

CAROLINA MARANGON JARDIM

**IMPACTOS DE MODIFICAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DAS FIBRAS DE
EUCALIPTO NA QUALIDADE DA POLPA BRANQUEADA**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2010**

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

T

J37i
2010

Jardim, Carolina Marangon, 1981-

Impactos de modificações físico-químicas das fibras de eucalipto na qualidade de polpa branqueada / Carolina Marangon Jardim. – Viçosa, MG, 2010.
xviii, 171f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Rubens Chaves de Oliveira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Indústria de celulose. 2. Papel - Indústria. 3. Papel.
4. Físico-química. 5. Braqueamento. 6. Eucalipto.
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.9861

CAROLINA MARANGON JARDIM

**IMPACTOS DE MODIFICAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DAS FIBRAS DE
EUCALIPTO NA QUALIDADE DA POLPA BRANQUEADA**

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

APROVADA: 21 de julho de 2010

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Coorientador)

Prof. José Lívio Gomide
(Coorientador)

Prof. Sérgio Antônio Fernandes

Profa. Andréia da Silva Magaton

Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Orientador)

Dedico este trabalho aos meus pais Ruy e Waléria

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, por meio do Departamento de Engenharia Florestal, em especial o Laboratório de Celulose e Papel, pela oportunidade de realização do curso de Pós Graduação em Ciência Florestal.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela concessão das bolsas de estudo, nas modalidades Doutorado Pleno e Doutorado Sanduíche no Exterior.

Ao Prof. Dr. Rubens Chaves de Oliveira, pela orientação, pelos ensinamentos ministrados, pelo incentivo e confiança em mim depositada ao longo da realização do trabalho de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Jorge Luiz Colodette, pela coorientação, pelos ensinamentos, pela participação ativa durante as discussões e pela disponibilidade na realização de experimentos conjuntos.

Ao Prof. Dr. Arthur Ragauskas, pela orientação, pelos ensinamentos e pela concessão da oportunidade de concretização de parte do trabalho de tese no Institute of Paper Science Technology – Atlanta, GA, USA.

Ao Prof. Dr. Jeffery Hsieh, pela disponibilidade e contribuição constantes durante a realização do Doutorado Sanduíche.

Ao Dr. Thomas Elder, pela valiosa contribuição na realização das análises de Microscopia de Força Atômica - AFM.

Aos Profs. Dr. José Lívio Gomide e Dr. Cláudio Mudado, pelos valiosos ensinamentos e incentivo durante o curso, que muito contribuíram para minha formação.

Aos Profs. Sérgio Antônio Fernandes e Andréia da Silva Magaton, pela participação na banca examinadora e pelas preciosas sugestões.

Às estagiárias, Larisse, Juliana, Deise, Janaina e Meire, pela imprescindível ajuda na realização das análises laboratoriais.

A todos os funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, pela ajuda inestimável durante toda a realização do trabalho de pesquisa.

A todos os alunos e pesquisadores do Laboratório de Celulose e Papel e do Institute of Paper and Science Technology, pelo intercâmbio de experiências, incentivo em momentos distintos e bons momentos de convivência.

À minha família, pela força, amor, amizade, incentivo e paciência em todos os momentos.

Por fim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho de pesquisa.

Muito Obrigada!

BIOGRAFIA

CAROLINA MARANGON JARDIM, filha de Ruy do Amaral Jardim e Waléria Marangon Jardim, nasceu em 02 de maio de 1981, em Bicas, Minas Gerais.

Em fevereiro de 2000, ingressou no Curso de Química na Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em janeiro de 2004. No período de agosto de 2001 a dezembro de 2004, foi estudante de iniciação científica, no Laboratório de Pesquisa em Produtos Naturais do Departamento de Química.

Em março de 2004, iniciou o Programa de Pós Graduação em Agroquímica, na modalidade de Mestrado, concentrando seus estudos na área de Química de Produtos Naturais, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de *Magister Scientiae* em fevereiro de 2006.

Em maio de 2006, ingressou no Curso de Pós Graduação em Ciência Florestal, na modalidade de Doutorado, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se aos exames finais necessários à obtenção do título de *Doctor Scientiae* em julho de 2010. No período de dezembro de 2008 a novembro de 2009, foi estudante visitante, segundo o Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior, no Institute of Paper and Science Technology, do Georgia Institute of Technology, em Atlanta, GA, USA.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
INTRODUÇÃO GERAL.....	01
CAPÍTULO 1.....	04
<i>AVALIAÇÃO DA OXIDAÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E SEUS IMPACTOS NA QUALIDADE DA POLPA BRANQUEADA DE EUCALIPTO.....</i>	04
ABSTRACT.....	04
1. INTRODUÇÃO.....	05
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	09
2.1 Materiais.....	09
2.2 Métodos.....	09
2.2.1 Tratamentos da polpa celulósica branqueada.....	09
2.2.1.1 Tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio.....	09
2.2.1.2 Tratamento com hidróxido de sódio.....	10
2.2.2 Avaliação da qualidade das polpas celulósicas.....	11

2.2.2.1	Avaliação das características tecnológicas e químicas.....	11
2.2.2.2	Avaliação das propriedades morfológicas.....	12
2.2.2.3	Avaliação das propriedades absorventes.....	12
2.2.2.3.1	Avaliação do índice de retenção de água.....	12
2.2.2.3.2	Avaliação do efeito de “ <i>hornification</i> ” das fibras.....	13
2.2.2.4	Avaliação do refino e propriedades dos papéis produzidos.....	13
2.2.3	Análises estatísticas.....	14
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	16
3.1	Avaliação da qualidade das polpas celulósicas.....	16
3.1.1	Avaliação das características tecnológicas.....	16
3.1.2	Análises químicas.....	18
3.1.3	Avaliação das propriedades morfológicas.....	20
3.1.4	Avaliação das propriedades absorventes.....	22
3.1.5	Avaliação do refino e propriedades dos papéis produzidos.....	24
3.1.5.1	Propriedades físico-mecânicas.....	28
3.1.5.2	Propriedades ópticas.....	xx
4.	CONCLUSÕES.....	38
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40
	CAPÍTULO 2.....	44
	<i>AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE XILANAS E SEUS IMPACTOS NA</i>	
	<i>QUALIDADE DA POLPA BRANQUEADA DE EUCALIPTO.....</i>	44
	ABSTRACT.....	44
1.	INTRODUÇÃO.....	45
2.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
2.1	Materiais.....	48
2.2	Métodos.....	48

2.2.1 Adsorção de xilanas à polpa celulósica.....	48
2.2.2 Avaliação da qualidade das polpas celulósicas.....	49
2.2.2.1 Avaliação das características químicas.....	49
2.2.2.2 Avaliação das propriedades morfológicas.....	49
2.2.2.3 Avaliação das propriedades absorventes.....	50
2.2.2.3.1 Avaliação do índice de retenção de água.....	50
2.2.2.3.2 Avaliação do efeito de “ <i>hornification</i> ” das fibras.....	51
2.2.2.4 Avaliação do refino e propriedades dos papéis produzidos.....	51
2.2.3 Análises estatísticas.....	52
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
3.1 Avaliação dos tratamentos de adsorção de xilanas à polpa celulósica.....	54
3.2 Avaliação da qualidade das polpas celulósicas.....	56
3.2.1 Análises químicas.....	57
3.2.2 Análises morfológicas.....	59
3.2.3 Avaliação das propriedades absorventes.....	61
3.2.4 Avaliação do refino e propriedades dos papéis produzidos.....	63
3.2.4.1 Propriedades físico-mecânicas.....	66
3.2.4.2 Propriedades ópticas.....	71
3.3 Avaliação do conteúdo de xilanas no desenvolvimento da etapa de refino..	73
4. CONCLUSÕES.....	75
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
CAPÍTULO 3.....	80
<i>AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CARBOXIMETILCELULOSE E</i>	
<i>SEUS IMPACTOS NA QUALIDADE DA POLPA BRANQUEADA DE</i>	
<i>EUCALIPTO.....</i>	80
ABSTRACT.....	80

1. INTRODUÇÃO.....	81
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	85
2.1 Materiais.....	85
2.2 Métodos.....	85
2.2.1 Adsorção de carboximetilcelulose à polpa celulósica.....	85
2.2.2 Avaliação da qualidade das polpas celulósicas.....	86
2.2.2.1 Avaliação das características químicas.....	86
2.2.2.2 Avaliação das propriedades morfológicas.....	86
2.2.2.3 Avaliação das propriedades absorventes.....	87
2.2.2.3.1 Avaliação do índice de retenção de água.....	87
2.2.2.3.2 Avaliação do efeito de “ <i>hornification</i> ” das fibras.....	88
2.2.2.4 Avaliação do e refino e propriedades dos papéis produzidos.....	88
2.2.3 Análises estatísticas.....	89
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	91
3.1 Avaliação do tratamento de adsorção de CMC à polpa celulósica.....	91
3.2 Avaliação da qualidade das polpas celulósicas.....	92
3.2.1 Análises químicas.....	93
3.2.2 Análises morfológicas.....	94
3.2.3 Avaliação das propriedades absorventes.....	95
3.2.4 Avaliação do refino e propriedades dos papéis produzidos.....	97
3.2.4.1 Propriedades físico-mecânicas.....	100
3.2.4.2 Propriedades ópticas.....	106
4. CONCLUSÕES.....	109
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111
CAPÍTULO 4.....	114

AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DA FIBRA DE

EUCALIPTO ATRAVÉS DE DESCARGA POR BARREIRA

<i>DIELÉTRICA</i>	114
ABSTRACT.....	114
1. INTRODUÇÃO.....	115
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	120
2.1 Materiais.....	120
2.2 Métodos.....	120
2.2.1 Refino da polpa celulósica e formação dos papéis.....	120
2.2.2 Tratamento de descarga por barreira dielétrica.....	121
2.2.3 Propriedades físicas dos papéis.....	122
2.2.4 Densidade de carga específica.....	123
2.2.5 Análise de absorção/retenção de umidade.....	124
2.2.6 Análise de microscopia de força atômica.....	125
2.2.7 Análises estatísticas.....	125
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	126
3.1 Propriedades físicas dos papéis.....	126
3.2 Densidade de carga específica.....	128
3.3 Capacidades de absorção e retenção de umidade.....	129
3.4 Microscopia de força atômica.....	131
4. CONCLUSÕES.....	133
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	134
CONCLUSÕES GERAIS	136
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138
APÊNDICES	140
Apêndice A.....	141

Apêndice B.....	152
Apêndice C.....	159
Apêndice D.....	165

LISTA DE ABREVIATURAS

•O₂⁻ – ânion radical superóxido

AFM – microscopia de força atômica

C2 – carbono 2 do monômero de glicose

C3 – carbono 3 do monômero de glicose

C6 – carbono 6 do monômero de glicose

CDL – coeficiente de dispersão de luz

CFS – “*Canadian Standard Freeness*”

CMC – carboximetilcelulose

CMC1 – polpa celulósica tratada com 0,5% de carboximetilcelulose

CMC2 – polpa celulósica tratada com 1,0% de carboximetilcelulose

CMC3 – polpa celulósica tratada com 2,0% de carboximetilcelulose

CMC4 – polpa celulósica tratada com 4,0% de carboximetilcelulose

DBD – descarga por barreira dielétrica

DP – grau de polimerização

DS – grau de substituição

E – tratamento da polpa celulósica com hidróxido de sódio

E1 – polpa celulósica tratada com hidróxido de sódio em pH 10,5

E2 – polpa celulósica tratada com hidróxido de sódio em pH 11,5

E3 – polpa celulósica tratada com hidróxido de sódio em pH 12,0

ECF – “*Elementary Chlorine Free*”

ESCA – “*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*”

H₀ – hipótese estatística testada

H₂O₂ – peróxido de hidrogênio

H_a – hipótese estatística alternativa

HO⁻ – ânion hidroxila

HO• – radical hidroxila

HOO⁻ – ânion hidroperóxido

HOO• – radical hidroperóxido

IA – índice de arrebatamento

IR – índice de rasgo

IRA (ou WRV) – índice de retenção de água (“*Water Retention Value*”)

IRA₀ – índice de retenção de água da polpa não submetida à etapa de secagem

IRA₁ – índice de retenção de água da polpa submetida à etapa de secagem à 105°C

IT – índice de tração

IT à seco – índice de tração à seco

IT à úmido – índice de tração à úmido

KOH – hidróxido de potássio

Me₂SO - dimetilsulfóxido

MeGlcA – ácido glicurônico

MOE – módulo de elasticidade específico

NPC – número de cor posterior

O₂ – oxigênio

°SR – grau Schopper Riegler

P – tratamento oxidativo da polpa celulósica com peróxido de hidrogênio

P&W – papel de escrever e imprimir

P0 – polpa celulósica branqueada de eucalipto referência

P1 – polpa celulósica tratada com 1% de peróxido de hidrogênio

P3 – polpa celulósica tratada com 3% de peróxido de hidrogênio

P5 – polpa celulósica tratada com 5% de peróxido de hidrogênio

PES-Na – polietileno sulfonato de sódio

Poly-DADMAC – cloreto de polidialildimetilamônio – polímero catiônico

REF – polpa branqueada de eucalipto referência

RLI – resistência das ligações interfibras

ROO⁻ – ânion hidroperóxido orgânico

RPA – resistência à passagem de ar

TAPPI – “*Technical Association of Pulp and Paper Industry*”

TCF – “*Totally Chlorine Free*”

UR – umidade relativa

VEA – volume específico aparente

XL1 – polpa celulósica tratada com 10% de xilanas

XL2 – polpa celulósica tratada com 20% de xilanas

XL3 – polpa celulósica tratada com 30% de xilanas

XL4 – polpa celulósica tratada com 40% de xilanas

RESUMO

JARDIM, Carolina Marangon, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2010.
Impactos de modificações físico-químicas das fibras de eucalipto na qualidade da polpa branqueada. Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Coorientadores: Jorge Luiz Colodette e José Lívio Gomide.

