat{y} = 3,73522 + 0,69761x - 0,01861x^2$	96,3

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 0,22^{ns}; e valor P = 0,8739.
 ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

3.4.2.1.3. Módulo de elasticidade

A Figura 14 apresenta curvas do módulo de elasticidade dos papéis produzidos em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas dos quatro protocolos de cozimento de madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*. Nota-se que o conteúdo de xilanas influenciou o módulo de elasticidade das amostras, sendo os maiores valores obtidos para os papéis produzidos com as polpas branqueadas dos protocolos de cozimento 1 com aproximadamente 20% de xilanas e do protocolo 4.

Segundo Karlsson (2006), o módulo de elasticidade é uma propriedade mecânica que se relaciona inversamente com a maciez do papel, por isso são desejáveis em papéis *tissue* valores baixos de MOE, o que torna os papéis obtidos das polpas branqueadas dos protocolos de cozimento 1 com aproximadamente 4 e 8% de xilanas 2 e 3 interessantes para segmento de papéis *tissue*, por resultarem em baixos valores de MOE.

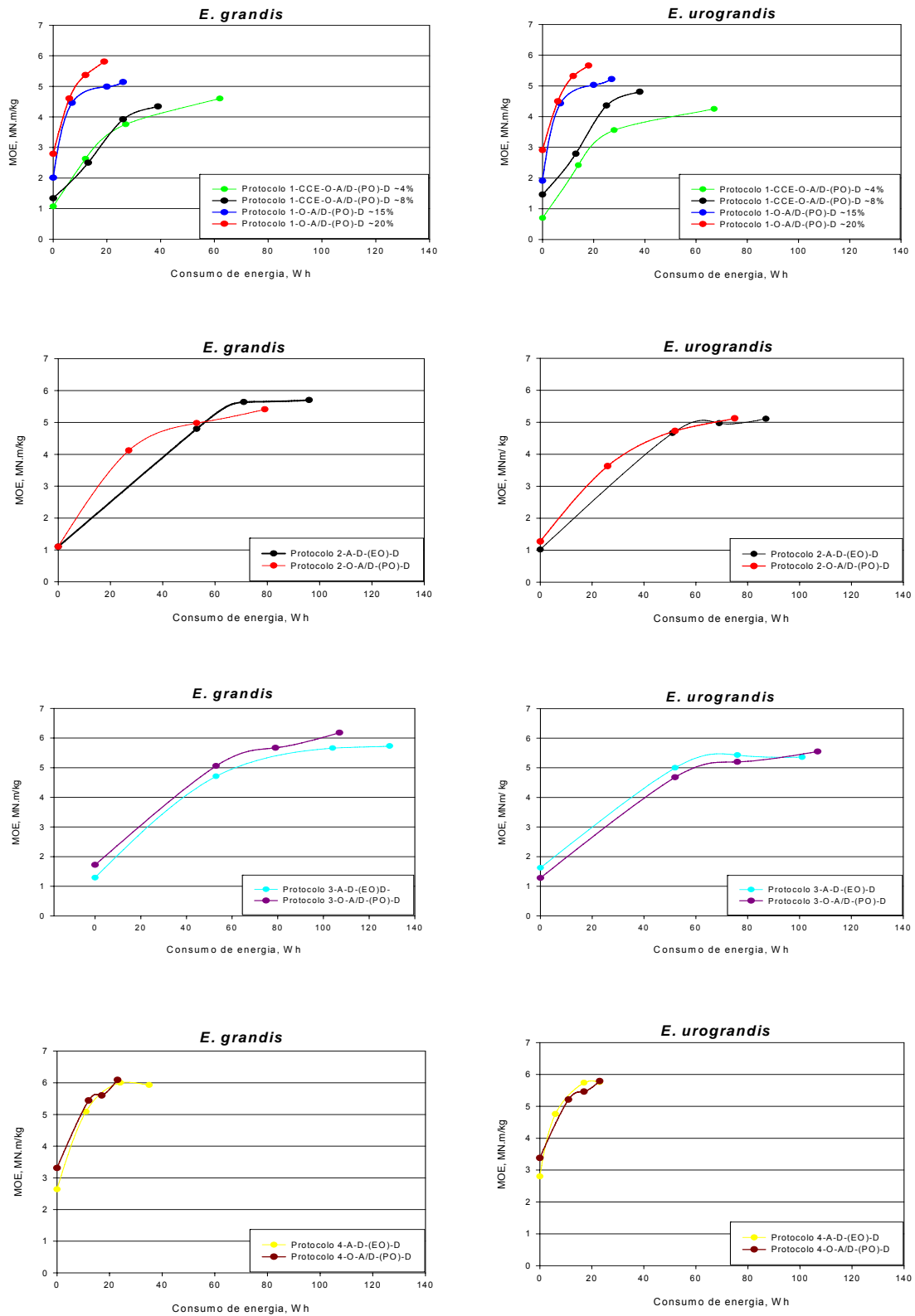


Figura 14 – Módulo de elasticidade para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas branqueadas dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

O consumo de energia de refino foi menor nas amostras com conteúdos de xilanas mais elevados, sendo o inverso observado nas polpas branqueadas dos protocolos de cozimento 2 e 3, principalmente para as amostras branqueadas pela sequência A-D-(EO)-D. Não foi observada diferença significativa entre os valores de MOE para os papéis obtidos das polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D dos protocolos de cozimento 2 e 3, assim como no tipo de madeira. Mokfienski (2004) também observou que o módulo de elasticidade para papéis branqueados de eucalipto não foi influenciado pelo tipo de madeira.

Em resumo, pode-se dizer que as polpas branqueadas com elevado conteúdo de xilanas (aproximadamente 20%) dos protocolos de cozimento 1 e 4 apresentaram-se economicamente atrativas e com características de resistências adequadas para fabricação de papéis de imprimir e escrever.

As equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1 das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, estão apresentadas nas Tabelas 32 e 33, respectivamente. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as quatro condições nas madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, pode-se concluir que existem diferenças entre as equações.

Tabela 32 – Equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade (M.N.m/kg), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências CCE-O-A/D-(PO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~4%	$\hat{y} = 1,34777 + 0,08233x$	96,5
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~8%	$\hat{y} = 1,34858 + 0,17932x - 0,00249x^2$	99,9
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~15%	$\hat{y} = 2,62200 + 0,09362x$	85,4
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~20%	$\hat{y} = 3,24966 + 0,11842x$	80,1

Tabela 33 – Equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade (M.N.m/kg), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências CCE-O-A/D-(PO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~4%	$\hat{y} = 0,69728 + 0,15378x - 0,00158x^2$	100
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~8%	$\hat{y} = 2,52479 + 0,09593x$	84,6
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~15%	$\hat{y} = 1,46840 + 0,20831x - 0,00314x^2$	99,9
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~20%	$\hat{y} = 2,93550 + 0,29175x - 0,00924x^2$	99,6

A Tabela 34 apresenta as equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade, em função do consumo de energia de refino, para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. grandis*. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as duas condições, pode-se concluir que existem diferenças entre as equações.

Tabela 34 – Equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade (M.N.m/kg), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 2 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 1,08789 + 0,10110x - 0,000548x^2$	99,8
Prot. 2 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 1,81002 + 0,05264x$	84,6

As equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. urograndis*, estão apresentadas na Tabela 35.

Com base no teste F, a hipótese de igualdade das duas equações 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 das duas equações envolvidas.

Tabela 35 – Equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade (M.N.m/kg), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 2 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 1,02605 + 0,10357x - 0,00065529x^2$	99,9
Prot. 2 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 1,29497 + 0,10611x - 0,00074015x^2$	99,8
Comum	$\hat{y} = 1,18234 + 0,10505x - 0,00070043x^2$	99,5

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 1,93^{ns}; e valor P = 0,3592.

ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

As equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3 da madeira de *E. grandis*, estão apresentadas na Tabela 36. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as duas condições, pode-se concluir que existem diferenças entre as equações.

Tabela 36 – Equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade (M.N.m/kg), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 3 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 3 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 1,31562 + 0,08241x - 0,000378x^2$	99,8
Prot. 3 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 2,11879 + 0,04249x$	92,5

A Tabela 37 apresenta as equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3 da madeira de *E. urograndis*. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das duas equações 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 das duas equações envolvidas.

Tabela 37 – Equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade (M.N.m/kg), em função do consumo de energia (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 3 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 3 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 1,62595 + 0,09317x - 0,00055832x^2$	99,9
Prot. 3 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 1,29524 - 0,08584x - 0,00043368x^2$	99,8
Comum	$\hat{y} = 1,46422 + 0,08847x - 0,00048282x^2$	99,1

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 4,06^{ns}; e valor P = 0,2039.

ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

As equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4 da madeira de *E. grandis*, estão apresentadas na Tabela 38. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as duas condições, pode-se concluir que existem diferenças entre as equações.

Tabela 38 – Equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade (M.N.m/kg), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 4 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 4 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 2,69092 + 0,25814x - 0,00477x^2$	99,4
Prot. 4 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 3,52682 + 0,12178x$	93,2

As equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4 da madeira de *E. urograndis*, estão apresentadas na Tabela 39. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das duas equações 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 das duas equações envolvidas.

Tabela 39 – Equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade (M.N.m/kg), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 4 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 4 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 2,88478 + 0,34005x - 0,00951x^2$	98,7
Prot. 4 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 3,39823 + 0,20500x - 0,00448x^2$	99,2
Comum	$\hat{y} = 3,15205 + 0,26191x - 0,00654x^2$	96,6

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 1,37^{ns}; e valor P = 0,4487.

ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

3.4.2.2. Propriedade física

3.4.2.2.1. Volume específico aparente (VEA)

O volume específico aparente (VEA), também conhecido como *bulk*, é influenciado pelas características estruturais das fibras. As fibras mais rígidas contribuem para o incremento no volume específico dos papéis, por apresentarem maior capacidade de conformação (HOWARD; BICHARD, 1992). A Figura 15 apresenta as curvas do volume específico aparente para os papéis produzidos, em função do consumo de energia das polpas branqueadas dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

De acordo com a Figura 15 e a Tabela 4C (Apêndice C), os mais altos valores de volume específico aparente foram obtidos nos papéis produzidos com as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3, o que pode ser explicado pela alta carga de soda aplicada no cozimento para produção das polpas marrons, o que causou o inchamento da fibra e, conseqüentemente, o seu aumento em volume. Além disso, no protocolo de cozimento 3 foi removida considerável quantidade de xilanas, o que provavelmente também causou esse aumento no volume específico aparente.

De modo geral, os papéis obtidos das polpas branqueadas de madeira de *E. urograndis* resultaram em valores superiores de VEA em relação às de *E. grandis*, devido ao seu maior coarseness (Tabela 4), porém não foi observada correlação entre o tipo de sequência de branqueamento e o valor de VEA obtido. Segundo Queiroz *et al.* (2004), madeiras mais densas possuem

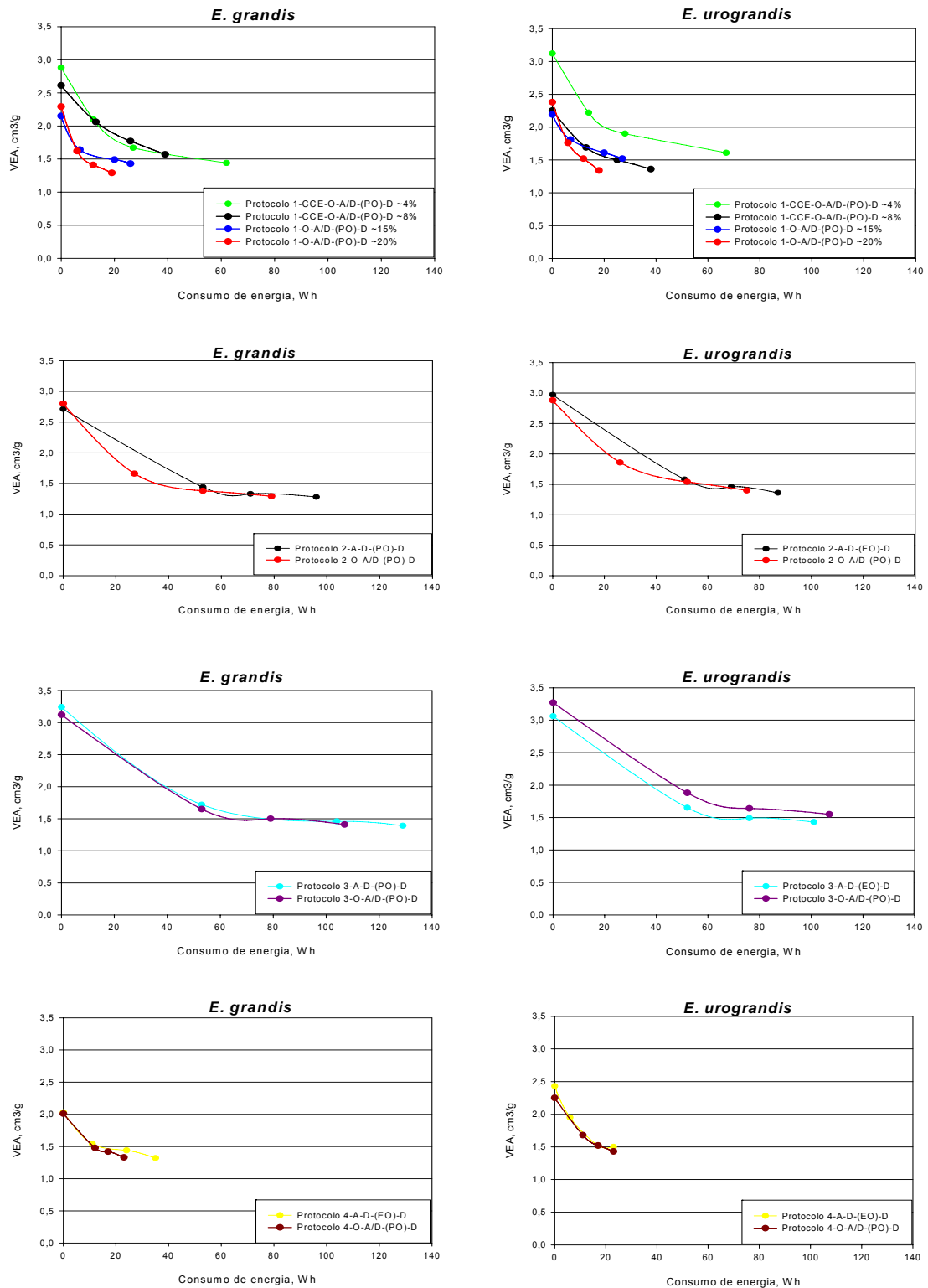


Figura 15 – Volume específico aparente (VEA) para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas branqueadas dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

