

**WENDEL PIANCA DEMUNER**

**ESTUDO DA ADIÇÃO DE XILANAS NA POLPAÇÃO KRAFT E SEUS IMPACTOS  
NO DESEMPENHO DO PROCESSO E QUALIDADE DO PRODUTO FINAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2014**

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

T

Demuner, Wendel Pianca, 1987-  
D465e            Estudo da adição de xilanas na polpação kraft e seus  
2014            impactos no desempenho do processo e qualidade do produto  
                  final / Wendel Pianca Demuner. – Viçosa, MG, 2014.  
                  viii, 76f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.57-69.

1. Hemicelulose. 2. Xilanas. 3. Polpa kraft branqueada.  
4. Indústria de celulose. I. Universidade Federal de Viçosa.  
Departamento de Engenharia Florestal. Programa de  
Pós-graduação em Tecnologia de Celulose e Papel. II. Título.

CDD 22. ed. 634.896

**WENDEL PIANCA DEMUNER**

**ESTUDO DA ADIÇÃO DE XILANAS NA POLPAÇÃO KRAFT E SEUS IMPACTOS  
NO DESEMPENHO DO PROCESSO E QUALIDADE DO PRODUTO FINAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 19 de dezembro de 2014

---

Rubens Chaves de Oliveira  
(Coorientador)

---

Fernando José Borges Gomes

---

Jorge Luiz Colodette  
(Orientador)

À Deus.

Aos meus Pais e irmão.

À minha noiva.

Ao meu orientador.

Aos amigos de todas gerações.

À toda minha família.

Dedico.

*"Disciplina é a ponte entre metas e realizações"*

Augusto Cury

## AGRADECIMENTOS

À Deus, meu senhor.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela qualidade excepcional de ensino prestado.

Aos meus pais, Gilmar e Zélia, e ao meu irmão, André, pelo incentivo e amor de sempre.

À minha noiva, Janaína, e sua família, por estarem fielmente comigo nessa jornada e sempre.

À todos da minha família, primos, tios, avós (Olinda, *in memoriam*), pelo carinho e votos sinceros.

Ao Jorge Luiz Colodette, pela orientação ao longo deste trabalho e contribuição para o meu crescimento profissional, meus sinceros agradecimentos.

Aos professores Rubens Chaves de Oliveira e Cláudio Mudado, pelas conversas essenciais que fizeram parte do meu aprendizado e crescimento.

Ao professor José Lívio Gomide, por abrir as portas para o meu primeiro estágio no LCP; e ensinamentos.

Ao Fernando José Borges Gomes e à Carolina Jardim, pelos ensinamentos e amizade.

À todos amigos do LCP que contribuíram para essa conquista, em especial ao João Carlos.

Ao Alfredo Mokfienski e Celso Foelkel, pelo que representam para mim.

Ao Braz Demuner, dedico imensamente essa conquista.

Ao Pablo Cadaval e à Klabin, minha nova casa.

À todos que, de certa forma, contribuíram para que minha audácia e garra fosse maior a cada dia para alcançar os meus objetivos. Meu muito obrigado!

## BIOGRAFIA

WENDEL PIANCA DEMUNER, filho de Gilmar Demuner e Zélia Garuzzi Pianca Demuner, nasceu em 04 de novembro de 1987, em João Neiva, Espírito Santo.

Concluiu o Ensino Fundamental na Escola "Galileu Galilei", em Ibraçu - ES.

Em 2002, iniciou o ensino médio na Escola Técnica Federal do Espírito Santo - CEFET-ES, concluindo-o em Julho de 2006.

Em 2006, ingressou o curso superior em Engenharia Industrial Madeireira pela Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, concluindo-o em Dezembro de 2012.

Em 2013, ingressou no curso de Mestrado Profissionalizante em Tecnologia de Celulose e Papel (*Stricto Sensu*) na Universidade Federal de Viçosa - UFV, concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de *Magister Scientiae* em Dezembro de 2014.

## ÍNDICE

<b>RESUMO</b> .....	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>viii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>3</b>
2.1. Comportamento das xilanas na polpação kraft .....	6
2.1.2. Precipitação das xilanas nas fibras durante cozimento kraft .....	10
2.3. Impacto das xilanas na branqueabilidade de polpas celulósicas .....	13
2.4. Influência das xilanas no refino e propriedades da polpa .....	15
<b>3. EXPERIMENTAL</b> .....	<b>21</b>
3.1 Material .....	21
3.2 Plano de trabalho .....	21
3.3. Procedimentos Experimentais.....	22
3.3.1. Preparação dos cavacos e da serragem .....	22
3.3.2. Tratamento CCE de polpas ( <i>Cold Caustic Extraction</i> ) .....	22
3.3.3. Precipitação e obtenção de xilanas em pó.....	23
3.3.4. Cozimentos Kraft.....	24
3.3.5. Branqueamento das polpas de celulose .....	25
3.3.5.1. Deslignificação com Oxigênio (O).....	26
3.3.5.2. Deslignificação com Dióxido de Cloro – D <sub>0</sub> .....	26
3.3.5.3. Extração alcalina com peróxido de hidrogênio - EP .....	27
3.3.5.4. Branqueamento com Dióxido de Cloro – D <sub>1</sub> .....	27
3.3.6 Refino e testes físicos de papéis.....	28
3.3.7 Procedimentos Analíticos Laboratoriais .....	28
3.4. Análise estatística .....	29

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>29</b>
4.1	Extração CCE de fibras de lodo primário, polpa marrom e polpa branqueada	29
4.2	Impacto das xilanas extraídas de fibras do lodo primário (LODO), de polpa marrom (PM) e de polpa branqueada (PB) no cozimento kraft de eucalipto	30
4.3.	Impacto da dose de xilanas extraídas de polpa branqueada (PB) no cozimento kraft de eucalipto	32
4.3.1.	Balço energético na fábrica em função do teor de xilanas no licor negro	35
4.4.	Influência do teor de xilanas da polpa no desempenho da deslignificação com oxigênio e no branqueamento D0 (EP) D1	39
4.4.1.	Deslignificação com oxigênio	39
4.4.2.	Branqueamento com a sequência D0 (EP) D1	41
4.5.	Influência do teor de xilanas na refinabilidade e propriedades da polpa	42
4.5.1.	Refinabilidade da polpa	43
4.5.2.	Propriedades da polpa	44
4.5.2.1	Propriedades estruturais	44
4.5.2.2	Propriedades mecânicas	46
4.5.2.3	Propriedades ópticas	52
4.6.	Estabilidade das xilanas na linha de fibras e na refinabilidade da polpa	53
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>55</b>
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>57</b>
	<b>APÊNDICE</b>	<b>70</b>

## RESUMO

DEMUNER, Wendel Pianca, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Dezembro de 2014. **Estudo da adição de xilanas na polpação kraft e seus impactos no desempenho do processo e qualidade do produto final.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Coorientadores: José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira.

A utilização eficiente e integrada dos componentes da madeira desperta cada vez mais a atenção da indústria de celulose na busca por maior excelência tecnológica, competitividade, sustentabilidade e responsabilidade ambiental. Estudos recentes demonstram que o reaproveitamento de xilanas em fábricas de polpa kraft pode maximizar seus retornos financeiros e melhorar a qualidade de seus produtos finais. Assim, o objetivo deste estudo foi investigar o impacto da adição de xilanas no desempenho do cozimento kraft da madeira de eucalipto e nos produtos finais. Foram considerados dois cenários, um de baixa aplicação e outro de alta aplicação de xilanas ao cozimento. No cenário de baixa aplicação de xilanas, elas foram extraídas de polpa kraft através da técnica de extração CCE (extração alcalina a frio) e adicionadas aos cavacos solubilizados juntamente com o licor alcalino CCE (*em natura*). Para o cenário de alta aplicação de xilanas, foi utilizada a xilana *em natura* misturada às xilanas em pó, preparadas a partir da sua precipitação com etanol (xilana mista). A adição de xilanas resultou aumento significativo do rendimento do cozimento kraft, sendo a redeposição mais eficiente quando ela foi aplicada em baixa dosagem (*em natura*). Neste caso, foi obtido um aumento de rendimento em 6,5% em relação a referência, para uma aplicação de 57,1% superior de xilanas, base peso da madeira seca, com nível de retenção de 5,5%. Quando se utilizou alta dosagem de xilanas, através da aplicação da xilana mista, o máximo aumento de rendimento foi de 8,9%, para uma dose, mais significativa, de 129,8% superior de xilanas, base peso da madeira seca, sendo o nível de retenção de 23,5%. O poder calorífico do licor negro derivado dos cozimentos com adição de xilanas decresceu ligeiramente em relação ao de referência. As polpas tratadas com xilanas apresentaram maior consumo de reagentes químicos na operação de branqueamento, porém, resultaram em características superiores à da polpa referência no que tange à refinabilidade e às propriedades de resistência fortemente dependentes de ligações interfibrilares.

## ABSTRACT

DEMUNER, Wendel Pianca, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2014. **Study of xylans addition on kraft pulping and its impacts on the process development and the final product quality.** Adviser: Jorge Luiz Colodette. Coadvisers: José Lívio Gomide and Rubens Chaves de Oliveira.

The efficient and integrated use of wood components arouses more and more attention of the pulp industry in the search for greater technological excellence, competitiveness, sustainability and environmental responsibility. Recent studies have shown that the reuse of xylans in kraft pulp mills can maximize their financial returns as well as to improve the final product quality. Thus, this study aimed to investigate the impact of the xylans addition on the performance of the eucalyptus wood kraft pulping being considering two scenarios, a low and a high xylans application. In the low application scenario, the xylans were extract from the bleached kraft pulp using the CCE (cold caustic extraction) technique and then were added to the kraft pulping together with the chips wood on the soluble way (in nature). For the high xylans application scenario, was used the xylans in nature mixed to the powder xylans, this one precipitated from the xylans in nature using ethanol (mixed xylans). The xylans addition in the kraft pulping resulted in significant increase in the yield being the redeposition more efficient when low dosages were applied (in nature). In this case, in comparison to the reference, an 6,5% yield increase was obtained for a xylan application upper of 57,1%, wood base, being 57,1% the retention level of it. When high xylans dosages were applied (mixed xylans), the maximum yield increased was 8,9%, for a xylan application upper of 129,8%, being 23,5% the retention level of it. The black liquor heating value slightly decrease with added xylans compared to the reference. The pulps treated with xylans showed higher chemical consumption in the bleaching sequence, however, resulted in the superior characteristics to the reference pulp regarding to the beatability and strength properties dependent of the interfibrillar linkages.

## 1. INTRODUÇÃO

As possibilidades de aplicação do conceito de biorrefinaria associado à indústria de celulose kraft vem despertando interesses científicos no sentido do melhor aproveitamento dos componentes principais da madeira, esse o principal custo variável de produção (DEMUNER, 2011). As hemiceluloses tem sido grandemente investigadas tendo em vista o seu alto teor percentual na madeira e sua perda efetiva durante o cozimento kraft. Por outro lado, as hemiceluloses podem ser potencialmente utilizadas em vários segmentos industriais tais como farmacêutico, alimentícios, cosmético e químico (SAEED *et al.*, 2012; VAN HEININGEN, 2007; DANIELSSON & LINDSTRÖM, 2005; EBRINGEROVÁ *et al.*, 2000).

Para papéis sanitários (*tissue*), o baixo teor de hemiceluloses é um atributo desejável, sendo por isso muitas das vezes utilizado um cozimento da madeira mais rigoroso para maior remoção desses constituintes e assim chegar a qualidade da polpa desejada. Assim, as polpas produzidas passam a ter características específicas de qualidade, como ligações entre fibras mais fracas, menor resistência mecânica, maior porosidade e maior *bulk* da polpa. Para papéis de imprimir e escrever (*P&W*), cozimentos mais suaves apresentam-se como práticas adotadas que visam a maior retenção das hemiceluloses, conferindo a polpa qualidade e propriedades de resistência particulares, além do ganho de rendimento em produção de polpa celulósica no digestor (FOELKEL, 2007; DAHLMAN, 2003; MUGUET *et al.*, 2010). Contudo, a gestão das hemiceluloses na polpa tem sido assunto de discussão ao longo de décadas por representar uma característica vital da polpa a depender do produto final produzido. Em polpas para papéis *P&W*, o maior teor de hemiceluloses, além de proporcionar facilidades ao processo de refino e assim redução no consumo de energia, contribuem para o aumento da higroscopicidade, inchamento e flexibilidade das fibras e capacidade de ligação entre elas, tendo como reflexo disso o aumento de propriedades de resistência diversas do papel produzido. Por outro lado, a proporção de hemiceluloses no processo deve ser equilibrada, pois pode acarretar em desvantagens como a perda de eficiência de desaguamento da folha na máquina de papel, diminuindo assim a eficiência de

máquina e produtividade industrial (FOELKEL, 2009; PETTERSSON & RYDHOLM, 1961).

Tamanha a atribuição voltada às hemiceluloses quanto a sua interferência no desempenho operacional e à fatores qualitativos da polpa celulósica, que recentes publicações vêm mostrando esforços voltados a minimização da sua perda e até mesmo a adição das hemiceluloses no processo. Em seus estudos, Lino (2011) avaliou a deposição de xilanas durante o estágio de deslignificação com oxigênio através da adição de licores negros com diferentes percentuais de hemiceluloses, conseguindo ganhos de rendimento no estágio de até 7,6%, além de ganhos de propriedades da polpa. Longue Júnior (2007) propôs o reaproveitamento do licor negro através da sua adição (50% v/v) no próprio cozimento, conseguindo um aumento de rendimento de 1,5% ao final do processo. Dahlman *et al.* (2003) também demonstrou, em escala industrial, que a troca de licores negros, de modo a aumentar a quantidade de xilanas dissolvida, melhorou significativamente a resistência das polpas produzidas. Já Soares (2009) adicionou licor CCE com alto teor de xilanas na etapa de pré-deslignificação com oxigênio, resultando no aumento de rendimento no estágio de 5,6 a 8,5% nas condições aplicadas. Pedrazzi (2009) avaliou a qualidade de polpas kraft geradas com diferentes teores de hemiceluloses, chegando a conclusão de que as polpas com maiores teores de xilanas resultaram em economia de energia de refino e de forma geral, polpas que apresentaram-se economicamente atrativas e com características adequadas para o segmento de papéis *P&W*.

Outro produto de mercado da indústria de celulose é a polpa para dissolução (ou polpa solúvel). Um grande desafio para sua produção é a remoção seletiva das hemiceluloses sem a degradação das cadeias de celulose e alterações na sua cristalinidade (GEHMAYR & SIXTA, 2011; CHRISTOV *et al.*, 1998), sendo o estágio CCE (*Cold Caustic Extraction*) uma alternativa eficaz para isso (SCHILD *et al.*, 2010). A solução residual gerada após tratamento CCE vem sendo avaliado quanto a sua melhor forma de reutilização em processos. Isso porque o estágio CCE é bastante seletivo e eficaz na remoção de hemiceluloses e portanto, o licor extraído contém elevada concentração de xilanas solubilizadas, considerando ser suas cadeias preservadas durante o tratamento e assim de excepcional qualidade em

função das suas características mantidas (AL-DAJANI & TSCHIRNER, 2008). A reutilização da solução CCE em linha de fibras para produção de polpas *P&W* se torna algo possível e economicamente atrativo, uma vez que a solução é reutilizada com a possibilidade das hemiceluloses presentes se precipitem às fibras e com isso a consequência do ganho de rendimento no estágio e de propriedades importantes de polpa. Contudo, podem também haver impactos negativos ao processo.

O objetivo deste trabalho é a avaliação da adição de xilanas na polpação kraft e seus impactos nos processos de branqueamento, refino e propriedades principais da polpa a fim de atender as exigências qualitativas para produtos *P&W*. Para isso, é avaliado o comportamento da adição das xilanas *em natura* e xilanas mistas em cozimentos kraft. Espera-se ganhos de rendimento com a adição das xilanas bem como facilidades consequentes no processo como a possibilidade de economia de energia de refino e incremento de propriedades de resistência da polpa.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

As hemiceluloses são componentes estruturais das paredes celulares das fibras e estão associadas à celulose e a lignina, formando os complexos lignina-carboidrato e contribuindo assim com a resistência estrutural da planta. Evidências mostram que as xilanas estão ligadas às ligninas por ligações covalentes enquanto ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals unem as xilanas às cadeias de celulose (SARKAR *et al.*, 2009). No geral, enquanto a camada S3 e a parte interior da camada S2 têm grandes quantidades de celulose, a camada S1 e a parte exterior da camada S2 são relativamente ricas em hemiceluloses. Em madeiras de folhosas, como no eucalipto, por exemplo, as células de parênquima também contêm grandes quantidades de hemiceluloses (SELVENDRAN, 1983; TAIZ & ZEIGER, 2004; FENGEL, 1970).

As hemiceluloses são polímeros de cadeias curtas (baixo grau de polimerização – GP) quando comparadas às de celulose, além de serem amorfas e ramificadas, o que as confere grande instabilidade química devido à facilidade de acesso de reagentes químicos no seu interior (KÖHNKE, 2010; DANIELSSON,

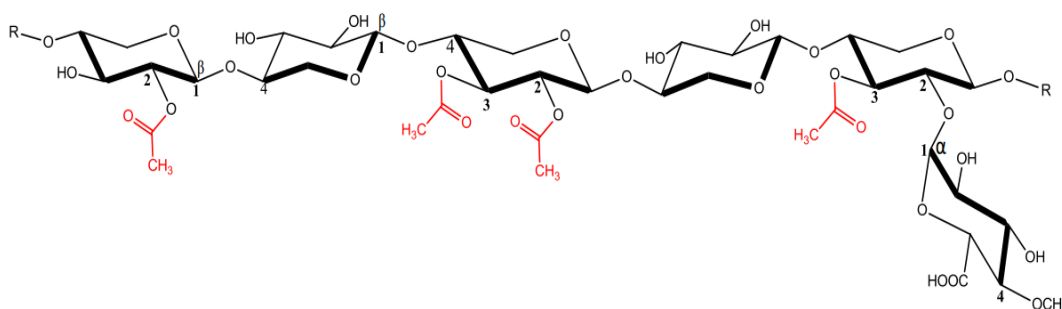
2007; SJÖSTRÖM, 1993). Já a celulose é um polímero de cadeia linear, de estrutura bem organizada e parcialmente cristalina. Pela sua conformação, é insolúvel em solventes diversos devida sua baixa acessibilidade molecular. As unidades de glicose que formam o polímero de celulose são compostas por cinco unidades de hidroxilas que facilitam a formação de muitas ligações de hidrogênio intra e inter-cadeias influenciando na sua alta cristalinidade e baixa reatividade (KRÄSSIG, 1993).

Tanto a celulose quanto as hemiceluloses formam compostos de adição e substituição pelos seus grupos hidroxilas, podendo sofrer reações de oxidação e degradação das suas estruturas supramoleculares. Contudo, a reatividade da celulose e das hemiceluloses é diferente e está relacionada com seus aspectos físicos e químicos, como a instabilidade das diferentes ligações glicosídicas existentes, acessibilidade interna das estruturas e presença de grupos substituintes bem como ramificações ao longo da cadeia do carboidrato (DENCE E REEVE, 1996; D'ALMEIDA, 1988).

As hemiceluloses são constituídas por diferentes açúcares e ácidos, sendo formada basicamente por pentoses, hexoses, deoxi-hexoses, ácidos urônicos e grupos acetilas (BOBLETER, 1994), possuindo as abreviações ( $\alpha$ ,  $\beta$ , D, L) para distinguir suas configurações estereo-químicas. É interessante ressaltarmos que a presença de grupos laterais nas cadeias de xilanas inibe a formação de ligações de hidrogênio (JANSSON, 2013).

As hemiceluloses são heteropolímeros onde as unidades de açúcares ligam-se entre si por diferentes ligações químicas que podem ser facilmente hidrolisados em meio ácido resultando em componentes monoméricos principais e residuais, em uma complexa mistura. A distinção e contabilização individual desses podem ser realizadas por metodologias analíticas avançadas, como a espectroscopia de RMN, a cromatografia de exclusão por tamanho e a cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas (TELEMAN *et al.*, 2003; EVTUGUIN *et al.*, 2003; JACOBS & DAHLMAN, 2001; SUNDENBERG *et al.*, 1996).

As hemiceluloses predominantes na madeira das folhosas são as O-acetil-4-O-metilglicurono-xilanas (ou xilanas, 20-35%), representada na **Figura 01**, e em pequena proporção também as glicomananas (3-5%). As glicomananas são lineares, de difícil isolamento e apresentam baixa solubilidade. Já as hemiceluloses principais das madeiras de coníferas são as Arabino-4-O-metilglicouronico-xilana (5-10%), justamente por serem mais resistentes ao cozimento que as galactoglucomananas (15-25%), sendo essas, mais ou menos solúveis em álcali em função do teor de açúcares galactose presentes na estrutura principal (COLODETTE, 2014; SJÖSTRÖM, 1993; FENGEL & WEGENER, 1989). Em seus estudos, Andrewartha *et al.* (1979) mostraram que a quantidade de unidades arabinoses das Arabino-4-O-metilglicouronico-xilanas influenciam a dissolução das xilanas, sendo proporcional a sua solubilização. Já Kabel *et al.* (2007) mostram que a menor quantidade de grupos arabinoses é favorável a redeposição das xilanas quando solúveis no meio, comprovando o que disse Jansson (2013) quanto à influência desses grupos na formação de ligações de hidrogênio.



**Figura 01.** Representação estrutural das xilanas (TELEMAN, 2011).

A natureza e a abundância relativa das hemiceluloses diferem de acordo com o tipo de matéria prima (FENGEL & WEGENER, 1984). No geral, o grau de polimerização (DP) das xilanas de folhosas está entre 100 a 200, ou seja, até 200 monômeros de açúcares  $\beta$ -D-xilopirranose unidos por ligações  $\beta$ -glicosídicas (1-4) na sua cadeia principal, enquanto que o DP da celulose é próximo a 10000 (KRÄSSIG, 1993; FENGEL & WEGENER, 1984; SJÖSTRÖM, 1981). A cada 10 unidades de xiloses pode-se encontrar de 1 a 2 unidades de ácidos 4-O-metilglicouronicos, ligados diretamente no carbono 2, e 7 unidades de grupos acetila, ligados ao

carbono 2 ou, com mais frequência, no carbono 3 (COLODETTE, 2014; DANIELSSON & LINDSTRÖM, 2005).

A mensagem geral é que as hemiceluloses são coadjuvantes importantes na indústria de polpa celulósica pelo impacto direto que representam aos principais estágios de processamento e produção, além de ditarem a qualidade da polpa e papel produzidos. Por isso, conhecer seu comportamento durante a polpação, branqueamento e refinabilidade da polpa em função das suas características químicas é de vital relevância.

## **2.1. Comportamento das xilanas na polpação kraft**

Na polpação Kraft os cavacos de madeira são colocados no reator e adicionado o licor branco, uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), que é expresso como álcali ativo ou efetivo, e tem como objetivo a deslignificação e dissolução eficiente da lignina. O processo prossegue até ao ponto em que as ligninas presentes na lamela média sejam degradadas e assim as fibras celulósicas separadas umas às outras. Contudo, frações de ligninas de coloração escura permanecem na polpa após a digestão, sendo necessária a etapa de branqueamento para sua remoção efetiva e assim alcance da alvura desejada (GIERER, 1980; GREEN *et al.*, 1977).