Mundialmente, a indústria de celulose e papel vem sofrendo transformações decorrentes de alterações no cenário de aceleração industrial aliadas à célere emergência de tecnologias e demanda por melhorias na qualidade do produto final. A modificação da fibra de eucalipto é uma alternativa bastante atrativa quando são requeridas melhorias de propriedades do papel produzido, podendo contribuir para a prosperidade da indústria setorial. Neste contexto, o presente trabalho objetiva discorrer no âmbito de modificações físico-químicas e estruturais da fibra de eucalipto com o específico propósito de produzir papéis. Para tal, foram abordadas modificações por tratamento oxidativo (com peróxido de hidrogênio), adsorções poliméricas (xilana e carboximetilcelulose), e tecnologia de plasma atmosférico, através de descarga por barreira dielétrica (DBD). De uma forma geral, os tratamentos aplicados à polpa celulósica (oxidativo e adsorções poliméricas) resultaram na alteração do perfil de grupos funcionais do material fibroso, sendo reportado aumento na faixa de 10-30% no conteúdo de grupos carboxílicos, em função da dose e do tipo de tratamento aplicado.

As polpas apresentaram, ainda, desenvolvimento de propriedades de absorção, marcado pelo aumento do índice de retenção de água e pela redução do fenômeno de “*hornification*” das fibras. Além disso, incremento na refinabilidade foi verificado para as polpas tratadas, havendo significativa redução da demanda energética durante a etapa de refino. Melhorias de propriedades físico-mecânicas e ópticas dos papéis produzidos foram evidenciadas, sendo estas, notadamente, função do desenvolvimento de ligações interfibras, em decorrência dos tratamentos. Já o tratamento de plasma atmosférico, através de DBD, aplicado aos papéis formados à partir da polpa branqueada de eucalipto mostrou-se efetivo no incremento de propriedades de tração à úmido. Além disso, sob condições específicas de instrumentação, a resistência dos papéis à seco também pode ser acrescida. A densidade de carga específica do material fibroso manteve-se inalterada em função do tratamento de DBD aplicado, sendo o aumento de resistência dos papéis atribuído ao desenvolvimento de ligações covalentes cruzadas. Propriedades de absorção/retenção de umidade foram acrescidas, controlando-se a dose do tratamento de DBD e imagens obtidas por análise de microscopia de força atômica demonstraram modificação superficial da fibra, especialmente observação de regularização da superfície. Conclusivamente, os tratamentos estudados, quando aplicados à indústria papelreira, atentando às suas inerentes peculiaridades, podem gerar um produto de qualidade diferenciada e, especialmente, superior ao atualmente produzido.

ABSTRACT

JARDIM, Carolina Marangon, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2010.
Impacts of physical and chemical modifications to eucalyptus fibers in a bleached pulp quality. Adviser: Rubens Chaves de Oliveira. Co-advisers: Jorge Luiz Colodette and José Lívio Gomide.

Globally, pulp and paper industry has undergoing transformations due to changes in the industrial acceleration scenario linked to the rapid emergence of technology and demand for improvements in the final product quality. When improvements in paper properties are required modification of eucalyptus fiber is a very attractive alternative, which may contribute to the prosperity of the industry sector. In this context, the present study aims to discuss changes in physical-chemical and structural properties of eucalyptus fiber with the specific purpose of producing papers with improved quality. To this end, changes were addressed by oxidative treatment (hydrogen peroxide), polymers adsorption (xylan and carboxymethylcellulose), and atmospheric plasma technology, using dielectric barrier discharge (DBD). In general, the treatments applied to pulp (oxidative and polymers adsorption) resulted in changes of the functional groups profile of fibrous material, being reported an increase in the range of 10-30% in the content of carboxylic groups, depending on dosage and type of treatment applied. In addition, the pulps presented development of absorption properties, marked by increased rates of water retention value and reduced phenomenon of fiber hornification.

Moreover, increase in refinability was observed, with significant reduction in energy demand during this stage. Improvements on physical-mechanical and optical properties were found and are, remarkably, dependent on the development of inter-fibers linkages due to the treatments. Atmospheric plasma treatment, by DBD, when applied to the paper formed from bleached eucalyptus pulp was effective in increasing the wet tensile properties. Moreover, under specific instrumentation conditions, paper dried resistance might also be increased. The specific charge density of the fibrous material remained unchanged when DBD treatment was applied, being the rising in strength assigned to the development of fiber cross-linking. Moisture absorption/retention properties have been added by controlling the dosage of DBD treatment where image analysis obtained by atomic force microscopy demonstrated fiber surface modification, especially observation of surface regularization. Conclusively, the treatments, when applied to the paper industry, paying attention to their inherent peculiarities, can produce products with differentiated quality aspects that are higher than the currently produced.

INTRODUÇÃO GERAL

Mundialmente, a indústria de celulose e papel vem sofrendo transformações decorrentes de alterações no cenário de aceleração industrial aliadas à célere emergência de tecnologias. Os desafios do setor tangem desde a qualidade de matérias primas e considerações ambientais como alterações em tecnologias do processo industrial. O desenvolvimento e o aperfeiçoamento de tecnologias e produtos podem representar uma alternativa para garantir a prosperidade da indústria de celulose e papel.

O papel é produzido a partir de fibras celulósicas. Fabricar papel é criar uma superfície onde suas propriedades dependem das propriedades das fibras utilizadas, sendo estas estabelecidas pela origem do material fibroso e variações adquiridas durante os processos de obtenção, tais como polpação e branqueamento.

Atualmente as fibras branqueadas de eucalipto são comercializadas como uma "*commodity*", ou seja, independente de sua origem, similar qualidade é exigida. Sendo assim, o preço das mesmas depende de oscilações do mercado. Agregar valor, através de modificações, físico-químicas e estruturais, das fibras consiste em uma alternativa à minimização dessas oscilações.

A modificação da fibra celulósica para a produção de derivados, destinados à indústria química, vem sendo amplamente desenvolvida, como exemplo as obtenções de

acetato de celulose e carboximetilcelulose. Entretanto, com o propósito específico de fabricar papéis, de alto valor agregado, as modificações ainda têm muito a serem exploradas.

Um importante parâmetro de modificação da fibra consiste no incremento de seus sítios de reatividade superficial. A presença de grupos carboxílicos é a principal razão da carga aniônica na superfície da fibra, influenciando no seu inchamento e interações iônicas da polpa celulósica (Sixta, 2006). Processos de oxidação da celulose são capazes de enriquecer o seu conteúdo de grupos carboxílicos, através da conversão de grupos alcoóis primários à carboxilatos, podendo estes ser convertidos a grupos aldeídos pela clivagem da ligação C2-C3 da cadeia de celulose (Dang *et al.*, 2007b). Os grupos carboxílicos da fibra desempenham papel fundamental no processo de fabricação do papel, tais como interações entre frações solúveis e particuladas (Isogai *et al.*, 1997), auxílio na retenção de agentes de colagem, bem como incremento em propriedades de resistência (Barzyk *et al.*, 1997; Monteiro e Oliveira, 2000).

Diversificados tratamentos químicos e/ou estruturais podem ser aplicados às fibras, visando melhorias em suas propriedades. Tipicamente, esses métodos envolvem a aplicação de aditivos químicos (Barzyk *et al.*, 1997; Wägberg *et al.*, 2002; Dang *et al.*, 2007a,b), adsorções poliméricas (Laine *et al.*, 2000 e 2002; Henriksson e Gatenholm, 2001; Linder *et al.*, 2003; Köhnke e Gatenholm, 2007; Blomstedt *et al.*, 2007), processos enzimáticos (Viikari *et al.*, 1998), ou, ainda, tratamentos físicos e mecânicos (Page, 1985; Seth, 1999; Silva, 2002). Embora diversos tratamentos veem sendo reportados na literatura, minuciosas investigações continuam sendo requeridas para um pleno entendimento do mecanismo de modificação da fibra e seus efeitos na consolidação de propriedades do papel.

Complementarmente, a demanda por tecnologias inovadoras de modificação de fibras continua evidente, especialmente tecnologias mais competitivas de encontro à

“Química Verde”. Nessa concepção surge a tecnologia de modificação através de plasma a frio. O tratamento de plasma é capaz de oxidar e aumentar a energia da superfície, e, ainda, formar radicais livres que podem interagir com aditivos, gerando uma nova superfície (Kogelschatz, 2003; Vander Wielen *et al.*, 2005). Sua aplicação, na modificação e melhoria de propriedades de superfícies, tem se tornado, ao longo da última década, alvo de muitos estudos (Sarmadi e Denes, 1996; Vander Wielen *et al.*, 2005). A técnica apresenta-se promissora por tratar-se de uma metodologia livre de aditivos químicos e potencialidade de aplicação sob condições atmosféricas (Seeböck *et al.*, 2000).

Nesse contexto o presente trabalho visa discorrer no âmbito de modificações físico-químicas e estruturais da fibra de eucalipto branqueada com o específico propósito de produzir papéis. O raciocínio tange a geração de um produto de qualidade diferenciada ao convencional. Serão abordadas modificações da fibra por tratamento oxidativo (peróxido de hidrogênio), adsorções poliméricas (xilana e carboximetilcelulose) e superficial por tecnologia de plasma atmosférico.

CAPÍTULO 1

AVALIAÇÃO DA OXIDAÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E SEUS IMPACTOS NA QUALIDADE DA POLPA BRANQUEADA DE EUCALIPTO

ABSTRACT

Globally, pulp and paper industry has undergoing transformations due to changes in the industrial acceleration scenario linked to the rapid emergence of technology and demand for improvements in the final product quality. When improvements in paper properties are required modification of eucalyptus fiber is a very attractive alternative, which may contribute to the prosperity of the industry sector. In this context, the present study aims to discuss changes in physical-chemical properties of eucalyptus fiber by alkaline peroxide treatment with the specific purpose of producing papers with improved quality. The oxidative treatment applied to pulp resulted in changes of the functional groups profile of fibrous material, being reported an increase in the range of 10-25% in the content of carboxylic groups, depending on dosage applied. In addition, the pulps presented development of absorption properties, marked by increased rates of water retention value and reduced phenomenon of fiber hornification. Moreover, increase in refinability was observed, with significant reduction in energy demand (33%) during this stage. Improvements on physical-mechanical and optical properties were found and are, remarkably, dependent on the development of inter-fibers linkages due to the treatments. Conclusively, the alkaline peroxide treatment, when applied to the paper industry, paying attention to their inherent peculiarities, can produce products with differentiated quality aspects that are higher than the currently produced.

1. INTRODUÇÃO

Tecnologias de branqueamento de polpas celulósicas ECF “*Elementary Chlorine Free*” e TCF “*Totally Chlorine Free*” comumente incluem etapas com agentes oxidantes e dentre eles o peróxido de hidrogênio apresenta-se como um dos mais versáteis. Sua aplicação é registrada desde 1940 com a introdução do branqueamento de polpas mecânicas, sendo usado na conversão de grupos cromóforos em estágios finais, ou seja, atuando no alvejamento final da polpa (Dence e Reeve, 1996; Mattos *et al.*, 2003; Sixta, 2006).