fibras mais rígidas mesmo quando refinadas, produzindo papéis menos densos, destinados ao segmento de papéis absorventes. Assim sendo, a polpa branqueada do protocolo de cozimento 3 de madeira de *E. urograndis*, devido ao maior *bulk* e ao baixo conteúdo de xilanas (6,4 a 7,4% – Tabela 2), mostra-se interessante para fabricação de papéis *tissue*.

Os menores consumos de energia de refino foram obtidos nas polpas branqueadas dos protocolos de cozimento 1, com aproximadamente 20% de xilanas, e 4, evidenciando novamente que altos teores de hemiceluloses favorecem o refino e a economia do processo pela menor necessidade de energia gasta.

As equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. grandis*, estão apresentadas na Tabela 40. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das quatro equações foi rejeitada, podendo-se concluir que existem diferenças significativas ($P < 0,01$) entre as quatro equações para as polpas da madeira de *E. urograndis*.

Tabela 40 – Equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (cm^3/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências CCE-O-A/D-(PO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~4%	$\hat{y} = 2,85734 - 0,06835x + 0,000833x^2$	99,5
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~8%	$\hat{y} = 2,57164 - 0,07071x + 0,00131x^2$	97,0
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~15%	$\hat{y} = 2,27150 - 0,05642x + 0,000813x^2$	98,9
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~20%	$\hat{y} = 2,13466 - 0,09275x + 0,00296x^2$	98,7
Comum	$\hat{y} = 2,40253 - 0,06039x + 0,000385x^2$	71,9

H_0 = as quatro equações são idênticas. $F = 16,62^{ns}$ e valor $P = 0,0003$.

** Significativo em nível de 1% de probabilidade ($P < 0,01$).

A Tabela 41 apresenta as equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. urograndis*. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as duas condições, pode-se concluir que existem diferenças entre as equações.

Tabela 41 – Equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (cm³/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências CCE-O-A/D-(PO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~4%	$y = 3,07511 - 0,06122 + 0,00058929x^2$	98,4
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~8%	$y = 2,25730 - 0,02670x$	91,6
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~15%	$y = 2,27656 - 0,03530x$	98,1
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~20%	$y = 2,18650 - 0,07308x + 0,00201x^2$	99,9

As equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 2 das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, estão apresentadas nas Tabelas 42 e 43, respectivamente.

Tabela 42 – Equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (cm³/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 2 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 2,70732 - 0,03418x + 0,000202x^2$	99,9
Prot. 2 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 2,77009 - 0,04773x + 0,000372x^2$	98,7
Comum	$\hat{y} = 2,71610 - 0,03905x + 0,000259x^2$	97,9

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 1,29^{ns}; e valor P = 0,4640.
ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

Tabela 43 – Equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (cm³/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 2 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 2,96690 - 0,03847x + 0,00023207x^2$	99,8
Prot. 2 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 2,85646 - 0,04431x + 0,00033695x^2$	99,1
Comum	$\hat{y} = 2,89481 - 0,04100x + 0,00027782x^2$	98,6

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 1,26^{ns}; e valor P = 0,4714.
ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

Com base no teste F, a hipótese de igualdade das duas equações 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 das duas equações envolvidas para cada madeira, de *E. grandis* e *E. urograndis*.

As Tabelas 44 e 45 apresentam as equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3 das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente.

Tabela 44 – Equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (cm^3/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 3 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 3 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 3,21840 - 0,03605x + 0,000173x^2$	98,9
Prot. 3 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 3,11085 - 0,03719x + 0,000201x^2$	99,6
Comum	$\hat{y} = 3,16007 - 0,03571x + 0,000176x^2$	98,8

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 0,36^{ns}; e valor P = 0,7901.
ns = não significativo a 5% de probabilidade ($P > 0,05$).

Tabela 45 – Equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (cm^3/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 3 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 3 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 3,05449 - 0,03737x + 0,00021245x^2$	99,8
Prot. 3 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 3,26589 - 0,03525x + 0,00018059x^2$	99,9
Comum	$\hat{y} = 3,16052 - 0,03656 + 0,00019900x^2$	98,0

H₀ = as quatro equações são idênticas. F = 8,17^{ns}; e valor P = 0,1110.
ns = não significativo a 5% de probabilidade ($P > 0,05$).

Com base no teste F, a hipótese de igualdade das duas equações 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 das duas equações envolvidas para cada madeira, de *E. grandis* e *E. urograndis*.

As equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4 das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, estão apresentadas nas Tabelas 46 e 47, respectivamente.

Tabela 46 – Equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (cm³/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 4 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 4 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 1,91078 - 0,01876x$	84,2
Prot. 4 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 1,95227 - 0,03017x$	92,5
Comum	$\hat{y} = 1,89163 - 0,02101x$	78,7

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 1,64^{ns}; e valor P = 0,3018.

ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

Tabela 47 – Equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (cm³/g), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 4 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 4 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 2,42712 - 0,09205x + 0,00225x^2$	99,9
Prot. 4 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 2,24890 - 0,06557x + 0,00131x^2$	99,9
Comum	$\hat{y} = 2,34187 - 0,07791x + 0,00173x^2$	98,1

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 65,2^{ns}; e valor P = 0,0151.

ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

Com base no teste F, a hipótese de igualdade das duas equações 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 das duas equações envolvidas para cada madeira (*E. grandis* e *E. urograndis*).

3.4.2.3. Propriedades ópticas

3.4.2.3.1. Opacidade

A opacidade é uma propriedade importante para papéis de impressão e escrita, que depende do tipo e das características de fibras presentes em sua estrutura, da característica e quantidade de aditivos, do grau de branqueamento da polpa, do material de revestimento, etc., que causam fenômenos ópticos de reflexão, dispersão e absorção de luz. Estes fenômenos determinam a habilidade da folha de papel em dispersar e obstruir a passagem de luz (SALVADOR *et al.*, 2000). A determinação da opacidade tem por objetivo avaliar até que ponto um papel deixará ser reconhecido, através de uma folha, o que está impresso ou escrito no verso da folha subjacente ou no verso da própria folha (D'ALMEIDA, 1988).

A Figura 16 apresenta as curvas de opacidade para os papéis produzidos em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*. Como podemos observar na Figura 16 e na Tabela 3C (Apêndice C), os maiores valores de opacidade foram alcançados para os papéis produzidos com as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 2, o que pode ser atribuído ao elevado teor de finos encontrados nessas amostras (Tabela 5). Aparentemente, a opacidade não foi influenciada pelo conteúdo de xilanas das amostras, nem pelo tipo de madeira.

O consumo de energia de refino foi menor nas amostras com elevado conteúdo de xilanas (protocolo de cozimento 1, com aproximadamente 20% de xilanas, e protocolo de cozimento 4), ao passo que no protocolo de cozimento 2 e nos protocolos de cozimento 3 e 4 da madeira de *E. grandis* as polpas branqueadas pela sequência A-D-(EO)-D consumiram mais energia que as da sequência O-A/D-(PO)-D.

As equações de regressão ajustadas para a opacidade, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. grandis*, estão apresentadas nas Tabelas 48. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as duas condições, pode-se concluir que existem diferenças entre as equações.

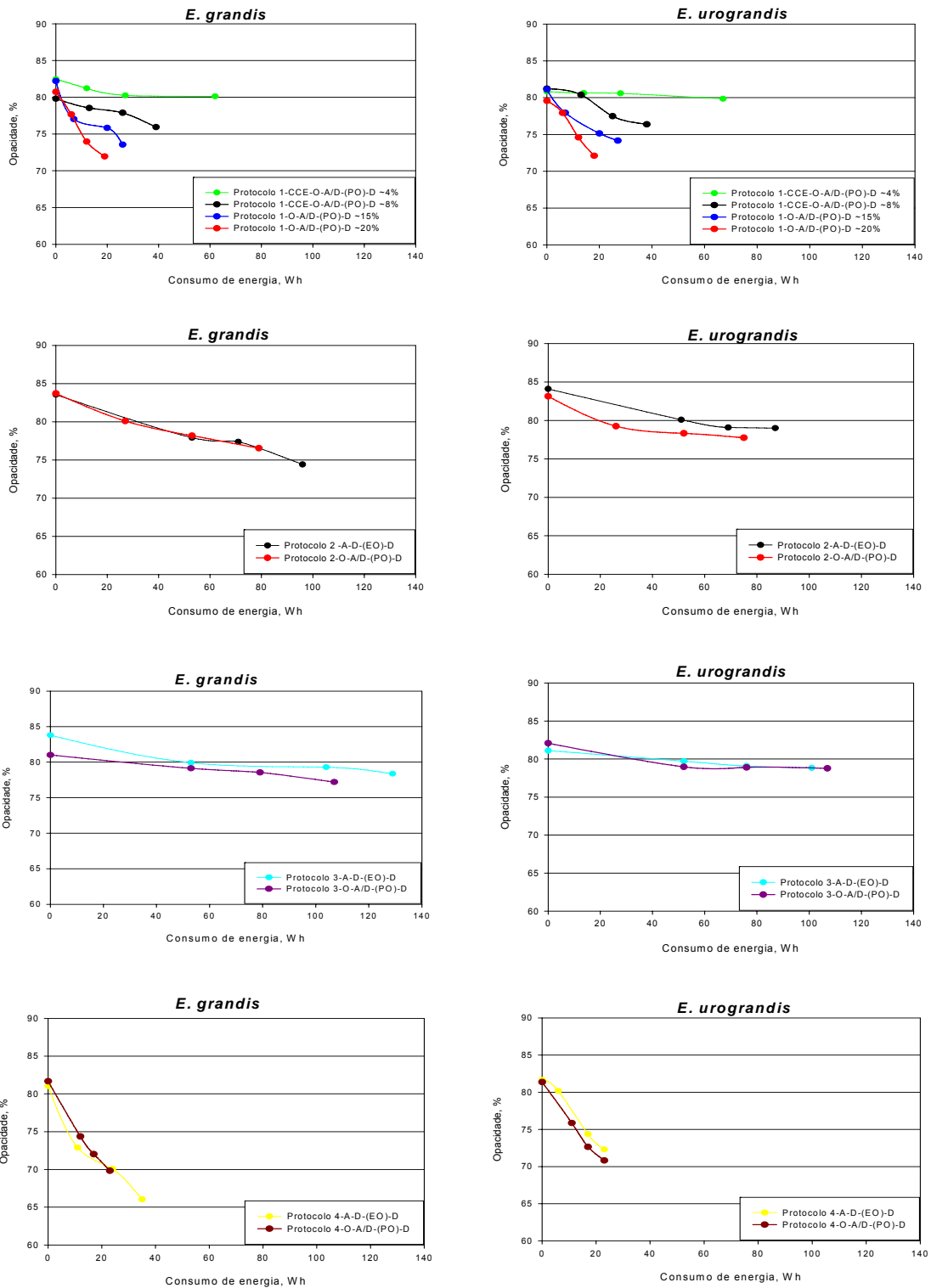


Figura 16 – Opacidade para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas branqueadas dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

Tabela 48 – Equações de regressão ajustadas para a opacidade (%), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências CCE-O-A/D-(PO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~4%	$\hat{y} = 82,46779 - 0,12671x + 0,00169x^2$	99,9
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~8%	$\hat{y} = 79,74189 - 0,12844x$	89,6
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~15%	$\hat{y} = 82,24200 - 0,41062x + 0,00373x^2$	99,9
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~20%	$\hat{y} = 80,52296 - 0,45843x$	96,8

A Tabela 49 apresenta as equações de regressão ajustadas para a opacidade, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. urograndis*. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das quatro equações foi rejeitada, podendo-se concluir que existem diferenças significativas ($P < 0,01$) entre as quatro equações para as polpas da madeira de *E. urograndis*.