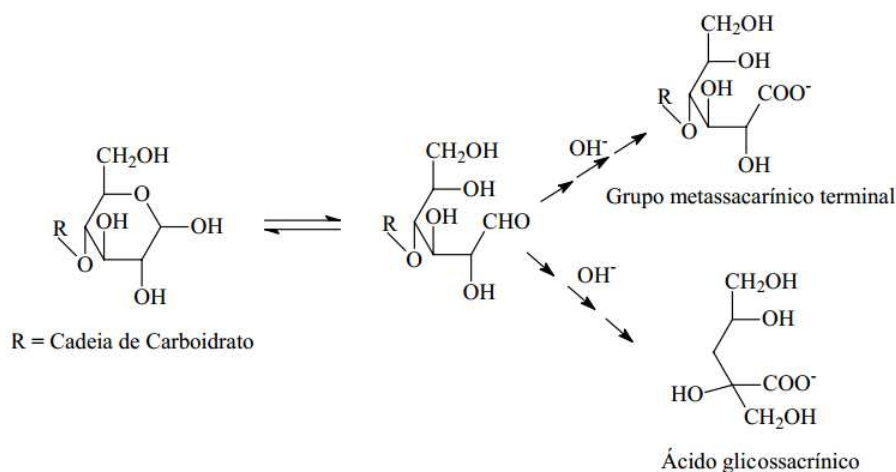
Por não serem completamente seletivos para a remoção da lignina, os agentes químicos durante o cozimento alcalino também ocasionam diversas reações com os carboidratos da madeira, o que é negativo. No início do cozimento a estrutura da madeira sofre um inchamento alcalino ocorrendo assim a solvatação dos seus grupos hidroxilas e grupos carboxilatos, esses formados pela ionização dos grupos carboxílicos dos ácidos urônicos. Interações atrativas e repulsivas entre moléculas do licor branco e polímeros ocorrem em função da concentração de íons OH<sup>-</sup> e água presente no licor branco que são capazes de inchar fortemente a madeira elevando o desempenho de penetração e difusão de químicos no seu interior em pH mais elevado.

As xilanas são substâncias hidrofílicas e que em virtude de seus elevados teores de hidroxilas podem ser solvatadas no meio alcalino. Portanto, assim como a

maioria dos polissacarídeos neutros, são insolúveis em solventes hidrofílicos pois formam grandes quantidades de ligações de hidrogênio. O inchamento alcalino, principalmente intercrystalino, pode ser limitado pela presença de ligninas, embora seja ainda suficiente para facilitar a penetração e difusão de elementos ativos do licor no interior das células das fibras (GOMIDE, 1979).

As cadeias de xilanas nativas possuem muitos grupos acetilas ligados à sua estrutura principal. Ocorrem cerca de 7 unidades de grupos acetilas para cada 10 unidades de xilose, ou seja, 70% da sua estrutura contém esses grupos laterais que tornam a estrutura das xilanas mais acessível às hidroxilas  $\text{OH}^-$  do licor de cozimento. Esses grupos são muito instáveis e sofrem hidrólise mesmo em estágios iniciais no período de aquecimento e quando em temperatura máxima são completamente degradados, afetando a solubilidade das moléculas em um meio mais solúvel. Na reação de desacetilação não é computado o consumo de álcali do licor para isso, pois a mesma hidroxila  $\text{OH}^-$  consumida é regenerada. Porém, a neutralização do ácido acético formado caracteriza uma reação que consome álcali (WILLFÖR *et al.*, 2008; SJÖSTRÖM, 1993).

A despolimerização terminal, como mostra o mecanismo da **Figura 02**, é a principal reação de degradação das cadeias de carboidratos, principalmente das hemiceluloses, causando forte impacto no rendimento do processo de polpação (RYDHOLM, 1965). Esse fenômeno consiste em sucessivo ataque hidrolítico ao grupo terminal redutor do polímero até a reação de bloqueio que ocorre com a formação do ácido metassacarínico, paralisando a reação de despolimerização através de uma nova configuração do grupo final da cadeia (BIERMANN, 1996; GREEN *et al.*, 1977; HAAS *et al.*, 1967). Essa reação pode ocasionar a formação de alguns ácidos, como o ácido isosacarínico, que consomem cerca de 60 a 65% do álcali efetivo presente em licor (ENKVIST, 1957).



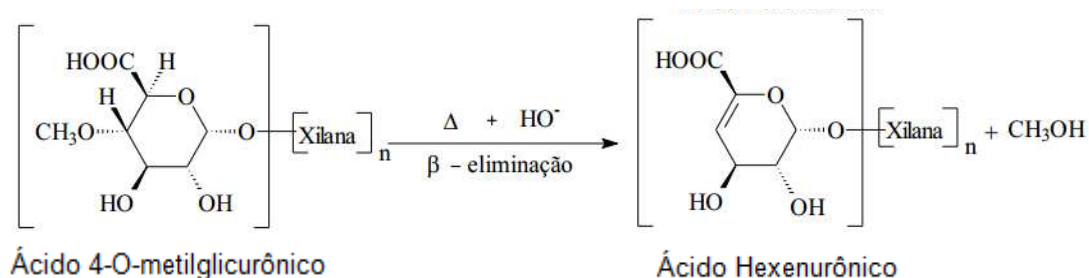
**Figura 02.** Mecanismo da reação de despolimerização terminal das hemiceluloses em meio alcalino e alta temperatura (DENICE e REEVE, 1996).

Danielsson e Lindström (2005) observaram que as xilanas de folhosas (*Birch*) tiveram uma taxa de dissolução superior no início do cozimento e diminuiu no decorrer do cozimento. Isso pode ser atribuído a maior quantidade de grupos acetilas disponíveis no início tornando as xilanas mais acessíveis, bem como a não ocorrência ainda da reação de bloqueio das cadeias. Wigell *et al.* (2001) cita que as glicomananas são mais resistentes que as xilanas pois são lineares, sem ramificações e assim de difícil isolamento apresentando baixa solubilidade em álcali.

Outra reação que ocorre com os carboidratos, em temperaturas elevadas, é a hidrólise alcalina das ligações  $\beta$ -glicosídicas. Como consequência, as cadeias são fragmentadas ocorrendo a formação de um novo grupo terminal redutor e assim uma despolimerização terminal secundária elevando o seu teor de dissolução. Paralelamente, os monômeros eliminados podem precipitar-se nas regiões cristalinas da celulose em consequência da diminuição do pH e solvatação, ou então, sofrem reações de degradação com o aumento do consumo de álcali.

Acreditava-se que os ácidos glicurônicos e galacturônicos pudessem proteger os ataques às cadeias de xilanas, porém em condições típicas de polpação, são degradados pela ação alcalina e elevada temperatura (acima de 100 °C). Por serem provenientes de substâncias pécticas, localizadas principalmente na lamela média e parede primária da fibra, estão expostos e facilmente dissolvidos no licor de cozimento (BUCHERT *et al.*, 2001; LAINE *et al.*, 1996; SJÖSTRÖM, 1989;

BROWNING, 1967). Hoje, acredita-se que as cadeias de xilanas são protegidas e estáveis à despolimerização terminal pela conversão parcial dos grupos de ácidos 4-O-metil-D-glucurônicos, presentes nos grupos laterais das xilanas, em ácidos hexenurônicos (ou HexA). Tal conversão ocorre em temperaturas acima de 120 °C pela  $\beta$ -eliminação do grupo metoxila do ácido 4-O-metil-D-glucurônico formando o metanol, como é mostrado na **Figura 03** (CHAI *et al.*, 2001; JIANG *et al.*, 2000; VUORINEN *et al.*, 1996; TELEMAN *et al.*, 1996).



**Figura 03.** Conversão do ácido 4-O-metil-D-glucurônico em ácido Hexenurônico (JIANG *et al.*, 2000).

A presença e monitoramento dos HexA é mais expressiva em madeiras de folhosas por estas possuírem maior quantidade dos ácidos 4-O-metilglucurônicos (JIANG *et al.*, 2000). Embora considerados problemas na indústria de polpa branqueada de fibra curta (DEVENYNS *et al.*, 1997), a presença dos HexA é muito vantajosa ao processo de polpação pois tem correlação direta com o rendimento do processo. Gustavsson & Al-Dajani (2000) e Pettersson *et al.* (2002) verificaram em seus estudos que dois mecanismos ocorrem para o decréscimo do teor de HexA na polpa, e assim, para redução do rendimento em processo alcalino: 1) sua hidrólise alcalina, resultando na separação dos agrupamentos de HexA das cadeias de xilanas, e 2) a dissolução das xilanas, partindo-se do princípio que os HexA protegem as cadeias de xilanas contra as reações de despolimerização terminal (JIANG *et al.*, 2000).

Ao final do cozimento Kraft, as estruturas de xilanas degradadas e dissolvidas, que contribuem significativamente para redução do rendimento, acarretam em aumento do material orgânico no licor negro que é enviado a caldeira de recuperação (SJÖSTRÖM, 1993; AXELSSON *et al.*, 1962). A ocorrência desses fenômenos é negativa economicamente, pois o poder calorífico das hemiceluloses é

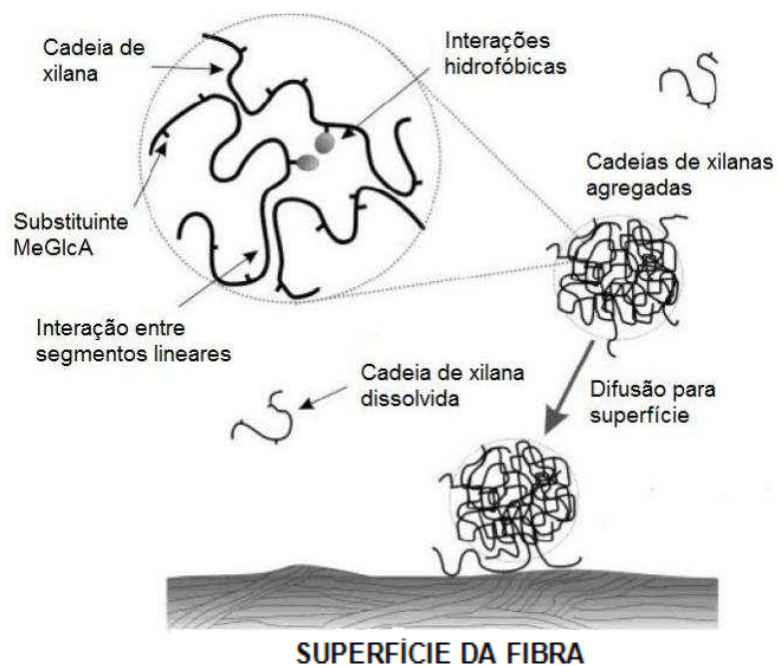
aproximadamente metade ao das ligninas causando redução de eficiência na geração de energia (VAKKILAINEM, 1999).

### **2.1.2. Precipitação das xilanas nas fibras durante cozimento kraft**

Através de mecanismos de precipitação polimérica às superfícies das fibras, as xilanas podem elevar o rendimento da polpação e influenciar as propriedades das fibras, contribuindo assim para ganhos de rendimento e qualidade da polpa produzida (CLARK, 1985; HANSSON & HARTLER, 1969).

Vários fatores estão relacionados com a precipitação das xilanas às fibras da polpa celulósica. Em primeiro lugar é importante ressaltar que ambas as cadeias de celulose e de hemiceluloses possuem quantidades significativas de grupos hidroxilas disponíveis em meio aquoso, ocasionando assim, maior possibilidade de interações através de ligações de hidrogênio aos sítios ativos (HENRIKSSON & GATENHOLM, 2001). Porém, a difusão das xilanas em álcali até a superfície da fibra e formação de ligações é um importante mecanismo que está em função da solubilidade e/ou estabilidade coloidal das xilanas no meio (HANSSON & HARTLER, 1969). Segundo Dahlman *et al.* (2003), as camadas externas das fibras possuem maiores níveis de xilanas adsorvidas. Segundo Hansson & Hartler (1969) ocorre também o fenômeno de difusão das xilanas no interior das fibras através dos poros da parede celular, formando uma camada interna e assim alterando as propriedades da fibra.

As xilanas oriundas de degradação podem ser encontradas em solução como moléculas individuais dissolvidas ou, mais predominantemente, como estruturas agregadas de xilanas, como resultado da interação entre regiões lineares das cadeias dos polímeros (**Figura 04**) (LINDER *et al.*, 2003).

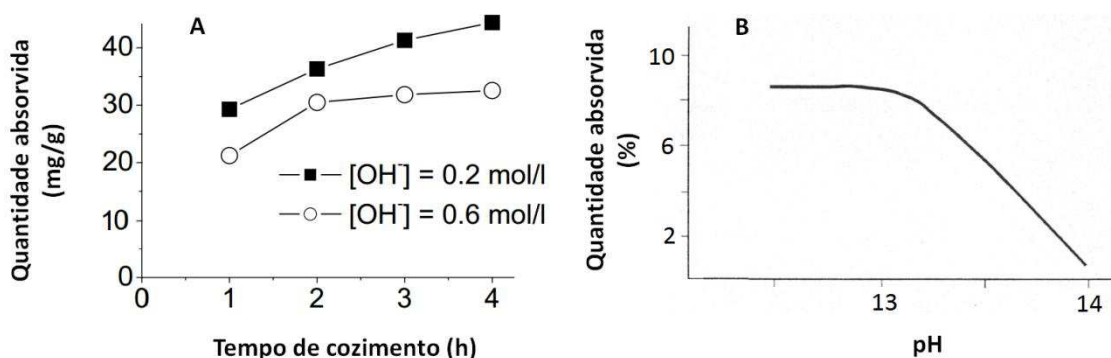


**Figura 04.** Ilustração da disposição das xilanas individuais e em agregados na solução, e sua interação com a fibra de celulose (LINDER *et al.*, 2003).

Como já citado, outro fenômeno natural que acontece são as ligações covalentes entre cadeias de xilanas e ligninas. Essas ligações que poderiam estar disponíveis para aumentar a eficiência de ligação entre xilanas e a superfície da fibra, agora com as ligninas, passam a ter caráter hidrofóbico dificultando o agrupamento xilanas-xilanas e a adsorção de xilanas às fibras, favorecendo a dissolução das xilanas no licor devido à dificuldade de precipitação (HENRIKSSON & GATENHOLM, 2001).

A presença de grupos remanescentes de ácidos 4-O-metilglucurônicos nas cadeias laterais das xilanas também são prejudiciais à adsorção das xilanas às fibras de celulose. Por ser um substituinte aniônico, a presença de carga negativa aumenta a repulsão das cadeias prejudicando sua adsorção e favorecendo assim sua dissolução (SILVA *et al.*, 2011; DANIELSSON, 2007). Fisicamente sua presença também é desfavorável pois torna as cadeias de xilanas mais ramificadas, ou seja, menos lineares diminuindo pontos de interseção entre as cadeias, como é o caso da presença de unidades de arabinose lateralmente às cadeias de xilanas em coníferas, que segundo Kabel *et al.* (2007), torna-as menos lineares e com maior dificuldade de precipitação.

O pH do meio e a temperatura são de fundamental importância nesse contexto. Em seus estudos, Danielsson (2007) avaliou o efeito da concentração de íons hidroxilas no meio alcalino, concluindo que em menores concentrações, após consumo de álcali em reações do cozimento, ocorre a menor precipitação das xilanas sob as fibras de algodão (**Figura 05-A**). O que acontece é que em meio reacional com pH elevado próximo a 14, os grupos hidroxilas das cadeias de xilanas estão desprotonados ( $\text{Xil-O}^-$ ) pela solvatação do meio influenciando na sua solubilidade. Porém, com a diminuição da concentração de íons hidroxilas durante o cozimento, a solvatação é insuficiente e parte desses grupos passam a ficar protonados ( $\text{Xil-OH}$ ) influenciando o seu potencial de precipitação sob as regiões cristalinas da celulose (**Figura 5-B**). Segundo Yllner & Enstrom (1957), o intervalo crítico de solubilidade das xilanas é em pH 13-14 ocorrendo adsorção máxima das xilanas até pH 13,2. Por isso, o residual de álcali ao final do cozimento é de grande importância.



**Figura 05. A)** Teor de xilanas precipitadas em função da concentração de íons  $\text{OH}^-$  no decorrer do cozimento. **B)** Teor de xilanas precipitadas em função do pH de cozimento (DANIELSSON *et al.*, 2007).

O aumento de temperatura no cozimento aumenta a precipitação das xilanas e sua adsorção às fibras. De acordo com Ribe *et al.* (2009), o aumento da temperatura influencia diretamente na redução do pH do meio reacional ocasionando suave elevação da adsorção das xilanas. Hansson & Hartler (1969) dizem que o aumento da temperatura causa vibrações térmicas no sistema que reduzem parcialmente as moléculas de água entre cadeias aumentando assim as ligações xilanas-fibra.

O conhecimento preciso da precipitação das xilanas não foi ainda totalmente elucidado. Para Meller (1965), as xilanas aderidas às fibras podem estar depositadas ou adsorvidas às fibras, cristalizadas sobre a celulose e/ou quimicamente ligadas à celulose. O teor proporcional dessas três frações depende das variáveis envolvidas como a temperatura e carga alcalina no cozimento, da estrutura física da fibra e a estrutura da xilana na solução, que durante a polpação pode ter seu peso molecular reduzido à metade devido às reações de despolimerização e hidrólise ácida na sua estrutura. Portanto, segundo Saarnio & Gustafsson (1953), quanto mais intacta e maior for a cadeia da xilana solúvel, maior a dificuldade de sua remoção da parede celular e assim menor solubilidade.

### **2.3. Impacto das xilanas na branqueabilidade de polpas celulósicas**

As madeiras de folhosas apresentam grande variação na sua composição química e estrutural que podem promover durante o branqueamento diversas estruturas derivadas de carboidratos, como os ácidos hexenurônicos, indesejáveis no processo (DEMUNER, 2011; COSTA & COLODETTE, 2002). Contudo, os reagentes devem ser seletivos para remoção eficiente da lignina e outros materiais não desejáveis da polpa. Caso contrário, a degradação dos carboidratos, de caráter reativo, pode ocorrer e assim prejudicar o rendimento do processo, bem como propriedades importantes da fibra e das polpas produzidas (SIMÃO *et al.*, 2005; LINDÉN, 2013). As hemiceluloses são as mais afetadas (ZOU *et al.*, 2007).

Um importante acontecimento é o fato de que o maior teor de xilanas na polpa pode significar também a maior quantidade de ácidos hexenurônicos (HexA), substâncias precursores da polpação indesejáveis no processo de branqueamento (MAGATON, 2008). Os HexA presentes nas xilanas possuem ligações duplas conjugadas em sua estrutura e formam ligações covalentes com a lignina (TELEMAN *et al.*, 1995), o que pode levar diversas consequências ao processo, como o consumo adicional de reagentes eletrofílicos oxidativos, e assim elevando custos do branqueamento (RAGNAR & LINDSTRÖM, 2002). A polpa kraft branqueada comercial normalmente tem presente em sua composição traços de HexA, que dependendo das condições diversas submetidas, podem reagir aos efeitos do envelhecimento do papel, sendo convertidos em compostos cromóforos,

colaborando assim para o fenômeno de reversão da alvura do papel, ainda mais pronunciado com a presença de metais (SEVASTYANOVA & GELLERSTEDT, 2006; DEVENYNS & CHAUVEHEID, 1997). Os HexA ainda acarretam outros fenômenos que podem comprometer a qualidade da polpa e processo. Eles podem reagir com produtos clorados do branqueamento, como o  $\text{ClO}_2$  e  $\text{Cl}_2$ , e serem precursores na formação de compostos organoclorados ocasionando maiores custos de tratamento de efluentes (BJÖRKLUND & GERMGÅRD, 2004). Ainda, possuem grande poder de quelação, formando ligações covalentes com íons metálicos através de suas ligações duplas, e interferindo assim negativamente na operação do branqueamento pelo aumento da demanda de químicos ou perda de resistência da polpa (VOURINEN *et al.*, 1996). Por outro lado, a retirada dos HexA da polpa pode ser negativo. Eles fornecem cargas elétricas negativas às fibras de celulose pela presença dos grupos carboxílicos em sua estrutura que potencializa as propriedades da polpa, como sua resistência mecânica (LAINE & STENIUS, 1997). Essas relações devem ser bem avaliadas.

A remoção, preservação ou a precipitação das xilanas durante o branqueamento tem impacto direto na qualidade da polpa. Em seus estudos, Zou *et al.* (2007) demonstrou que o teor elevado de xilanas precipitadas às fibras reduz a taxa de deslignificação e assim dificulta a branqueabilidade da polpa, como mostra os resultados de Lee *et al.* (2010). A presença de xilanas nas fibras também evidencia uma tendência de aumento da presença de complexos lignina-xilanas (WESTBYE *et al.*, 2008). Por outro lado, segundo Zou *et al.* (2007) a precipitação das xilanas às fibras durante o branqueamento pode aumentar o rendimento do processo bem como a qualidade do produto final.

Pedrazzi (2009) avaliou a branqueabilidade das xilanas durante o estágio de branqueamento que, considerando as condições utilizadas e polpas produzidas, concluiu que diferentes estágios de branqueamento resultam em polpas de qualidade particulares. Em todas as sequências de branqueamento utilizadas, foi relatada a perda de xilanas, o que implica em perdas de rendimento no processo. O aumento do consumo de reagentes também foi evidenciado com a maior presença das xilanas. Buchert *et al.* (1995) já havia obtido os mesmos resultados, ressaltando a perda de grupos carboxílicos da polpa durante o branqueamento. Soares (2009),

através de tratamento CCE, removeu xilanas a partir de polpa marrom e polpa branqueada adicionando-as no estágio de pré-deslignificação com oxigênio. A estrutura das xilanas teve grande importância na deposição e branqueamento, sendo que estruturas com maior teor de xilose e menor teor de grupos urônicos (xilanas de polpa branca) proporcionaram melhor taxa de redeposição e melhor estabilidade durante branqueamento. Contudo, Longue Júnior (2007) mostra que embora o branqueamento seja prejudicado com o aumento do teor de xilanas, outras etapas no processo de produção de celulose e papel são potencialmente melhoradas.

