

INFLUÊNCIA DO CONTEÚDO DE XILANAS NA BRANQUEABILIDADE, PROPRIEDADES HIGROSCÓPICAS, FÍSICO-MECÂNICAS E ÓPTICA DE POLPAS BRANQUEADAS DE EUCALIPTOValéria J. Gomes^{a,*}, Dalton Longue Jr.^b, Jorge L. Colodette^b, Robisnéa A. Ribeiro^b e Heder Braun^c^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36570-900 Viçosa – MG, Brasil^bDepartamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, 36570-900 Viçosa – MG, Brasil^cDepartamento de Fitotecnia e Fitossanidade, Universidade Estadual do Maranhão, 65054-970 São Luiz – MA, Brasil

Recebido em 31/07/2014; aceito em 02/10/2014; publicado na web em 12/12/2014

INFLUENCE OF XYLAN CONTENT ON THE BLEACHABILITY, HYGROSCOPIC, PHYSICOMECHANICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF BLEACHED EUCALYPTUS PULP. Bleached eucalypt kraft pulps are widely used in print and writing (P&W) and tissue paper manufacture. Among the quality requirements of pulp for these papers, xylan content has been controversial. The objective of this study was to evaluate the influence of xylan content on bleachability, hygroscopic, physic-mechanical and optical properties of the pulp. In this study industrial unbleached eucalyptus kraft pulp (15.6% xylans) treated with different NaOH loads to change its xylan content was used. Subsequently, pulps were bleached by the OD_{HT}(EP)D sequence to achieve 90% ISO of brightness, then refined and submitted to hygroscopic, physicomechanical and optical tests. NaOH treatments decreased the xylan content to 14.5-5.9% using NaOH loads of 10-70 g L⁻¹. Pulp bleachability was not significantly affected by xylan content decrease. The decrease in xylan content negatively affected the water retention value and Klemm capillarity of the pulp, while water absorption capacity was positively affected. Tensile and tear index were negatively influenced by the reduction in xylan content, whereas bulk and light scattering coefficient increased.

Keywords: xylans; alkaline extraction; bleachability; hygroscopic properties; optical properties.

INTRODUÇÃO

O Brasil é um grande produtor de papel que utiliza principalmente fibras branqueadas de eucalipto. Nos últimos 10 anos, o país aumentou sua produção em aproximadamente 27%. Em 2012 foram produzidos 10,3 milhões de toneladas de papel, sendo que 2,7 milhões de toneladas foram destinadas à produção de papel do tipo imprimir e escrever (*P&W*) e 1,04 milhões destinados à produção de papel sanitário (*tissue*).¹

As polpas branqueadas de eucalipto utilizadas para produção de papel apresentam significativa quantidade de hemiceluloses, sendo as xilanas a fração de maior interesse devido a sua maior proporção nesse grupo de compostos químicos. Na produção de polpa para papel do tipo *P&W*, as xilanas tem a vantagem de aumentar o rendimento do processo, melhorar as propriedades mecânicas do papel e diminuir o consumo de energia gasto no refino.² As hemiceluloses em geral são muito hidrofílicas e são as maiores responsáveis pela habilidade da fibra em reter água, elevando a flexibilidade das fibras e aumentando a área de contato entre elas, proporcionando ligações interfibras mais fortes. Tais fatores implicam em fibras mais conformáveis com estruturas mais coesas e que demandam menor energia de refino para atingir as mesmas propriedades.³⁻⁵ Entretanto, a maior retenção de água diminui a drenabilidade do papel durante sua formação, o que pode comprometer o andamento das máquinas, que normalmente operam em suas máximas capacidades de drenagem.⁶

De forma diferente, na fabricação de papéis *tissue*, as polpas são minimamente refinadas, uma vez que o refino causa a perda de maciez do papel, que é uma das propriedades mais importantes dos papéis *tissue*. O refino causa também intumescimento das fibras e melhora a capacidade de ligação interfibras,⁷ diminuindo a capacidade de absorção de líquidos pelo papel. As polpas com essa finalidade

são refinadas apenas para serem melhoradas algumas propriedades mecânicas do papel, como a resistência à tração.⁸ Por isso, para produção de papel *tissue*, o aumento no conteúdo de xilanas da polpa não favorece a produção, podendo ainda se soltar das lâminas de papel e se fixar no cilindro secador *Yankee* ou gerar pó, comprometendo também o ritmo de produção.

De modo geral, a alteração no teor de xilanas da polpa tem efeito direto na branqueabilidade, nas propriedades higroscópicas, físico-mecânicas e óptica dessas polpas, o que é explicado pela influência das xilanas nas características estruturais e nas ligações interfibras.⁹

Para se obter polpas celulósicas de eucalipto com diferentes teores de xilanas, a extração alcalina a frio (CCE – *cold caustic extraction*) tem sido bastante utilizada, uma vez que as xilanas são solúveis em fortes soluções alcalinas em combinação com baixas temperaturas.¹⁰⁻¹³ Condições controladas de aplicação do CCE permitem a obtenção de polpas com teores de xilanas bastante variados.