Na reação de oxidação da fibra de celulose, geralmente, grupos hidroxílicos são convertidos a grupos aldeídos ou carboxílicos no C-6 e a grupo ceto no C-2 e/ou C-3 dos monômeros de glicose da cadeia celulósica (Figura 1). A maioria das reações acontece com baixa seletividade, sendo esta atingida somente com intensiva proteção de grupos funcionais (Röhring *et al.*, 2002).

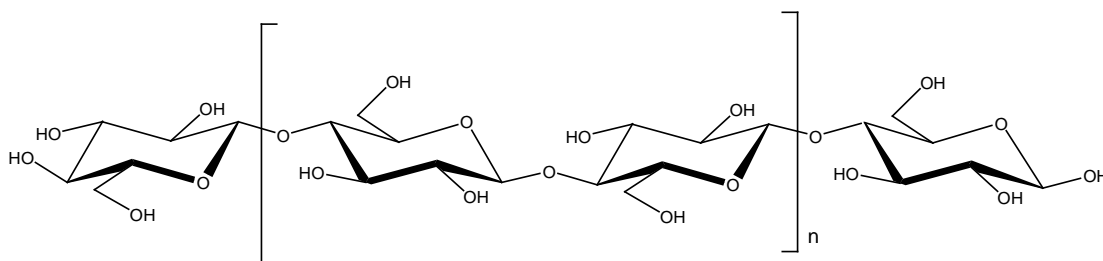


Figura 1 – Estrutura da celulose (β -1,4-*D*-glicopiranoose).

Em meio alcalino, o peróxido (H_2O_2) reage com íons hidroxila (HO^-) formando o ânion hidroperóxido (HOO^-), principal espécie ativa da peroxidação. O ânion apresenta-se como um nucleófilo relativamente forte que atua, preferencialmente, na remoção de estruturas cromóforas da lignina residual (Dence e Reeve, 1996). Entretanto, os carboidratos também estão sujeitos ao ataque nucleofílico do ânion

hidroperóxido, que reage através de reação de adição à carbonila, conduzindo à formação de grupos carboxílicos, como exemplificado na Figura 2 (Gratzl, 1990).

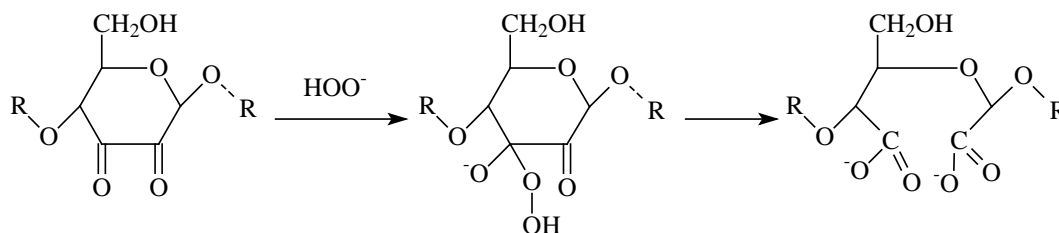


Figura 2 – Adição nucleofílica do ânion hidroperóxido, em meio alcalino, à carbonila da estrutura dos carboidratos (Gratzl, 1990).

Além disso, outras espécies intermediárias estão presentes na peroxidação em meio alcalino, tais como: o íon hidroxila (HO^-), o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), ânions hidroperóxidos orgânicos (ROO^-), o radical hidroperóxido ($\text{HOO}\cdot$), o ânion radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), o oxigênio (O_2), dentre outras. Sendo assim, a peroxidação dos carboidratos pode envolver o ataque eletrofílico dos radicais supracitados, como exemplificado na Figura 3 (Gratzl, 1990).

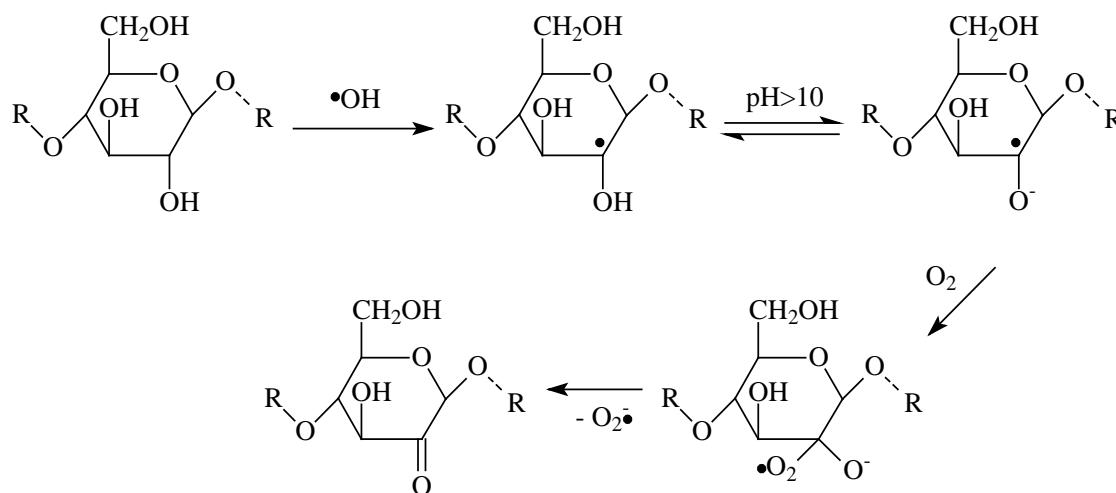


Figura 3 – Formação de carbonilas pelo ataque eletrofílico do radical hidroxila aos carboidratos (Gratzl, 1990).

De uma forma geral, na polpa celulósica branqueada, o peróxido de hidrogênio oxida os polissacarídeos, aumentando o conteúdo de grupos carboxílicos e carbonílicos

(Dang *et al.*, 2007a). Para o processo produtivo do papel, essa oxidação pode fornecer propriedades diferenciadas ao produto.

Os grupos oxidados, carboxílicos e carbonílicos, gerados na fibra, representam pontos cruciais ao longo da cadeia, indicando sítios de instabilidade, onde a clivagem, preferencialmente, incide. Na fibra, é bem conhecido que esses grupos implicam em determinados efeitos negativos, tais como a perda de resistência devido a reações de despolimerização terminal e β -eliminação, bem como diminuição de alvura, nos produtos celulósicos, induzida por reações de amarelecimento em decorrência de calor e luz. Na maioria das vezes, a oxidação da fibra, é marcada pelo decréscimo do grau de polimerização (DP) (Röhrling *et al.*, 2002; Potthast *et al.*, 2005 e 2007).

Por outro lado, a presença de grupos carboxílicos é a principal razão da carga aniônica na superfície da fibra, influenciando no inchamento e interações iônicas da polpa celulósica (Sixta, 2006). No processo de fabricação do papel, a presença desses grupos nas fibras desempenha papel fundamental, melhorando interações entre frações solúveis e particuladas, auxiliando na retenção de agentes de colagem, contribuindo para a distribuição e homogeneização das partículas na polpa (Isogai *et al.*, 1997; Monteiro e Oliveira, 2000; Duarte *et al.*, 2006). Podem, ainda, minimizar o efeito negativo do fenômeno de “*hornification*” das fibras, sendo este definido como um conjunto de alterações físico-químicas que ocorrem nas fibras durante o processo de remoção de água (Dang *et al.*, 2007b; Rebutuzzi e Evtuguin, 2007).

A peroxidação tem apontado aumento, 10-25%, na carga superficial da fibra celulósica, resultando em melhorias nas propriedades de tração e resistência do papel formado (Zhang *et al.*, 2005). O acréscimo de carga é proporcional à dose de peróxido aplicada (Dang *et al.*, 2007a). Ainda, o incremento de carga, mediado por peróxido, induz uma redução no fenômeno de “*hornification*” (Dang *et al.*, 2007b).

O mecanismo de melhoria de resistência do papel, em função do aumento de carga superficial, ainda não é elucidado, mas tem sido atribuído ao inchamento da superfície da fibra que proporciona uma melhor flexibilidade e contato molecular, além do incremento de interações interfibras na formação do papel (Zhang *et al.*, 2005).

Desta forma, o presente trabalho visa estudar a modificação da polpa celulósica branqueada de eucalipto com peróxido de hidrogênio, bem como adicionar informações dos seus efeitos na consolidação de propriedades do papel formado. Complementarmente, um estudo paralelo do efeito do hidróxido de sódio na polpa celulósica branqueada também será explorado, a fim de verificar como o pH influencia na consolidação de propriedades da polpa celulósica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foi utilizado como material de partida para os estudos uma polpa celulósica branqueada de eucalipto comercial (1,72 de número Kappa; 90,3% de alvura ISO; 11,37 mPa.s de viscosidade intrínseca; e 18 de grau Schopper Riegler).

Os reagentes utilizados, peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio, foram obtidos comercialmente, apresentando grau analítico de pureza.

2.2 Métodos

2.2.1 Tratamentos da polpa celulósica branqueada

2.2.1.1 Tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio

O tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio (P) foi realizado em sacos de polietileno com amostras equivalentes à 280 g de polpa seca. O licor de tratamento, contendo peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio (para o ajuste do valor de pH de reação) e água, nas precisas doses, foi adicionado à polpa alcançando uma consistência final de reação de 10%. Após completa homogeneização manual, a polpa foi pré-aquecida, em forno de microondas, até temperatura de 70 °C, e transferida para um banho de vapor termostatizado à 70 °C. Findado o tempo de reação, 120 min, o filtrado foi extraído da polpa, sendo uma alíquota reservada para as análises do valor de pH e residual de oxidante. Por fim, a polpa foi lavada, com 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa seca. As polpas tratadas foram armazenadas em sacos de polietileno sob refrigeração, à temperatura de 4 °C. Todos os tratamentos foram realizados em duplicata.

Os parâmetros de reação: pH (10), temperatura (70 °C), tempo (120 min) e consistência (10%), foram estabelecidos após aperfeiçoamento da reação, de acordo

com análises laboratoriais preliminares e, também, referências bibliográficas (Sixta, 2006; Dang *et al.*, 2007a).

Para sistemática compreensão da ação do peróxido de hidrogênio na polpa, diferentes doses do oxidante foram avaliadas, sendo estas equivalentes à 1, 3 e 5%, resultando nas polpas P1, P3 e P5, respectivamente. Todos os dados foram comparados com a polpa referência (P0), ou seja, aquela que não foi submetida ao tratamento oxidativo. Complementarmente, foi realizado um estudo paralelo objetivando o conhecimento isolado dos efeitos do hidróxido de sódio na polpa celulósica, como descrito a seguir.

2.2.1.2 Tratamento com hidróxido de sódio

O tratamento com hidróxido de sódio, ou estágio de extração alcalina simples (E), foi realizado em sacos de polietileno com amostras equivalentes à 280 g de polpa seca. O licor de tratamento, contendo água e hidróxido de sódio, foi adicionado à polpa de acordo com o pH de reação desejado, e atingindo uma consistência final de reação de 10%. Após completa homogeneização manual, a polpa foi pré-aquecida, em forno de microondas, até temperatura de 70 °C, e transferida para um banho de vapor termostaticado à 70 °C. Findado o tempo de reação, 120 min, o filtrado foi extraído da polpa, sendo uma alíquota reservada para a análise do valor de pH. Por fim, a polpa foi lavada, com 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa seca. As polpas tratadas foram armazenadas em sacos de polietileno sob refrigeração, à temperatura de 4 °C. Todos os tratamentos foram realizados em duplicata.

Os parâmetros de reação: temperatura (70 °C), tempo (120 min) e consistência (10%), foram estabelecidos de acordo com o tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio.

Objetivando um melhor conhecimento da ação do hidróxido de sódio na polpa celulósica, diferentes doses alcalinas foram utilizadas, sendo expressas como valores do pH de reação. Para tal foram utilizados os valores de pH equivalentes à 10,5; 11,5 e 12, resultando nas amostras E1, E2 e E3, respectivamente. Todos os dados foram comparados com a polpa referência (P0), ou seja, aquela que não foi submetida ao tratamento álcali.