Tabela 49 – Equações de regressão ajustadas para a opacidade (%), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências CCE-O-A/D-(PO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~4%	$\hat{y} = 80,91820 - 0,02359x$	81,1
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~8%	$\hat{y} = 81,01664 - 0,24101x$	99,5
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~15%	$\hat{y} = 81,39523 - 0,18780x$	99,0
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~20%	$\hat{y} = 79,55000 - 0,31667x$	97,0
Comum	$\hat{y} = 80,00063 - 0,12455x$	31,0

H₀ = as quatro equações são idênticas. F = 109,4^{ns} e valor P = 0,001

** Significativo em nível de 1% de probabilidade (P<0,01)

As Tabelas 50 e 51 apresentam as equações de regressão ajustadas para a opacidade, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 2 das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das duas equações não foi rejeitada, podendo-se concluir que as duas

Tabela 50 – Equações de regressão ajustadas para a opacidade (%), em função do consumo de energia (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 2 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 83,43197 - 0,09299x$	98,5
Prot. 2 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 83,18897 - 0,08947x$	96,6
Comum	$\hat{y} = 83,29879 - 0,09127x$	97,8

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 0,05^{ns}; e valor P = 0,9555.

ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

Tabela 51 – Equações de regressão ajustadas para a opacidade (%), em função do consumo de energia (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 2 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 83,79808 - 0,06243x$	94,6
Prot. 2 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 82,23894 - 0,06873x$	84,2
Comum	$\hat{y} = 82,73081 - 0,05871x$	72,3

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 3,49^{ns}; e valor P = 0,1326.

ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

equações não diferem significativamente (P > 0,05). Assim, uma equação comum pode ser usada como estimativa das duas equações envolvidas para cada madeira, de *E. grandis* e *E. urograndis*.

As equações de regressão ajustadas para a opacidade, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3 das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, estão apresentadas nas Tabelas 52 e 53, respectivamente. Com base no teste F, em ambas as madeiras (*E. grandis* e *E. urograndis*), a hipótese de igualdade das duas equações não foi rejeitada, podendo-se concluir que as equações não diferem significativamente (P > 0,05). Assim, uma equação comum pode ser usada como estimativa das duas equações envolvidas para cada uma das madeiras.

Tabela 52 – Equações de regressão ajustadas para a opacidade (%), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 3 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 3 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 83,15222 - 0,03933x$	88,9
Prot. 3 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 81,03523 - 0,03452x$	98,9
Comum	$\hat{y} = 81,9441 - 0,03486x$	70,0

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 6,62^{ns}; e valor P = 0,05339.

ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

Tabela 53 – Equações de regressão ajustadas para a opacidade (%), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 3 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 3 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 81,02572 - 0,02346x$	97,6
Prot. 3 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 81,52711 - 0,03144x$	79,3
Comum	$\hat{y} = 81,28376 - 0,02763x$	82,9

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 0,23^{ns}; e valor P = 0,8060.

ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

As equações de regressão ajustadas para a opacidade, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4 da madeira de *E. grandis*, estão apresentadas na Tabela 54. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as duas condições, pode-se concluir que existem diferenças entre as equações.

Tabela 54 – Equações de regressão ajustadas para a opacidade (%), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 4 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 4 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 79,55097 - 0,40291x$	93,7
Prot. 4 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 81,67148 - 0,71394x + 0,00865x^2$	100

A Tabela 55 apresenta as equações de regressão ajustadas para a opacidade, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4 da madeira de *E. urograndis*. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das duas equações não foi rejeitada, de onde se pode concluir que as duas equações não diferem significativamente ($P > 0,05$). Assim, uma equação comum pode ser usada como estimativa das duas equações envolvidas.

Tabela 55 – Equações de regressão ajustadas para a opacidade (%), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 4 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 4 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 82,06202 - 0,42952x$	98,7
Prot. 4 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 81,15930 - 0,46975x$	99,2
Comum	$\hat{y} = 81,65208 - 0,45409x$	95,9

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 6,08^{ns}; e valor P = 0,0613.

ns = não significativo a 5% de probabilidade ($P > 0,05$).

3.4.2.3.2. Coeficiente de dispersão de luz

As diferenças das quantidades de ligações interfibras, do número de superfícies ópticas de refração e de partículas com potencial de dispersão de luz são as causas das diferenças entre as propriedades ópticas dos papéis (CARPIM *et al.*, 1987). A Figura 24 apresenta curvas do coeficiente de dispersão de luz para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas branqueadas provenientes dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

Observa-se na Figura 17 e na Tabela 3C (Apêndice C) que os maiores valores do coeficiente de dispersão de luz foram obtidos para os papéis produzidos com as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 2, sendo o inverso observado para os papéis das polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4. Este comportamento pode ser explicado pela influência das xilanas nas ligações interfibras, devendo ser ressaltado que um elevado

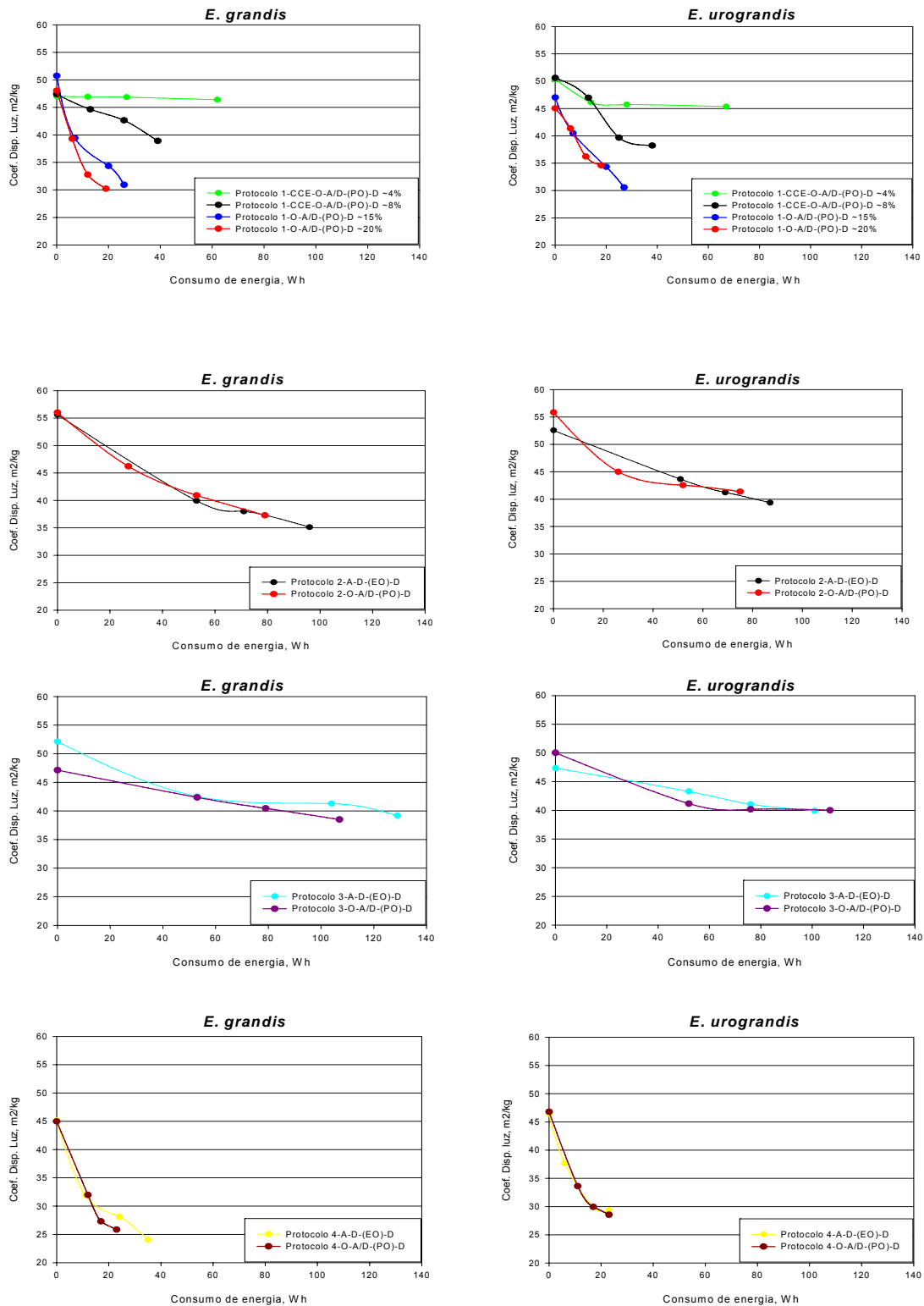


Figura 17 – Coeficiente de dispersão de luz para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino das polpas branqueadas dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*.

conteúdo de xilanas reduz as interfaces fibras-ar, diminuindo assim a dispersão de luz. Essa tendência é confirmada pelos menores valores de opacidade encontrados para os papéis provenientes das polpas branqueadas com elevado conteúdo de xilanas (Figura 17). Aparentemente não existiu correlação entre o tipo de sequência de branqueamento e a dispersão de luz.

As polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1 e 4 para a produção de polpa com aproximadamente 20% de xilanas resultaram em baixo consumo específico de energia durante o refino, tornando-se economicamente muito atrativas, enquanto as polpas branqueadas dos protocolos de cozimento 2 e 3 apresentaram baixa refinabilidade devido aos elevados consumos de energia no refino.

As equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1 das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, estão apresentadas nas Tabelas 56 e 57, respectivamente. Em ambas as madeiras, de *E. grandis* e *E. urograndi*, como o modelo estatístico não é o mesmo para as quatro condições, pode-se concluir que existem diferenças entre as equações.

Tabela 56 – Equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz (m^2/kg), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências CCE-O-A/D-(PO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~4%	$\hat{y} = 47,07506 - 0,01383x$	82,9
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~8%	$\hat{y} = 47,24034 - 0,29078x$	93,6
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~15%	$\hat{y} = 50,71350 - 1,05204x + 0,01380x^2$	99,9
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~20%	$\hat{y} = 46,71575 - 0,84873x$	95,3

As equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. grandis*, estão apresentadas na Tabela 58. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das duas equações não foi rejeitada, podendo-se concluir que as duas equações não diferem

Tabela 57 – Equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz (m^2/kg), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências CCE-O-A/D-(PO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 1 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~4%	Nenhum modelo se ajustou aos dados	-
Prot. 1 - CCE O-A/D-(PO)-D /~8%	$\hat{y} = 46,45715 - 0,44011x$	98,5
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~15%	$\hat{y} = 50,32119 - 0,47805x$	98,1
Prot.1 - O-A/D-(PO)-D /~20%	$\hat{y} = 44,75900 - 0,60767x$	96,6

Tabela 58 – Equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz (m^2/kg), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 2 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 54,24839 - 0,21970x$	94,7
Prot. 2 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 54,40860 - 0,23412x$	95,4
Comum	$\hat{y} = 54,24058 - 0,22389x$	95,0

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 0,08^{ns}; e valor P = 0,9241.
ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

significativamente (P > 0,05). Assim, uma equação comum pode ser usada como estimativa das duas equações envolvidas.

Na Tabela 59 estão apresentadas as equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. urograndis*. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as duas condições, pode-se concluir que existem diferenças entre as equações.

As equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3 da madeira de *E. grandis*, estão na Tabela 60. Com base no teste F, a hipótese de igualdade das duas equações não foi rejeitada, podendo-se concluir que as duas equações não diferem

Tabela 59 – Equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz (m^2/kg), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 2 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 2 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 52,55217 - 0,20809x + 0,00064606x^2$	100
Prot. 2 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 53,24871 - 0,18467x$	82,0

Tabela 60 – Equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz (m^2/kg), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 3 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 3 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 50,44955 - 0,09335x$	87,2
Prot. 3 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 46,95714 - 0,08108x$	99,6
Comum	$\hat{y} = 48,50204 - 0,08470x$	80,9

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 2,35^{ns}; e valor P = 0,2111.

ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

significativamente (P > 0,05). Assim, uma equação comum pode ser usada como estimativa das duas equações envolvidas.

As equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3 da madeira de *E. urograndis*, estão apresentadas na Tabela 61. Como o modelo estatístico não é o mesmo para as duas condições, pode-se concluir que existem diferenças entre as equações.

As equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz, em função do consumo de energia de refino para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4 das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, estão apresentadas na Tabela 62 e 63, respectivamente.