O objetivo deste trabalho foi obter polpas branqueadas de eucalipto com diferentes teores de xilanas, utilizando a tecnologia CCE, a fim de avaliar sua influência na branqueabilidade e nas propriedades higroscópicas, físico-mecânicas e óticas da polpa.

PARTE EXPERIMENTAL**Material**

Foi utilizada uma polpa *kraft* industrial não branqueada de *Eucalyptus urograndis* com as seguintes características: número kappa = 16,1 (TAPPI T 236 cm-85); viscosidade = 1226 dm³ kg⁻¹ (SCAN cm-15:99); alvura = 42,1% ISO (TAPPI T525 om-92); conteúdo de xilanas = 15,6% (HPAEC-PAD após hidrólise, de acordo com a TAPPI T249) e conteúdo de ácidos hexenurônicos¹⁴ = 61,8 mmol kg⁻¹. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa e em duplicata.

*e-mail: valeria.juste@gmail.com

Extração alcalina a frio

Antes do branqueamento, a amostra de polpa foi submetida a um estágio de extração alcalina a frio (CCE – *cold caustic extraction*) para remoção de hemiceluloses, onde a dosagem de hidróxido de sódio foi variada a fim de se obter polpas com teores de xilanas na faixa de 15,6 a 5,9%. O estágio de extração alcalina a frio foi realizado a uma temperatura de 30 °C por 30 minutos. A polpa foi mantida a 10% de consistência e as dosagens de NaOH empregadas foram 10, 30, 50 e 70 g L⁻¹.

Caracterização da polpa após a extração

Após a extração, as polpas foram submetidas a análises de viscosidade, rendimento gravimétrico, conteúdo de HexA,¹⁴ teor de xilanas, alvura e demanda química de oxigênio (DQO) (CPPA H.3). Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Pré-deslignificação com oxigênio e branqueamento

Após a extração alcalina a frio, as polpas foram pré-deslignificadas com oxigênio num reator/misturador modelo *Mark V* da *Quantum Technologies* e branqueadas pela sequência padrão industrial de branqueamento D_{HT}(EP)D, sendo (D_{HT}) um estágio de dioxidação a quente, (EP) uma extração alcalina reforçada com peróxido de hidrogênio e (D) um estágio de dioxidação final. A Tabela 1 apresenta as condições experimentais empregadas em cada estágio de branqueamento.

Tabela 1. Condições gerais da pré-deslignificação com oxigênio e do branqueamento

Condições	Estágios de branqueamento			
	O	D _{HT}	(EP)	D
Consistência (%)	10	10	10	10
Tempo (min)	60	120	60	120
Temperatura (°C)	100	75	82	76
Pressão (kPa)	500	-	-	-
O ₂ (kg tas ⁻¹) ^a	15	-	-	-
ClO ₂ como Cl ₂ (kg tas ⁻¹) ^a	-	17,4; 16,2; 14,4; 11,4; 8,6	-	5, 10, 15
H ₂ O ₂ (kg tas ⁻¹) ^a	-	-	3,0	-
NaOH (kg tas ⁻¹) ^a	15	-	-	-
pH final	-	3,0	10,8	4,5

^a tas = tonelada absolutamente seca.

Em seguida, as amostras foram lavadas com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Nas polpas branqueadas foram avaliadas a alvura da polpa final, reversão de alvura (TAPPI um-200 – 4h a 105 °C) e conteúdo de HexA.¹⁴

Refino das amostras branqueadas

O refino das amostras branqueadas foi feito em um refinador PFI de acordo com a norma TAPPI 248 om-00. A intensidade do refino foi expressa em graus Schopper-Rigler (TAPPI T200 sp-01) de modo a obter polpas com níveis de refino entre 15-50 °SR. As folhas de celulose foram formadas de acordo com a TAPPI 205 sp-02 e acondicionadas em ambiente climatizado, com temperatura de

23 ± 1 °C e umidade relativa do ar de 50 ± 2%, para realização dos testes físico-mecânicos e ópticos.

Testes físico-mecânicos e óptico

As propriedades higroscópicas das polpas branqueadas foram medidas pela capilaridade Klemm, capacidade de absorção de água e índice de retenção de água, de acordo com as normas ISO 8787:86, NBR 15004 e TAPPI um-256, respectivamente. Os índices de tração e rasgo, *bulk* e coeficiente de dispersão de luz foram medidos de acordo com TAPPI T494 om-01, TAPPI T414 om-98, TAPPI T220 sp-01 e ISO 2471:98, respectivamente.

Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do *software Statistica 7.0* usando um nível de significância de 5% para as análises de variância. As hipóteses testadas foram: H₀: todas as médias são iguais, ou seja, não existe diferença significativa entre os tratamentos; e H_a: existe pelo menos uma média estatisticamente distinta das demais. O teste de Tukey foi aplicado para descobrir quais tratamentos se distinguem um dos outros. Para médias estatisticamente iguais, foram usadas letras iguais, e para médias estatisticamente diferentes, foram usadas letras diferentes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Extração alcalina a frio

Os resultados da extração alcalina a frio (CCE) utilizando diferentes dosagens de NaOH estão apresentados na Tabela 2.

Pode-se notar variada faixa no teor de xilanas da polpa obtida após o estágio CCE, devido à grande solubilidade das xilanas em fortes soluções alcalinas.^{11,15-19} A amostra de polpa não branqueada apresentou um conteúdo inicial de xilanas de 15,6%. À medida que a dosagem da solução alcalina foi aumentando, maiores porcentagens de xilanas foram sendo removidas do material celulósico, alcançando 5,9% para o tratamento utilizando 70 g L⁻¹ de NaOH (62% de remoção). Tal redução teve efeito direto no conteúdo de HexA (61,8 mmol kg⁻¹ na polpa referência a 22,8 mmol kg⁻¹ na polpa tratada) e no rendimento do estágio CCE (85,7% na extração com 70 g L⁻¹ de NaOH), uma vez que os HexA estão diretamente ligados às cadeias de xilanas e são removidos juntamente com estes polímeros.^{20,21} A redução de 51% do número kappa entre a polpa referência e a polpa tratada com 70 g L⁻¹ de NaOH foi devido, principalmente, à remoção de HexA da polpa e não de lignina, uma vez que os HexA foram removidos juntamente com as xilanas durante o estágio CCE.²² O pequeno ganho de alvura das polpas (0,8 % ISO entre a polpa referência e a polpa tratada) comprova que o estágio CCE não atua como etapa deslignificante (na remoção de lignina), mas sim como um estágio específico para remoção de xilanas. A queda de rendimento observada deve-se, principalmente, à perda de xilanas, como também por outros materiais em menor proporção, como celulose degradada e fragmentos de lignina. Apesar da viscosidade ser influenciada pelos carboidratos de baixa massa molar, como hemiceluloses e celulose degradada, não houve diferença estatística entre os resultados, exceto para a polpa tratada com NaOH a 70 g L⁻¹. Isto ocorre porque a viscosidade é influenciada tanto pela remoção de carboidratos de baixa massa molar (hemiceluloses e celulose degradada) quanto pela degradação dos carboidratos de alta massa molar (celulose). Um equilíbrio entre estes dois fatores fez com que a viscosidade das amostras não variasse significativamente entre si. Por último foi observado um aumento na DQO dos filtrados à medida que a extração alcalina foi se tornando mais severa,

Tabela 2. Efeito da concentração de NaOH sobre a extração alcalina a frio (CCE) na polpa marrom

Resultados	Concentração de NaOH (g L ⁻¹)				
	0 (Ref)	10	30	50	70
Xilanas (%)	15,6 ^a	14,5 ^a	10,8 ^b	8,1 ^c	5,9 ^d
HexA (mmol kg ⁻¹)	61,8 ^a	61,4 ^a	50,0 ^b	34,7 ^c	22,8 ^d
HexA removido (mmol kg ⁻¹) ^a	-	0,4	11,8	27,1	39,0
Número Kappa	16,1 ^a	15,2 ^b	13,3 ^c	10,5 ^d	7,9 ^e
Kappa removido ^a	-	0,9	2,8	5,6	8,2
Alvura (% ISO)	42,1 ^a	40,1 ^b	41,4 ^a	43,2 ^c	42,9 ^d
Rendimento gravimétrico (%)	-	98,5 ^a	96,7 ^b	89,2 ^c	85,7 ^d
Viscosidade (dm ³ kg ⁻¹)	1226 ^a	1204 ^a	1245 ^a	1278 ^a	1308 ^b
DQO do filtrado (kg O ₂ t polpa ⁻¹)	-	6,3 ^a	66,3 ^b	196,4 ^c	206,6 ^d

^aDiferença entre o tratamento e a referência. Nota: as médias seguidas pela mesma letra em uma mesma linha não se diferem de acordo com o teste de Tukey, a um nível de significância de 5%.

o que significou que mais material oxidável (grande quantidade de carboidratos e fragmentos de lignina) foi sendo removido da polpa e solubilizado no filtrado.

Desempenho da pré-deslignificação com oxigênio

Os resultados da pré-deslignificação com oxigênio (pré-O₂) estão mostrados na Tabela 3.