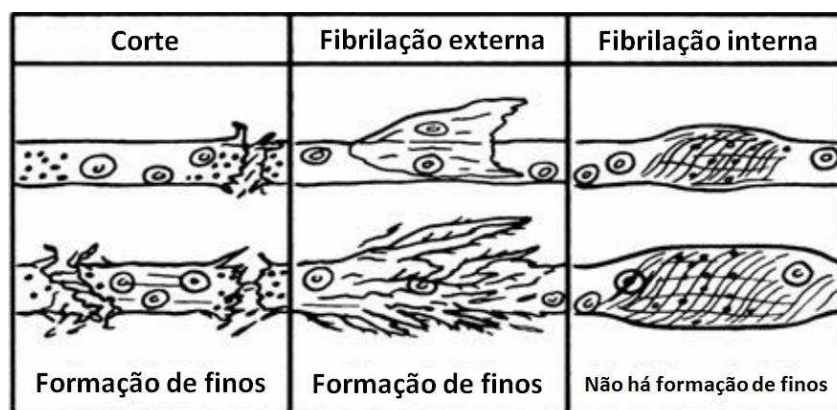
#### **2.4. Influência das xilanas no refino e propriedades da polpa**

O papel é constituído por uma rede de fibras que tem como coadjuvante principal para sua formação e resistência a natureza das interações interfibrilares e os aditivos utilizados no seu processo de produção. No entanto a adsorção das hemiceluloses às superfícies das fibras na polpa celulósica possibilita o incremento da sua densidade de carga específica aprimorando diversas características como as propriedades de resistência, características essas interessantes para papéis *P&W*. Por isso, publicações recentes vêm mostrando o interesse no maior conhecimento do fenômeno de adsorção das xilanas de eucalipto às fibras, mostrando que além do aumento de rendimento no processo de polpação podem ocasionar impactos positivos na qualidade da polpa produzida (FOELKEL, 2009; HORVATH & LINDSTRÖM, 2007; WESTBYE *et al.*, 2006).

A refinação é um processo mecânico que tem como objetivo a modificação estrutural das fibras individuais a fim de gerar características de qualidade particulares de acordo com a aplicabilidade da polpa, como a maciez e absorção de líquidos de um papel *tissue* ou uma boa formação, opacidade e receptividade à tinta de um papel *P&W* (FOELKEL, 2009). O resultado do processo de refino é o intumescimento das fibras e melhor capacidade de ligação entre elas influenciando as propriedades da polpa e do papel acabado (SCHÖNBERG *et al.*, 2001; REINER, 1994). Para tal, é importante conhecer o tipo de polpa trabalhada, os aditivos adicionados ao processo, as especificações desejadas para o papel produzido e,

assim, a estratégia de refinação para atingimento dos resultados sem o comprometimento das propriedades das fibras que sofrem diferentes efeitos.

Os efeitos são classificados como primários, onde é possível distinguir uma fibra individual refinada de outra intacta, e efeitos secundários (**Figura 06**), que são diversos e determinam a qualidade do papel fabricado e que realmente interessa ao papelero (FOELKEL, 2009; REINER, 1994). Inicialmente, o refino em baixa intensidade acarreta na desfibrilação externa das fibras através da extração mecânica parcial da camada S<sub>1</sub> da parede secundária de tal forma a deixar o interior da fibra desprotegido. Assim, a fibra passa a se tornar mais porosa e é facilitada a entrada de moléculas de água, o que provoca certa desorganização da estrutura microfibrilar ocasionando outras novas ligações entre hemiceluloses, zonas amorfas da celulose e moléculas de água, tornando as fibras mais flexíveis. Esse fenômeno é denominado fibrilação interna. Um terceiro efeito é o corte das fibras, que assim como a fibrilação externa, ocasiona a geração de finos (PHILIPP & D'ALMEIDA, 1988).



**Figura 06.** Efeitos secundários do processo de refinação sobre a fibra celulósica (PHILIPP & D'ALMEIDA, 1988).

Dentre os efeitos secundários ocasionados pelo refino, pode-se destacar o aumento da capacidade de inchamento das fibras, aumento da área de contato disponível, intensidade de ligação entre fibras e o aumento da sua conformação e flexibilidade. Essas propriedades são muito importantes no desenvolvimento das propriedades de resistência do papel, uma vez que a adsorção de xilanas às fibras está associada diretamente a esses fenômenos. Isso ocorre devido suas

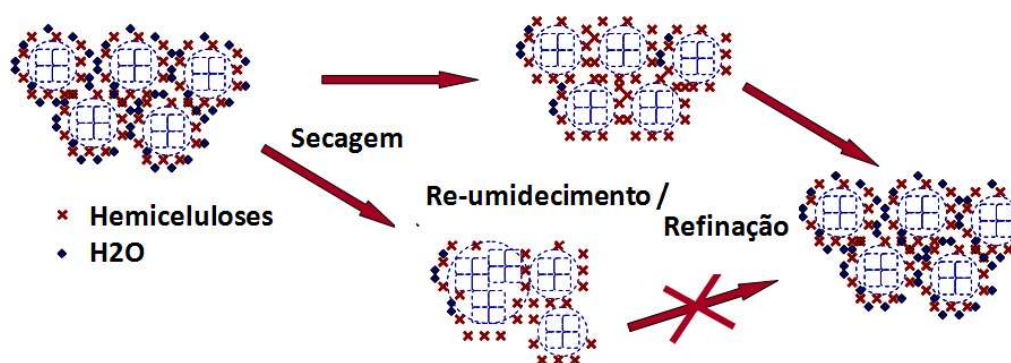
características amorfas e hidrofílicas, que devida forte presença de grupos hidroxilas facilitam sua interação com a água, aumentando a capacidade de inchamento das fibras e assim favorecendo o desfibrilamento durante o refino (PETTERSSON & RYDHOLM, 1961). Com isso, o tempo de refino é facilitado e o consumo de energia no processo é reduzido (ANJOS *et al.*, 2005; MOLIN & TEDER, 2002).

A resistência à tração é uma propriedade da polpa bastante requerida na produção de papéis *P&W*. Segundo Danielsson (2009) e Anjos *et al.* (2005), o aumento do conteúdo precipitado de xilanas na polpa celulósica, até certo ponto, resulta na elevação da propriedade. Outro fator primordial para eficiência de precipitação das xilanas às fibras é sua qualidade em relação à sua conformação estrutural e molecular (DANIELSSON, 2009; ANJOS *et al.*, 2005). O maior peso molecular das xilanas é favorável à resistência a tração (DANIELSSON & LINDSTRÖM, 2005). Já a presença de complexos lignina-xilana na polpa pode inibir as interações entre fibras sendo negativo à essa propriedade. Além do mais, podem limitar a absorção de água no interior das fibras e assim dificultar o refino ocasionando o maior consumo de energia no processo. A quantidade de grupos urônicos nas xilanas também é um fator que torna limitada a adesão física da xilana à superfície da fibra (SOARES, 2009; DANIELSSON & LINDSTRÖM, 2005; DOWNES & WARD, 1993). Por outro lado, não obstante, a presença de grupos ácidos, principalmente de grupos COO<sup>-</sup> ligados a metais presentes na polpa, podem aumentar significativamente o inchamento e flexibilidade da fibra diminuindo assim efeitos de hornificação (LAIVINS & SCALLAN, 1996; SCALLAN, 1983). Soares (2009) adicionou dois tipos de licores-CCE no estágio de pré deslignificação, concluindo que a estrutura das xilanas solúveis, em função da sua fonte de extração, teve grande influência na deposição, branqueamento e no comportamento durante o refino e propriedades físicas da polpa. No entanto, infere-se que a qualidade das xilanas adicionadas ao processo norteia e pode limitar os resultados pretendidos, talvez assim não justificando seus custos de adição.

Sixta & Schild (2009) exemplificam diferentes formas de obtenção de xilanas e suas características de qualidade resultantes, onde diferentemente da polpação alcalina, as cadeias de xilanas são preservadas com alto peso molecular. O pré-tratamento de extração alcalina resultou em cadeias de xilanas poliméricas, assim

como as xilanas extraídas por extração CCE. Já o pré-tratamento de alto hidrólise, as xilanas se apresentaram nas formas oligoméricas e monoméricas, inferindo que diferentes qualidades de xilanas podem ser obtidos por diferentes processos. Contudo, independente do processo de extração, nesse caso, as xilanas promoveram melhores propriedades das polpas físicas e mecânicas em que foram precipitadas. O autor ainda ressalta uma outra alternativa como fonte de xilanas, através da utilização da tecnologia de ultrafiltração para individualização das xilanas, ao hidróxido de sódio, a partir de licor CCE, podendo assim ambos serem reutilizados no processo. A tecnologia de separação por diálise mostrou-se eficiente e seletiva na purificação da solução, mesmo em soluções altamente alcalinas, mostrando assim direcionamentos possíveis para as biorefinarias.

Considerando a sua possibilidade de reutilização, também é interessante avaliar a qualidade das xilanas que passaram por processo de secagem, mesmo que indiretamente pela secagem da polpa celulósica. Estudos mostram que a presença de hemiceluloses adsorvidas às fibras é importante às características vitais da polpa produzida, como a prevenção do aparecimento de alterações supramoleculares na fibra após o processo de secagem da polpa, pois assim como as moléculas de água, as hemiceluloses formam uma espécie de camada protetora entre as fibras impedindo uma aproximação mais íntima (OKSANEN *et al.*, 1997), onde as hemiceluloses e as moléculas de água tem importância vital (**Figura 07**).



**Figura 07.** Agregação das microfibrilas durante processo de secagem (SANTOS, 2005).

O efeito da secagem da polpa celulósica tem impacto direto no re-umidecimento da polpa durante a fabricação do papel. Durante a secagem ocorrem

alterações químicas entre carboidratos e água, que podem ocasionar espécies de aglomerados entre microfibrilas tornando a estrutura supramolecular mais rígida, através de um fenômeno conhecido como co-cristalização, que é praticamente irreversível, prejudicando ganhos de propriedades durante o refino (DINIZ *et al.*, 2004). Foi o que mostrou Wang *et al.* (2003) em seus estudos, ao concluir que as fibras de pastas nunca secas são mais facilmente intumescidas, e apresentam propriedades mecânicas superiores após o refino.

As hemiceluloses *in natura* apresentam-se como um gel, de propriedades adesivas e não cristalinas, que ao serem submetidas à secagem, tendem a perder sua elasticidade, o que pode levar a redução do seu potencial de ligação ocasionando reflexos negativos em propriedades diversas do papel. O que ocorre é o enrijecimento da sua estrutura através de ligações de hidrogênio mais fortes, dificultando assim o potencial ligante entre fibras (Silva & Oliveira, 2000), fenômeno esse conhecido como hornificação. Essa é uma propriedade da fibra que está associada a uma série de processos físico-químicos irreversíveis que ocorrem na sua estrutura durante a secagem da polpa de celulose, sendo a presença das hemiceluloses favorável a redução desse efeito (WEISE, 1998; IVERSEN & HULT, 2001; KÖHNKE & GATENHOLM, 2007).

Contudo, além da qualidade das xilanas, as condições e local ideal da sua adição no processo parece também ser um fator interessante, visto recentes interesses científicos que mostram possibilidades econômicas e estratégicas viáveis de aplicação das xilanas em diferentes pontos da fábrica. Sixta & Schild (2009) adicionaram licor-CCE com xilanas solúveis presentes em baixa concentração em cozimento soda, mostrando o incremento de rendimento no estágio (2-4%) e impactos na redução do consumo de energia de refino. Porém, em relação às propriedades físicas e mecânicas da polpa, não foram evidenciadas grandes diferenças. Longue Júnior (2007), em seus estudos, adicionou licor negro em diferentes concentrações no cozimento kraft a fim de obter diferentes concentrações de xilanas, e obteve resultados semelhantes: ganho de rendimento na polpação (porém, 1,5%-50%v/v) e resultados não expressivos quanto as propriedades físicas e mecânicas das polpas. Contudo as polpas foram branqueadas inferindo que a maior quantidade de xilanas na polpa dificultou o branqueamento. Lino, 2011

também avaliou a adição de licor negro, porém no estágio de pré-deslignificação com oxigênio. O resultado foi satisfatório, podendo observar incremento de xilanas precipitadas às polpas (em até 16,0%) e assim aumento de rendimento no estágio (em até 8,0%). Portanto, as xilanas apresentaram baixa instabilidade e parte foi perdida no branqueamento. A adição de xilanas promoveu maior facilidade de refino e também o aumento de propriedades mecânicas da polpa como a resistência a tração e ao rasgo. Soares (2009) também adicionou xilanas no estágio de pré-deslignificação, porém na forma solúvel como extrato de tratamento CCE, mostrando que também é possível aumentar o rendimento do estágio, a diminuição do consumo de energia no refino e a melhor performance das propriedades da polpa. Manfredi (2010) também utilizou de licor CCE para elevar a concentração de xilanas na polpa, porém a adição ocorreu à polpa pós branqueamento, antes e após o refino. O resultado foi satisfatório, mostrando que mesmo baixas dosagens de hemiceluloses foram suficientes para elevar a resistência mecânica do papel, até mais que o desenvolvimento da propriedade através de refino PFI. Portanto, melhores resultados em relação à retenção das xilanas na polpa foram obtidos quando a adição de xilanas ocorreu após refino.

São diversos os estudos que consolidam os efeitos da presença de xilanas no processo e propriedades da polpa celulósica, tais como na refinabilidade da polpa (PEDRAZZI, 2009), grau Schopper Riegler (JARDIM, 2010), índice de retenção de água (KÖHNKE & GATENHOLM, 2007), intensidade de ligações inter-fibras (DENCE & REEVE, 1996), índice de rasgo, módulo de elasticidade (LAINE *et al.*, 1996), resistência a passagem de ar, opacidade, coeficiente de dispersão de luz e propriedades ópticas da polpa (JARDIM, 2010; PEDRAZZI, 2009). Polpas com baixo teor de hemiceluloses conduzem a formação de papéis com mais baixa coesão, consolidação e reduzidas ligações entre fibras. Nessas condições, as fibras se tornam menos colapsadas e ao invés de se ligarem fortemente umas as outras apenas se tocam, assim reduzindo a propriedade de tração e aumentando o volume do papel (FOELKEL, 2007). Contudo, não é fácil atribuir características específicas e ideais para um tipo de papel.

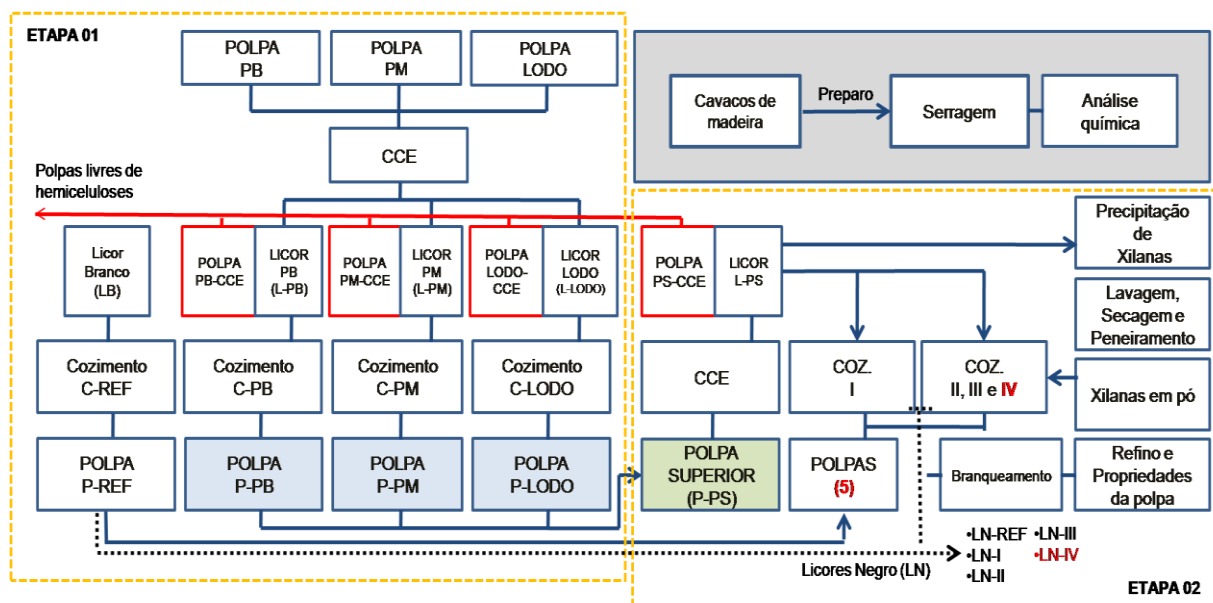
### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1 Material

Foram utilizados cavacos industriais de eucalipto e diferentes polpas celulósicas industriais, a saber: polpa de lodo primário - POLPA LODO, polpa não branqueada - POLPA PM e polpa branqueada - POLPA PB.

#### 3.2 Plano de trabalho

Na primeira parte do estudo, foi determinada qual a melhor polpa matriz para extrair as xilanas utilizando o tratamento CCE. A escolha da melhor matriz foi realizada com base na eficiência de remoção de xilanas no estágio CCE e a capacidade de redeposição dessas hemiceluloses no cozimento kraft. Na segunda parte do estudo, foi investigado o efeito da dosagem de xilanas extraídas da polpa matriz no desempenho do cozimento kraft; nesse caso, as xilanas foram extraídas da polpa branqueada (POLPA PB) e aplicadas aos cozimentos de duas formas distintas: (1) *em natura* com o licor CCE (xilana *em natura*) e (2) numa mistura de xilana *em natura* com xilanas em pó (xilana mista), essa obtida da precipitação das xilanas *em natura* com etanol. Na terceira parte do estudo, as polpas obtidas de cozimentos com diferentes dosagens de xilanas (*em natura* ou mista) foram avaliadas quanto às suas branqueabilidades, refinabilidades e propriedades. As etapas do plano de trabalho estão resumidas no Fluxograma apresentado na **Figura 08**.



**Figura 08.** Fluxograma completo do presente experimento.

### 3.3. Procedimentos Experimentais

#### 3.3.1. Preparação dos cavacos e da serragem

Os cavacos foram secos ao ar, e para conferir uma completa homogeneização, foi utilizado um misturador esférico mecânico com capacidade de 260 litros, onde os cavacos foram misturados por 15 minutos, e em seguida, armazenados em sacos de polietileno para conservação do teor de umidade. Foi coletada uma amostra de cavacos e colocada em ambiente climatizado para perda de umidade e assim não comprometer o moinho Willey, utilizado na sequência para produção de serragem. A serragem foi classificada em peneiras de 40 e 60 *mesh* e posta em sala climatizada de 25-30 °C de umidade relativa para posterior realização das análises química.

#### 3.3.2. Tratamento CCE de polpas (*Cold Caustic Extraction*)

O tratamento CCE é um estágio da sequência de branqueamento, portanto, neste trabalho, a extração CCE foi realizada apenas com intuito da obtenção de xilanas solubilizadas do licor CCE (xilanas-CCE), e não para posterior utilização experimental da polpa CCE gerada. Os tratamentos CCE foram realizados em sacos de polietileno com amostras de 200g a.s. a 15% de consistência, 25 °C e 15

min. O licor branco (LB) utilizado no tratamento CCE tinha 25% de sulfidez e foi utilizada uma carga de 550,0 kg de álcali efetivo como NaOH/ tonelada de polpa. A solução de LB e água foram adicionadas a polpa, sendo a mistura de polpa e reagentes feita manualmente. Depois de concluído o tempo de reação, a polpa é transferida para um saco de pano e centrifugada laboratorialmente para coleta do "licor-CCE" produzido. O licor obtido foi utilizado para realização dos cozimentos ou então para precipitação das xilanas com etanol.

### **3.3.3. Precipitação e obtenção de xilanas em pó**

O licor CCE foi utilizado como fonte de obtenção de xilanas em pó. Para precipitação das xilanas, foi adicionado álcool etílico hidratado 92,8% ao licor CCE na proporção de 1:1,2 (licor CCE /etanol) e misturado o conjunto com um bastão de vidro. Em seguida, a mistura foi colocada em repouso para que as xilanas decantassem no recipiente, resultando em duas fases distintas. Após 36h, com o auxílio de uma bomba a vácuo, foi feita a sucção da solução distinta em fase superior (LB) até o nível das xilanas precipitadas. Em seguida, foi adicionada mais quantidade de álcool 92,8% na proporção de 1:1 com a solução remanescente (LB + xilanas/etanol). Esse processo foi repetido mais duas vezes, totalizando 108h, a fim de "lavar" as xilanas de forma mais eficiente e também da possibilidade da obtenção da maior quantidade de xilanas. Em seguida, as xilanas lavadas foram colocadas em sacos de pano e desaguadas manualmente, devida a perda de rendimento em secagem por centrifugação. A saber, o sobrenadante possui traços de xilanas solúveis, visíveis a olho nu, que são perdidos no ato de sucção. Por fim, as xilanas foram colocadas em sala climatizada por 4 dias para secagem do material, sendo o material homogeneizado três vezes ao dia com o auxílio de um bastão de vidro. Esse tempo de secagem foi primordial para que mínimas perdas fossem obtidas na etapa de peneiramento, uma vez que o material mais ou menos úmido torna difícil o peneiramento. O motivo é o residual de NaOH ainda contido, que conduz a formação de uma massa pegajosa com as xilanas quando muito úmido ou então a perda de eficiência no peneiramento devida formação de flocos resistentes de tamanho superior a malha da peneira tornando difícil essa operação. Por fim, xilanas em pó são obtidas e armazenadas em saco de polietileno para preservação do seu teor de umidade.

### 3.3.4. Cozimentos Kraft

Os cozimentos Kraft foram realizados em digestor M&K utilizando uma quantidade de 500g a.s. (absolutamente seco) de cavacos de eucalipto em cada ensaio. As condições operacionais estão descritos na **Tabela 01**.

**Tabela 01.** Condições gerais de cozimento.

Parâmetros	Condições
Número Kappa	18,0 ± 0,5
*Álcali Ativo, % como NaOH	Variável
Sulfidez, %	25,0
Temperatura de reação, °C	168,0
Tempo até temperatura (TTT), <i>min.</i>	90,0
Tempo à temperatura (TAT), <i>min.</i>	50,0
Relação L/M, $m^3/t$	4 : 1
Álcali efetivo residual, g/L	4,0 a 6,0

\* Álcali ativo variável para atingir o número kappa e álcali efetivo residual pré-estabelecidos.

O reator é abastecido com madeira, licor e xilanas, fechado e o sistema do equipamento é ligado com o acompanhamento de um *software* controlador. A temperatura interna do sistema começa se elevar pelo fornecimento elétrico de energia, que com a presença do trocador de calor faz aquecer o licor interno circulante. A temperatura se eleva até a temperatura máxima no tempo estipulado (TTT), bem como a pressão. Em seguida, a temperatura permanece constante por mais 50 minutos (TAT), até o final do cozimento. Terminado o cozimento, a pressão do sistema é diminuída com a abertura das válvulas de drenagem do licor negro, em que certa quantidade é coletada para posteriores análises. O reator é aberto e a polpa retirada é lavada em água abundante. Em seguida, a polpa lavada é descarregada em um desagregador com 15 litros de capacidade e adicionada água, onde permanece durante 3 minutos em rotação constante de 3500 rpm. A polpa é então depurada, em tela de 0,15 mm, e o material retido é então coletado para determinação do teor de rejeitos da polpa. A polpa depurada é colocada em saco de

pano e centrifugada por 7 minutos para retirada do excesso de água. Em seguida é determinado seu teor de umidade para posterior cálculo do rendimento depurado.

### 3.3.5. Branqueamento das polpas de celulose

Para a avaliação da branqueabilidade das polpas foi utilizada a sequência de branqueamento O Do (EP) D<sub>1</sub>. As condições de processo em cada estágio também foram as mesmas para todas as amostras de polpa marrom com objetivo de atingir alvura de 90%ISO (**Tabela 02**).