Tabela 61 – Equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz (m²/kg), em função do consumo de energia de refino (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 3 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 3 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 47,23700 - 0,07580x$	99,1
Prot. 3 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 49,97940 - 0,23325x + 0,00132x^2$	99,8

Tabela 62 – Equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz (m²/kg), em função do consumo de energia (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 4 da madeira de *E. grandis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 4 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 42,17357 - 0,56420x$	88,8
Prot. 4 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 43,84727 - 0,87056x$	95,4
Comum	$\hat{y} = 42,01498 - 0,62951x$	85,0

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 1,72^{ns}; e valor P = 0,2889.
ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

Tabela 63 – Equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz (m²/kg), em função do consumo de energia (wh) para as polpas branqueadas pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D do protocolo de cozimento 4 da madeira de *E. urograndis*

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
Prot. 4 - A-D-(EO)-D	$\hat{y} = 46,38036 - 1,66393x + 0,04025x^2$	99,9
Prot. 4 - O-A/D-(PO)-D	$\hat{y} = 46,80398 - 1,56422x + 0,03351x^2$	100
Comum	$\hat{y} = 46,53176 - 1,60335x + 0,03655x^2$	99,8

H₀ = as quatro equações são idênticas; F = 8,79^{ns}; e valor P = 0,1039.
ns = não significativo a 5% de probabilidade (P > 0,05).

Com base no teste F, em ambas as madeiras (*E. grandis* e *E. urograndis*) a hipótese de igualdade das duas equações 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 das duas equações envolvidas para cada uma das madeiras.

3.4.3. Polpas marrons e branqueadas

A Tabela 64 apresenta o sumário dos resultados das principais propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas marrons e branqueadas produzidas pelos quatro protocolos de cozimento kraft e branqueadas pela sequência O-A/D-(PO)-D, respectivamente, refinadas a 35°SR e não refinadas.

De acordo com a Tabela 64, as polpas marrons de todos os protocolos de cozimento resultaram em amostras com fibras de maior integridade, quando comparadas com as das polpas branqueadas produzidas pelos mesmos protocolos. Este fato pode ser comprovado pelos maiores valores de propriedades de resistência (índice de tração, índice de rasgo e módulo de elasticidade), com exceção da polpa branqueada do protocolo de cozimento 1 com aproximadamente 20% de xilanas, que atingiu valores superiores de propriedades de resistência, em relação à polpa marrom do mesmo protocolo de cozimento (protocolo 1), evidenciando o papel das xilanas no aumento das ligações interfibras. O volume específico aparente (VEA) e a opacidade também foram superiores para as polpas marrons, em relação às branqueadas, principalmente nas amostras não refinadas. Por outro lado, para o coeficiente de dispersão de luz, as amostras branqueadas dos protocolos de cozimento 2, 3 e 4 resultaram em valores superiores aos das polpas marrons dos respectivos protocolos. Em todas as propriedades, o refino teve menos impacto nas amostras de polpas da madeira de *Eucalyptus urograndis* do que em polpas de madeira de *Eucalyptus grandis*.

Tabela 64 – Importantes propriedades de polpas produzidas pelos quatro protocolos de cozimento e branqueadas pela sequência O-A/D-(PO)-D das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*, não refinadas (NR) e de polpas refinadas (R) a 35°SR

	Protocolos	Amostras	IT (Nm/g)		IR (mNm ² /g)		MOE (MNm/kg)		VEA (cm ³ /g)		Opacidade (%)		CDL (m ² /kg)	
			NR	R	NR	R	NR	R	NR	R	NR	R	NR	R
Polpas marrons	1	<i>E. grandis</i>	10,95	58,92	2,35	9,10	3,30	5,61	2,88	1,79	98,58	87,11	43,86	35,14
		<i>E. urograndis</i>	11,52	49,46	2,15	7,47	3,68	5,36	4,05	2,65	99,13	98,47	44,98	36,91
	2	<i>E. grandis</i>	13,32	40,19	1,92	6,69	1,23	4,32	3,94	2,18	99,12	98,59	44,37	37,49
		<i>E. urograndis</i>	16,32	42,96	1,67	6,57	1,94	4,87	4,77	2,25	99,57	99,33	40,41	32,26
	3	<i>E. grandis</i>	14,40	48,48	2,46	8,93	1,31	4,97	4,27	1,95	99,10	97,09	44,30	42,14
		<i>E. urograndis</i>	11,43	47,67	1,37	8,38	1,61	4,85	4,40	2,03	98,67	97,47	43,76	40,50
	4	<i>E. grandis</i>	42,38	64,26	8,99	9,06	4,46	5,48	1,55	1,37	93,16	90,43	38,46	31,76
		<i>E. urograndis</i>	41,21	65,55	8,38	9,59	4,87	5,84	1,90	1,60	96,07	93,98	37,32	31,45
Polpas branqueadas	1	<i>E. grandis</i> OA/D(PO)D ~15%	10,18	47,67	2,30	8,25	2,01	4,26	2,15	1,64	82,20	76,81	50,74	38,06
		<i>E. urograndis</i> OA/D(PO)D ~15%	10,08	40,66	1,90	6,56	1,91	3,95	2,19	1,82	81,12	77,53	47,02	39,15
		<i>E. grandis</i> OA/D(PO)D ~20%	19,46	52,01	7,13	9,60	2,79	4,66	2,29	1,64	80,74	76,03	48,02	37,45
		<i>E. urograndis</i> OA/D(PO)D ~20%	19,22	45,42	6,65	8,63	2,91	4,46	2,38	1,79	79,56	76,41	45,03	39,81
	2	<i>E. grandis</i> OA/D(PO)D	6,96	38,90	1,30	6,31	1,10	4,06	2,80	1,63	83,72	78,83	56,00	43,05
		<i>E. urograndis</i> OA/D(PO)D	7,31	36,57	1,03	5,30	1,27	4,03	2,88	1,79	83,13	79,15	55,84	44,96
	3	<i>E. grandis</i> OA/D(PO)D	10,37	42,24	1,32	6,35	1,12	4,55	3,12	1,28	81,01	79,04	47,13	42,28
		<i>E. urograndis</i> OA/D(PO)D	6,58	39,21	0,59	6,58	1,28	4,31	3,27	1,63	82,07	79,58	50,02	42,53
	4	<i>E. grandis</i> OA/D(PO)D	25,42	51,47	5,32	8,00	3,31	4,73	2,01	1,65	81,67	76,09	44,98	35,23
		<i>E. urograndis</i> OA/D(PO)D	22,16	54,92	4,04	8,31	3,38	4,91	2,25	1,74	81,37	75,41	46,81	35,15

⁰SR = Schopper Riegler; VEA = volume específico aparente; MOE= módulo de elasticidade específico; IT = índice de tração; IR = índice de rasgo; e CDL = coeficiente de dispersão de luz.

4. RESUMO

A fabricação de papel está relacionada diretamente com a química e física das fibras das polpas de eucaliptos, portanto grandes esforços têm sido feitos para determinar quais características influenciam mais ou menos as propriedades do papel. Algumas características de grande relevância são a morfologia e o conteúdo de hemiceluloses das fibras. Enquanto a morfologia das fibras é fortemente influenciada pela qualidade da madeira, particularmente pela sua densidade, os seus teores de hemiceluloses sofrem grande efeito do processo de conversão da madeira em polpa. O objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades de polpas kraft marrons e branqueadas de madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis* de características morfológicas diferenciadas e composição química distinta, principalmente em relação aos seus conteúdos de xilanas, para fabricação de papéis *tissue* e de imprimir e escrever (*P&W*). As polpas marrons de número kappa 17-18 e conteúdos de xilanas variando de 6 a 21% foram produzidas sob diferentes protocolos de cozimento: 1) kraft convencional; 2) pré-hidrólise kraft; 3) kraft de alta alcalinidade; e 4) kraft de alto rendimento, que foram branqueadas até 90% ISO de alvura por sequências de branqueamento como A-D-(EO)-D, O-A/D-(PO)-D e CCE-O-A/D-(PO)-D, resultando em amostras com conteúdos de xilanas variando de 4,2 a 20,3%. As polpas marrons e branqueadas da madeira de *Eucalyptus urograndis* obtidas do protocolo de cozimento 4 resultaram em fibras com altos *coarseness* e as do protocolo de cozimento 3 apresentaram

maior número de fibras por grama e de finos com relação às polpas dos demais protocolos. O conteúdo de xilanas influenciou a quantidade de água retida pelas fibras, tendo as polpas marrons e branqueadas com elevado conteúdo de xilanas resultado nos maiores valores de índice de retenção de água (IRA) e nos menores valores de *hornification*. A refinabilidade e as propriedades de resistência das polpas marrons e branqueadas foram melhores para as polpas com maiores teores de xilanas. As polpas produzidas pelos protocolos de cozimento 2 e 3, contendo baixos teores de xilanas, mostraram-se interessantes na fabricação de papéis *tissue*, por apresentarem alto volume específico aparente. As polpas branqueadas pelos protocolos de cozimento 1 e 4, contendo altos teores de xilanas, apresentaram-se tecnicamente viável e com características de resistências adequadas para fabricação de papéis de imprimir e escrever.

5. CONCLUSÕES

- O coarseness da fibra aumenta com o seu teor de xilanas.
- A madeira de *Eucalyptus urograndis* resultou em fibras de maior *coarseness*.
- O conteúdo de xilanas influenciou a quantidade de água retida pelas fibras e o fenômeno de *hornification*.
- De modo geral, as propriedades de resistência dos papéis marrons e branqueados foram beneficiadas pela adição de xilanas.
- Para níveis muito altos de refino ocorreram quedas bruscas de resistência ao rasgo para os papéis produzidos com as polpas marrons e branqueadas.
- O consumo de energia de refino foi influenciado pelo conteúdo de xilanas nas polpas marrons e branqueadas.
- Os mais altos valores de volume específico aparente foram obtidos para os papéis branqueados com baixo conteúdo de xilanas, o que os torna interessantes no segmento de papéis *tissue*.
- Os papéis branqueados com elevado conteúdo de xilanas apresentaram-se economicamente atrativos e com características de resistências adequadas para o segmento de papéis de imprimir e escrever.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRISTOW, J. A.; KOLSETH, P. **Paper: structure and properties**. Vol. 8. International Fiber Science and Technology Series, 1986.

CARPIM, M. A.; BARRICHELLO, L. E. G.; CLAUDIO-DA-SILVA. JUNIOR, E.; DIAS, R. L.V. As influências do número de fibras por grama nas propriedades óticas do papel. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 200, SÃO PAULO, 1987. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1987. p. 183-205.

CARVALHO, H. G. **Efeito da idade de corte da madeira e de variáveis de refino nas propriedades da celulose kraft branqueada de eucalipto**. 103 f. 1997. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG. 1997.

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.

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

DEMUNER, B. J.; VIANA DORIA, E. L.; CLAUDIO-DA-SILVA, JR., E.; MANFREDI, V. As propriedades do papel e as características das fibras de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 24., São Paulo. **Anais ...** São Paulo: ABTCP, 1991, p. 601-641.

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

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

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.

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

HOWARD, R. C.; BICHARD, W. The basic effects of recycling on pulp properties. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 18, n. 4, p. j151-159, 1992.

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

LOURES, A. P.; GOMES, C. M.; MIELI, J. C. **Determinação de comprimento médio do material fibroso, número de fibras/grama, "coarseness" e teor de finos**. Relatório de aula prática da disciplina: Propriedades do Papel, Viçosa-MG, 2004.

MAGATON, A. da S.; COLODETTE, J. L.; GOUVÊA, A. F. G. G.; GOMIDE, J. L.; MUGUET, M. C. dos S. and PEDRAZZI, C. Eucalyptus Wood Quality and its Impact on Kraft Pulp Production and Utilization. **TAPPI Journal**, 2009 (in press).

MARK, R. **Handbook of physical and mechanical testing of paper and paperboard**. Vol. 2. State University of New York. College of Environmental Science and Forestry, New York: Syracuse, 1984.

MILANEZ, A. P.; BARTH, P. P. O.; PINHO, N. C.; VESZ, J. B. V. Influência das hemiceluloses nas propriedades óticas e físico-mecânicas da polpa. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 15., 1982, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1982. p. 155-170.

MOKFIENSKI, A. **Importância relativa da densidade básica e da constituição química de madeira de *Eucalyptus spp.* no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa kraft**. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

MOKFIENSKI, A.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. A importância relativa da densidade da madeira e do teor de carboidratos no rendimento da polpa e na qualidade do produto final. **Revista Ciência Florestal**, Santa Maria-RS, v. 18, n. 3 p. 401-413, jul.-set. 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.

QUEIROZ, S. C. S.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. Influência da densidade básica da madeira na qualidade da polpa kraft de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* W. HILL ex Maiden X *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v. 28, n. 6, p. 901-909, 2004.

RATNIEKS, E.; FOELKEL, C. **Uma discussão teórico-prática sobre polpas de eucalipto para fabricação de papel tissue**. Trabalhos Técnicos do 29º Congresso Anual da ABTCP, São Paulo, 1996. p. 717-734.