2.2.2 Avaliação da qualidade das polpas celulósicas

2.2.2.1 Avaliação das características tecnológicas e químicas

As caracterizações tecnológicas e químicas das polpas referência (P0) e obtidas pelos tratamentos de peroxidação (P1, P3 e P5) e alcalino (E1, E2 e E3) foram conduzidas de forma a melhor entender os mecanismos de ação dos reagentes, peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio, na polpa celulósica branqueada de eucalipto.

Todas as análises foram efetuadas de acordo com os procedimentos analíticos da TAPPI “*Technical Association of Pulp and Paper Industry*”, bem como através de revisões bibliográficas, como descritas nas Tabelas 1 e 2. Todas as análises foram efetuadas em duplicata.

Tabela 1 – Procedimentos para avaliação das características tecnológicas das polpas celulósicas

Análise	Metodologia
Número Kappa	TAPPI T236 om-06
Viscosidade	TAPPI T230 om-08
Alvura	TAPPI T452 om-08
Número de cor posterior	TAPPI TIS 017-10
Reversão de alvura	TAPPI UM200*

*4h, 105±3 °C, 0% UR.

Tabela 2 – Procedimentos para análises químicas das polpas celulósicas

Análise	Metodologia
Hidrólise ácida	TAPPI T249 cm-09
Carboidratos	Wallis <i>et al.</i> , 1996
Ácidos urônicos	Scott, 1979
Ácidos hexenurônicos	Vuorinen <i>et al.</i> , 1996
Grupos carboxílicos	TAPPI T237 om-08
Grupos carbonílicos	TAPPI T430 om-09

2.2.2.2 Avaliação das propriedades morfológicas

Para a determinação de *coarseness*, do número de fibras por grama, teor de finos, comprimento e largura média das fibras das polpas celulósicas referência e tratadas foram preparadas amostras de suspensão em água do material fibroso na consistência de 0,001%, e adicionado dispersante (2% base polpa). As análises foram determinadas em equipamento Galai CIS-100.

Na realização da análise, uma alíquota da amostra, 700 mL, foi inserida no referido equipamento. Um sistema computadorizado permitiu a circulação do material, em velocidade constante, através de uma cubeta de quartzo, onde ocorre a incidência de um feixe de laser gerador das imagens. As imagens são coletadas, armazenadas e analisadas com ajuda do software *Wshape*, apropriado para análises de material fibroso, o qual acompanha o equipamento. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

2.2.2.3 Avaliação das propriedades absorventes

2.2.2.3.1 Avaliação do índice de retenção de água

Objetivando a avaliação da hidrofiliabilidade das polpas celulósicas referência e tratadas foi realizada análise do índice de retenção de água (IRA), de acordo com norma ISO 23714:2007 modificada.

Na realização de cada análise foi avaliado o equivalente a 5 g de polpa seca, previamente hidratada por 24 horas. As amostras foram desagregadas a 40.000 revoluções, em um volume de 2 L de água (consistência aproximada de 0,25 %), e filtradas até consistência de 0,1 %. Após homogeneização alíquotas equivalentes à 1 g de polpa seca foram alocadas em recipientes de polietileno, uniformizadas cuidadosamente e centrifugadas por 30 minutos, e finalmente secas em estufa, a 105 ± 3 °C, por 24 horas. As análises foram efetuadas em triplicata. O índice de retenção de água (IRA) foi determinado segundo a equação:

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

2.2.2.3.2 Avaliação do fenômeno de “*hornification*” das fibras

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

$$\text{Hornification (\%)} = \frac{\text{IRA}_0 - \text{IRA}_1}{\text{IRA}_0} \times 100$$

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

2.2.2.4 Avaliação do refino e propriedades dos papéis produzidos

As polpas celulósicas, depois de hidratadas por quatro horas, foram refinadas em moinho laboratorial PFI utilizando intervalos de revoluções do moinho de forma a permitir o desenvolvimento de propriedades físico-mecânicas com a ação da refinação.

Para todas as polpas foram obtidos quatro pontos de refino correspondentes aos seguintes números de revoluções de refino: 0, 1000, 2000 e 3000.

Para realização dos testes, físico-mecânicos e ópticos, das polpas sem refino e as respectivas polpas refinadas foram formadas folhas laboratoriais, sendo estas armazenadas em ambiente com umidade relativa do ar de $50 \pm 2\%$ e temperatura de 23 ± 1 °C.

As análises experimentais foram realizadas conforme procedimentos da TAPPI, apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Procedimentos para avaliação das propriedades físico-químicas e ópticas dos papéis produzidos à partir das polpas celulósicas

Análise	Metodologia
Refino em moinho tipo PFI	T248 sp-08
Grau de refinabilidade, Schopper Riegler	Adaptação de T227 om-09
Formação de folhas para testes físicos	T205 sp-06
Gramatura de papéis	T410 om-08
Espessura de folhas de papéis	T551 om-06
Volume específico aparente	T220 sp-06
Resistência a passagem de ar	T536 om-07
Resistência ao arrebentamento	T403 om-02
Resistência ao rasgo (Elmendorf)	T414 om-04
Índice de tração	T494 om-06
Módulo específico de elasticidade (MOE)	T494 om-06
Resistência de ligações interfibras	Adaptação de T541 om-05
Opacidade	T1214 sp-07
Coeficiente de dispersão de luz	T1214 sp-07

2.2.3 Análises estatísticas

As análises estatísticas iniciais dos experimentos (tratamentos de modificação e avaliação das características tecnológicas, químicas, morfológicas e absorventes das polpas celulósicas) foram realizadas com o auxílio dos *softwares* Statistica 6.0 e

Microsoft Office Excel 2007. Foram realizadas análises de variância (ANOVA), utilizando um nível de significância de 5% pelo teste de Tukey. As hipóteses testadas foram: H_0 : todas as médias são iguais, ou seja, não existe diferença significativa entre os tratamentos, e H_a : existe pelo menos uma média estatisticamente distinta das demais. Na disposição dos resultados, os valores médios estatisticamente iguais foram seguidos pela mesma letra, e os valores médios estatisticamente diferentes, seguidos de letras diferentes.

Para a análise estatística dos dados obtidos na realização dos testes físico-mecânicos e ópticos dos papéis produzidos, em diferentes níveis de refino, foram utilizados os *softwares* Curve Expert 1.4 e Microsoft Office Excel 2007. Os dados obtidos para cada teste, em função do consumo de energia da etapa de refino, foram analisados estatisticamente por meio de análise de regressão. As equações ajustadas foram comparadas pelo teste F, utilizando o teste de identidade de modelos e adotando-se um nível de significância de até 5% de probabilidade, conforme metodologia apresentada por Regazzi (1993) para modelos lineares e Regazzi e Silva (2004) para modelos não-lineares. As equações geradas (consumo de energia da etapa de refino *versus* propriedade físico-mecânica ou óptica) para cada propriedade foram comparadas, a fim de verificar igualdade entre as mesmas. Em caso afirmativo, as equações que apresentaram igualdade foram reduzidas a uma única equação. As demais equações, diferentes estatisticamente, não foram reduzidas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As modificações da polpa celulósica branqueada de eucalipto, advindas dos tratamentos de peroxidação e alcalino, foram avaliadas em relação às suas características tecnológicas, químicas, morfológicas e absorventes, bem como as propriedades físico-mecânicas e ópticas dos papéis produzidos. Desse modo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as polpas referência (P0), tratadas com peróxido de hidrogênio nas doses equivalentes a 1, 3 e 5% (polpas P1, P3 e P5, respectivamente) e tratadas com hidróxido de sódio nos valores de pH 10,5; 11,5 e 12,0 (polpas E1, E2 e E3, respectivamente).

Alguns parâmetros e resultados experimentais dos tratamentos de peroxidação e alcalino da polpa celulósica podem ser visualizados no Apêndice A (Tabela 1A). A seguir serão apresentados e discutidos os principais parâmetros avaliados no desenvolvimento desse estudo.

3.1 Avaliação da qualidade das polpas celulósicas

3.1.1 Avaliação das características tecnológicas

Na Tabela 4 são apresentados os dados de alvura, número de cor posterior (NPC) e viscosidade para as polpas referência e obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino. Os valores de cada análise foram avaliados estatisticamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

Tabela 4 – Parâmetros tecnológicos das polpas celulósicas referência (P0) e obtidas pelos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3)

Parâmetros	P0	P1	P3	P5	E1	E2	E3
Alvura, % ISO	90,25 b*	91,75 c	92,5 d	92,65 d	90,05 b	90,05 b	89,05 a
NPC **	0,24 a	0,18 b	0,13 c	0,13 c	0,13 c	0,14 c	0,12 c
Viscosidade, mPa.s	11,37 f	9,14 c	8,52 b	7,11 a	10,35 e	10,14 e	9,68 d

*Médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha, não diferem significativamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade. ** NPC – número de cor posterior.

A alvura é uma propriedade óptica geralmente usada para avaliar a qualidade da polpa celulósica após o branqueamento, a qual mede o fator de reflectância difusa no azul, no comprimento de 457 nm, isto é, a quantidade de luz refletida pela superfície da polpa. Como verificado, o valor de alvura sofreu efeito positivo da peroxidação, sendo o aumento proporcional à dose do oxidante aplicada. Já para o tratamento alcalino da polpa celulósica não foi verificada diferença significativa, pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade, para as doses alcalinas referentes aos valores de pHs de 10,5 e 11,5 (E1, E2). Entretanto, na mais elevada dose alcalina (E3) foi observada redução no valor de alvura, o que sugere uma penalidade da variável quando utilizada elevada carga alcalina.

O número de cor posterior (NPC) foi avaliado de forma a analisar a estabilidade de alvura das polpas celulósicas. Como observado, todas as polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino apresentaram redução do valor de NPC e, portanto, melhorias na estabilidade de alvura. Tal observação sugere alteração no conteúdo de grupos cromóforos das polpas tratadas e será mais discutido adiante.

A viscosidade é um parâmetro bastante discutido como referência da qualidade de polpas celulósicas. Tradicionalmente, seu valor é interpretado na avaliação do grau de degradação da fibra ocorrido durante os tratamentos de modificação da polpa celulósica, estando relacionada com o tamanho e a configuração das moléculas, podendo influenciar em propriedades físico-mecânicas do papel produzido (Carneiro *et al.*, 1995). No estudo foi verificada diminuição do valor de viscosidade em função dos tratamentos aplicados, sendo o decréscimo proporcional à dose dos reagentes, peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio, utilizada. O decréscimo de viscosidade está associado, dentre outros fatores, à hidrólise dos carboidratos que acontece em meio alcalino. Os dados obtidos nesse estudo estão de acordo com a literatura (Dang *et al.*, 2007a).

3.1.2 Análises químicas

Na Tabela 5 são apresentados os resultados das análises químicas obtidos para as polpas referência e obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino. Os valores de cada análise foram avaliados estatisticamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

Tabela 5 – Análises químicas das polpas celulósicas referência (P0) e obtidas pelos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3)

Parâmetros	P0	P1	P3	P5	E1	E2
Glicanas, %	82,93 a*	83,05 a	83,75 a	82,75 a	83,35 a	82,8 a
Xilanas, %	15,59 a	15,45 a	15,17 a	15,13 a	14,87 a	15,13 a
Ácidos Urônicos, %	0,67 a	0,59 a	0,51 a	0,70 a	0,62 a	0,70 a
Ácidos hexenurônicos, %	0,15 a	0,15 a	0,15 a	0,14 a	0,14 a	0,14 a
Carboxílicos, meq/100g	7,24 a	8,01 c	8,58 d	9,09 e	7,74 b	7,92 bc
Carbonílicos, meq/100g	6,33 b	9,00 c	3,33 a	4,25 a	3,33 a	3,75 a

*Médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha, não diferem significativamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

Como observado, o conteúdo de glicanas, principais carboidratos constituintes da polpa celulósica, não foi afetado pelos tratamentos de peroxidação e alcalino, sendo verificada igualdade das médias dos valores percentuais para todas as polpas avaliadas, pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade. O conteúdo de xilanas, as principais hemiceluloses da polpa de eucalipto, também não sofreu efeito dos tratamentos, apresentando não significância das médias, pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

Os conteúdos de ácidos urônicos e ácidos hexenurônicos (formados durante a polpação alcalina pela modificação dos ácidos metilglicurônicos das xilanas), substituintes das hemiceluloses, não sofreram efeito dos tratamentos, apresentando não significância das médias, pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

Para a obtenção do perfil dos grupos funcionais das polpas celulósicas foram realizadas quantificações dos grupos carboxílicos e carbonílicos (Figura 4). A presença de grupos carboxílicos influencia importantes propriedades na formação do papel, como

o bulk (volume específico aparente) e a densidade de carga superficial da fibra (Lloyd e Horne, 1993). Essa densidade de carga superficial pode influenciar importantes propriedades físicas, incluindo flexibilidade, intumescimento, ligações interfibras e refinabilidade (Lindström e Carlsson, 1982; Dang *et al.*, 2006). Por outro lado, os grupos carbonílicos, presentes na estrutura da fibra celulósica, representam pontos de instabilidade na estrutura da fibra. De acordo com Gratz (1987) esses grupos em meio alcalino podem iniciar reações de β -eliminação.