**Tabela 02.** Condições gerais de branqueamento.

Parâmetros	O	D	(EP)	D
Consistência, %	10	10	10	10
Temperatura de reação, °C	100	90	80	90
Tempo de reação, <i>min.</i>	60	120	90	90
NaOH, <i>kg/tsa.</i>	18	-	7	-
Dosagem de O <sub>2</sub> , <i>kg/tsa</i>	20	-	-	-
Dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , <i>kg/tsa</i>	-	-	3	-
Dosagem de ClO <sub>2</sub> . Como Cl <sub>2</sub> , <i>kg/tsa</i>	-	Variável*	-	Variável**
Fator Kappa (Kappa 18)	-	0,28	-	-
pH final	10,5 -11,0	3	10,5	4,5

\* Cálculo com base no fator kappa utilizado.

\*\* Variável para alvura de 90% ISO.

A seguir, são descritos os procedimentos realizados em cada estágio do branqueamento. De forma semelhante, para todas as amostras, após o término do estágio, as polpas são retiradas do banho termostático (ou reator, na Pré-O<sub>2</sub>) e é retirada uma amostra de licor residual para medição do pH e análises de residuais. Em seguida, as amostras são lavadas com água destilada, em sacos de pano com o equivalente de 9 m<sup>3</sup>/tas e lavadas manualmente simulando condições reais de processos industriais. Depois são centrifugadas até consistência de aproximadamente 30%, e formadas folhas manualmente para posteriores análises. Cada estágio foi realizado em duplicata.

### 3.3.5.1. Deslignificação com Oxigênio (O)

Considerando a capacidade do reator e a quantidade mássica mínima de celulose para refino ao final do branqueamento, cada ensaio de pré-deslignificação foi realizado com 300g a.s. de polpa marrom, de acordo com as condições especificadas na **Tabela 02**. A deslignificação com oxigênio foi realizada em um único estágio em um reator/misturador Quantum modelo Mark V. A amostra de polpa marrom é condicionada no interior do reator e é adicionada água quente para ajuste da consistência e reduzir o tempo de subida da temperatura, juntamente com a adição de hidróxido de sódio. O sistema é fechado, e sob agitação constante, é aquecido até a temperatura máxima desejada. Nesse momento, é aplicada determinada carga de oxigênio no interior do sistema, o que faz elevar a pressão e assim a reação com o O<sub>2</sub>. O tempo total da reação pressurizada foi de 60 minutos, sendo em seguida desligado e resfriado o sistema através do alívio da pressão e diminuição da temperatura para retirada da polpa. A amostra é retirada e é coletada uma amostra do efluente para medição do pH, sendo em seguida lavada, centrifugada e encaminhada ao estágio Do.



**Figura 09.** Reator fabricado pela *Quantum Technologies*. Fonte: LCP-UFV.

### 3.3.5.2. Deslignificação com Dióxido de Cloro – D<sub>0</sub>

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostra de 290g a.s., conforme condições apresentadas na **Tabela 02**. Em

seguida foi adicionada à polpa no saco plástico a solução com água e hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico para correção do pH, e o dióxido de cloro. Rapidamente, a amostra foi homogeneizada manualmente e colocada em micro-ondas por aproximadamente 60 segundos. Em seguida foi colocada em banho-maria pelo tempo estipulado e na temperatura desejada controlada. Finalizado o tempo, a amostra segue o mesmo procedimento: retirada do banho, coletada uma amostra de efluente para análises, lavada, centrifugada e encaminhada ao próximo estágio.

#### **3.3.5.3. Extração alcalina com peróxido de hidrogênio - EP**

A extração alcalina foi efetuada em saco de polietileno com amostra de 280g a.s. de polpa, nas condições apresentadas na **Tabela 02**. Essa é uma etapa intermediária tão eficiente quanto as etapas com dióxido de cloro na remoção de grupos cromóforos da polpa e elevação da sua alvura. Após adição de água para ajuste de consistência, do hidróxido de sódio para ajuste do pH e peróxido de hidrogênio, a amostra foi homogeneizada manualmente, pré aquecida em forno micro-ondas e colocada em banho termostatizado, onde permaneceu no tempo e temperatura prescrita. Finalizado o estágio, é coletada uma amostra para análise de residual, a amostra é lavada, centrifugada e encaminhada ao último estágio desta sequência de branqueamento.

#### **3.3.5.4. Branqueamento com Dióxido de Cloro – D<sub>1</sub>**

O estágio D<sub>1</sub> foi realizado com 270g a.s. de polpa. Neste estágio, é ainda mais importante avaliar a carga de dióxido de cloro aplicada, pois a alvura de 90% ISO deve ser alcançada, porém não pode ser extrapolada, o que representaria consumo desnecessário para o objetivo desse branqueamento. Assim, foi realizada uma curva de cargas-teste variando a dosagem de ClO<sub>2</sub> anteriormente ao estágio. Conhecida a carga ideal para o estágio, foi adicionada à amostra o hidróxido de sódio e água juntos em saco de polietileno e em seguida adicionado o ClO<sub>2</sub>. A mistura foi homogeneizada manualmente, posta em micro-ondas para pré-aquecimento e em seguida em banho-maria. Após 90 minutos a temperatura de 90°C, a amostra foi retirada e coletada a amostra de licor residual para medição do

pH e residual. Em seguida a polpa foi lavada, centrifugada, homogeneizada e armazenada em saco plástico para conservação da sua umidade.

### 3.3.6 Refino e testes físicos de papéis

Após a realização dos branqueamentos, foi realizada a avaliação da refinabilidade das polpas branqueadas, utilizando-se uma curva fixa de refino (0,1000, 2000 e 3000 revoluções do moinho PFI) e posterior determinação das propriedades físico-mecânicas das polpas resultantes para os níveis de refino aplicados de 500 e 1500 revoluções PFI, de acordo com a equação de regressão ajustada para a propriedade de interesse.

### 3.3.7 Procedimentos Analíticos Laboratoriais

As análises laboratoriais para serragem de madeira, polpas e licores negros foram realizadas segundo os métodos analíticos descritos na **Tabela 03**.

**Tabela 03.** Procedimentos analíticos utilizados para análises de madeira, polpas e licores negros e residuais do branqueamento.

Propriedade avaliada	Metodologia
Rendimento da polpação, %	Gravimétrico - Propriedade LCP
Rejeitos da polpação, %	Gravimétrico - Propriedade LCP
Residual de álcali, g/L	SCAN -N 33:94
Teor de sólidos do licor negro, %	Tappi T-650
Poder calorífico, MJ/kg	Tappi T-684
Titulação de soluções e residuais de branqueamento	McDonald (1967)
Número <i>Kappa</i>	TAPPI T236 om-06
Composição dos açúcares, %	HPLC – Método - Tappi T 249
Pentosanas, %	Tappi T223 cm-84
Lignina solúvel, %	Goldschmid (1971)
Lignina insolúvel, %	Gomide e Demuner (1986)
Extrativos em acetona, %	TAPPI 280 pm-99 (2000)
Viscosidade, $dm^3/kg$	TAPPI T230 om-08
Alvura, % ISO	TAPPI T452 om-08
Ácidos hexenurônicos, mmol/kg	Vuorinen <i>et al.</i> (1996)
Reversão de alvura, % ISO	TAPPI UM 200
Metais, %	SCAN -N 31:94
OX da polpa, mg/L	Scan W9:89
Refino em moinho tipo PFI	T248 sp-08
Grau Schopper Riegler, °SR	Adaptação de T227 om-09

Formação de folhas para testes físicos	Tappi T205 sp-06
Gramatura de papéis, $g/m^2$	Tappi T410 om-08
Espessura de folhas de papéis, $\mu m$	Tappi T551 om-06
Peso específico aparente, $kg/cm^3$	Tappi T220 sp-01
Volume específico aparente, $cm^3/g$	Tappi T220 sp-06
Resistência a passagem de ar, $s/100cm^3$	Tappi T536 om-07
Resistência ao arrebentamento, $Kpa.m^2/g$	Tappi T403 om-02
Resistência ao rasgo (Elmendorf), $mN.m^2/g$	Tappi T414 om-04
Índice de tração, $N.m/g$	Tappi T494 om-06
Módulo específico de elasticidade, $MN.m/kg$	Tappi T494 om-06
Opacidade, %	Tappi T1214 sp-07
Coeficiente de dispersão de Luz, $m^2/kg$	Tappi T1214 sp-07

---

### 3.4. Análise estatística

As análises estatísticas dos experimentos foram realizadas com o auxílio dos softwares *Curve Expert 1.4* e *Microsoft Office Excel 2007*. Para analisar os resultados de refinabilidade e propriedades físico-mecânicas da polpa foram realizadas comparações de equações de regressão não linear das polpas como forma de análise observacional, onde o delineamento experimental apresentou-se em função dos níveis fixos de refinabilidade das polpas celulósicas, conforme metodologia apresentada por Regazzi & Silva (2004). As hipóteses testadas foram a) aceita-se  $H_0$ , onde as médias das amostras analisadas são iguais, ou seja, não existe diferença significativa entre os tratamentos, podendo-se gerar uma curva média entre amostras, e b) rejeita-se  $H_0$ , onde existe ao mínimo uma média estatisticamente distinta das demais. Os dados obtidos para cada teste foram analisados por meio de análise de regressão. As equações ajustadas foram comparadas entre si pelo teste F, sendo utilizado o teste de identidade de modelos ao nível de até 5% de probabilidade.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Extração CCE de fibras de lodo primário, polpa marrom e polpa branqueada

Foram realizados tratamentos CCE de fibras do lodo primário (POLPA LODO), polpa marrom (PM) e polpa branqueada (PB), provenientes da indústria de

celulose. Desses materiais foram obtidos extratos CCE aqui designados como L-LODO, L-PM e L-PB, respectivamente. Em função das condições do estágio CCE estabelecidas e polpas base utilizadas, foi possível obter diferentes concentrações de xilanas nos licores-CCE resultantes (**Tabela 04**). Os resultados foram obtidos por diferença gravimétrica (balanço de massa) entre a mesma polpa antes e pós-estágio CCE, inferindo-se que a diferença de xilanas extraídas da polpa encontram-se no licor-CCE resultante.

**Tabela 04.** Concentração de xilanas nos licores L-LODO, L-PM e L-PB.

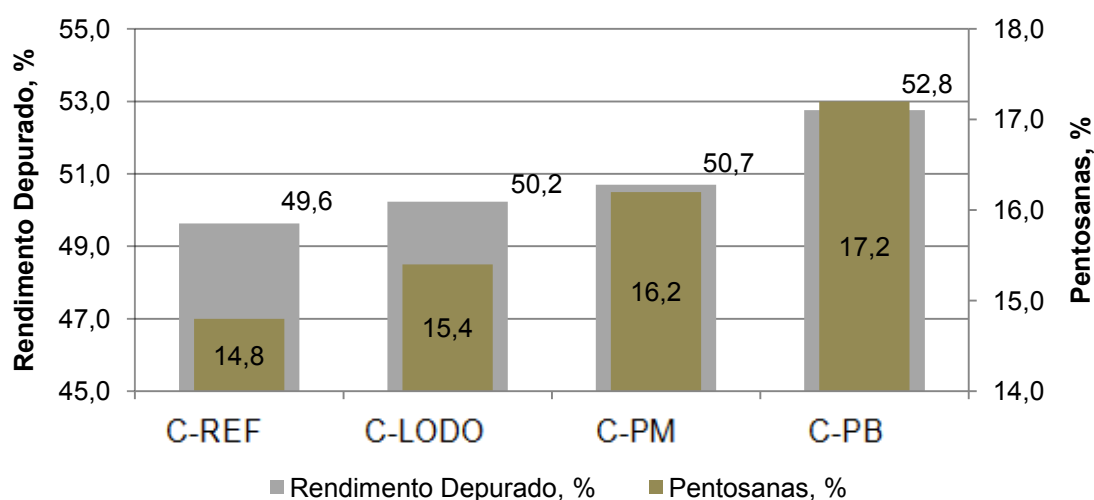
Amostras	Xilanas, %			Rendimento, %			Xilanas, g/L (Licor CCE)
	Antes CCE	Pós CCE	Extração	Esperado	Real	Diferença	
P-LODO	6,3	1,5	4,9	95,1	50,0	45,1	8,6
P-PM	10,9	2,8	8,1	91,9	81,7	10,2	14,7
P-PB	14,5	5,6	8,9	91,1	84,2	6,9	15,7

Foi observado remoções de xilanas da ordem de 4,9 a 8,9% em relação ao peso da polpa utilizada. Também pode ser observado pela diferença entre rendimento esperado e o real, que outros componentes das polpas também foram degradados, além das xilanas. Cerca de 45,1% de materiais não xilanas foram extraídos no licor L-LODO, 10,2% do licor L-PM e 6,9% do licor L-PB. A menor concentração foi do licor L-LODO (8,6 g/L), seguida pelo licor L-PM e L-PB de concentrações 14,7 e 15,7 g/L, respectivamente, confirmando os resultados de Soares (2009), o qual diz que as xilanas da polpa marrom são de maior dificuldade de extração alcalina em relação à xilana de polpa branqueada, devido presença de complexos lignina-carboidratos na primeira.

#### **4.2 Impacto das xilanas extraídas de fibras do lodo primário (LODO), de polpa marrom (PM) e de polpa branqueada (PB) no cozimento kraft de eucalipto**

Os cozimentos C-LODO, C-PM e C-PB foram realizados utilizando os licores L-LODO, L-PM e L-PB, respectivamente, e comparados ao cozimento C-REF, o qual utilizou licor branco kraft (LB) sem xilanas. Os resultados foram interpretados com base na retenção das xilanas nas polpas produzidas (expresso como

pentosanas, % base polpa) e ganhos de rendimento dos cozimentos, como mostra a **Figura 09**. Os resultados estão detalhados no **Quadro 01** do Apêndice.

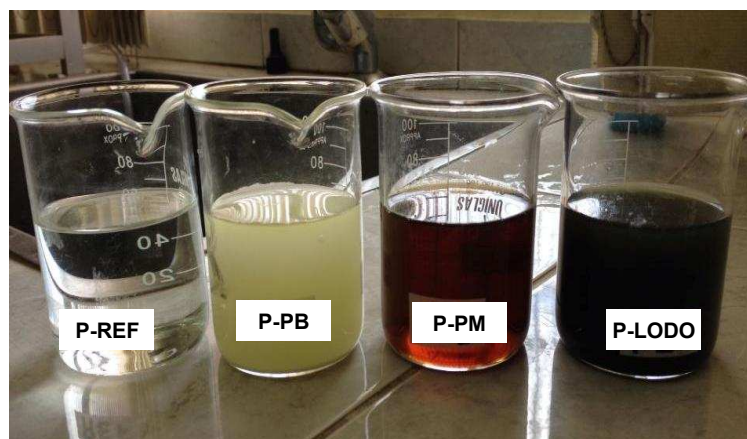


**Figura 09.** Efeito da adição de xilanas de diferentes origens ao cozimento kraft de eucalipto no rendimento e no teor de pentosanas da polpa.

Os rendimentos gerados pelos cozimentos com adição de xilanas mostraram tendência de acréscimo, com ganhos entre 0,6% e 3,2% em relação ao cozimento C-REF (49,6%). Os teores de pentosanas das polpas geradas também apresentaram tendência de aumento, sendo a polpa P-PB a de maior teor de pentosanas, 2,4% superior a polpa P-REF (14,8%).

Sabe-se que a POLPA PB é uma polpa branqueada de mercado, e por isso é mais purificada em relação às POLPAS LODO e PM. Portanto as xilanas extraíveis em licor L-PB são mais puras, com quantidades mínimas de ligninas em suas estruturas, e também menores quantidades de grupos laterais de ácidos urônicos e ácidos hexenurônicos (HexA), o que as fazem mais lineares e de maior capacidade de precipitação sobre as fibras (**Figura 09**). Portanto esses fatores qualitativos das xilanas-CCE devem ser considerados como fator da maior deposição, além do fato da maior concentração do carboidrato no licor L-PB. Infere-se que enquanto nos cozimentos C-LODO e C-PM a carga de álcali aplicada foi consumida principalmente pela lignina adicional dos licores L-LODO e L-PM, o consumo de álcali no cozimento C-PB aconteceu pela quantidade adicional de xilanas presentes que são degradadas no processo.

Contudo, os resultados indicaram que a POLPA PB seria mais adequada para a obtenção de xilanas para ser utilizada como aditivo no cozimento kraft, sendo esta polpa selecionada para as próximas etapas desse projeto.



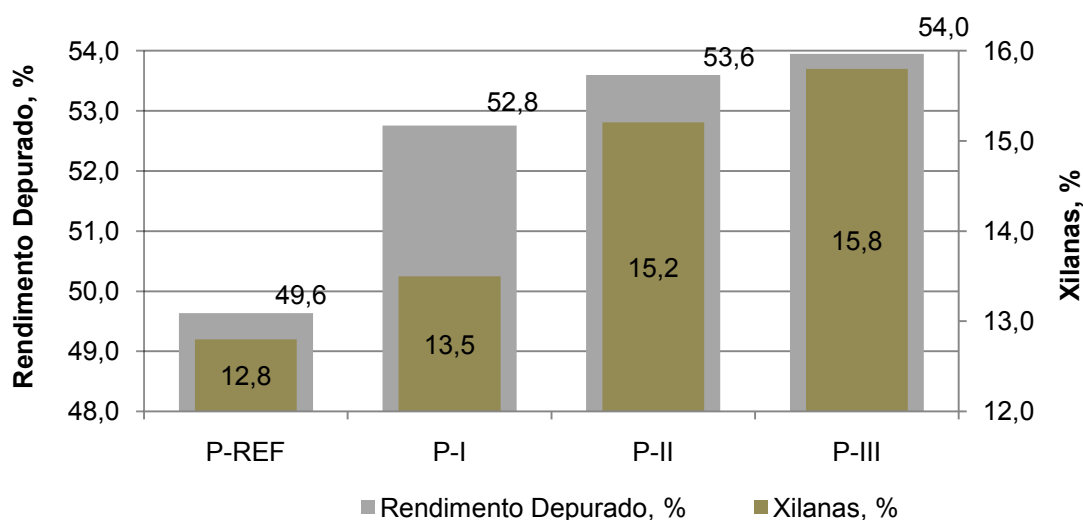
**Figura 10.** Licores LB, L-PB, L-PM e L-LODO gerados nos tratamentos CCE.

#### **4.3. Impacto da dose de xilanas extraídas de polpa branqueada (PB) no cozimento kraft de eucalipto**

Nessa etapa do estudo, a polpa branqueada foi usada como material base para obtenção de xilanas, que foram utilizadas como aditivo no cozimento kraft, em várias dosagens (C-I, C-II, C-III e C-IV). A madeira utilizada nos cozimentos tinha um teor de xilanas de 11,0% (base seca), o que significa uma concentração de xilanas equivalente a 110,0 kg/tas. O licor L-PB, de concentração em xilanas equivalente a 62,8 kg/tas foi utilizado nos cozimentos C-I, C-II, C-III e C-IV. No cozimento C-I foi utilizado o licor L-PB contendo a xilana em natura de 62,8 kg/tsa. Os cozimentos C-II, C-III e C-IV tiveram um adicional de xilanas em pó, representando 40,0; 80,0 e 120,0 kg/tas, respectivamente. Assim, a concentração de xilanas nos cozimentos C-REF, C-I, C-II, C-III e C-IV foram de, respectivamente, 110,0; 172,8; 212,8; 252,8 e 292,8 kg/tas, na relação licor : madeira de 4:1.

O cozimento C-IV, de maior concentração de xilanas, não foi possível de ser realizado em condições laboratoriais com a relação licor:madeira de 4:1, pois o sistema de circulação do reator não foi suficiente para circulação do licor que estava em elevada consistência, considerando a adição de 15,8% de xilanas em pó em relação ao cozimento C-III. Assim, teve de ser avaliado diferentes relações

licor:madeira (4:1; 4,5:1; 5:1; 5.5:1 e 6:1) e assim por consequência sendo reduzida a concentração de xilanas em pó no reator (120,0; 106,8; 96,0; 87,2 e 80,0 kg/tsa) para tornar possível a realização do cozimento. Nessa última condição (relação licor:madeira de 6:1 e concentração de xilanas de 80,0 kg/tas) conseguiu-se a circulação do licor e realização do cozimento, porém em condições não ideais para comparações aos demais cozimentos. Dessa forma, é excluída a hipótese de comparações entre os processos, e pode-se concluir que o equivalente a 80,0 kg/tas é a concentração máxima de xilanas em pó que se consegue trabalhar nos equipamentos laboratoriais disponíveis, considerando mesmo teor de xilanas na madeira e concentração de xilanas no licor CCE. A **Figura 11** mostra os resultados de rendimento dos cozimentos C-REF, C-I, C-II e C-III em função do teor de xilanas precipitadas nas polpas produzidas.

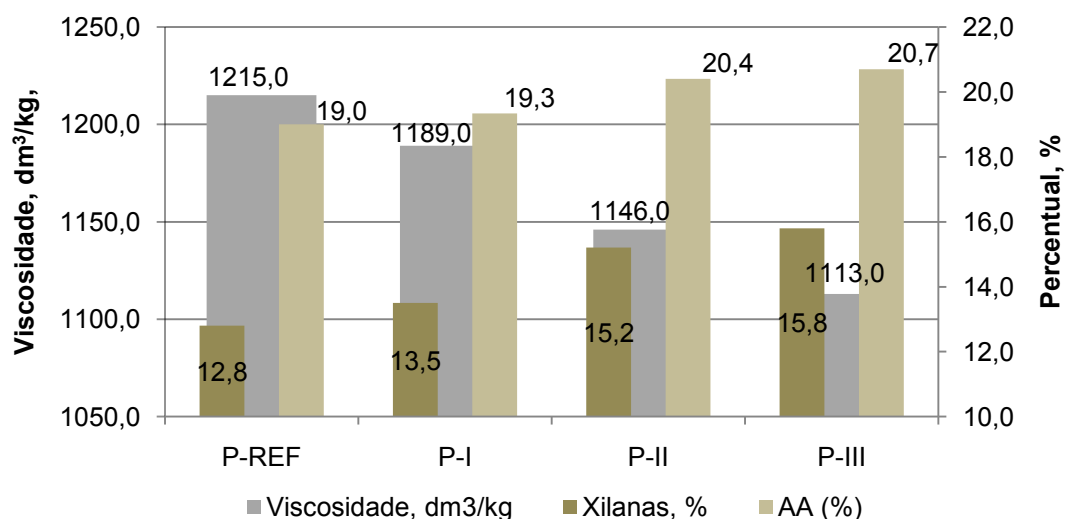


**Figura 11.** Efeito da dose de xilanas extraída de polpa kraft branqueada adicionadas ao cozimento kraft de eucalipto no rendimento e no teor de xilanas da polpa.