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

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

RYDHOLM, A. S. **Pulping processes**. New York: John Wiley & Sons, 1965. 1.269 p.

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.

SALVADOR, E.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas kraft. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL. 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2000. 24 p.

SANTOS, R. F. **Efeito do teor e estrutura de xilana de pastas brancas de *E. globulus* na sua tendência para a hornificação**. Aveiro, 2005. Dissertação (Mestrado). Universidade de Aveiro, 2005. 103 p.

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. 3, p. 349-360, 2000.

TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**, Atlanta: TAPPI 2004 - 2005.

WEISE, U. and PAULAPURO, H. Hornification mechanisms and terminology. **Paperi Ja Puu-Paper and Timber**, v. 80, n. 2, 1998.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Tabela 1A – Condições e resultados dos cozimentos experimentais do protocolo de cozimento 3 para produção de polpa marrom de número kappa 17-18 para as madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Madeiras	Cozimentos	Alcali ativo (% como NaOH)	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Número Kappa
BD	1	40,0	150	90-40	27,3
	2	47,5	153	90-40	12,9
	3	75,2	155	90-20	15,1
	4	60,0	155	90-20	35,6
	5	75,2	150	90-20	22,4
	6	60,0	155	90-40	11,6
	7	40,0	150	90-40	27,3
	8	74,2	151	90-22	17,1
AD	1	47,5	153	90-90	8,8
	2	74,2	155	90-30	13,2
	3	74,2	152	90-30	15,5
	4	60,0	155	90-30	14,7
	5	75,2	151	90-28	17,0

Tabela 2A – Condições e resultados dos cozimentos experimentais do protocolo de cozimento 4 para as madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Madeiras	Cozimentos	Alcali ativo (% como NaOH)	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Número Kappa
BD	1	18,5	150	90-160	23,6
	2	16	150	90-270	47,4
	3	12	145	90-120	96,1
	4	18,5	151	90-160	24,3
AD	1	20	170	90-90	18,7
	2	18,5	150	90-360	19,8
	3	16	150	90-270	42,0
	4	12	145	90-270	93,5
	5	18,5	151	90-360	20,9

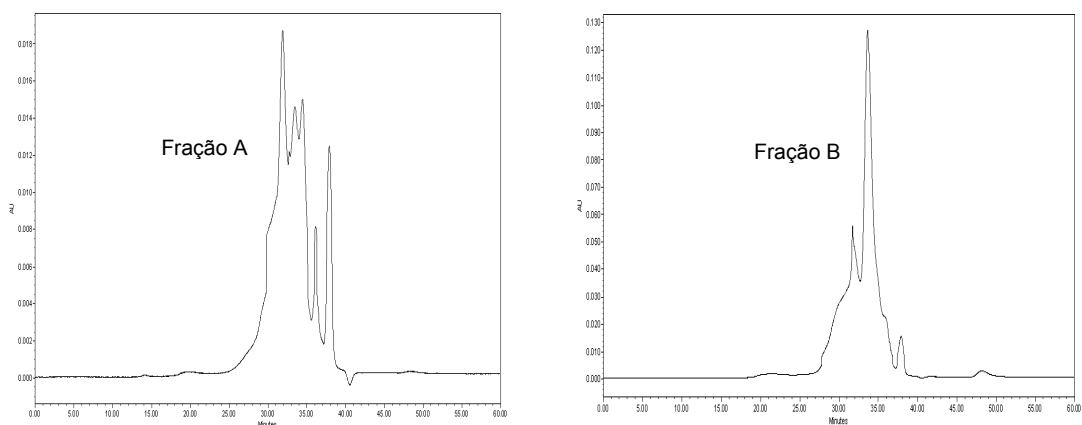


Figura 1A – Cromatografia por exclusão de tamanho dos produtos da tioacidólise das frações A e B das amostras de polpa kraft do cozimento com pré-hidrólise de *Eucalyptus grandis*.

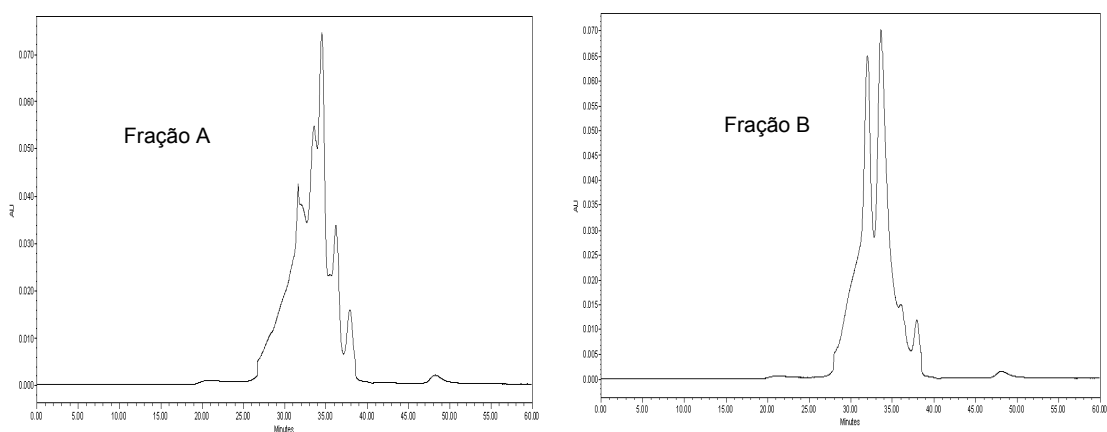


Figura 2A – Cromatografia por exclusão de tamanho dos produtos da tioacidólise das frações A e B das amostras de polpa kraft do cozimento com pré-hidrólise de *Eucalyptus urograndis*.

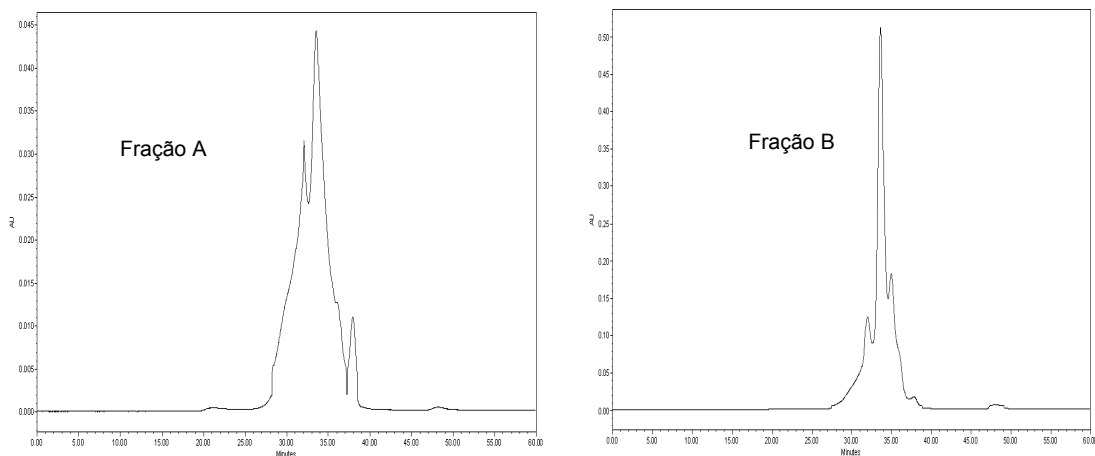


Figura 3A – Cromatografia por exclusão de tamanho dos produtos da tioacidólise das frações A e B das amostras de polpa kraft do cozimento cozimento convencional de *Eucalyptus grandis* .

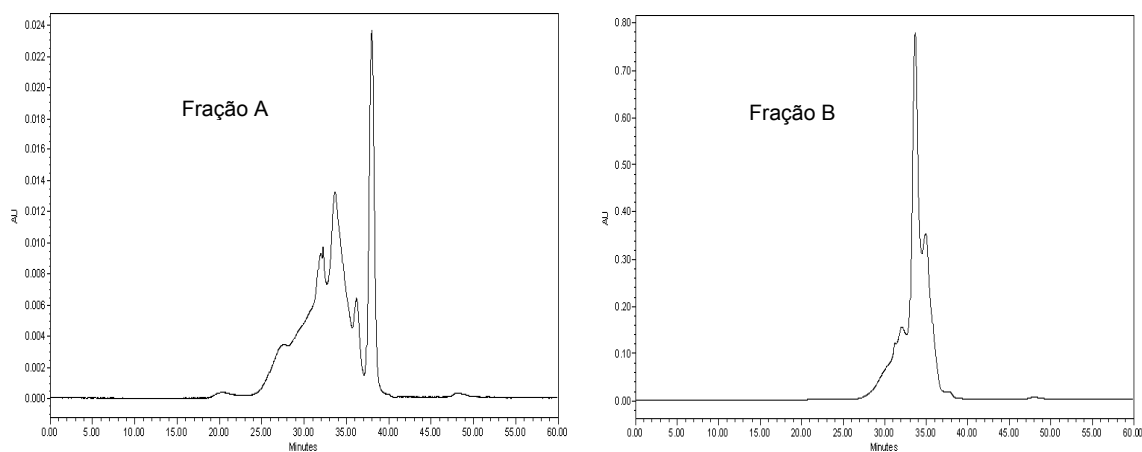


Figura 4A - Cromatografia por exclusão de tamanho dos produtos da tioacidólise das frações A e B das amostras de polpa kraft do cozimento convencional de *Eucalyptus urograndis*.

APÊNDICE B

Tabela 1B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência A-D-(EO)-D das polpas de *Eucalyptus grandis* produzidas pelo protocolo de cozimento 2

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	A	D	EO	D1	D2	D3
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	80	110	80	80	80
Tempo, min	120	60	60	120	120	120
Pressão, Bar	-	-	600	-	20	25
O ₂ , kg/T	-	-	20	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t	-	4	20	1	-	1,7
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	26,2	-	15	20	25
H ₂ SO ₄ , kg/t	4	-	-	-	-	-
pH final	2,9	2,6	11	4,5	4	4,3
Reagente consumido, %	-	100	-	100	100	100
Número kappa	13,1	-	2,2	-	-	-
Alvura AD., % ISO	29,9	35,9	65,3	87,8	86,9	90,2
Alvura OD., %ISO	-	-	-	86,2	85,1	88,7
Reversão, % ISO	-	-	-	1,6	1,8	1,5
Ganho de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	46,2	-	22,6	-	-	19,2

Tabela 2B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência A-D-(EO)-D das polpas de *Eucalyptus urograndis* produzidas pelo protocolo de cozimento 2

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	A	D	EO	D1	D2	D3
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	80	110	80	80	80
Tempo, min	120	60	60	120	120	120
Pressão, Bar	-	-	600	-	20	25
O ₂ , kg/T	-	-	20	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t	-	4	20	1	-	1,7
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	26,2	-	15	20	25
H ₂ SO ₄ , kg/t	4	-	-	-	-	-
pH final	2,9	2,6	11	4,5	4	4,3
Reagente consumido, %	-	100	-	100	100	100
Número kappa	13,1	-	2,2	-	-	-
Alvura AD., % ISO	29,9	35,9	65,3	87,8	86,9	90,2
Alvura OD., %ISO	-	-	-	86,2	85,1	88,7
Reversão, % ISO	-	-	-	1,6	1,8	1,5
Ganho de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	46,2	-	22,6	-	-	19,2

Tabela 3B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência O-A/D-(PO)-D das polpas de *Eucalyptus grandis* produzidas pelo protocolo de cozimento 2

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento						
	O	A/	D	(PO)	D1	D2	D3
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	95	95	85	80	80	80
Tempo, min	60	120	15	60	120	120	120
Pressão, Bar	600	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/T	20	-	-	4	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	3	-	-	-
NaOH, kg/t	20	-	2	10	-	-	1,2
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	3	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	-	8,4	-	5	10	15
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	10	-	-	0,5	-	-
pH final	11,6	3	2,7	11	4,5	4,2	4,4
Reagente consumido, %	-	-	100	85,9	100	100	100
Número kappa	6,55	5,8	-	2,3	-	-	-
Alvura AD., % ISO	49,3	53	61	76,6	86,0	87,8	90,2
Alvura OD., %ISO	-	-	-	-	84,2	86,0	88,7
Reversão, % ISO	-	-	-	-	1,8	1,8	1,5
Ganho de avura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	33,8	21,8	-	13	-	-	11,9

Tabela 4B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência O-A/D-(PO)-D das polpas de *Eucalyptus urograndis* produzidas pelo protocolo de cozimento 2