A redução do número kappa das polpas variou de 31,7 a 33,6%, ou seja, a diminuição do teor de xilanas não teve impacto significativo na eficiência da pré-O₂. Como as polpas tratadas com álcali possuíam números kappa iniciais diferentes da referência, não foi possível fazer tal comparação, uma vez que não é possível comparar eficiência da pré-O₂ em polpas com números kappa diferentes. Era esperado um grande aumento da eficiência da pré-O₂ nas polpas tratadas com álcali, pois elas continham menor teor de HexA. Uma vez que os HexA não reagem com oxigênio,⁸ sua remoção durante a pré-O₂ foi muito baixa (2,6 a 4,6%), como era de se esperar. As viscosidades das polpas após a pré-O₂ foram mais baixas para as amostras tratadas com maior dosagem de NaOH no estágio CCE (904 dm³ kg⁻¹) em relação à referência (1101 dm³ kg⁻¹). As polpas referência e aquela tratada com 70 g L⁻¹ de NaOH perderam 125 e 404 dm³ kg⁻¹ de viscosidade, respectivamente, após a pré-O₂. Tal fato era esperado, uma vez que as hemiceluloses foram removidas da superfície das fibras, deixando as fibras de celulose susceptíveis à degradação durante a pré-O₂.^{9,22-24} Os

ganhos de alvura aumentaram com o aumento da dosagem de NaOH (7,1% ISO na polpa referência e 14,9% ISO na polpa tratada com 70 g L⁻¹ de NaOH), o que pode ser explicado pelos menores números kappa das polpas derivadas das extrações alcalinas.

Resultados do branqueamento

O fator kappa no estágio D_{HT} inicial foi mantido constante (0,16) e a dosagem de dióxido de cloro no último estágio foi variada, a fim de se obter polpas branqueadas com alvura final de 90% ISO. Os principais resultados do branqueamento estão apresentados na Tabela 4.

O menor consumo de cloro ativo total foi obtido para as polpas que continham menor conteúdo de xilanas, que também apresentaram menor número kappa após a pré-O₂. Os valores de branqueabilidade e reversão de alvura não diferiram estatisticamente entre as amostras. A viscosidade variou de 767 a 926 dm³ kg⁻¹, sendo que o valor mais alto foi para a polpa referência, e os mais baixos valores para as polpas tratadas com maiores concentrações da solução alcalina utilizada no CCE. Tal resultado comprova o papel das xilanas na proteção das cadeias de celulose contra degradação por agentes oxidantes do branqueamento.²² O conteúdo de HexA das polpas branqueadas variou entre 5,5 e 9,4 mmol kg⁻¹ e, apesar das diferenças estatísticas, não há evidência clara do efeito da remoção de xilanas pelo CCE sobre o teor final de HexA das amostras.

Tabela 3. Desempenho da pré-deslignificação com oxigênio^a sobre as polpas com variados teores de xilanas

Resultados	Conteúdo de xilanas (%)				
	15,6	14,5	10,8	8,1	5,9
Número Kappa	10,9 ^a	10,1 ^a	9,0 ^b	7,1 ^c	5,4 ^d
HexA (mmol kg ⁻¹)	59,8 ^a	59,8 ^a	48,1 ^b	33,1 ^c	22,0 ^d
Viscosidade (dm ³ kg ⁻¹)	1101 ^a	1071 ^b	915 ^c	-	904 ^c
Alvura (% ISO)	49,2 ^a	53,4 ^b	54,0 ^c	55,2 ^d	57,8 ^e
Eficiência da pré-O ₂ (%) ^b	32,3	33,6	32,3	32,4	31,7
Remoção de HexA (%) ^b	3,1	2,6	3,7	4,6	3,5
Queda de viscosidade (dm ³ kg ⁻¹) ^b	125	133	330	-	404
Ganho de alvura (% ISO) ^b	7,1	13,3	12,6	12,0	14,9

^aPré-deslignificação com oxigênio: 10% de consistência, 100 °C, 60 min, pressão de O₂ 500 kPa, 15 kg de O₂ t⁻¹ e 15 kg de NaOH t⁻¹; ^bComparação dos resultados das polpas após estágio CCE e após estágio pré-O₂. Nota: as médias seguidas pela mesma letra em uma mesma linha não se diferem de acordo com o teste de Tukey, a um nível de significância de 5%.

Tabela 4. Desempenho do branqueamento pela sequência $D_{HT}(EP)D^a$ após a pré-deslignificação com oxigênio, sobre as polpas com variados teores de xilanas

Resultados	Conteúdo de xilanas (%)				
	15,6	14,5	10,8	8,1	5,9
Cloro ativo total (%) ^b	3,87 ^a	3,75 ^a	3,07 ^b	2,27 ^c	1,99 ^d
Branqueabilidade ^c	2,8 ^a	2,7 ^a	2,9 ^a	3,1 ^a	2,7 ^a
Viscosidade (dm ³ kg ⁻¹)	926 ^a	911 ^a	813 ^b	-	767 ^c
Alvura (% ISO)	89,8 ^a	89,8 ^a	89,9 ^a	89,8 ^a	90,1 ^a
Reversão de alvura (% ISO)	2,7 ^a	2,6 ^a	2,4 ^a	2,5 ^a	2,2 ^a
HexA (mmol kg ⁻¹)	6,6 ^a	7,3 ^b	7,3 ^b	9,4 ^c	5,5 ^d