O aumento da concentração de xilanas nos cozimentos tornou maior a sua precipitação sob as fibras, ocasionando assim o aumento de rendimento do processo. Foi possível obter um aumento de rendimento de até 4,4% (cozimento C-III) em relação ao cozimento C-REF (49,6%). Ainda foi possível observar que o ganho de rendimento da redeposição quando se utilizou somente xilanas *em natura* (cozimento C-I) foi de 3,2%, indicando que este licor foi o responsável pela maior fração do incremento de rendimento observado no estudo, uma vez que os outros

tratamentos utilizaram o mesmo licor, além de receberem dosagens adicionais de xilanas em pó (agora, como xilanas mista). A medida que se aumentou a concentração de xilanas nos cozimentos (C-I: 57,1%, C-II: 93,5% e C-III: 129,8%) em relação ao cozimento C-REF de concentração 110,0 kg/tas, o rendimento aumentou, porém de forma menos significativa, mostrando uma tendência de estabilização quanto aos ganhos (C-I: 3,2%, C-II: 0,8% e C-III: 0,4%). Isso pode ser atribuído ao fato de que as xilanas solúveis em licor CCE mantêm suas características nobres de adsorção as fibras, enquanto que as xilanas em pó, adicionadas nos cozimentos C-II e C-III, foram precipitadas em etanol, secadas e assim perderam determinadas propriedades devido ao fenômeno de hornificação. Assim, o aumento de 5,5% de xilanas precipitadas na polpa P-I em relação à polpa P-REF promoveu o aumento mais significativo, mesmo que as polpas P-II e P-III tenham tido maiores quantidades de xilanas precipitadas (18,8% e 23,5%, respectivamente) em relação a polpa P-REF. Dessa forma, pode ser atribuído que o ganho de rendimento dos cozimentos C-II e C-III tenham ocorrido mais em função das xilanas *em natura*, e que a maior parte das xilanas perdidas em licor negro sejam xilanas em pó. Ainda, as xilanas em pó adsorvidas às fibras talvez não sejam tão benéficas à qualidade da polpa.

O aumento da concentração de xilanas nos cozimentos aumentou o consumo de reagentes (como álcali ativo, %) para obtenção do número kappa fixo estabelecido de  $18 \pm 0,5$  (**Figura 12**). Isso está de acordo com a literatura, pois a presença adicional de xilanas torna maior a quantidade de grupos terminais redutores no meio, causando a degradação dessas unidades e também preservando mais as cadeias de celulose que poderiam sofrer uma maior degradação (GOMIDE & OLIVEIRA, 1979). Embora as cadeias de celulose sofram menor degradação, a viscosidade decresce com a adição de xilanas, assim, havendo maior quantidade de cadeias menores diminuindo proporcionalmente a viscosidade das polpas geradas (**Figura 12**). No **Quadro 02** do Apêndice são mostrados os resultados experimentais.



**Figura 12.** Influência da adição de xilanas no consumo de álcali ativo no cozimento kraft de eucalipto e na viscosidade da polpa resultante.

#### 4.3.1. Balanço energético na fábrica em função do teor de xilanas no licor negro

Conhecer o balanço de massa das xilanas durante a polpação é de grande importância, pois fornece informações sobre a sua colaboração no incremento do rendimento do processo, bem como a modificação das especificações do licor negro devido ao aumento da composição de matéria orgânica causado pela adição de xilanas. A **Tabela 05** mostra a diferença no incremento de xilanas adicionadas entre protocolos de cozimentos, e o reflexo na produção de polpa em termos de rendimento de celulose.

**Tabela 05.** Balanço de massa das xilanas no cozimento Kraft e reflexos no rendimento da polpa produzida, em relação ao cozimento C-REF.

<b>Cozimentos</b>	<b>Xilanas in, kg/tsa</b>	<b>Xilanas out, kg/tsa</b>	<b>Xilanas no licor negro, kg/tsa</b>	<b>Polpa produzida, kg/tsa</b>
C-REF	110,0	63,5	46,5	496,0
C-I	172,8	71,3	101,5	528,0
C-II	212,8	81,5	131,3	536,0
C-III	252,8	85,3	167,5	540,0

<b>Cozimentos</b>	<b>Incremento de xilanas in, %</b>	<b>Incremento de xilanas out, %</b>	<b>Incremento de xilanas no licor negro, %</b>	<b>Incremento global no rendimento, %</b>
C-REF	-	-	-	-
C-I	57,1	12,3	118,3	6,5
C-II	93,5	28,4	182,4	8,1
C-III	129,8	34,3	260,2	8,9

O incremento de xilanas adicionadas entre os cozimentos C-I, C-II e C-III não é proporcionalmente correlacionado ao ganho de rendimento desses cozimentos, visto que as xilanas em estudo possuem características de qualidade distintas, além de que em certo momento a redeposição das xilanas às fibras passou a ser limitada, sendo ineficiente sua adição em altas dosagens na busca de melhores resultados de rendimento pretendidos. O cozimento C-III mostra isso, em que mesmo sendo adicionado um teor de 18,8% a mais de xilanas em pó (40 kg/tsa) em relação ao cozimento C-II, o ganho proporcionado em rendimento de polpa produzida foi praticamente insignificante, apresentando uma tendência de estabilidade em relação a ganhos de rendimento. Nesse caso, o incremento de xilanas representou o incremento global na produção de polpa de 4,0 kg/tas, mostrando a baixa performance quanto sua eficiência de precipitação às fibras. Talvez os sítios de ligações entre fibras passaram a ficar "limitados" à novas interações, inferindo-se que qualquer quantidade adicional de xilanas não seria viável ao processo de redeposição.

Pode-se observar que no cozimento C-I foi adicionado uma quantidade superior de 57,1% de xilanas (xilanas *em natura*) em relação ao cozimento C-REF, ocasionando precipitação de 12,3% das xilanas adicionadas ao cozimento na polpa P-I, o que representou um ganho significativo de peso na polpa produzida de 32 kg/tas, ou seja, 6,5% de incremento global em rendimento. Isso pode estar

relacionado ao fato de que a xilana *em natura* é mais hidrofílica e ao final do cozimento possa interagir de forma a proteger e "envolver" as cadeias de celulose, limitando o ataque hidrolítico de reagentes à celulose elevando o rendimento do processo, e também no ao que diz respeito do peso que às xilanas proporcionam a massa de polpa. No cozimento C-II foi adicionado quase o dobro de xilanas em relação ao cozimento C-REF (incremento de 93,5%), gerando um acréscimo de rendimento em polpa, menos significativo, de 8 kg/tas em relação ao cozimento C-I, ou seja, um incremento de rendimento em polpa produzida inferior que 2,0%, o que pode estar relacionado ao fato das características de qualidade da xilana em pó, ao que parece, menos efetivas em ganhos de propriedades de interesse. Podemos observar isso em relação ao cozimento C-III, onde foi adicionado um incremento de xilanas de 18,8% superior em relação ao cozimento C-II, resultando em ganhos de rendimento em polpa de menos que 1,0%. Contudo, não foi avaliada a proporção das xilanas *em natura* ou xilanas em pó precipitada à polpa e de conhecimento específico quanto a influencia proporcional dessas em relação ao ganho de rendimento.

Por outro lado, os resultados da **Tabela 05** indicam que o aumento da concentração de xilanas entre os cozimentos C-I, C-II e C-III, em relação a referência, resultou também em maiores perdas de xilanas solúveis no licor negro residual (118,3%; 182,4% e 260,2%, respectivamente). Essa "perda" de xilanas também se deve ao fato de que a adsorção máxima das xilanas sob as fibras ocorra até pH 13,2 (YLLNER & ENSTROM, 1957), sendo que o pH médio desses cozimentos foi de 13,4-13,5, obedecendo o intervalo de álcali efetivo residual estabelecido de 6,0 a 8,0 g/L, ocorrendo assim ao final dos cozimentos a presença de xilanas na forma solúvel. Portanto, de forma paralela, a redução do pH a 13,2 ocasionaria, além da precipitação mais eficiente das xilanas sob as fibras, a reprecipitação da lignina, criando assim ligações de difíceis degradação com prejuízo as etapas posteriores do processo, como o branqueamento, por exemplo.

Além da determinação da concentração de xilanas no licor negro por diferença de massas no cozimento, também foi determinado o teor de xilanas nesses mesmos licores por análise química laboratorial, de acordo com a metodologia Tappi T 249 (**Tabela 06**). Para isso, foi pesado 0,3 mg do licor negro

(base seca) e realizado o procedimento conforme metodologia, assim como é feito para análise de carboidratos de polpa celulósica. Porém, essa norma parece não ser aplicável a condição realizada. Isso porque a amostra de licor negro seca possui elevado teor de materiais inorgânicos, principalmente Sódio (Na), que podem ter interferido a análise durante a etapa de hidrólise ácida, onde se utilizou soluções de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) gerando assim um sistema insuficiente para quebra dos carboidratos em monômeros de xiloses para posterior quantificação por cromatografia. Assim, acredita-se que os resultados laboratoriais estão subestimados (**Tabela 06**).

A diferença entre resultados se eleva para as amostras com maiores teores de xilanas. Isso porque as xilanas em pó extraídas com solução de hidróxido de sódio, e adicionadas no cozimento, bem como em relação às reações que ocorrem durante a polpação, fazem com que as xilanas contenham ligados em suas estruturas grandes quantidades de sódio, o que torna a quantidade de ácido necessária para hidrólise ainda mais insuficiente. Assim, o reflexo da maior precipitação das xilanas na amostra P-I é evidente quando observado a diferença entre análises para o licor L-I, inferindo a menor quantidade de xilanas solúveis perdidas.

**Tabela 06.** Análises relacionadas aos licores negros resultantes dos cozimentos com diferentes concentrações de xilanas.

<b>Parâmetros avaliados</b>	<b>L-REF</b>	<b>L-I</b>	<b>L-II</b>	<b>L-III</b>	
<sup>1</sup> Xilanas (balanço de massa), <i>kg/tsa</i>	46,5	101,5	131,3	167,5	
<sup>2</sup> Xilanas (Tappi T 249), <i>kg/tsa</i>	17,4	32,6	48,4	59,4	
<sup>3</sup> Diferença <sup>1</sup> e <sup>2</sup> , <i>kg/tsa</i>	29,1	68,9	82,9	108,1	
pH	13,4	13,5	13,4	13,4	
Inorgânicos (cinzas), %	40,9	42,0	43,1	44,1	
Poder calorífico, <i>MJ/Kg</i>	16,0	15,8	14,6	14,0	
Sólidos totais, %	13,2	15,7	17,5	18,8	
	C	42,5	41,3	38,7	37,6
Composição	H	3,6	3,7	3,5	3,4
elementar, %	S	3,4	3,8	4,1	4,4
	O	29,9	31,2	33,7	34,3

<sup>1</sup> Resultado obtido por diferença de massa.

<sup>2</sup> Resultado obtido por análise laboratorial (Tappi T 249).

<sup>3</sup> Diferença entre as duas formas adotadas para obtenção do valor de xilanas (%) no licor negro.

O maior teor de xilanas presente no licor negro, representado também pelo aumento da carga de sólidos totais, faz com que a composição elementar de carbono (%) seja menor, e inversamente proporcional, maior a quantidade de oxigênio presente, resultando assim na minimização da eficiência da caldeira de recuperação para a geração de energia térmica e elétrica, através da redução do poder calorífico do licor negro. Em relação a elevação do teor de enxofre com a adição de xilanas, deve-se ao fato da maior dosagem de álcali ativo aplicado. Em relação ao poder calorífico, o licor negro LN-I não teve impacto significativo na sua redução em relação ao LN-REF, porém, os licores LN-II e LN-III tiveram uma redução no poder calorífico de 1,4 e 2,0 MJ/kg, respectivamente, em relação ao licor LN-REF de poder calorífico igual a 16,0 MJ/kg. Portanto, direcionar as xilanas à caldeira de recuperação é prejudicial ao processo em termos de perda de eficiência do equipamento e da possibilidade do seu aproveitamento mais nobre, como fez Lino (2011), adicionando licores negros com diferentes percentuais de hemiceluloses na Pré-O<sub>2</sub>, e obtendo assim, ganho de até 7,6% de rendimento no estágio.

#### **4.4. Influência do teor de xilanas da polpa no desempenho da deslignificação com oxigênio e no branqueamento D0 (EP) D1**

Para a avaliação da branqueabilidade das polpas, as mesmas foram branqueadas até alvura final de 90% ISO através da sequência D<sub>0</sub> (EP) D<sub>1</sub>. Os resultados experimentais obtidos individuais para cada estágio da sequência de branqueamento estão contidos no **Quadro 03** do Apêndice.

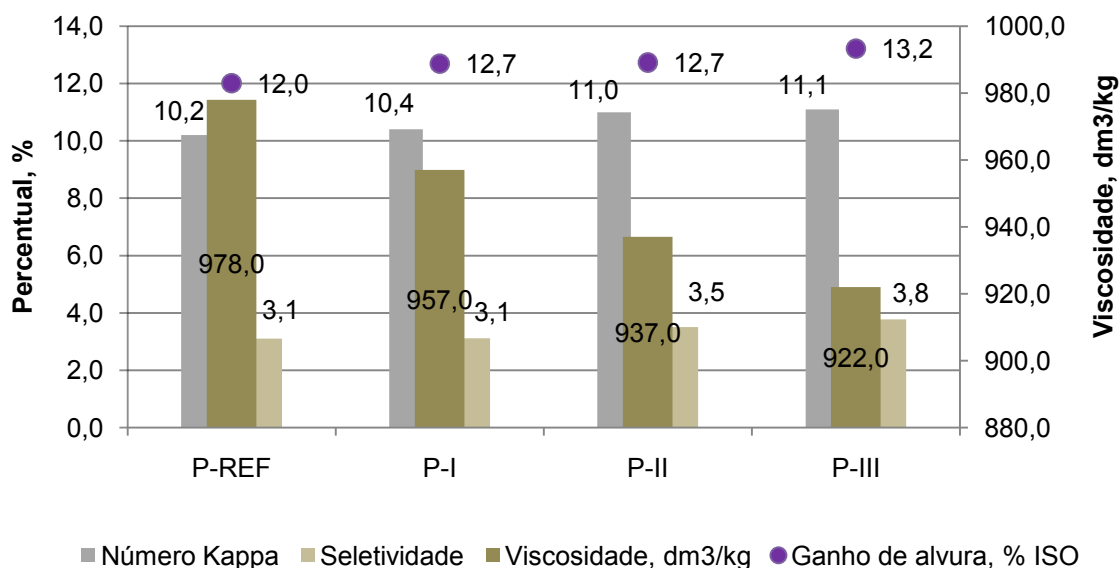
##### **4.4.1. Deslignificação com oxigênio**

Quanto à eficiência de deslignificação foram observados comportamentos semelhantes entre as amostras avaliadas, sendo mais pronunciada na amostra P-REF (41,9%), seguido pelas polpas P-I (41,0%), P-II (40,0%) e P-III (39,3%). Esse resultado era esperado visto que a maior quantidade de xilanas na polpa também promoveu o aumento do conteúdo de HexA (**Quadro 02** do Apêndice), o que impacta negativamente a eficiência global da deslignificação com oxigênio (VENTORIM & COLODETTE, 2006; SALVADOR *et al*, 2000). Aliados ao fato de

maior conteúdo de ácidos hexenurônicos, a eficiência da Pré-O<sub>2</sub> ainda pode ter sido afetada pela presença de complexos lignina-carboidratos e presença de ligninas condensadas que acompanharam as xilanas removidas das polpas de extração, apesar da polpa matriz já ser branqueada e contemplada com níveis mínimos de lignina.

A adição de xilanas contribuiu para redução de viscosidade no estágio Pré-O<sub>2</sub>, como esperado, visto que as xilanas possuem um grau de polimerização menor que o da celulose, contribuindo assim para a diminuição do grau de polimerização médio da polpa. As polpas P-REF e P-I reduziram suas viscosidades em 19,5%, enquanto que as polpas P-II e P-III tiveram as viscosidades reduzidas em 18,2% e 17,6%, respectivamente, inferindo que as xilanas adicionadas podem ter protegido as cadeias de celulose, tornando o decréscimo da viscosidade não tão impactante como esperado.

A seletividade na Pré-O<sub>2</sub> relaciona a variação do número kappa e da viscosidade de entrada e saída do estágio de deslignificação com oxigênio. Assim, a seletividade foi maior nas polpas com maior teor de xilanas precipitadas, pois estas contribuíram para minimizar a perda de viscosidade durante o estágio Pré-O<sub>2</sub>, embora a redução do número kappa tenha sido menos eficiente com a presença do maior teor de xilanas na polpa, principalmente devido ao aumento do teor de HexA. No que diz respeito a eficiência da Pré-O<sub>2</sub>, pode-se observar que a redução do número kappa foi maior para as polpas com menor conteúdo de HexA. A polpa P-REF, a qual contém menor quantidade de xilanas, por conseguinte menor teor de HexA, apresentou a melhor eficiência da Pré-O<sub>2</sub>. Já os ganhos de alvura foram maiores para as polpas com maior conteúdo de xilanas, resultado da maior fração de HexA na composição do número kappa (**Figura 13**).



**Figura 13.** Efeito do teor de xilanas da polpa no desempenho da designificação com oxigênio.

#### 4.4.2. Branqueamento com a sequência D0 (EP) D1

Os resultados completos de branqueamento, por estágio, se encontram no **Quadro 03** do Apêndice. Na **Tabela 07** é apresentado um resumo dos consumos de reagentes e das principais características das polpas branqueadas. Os branqueamentos realizados pela sequência D<sub>0</sub> (EP) D<sub>1</sub> mostraram que polpas com maior teor de xilanas apresentam menor branqueabilidade, refletindo num maior consumo de dióxido de cloro para alcançar à alvura de 90% ISO. A adição máxima de xilanas, representada pela polpa P-III, causou um aumento de 7,2 kg/tas de cloro ativo total (CAT) em relação à amostra referência. Isso se deve a maior quantidade de ácidos hexenurônicos nas polpas com maiores teores de xilanas. Além disso, infere-se pelo número kappa das polpas na entrada ao branqueamento, que existem estruturas de ligninas ligadas às xilanas, que também contribuem para o maior consumo de reagentes. Em razão do maior consumo de CAT, as polpas de maior teor de xilanas apresentaram maior teor de OX e maior estabilidade da alvura, medida pelo número de cor posterior. A viscosidade das polpas ricas em xilanas decresceu em menor extensão durante as etapas de branqueamento que a polpa referência.

**Tabela 07.** Consumo de reagentes para branquear a 90% ISO as polpas contendo diferentes níveis de xilanas.

Reagentes utilizados	P-REF	P-I	P-II	P-III
ClO <sub>2</sub> , kg/tas (como Cl <sub>2</sub> )	17,0	16,9	17,7	17,8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/tas	6,0	5,7	5,2	5,2
NaOH, kg/tas	7,0	7,0	7,0	7,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	3,0	3,0	3,0	3,0
<sup>1</sup> CAT, kg/tas	45,9	50,6	52,9	53,1
Número Kappa (entrada)	10,2	10,4	11,0	11,1
Número Kappa (saída)	0,7	0,6	0,6	0,6
Número de Cor Posterior	0,49	0,47	0,38	0,32
Ácidos hexenurônicos	4,7	3,5	3,3	3,1
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	818,0	806,0	805,0	782,0
OX, mg/L	131,3	137,5	143,7	149,9

<sup>1</sup>CAT: *Cloro Ativo Total* = (ClO<sub>2</sub>\*2,63 + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\*2,09)

#### 4.5. Influência do teor de xilanas na refinabilidade e propriedades da polpa

As polpas com diferentes conteúdos de xilanas foram refinadas em moinho laboratorial PFI e avaliada sua refinabilidade e suas propriedades estruturais, mecânicas e ópticas em diferentes níveis fixos de refino (1000, 2000 e 3000 revoluções do moinho PFI), sendo esses resultados encontrados **Quadro 04** do Apêndice. As propriedades de interesse das polpas foram avaliadas em função dos números de Grau Schopper Riegler de 23 e 35 °SR, sendo esses números típicos praticados em indústrias de papéis *tissue* e de imprimir e escrever (P&W), respectivamente. Assim, foram determinadas as intensidades equivalentes de refino (500 revoluções PFI para 23 °SR e 1500 revoluções PFI para 35 °SR) e de fato discutidos resultados em função destas. Os resultados encontram-se no **Quadro 05** do Apêndice, bem como as equações de regressão ajustadas descritas no **Quadro 06**. Foram também avaliadas a refinabilidade e propriedades das polpas não refinadas.

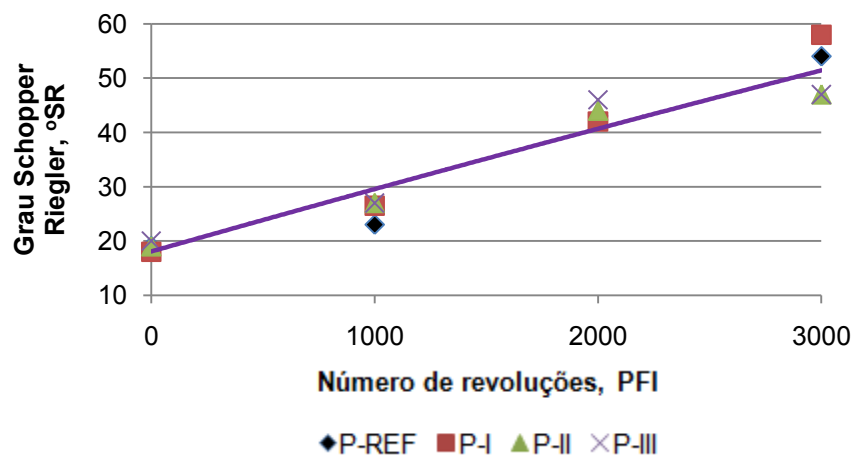
Enquanto na polpa P-I as xilanas presentes são apenas do tipo *em natura*, é importante lembrarmos que nas polpas P-II e P-III foram adicionadas, além das xilanas *em natura*, as xilanas em pó. A diferença de natureza entre os dois tipos de xilanas dificultou a interpretação dos resultados de propriedades da polpa. Porém,

pode-se observar que independente da qualidade das xilanas, a refinabilidade e as propriedades estruturais e ópticas das polpas, estatisticamente, não foram afetadas pela adição de xilanas, contrário do comportamento das polpas em suas propriedades mecânicas que sofreram influência direta da adição de xilanas.

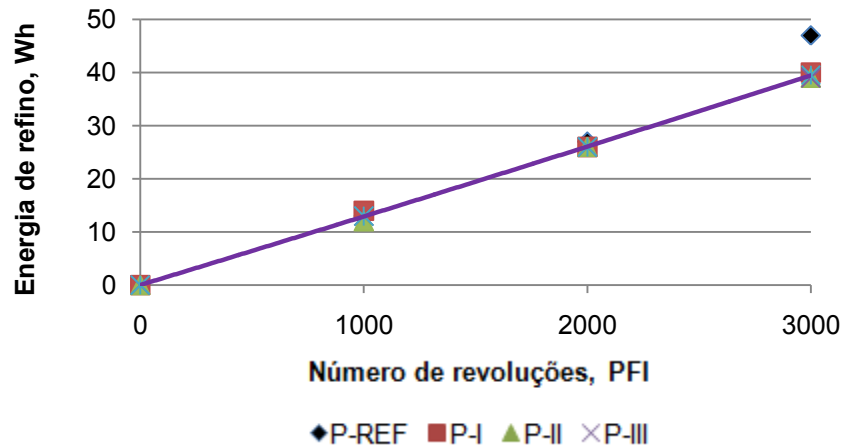
#### 4.5.1. Refinabilidade da polpa

Verifica-se que o incremento de xilanas entre as polpas P-I, P-II e P-III, em relação a polpa referência (P-REF), não resultou em ganhos de propriedades de Grau Schopper Riegler ( $^{\circ}$ SR) (**Figura 14**). O mesmo pode ser observado para o consumo de energia, que não sofreu influência da adição de xilanas, independente da sua qualidade (**Figura 15**).