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento						
	O	A/	D	(PO)	D1	D2	D3
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	95	95	85	80	80	80
Tempo, min	60	120	15	60	120	120	120
Pressão, Bar	600	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/T	20	-	-	4	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	3	-	-	-
NaOH, kg/t	20	-	2	10	-	-	1,2
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	3	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	-	9,8	-	5	10	15
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	10	-	-	0,5	-	-
pH final	11,4	3	2,7	11	4,7	4,3	4
Reagente consumido, %	-	-	100	85,9	100	100	100
Número kappa	5,6	5,8	-	2,3	-	-	-
Alvura AD., % ISO	50,4	54,1	62,8	76,8	87,1	88,5	90,1
Alvura OD., %ISO	-	-	-	-	85,5	87,1	88,7
Reversão, % ISO	-	-	-	-	1,6	1,4	1,4
Ganho de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	35,3	24,2	-	14,6	-	-	13,2

Tabela 5B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência A-D-(EO)-D das polpas de *Eucalyptus grandis* produzidas pelo protocolo de cozimento 3

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	A	D	EO	D1	D2	D3
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	80	110	80	80	80
Tempo, min	120	60	60	120	120	120
Pressão, Bar	-	-	600	-	20	25
O ₂ , kg/T	-	-	20	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t	-	4	20	1	-	1,7
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	21	-	15	20	25
H ₂ SO ₄ , kg/t	4	-	-	-	-	-
pH final	3	2,8	11,23	4,6	4,2	4,4
Reagente consumido, %	-	100	-	100	100	100
Número kappa	10,5	-	3,9	-	-	-
Alvura AD., % ISO	45,6	50,4	69,8	86,0	88,1	90,2
Alvura OD., %ISO	-	-	-	84,2	86,5	88,5
Reversão, % ISO	-	-	-	1,8	1,6	1,7
Ganho de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	11,7	-	7,6	-	-	6,4

Tabela 6B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência A-D-(EO)-D das polpas de *Eucalyptus urograndis* produzidas pelo protocolo de cozimento 3

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	A	D	EO	D1	D2	D3
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	80	110	80	80	80
Tempo, min	120	60	60	120	120	120
Pressão, Bar	-	-	600	-	20	25
O ₂ , kg/T	-	-	20	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t	-	4	20	1	-	1,7
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	30,2	-	10	15	20
H ₂ SO ₄ , kg/t	4	-	-	-	-	-
pH final	3	2,5	10,7	4,6	4,2	4,2
Reagente consumido, %	-	100	-	100	100	100
Número kappa	13,6	-	2,2	-	-	-
Alvura AD., % ISO	42,2	54,2	73,7	88,6	89,4	90,1
Alvura OD., %ISO	-	-	-	86,8	87,5	87,9
Reversão, % ISO	-	-	-	1,8	1,9	1,9
Ganho de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	13,4	-	8,3	-	-	7,4

Tabela 7B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência O-A/D-(PO)-D das polpas de *Eucalyptus grandis* produzidas pelo protocolo de cozimento 3

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento						
	O	A/	D	(PO)	D1	D2	D3
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	95	95	85	80	80	80
Tempo, min	60	120	15	60	120	120	120
Pressão, Bar	600	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/T	20	-	-	4	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	3	-	-	-
NaOH, kg/t	20	-	20	10	-	-	1,2
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	3	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	-	13,1	-	5	10	15
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	10	-	-	0,5	-	-
pH final	11,3	-	2,8	10,9	4,4	4,6	4,3
Reagente consumido, %	-	-	100	90,5	100	100	100
Número kappa	8,7	6,9	-	2,4	-	-	-
Alvura AD., % ISO	55,5	60,7	69,1	82,4	88,8	89,3	90,1
Alvura OD., %ISO	-	-	-	-	87,2	87,8	88,6
Reversão, % ISO	-	-	-	-	1,6	1,5	1,5
Ganho de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	7,9	6,4	-	6,3	-	-	5,4

Tabela 8B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência O-A/D-(PO)-D das polpas de *Eucalyptus urograndis* produzidas pelo protocolo de cozimento 3

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento						
	O	A/	D	(PO)	D1	D2	D3
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	95	95	85	80	80	80
Tempo, min	60	120	15	60	120	120	120
Pressão, Bar	600	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/T	20	-	-	4	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	3	-	-	-
NaOH, kg/t	20	-	2	10	-	-	1,2
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	3	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	-	13,4	-	5	10	15
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	10	-	-	0,5	-	-
pH final	11,5	-	2,9	11,1	4,4	4,1	4,6
Reagente consumido, %	-	-	100	100	100	100	100
Número kappa	8,9	6,7	-	2,3	-	-	-
Alvura AD., % ISO	52,2	57,5	67,3	80,2	86,8	89,5	90,0
Alvura OD., %ISO	-	-	-	-	84,9	87,7	88,3
Reversão, % ISO	-	-	-	-	1,9	1,8	1,7
Ganho de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	10,7	7,3	-	7	-	-	6,1

Tabela 9B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência A-D-(EO)-D das polpas de *Eucalyptus grandis* produzidas pelo protocolo de cozimento 4

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	A	D	EO	D1	D2	D3
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	80	110	120	120	120
Tempo, min	120	60	60	80	80	80
Pressão, Bar	-	-	600	-	-	-
O ₂ , kg/T	-	-	20	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t	-	4	20	2	2,5	3,5
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	21	-	20	25	30
H ₂ SO ₄ , kg/t	16	-	-	-	-	-
pH final	3,1	2,8	11	4,3	3,9	4,4
Reagente consumido, %	-	100	-	100	100	98,9
Número kappa	10,5	-	3,4	-	-	-
Alvura AD., % ISO	45,9	60,3	70,3	87,4	90,1	90,4
Alvura OD., %ISO	-	-	-	84,6	87,2	87,5
Reversão, % ISO	-	-	-	2,8	2,9	2,9
Ganho de avura, % ISO	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	34,4	-	28,4	-	23,6	-

Tabela 10B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência A-D-(EO)-D das polpas de *Eucalyptus urograndis* produzidas pelo protocolo de cozimento 4

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento					
	A	D	EO	D1	D2	D3
Consistência, %	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	80	110	120	120	120
Tempo, min	120	60	60	80	80	80
Pressão, Bar	-	-	600	-	-	-
O ₂ , kg/T	-	-	20	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/t	-	4	20	2	2,5	3,5
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	29,4	-	20	25	30
H ₂ SO ₄ , kg/t	16	-	-	-	-	-
pH final	2,9	3,2	10,2	5,1	5,1	5
Reagente consumido, %	-	-	-	100	100	100
Número kappa	14,7	-	1,83	-	-	-
Alvura AD., % ISO	-	53,3	73,7	89,9	90,2	90,4
Alvura OD., %ISO	-	-	-	86	87,3	87,5
Reversão, % ISO	-	-	-	3,0	2,9	2,9
Ganho de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	44,3	-	34,2	27,1	-	-

Tabela 11B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência O-A/D-(PO)-D das polpas de *Eucalyptus grandis* produzidas pelo protocolo de cozimento 4

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento						
	O	A/	D	(PO)	D1	D2	D3
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	95	95	85	80	80	80
Tempo, min	60	120	15	60	120	120	120
Pressão, Bar	600	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/T	20	-	-	4	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	3	-	-	-
NaOH, kg/t	20	-	2	10	-	0,5	1
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	3	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	-	16,65	-	9	12	15
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	14	-	-	-	-	-
pH final	11,6	3	2,7	10,42	4,7	4,6	4,8
Reagente consumido, %	-	-	100	100	100	100	100
Número kappa	11,1	8,6	-	2,6	-	-	-
Alvura AD., % ISO	42,4	59,1	72,3	83,4	88,9	89,5	90
Alvura OD., %ISO	-	-	-	-	86	86,5	87,1
Reversão, % ISO	-	-	-	-	2,9	3	2,9
Ganho de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	42	27,8	-	20,21	-	-	18,3

Tabela 12B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência O-A/D-(PO)-D das polpas de *Eucalyptus urograndis* produzidas pelo protocolo de cozimento 4

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento						
	O	A/	D	(PO)	D1	D2	D3
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	95	95	85	80	80	80
Tempo, min	60	120	15	60	120	120	120
Pressão, Bar	600	-	-	300	-	-	-
O ₂ , kg/T	20	-	-	4	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	3	-	-	-
NaOH, kg/t	20	-	2	10	-	0,5	1
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	3	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	-	15,0	-	10	15	20
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	14	-	-	-	-	-
pH final	11,1	3,0	2,6	10,7	5	4,7	4,6
Reagente consumido, %	-	-	100	71	100	100	100
Número kappa	10,0	7,8	-	3,1	-	-	-
Alvura AD., % ISO	49,1	54,1	68,5	78,8	88,6	89,6	90,1
Alvura OD., %ISO	-	-	-	-	85,4	86,3	85,9
Reversão, % ISO	-	-	-	-	3,2	3,3	3,2
Ganho de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	43,2	34,4	-	28,5	-	-	24,1

Tabela 13B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência CCE-O-A/D-(PO)-D das polpas de *Eucalyptus grandis* produzidas pelo protocolo de cozimento 1 para produção de polpa com aproximadamente 4% de xilanas

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento							
	CCE	O	A/	D	(PO)	D1	D2	D3
Consistência, %	12	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	25	100	95	95	85	80	80	80
Tempo, min	30	60	120	15	60	120	120	120
Pressão, Bar	-	600	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/T	-	20	-	-	4	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	-	3	-	-	-
NaOH, kg/t	666,5	20	-	1	10	-	-	-
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	-	3	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	-	-	5,4	-	1,5	3	4,5
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	-	25	-	-	-	-	-
pH final	13,1	12,6	2,8	2,5	11	4,5	4,4	4,3
Reagente consumido, %	-	-	-	100	100	100	100	100
Número kappa	17,4	3,6	2	-	1	-	-	-
Alvura AD., % ISO	38,8	60,3	62,3	68,4	82,8	90,1	92,8	93,7
Alvura OD., %ISO	-	-	-	-	-	88,9	91,4	92,4
Reversão, % ISO	-	-	-	-	-	1,2	1,4	1,3
Ganho de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	51,7	3,5	3,1	-	2,8	2,0	-	-

Tabela 14B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência CCE-O-A/D-(PO)-D das polpas de *Eucalyptus urograndis* produzidas pelo protocolo de cozimento 1 para produção de polpa com aproximadamente 4% de xilanas

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento							
	CCE	O	A/	D	(PO)	D1	D2	D3
Consistência, %	12	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	25	100	95	95	85	80	80	80
Tempo, min	30	60	120	15	60	120	120	120
Pressão, Bar	-	600	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/T	-	20	-	-	4	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	-	3	-	-	-
NaOH, kg/t	666,5	20	-	1	10	-	-	0,5
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	-	3	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	-	-	5,25	-	3	6	9
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	-	25	-	-	-	-	-
pH final	13,1	12,4	3	2,6	11	4,2	4,3	4,5
Reagente consumido, %	-	-	-	100	100	100	100	100
Número kappa	16,9	3,5	2	-	1	-	-	-
Alvura AD., % ISO	38,1	59,9	62,1	66,2	82,8	90,0	92,6	93
Alvura OD., %ISO	-	-	-	-	-	88,8	91,3	91,7
Reversão, % ISO	-	-	-	-	-	1,2	1,3	1,3
Ganho de avura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	54,1	3,3	3,0	-	2,7	2,1	-	-

Tabela 15B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência CCE-O-A/D-(PO)-D das polpas de *Eucalyptus grandis* produzidas pelo protocolo de cozimento 1 para produção de polpa com aproximadamente 8% de xilanas

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento							
	CCE	O	A/	D	(PO)	D1	D2	D3
Consistência, %	12	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	25	100	95	95	85	80	80	80
Tempo, min	30	60	120	15	60	120	120	120
Pressão, Bar	-	600	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/T	-	20	-	-	4	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	-	3	-	-	-
NaOH, kg/t	333,3	20	-	2	10	2,5	2,5	1
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	-	3	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	-	-	8,11	-	0,5	1	3
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	-	17	-	-	-	-	-
pH final	13,6	12,9	3	3,6	11,3	4,5	4,4	4,3
Reagente consumido, %	-	-	-	100	100	100	100	100
Número kappa	17,4	5,41	4,3	-	2,4	-	-	-
Alvura AD., % ISO	40	63,2	63,7	78,4	87,6	88,3	88,7	89,9
Alvura OD., %ISO	-	-	-	-	-	86,5	87,0	88,4
Reversão, % ISO	-	-	-	-	-	1,8	1,7	1,5
Ganho de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	56,6	-	6,7	-	6,3	-	-	5,9

Tabela 16B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência CCE-O-A/D-(PO)-D das polpas de *Eucalyptus urograndis* produzidas pelo protocolo de cozimento 1 para produção de polpa com aproximadamente 8% de xilanas