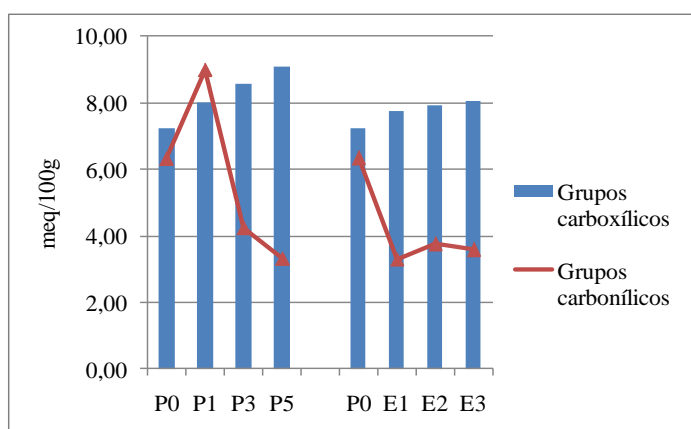


Figura 4 – Quantificação dos grupos funcionais, carboxílicos e carbonílicos, das polpas celulósicas referência (P0) e obtidas pelos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3).

Como observado, o tratamento de peroxidação impactou em acréscimo do conteúdo de grupos carboxílicos das polpas celulósicas, sendo o aumento proporcional à dose do oxidante aplicada (Tabela 5 e Figura 4). Aumento máximo equivalente à 25,6% foi observado para a dose máxima do oxidante aplicada (P5). Os dados obtidos nesse estudo estão de acordo com Zhang *et al.* (2005), que demonstraram aumento de 10-25% na densidade de carga total da fibra, decorrente de tratamento de peroxidação. Por outro lado, no tratamento alcalino também foi observado aumento no conteúdo de grupos carboxílicos das polpas tratadas, havendo um acréscimo de até 11% (E3).

Em relação ao perfil de grupos carbonílicos, observou-se um aumento inicial para a polpa obtida pelo tratamento de peroxidação (polpa tratada com 1% do oxidante),

com posterior decréscimo para as doses do oxidante equivalentes à 3 e 5%. O aumento inicial de grupos carbonílicos pode ser explicado pela oxidação parcial da fibra, promovida pelo peróxido de hidrogênio quando aplicado em doses menos elevadas, equivalente à 1% (P1). Conseqüentemente, quando aplicadas doses mais elevadas do oxidante (P3, P5), esses grupos carbonílicos são convertidos a grupos carboxílicos, representando, portanto, decréscimo do teor de carbonilas nas polpas. Ainda, o acréscimo inicial em grupos carbonílicos na polpa P1 contribui para explicar sua menor estabilidade de alvura, marcada por um maior valor de NCP em relação às demais polpas tratadas, observada anteriormente. O tratamento alcalino da polpa promove redução no conteúdo de grupos carbonílicos, entretanto, entre si os valores médios das amostras tratadas não foram significativos, pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade. O decréscimo deve-se à ocorrência de reações de β -eliminação favorecidas em meio alcalino. Cabe ressaltar que os resultados observados nesse estudo estão de acordo com o postulado de Dang *et al.* (2007a), de que na peroxidação da polpa celulósica os grupos carbonílicos são os precursores dos grupos carboxílicos e, conseqüentemente, da carga aniônica da fibra.

É ponderado antecipar que o acréscimo no conteúdo de grupos carboxílicos para as polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino, aqui relatados, irá refletir em importantes propriedades de resistência do papel produzido.

3.1.3 Avaliação das propriedades morfológicas

É bem fundamentado que as características morfológicas do material fibroso ostentam importante função no desenvolvimento de propriedades papeleiras. Assim, caracterizar morfológicamente o material fibroso é importante na previsão acerca do comportamento da polpa em condições operacionais do processo, podendo auxiliar na compreensão das propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel produzido.

A Tabela 6 apresenta os dados obtidos para a determinação do comprimento e largura média do material fibroso, do número de fibras por grama, do “*coarseness*” e do teor de finos para as polpas celulósicas referência e obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino. Todos os parâmetros foram mensurados em equipamento Galai, e os valores de cada análise avaliados estatisticamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

Tabela 6 – Análise morfológica do material fibroso para as polpas referência (P0) e tratadas com peróxido de hidrogênio (P1, P3, P5) e hidróxido de sódio (E1, E2, E3)

Parâmetros	P0	P1	P3	P5	E1	E2	E3
Coarseness, mg/100m	6,97 a	5,96 a	6,20 a	6,73 a	5,85 a	5,78 a	5,61 a
No. de fibras/g, milhões	22,15 a	23,49 a	23,33 a	21,26 a	24,09 a	25,63 a	24,99 a
Comprimento médio, mm	0,79 a	0,72 a	0,70 a	0,71 a	0,71 a	0,68 a	0,72 a
Largura media, µm	32,56 b	28,84 a	26,79 a	28,66 a	28,6 a	28,67 a	28,80 a
Teor de finos, %	13,62 a	12,29 a	13,95 a	13,28 a	14,01 a	14,04 a	14,80 a

*Médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha, não diferem significativamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

Segundo Foelkel (2007) o comprimento da fibra dos eucaliptos é uma propriedade relativamente estável em sua faixa de variação (a média do comprimento ponderado varia entre 0,60 a 0,85 mm). Como observado, o comprimento médio do material fibroso manteve-se inalterado no decorrer dos tratamentos de peroxidação e alcalino da polpa celulósica, confirmada pela ausência de significância dos dados avaliados pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade. Por outro lado foi verificada redução na largura média do material fibroso em função dos tratamentos, entretanto, entre si, as polpas tratadas não apresentaram diferença significativa. É fundamentado que as fibras com maiores larguras têm maior potencial de colapso e facilidade de refino, maior área de contato interfibrilar na formação da folha de papel e, portanto, maior resistência do papel.

A propriedade “*coarseness*” é definida como o valor de massa total de uma linha de fibras (colocadas uma a seguir às outras) de 100 metros de comprimento

enquanto a população fibrosa está associada ao peso de cada fibra individual, e por extensão, à “*coarseness*” da polpa e à percentagem de parede celular sobre o volume da fibra. Como visualizado (Tabela 6), os valores de “*coarseness*” e número de fibras por grama não tiveram efeito decorrente dos tratamentos de peroxidação e alcalino da polpa celulósica. De acordo com a literatura, os valores de “*coarseness*” variam de 4,5 a 11 mg/100m e o de número de fibras por grama de 12 a 30 milhões para as fibras de eucalipto (Carvalho, 1997; Foelkel, 2007). Portanto, os valores obtidos nesse estudo estão congruentes com a literatura.

O teor de finos da polpa celulósica desempenha relevante aspecto no potencial de ligações entre fibras. Na polpa celulósica os finos incluem fragmentos de fibras e de elementos de vaso, fibrilas, etc (Foelkel, 2009). Os tratamentos de peroxidação e alcalino da polpa celulósica não promoveram efeito em tal variável, como visualizado na Tabela 6.

Pelo exposto, os tratamentos de peroxidação e alcalino aplicados à polpa celulósica pouco impactaram em propriedades morfológicas, sendo reportada apenas redução na largura média do material fibroso.

3.1.4 Avaliação das propriedades absorventes

Na polpa celulósica existem moléculas de água retidas nas fibras por microcapilaridade dentro das paredes celulares e dos lumens e, ainda, moléculas de água retidas por forças eletrostáticas devido à polaridade da água. Essas moléculas de água que estão ligadas às fibras, que intumescem e incham a polpa. Uma forma eficaz de medir esse tipo de água é através do índice de retenção de água (IRA), também conhecido como *Water Retention Value* (WRV), que consiste na relação percentual entre a quantidade de água retida e a massa de polpa absolutamente seca, após a amostra de polpa ser submetida à ação de uma força centrífuga durante um determinado tempo.

O IRA relaciona-se à área superficial de polpas (fibras e fibrilas), à carga iônica das fibras, ao teor de hemiceluloses, à população fibrosa, ao grau de degradação da polpa, etc (Foelkel, 2009). Já o fenômeno de “*hornification*” pode ser definido como um conjunto de alterações físico-químicas que ocorrem nas fibras durante processos de secagem ou remoção de água, que resulta em determinada rigidez da estrutura da mesma, conduzindo à diminuição de interações interfibras e perda de intumescimento do material fibroso (Lindström e Carlsson, 1982; Dang *et al.*, 2007b; Rebuzzi e Evtuguin, 2007).

Na Tabela 7 são apresentados os resultados do índice de retenção de água (IRA) e do fenômeno de “*hornification*” das fibras para as polpas celulósicas referência e obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino. Os valores de cada análise foram avaliados estatisticamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

Tabela 7 – Valores do índice de retenção de água (IRA) e do fenômeno “*hornification*” das fibras para as polpas referência (P0) e obtidas pelos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3)

Parâmetros	P0	P1	P3	P5	E1	E2	E3
IRA ₀ , % **	97,78 a*	103,41 ab	107,79 b	116,57 c	121,24 c	123,55 c	118,27 c
IRA ₁ , % **	79,78 a	94,12 b	99,33 bc	107,46 cd	113,41 d	113,49 d	105,66 cd
“ <i>Hornification</i> ”, %	18,39 a	8,95 ab	7,79 b	7,81 b	6,49 b	8,11 b	10,65 ab

*Médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha, não diferem significativamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade. **IRA₀ é o índice de retenção de água da polpa que não sofreu secagem; e IRA₁ é índice de retenção de água da polpa que sofreu secagem à 105 °C.

Como observado, os tratamentos de peroxidação e alcalino aplicados à polpa celulósica promoveram um acréscimo do IRA e um decréscimo no fenômeno de “*hornification*” das fibras. Foi verificado aumento médio equivalente à 17,75%, sendo este interpretado como um aumento do intumescimento das fibras, fator fundamentado pela carga de álcali dos tratamentos, tanto alcalino quanto de peroxidação. Conseqüentemente, essas polpas tratadas apresentarão desenvolvimento de propriedades de drenabilidade e desaguamento, em subseqüente etapa de formação do papel. É

conveniente citar, que essas polpas apresentarão maiores valores de grau Schopper Riegler, mesmo sem realizada a etapa de refino.

Ainda, com a aplicação dos tratamentos de peroxidação e alcalino à polpa celulósica, observou-se redução do fenômeno de “*hornification*” das fibras. Redução média de 54,87% foi verificada para as polpas tratadas. Desse modo, a carga de álcali parece minimizar a formação de agregados de microfibrilas, facilitando a re-humidificação das polpas tratadas.

De acordo com Lindström e Carlsson (1982) a densidade de carga superficial das fibras pode afetar o fenômeno de “*hornification*”. Como observado na Figura 5, foi verificada correlação inversamente proporcional entre o teor de grupos carboxílicos e o fenômeno de “*hornification*” das fibras. Sendo assim, aliado à melhoria de intumescimento das fibras, promovida pela carga de álcali aplicada, o incremento de densidade de carga (grupos carboxílicos) também parece auxiliar na redução do fenômeno de “*hornification*” das fibras.

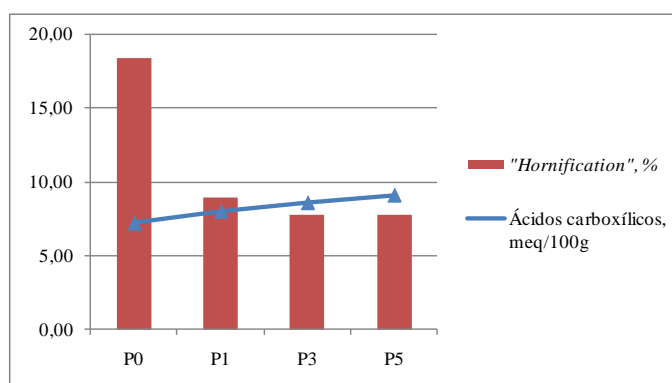


Figura 5 – Relação entre o conteúdo de grupos carboxílicos e o fenômeno de “*hornification*” das fibras para as polpas referência (P0) e obtidas pelo tratamento de peroxidação nas doses equivalentes à 1, 3 e 5% (P1, P3 e P5, respectivamente).