Por um lado poderíamos esperar que a adição de xilanas *em natura*, pela sua capacidade hidrofílica e de ligação entre fibras, pudesse tornar as fibras da polpa mais entrelaçadas e assim aumentar a resistência a passagem de líquidos, medida pelo  $^{\circ}$ SR. Por outro lado, as xilanas em pó na sua forma física hornificada, podem não ter beneficiado as ligações entre fibras e assim promover caminhos preferenciais na polpa facilitando o fluxo de líquidos e assim reduzindo a propriedade de  $^{\circ}$ SR da polpa.



**Figura 14.** Influência da adição de xilanas e refino no Grau Schopper Riegler das polpas celulósicas.



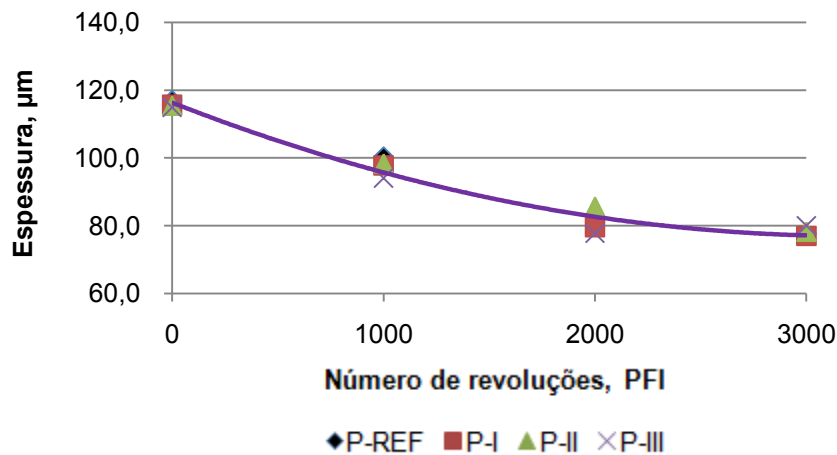
**Figura 15.** Influência da adição de xilanas no consumo de energia para refinação das polpas celulósicas.

#### 4.5.2. Propriedades da polpa

A intensidade de refino ideal para cada polpa deve ser avaliada caso a caso, afim de que não ocorra decréscimo em características de interesse da polpa em função da variação das suas propriedades estruturais, mecânicas e ópticas. Os resultados mostram que para as condições realizadas, a adição de xilanas significou ou não em impactos nas propriedades.

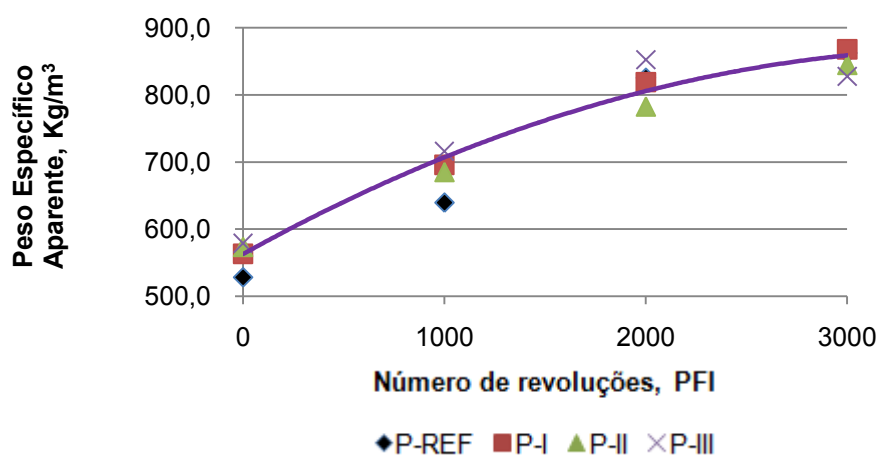
##### 4.5.2.1 Propriedades estruturais

De forma geral, o aumento da intensidade do refino reduziu a espessura da folha de celulose, porém, estatisticamente, a adição de xilanas entre as polpas não foi suficiente para variação da propriedade em um mesmo nível de refino (Figura 16).



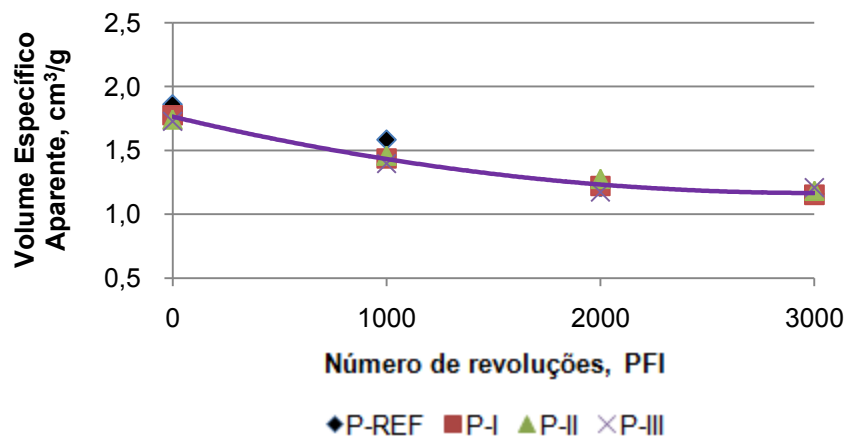
**Figura 16.** Influência da adição de xilanas e refino na espessura das amostras de celulose.

Estatisticamente, a adição de xilanas entre amostras não promoveu alterações no peso específico aparente da folha de celulose, independente do nível de refino (**Figura 17**). Porém, podemos observar que em refinamentos de menor intensidade, existe uma tendência da polpa referência apresentar valores mais inferiores que em relação as amostras com xilanas adicionadas. Isso poderia ser esperado, visto as hemiceluloses causarem um aumento de pontos de ligações entre fibras, e ao final do desaguamento na formação da folha-teste, promoverem maior conformação da rede de fibras, como mostrou Neves (2000) em seus estudos. Em refinamentos com maior nível de intensidade, essa tendência não foi observada.



**Figura 17.** Influência da adição de xilanas e refino no peso específico aparente das amostras de celulose.

O volume específico aparente tem relação direta com o peso específico aparente da amostra. Logo, a adição de xilanas também não mostrou-se determinante em variações no volume específico aparente entre amostras (**Figura 18**), assim como para a espessura e peso específico aparente, o que poderia ser interessante na produção de certos tipos de papéis, como os de imprimir e escrever, que necessitam de fibras com maior nível de conformação para suportarem as elevadas velocidades de máquinas de impressão.



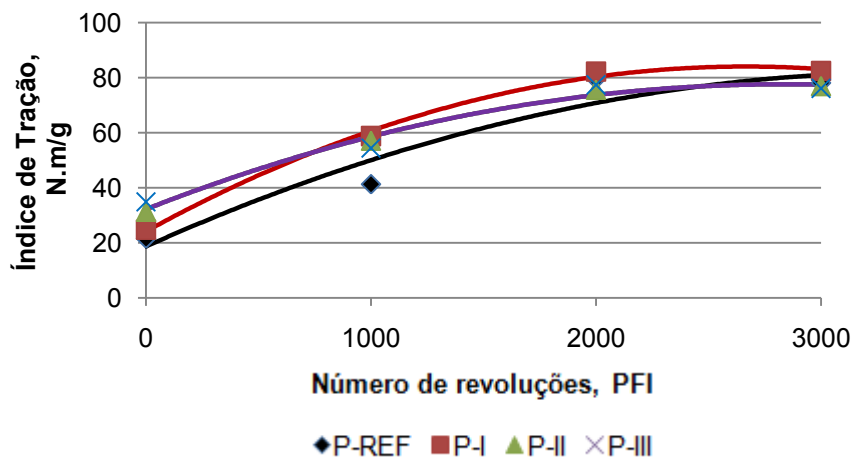
**Figura 18.** Influência da adição de xilanas e refino no volume específico aparente.

#### 4.5.2.2 Propriedades mecânicas

Segundo Moraes (2004), a capacidade de ligação entre as fibras é de vital importância para o incremento das propriedades de resistência do papel. As xilanas *em natura* mostraram-se efetivas na melhoria das propriedades de resistência da polpa. Em relação as xilanas em pó adicionadas às polpas P-II e P-III, em um primeiro momento, na ausência de refino, foram benéficas em ganhos de propriedades mecânicas. Porém, com o aumento da intensidade de refino, passaram a assumir um comportamento contrário.

Isso é observado na **Figura 19**, onde a adição de xilanas às amostras promoveram variações no índice de tração em mesmo nível de refino. A amostra P-I se destacou dentre as demais amostras, apresentando ganhos de 24,8% de propriedade em 500 revoluções PFI e 17,6% em 1500 revoluções PFI, números esses relacionados aos números de Grau Schopper Riegler de 23 e 35, típicos praticados em indústrias de papéis *tissue* e papéis de imprimir e escrever (*P&W*),

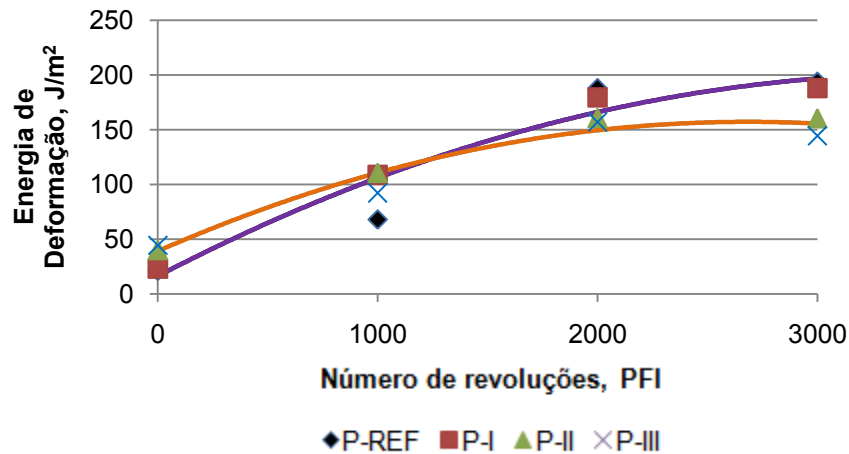
respectivamente. As xilanas em pó, presentes nas amostras P-II e P-III, parecem ter surtido efeitos em ganho de propriedade quando a polpa não foi refinada. Com o início e aumento da intensidade de refino, as xilanas em pó passaram a ter influência negativa no índice de tração. Pressupõe-se que as xilanas em pó tenham interferido negativamente nas ligações entre fibras, já que elas apresentam-se na forma de grânulos. Em 500 revoluções PFI esse fenômeno ainda não foi observado, sendo as xilanas em pó ainda responsáveis pelo incremento de propriedade de mais de 5,0% em relação a amostra P-I. Em 1500 revoluções PFI, o fato discutido já é evidente, onde a propriedade foi reduzida em quase 10,0% em relação a mesma amostra. Em 3000 revoluções PFI, o índice de tração das amostras P-II e P-III chegou a ser inferior que a amostra referência.



**Figura 19.** Influência da adição de xilanas e refino no índice de tração das amostras de celulose.

A energia de deformação tem relação direta com o índice de tração e a deformação da amostra. O teor adicional de xilanas *em natura* na amostra P-I não foi suficiente para promover variações na energia consumida para deformação da amostra em relação a amostra P-REF. Com o adicionar das xilanas em pó, as amostras P-II e P-III passaram a ter comportamento semelhante uma à outra (**Figura 20**). Em refino de 500 revoluções PFI, a energia de deformação aplicada às polpas P-II e P-III foi de 21,9% superior em relação ao aplicado nas amostras P-REF e P-I. Com o aumento da intensidade de refino, as amostras P-II e P-III passaram a assumir valores inferiores de energia de deformação em relação às amostras P-REF e P-I. Em 1500 revoluções PFI, a energia de deformação para as

amostras P-II e P-III foi de 4,0% inferior às amostras P-REF e P-I. Isso pode estar relacionado ao fato das xilanas em pó estarem fisicamente localizadas entre fibras dificultando assim um maior contato entre elas, fato observado principalmente em níveis mais elevados de refino.

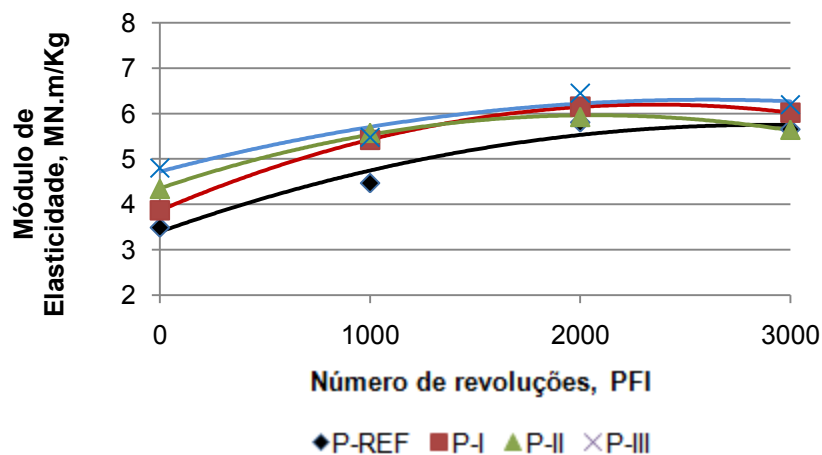


**Figura 20.** Influência da adição de xilanas e refino na energia de deformação das amostras de celulose.

O módulo de elasticidade específico (MOE) é uma propriedade que expressa a capacidade de uma material em resistir à deformação, quando submetida a um esforço, a cada variação crescente de carga aplicada por unidade de massa específica do material. Quando o papel é submetido a um esforço contínuo, inicialmente é apresentado um comportamento linear de elasticidade, e em seguida, assume um comportamento plástico até atingir a carga máxima ao rompimento. Assim o MOE expressa a capacidade do material em absorver carga sem sofrer deformações substanciais, o que expressa seu potencial de rigidez (KARLSSON, 2006; SILVA & OLIVEIRA, 2000).

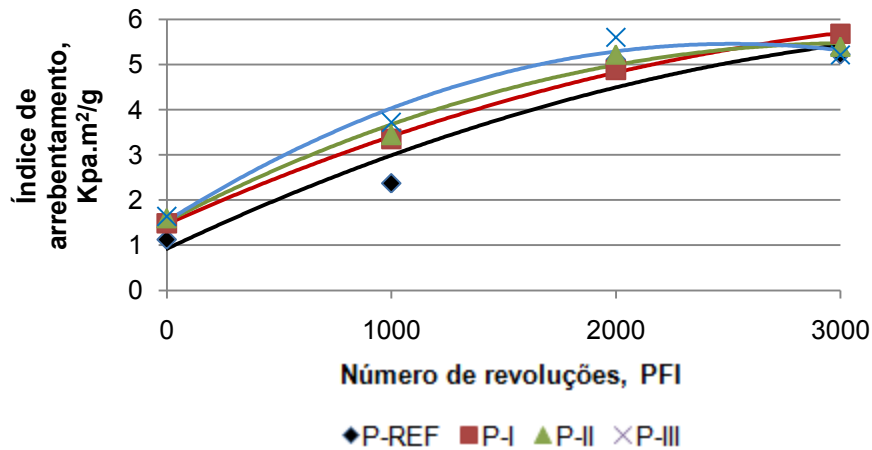
Segundo Page *et. al.* (1979), além do número de ligações, a rigidez das fibras influencia diretamente o módulo de elasticidade do papel. Isso porque fibras mais rígidas alongam menos e assim resistem mais às deformações quando sob a aplicação de uma força. Os resultados da **Figura 21** mostram que a adição de xilanas, tanto as xilanas *em natura* quanto as xilanas em pó, foram benéficas a esta propriedade, ainda mais expressivo em baixos níveis de refino. De um lado, as xilanas *em natura* influenciaram a propriedade dando à polpa uma maior capacidade de ligação entre fibras. Por outro lado, as xilanas em pó, enrijecidas (DINIZ *et al.*,

2004), pode ser que resistiram de forma mais positiva à carga de esforço aplicada. Em relação a amostra P-REF, a amostra P-III, a qual possui a mais quantidade de xilanas em pó adicionada, ocasionou ganho de MOE de 27,3% em 500 revoluções PFI, e de forma um pouco menos expressiva, de 15,6% em 1500 revoluções PFI. Nesses mesmos níveis de refino, a amostra P-I promoveu ganhos de 14,7% e 13,1%, respectivamente. Essa diferença já nos mostra o impacto negativo da adição de xilanas em pó nessa propriedade com o aumento do refino.



**Figura 21.** Influência da adição de xilanas e refino no módulo de elasticidade das amostras de celulose.

A resistência ao arrebentamento (ou estouro), medido através do índice de arrebentamento, é a pressão necessária para produzir o arrebentamento do material, quando uma pressão uniformemente crescente é aplicada. A **Figura 22** mostra que o incremento de xilanas entre amostras influenciou esta propriedade quando o refino passou a ocorrer.

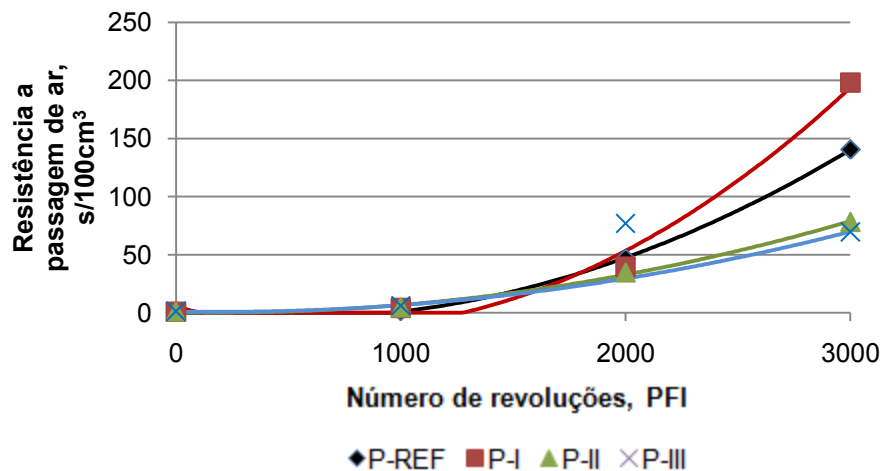


**Figura 22.** Influência da adição de xilanas e refino no índice de arrebetamento das amostras de celulose.

Observa-se que na ausência de refino, a adição de xilanas em pó não surtiu efeitos em variação na propriedade de índice de arrebetamento. Por outro lado, em mesma condição, podemos evidenciar o potencial ganho de propriedade ocasionado pelas xilanas *em natura* para as três amostras em relação a referência.

As características das xilanas em pó passaram a influenciar em ganhos de propriedades quando o refino foi intensificado, sendo refletido à polpa P-III um aumento no ganho de propriedade de 45,0% em relação a referência (em 500 revoluções PFI). Vale ressaltar a importância das características das xilanas *em natura* como fator chave no ganho da propriedade de resistência ao arrebetamento quando em níveis extremos de refino. Em uma região intermediária dos níveis de refino praticados nesse trabalho, em torno de 1500 revoluções PFI, o incremento de propriedade da amostra P-III foi de 26,3% em relação a amostra referência, mostrando que por algum motivo as xilanas em pó obtiveram uma melhor performance neste intervalo.

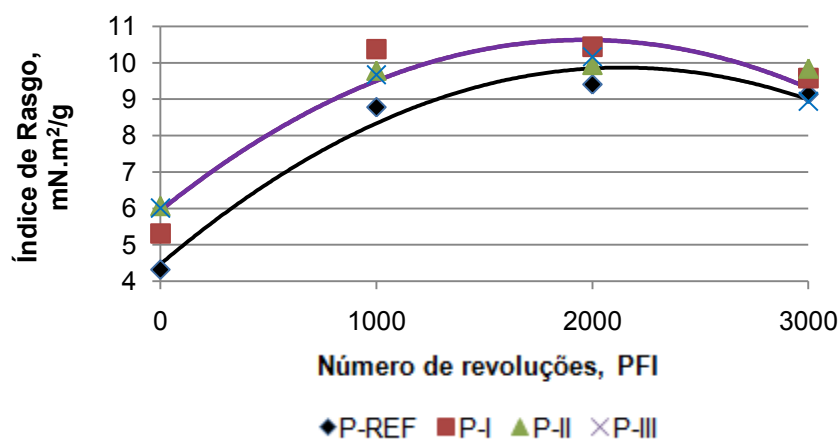
Em níveis menos intensos de refino, a adição de xilanas não teve nenhum efeito na propriedade de resistência a passagem de ar. Com o aumento do nível de refino, as xilanas mostraram-se presentes influenciando diretamente a propriedade, principalmente a partir de 1600 revoluções PFI onde as xilanas *em natura* e em pó passaram mostrar suas influências particulares no comportamento das características da polpa (**Figura 23**).



**Figura 23.** Influência da adição de xilanas e refino na resistência a passagem de ar das amostras de celulose.

A amostra P-I teve sua propriedade de resistência a passagem de ar elevada em relação a amostra P-REF quando submetida em níveis de refino mais elevados. As xilanas *em natura* promoveram um meio de fibras mais “fechado” suficiente para influenciar a propriedade a este comportamento. Em relação as amostras P-II e P-III, o aumento do refino causou redução da propriedade em relação a referência. Pode ser que as xilanas em pó, na forma de grânulos, tornaram o meio fibroso mais acessível a passagem de ar influenciando na redução desta propriedade em relação a referência. Contudo, o aumento da resistência a passagem de ar pode ter vantagens, como o menor consumo de produtos de revestimento aplicados ao papel, e desvantagens, como a dificuldade de drenabilidade da polpa na máquina.

O índice de rasgo é uma propriedade que depende do comprimento da fibra, da espessura de suas paredes, da resistência individual das fibras e das ligações interfibras (D'ALMEIDA, 1988). A adição de xilanas em pó não foi determinante no ganho da propriedade de rasgo. Já as xilanas *em natura* se comportaram efetivamente aos refinamentos submetidos, como pode ser observado na **Figura 24**. Em 500 revoluções PFI, as amostras P-I, P-II e P-III tiveram um ganho de propriedade de 19,9% em relação a amostra P-REF, e em 1500 revoluções PFI, 10,5%.