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento							
	CCE	O	A/	D	(PO)	D1	D2	D3
Consistência, %	12	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	25	100	95	95	85	80	80	80
Tempo, min	30	60	120	15	60	120	120	120
Pressão, Bar	-	600	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/T	-	20	-	-	4	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	-	3	-	-	-
NaOH, kg/t	333,3	20	-	2	10	2,5	2,5	0,7
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	-	3	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	-	-	9,0	-	3	4,5	6,5
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	-	17	-	-	-	-	-
pH final	13,6	12,9	2,9	2,6	10,7	4,4	4,4	4,5
Reagente consumido, %	-	-	-	100	100	100	100	100
Número kappa	17,0	6	4,9	-	4,4	-	-	-
Alvura AD., % ISO	38	62,1	64,8	77,1	81,8	87,6	88,7	90,1
Alvura OD., %ISO	-	-	-	-	-	85,9	87,0	-
Reversão, % ISO	-	-	-	-	-	1,7	1,7	1,6
Ganho de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	45,2	-	4,9	-	4,6	-	-	4,2

Tabela 17B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência O-A/D-(PO)-D das polpas de *Eucalyptus grandis* produzidas pelo protocolo de cozimento 1 para produção de polpa com aproximadamente 15% de xilanas

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento						
	O	A/	D	(PO)	D1	D2	D3
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	95	95	85	80	80	80
Tempo, min	60	120	15	60	120	120	120
Pressão, Bar	600	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/T	20	-	-	4	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	3	-	-	-
NaOH, kg/t	20	-	2	10	-	-	0,5
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	3	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	-	15,75	-	6	9	12
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	10	-	-	0,5	-	-
pH final	11,2	2,9	2,5	10,6	4,5	4,3	4,3
Reagente consumido, %	-	-	100	100	100	100	100
Número kappa	10,5	6,8	-	2,9	-	-	-
Alvura AD., % ISO	49,4	55,2	67,8	74,8	88,1	88,7	89,9
Alvura OD., %ISO	-	-	-	-	85,4	85,9	87,1
Reversão, % ISO	-	-	-	-	2,7	2,8	2,8
Ganho de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	29	21,7	-	20,1	-	-	16,5

Tabela 18B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência O-A/D-(PO)-D das polpas de *Eucalyptus urograndis* produzidas pelo protocolo de cozimento 1 para produção de polpa com aproximadamente 15% de xilanas

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento						
	O	A/	D	(PO)	D1	D2	D3
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	95	95	85	80	80	80
Tempo, min	60	120	15	60	120	120	120
Pressão, Bar	600	-	-	-	-	-	-
O ₂ , kg/T	20	-	-	4	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	3	-	-	-
NaOH, kg/t	20	-	2	10	-	-	0,5
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	3	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	-	14,85	-	6	9	12
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	12	-	-	0,5	-	-
pH final	11,1	3	2,6	10,7	4,3	4,5	4,4
Reagente consumido, %	-	-	100	100	100	100	100
Número kappa	9,9	5,9	-	2,9	-	-	-
Alvura AD., % ISO	49,1	55,5	68,5	82,1	88,1	88,6	90,0
Alvura OD., %ISO	-	-	-	-	85,1	85,6	87,2
Reversão, % ISO	-	-	-	-	3,0	3,0	2,8
Ganho de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	29,5	20,9	-	19,6	-	-	16,5

Tabela 19B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência O-A/D-(PO)-D das polpas de *Eucalyptus grandis* produzidas pelo protocolo de cozimento 1 para produção de polpa com aproximadamente 20% de xilanas

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento						
	O	A/	D	(PO)	D1	D2	D3
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	95	95	85	80	80	80
Tempo, min	60	120	15	60	120	120	120
Pressão, Bar	600	-	-	300	-	-	-
O ₂ , kg/T	20	-	-	4	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	3	-	-	-
NaOH, kg/t	20	-	2	10	0,5	1	1,5
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	3	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	-	15,6	-	15	20	25
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	12	-	-	-	-	-
pH final	9,4	3,0	3,7	11,3	4,7	4,4	3,8
Reagente consumido, %	-	-	100	100	100	100	100
Número kappa	10,4	9,3	-	4	-	-	-
Alvura AD., % ISO	48,0	52,5	68,4	80,7	89,5	89,7	90,1
Alvura OD., %ISO	-	-	-	-	85,8	84,4	86,0
Reversão, % ISO	-	-	-	-	3,7	5,3	4,1
Ganho de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	31,2	28,8	-	22,6	-	-	20,0

Tabela 20B – Condições gerais dos estágios de branqueamento pela sequência O-A/D-(PO)-D das polpas de *Eucalyptus urograndis* produzidas pelo protocolo de cozimento 1 para produção de polpa com aproximadamente 20% de xilanas

Condições e Resultados	Estágios de Branqueamento						
	O	A/	D	(PO)	D1	D2	D3
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	95	95	85	80	80	80
Tempo, min	60	120	15	60	120	120	120
Pressão, Bar	600	-	-	300	-	-	-
O ₂ , kg/T	20	-	-	4	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	3	-	-	-
NaOH, kg/t	20	-	2	10	0,5	1	1,5
MgSO ₄ .7H ₂ O, kg/t	3	-	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	-	15,0	-	15	20	25
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	12	-	-	-	-	-
pH final	10,1	3	4,3	11,7	4,9	4,6	3,9
Reagente consumido, %	-	-	100	100	100	100	100
Número kappa	10	9,2	-	4,8	-	-	-
Alvura AD., % ISO	45,2	50,3	71,4	82,0	88,3	89,4	89,9
Alvura OD., %ISO	-	-	-	-	84,8	85,5	85,1
Reversão, % ISO	-	-	-	-	3,5	3,9	4,8
Ganho de alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	28,1	26,8	-	21,6	-	-	19,6

APÊNDICE C

Tabela 1C – Resultados dos testes físico-mecânico e ópticos das polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento das madeiras de baixa (BD) e alta (AD) densidade

Amostra	Revol.	Consumo Energia (Wh)	°SR	Espes-sura (µm)	PEA k(g/m³)	VEA (cm³/g)	TEA (J/m²)	MOE (MNm/kg)	IT (Nm/g)	IA (kPam²/g)	IR (mNm²/g)	Alongamento (%)	Opacidade (%)	CDL (m²/kg)	RPA (s/100cm³)
Protocolo 1BD	0	0	15,0	240	253,94	2,88	2,22	3,30	10,95	0,16	2,35	0,48	98,58	43,86	0,30
	1000	12	25,0	155	422,40	1,81	45,27	5,64	48,54	1,96	10,36	2,12	97,22	42,86	1,33
	2000	24	38,0	105	602,99	1,51	87,42	6,07	66,29	3,83	11,40	3,04	96,63	32,24	10,57
	3000	42	51,0	95	668,76	1,39	166,88	6,54	87,67	4,89	10,22	4,37	65,38	27,18	49,20
Protocolo 1AD	0	0	16,0	260	246,84	4,05	1,08	3,68	11,52	0,09	2,15	0,42	99,13	44,98	0,28
	1000	13	28,0	160	392,41	2,55	41,44	5,78	49,15	1,98	8,58	1,95	98,69	37,97	1,00
	2000	25	42,0	120	539,05	1,86	106,84	6,20	74,10	3,68	11,02	3,35	98,57	34,36	6,92
	3000	37	65,0	105	593,81	1,68	117,52	6,32	93,81	4,84	9,61	5,53	97,06	26,30	46,73
Protocolo 2BD	0	0	16,0	290	209,81	3,94	0,48	1,23	13,32	0,07	1,92	0,36	99,12	44,37	0,28
	1500	22	22,0	180	343,17	2,37	21,09	3,48	24,66	0,90	6,14	1,83	98,77	41,38	0,78
	3000	42	36,0	130	485,11	1,66	57,81	4,79	42,80	2,08	8,59	2,86	98,62	36,39	3,74
	4500	63	53,0	100	628,06	1,50	118,27	5,41	59,52	2,97	8,69	4,22	98,16	32,09	26,41
Protocolo 2AD	0	0	15,0	180	346,60	4,77	1,03	1,94	16,36	0,07	1,67	0,43	99,57	40,41	0,33
	1500	21	22,0	115	553,24	2,91	27,09	4,75	33,86	1,29	6,71	1,78	99,46	32,13	1,83
	3000	41	30,0	95	660,52	2,06	57,19	5,29	46,06	2,22	7,09	2,67	99,33	31,76	7,38
	4500	60	47,0	89	721,11	1,59	94,91	5,29	52,24	2,62	7,31	3,79	99,25	30,92	15,84
Protocolo 3BD	0	0	14,0	210	234,02	4,27	0,70	1,31	14,40	0,08	2,46	0,42	99,10	44,30	0,28
	1000	15	18,0	205	303,12	3,30	6,35	3,17	17,83	0,56	3,86	0,89	97,19	41,95	0,30
	3000	42	28,0	150	417,25	2,40	47,43	5,01	45,23	1,78	7,54	2,34	97,22	42,83	1,06
	4500	64	40,0	140	460,55	2,17	75,34	5,05	52,39	2,67	10,02	3,15	97,09	41,89	3,52
Protocolo 3AD	0	0	13,0	270	227,30	4,40	0,29	1,61	11,43	0,09	1,37	0,29	98,67	43,76	0,27
	1500	20	20,0	205	322,78	3,10	17,09	4,16	28,66	0,70	4,65	1,41	97,93	41,76	0,30
	3000	40	29,0	110	578,83	1,73	43,60	4,48	40,73	1,76	7,62	2,41	97,79	41,03	0,71
	4500	60	41,0	85	746,85	1,34	78,56	5,07	54,31	2,60	9,39	3,22	97,23	40,03	2,63
Protocolo 4BD	0	0	19,0	100	646,17	1,55	73,11	4,46	42,38	2,60	8,99	3,55	93,16	38,46	2,72
	500	6	39,0	87	751,30	1,33	164,17	5,85	73,00	4,68	9,76	4,82	89,22	28,45	37,18
	750	8	48,0	80	800,37	1,25	165,06	6,24	79,28	5,03	8,86	4,46	88,26	27,41	73,84
	1000	11	53,0	75	857,31	1,17	170,36	6,56	86,98	5,47	8,35	4,44	88,20	25,59	160,08
Protocolo 4AD	0	0	17,0	125	525,37	1,90	37,35	4,87	41,21	1,61	8,38	2,03	96,07	37,32	1,19
	250	3	32,0	105	622,03	1,61	80,96	6,00	67,38	3,08	10,55	2,78	94,01	31,51	5,50
	500	6	45,0	95	681,23	1,47	113,79	6,30	76,78	3,85	10,23	3,26	93,11	29,03	14,94
	1000	11	55,0	85	761,60	1,31	124,13	6,57	87,48	4,70	9,48	3,30	91,77	25,20	78,30

Nota: Revol.= nº de revoluções do refinador; °SR = Schopper Riegler; PEA = peso específico aparente; VEA = volume específico aparente; TEA = energia de deformação; MOE= módulo de elasticidade específico; IT = índice de tração; IA = índice de arrebatamento; IR = índice de rasgo; CDL = coeficiente de dispersão de luz; e RPA = resistência a passagem de ar.

Tabela 2C – Resultados dos testes físico-mecânico e ópticos das polpas branqueadas do protocolo de cozimento de cozimento 1 das madeiras de baixa (BD) e alta (AD) densidade