3.1.5 Avaliação do refino e das propriedades dos papéis produzidos

As polpas celulósicas referência (P0) e obtidas pelos tratamentos alcalino (E1, E2, E3) e de peroxidação (P1, P3, P5) foram refinadas em moinho laboratorial PFI e

avaliadas quanto às suas propriedades físico-mecânicas e ópticas, com o objetivo de caracterizar a qualidade para produção de papéis *tissue*, *P&W* (papel de escrever e imprimir) ou outra categoria pertinente, em função das características adquiridas.

No processo produtivo do papel o refino é uma etapa importante e tem por objetivo causar o intumescimento das fibras e melhorar sua capacidade de ligação (Reiner, 1994). Uma maneira de avaliar o desenvolvimento do refino da polpa celulósica é através do grau Schopper Riegler (°SR), que mede a resistência da polpa à drenagem, ou seja, um indicativo da dificuldade com que a água escoava através das fibras. Quanto maior for o escoamento, menor será a resistência à drenagem e, conseqüentemente, menor será o °SR.

Na Figura 6 é apresentado o comportamento das polpas celulósicas referência e obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino durante a etapa de refino. As equações ajustadas para a predição da resposta das polpas, expressa pelo grau Schopper Riegler, em função do consumo de energia da etapa de refino são apresentadas no Apêndice A (Tabela 6A). O consumo de energia foi escolhido por representar uma variável amplamente discutida entre os papeleiros, buscando-se sempre redução do seu valor. Cabe ressaltar que, no processo produtivo do papel, a etapa de refino está entre as que mais demandam energia.

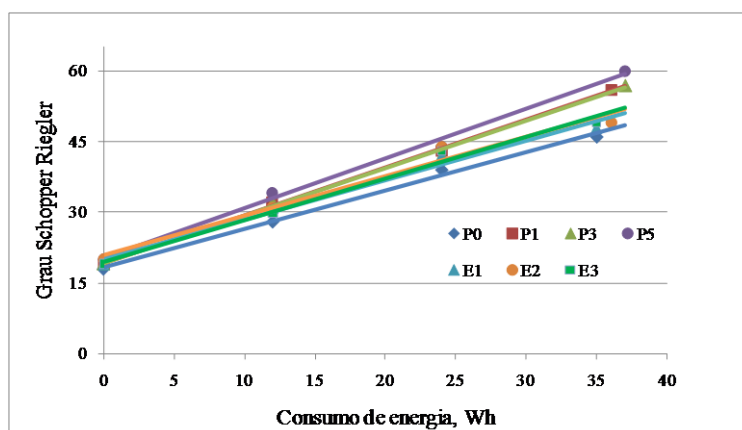


Figura 6 – Avaliação do grau de refino (grau Schopper Riegler) para as polpas celulósicas referência (P0) e obtidas pelos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3), em função do consumo de energia.

Como observado, as polpas tratadas exibiram a tendência de menor demanda energética para atingirem um mesmo grau de refino, expressa pelo °SR. Foram observadas reduções médias equivalentes à 25 e 13%, para as polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino, respectivamente. A tendência de redução da demanda energética da etapa de refino, para as polpas tratadas, está relacionada ao aumento no valor do IRA das mesmas, fator que reflete em aumento de resistência à drenagem das polpas (aumento do °SR).

Visando facilitar comparações das propriedades papelarias, entre os níveis de tratamentos aplicados à polpa celulósica, foram plotadas curvas do desenvolvimento da propriedade em função do consumo de energia na etapa de refino. Os dados experimentais, na íntegra, são apresentados no Apêndice A (Tabelas 2A-5A), e para melhor visualização dos resultados algumas propriedades, frequentemente avaliadas nos segmentos de papéis *tissue* e *P&W*, estão apresentadas graficamente (Figuras 7 e 8) e serão detalhadas à seguir. No mesmo sentido, também foram ajustadas equações de regressão (apresentadas no Apêndice A – Tabelas 7-16A), e análise estatística de identidade de modelos, para cada propriedade avaliada.

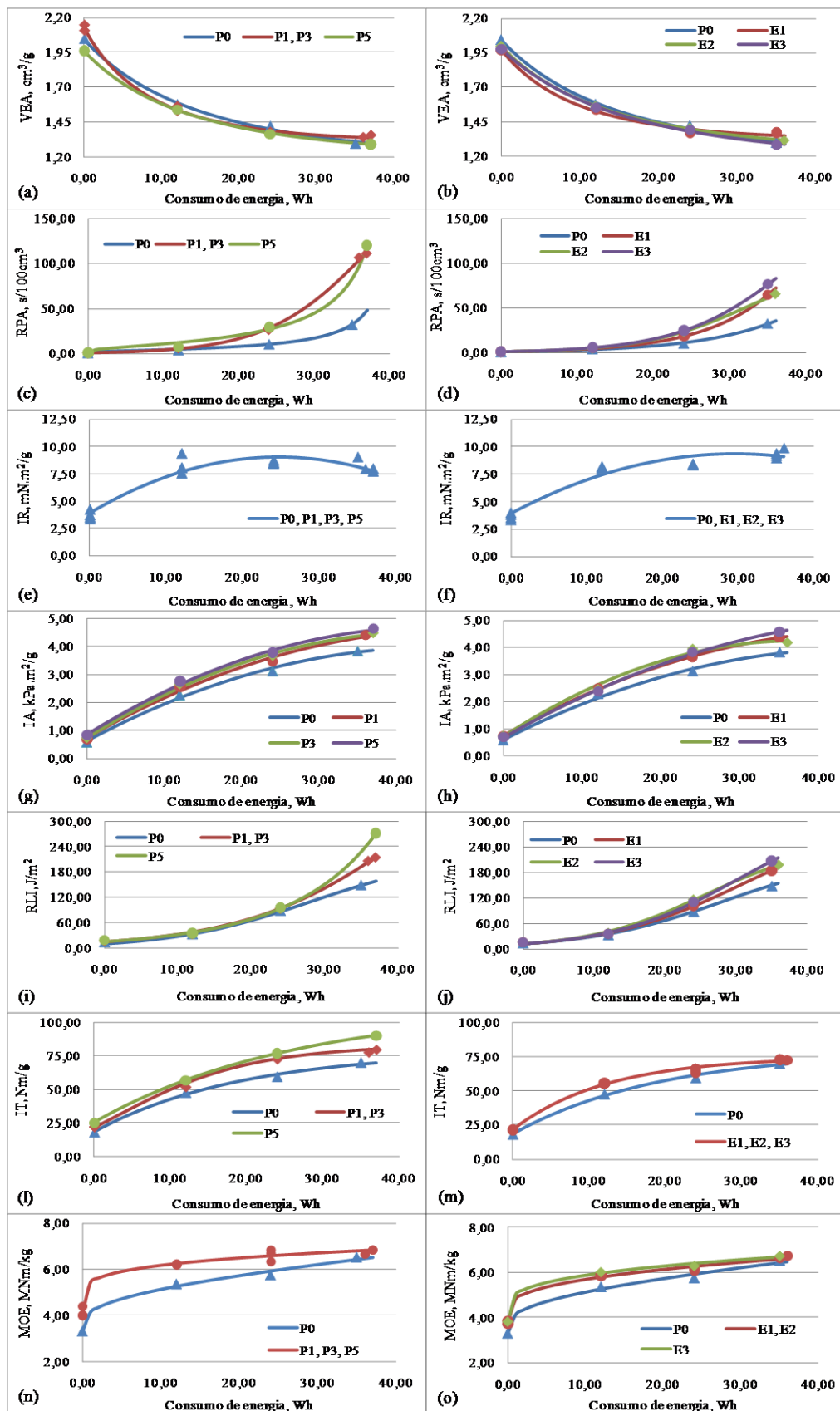


Figura 7 – Curvas das propriedades volume específico aparente – VEA (a), resistência à passagem de ar – RPA (b), índice de rasgo – IR (c), índice de arrebatamento – IA (d), resistência de ligações interfibras – RLI (e), índice de tração – IT (f) e módulo de elasticidade específico – MOE (g), em função do consumo de energia de refino, para os papéis produzidos a partir dos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3) da polpa celulósica referência (P0).

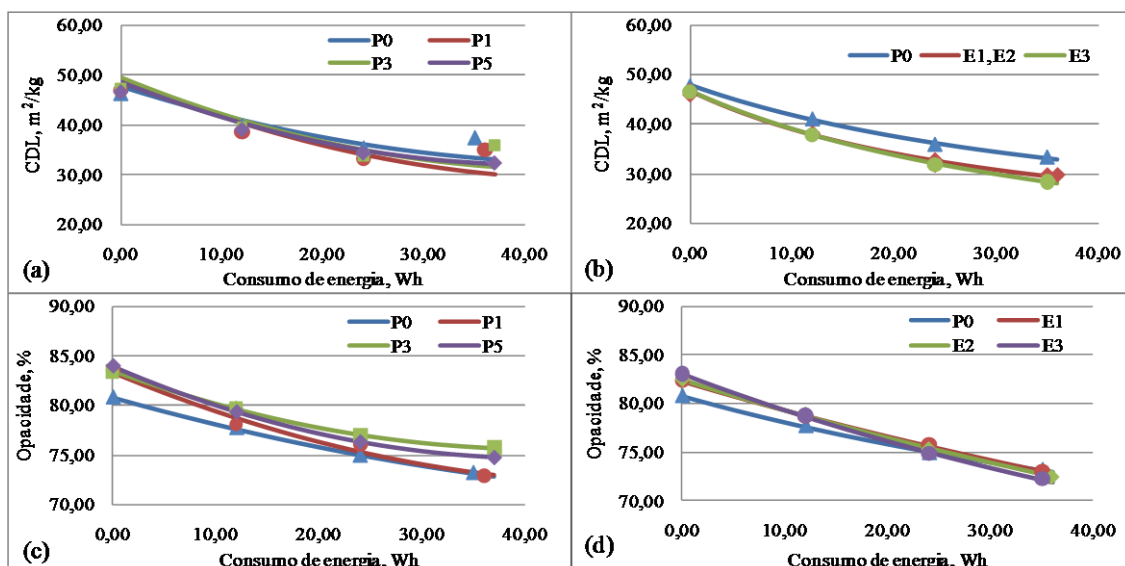


Figura 8 – Curvas das propriedades coeficiente de dispersão de luz – CDL (a) e opacidade (b), em função do consumo de energia de refino, para os papéis produzidos a partir dos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3) da polpa celulósica referência (P0).

3.1.5.1 Propriedades físico-mecânicas

Volume específico aparente

O volume específico aparente (VEA) é uma propriedade inversa à densidade da folha de papel, sendo relacionado à capacidade de uma determinada folha apresentar maior ou menor volume (ou espessura) a uma gramatura específica. Essa propriedade associa-se à porosidade das folhas de papel e interfere em inúmeras características de uso dos papéis (Foelkel, 2009). No seguimento de papéis *tissue*, e outros papéis porosos e volumosos, certas propriedades, tais como volume específico aparente, resistência do papel a seco e a úmido, porosidade, maciez, absorção de líquido, etc., caracterizam o bom desempenho nas operações de suas máquinas de fabricação e em sua comercialização (Pedrazzi, 2009).

Os gráficos 7a-b (Figura 7) apresentam a tendência das curvas do VEA para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino. No tratamento de peroxidação foi verificada diferença significativa entre as curvas das polpas referência e tratadas, pelo

teste F à 5% de probabilidade. Entretanto, as curvas para as polpas P1 e P3 não apresentaram diferença significativa, sendo, portanto, representadas por uma única curva. Já para o tratamento alcalino foi verificada diferença significativa entre todas as curvas analisadas, existindo diferença significativa entre os níveis de tratamento avaliados, pelo teste F à 5% de probabilidade.

Para o tratamento de peroxidação da polpa celulósica existiu uma tendência dos mais altos valores de VEA aludirem à polpa referência (P0). Contudo, aumentando-se o refino, acima de 30 Wh de consumo de energia, o valor do VEA para a polpa P0 demonstra decrescer em relação às demais polpas. Sumarizando, na faixa entre 10 e 30 Wh de consumo de energia de refino, as polpas celulósicas tratadas com peróxido de hidrogênio apresentaram valores de VEA inferiores à polpa referência (P0).