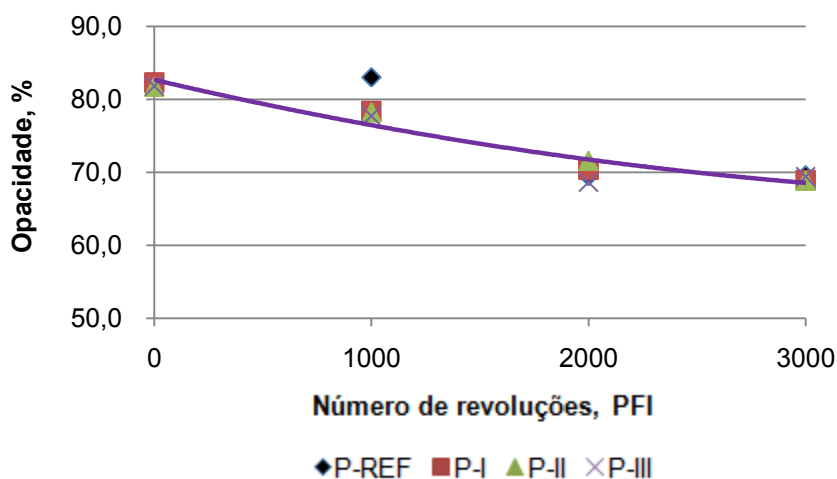


**Figura 24.** Influência da adição de xilanas e refino no índice de rasgo das amostras de celulose.

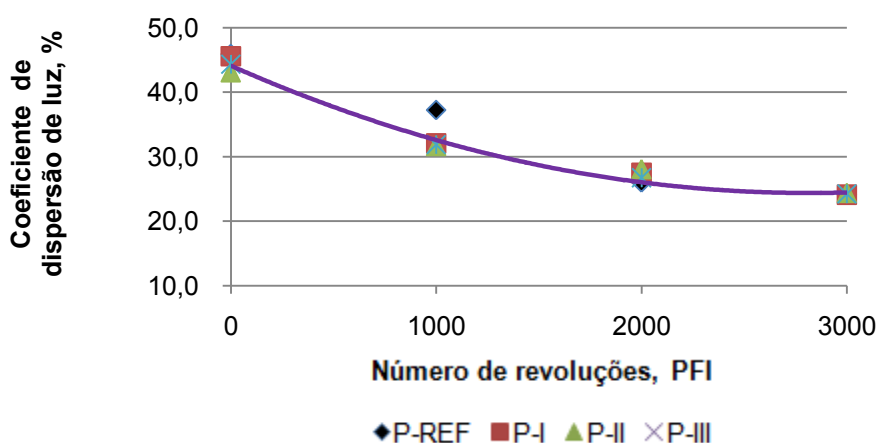
#### 4.5.2.3 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas das folhas também foram avaliadas visto sua importância na classificação quanto a qualidade da polpa celulósica para determinada utilização. A estrutura da amostra possui vários elementos que formam interfaces entre si e o ar, e quando uma luz é incidida nesse conjunto, é refletida, dispersa e absorvida, sendo esses os fenômenos responsáveis pela propriedade óptica do papel (CARPIM *et al.*, 1987; SALVADOR *et al.*, 2000).

Os resultados das **Figuras 25** e **26** mostram respectivamente, que as propriedades de opacidade e coeficiente de dispersão de luz não foram afetadas pela adição de xilanas, independente da sua qualidade. Pode ser que ao mesmo tempo que as xilanas *em natura* promoveram a propriedade de ligação entre fibras, as xilanas em pó tenham respondido de forma contrária na limitação de ligações entre fibras.



**Figura 25.** Influência da adição de xilanas e refino na opacidade das amostras de celulose.



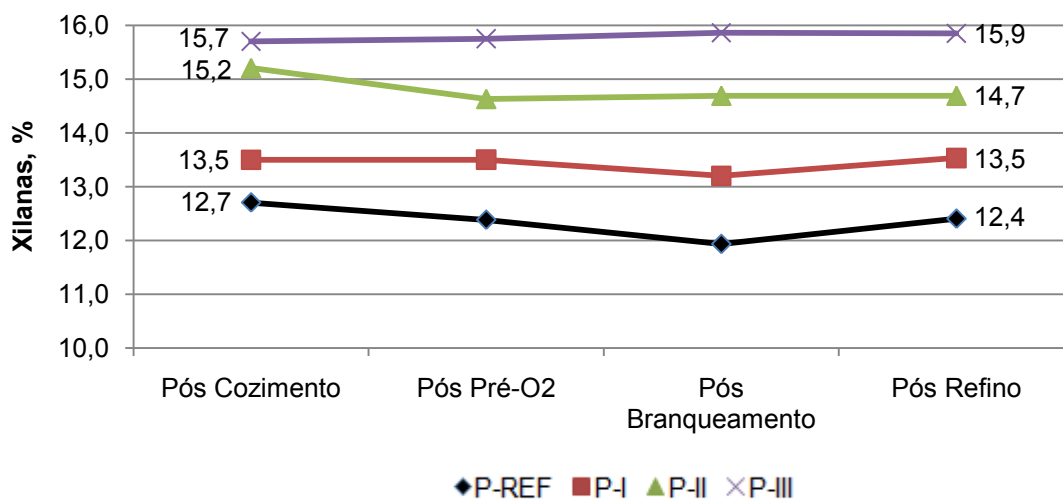
**Figura 26.** Influência da adição de xilanas e refino no coeficiente de dispersão de luz as amostras de celulose.

#### 4.6. Estabilidade das xilanas na linha de fibras e na refinabilidade da polpa

Como premissas para o desenvolvimento desse trabalho, havia-se grande interesse em se conhecer a estabilidade das xilanas durante o seu processamento na indústria de celulose e papel. Não há muitos relatos na literatura de estudos referentes ao conhecimento integral do desempenho e dos impactos gerados no processo quanto a adição de xilanas solubilizadas em licores alcalinos, e no que diz respeito a aplicações de xilanas em pó em cozimentos kraft.

Um importante parâmetro para avaliação da viabilidade técnica desse estudo foi a estabilidade das xilanas redepositadas na polpação. Foi observado que as xilanas redepositadas se apresentaram estáveis durante todo o processo e

permanecendo nas polpas após todas as etapas de processamento a que foram submetidas. Finalizado o cozimento, foram geradas as polpas marrons (P-REF, P-I, P-II e P-III), e medidos seus teores iniciais de xilanas. Durante todos os estágios do processo, incluindo deslignificação com oxigênio, branqueamento pela sequência D<sub>0</sub> (EP) D<sub>1</sub> e refino submetidas (1000, 2000 e 3000 revoluções PFI), foram coletadas amostras das polpas e medido novamente os teores de xilanas. O teor de xilanas das polpas avaliadas está representado na **Figura 24**. As variações observadas podem ser atribuídas aos desvios experimentais que estão dentro da estimativa de erro. Os resultados experimentais se encontram no **Quadro 05** do Apêndice, e demonstram que as xilanas são depositadas às fibras de maneira firme e definitiva e, contribuem para o peso da polpa bem como para suas propriedades, não sendo perdidas por ações químicas e, ou mecânicas durante o processamento.



**Figura 27.** Estabilidade das xilanas durante o processamento da polpa, da polpação até o refino.

## 5. CONCLUSÕES

- A eficiência de extração de xilanas de polpa kraft, pela técnica de extração alcalina a frio (CCE), é maximizada em polpas branqueadas em relação à polpas contendo maior teor de lignina residual;
- A adição de xilanas *em natura*, proveniente de CCE de polpa kraft branqueada, resulta aumento de rendimento em polpa celulósica de 6,5% em relação ao cozimento referência, com incremento de xilanas de 57,1% em função de um nível de retenção de xilanas de 5,5% em relação ao cozimento referência;
- A adição de xilanas em pó (máximo em C-III – *xilana mista*), proveniente de precipitação com etanol da xilana *em natura*, ao cozimento Kraft, resulta baixos ganhos de rendimento em polpa celulósica de 8,9% em relação a referência, considerando o teor adicional de xilanas em pó de 129,8% para um incremento de xilanas na polpa de 23,5%. Assim, a adição massiva de xilanas em pó não promoveu grandes ganhos em rendimento no cozimento;
- As polpas marrons provenientes de cozimento kraft com adição de xilanas, apresentam desempenho ligeiramente inferior ao de referência na deslignificação com oxigênio, e demandam maior quantidade de cloro ativo total para alcançar 90% ISO pela sequência D<sub>0</sub> (EP) D<sub>1</sub>;
- As polpas branqueadas provenientes de cozimentos kraft com adição de xilanas (*em natura* e em pó), independente da sua qualidade, não resultaram em variações na refinabilidade, bem como nas propriedades estruturais e ópticas entre polpas. As propriedades mecânicas da polpa sofreram forte variação em função do tipo de xilanas adicionadas;
- Em 500 e 1500 revoluções PFI, respectivamente, relacionado a amostra referência, a precipitação das xilanas nas polpas promoveu aumento (+), redução (-) e pouca ou não variação (▲) das seguintes propriedades mecânicas: índice de tração (PI: +24,8%; +17,6%. P-II e P-III: +31,3%; +9,4%), energia de deformação (PI: ▲;▲. P-II e P-III: +21,9%; -3,9%), MOE (PI: +14,7%; +13,1%. P-II: +21,7%; +12,2%. P-III: +27,3%; +15,6%), índice de arrebatamento (P-I: +23,7%; +9,7%. P-II: +33,4%; +16,4%. P-III: +45,0%;

+26,3%), resistência a passagem de ar (P-I: ▲; -33,7%. P-II: ▲; -6,2%; P-III: ▲; -14,1) e índice de rasgo (P-I, P-II e P-III: +19,9%; +10,5%);

- As xilanas depositadas no cozimento kraft ficam aderidas à polpa resultante e resistem às operações de deslignificação com oxigênio, branqueamento e refino, sendo perdidas minimamente nesses processos;
- O poder calorífico dos licores negros ricos em xilanas é afetado negativamente, e o seu impacto na eficiência da caldeira de recuperação deve ser avaliado.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-DAJANI, W. W.; TSCHIRNER, U. W. Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping. Part I: alkaline extraction. **Tappi Journal**, v. 7, n. 6, p.3-8, 2008.

ANDREWARTHA, K.A.; PHILLIPS, R. D.; STONE, B. A. Solution properties of wheat-flour arabinoxylans and enzymically modified arabinoxylans. **Carbohydrate Research**, v. 77, p.191-204, 1979.

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., 2005, Portugal. **Actas das comunicações**. Viseu: SPCF, 2005.

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

BIERMANN, C. J. **Handbook of Pulping and Papermaking**. 2ed. Academic Press, USA, 1996.

BJÖRKLUND, M; GERMGÅRD, U.; BASTA, J. Formation of AOX and OCI in ECF bleaching of birch pulp. **Tappi Journal**, v. 3, n. 8, p.7-11, 2004.

BOBLETER, O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. **Progress in polymer science**, v. 19, n. 5, p.797-841, 1994.

BROWNING, B. L. **Methods of wood chemistry**. New York: Wiley-Interscience, 1967.

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.

BUCHERT, J.; TENKANEN, M.; TAMMINEN, T. Characterization of carboxylic acids during kraft and superbatches pulping. **Tappi journal**, Peer Reviewed paper. v. 84, n. 4, 2001.

CARPIM, M. A.; BARRICHELO, L. E. G.; CLAUDIO-DA-SILVA JR, E.; VASCONCELOS DIAS, R. L. A influência do número de fibras por grama nas propriedades óticas do papel. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 20, SÃO PAULO, 1987. **Anais...** São Paulo: ABTCP, p.183-205, 1987.

CHAI, X. S.; LUO, Q.; YOON, S-H.; ZHU, J. Y. **The fate hexenuronic acid groups during kraft pulping of hardwoods.** In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 11. vol.II: Poster Presentations... France, June 11-14, p.257-260, 2001.

CHRISTOV, L. P.; AKHTAR, M.; PRIOR, B. A. The potential of bisulfite pulping in dissolving pulp production. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 23, p.70-74, 1998.

CLARK, J. A. **Pulp technology and treatment for paper.** 2ed, San Francisco. USA: Miller Freeman Publication. Inc., p.156-173, 1985.

COLODETTE, J. L. **Química da madeira.** Material didático do curso de pós-graduação *strictu sensu* em tecnologia de celulose e papel. Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Florestal, 2014.

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

D'ALMEIDA, M. L. O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação de pasta celulósica. **IPT**, v. 1, p.45-106, 1988.

DAHLMAN, O. **Effects of hardwood xylan dissolution/sortion on fibre charge and pulp yield.** In: Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, 1., 2003. Viçosa – MG, p.59-74, 2003.

DAHLMAN, O.; JACOBS, A.; SJÖBERG, J. Molecular properties of hemicelluloses located in the surface and inner layers of hardwood and softwood pulps. **Cellulose**, v. 10, n. 4, p.325-334, 2003.

DAHLMAN, O.; JACOBS, A.; SJÖBERG, J. Molecular properties of hemicelluloses located in the surface and inner layers of hardwood and softwood pulps. **Cellulose**, v. 10, n. 4, p.325–334, 2003.

DANIELSSON, S. O efeito da troca de licor negro em cozimento kraft nas propriedades de tração de polpa kraft de Eucalyptus urograndis. **O PAPEL**, v. 70, n. 4, p. 35-50, 2009.

DANIELSSON, S. **Xylan reactions in kraft cooking: process and product considerations**. 2007. Doctoral Thesis (Department of Fiber and Polymer Technology) - KTH, Stockholm, Sweden, 2007.

DANIELSSON, S.; LINDSTRÖM, M. E. Influence of birch xylan adsorption during kraft cooking on softwood pulp strength, **Nordic pulp and paper research journal**, v. 20, n. 4, p.436–441, 2005.

DANIELSSON, S.; LINDSTRÖM, M. Influence of birch xylan adsorption during kraft cooking on softwood pulp strength. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 20, n. 4, p.436-441, 2005.

DEMUNER, W. P. Predição do Impacto da madeira em fábrica KRAFT de Eucalipto. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 44., 2011, São Paulo. **Resumos...** São Paulo: ABCTP, 2011. CD-ROM.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulping Bleaching: Principles and Practice**. Atlanta: Tappi, 1996.

DEVENYNS, J.; CHAUVEHEID, E.; MÅRTENS, H. Uronic acids and metals control. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9., 1997. Montreal. **Proceedings...**Canada, p.9-12, 1997.

DINIZ F. J. M. B.; GIL M. H.; CASTRO J. A. A. M. Hornification – its origin and interpretation in wood pulps. **Wood Science Technology**, p.489-494, 2004.

DOWNES, G. M.; WARD, J. V. Lignin distribution in differentiating and mature from E. globulus: a preliminary study. In: **Proc. 47<sup>th</sup> Appita Annual General Conference**, v. 2, p.751-755, 1993.

EBRINGEROVÁ, A.; ALFÖDI, J.; HROMÁDKOVÁ, K.; PAVLOV, G. M.; HARDING, S. E. Water-soluble p-carboxybenzylated beech wood 4-O-methylglucuronoxylan: structural features and properties. **Carbohydrate polymers**, v. 42, p.123-131, 2000.

ENKVIST, T. **Svensk Papperstidning**, v. 60, n. 17, p.616, 1957.

EVTUGUIN, D, V.; TOMÁS, J. L.; SILVA, A. M. S.; PASCOAL NETO, C. Characterization of an acetylated heteroxylan from *Eucalyptus globulus* Labill. **Carbohydrate Research**, v. 338, p.597-604, 2003.

FENGEL, D. Ultrastructural behavior of cell wall polysaccharides. **Tappi Journal**, v. 53, n. 3, p.497-503, 1970.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Polyoses (Hemicelluloses)**. In: **Wood, Chemistry, Ultrastructure and Reactions**. New York: Walter de Gruyter. cap.5. p.106-131, 1984.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure and Reactions**. 1st ed. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FOELKEL, C. As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose Kraft para fabricação de papel. In: **Eucalyptus Online Book**, p.48, 2007.

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

GEHMAYR, V.; SIXTA, H. Dissolving pulp from enzyme treated kraft pulps for viscose application. **Lenzinger berichte**, v. 89, n. 1, p.152-160, 2011.

GIERER, J. Chemical aspects of kraft pulping. **Wood Science and Technology**, v. 14, n. 4, p.241-266, 1980.

GOLDSCHMID, O. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. **Ultraviolet spectra**, p.241-266, 1971.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O papel**, v. 47, n. 8, p.36-38, 1986.

GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de eucalipto. **Revista Árvore**. v. 3, n. 2, p.208-220, 1979.

GOMIDE, J. L.; **Polpa de Celulose - Química dos processos alcalinos de polpação**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, p.50, 1979.

GREEN, J.; PEARL, I.; HARDACKER, K.; ANDREWS, B.; AND HAIGH, F. Peeling reaction in alkaline pulping. **Tappi**, v. 60, n. 10, p.120-125, 1977.

GUSTAVSSON, C.; AL-DAJANI, W. The influence of cooking conditions on the degradation of hexenuronic acid, xylan, glucomannan and cellulose during kraft cooking of softwood. **Nordic pulp and paper research journal**, v. 15, p.160-167, 2000.

HAAS, D., HRUTFIORD, B.; SARKANEN, K. Kinetic study of the alkaline degradation of cotton hydrocellulose. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 11, p.587-600, 1967.

HANSSON J. Å.; HARTLER N. Sorption of hemicelluloses on cellulose fibres. Part 1: Sorption of xylans. *Svensk Pappertidning*. **Appita**, v. 72, n. 17, p.521-530, 1969.

HENRIKSSON, Å.; GATENHOLM, P. **Controlled assembly of glucuronoxylans onto cellulose fibres**. *Holzforschung*. v. 55, p.494-502, 2001.

HORVATH, A. Elisabet; LINDSTRÖM, Tom. The influence of colloidal interactions on fiber network strength. **Journal of colloid and interface science**, v. 309, n. 2, p.511-517, 2007.

IVERSEN, T.; HULT, E. L. Cellulose fibril aggregation – an inherent property of kraft pulps. **Swedish pulp and paper Research Institute**. Stockholm, Sweden, p.3309-3314, 2001.

JACOBS, A.; DAHLMAN, O. Characterization of the molar masses of hemicelluloses from wood and pulps employing size exclusion chromatography and matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry. **Biomacromolecules**, v. 2, p.894-905, 2001.

JANSSON, Z. L. **Characterization of Spruce Xylan and its Potential for Strength Improvement**. Licentiate Thesis, Department of Fiber and Polymer Technology, KTH, Stockholm, Sweden, 2013.

JARDIM, Carolina Marangon. **Impactos de modificações físico-químicas das fibras de eucalipto na qualidade de polpa branqueada**. 2010. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2010.

JIANG, Z. H.; LIEROP, B. V.; BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. **Tappi Journal**, v. 83, n. 1, p.167-175, 2000.

KABEL, M. A.; VAN DEN BORNE, H.; VINCKEN, J. P.; VORAGEN, A. G. J.; SCHOLS, H. A. Structural differences of xylans affect their interaction with cellulose. **Carbohydrate Polymers**. v. 69, n. 1, p. 94-105, 2007.

KABEL, M. A.; VAN DEN BORNE, H.; VINCKEN, J.-P.; VORAGEN, A. G. J.; SCHOLS, H. A. Structural differences of xylans affect their interaction with cellulose. **Carbohydrate Polymers Research**, v. 69, n. 1, p. 94–105, 2007.

KARLSSON, H. *Fibre Guide*. Fibre analysis and process applications in the pulp and paper industry. **Lorentzen & Wettre**, Sweden. ISBN, p.120, 2006.

KÖHNKE, T. **Adsorption of xylans on cellulosic fibres-Influence of xylan composition on adsorption characteristics and kraft pulp properties**. 2010. PhD Thesis (Chalmers University of Technology) - Goteborg, Sweden, 2010.

KÖHNKE, T; GATENHOLM, P. The effect of controlled glucuronoxytan adsorption on drying-induced strength loss of bleached softwood pulp. **Nordic pulp and paper research journal**, v. 22, n. 4, p.508-515, 2007.

KRÄSSIG, H. A. *Cellulose: structure, accessibility, and reactivity*. Gordon and Breach Science, 1993.

LAINE, J.; STENIUS, P. Effect of charge on the fibre and paper properties of bleached industrial kraft pulps. **Paperi ja puu**, v. 79, n. 4, p.257-266, 1997.

LAINE, J.; STENIUS, P.; CARLSSON, G.; STRÖM, G. The effect of ECF and TCF bleaching on the surface chemical composition of kraft pulp and determined by ESCA. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**. Stockholm, Sweden. v. 3, p.201, 1996.

LAIVINS, G.V.; SCALLAN, A.M. (1996). The influence of drying and beating on the swelling of fines. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 22, n. 5, 1996.

LEE, S. H.; LEE, H. L.; YOUN, H. J.; ZHU, H. X. **The investigation to apply birchwood xylan for improvement of dry strength of paper**. PAPTAC Annual Meeting. Montreal, Canada, 2010.

LINDÉN, P. The origin of fibre charge in chemical pulp. **KTH Publication**, 2013.

LINDER, Å.; BERGMAN, R.; BODIN, A.; GATENHOLM, P. Mechanism of Assembly of Xylan onto Cellulose Surfaces. **Langmuir**, v. 19, n. 12, p. 5072–5077, 2003.

LINO, A. G. **Aproveitamento de Xilanas de Licores Negros Para Melhoria do Rendimento e de Qualidade de Polpa Kraft Branqueada**. 2011. 56f. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2011.

LONGUE JÚNIOR, D. **Métodos alternativos para aproveitamento das hemiceluloses da madeira de eucalipto na indústria de celulose kraft**. 2007. Tese (Mestrado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2007.

MAGATON, A. S. **Estudos do comportamento das hemiceluloses de polpas kraft de eucalipto**. 2008. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2008.

MANFREDI, M. Desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados por tratamento ultrassônico e adição de xilinas. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2010.

MANFREDI, M.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, J. C. Melhoria das propriedades de papéis reciclados através da ultrassonificação das fibras e adição de xilanas. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 36, n. 4, p.777-785, 2012.

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

MELLER, A. The retake of xylan during alkaline pulping. In: International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood. **Holzforschung**, v. 19, n. 4, p.118-124, 1965.

MOARES, R. G. **Secagem por radiações microondas e seus efeitos nas propriedades de papéis reciclados**. 2004. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2004.

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

MOREIRA, E. **Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo kraft**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2006.

MUGUET, M. C. S.; COLODETTE, J. L.; PEDRAZZI, C. Xylans deposition onto eucalyptus pulp fibers during oxygen delignification. Part 1: the influence of NaOH charge, reaction time and temperature. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGAÇÃO EM CELULOSE E PAPEL, 6., 2010. Lisbon. **Proceedings...** Lisbon: Tecnicelpa, 2010.

NEVES, F. L. **Efeito da interação entre fibras virgens e recicladas nas características físicas de cartões multifolhados**. 2000. 73f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba-SP, 2000.

OKSANEN, T.; BUCHERT, J.; VIIKARI, L. The role of hemicelluloses in the hornification of bleached kraft pulps. **Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood**, v. 51, n. 4, p.355-360, 1997.

PAGE, D. H.; SETH, R. S.; DEGRACE, J. H. Elastic-modulus of Paper. 1. Controlling Mechanisms. **Tappi**, v. 62, n. 9, p.99-102, 1979.

PEDRAZZI, C. **Influência das xilanas na produção e nas propriedades de polpas de eucalipto para papéis**. 2009. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2009.

PETTERSSON, E. A. K.; RAGNAR, M.; LINDSTRÖM, Mikael. Kraft cooking characteristics and hexenuronic acid concentration of pulps from Eucalypt and other hardwood species. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v.17, n.3, 2002. p.222-227.