Amostras	Revol.	Consumo Energia (Wh)	°SR	Espes-sura (µm)	PEA (kg/m³)	VEA (cm³/g)	TEA (J/m²)	M.O.E. (MNm/kg)	IT (N.m/g)	IA (kPa.m²/g)	IR (mN.m²/g)	Alonga-mento (%)	Opacidade (%)	CDL, (m²/kg)	RPA, (s/100cm³)
Protocolo 1 CCE-OA/D(PO)D ^{BD} ~4%	0	0	13,0	180	346,88	2,88	3,12	1,07	5,94	0,21	1,35	1,09	82,46	47,00	0,28
	1000	12	24,0	130	476,85	2,10	19,62	2,63	18,15	0,80	3,37	2,15	81,21	46,94	0,73
	2000	27	47,0	105	598,44	1,67	39,50	3,76	27,28	1,25	3,53	2,83	80,26	46,85	5,33
	3000	62	70,0	93	694,95	1,44	43,63	4,60	34,14	1,52	3,41	2,54	80,13	46,39	44,47
Protocolo 1 CCE-OA/D(PO)D ^{AD} ~4%	0	0	13,0	195	320,60	3,12	0,92	0,70	3,61	0,13	0,88	0,53	80,82	46,35	0,27
	1000	14	26,0	140	450,00	2,22	15,53	2,42	15,55	0,71	2,51	1,53	80,63	46,11	0,33
	2000	28	40,0	120	525,54	1,90	38,43	3,56	25,56	1,12	3,77	2,89	80,58	45,71	1,85
	3000	67	67,0	102	620,43	1,61	48,03	4,25	31,97	1,45	3,79	2,96	79,85	45,35	9,38
Protocolo 1 CCE-OA/D(PO)D ^{BD} ~8%	0	0	16,0	165	382,69	2,61	4,60	1,34	8,11	0,26	1,64	1,19	79,80	47,38	0,30
	500	13	22,0	130	484,50	2,06	21,62	2,50	18,36	0,79	4,65	2,34	78,54	44,63	0,60
	1500	26	40,0	113	564,87	1,77	56,87	3,92	32,28	1,79	5,12	3,51	77,88	42,64	3,77
	2000	39	53,0	100	638,51	1,57	85,79	4,34	38,36	2,16	5,05	4,42	75,94	38,90	9,51
Protocolo 1 CCE-OA/D(PO)D ^{AD} ~8%	0	0	15,0	155	408,54	2,25	4,70	1,46	8,95	0,38	2,13	1,21	81,21	50,61	0,38
	500	13	25,0	135	477,91	1,69	25,11	2,79	20,44	0,98	3,65	2,45	80,39	46,97	0,86
	1500	25	57,0	95	667,50	1,50	46,26	4,36	34,00	1,74	3,66	2,73	77,47	39,66	15,76
	2000	38	70,0	85	735,61	1,36	43,39	4,81	36,77	1,86	3,13	2,39	76,37	38,23	49,02
Protocolo 1 OA/D(PO)D ^{BD} ~15%	0	0	15,0	145	464,34	2,15	20,75	2,01	10,18	2,06	2,30	2,19	82,20	50,74	0,77
	1000	7	25,0	105	609,24	1,60	77,64	4,46	41,92	2,72	10,27	3,69	77,02	39,40	4,44
	2000	20	37,0	90	670,33	1,49	124,80	4,99	59,50	3,64	9,89	4,01	75,83	34,34	15,95
	3000	26	56,0	82	701,60	1,43	156,86	5,14	68,07	4,45	9,57	4,39	73,56	30,92	52,23
Protocolo 1 OA/D(PO)D ^{AD} ~15%	0	0	15,0	150	456,61	2,19	16,18	1,91	10,08	0,75	1,90	1,80	81,12	47,02	2,56
	1000	7	28,0	115	554,36	1,81	76,61	4,43	43,20	2,17	8,00	3,79	77,94	40,47	2,27
	2000	20	45,0	97	622,67	1,61	118,90	5,03	59,27	3,10	9,18	4,47	75,14	34,32	7,99
	3000	27	65,0	85	658,29	1,52	120,70	5,22	63,16	3,90	8,75	4,30	74,16	30,57	26,88
Protocolo 1 OA/D(PO)D ^{BD} ~20%	0	0	16,0	135	437,88	2,29	6,74	2,79	19,46	0,39	7,13	1,21	80,74	48,02	0,76
	500	6	30,0	105	616,82	1,62	66,90	4,60	45,05	2,35	10,43	3,34	77,66	39,29	3,25
	1000	12	38,0	95	707,46	1,41	136,51	5,37	63,93	4,04	10,40	4,66	73,96	32,77	22,02
	1500	19	55,0	90	776,60	1,29	180,57	5,81	78,11	4,62	10,37	5,19	71,94	30,21	105,83
Protocolo 1 OA/D(PO)D ^{AD} ~20%	0	0	18,0	135	421,03	2,38	3,36	2,91	19,22	0,24	6,65	0,82	79,56	45,03	0,35
	500	6	32,0	115	566,65	1,76	72,17	4,50	42,51	2,27	9,08	3,55	77,93	41,34	2,89
	1000	12	42,0	102	659,80	1,52	125,84	5,32	61,78	3,73	9,98	4,50	74,60	36,20	21,13
	1500	18	55,0	95	743,65	1,34	137,87	5,66	67,69	4,46	9,38	4,51	72,10	34,59	93,55

Nota: Revol. = n° de revoluções do refinador; °SR = Schopper Riegler; PEA = peso específico aparente; VEA = volume específico aparente; TEA = energia de deformação; MOE = módulo de elasticidade específico; IT = índice de tração; IA = índice de arrebentamento; IR = índice de rasgo; CDL = coeficiente de dispersão de luz; e RPA = resistência a passagem de ar.

Tabela 3C – Resultados dos testes físico-mecânico e ópticos das polpas branqueadas do protocolo de cozimento 2 das madeiras de baixa (BD) e alta (AD) densidade

Amostras	Revol.	Consumo Energia (Wh)	°SR	Espes-sura (µm)	PEA (kg/m³)	VEA (cm³/g)	TEA (J/m²)	M.O.E. (MNm/kg)	IT (N.m/g)	IA (kPa.m²/g)	IR (mN.m²/g)	Alonga-mento (%)	Opaci-dade (%)	CDL, (m²/kg)	RPA, (s/100cm³)
Protocolo 2 AD(EO)D ^{BD}	0	0	16,0	170	369,27	2,71	3,24	1,10	5,62	0,28	1,64	1,06	83,55	55,62	0,33
	4000	53	32,0	90	692,98	1,44	58,89	4,80	42,24	2,49	8,26	2,97	77,92	39,92	7,74
	5500	71	45,0	85	750,37	1,33	93,40	5,64	52,92	2,90	8,74	3,65	77,38	38,00	20,54
	7000	96	57,0	80	783,58	1,28	112,2	5,70	60,40	3,41	8,02	3,95	74,42	35,12	62,16
Protocolo 2 AD(EO)D ^{AD}	0	0	15,0	190	336,16	2,97	2,46	1,02	4,72	0,19	1,33	0,95	84,10	52,55	0,29
	4000	51	30,0	103	632,28	1,58	57,55	4,66	39,39	1,80	6,89	3,03	80,09	43,64	3,46
	5500	69	43,0	93	683,04	1,46	68,32	4,97	43,62	2,14	7,50	3,21	79,08	41,24	7,85
	7000	87	55,0	87	735,06	1,36	68,74	5,11	46,47	2,53	7,56	3,09	79,00	39,35	15,68
Protocolo 2 OA/D(PO)D ^{BD}	0	0	17,0	185	357,67	2,80	4,72	1,10	6,96	0,29	1,30	1,41	83,72	56,00	0,33
	2000	27	23,0	105	603,65	1,66	49,04	4,12	34,09	1,50	6,33	2,92	80,10	46,21	2,48
	4000	53	34,0	88	725,12	1,38	63,20	4,98	44,47	2,34	7,51	2,99	78,18	40,92	10,18
	6000	79	50,0	82	775,88	1,29	82,95	5,41	51,33	2,94	7,34	3,41	76,53	37,28	31,83
Protocolo 2 OA/D(PO)D ^{AD}	0	0	17,0	190	346,68	2,88	3,23	1,27	7,31	0,23	1,03	1,00	83,13	55,84	0,29
	2000	26	24,0	120	536,48	1,86	23,78	3,63	26,24	1,15	5,06	1,94	79,25	45,00	0,99
	4000	52	36,0	100	649,35	1,54	69,82	4,73	44,78	2,16	6,34	3,32	78,32	42,54	3,85
	6000	75	50,0	90	715,31	1,40	91,86	5,12	51,15	2,55	6,48	3,81	77,74	41,36	11,55

Nota: Revol. = n^o de revoluções do refinador; °SR = Schopper Riegler; PEA = peso específico aparente; VEA = volume específico aparente; TEA = energia de deformação; MOE = módulo de elasticidade específico; IT = índice de tração; IA = índice de arrebentamento; IR = índice de rasgo; CDL = coeficiente de dispersão de luz; e RPA = resistência a passagem de ar.

Tabela 4C – Resultados dos testes físico-mecânico e ópticos das polpas branqueadas dos protocolos de cozimento 3 e 4 das madeiras de baixa (BD) e alta (AD) densidade

Amostras	Revol.	Consumo Energia (Wh)	°SR	Espes-sura (µm)	PEA (kg/m³)	VEA (cm³/g)	TEA (J/m²)	M.O.E. (MNm/kg)	IT (N.m/g)	IA (kPa.m²/g)	IR (mN.m²/g)	Alonga-mento (%)	Opaci-dade (%)	CDL (m²/kg)	RPA (s/100cm³)
Protocolo 3 AD(EO)D ^{BD}	0	0	17,0	210	308,93	3,24	3,87	1,29	7,35	0,25	1,70	1,14	83,79	52,10	0,30
	4000	53	26,0	110	582,54	1,72	53,93	4,71	42,83	2,08	9,07	2,72	79,91	42,52	2,26
	8000	104	45,0	95	682,90	1,46	92,92	5,66	59,04	3,21	8,82	3,37	79,29	41,29	20,84
	10000	129	58,0	87	720,54	1,39	95,65	5,73	60,40	3,70	8,70	3,40	78,37	39,19	48,30
	0	0	22,0	200	326,37	3,06	4,07	1,62	8,16	0,20	1,52	1,02	81,11	47,35	0,29
Protocolo 3 AD(EO)D ^{AD}	4000	52	35,0	105	606,49	1,65	70,37	5,00	45,21	2,02	6,85	3,29	79,72	43,28	3,09
	6000	76	46,0	95	672,74	1,49	86,10	5,43	53,19	2,59	7,26	3,44	79,07	41,05	10,78
	8000	101	60,0	90	698,73	1,43	84,01	5,36	51,81	2,81	7,09	3,43	78,83	39,91	20,49
	0	0	17,0	210	308,93	3,24	3,87	1,29	7,35	0,25	1,70	1,14	83,79	52,10	0,30
	0	0	17,0	205	320,64	3,12	6,04	1,12	10,37	0,38	1,32	1,25	81,01	47,13	0,31
Protocolo 3 OA/D(PO)D ^{BD}	4000	53	30,0	105	604,50	1,65	65,32	5,06	46,16	2,28	7,99	3,02	79,13	42,37	3,33
	6000	79	41,0	95	668,42	1,50	82,77	5,67	54,55	2,67	7,77	3,22	78,55	40,45	10,73
	8000	107	55,0	90	707,70	1,41	97,65	6,18	61,78	3,04	7,55	3,40	77,20	38,50	30,03
	0	0	15,0	210	305,61	3,27	3,18	1,28	6,58	0,18	0,59	1,02	82,07	50,02	0,28
Protocolo 3 OA/D(PO)D ^{AD}	4000	52	29,0	120	532,92	1,88	49,77	4,68	40,16	2,12	7,71	2,68	78,97	41,16	1,93
	6000	76	37,0	105	610,38	1,64	76,48	5,20	49,59	2,66	7,95	3,28	78,90	40,16	6,42
	8000	107	54,0	100	646,97	1,55	83,66	5,55	54,54	3,02	8,46	3,30	78,78	40,00	19,72
	0	0	17,0	125	492,74	2,03	16,47	2,64	18,02	0,87	4,25	1,89	81,03	45,12	0,78
Protocolo 4 AD(EO)D ^{BD}	1000	11	33,0	95	649,91	1,54	114,41	5,09	56,46	3,58	9,75	4,41	72,88	31,91	8,92
	2000	24	50,0	90	695,19	1,44	157,46	6,00	75,74	4,99	9,91	4,68	70,06	28,11	57,91
	3000	35	60,0	81	760,09	1,32	151,41	5,93	73,97	5,58	8,71	4,58	66,03	24,06	221,09
	0	0	15,0	150	411,41	2,43	10,66	2,80	16,59	0,58	3,03	1,39	81,66	46,45	0,40
Protocolo 4 AD(EO)D ^{AD}	500	6	23,0	125	512,40	1,95	53,63	4,76	40,85	2,06	8,01	2,83	80,17	37,70	1,11
	1500	17	42,0	95	658,81	1,52	130,86	5,74	70,60	4,06	9,41	4,19	74,36	29,87	13,85
	2000	23	54,0	94	664,87	1,50	118,81	5,76	69,50	4,63	9,91	3,90	72,30	29,33	26,78
	0	0	17,0	130	497,13	2,01	35,68	3,31	25,42	1,23	5,32	2,79	81,67	44,98	1,06
Protocolo 4 OA/D(PO)D ^{BD}	1000	12	40,0	95	674,42	1,48	125,14	5,44	61,88	4,08	10,04	4,44	74,36	31,98	17,83
	1500	17	47,0	90	703,92	1,42	151,37	5,60	68,93	4,49	9,67	4,87	72,02	27,31	35,59
	2000	23	58,0	85	751,54	1,33	166,37	6,09	79,06	5,19	9,31	4,74	69,83	25,85	107,98
	0	0	17,0	145	443,99	2,25	19,77	3,38	22,16	0,77	4,04	1,86	81,37	46,81	0,48
Protocolo 4 OA/D(PO)D ^{AD}	1000	11	33,0	105	595,31	1,68	114,24	5,21	60,91	3,41	9,36	4,20	75,85	33,62	4,95
	1500	17	43,0	95	659,65	1,52	127,54	5,46	68,58	4,05	10,00	4,36	72,65	29,94	12,44
	2000	23	50,0	90	700,39	1,43	143,02	5,79	72,68	4,55	10,42	4,46	70,81	28,54	35,33

Nota: Revol. = n^o de revoluções do refinador; °SR = Schopper Riegler; PEA = peso específico aparente; VEA = volume específico aparente; TEA = energia de deformação; MOE= módulo de elasticidade específico; IT = índice de tração; IA = índice de arrematamento; IR = índice de rasgo; CDL = coeficiente de dispersão de luz; e RPA = resistência a passagem de ar.