Resistência à passagem de ar

A resistência à passagem de ar (RPA) representa a dificuldade que um determinado volume de ar encontra para passar através de uma folha de papel e é dependente do número, tamanho, forma e distribuição dos poros no material (D'Almeida, 1988). Características de formação do papel, como capacidade de colapsamento, habilidade de conformabilidade das fibras à estrutura do papel e potencial de ligações interfibras, podem influenciar na RPA do papel. Estas características são altamente dependentes das características morfológicas das fibras como comprimento, espessura de parede e diâmetro de lúmen, além do número de fibras por grama e teor de finos (Carvalho, 1997).

Os gráficos 7c-d (Figura 7) apresentam a tendência das curvas de RPA para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino. No tratamento de peroxidação foi verificada diferença significativa entre as curvas das polpas referência e tratadas, pelo

teste F à 5% de probabilidade. Entretanto, as curvas para as polpas P1 e P3 não apresentaram diferença significativa, sendo representadas por uma única curva. Já no tratamento alcalino foi verificada diferença significativa entre todas as curvas analisadas, existindo diferença significativa entre os níveis de tratamento avaliados, pelo teste F à 5% de probabilidade.

Como observado, para ambos os tratamentos, existiu a tendência de aumento no valor da RPA para as polpas tratadas, quando comparadas à polpa referência. Aumento no valor da propriedade equivalente a 112 e 245% foi verificado para os tratamentos alcalino e de peroxidação, respectivamente, quando as polpas atingem grau máximo de refino, visualizada graficamente na faixa de 30-40 Wh de consumo de energia.

Como a habilidade de uma folha de papel resistir à passagem de ar está relacionada à sua estrutura, ao grau de entrelaçamento entre as fibras, à porosidade, às ligações interfibras, etc., é possível antecipar que os tratamentos de peroxidação e alcalino promoveram o desenvolvimento de algumas dessas características na polpa celulósica. Ainda, os resultados são congruentes com a propriedade VEA, onde foi verificada tendência de diminuição do seu valor em função dos tratamentos da polpa, sugerindo menor porosidade e maior grau de ligações interfibras do papel formado e, portanto, maior valor de RPA.

Índice de rasgo

A resistência ao rasgo, por definição, é o trabalho executado por um pêndulo, necessário para rasgar um conjunto de folhas, após um corte inicial de comprimento específico ter sido previamente realizado nas amostras (Smook, 1990). O índice de rasgo (IR) é o resultado da divisão da força média necessária para rasgar a folha, pela gramatura (D'Almeida, 1988). Para polpas de eucalipto, o IR é muito afetado pela

resistência de ligação interfibras, comprimento de fibras, espessura de parede e número total de fibras que participam na ruptura da folha (Foelkel, 2009).

Os gráficos 7e-f (Figura 7) apresentam a tendência das curvas da propriedade IR para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino. Para ambos os tratamentos não foi verificada diferença significativa entre as curvas, pelo teste F à 5% de probabilidade, podendo o IR ser representado por uma única curva.

Índice de arrebentamento

A resistência ao arrebentamento é definida como a força necessária para promover o arrebentamento da folha de papel, ao aplicar uma pressão crescente, transmitida por um diafragma elástico de área circular (Smook, 1990). O índice de arrebentamento (IA) é determinado ao dividir a resistência ao arrebentamento pela gramatura do papel testado. O valor da propriedade é influenciado, principalmente, pelo número de ligações interfibras e pela força destas ligações.

Os gráficos 7g-h (Figura 7) apresentam a tendência das curvas da propriedade IA para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino. Como observado, para ambos os tratamentos, foi verificada diferença significativa entre todas as curvas analisadas, existindo diferença significativa entre os níveis de tratamento avaliados, pelo teste F à 5% de probabilidade.

Como visualizado, existiu a tendência de acréscimo da propriedade em função do tratamento, sendo o aumento intensificado no decorrer do desenvolvimento da etapa de refino das polpas. Vale ressaltar que para o tratamento alcalino o aumento na propriedade torna-se distinguível apenas após 10 Wh de consumo de energia de refino.

Na peroxidação da polpa celulósica foi verificado que o aumento da propriedade correlaciona-se positivamente com a dose do oxidante aplicada.

Resistências das ligações interfibras

As ligações interfibras são fundamentais para o desenvolvimento de resistência da folha de papel. Entretanto, excesso de ligação é prejudicial para certos tipos de papéis, tornando-o mais denso e compactado, e perdendo propriedades como: porosidade, opacidade, estabilidade dimensional, volume específico aparente, maciez e outras. A capacidade de ligações interfibras pode estar associada ao teor de hemiceluloses da polpa, à fração parede (colapsabilidade), ao teor de finos, à carga iônica, à degradação das cadeias de celulose e à população fibrosa (Foelkel, 2009).

Os gráficos 7i-j (Figura 7) apresentam a tendência das curvas de resistência das ligações interfibras (RLI) para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino. No tratamento de peroxidação foi verificada diferença significativa entre as curvas das polpas referência e tratadas, pelo teste F à 5% de probabilidade. Entretanto, as curvas para as polpas P1 e P3 não apresentaram diferença significativa, sendo representadas por uma única curva. Já para o tratamento alcalino foi verificada diferença significativa entre todas as curvas analisadas, existindo diferença significativa entre os níveis de tratamento avaliados, pelo teste F à 5 de probabilidade.

Como observado, os tratamentos de peroxidação e alcalino da polpa celulósica promoveram desenvolvimento de RLI nos papéis produzidos. O acréscimo da propriedade tornou-se evidente à partir de 23 e 15 Wh de consumo de energia de refino, para os tratamentos de peroxidação e alcalino, respectivamente. Ainda, o aumento da propriedade foi proporcional à dose de tratamento aplicada. Parcialmente, o acréscimo

da propriedade RLI pode ser fundamentado pelo incremento de grupos carboxílicos promovido pelos tratamentos de peroxidação e alcalino aplicados à polpa celulósica.

Índice de tração

O índice de tração (IT) expressa a resistência do papel à tração e, deriva da força de tração responsável pela ruptura do corpo de prova, em relação à sua largura e sua gramatura. O número de ligações interfibras durante a formação do papel é o parâmetro que mais influencia essa propriedade. A resistência à tração é relacionada com a durabilidade e utilidade de um papel, como por exemplo, para embalagens, e outros usos sujeitos a tensão direta. No caso de papéis de impressão, a resistência à tração indica a probabilidade de ruptura quando os mesmos são sujeitos a tensão exercida durante o processo de impressão (D'Almeida, 1988).

Os gráficos 7l-m (Figura 7) apresentam a tendência das curvas do IT para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino. No tratamento de peroxidação foi verificada diferença significativa entre as curvas das polpas referência e tratadas, pelo teste F à 5% de probabilidade. Entretanto, as curvas para as polpas P1 e P3 não apresentaram diferença significativa, sendo representadas por uma única curva. Já para o tratamento alcalino, foi verificada diferença significativa entre as curvas da polpa referência e das polpas tratadas. Entretanto, entre si, as curvas para as polpas tratadas não apresentaram diferença significativa, sendo representadas por uma única curva.

No tratamento de peroxidação da polpa foi verificado aumento do IT ao longo do tratamento, ou seja, quanto maior a dose do oxidante aplicada à polpa, maior o valor do IT no papel produzido. A melhoria de resistência à tração deve-se ao melhor entrelaçamento das fibras decorrente do desenvolvimento de RLI. Aumento médio de

21%, e máximo de 37%, foi obtido para o tratamento de peroxidação da polpa celulósica. Os resultados estão de acordo com Dang *et al.* (2007a).

O tratamento alcalino também promoveu melhoria na propriedade IT, entretanto, os resultados não foram sensíveis às doses alcalinas avaliadas. De acordo com Rajulu *et al.* (2003) o tratamento alcalino da polpa promove aumento em propriedades de resistência à tração segundo mecanismo de intumescimento da fibra.

Modulo de elasticidade específico

O módulo de elasticidade específico (MOE) expressa a capacidade de um material resistir à deformação, quando submetido a um esforço, a cada variação crescente de carga aplicada por unidade de massa específica do material. O MOE é derivado da inclinação da seção linear elástica da curva de tensão versus deformação, comumente obtida em regime de tração. Em outras palavras, maiores valores de MOE indicam a capacidade do material de absorver carga sem, contudo, sofrer deformações substanciais, o que expressa o seu potencial de rigidez (Silva e Oliveira, 2000). Este comportamento torna-se importante para inúmeras aplicações papeleiras, principalmente para papéis de imprimir, onde os mesmos estão sujeitos a absorção de forças durante o processo de impressão. Fatores que influenciam o MOE do papel são, além do número de ligações interfibras, a presença de imperfeições nas paredes das fibras, como dobras, torções e microcompressões, e a rigidez das fibras que, no papel formado, elevam o valor de MOE. Fibras mais rígidas alongam menos, portanto, resistem mais às deformações quando sob a aplicação de força (Pedrazzi, 2009).

Os gráficos 7n-o (Figura 7) apresentam a tendência das curvas da propriedade MOE para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino. Foi verificado para o tratamento de peroxidação diferença significativa entre a curva da polpa referência e das

polpas tratadas, avaliadas pelo teste F à 5% de probabilidade. Entretanto, entre si, as curvas para as polpas tratadas não apresentaram diferença significativa, sendo representadas por uma única curva. No tratamento alcalino foi verificada diferença significativa entre as curvas das polpas referência e tratadas, pelo teste F à 5% de probabilidade. Entretanto, as curvas para as polpas E1 e E2 não apresentaram diferença significativa, sendo representadas por uma única curva.

Como visualizado, a peroxidação da polpa influenciou positivamente o desenvolvimento da propriedade MOE no papel produzido. Entretanto, o desenvolvimento da propriedade não foi sensível às diferentes doses do oxidante aplicadas. Para o tratamento alcalino similar tendência foi verificada, porém, neste caso a propriedade apresentou tendência de aumento com o acréscimo da dose alcalina aplicada. O aumento da propriedade MOE relatado nesse estudo é fundamentado, em especial, ao desenvolvimento de RLI promovido pelos tratamentos.

3.1.5.2 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas, representadas nesse estudo pela opacidade e pelo coeficiente de dispersão de luz, são determinadas pelas características estruturais das fibras que constituem a folha do papel. São parâmetros importantes para papéis utilizados para imprimir e escrever, por indicarem a habilidade do material de obstruir e dispersar a luz (Queiroz *et al.*, 2004).

Coeficiente de Dispersão de Luz

O coeficiente de dispersão de luz (CDL) mensura a capacidade da folha para dispersar a luz, relacionando-se à intensidade do feixe de luz incidente com a do feixe de luz dispersa.

Os gráficos 8c-8d (Figura 8) apresentam a tendência das curvas de CDL para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino. Em ambos os tratamentos foi verificada diferença significativa entre todas as curvas analisadas, existindo diferença significativa entre os níveis de tratamento avaliados, pelo teste F à 5% de probabilidade.

Foi verificada tendência de diminuição do valor de CDL em função dos tratamentos aplicados à polpa celulósica. A polpa referência apresentou maior valor de CDL, em ambos os tratamentos, em função do seu menor número de ligações interfibras, o que proporciona maior número de interfaces interfibras, refratando e refletindo mais luz.

Opacidade

A opacidade é a propriedade relacionada com a quantidade de luz transmitida através do papel. Assim, um papel perfeitamente opaco é aquele que não permite a passagem de luz através da sua estrutura. A opacidade do papel depende do tipo e das características das fibras presentes em sua estrutura, da característica e quantidade de aditivos, do grau de branqueamento da polpa, do material de revestimento, etc., que causam fenômenos ópticos de reflexão, dispersão e absorção de luz. Estes fenômenos determinam a habilidade da folha de papel em dispersar e obstruir a passagem de luz (Salvador *et al.*, 2000). Uma menor opacidade pode ser explicada pela maior compactação da estrutura da folha de papel, o que reduz o número de interfaces fibras/ar (Queiroz *et al.*, 2004).

Os gráficos 8a-8b (Figura 8) apresentam a tendência das curvas de opacidade para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino. Para ambos os tratamentos foi verificada diferença significativa entre todas as curvas analisadas, existindo

diferença significativa entre os níveis de tratamento avaliados, pelo teste F à 5% de probabilidade.