^a $D_{HT}(EP)D$: Estágio D_{HT} : 10% de consistência, 75 °C, 120 min, pH final 3,0 e 17,4 – 8,6 kg ClO_2 (como Cl_2) tas^{-1} ; estágio (EP): 10% de consistência, 82 °C, 60 min, pH final de 10,8 e 3,0 kg H_2O_2 tas^{-1} ; estágio D: 10% de consistência, 76 °C, 120 min, pH final 4,5 e 5,0 – 15,0 kg ClO_2 (como Cl_2) tas^{-1} ; ^bCloro ativo total = ClO_2 (kg tas^{-1})*2,63 + H_2O_2 (kg tas^{-1})*2,09; ClO_2 *2,63 = Cl_2 ; ^cUnidade de kappa removido dividido pela porcentagem de cloro ativo. Nota: as médias seguidas pela mesma letra em uma mesma linha não se diferem de acordo com o teste de Tukey, a um nível de significância de 5%.

Propriedades higroscópicas das polpas branqueadas

Os resultados do índice de retenção de água (IRA) das cinco amostras de polpa, antes de serem refinadas, contendo diferentes teores de xilanas, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Índice de retenção de água das polpas branqueadas com diferentes teores de xilanas

Conteúdo de xilanas (%)	15,6	14,5	10,8	8,1	5,9
IRA (%)	162 ^a	161 ^a	154 ^b	141 ^c	131 ^d

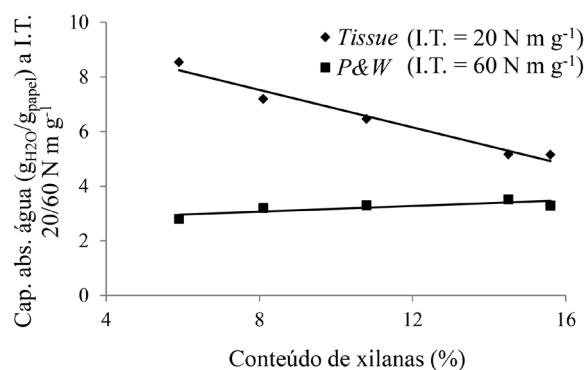
Nota: as médias seguidas pela mesma letra em uma mesma linha não se diferem de acordo com o teste de Tukey, a um nível de significância de 5%.

A remoção de xilanas da polpa pela extração alcalina a frio influenciou negativamente a retenção de água pelas fibras, principalmente para as polpas com valores muito baixos de xilanas. De acordo com Foelkel,⁶ o IRA é uma propriedade que envolve efeitos químicos (teor de hemicelulosos) e físicos (população de fibras, volume total de poros, distribuição dos capilares). Polpas com baixos teores de xilanas tendem a reter menores quantidades de água e, portanto, têm menores índices de retenção de água.²⁵

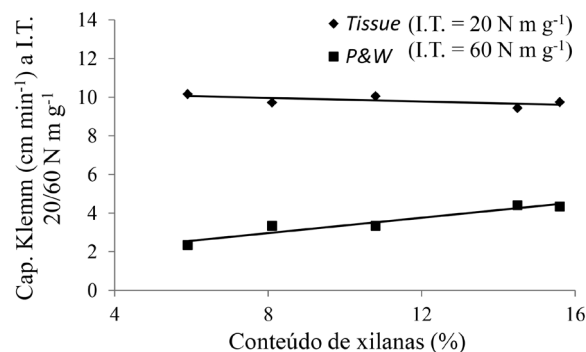
Papéis do tipo *P&W* requerem uma maior quantidade de energia para atingir uma resistência à drenagem de 30–35 °SR (graus Shopper-Riegler), grau de refino necessário para proporcionar um índice de tração desejável industrialmente em torno de 60 $N m g^{-1}$. Polpas destinadas à fabricação de papel *tissue* são apenas ligeiramente refinadas, até aproximadamente 20 °SR, grau de refino suficiente para permitir o alcance de um índice de tração aproximado de 20 $N m g^{-1}$, suficiente para esse produto. Um excesso de refino impede os papéis *tissue* de absorver e reter água através dos seus capilares.⁸ A Figura 1 apresenta a capacidade de absorção de água das cinco amostras de polpas em dois índices de tração, 20 e 60 $N m g^{-1}$, após o refino.

Polpas com baixos teores de xilanas e pouco refinadas têm maior capacidade de absorver água, que é uma propriedade fundamental dos papéis *tissue*. A presença de xilanas aumenta a capacidade de reter água, dificultando assim a movimentação das moléculas de água pelas fibras do papel. No entanto, para valores elevados de refino (índice de tração 60 $N m g^{-1}$), a retenção de água pouco foi alterada com a variação do conteúdo de xilanas, e pode-se concluir que a capacidade de absorção foi influenciada positivamente apenas por polpas pouco refinadas e com baixos teores de xilanas.