PETTERSSON, S. E.; RYDHOLM, S. A. Hemicelluloses and paper properties of birch pulps. III, **Svensk Papperstid**, v. 64, p.4-17, 1961.

PHILIPP, P.; D' ALMEIDA, M.L.O. **Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação de pasta celulósica**, 2.ed., São Paulo: SENAI, 1988.

RAGNAR, M.; LINDSTRÖM, M.E. A comparison of emerging technologies: hot chlorine dioxide bleaching versus hot acid treatment. **Paperi ja Puu**, v. 86, n.1, 2002.

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

RIBE, E.; SÖDERQVIST LINDBLAD, M.; DAHLMAN, O.; THELIANDER, H. Xylan sorption kinetics at relevant industrial conditions. In: International Symposium on wood, fiber and pulping chemistry. **Proceedings...** Oslo, Norway: Laboratory Trials and Modeling, 2009.

RYDHOLM, S. A. **Pulping process**. New York, USA: John Wiley & Sons, 1269p., 1965.

SAARNIO, J.; GUSTAFSSON, C. The dissolving and destruction of carbohydrates during the sulfate cook. **Paperi Puu**, v. 33, n. 3, p.65–66,78, 1953.

SAEED, A.; JAHAN, M. S.; LI, H.; LIU, Z.; NI, Y.; VAN HEININGEN, A. Mass balances of components dissolved in the pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process from Canadian hardwoods. **Biomass and Bioenergy**, v. 39, p.14-19, 2012.

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 ANUAL DA ABTCP, SÃO PAULO, 2000. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 24p., 2000.

SANTOS, F. R. **Efeito do teor e estrutura de xilana de pastas brancas de E. globulus na sua tendência para a hornificação.** Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Aveiro, 2005.

SARKAR, P.; BOSNEAGA, E; AUER, M. Plant cell walls throughout evolution: towards a molecular understanding of their design principles. **Journal of Experimental Botany**, v. 60, n. 13, p.3615-3635, 2009.

SCALLAN A.M. (1983). The effect of acid groups on the swelling of pulps: a review. **Tappi Journal**, v. 66, p.73-75, 1983.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD TESTING COMMITTEE. **Scan Test Methods**, Estocolmo, 1993.

SCHILD, G.; SIXTA, H.; TESTOVA, L. Multifunctional alkaline pulping. Delignification and hemicellulose extraction. **Cellulose Chemistry & Technology**, v. 44, n. 1, 35p., 2010.

SCHÖNBERG, C., OKSANEN, T., SUURNÄKKI, A., KETTUNEN, H., BUCHERT, J. . The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft pulp fibres. **Holzforschung**, v. 55, n. 6, p.639-644, 2001.

SELVEDRAN, R. R. The Chemistry of plant cell walls. In: BIRCH, G.G.; PARKER, K.J. (Ed). **Dietary Fiber**, London; New York: Applied Sciences, p.95-147, 1983.

SEVASTYANOVA, O.; LI, J.; GELLERSTEDT, G. Influence of various oxidable structures on the brightness stability of fully bleached chemical pulps. **Nordic Pulp and Paper Research**, v. 21, p.49-53, 2006.

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

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.

SILVA, T.C.F.; COLODETTE, J.L.; LUCIA, L.A.; OLIVEIRA, R.C.D.; OLIVEIRA, F.N.; SILVA, L.H.M. Adsorption of chemically modified xylans on eucalyptus pulp and its effect on the pulp physical properties. **Industrial Engineering Chemistry Research**. v. 50, p.1138-1145, 2011.

SIMÃO, J. P.; EGAS, A. P. V.; BAPTISTA, C. M. S. G.; CARVALHO, M. G.; CASTRO, J. A. A. M. Evolution of methylglucuronic and hexenuronic acid contents of Eucalyptus globulus pulp during kraft delignification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 9, p.2990-2996, 2005.

SIXTA, H. **Handbook of pulp**. Wiley-vch, 2006.

SIXTA, H.; SCHILD, G. A new generation kraft process. **Lenzinger Berichte**, v. 87, n. 1, p.26-37, 2009.

SJÖSTRÖM, E. The origin of charge on cellulosic fibers. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**. v. 4, n. 2, p.90–93, 1989.

SJÖSTRÖM, E. Wood Polysaccharides. In: **Wood Chemistry, Fundamentals and Applications**. New York: Academic Press Limited, cap.3, p.49-67, 1981.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry, fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: Academic Press Limited, 1993.

SOARES, M. C. S. M. **Métodos alternativos para deposição de xilanas em polpas de eucalipto**. 2009. Tese (Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa, 2009

SUNDBERG, A.; SUNDBER, K.; LILLANDI, C.; HOLMBOM, B. Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibres by acid methanolysis and gas chromatography. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, n. 4, p.216-220, 1996.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. Paredes Celulares: estruturas, biogênese e expansão. In: **\_\_\_Fisiologia Vegetal**. 3.ed. Porto Alegre: Artmed, cap.15, p.339-364, 2004.

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

TELEMAN, A. Hemicelluloses and pectins. In: BJÖRKLUND, M.; GEOFFREY, D.; HENRIKSSON, G.; JANSSON, B.; TELEMAN, A.; NILSSON, T. (Ed.) *The Chemistry of Wood*. **The Ljungberg Textbook**, KTH, p.97-100, 2011.

TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; BUCHERT, J.; HAUSALO, T.; DRAKENBERG, T.; VUORINEN, T. Characterization of 4-deoxy- $\beta$ -L-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine Kraft pulp and pulping liquor by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 272, p.55-71, 1995.

TELEMAN, A.; HAUSALO, T.; TENKANEN, M.; VUORINEN, T. Identification of the acidic degradation products of hexenuronic acid and characterization of hexenuronic acid-substituted xylooligosaccharides by NMR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v.280, p.197-208, 1996.

TELEMAN, A.; NORDSTRÖM, M.; TENKANEN, M.; JACOBS, A. Isolation and characterization of O-acetylated glucomanas from aspen and birch wood. **Carbohydrate Research**, v. 338, p.525-534, 2003.

VAKKILAINEN, E. Chemical recovery. In: *Chemical Pulping*, J. GULLICHSEN & FOGELHOLM C-J. (eds), **Fapet Oy, Papermaking Science Technology**. Ser. 6B, Ch. 11, B7-B34, 1999.

VAN HEININGEN, A. R. P. Converting a kraft pulp mill into an integrates forest products biorefinery. **TAPPSA L.**, p.21-28, 2007.

VENTORIM, G.; COLODETTE, J. L. Hexenuronic acid and lignin effects on ozonolysis performance in different reaction pHs. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p.922-925, 2006.

VUORINEN, T.; BURCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and

TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington, D.C. **Proceedings...** Washington, D.C.: Tappi, v. 1, p.43-51, 1996.

WANG, X.; MALONEY, T.C.; PAULAPURO, H. Internal fibrillation in never-dried and once-dried chemical pulps. **Journal Appita**, v. 56, n. 6, 2003.

WEISE, U. Hornification: mechanisms and terminology. **Paperi ja puu**, v. 80, n. 2, p.110-115, 1998.

WESTBYE, P.; KÖHNKE, T.; GATENHOLM, P. Fractionation and characterization of xylan rich extracts from birch. **Holzforschung**, v. 62, p.31-37, 2008.

WESTBYE, P.; SVANBERG, C; GATENHOLM, P. The effect of molecular composition of xylan extracted from birch on its assembly onto bleached softwood kraft pulp. **Holzforschung**, v. 60, n. 2, p.143-148, 2006.

WIGELL, A.; BRELID, H.; THELIANDER, H. Degradation/dissolution of softwood hemicellulose during alkaline cooking at different temperatures and alkali concentrations. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 22, p.488-494, 2001.

WILLFÖR, S.; SUNDBERG, K.; M. TENKANEN; HOLMBOM, B. Spruce-derived mannans - a potential raw material for hydrocolloids and novel advanced natural materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p.197-210, 2008.

Yllner, S.; ENSTRÖM, B. The adsorption of xylan on cellulose fibers during the sulfate cook. II, **Svensk Papperstid**, v. 60, p.549-554, 1957.

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 & Trade Fair, San Diego, USA, 2007.

## **APÉNDICE**

**Quadro 01.** Impacto das xilanas extraídas de fibras do lodo primário (LODO), de polpa marrom (PM) e de polpa branqueada (PB) no cozimento kraft de eucalipto.

<b>Condições e Resultados</b>	<b>P-REF</b>	<b>P-LODO</b>	<b>P-PM</b>	<b>P-PB</b>
AA, %	19,0	18,7	19,0	19,3
Rendimento Depurado, %	49,6	50,2	50,7	52,8
Rejeito, %	0,2	0,2	0,2	0,1
Rendimento total, %	49,8	50,5	50,9	52,9
Número Kappa	17,6	17,9	18,0	17,6
pH Final	13,4	13,5	13,6	13,5
Pentosanas, %	14,8	15,4	16,2	17,2

**Quadro 02.** Impacto da dose de xilanas extraídas de polpa branqueada (PB) no cozimento kraft de eucalipto.

<b>Condições e Resultados</b>	<b>P-REF</b>	<b>P-I</b>	<b>P-II</b>	<b>P-III</b>
AA, %	19,0	19,3	20,4	20,7
Rendimento Depurado, %	49,6	52,8	53,6	54,0
Rejeito, %	0,2	0,1	0,2	0,3
Rendimento total, %	49,8	52,9	53,8	54,3
Número Kappa	17,6	17,6	18,3	18,3
pH Final	13,4	13,5	13,3	13,4
Viscosidade, $dm^3/kg$	1215,0	1189,0	1146,0	1113,0
Xilanas	12,8	13,5	15,2	15,8
Hexenurônicos, $mmol/Kg$ polpa	54,2	55,7	57,4	58,7
Alvura, %ISO	41,7	39,0	38,9	36,7

**Quadro 03.** Influência do teor de xilanas da polpa no desempenho da deslignificação com oxigênio e no branqueamento D<sub>0</sub> (EP) D<sub>1</sub>.

Condições e Resultados	Pré-O <sub>2</sub>				D <sub>0</sub>				EP				D <sub>1</sub>			
	P-REF	P-I	P-II	P-III	P-REF	P-I	P-II	P-III	P-REF	P-I	P-II	P-III	P-REF	P-I	P-II	P-III
Consistência, %	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Tempo, min	60,0	60,0	60,0	60,0	120,0	120,0	120,0	120,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
Temperatura, °C	100,0	100,0	100,0	100,0	90,0	90,0	90,0	90,0	80,0	80,0	80,0	80,0	90,0	90,0	90,0	90,0
Fator kappa	-	-	-	-	0,3	0,3	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> como tal, kg/adt	-	-	-	-	11,1	10,9	11,7	11,8	-	-	-	-	4,0	6,0	6,0	6,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/adt	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	3,0	3,0	3,0	-	-	-	-
NaOH, kg/adt	18,0	18,0	18,0	18,0	-	-	-	-	7,0	7,0	7,0	7,0	-	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/adt	-	-	-	-	4,5	4,5	4,0	4,0	-	-	-	-	1,5	1,2	1,2	1,2
O <sub>2</sub> , Kg/adt	20,0	20,0	20,0	20,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH Final	11,5	11,8	12,0	11,6	3,2	3,1	3,0	3,0	10,8	10,7	10,7	10,8	4,6	4,5	4,5	4,4
Consumo de reagente, %	-	-	-	-	100,0	100,0	100,0	100,0	61,1	52,8	56,7	54,1	100,0	100,0	100,0	100,0
Número Kappa	10,2	10,4	11,0	11,1	-	-	-	-	1,7	1,8	1,6	1,7	0,7	0,6	0,6	0,6
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	978,0	957,0	937,0	922,0	-	-	-	-	820,0	810,0	805,0	781,0	818,0	806,0	805,0	782,0
Alvura, % ISO	53,7	51,7	51,7	50,0	-	-	-	-	87,8	86,4	86,4	86,4	90,3	89,8	90,4	89,5
Reversão de Alvura, % ISO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,5	3,3	2,9	2,3
Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,7	3,5	3,3	3,1
Rendimento, %	97,3	99,0	98,1	98,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xilanas, %	12,7	13,6	14,7	15,7	-	-	-	-	12,8	13,7	14,8	15,8	12,9	13,6	14,7	15,8
OX da polpa, mg/L	11,4	11,2	11,5	11,5	-	-	-	-	-	-	-	-	131,3	137,5	143,7	149,9
Residual ClO <sub>2</sub> , g/L	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0
residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g/L	-	-	-	-	-	-	-	-	38,9	47,2	43,4	45,9	-	-	-	-
Seletividade	3,1	3,1	3,5	3,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ganho de alvura, % ISO	12,0	12,7	12,7	13,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ganho de Kappa	7,4	7,2	7,3	7,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eficiência, %	41,9	41,0	40,0	39,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**Quadro 04.** Propriedades físicas e mecânicas das polpas avaliadas em função dos níveis 0, 1000, 2000 e 3000 revoluções do moinho PFI.

Propriedades	P-REF				P-I				P-II				P-III			
	0	1000	2000	3000	0	1000	2000	3000	0	1000	2000	3000	0	1000	2000	3000
Número de revoluções, PFI																
Consumo de energia, <i>Wh</i>	-	13,0	27,0	50,0	-	14,0	26,0	40,0	-	12,0	26,0	39,0	-	13,0	26,0	39,0
° Schopper Riegler, °SR	19,0	23,0	43,0	54,0	18,0	26,5	42,0	58,0	19,0	27,0	44,0	47,0	20,0	27,0	46,0	47,0
Gramatura, <i>g/m<sup>2</sup></i>	65,9	67,2	66,9	66,9	65,2	68,0	65,1	66,8	66,2	67,4	67,0	66,1	66,5	67,3	66,3	66,2
Índice de tração, <i>N.m/g</i>	21,5	41,3	79,5	78,1	24,7	58,8	82,2	82,5	31,3	57,1	75,6	76,9	34,9	54,4	77,4	76,1
Índice de arrebentamento, <i>Kpa.m<sup>2</sup>/g</i>	1,1	2,4	5,1	5,2	1,5	3,4	4,9	5,7	1,6	3,4	5,2	5,4	1,6	3,7	5,6	5,2
Índice de rasgo, <i>mN.m<sup>2</sup>/g</i>	4,3	8,8	9,4	9,1	5,3	10,4	10,4	9,6	6,1	9,8	9,9	9,8	6,0	9,7	10,2	8,9
Resistência à passagem do ar, <i>s/100cm<sup>3</sup></i>	0,8	1,7	46,8	140,6	0,9	4,2	39,7	198,2	1,2	4,8	34,8	78,2	1,3	6,1	30,0	69,7
Espessura, <i>µm</i>	127,1	108,4	81,1	77,6	115,7	97,8	79,5	77,0	115,4	98,4	85,7	78,2	114,9	94,0	77,8	80,0
Peso específico aparente, <i>kg/m<sup>3</sup></i>	518,4	619,6	825,3	862,2	563,2	695,8	819,0	867,8	573,7	685,1	782,6	844,5	579,0	715,9	852,3	827,4
Volume específico aparente, <i>cm<sup>3</sup>/g</i>	1,9	1,6	1,2	1,2	1,8	1,4	1,2	1,2	1,7	1,5	1,3	1,2	1,7	1,4	1,2	1,2
Energia de deformação, <i>J/m<sup>2</sup></i>	21,1	67,9	187,8	193,7	23,1	108,8	179,5	188,0	39,9	110,5	160,7	160,4	44,3	92,2	156,9	144,5
Módulo de elasticidade, <i>MN.m/kg</i>	3,5	4,5	5,8	5,7	3,9	5,4	6,2	6,0	4,3	5,6	5,9	5,6	4,8	5,5	6,4	6,2
Opacidade, %	80,1	83,0	69,5	69,6	82,3	78,4	70,4	68,9	81,8	78,2	71,6	68,9	81,8	77,7	68,6	69,4
Coefficiente de dispersão de luz, %	45,9	37,2	26,0	24,1	45,6	32,1	27,5	24,1	43,1	31,7	28,1	24,4	42,9	30,6	25,5	24,3

**Quadro 05.** Refinabilidade da polpa e suas propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das amostras de celulose em função dos níveis de refino de 500 e 1500 revoluções do moinho PFI.

Propriedades		Amostras	Papéis <i>Tissue</i> (500 PFI)	Papéis <i>P&amp;W</i> (1500 PFI)
Refinabilidade da polpa	Grau Schopper Riegler, °SR	P-REF, P-I, P-II e P-III	23,0	35,0
	Consumo de energia, Wh	P-REF, P-I, P-II e P-III	6,5	20,0
Estruturais	Espessura, $\mu m$	P-REF, P-I, P-II e P-III	106,8	89,2
	Peso Específico Aparente, $kg/cm^3$	P-REF, P-I, P-II e P-III	629,5	756,3
	Volume Específico Aparente, $cm^3/g$	P-REF, P-I, P-II e P-III	1,6	1,3
Mecânicas	Índice de Tração, $N.m/g$	P-REF	35,6	61,7
		P-I	44,5	72,6
		P-II; P-III	46,8	67,5
	Energia de Deformação, $J/m^2$	P-REF; P-I	64,8	139,7
		P-II; P-III	78,9	134,2
	Módulo de Elasticidade, $MN.m/Kg$	P-REF	4,1	5,2
		P-I	4,7	5,9
		P-II	5,0	5,8
		P-III	5,3	6,0
	Índice de arrebentamento, $Kpa.m^2/g$	P-REF	2,0	3,8
		P-I	2,5	4,2
		P-II	2,7	4,4
		P-III	2,9	4,8
	Resistência a passagem de ar, $s/100cm^3$	P-REF	0	18,5
		P-I	0	12,2
		P-II	1,2	17,3
		P-III	1,7	15,9
	Índice de Rasgo, $mN.m^2/g$	P-REF	6,7	9,4
P-I; P-II; P-III		8,0	10,4	
Ópticas	Opacidade, %	P-REF, P-I, P-II e P-III	80,2	74,1
	Coefficiente de dispersão de luz, $m^2/kg$	P-REF, P-I, P-II e P-III	38,1	29,3

**Quadro 06.** Equações de regressão ajustadas para determinação das curvas de refinabilidade da polpa e suas propriedades estruturais, mecânicas e ópticas em função dos níveis de refino de 500 e 1500 revoluções do moinho PFI.

Propriedades		Amostras	Equações ajustadas	R2
Refinabilidade da polpa	Grau Schopper Riegler, °SR	P-REF, P-I, P-II e P-III	$-2 \cdot 10^{-7}(x^2) + 0,0117x + 18,063$	0,97
	Consumo de energia, Wh	P-REF, P-I, P-II e P-III	$10^{-7}(x^2) + 0,0128x + 0,025$	1,0
Estruturais	Espessura, $\mu m$	P-REF, P-I, P-II e P-III	$4E-06x^2 - 0,0244x + 116,32$	0,99
	Peso Específico Aparente, $kg/cm^3$	P-REF, P-I, P-II e P-III	$-2E-05x^2 + 0,1667x + 562,98$	0,99
	Volume Específico Aparente, $cm^3/g$	P-REF, P-I, P-II e P-III	$7E-08x^2 - 0,0004x + 1,7646$	0,99
Mecânicas	Índice de Tração, $N.m/g$	P-REF	$18,6 + 3,6 \cdot 10^{-2}x - 5,3 \cdot 10^{-6}(x^2)$	0,97
		P-I	$24,1 + 4,5 \cdot 10^{-2}x - 8,4 \cdot 10^{-6}(x^2)$	0,98
		P-II; P-III	$32,2 + 3,2 \cdot 10^{-2}x - 5,7 \cdot 10^{-6}(x^2)$	0,98
	Energia de Deformação, $J/m^2$	P-REF; P-I	$39,0 + 8,8 \cdot 10^{-2}x - 1,6 \cdot 10^{-5}(x^2)$	0,97
		P-II; P-III	$16,2 + 1,0 \cdot 10^{-1}x - 1,5 \cdot 10^{-5}(x^2)$	0,95
	Módulo de Elasticidade, $MN.m/Kg$	P-REF	$3,4 + 1,6 \cdot 10^{-3}x - 2,8 \cdot 10^{-7}(x^2)$	0,94
		P-I	$3,9 + 2,0 \cdot 10^{-3}x - 4,2 \cdot 10^{-7}(x^2)$	0,98
		P-II	$4,4 + 1,6 \cdot 10^{-3}x - 3,8 \cdot 10^{-7}(x^2)$	0,96
		P-III	$4,7 + 1,2 \cdot 10^{-3}x - 2,3 \cdot 10^{-7}(x^2)$	0,93
	Índice de arrebatamento, $Kpa.m^2/g$	P-REF	$0,9 + 2,4 \cdot 10^{-3}x - 2,8 \cdot 10^{-7}(x^2)$	0,92
		P-I	$1,5x + 2,2 \cdot 10^{-3}x - 2,7 \cdot 10^{-7}(x^2)$	0,99
		P-II	$1,5x + 2,6 \cdot 10^{-3}x - 4,2 \cdot 10^{-7}(x^2)$	0,93
		P-III	$1,5x + 3,1 \cdot 10^{-3}x - 6,2 \cdot 10^{-7}(x^2)$	0,96
	Resistência a passagem de ar, $s/100cm^3$	P-REF	$1,0 - 2,3 \cdot 10^{-1}x + 2,3 \cdot 10^{-5}(x^2)$	0,98
		P-I	$5,4 - 5,4 \cdot 10^{-2}x + 3,9 \cdot 10^{-5}(x^2)$	0,96
		P-II	$5,4 \cdot 10^{-1} - 3,7 \cdot 10^{-3}x + 1,0 \cdot 10^{-5}(x^2)$	0,98
		P-III	$1,2 - 3,3 \cdot 10^{-3}x + 8,7 \cdot 10^{-6}(x^2)$	0,98
	Índice de Rasgo, $mN.m^2/g$	P-REF	$4,5 + 5,1 \cdot 10^{-3}x - 1,2 \cdot 10^{-6}(x^2)$	0,91
		P-I; P-II; P-III	$5,9 + 4,8 \cdot 10^{-3}x - 1,2 \cdot 10^{-6}(x^2)$	0,92
	Ópticas	Opacidade, %	P-REF, P-I, P-II e P-III	$7E-07x^2 - 0,007x + 82,673$
Coefficiente de dispersão de luz, $m^2/kg$		P-REF, P-I, P-II e P-III	$2E-06x^2 - 0,014x + 44,105$	0,99

**Quadro 07.** Estabilidade das xilanas durante o processamento da polpa, da polpação até o refino.

Amostras	Cozimento	Branqueamento			Refino			
	Polpa Marrom	Pré-O2	EP	D1	0 (zero) FPI	1000 FPI	2000 FPI	3000 FPI
P-REF	12,7	12,4	12,4	11,9	11,9	12,6	12,1	12,4
P-I	13,5	13,5	13,6	13,2	13,3	13,1	13,8	13,5
P-II	15,2	14,6	14,8	14,7	14,7	14,7	14,2	14,7
P-III	15,7	15,8	15,7	15,9	15,8	15,8	15,6	15,9