A capilaridade Klemm é um ensaio que mede a velocidade de absorção de líquidos pelo papel.²⁶ Uma vez que o refino aumenta as

**Figura 1.** Efeito do conteúdo de xilanas na capacidade de absorção de água em índices de tração 20 e 60 $N m g^{-1}$

ligações interfibrilares no papel por meio de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das cadeias de celulose,²⁷ esta velocidade tende a diminuir com o aumento da intensidade do refino, como apresentado pela Figura 2.

**Figura 2.** Efeito do conteúdo de xilanas na capilaridade Klemm em índices de tração 20 e 60 $N m g^{-1}$

O efeito da variação no teor de xilanas na capilaridade Klemm é pouco pronunciado para polpas pouco refinadas, no caso de polpas para produção de papéis *tissue*. Porém, os valores são altos, o que é interessante para este tipo de papel. No caso de polpas bem refinadas, como polpas *P&W*, a propriedade capilar do papel fica prejudicada devido ao aumento das ligações interfibras do mesmo. Como resultado, o movimento das moléculas de água dentro da rede de fibras é mais difícil, independente do teor de xilanas, para as condições estudadas neste trabalho.

Propriedades físico-mecânicas e óptica das polpas

No caso de papéis de *P&W* e *tissue*, a resistência à tração também indica a probabilidade de ruptura quando estes estão sujeitos à tração exercida durante o processo de fabricação e impressão.²⁸ A Figura 3 apresenta o índice de tração das polpas com diferentes teores de xilanas em função do consumo de energia.

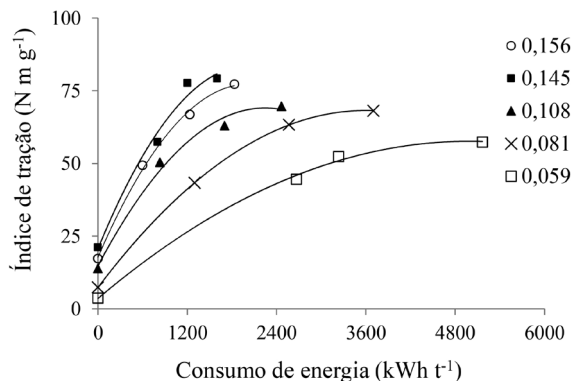


Figura 3. Efeito do conteúdo de xilanas no índice de tração de polpas submetidas a diferentes níveis de refino, expresso em consumo de energia

Podem-se observar que polpas com menores teores de xilanas apresentaram menores índices de tração e consumiram mais energia para atingir um determinado índice de tração, uma vez que as xilanas exercem influência positiva sobre o intumescimento, hidratação e flexibilidade da fibra, favorecendo o refino.²⁹ O índice de tração dos papéis é aumentado até certo ponto com o refino, pois este promove uma maior interação entre as fibras. Ainda, a menor viscosidade observada nas polpas branqueadas com menores teores de xilanas também contribui para o menor índice de tração.

A resistência ao rasgo é influenciada pela resistência individual das fibras, pela sua integridade estrutural, pelo número total de fibras que participam da ruptura da folha, pelo comprimento e espessura da parede das fibras e pela resistência das ligações interfibrilares da folha de papel.²⁶ A Figura 4 apresenta o efeito do conteúdo de xilanas no índice de rasgo a um índice de tração de 20 e de 60 N m g⁻¹.

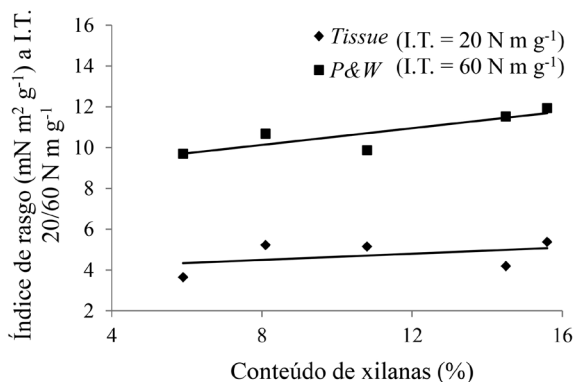


Figura 4. Efeito do conteúdo de xilanas no índice de rasgo a um índice de tração de 20 e 60 N m g⁻¹

As polpas produzidas com maiores teores de xilanas mostraram maior resistência ao rasgo que aquelas com menores teores, o que evidencia o benefício das xilanas nesta propriedade. Polpas com menores teores de xilanas apresentam menores índices de rasgo por apresentarem um menor comprimento médio das fibras de celulose, o que pode ser comprovado pela viscosidade das polpas branqueadas. Dentro da faixa estudada (índice de tração 20-60 N m g⁻¹), o refino

aumentou o índice de rasgo dos papéis produzidos. No caso de papéis *P&W* e *tissue*, é indesejado que eles se rasguem durante seu uso. Portanto, a resistência ao rasgo deve apresentar valores que garantam o bom desempenho do produto final. Os valores encontrados para o índice de rasgo estão de acordo com estudos recentes,³⁰ sendo que foram observados índices de 3 até 9 mN m² g⁻¹ para polpas sulfito e *kraft* de eucalipto, respectivamente, com teores de pentosanas de 6 a 17%.

O volume específico aparente, também conhecido como *bulk*, é influenciado pelas características estruturais das fibras. Fibras mais rígidas ao colapso contribuem com o incremento no volume específico dos papéis por apresentarem menor capacidade de conformação.³¹ A Figura 5 mostra o *bulk* calculado para os índices de tração 20 e 60 N m g⁻¹ em função do teor de xilanas nas polpas.

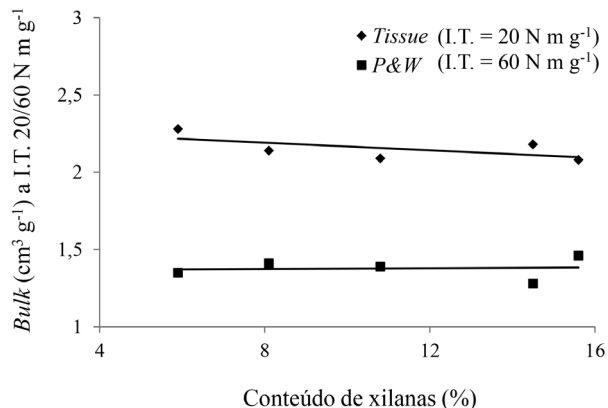


Figura 5. Efeito do conteúdo de xilanas no *bulk* a um índice de tração de 20 e 60 N m g⁻¹

Podem ser observado que as polpas menos refinadas apresentaram maiores valores de *bulk*, propriedade que é bastante desejada nas polpas destinadas a fabricação de papéis *tissue*. Isto ocorre porque o refino aumenta as ligações interfibrilares do papel, causando uma maior compactação do material celulósico.²⁹ No que diz respeito ao conteúdo de xilanas, estas apresentaram pouca influência sobre o *bulk* para os índices de tração avaliados (20 e 60 N m g⁻¹).

A quantidade de ligações interfibras, o número de superfícies ópticas de refração e de partículas com potencial de dispersão de luz são os fatores responsáveis pelas diferenças entre as propriedades ópticas dos papéis.³² Polpas com menores teores de xilanas têm maiores coeficientes de dispersão de luz, o que pode ser explicado pela influência das xilanas nas ligações interfibras. O aumento da intensidade do refino reduz a interface fibra-ar, fazendo com que o coeficiente de dispersão de luz seja diminuído, como pode ser visto pela Figura 6.

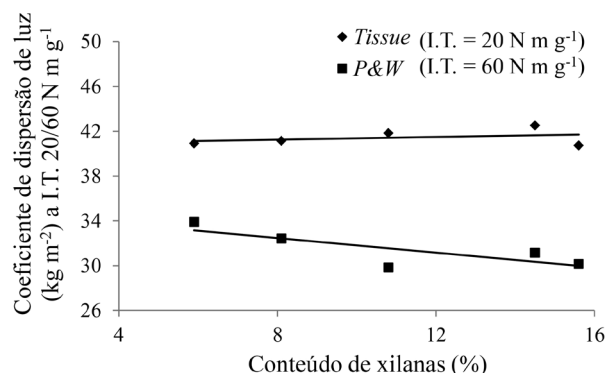


Figura 6. Efeito do conteúdo de xilanas no coeficiente de dispersão de luz a um índice de tração de 20 e 60 N m g⁻¹

A redução no teor de xilanas teve pouca influência sobre o coeficiente de dispersão de luz das amostras menos refinadas. Entretanto, para polpas mais refinadas (60 N m g^{-1}), a redução do teor de xilanas proporcionou um aumento dessa propriedade.

CONCLUSÃO

O estágio CCE com NaOH se mostrou eficiente na redução do teor de xilanas de uma polpa *kraft* não branqueada de eucalipto, permitindo a produção de polpas com teores de 14,5 – 5,9%. O conteúdo de HexA na polpa e o rendimento do estágio diminuíram, ao passo que a DQO dos filtrados aumentou. As viscosidades não foram afetadas pelo estágio CCE.

O teor de xilanas não teve impacto significativo na eficiência da pré- O_2 e na remoção de HexA da polpa. As viscosidades das amostras diminuíram, após a pré- O_2 , à medida que as dosagens de NaOH no CCE foram aumentadas, enquanto a alvura aumentou.

O aumento da dosagem de NaOH no estágio CCE reduziu a demanda de cloro ativo total, mas a branqueabilidade das polpas não foi afetada. As viscosidades após o branqueamento foram menores para polpas tratadas com maiores dosagens de NaOH no CCE.

O índice de retenção de água das polpas branqueadas foi negativamente afetado pelo decréscimo do teor de xilanas.

A diminuição do teor de xilanas afetou positivamente a capacidade de absorção de água e negativamente a capilaridade Klemm, sendo que o refino afetou negativamente ambas as propriedades.

Tanto as xilanas quanto o refino influenciaram positivamente no índice de tração e rasgo das polpas e negativamente o *bulk* e o coeficiente de dispersão de luz.

AGRADECIMENTOS

Aos órgãos de fomento e financiamento à pesquisa: CAPES, CNPq e FAPEMIG.

REFERÊNCIAS

1. <http://bracelpa.org.br/bra2/?q=node/461>, acessada em Junho 2014.
2. Pedrazzi, C.; Colodette, J. L.; Gomide, J. L.; Muguet, M. C. S.; *Appita J.* **2010**, *63*, 131.
3. Wagberg, L.; Annergren, G.; *Resumos do Fundamental Research Symposium*, Cambridge, Inglaterra, 1997.
4. Laine, J.; Hynynen, R.; *Resumos do 2nd Fundamental Research Symposium*, Cambridge, Inglaterra, 1997.
5. Barzyc, D.; Page, D. H.; Ragauskas, A.; *Resumos do 2nd Fundamental Research Symposium*, Cambridge, Inglaterra, 1997.
6. http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT03_fibras.pdf, acessada em Março 2014.
7. Reiner, F. J. M.; *O Papel* **1994**, *55*, 29.
8. Vuorinen, T.; Teleman, A.; Fagerstrom, P.; Buchert, J.; Tenkanen, M.; *Resumos do Intern Pulp Bleaching Conference*, Atlanta, Estados Unidos, 1996.
9. Pedrazzi, C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2009.
10. Liu, W.; Yuan, Z.; Mao, Z.; Hou, Q.; Li, K.; *BioResources* **2001**, *6*, 3469.
11. Al-Dajani, W. W.; Tschirner, U. W.; *Tappi J.* **2008**, *7*, 3.
12. Sum, R. C.; Tomkinson, J.; Wang, Y. X.; Xiao, B.; *Polymer* **2000**, *41*, 2647.
13. Gabriellii, I.; Gatenholm, P.; Glasser, W. G.; Jain, R. K.; Kenne, L.; *Carbohydr. Polym.* **2000**, *43*, 367.
14. Tenkanen, M.; Gellerstedt, G.; Vuorinen, T.; Teleman, A.; Pertulla, M.; Li, J.; Buchert, J.; *J. Pulp Pap. Sci.* **1999**, *25*, 306.
15. Walton, S. L.; Hutto, D.; Genco, J. M.; van Walsum, G. P.; Heiningen, A. R. P.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 12638.
16. Sjöström, E.; Alén, R.; *Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking*, 1st ed., Springer: New York, 1999.
17. Scott, R. W.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *38*, 907.
18. Cunningham, R. L.; Carr, M. E.; Bagby, M. O.; *Resumos do 8th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*, Gatlinburg, Estados Unidos, 1986.
19. Hashimoto, T.; Hashimoto, K.; *Yakugaku Zasshi* **1975**, *95*, 1239.
20. Buchert, J.; Teleman, A.; Harjunpaa, V.; Tenkanen, M.; Viikari, L.; Vuorinen, T.; *Tappi J.* **1995**, *178*, 25.
21. Teleman, A.; Harjunpaa, V.; Tenkanen, M.; Buchert, J.; Hausalo, T.; Drakenberg, T.; Vuorinen, T.; *Carbohydr. Res.* **1995**, *272*, 55.
22. Gustavsson, C. A-S.; Al-Dajani, W. W.; *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2000**, *15*, 160.
23. Fengel, D.; Weneger, G.; *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*, 1st ed., Walter de Gruyter: Berlin, 1989.
24. Dahlman, O.; Sjöberg, J.; *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2003**, *18*, 315.
25. Akinli-Koçak, S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Ankara, Turquia, 1997.
26. Castanho, C. G.; Oliveira, R. C.; *Resumos do 33^o Congresso Anual de Celulose e Papel*, São Paulo, Brasil, 2000.
27. Schonberg, C.; Oksanen, T.; Suurnakki, A.; Kettunen, H.; Buchert, J.; *Holzforchung* **2001**, *55*, 639.
28. D'Almeida, M. L. O.; *Celulose e Papel. Tecnologia de Fabricação do Papel*, 2nd ed., IPT: São Paulo, 1988.
29. Colodette, J. L.; Longue, Jr. D.; Pedrazzi, C.; Oliveira R. C.; Gomide, J. L.; Gomes, F. J. B.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 1847.
30. Rebuzzi, F.; Evtuguin, D. V.; *Macromol. Symp.* **2006**, *232*, 121.
31. Howard, R. C.; Bichard, W.; *J. Pulp Pap. Sci.* **1992**, *18*, 151.
32. Carpim, M. A.; Barrichello, L. E. G.; Claudio-Da-Silva Junior, E.; Dias, R. L. V.; *Resumos do 20^o Congresso Anual de Celulose e Papel*, São Paulo, Brasil, 1987.