Como observado existiu a tendência de aumento do valor de opacidade em função dos tratamentos aplicados à polpa celulósica, que pode ser fundamentado pelo desenvolvimento de RLI.

4. CONCLUSÕES

- Os tratamentos com peróxido de hidrogênio (1, 3 e 5%) e com hidróxido de sódio (pH 10,5; 11,5 e 12,0) promoveram modificações físico-química e estruturais da polpa celulósica branqueada de eucalipto.

- Tecnologicamente o tratamento de peroxidação da polpa celulósica resultou na obtenção de polpas com maiores valores de alvura, bem como em melhorias em sua estabilidade (menor valor do número de cor posterior). Já o tratamento alcalino da polpa celulósica promoveu a redução do valor de alvura para as polpas tratadas. Por outro lado os tratamentos de peroxidação e alcalino inferiram em redução no valor de viscosidade das polpas.

- A composição química das polpas celulósicas avaliadas; carboidratos (glicanas e xilanas), ácidos urônicos e ácidos hexenurônicos; manteve-se inalterada em função dos tratamentos, entretanto o perfil de grupos funcionais dos carboidratos foi significativamente alterado. O tratamento de peroxidação promoveu um aumento no conteúdo de grupos carboxílicos de até 25,6%, e sob doses específicas do oxidante (3 e 5%), houve redução no conteúdo de grupos carbonílicos.

- As polpas tratadas apresentaram desenvolvimento de propriedades de absorção (aumento no valor do índice de retenção de água) e redução do fenômeno de “*hornification*” das fibras.

- As polpas tratadas, em função das características adquiridas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino, obtiveram maiores valores de grau Schopper Riegler e, conseqüentemente, apresentaram melhor refinabilidade, potencializando uma maior resistência à drenagem das polpas tratadas. Vale ressaltar que a demanda energética para as polpas tratadas foi significativamente reduzida quando comparada à polpa referência (reduções médias equivalentes à 25 e 13%, para os tratamentos de peroxidação e alcalino, respectivamente).

- Foi observado o desenvolvimento de propriedades físico-mecânicas e ópticas dos papéis formados à partir das polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação e alcalino. Verificou-se aumento nas propriedades de resistência à passagem de ar, índice de arrebatamento, resistência das ligações interfibras, índice de tração, módulo de elasticidade e opacidade. Por outro lado, observou-se redução nas propriedades de volume específico aparente e coeficiente de dispersão de luz. As alterações nas propriedades papelarias decorreram, notadamente, do desenvolvimento de ligações interfibras promovido pelos tratamentos.

- O presente estudo atenta ao controle de pH na reação de peroxidação, uma vez que a carga alcalina influencia significativamente nas propriedades da polpa celulósica.

- Sendo a aplicação de peróxido de hidrogênio comumente utilizada em estágios finais de branqueamento, torna-se admissível pensar na aplicação industrial da reação de peroxidação explorada nesse estudo, atentando às peculiaridades industriais requeridas. Acrescenta-se que a peroxidação tem potencial de competir com estágios finais consolidados, em função de importantes propriedades adquiridas com o tratamento.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Carneiro, C.J.G.; Wehr, T.R.; Manfredi, V. (1995) Efeito da viscosidade nas propriedades físico-mecânicas de polpas branqueadas. In: Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, XXVIII. *Anais...*, São Paulo, ABTCP.

Carvalho, H.G. (1997) Efeito da idade de corte da madeira e de variáveis de refino nas propriedades da celulose kraft branqueada de eucalipto. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 103p.

Castanho, C.G.; Oliveira, R.C. (2000) Estudos de aproveitamento de rejeito fibroso industrial da polpação kraft de eucalipto na produção de papéis reciclados. In: Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, XXXIII. *Anais...*, São Paulo, ABTCP.

D'Almeida, M.L.O. (1988) Celulose e Papel. Tecnologia de fabricação do papel. 2. ed., v.2, São Paulo: IPT, 403p.

Dang, Z.; Elder, T.; Hsieh, J.S.; Ragauskas, A.J. (2007b) Alkaline peroxide treatment of ECF bleached softwood kraft pulps. Part 2. Effect of increased fiber charge on refining, wet-end application, and hornification. *Holzforschung*, 61:451-458.

Dang, Z.; Elder, T.; Ragauskas, A.J. (2006) Influence of Kraft pulping on carboxylate content of softwood kraft pulps. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45:4509-4516.

Dang, Z.; Elder, T.; Ragauskas, A.J. (2007a) Alkaline peroxide treatment of ECF bleached softwood kraft pulps. Part 1. Characterizing the effects of alkaline peroxide treatment on carboxyl groups of fibers. *Holzforschung*, 61:445-450.

Dence, C.; Reeve, D.W. (1996) Pulp Bleaching: Principles and Practice. Ed. Atlanta: Tappi, 868p.

Duarte, A.N.; Martins, S.; Abrantes, C.; Ismael, M.I.; Simões, R.; Figueiredo, J.A. (2006) Improvement of bleached kraft pulp properties by cellulose oxidation. *O Papel*, 10:76-82.

Foelkel, C. (2007) As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose kraft para a fabricação de papel. In: Eucalyptus Online Book & Newsletter.

Foelkel, C. (2009) Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos. In: Eucalyptus Online Book & Newsletter.

Gratzl, J.S. (1987) Degradation reactions of carbohydrates and lignin by non-chlorine bleaching agents-mechanisms as well as potential for stabilization. *Papier*, 41:120-130.

Gratzl, J.S. (1990) Reactions of polysaccharides and lignins in bleaching with oxygen and related species. In: Oxygen Delignification Symposium, Toronto. Toronto: TAPPI, p.1-22.

ISO standard (2007) ISO 23714:2007, Determination of water retention value (WRV).

- Isogai, A.; Kitaoka, C.; Onabe, F. (1997) Effects of carboxyl groups in pulp on retention of alkylketene dimer. *J. Pulp Pap. Sci.*, 23:215-219.
- Lindström, T.; Carlsson, G. (1982) The effect of carboxyl groups and their ionic form during drying on the hornification of cellulose fibers. *Sven. Papperstidn.*, 85:R146-R151.
- Lloyd, J.A.; Horne, C.W. (1993) The determination of fibre charge and acidic groups of radiata pine pulps. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 1:61-67.
- Mattos, I.L.; Shiraishi, K.A.; Braz, A.D.; Fernandes, J.R. (2003) Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação. *Quim. Nova*, 26(3):373-380.
- Monteiro, J.V., Oliveira, R.C. (2000) Estudos de Colagem Alcalina em Polpas Kraft de Eucalipto Branqueadas por Tecnologia ECF e TCF. In: Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, XXXIII. *Anais...*, São Paulo, ABTCP.
- Pedrazzi, C. (2009) Influência das xilanas na produção e nas propriedades de polpas de eucalipto para papéis. Dissertação (Doutorado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 210p.
- Potthast, A.; Kostic, M.; Schiehser, S.; Kosma, P.; Rosenau, T. (2007) Studies on oxidative modifications of cellulose in the periodate system: molecular weight distribution and carbonyl group profiles. *Holzforschung*, 61:662-667.
- Potthast, A.; Rosenau, T.; Kosma, P.; Saariaho, A.; Vuorinen, T. (2005) On the nature of carbonyl groups in cellulosic pulps. *Cellulose*, 12:43-50.
- Queiroz, S.C.S.; Gomide, J.L.; Colodette, J.L.; Oliveira, R.C. (2004) Effect of wood basic density on kraft pulp quality of hybrid *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden X *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake clones. *R. Árvore*, 28(6):901-909.
- Rajulu, A.V.; Meng, Y.Z.; Li, X.H.; Rao, G.B.; Devi, L.G.; Raju, K.M.; Reddy, R.R. (2003) Effect of alkali treatment on properties of the lignocellulose fabric *Hildegardia*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 90:1604-1608.
- Rebuzzi, F.; Evtuguin, D.V. (2007) About glucuronoxylan effect on the hornification of *E. globulus* bleached pulps. In: Proceedings of 3rd International Colloquium on Eucalyptus Kraft Pulp, Belo Horizonte, Brazil, March 4-7.
- Regazzi, A. (1993) Teste para identificar a identidade de modelos de regressão e igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal. *Revista Ceres*, Viçosa, 40:176-195.
- Regazzi, A., Silva, C.H.O. (2004) Teste para verificar a igualdade de parâmetros e identidade de modelos de regressão não-linear. I. Dados no delineamento inteiramente casualizado. *Revista Matemática Estatística*, São Paulo, 22(3):33-45.
- Reiner, F.J.M. (1994) Mecanismo de ligação entre as fibras e a importância do refino. *O Papel*, 55(1):29-32.
- Röhring, J.; Potthast, A.; Lange, T.; Rosenau, T.; Adorjan, I.; Hofinger, A.; Kosma, P. (2002) Synthesis of oxidized methyl 4-O-methyl-β-D-glucopyranoside and methyl-β-D-

glucopyranosyl-(1→4)-β-D-glucopyranoside derivatives as substrates for fluorescence labeling reactions. *Carbohydr. Res.*, 337:691-700.

Salvador, E.; Oliveira, R.C.; Colodette, J.L.; Gomide, J.L. (2000) Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas Kraft. In: Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, XXXIII. *Anais...*, São Paulo, ABTCP.

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

Scott, R.W. (1979) Colorimetric determination of hexuronic acids in plant materials. *Analytical Chemistry*, 7:936-941.

Silva, R.P.; Oliveira, R.C. (2000) Efeitos da ação do refino e da reciclagem nas propriedades de papéis de pinus e eucalipto. *Revista Árvore*, 24(3):349-360.

Sixta, H. (2006) Handbook of Pulp, vol. 2., Ed. H. Holik., 1352p.

Smook, G.A. (1990) Manual para técnicos de pulpa y papel. 1. ed. Atlanta: Tappi Press, 396p.

TAPPI standard (2002) T403 om-02, Bursting strength of pulp.

TAPPI standard (2004) T414 om-04, Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method).

TAPPI standard (2005) T541 om-05, Internal bond strength of paperboard (Z-direction tensile).

TAPPI standard (2006) T205 sp-06, Forming handsheets for physical tests of pulp.

TAPPI standard (2006) T220 sp-06, Physical testing of pulp handsheets.

TAPPI standard (2006) T236 om-06, Kappa number.

TAPPI standard (2006) T494 om-06, Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus).

TAPPI standard (2006) T551 om-06, Thickness of paper and paperboard (Soft platen method).

TAPPI standard (2007) T1214 sp-07, Interrelation of reflectance, R_0 ; Reflectivity, R_∞ ; Opacity, $C_{0.89}$; Scattering, s ; and Absorption, k .

TAPPI standard (2007) T536 om-07, Resistance of paper to passage of air (High-pressure Gurley method).

TAPPI standard (2008) T230 om-08, Viscosity of pulp (Capillary viscometer method).

TAPPI standard (2008) T237 om-08, Carboxyl content of pulp.

TAPPI standard (2008) T248 sp-08, Laboratory beating of pulp (PFI mill method).

TAPPI standard (2008) T410 om-08, Grammage of paper and paperboard (Weight per unit area).

TAPPI standard (2008) T452 om-08, Brightness of pulp, paper and paperboard (Directional reflectance at 457 nm).

TAPPI standard (2009) T227 om-09, Freeness of pulp (Canadian standard method).

TAPPI standard (2009) T249 cm-09, Carbohydrate ition of extractive-free wood and wood pulp by gas-liquid chromatography.

TAPPI standard (2009) T430 om-09, Copper number of pulp, paper and paperboard.

Vuorinen, T.; Teleman, A.; Fagerstrom, P.; Buchert, J.; Tenkanen, M. (1996) Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. Proc. 1996 Intl. Pulp Bleaching Conf., *Tappi Press*, 1:43-51.

Wallis, A.F.A.; Wearne, R.H.; Wright, P.J. (1996) Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to Kraft pulp yields. *Appita Journal*, 49(6)427-432.

Weise, U.; Paulapuro, H. (1998) Hornification mechanisms and terminoly. *Paperi Ja Puu - Paper and Timber*, 80(2)110-115.

Zhang, D.; Kim, D.; Allison, L.; Dang, Z.; Ragauskas, A.J. (2005) The fate of fiber charge during peroxide bleaching and oxygen delignification. In: Proceedings of the 2005 International Pulp Bleaching Conference, Stockholm, Sweden, June 14-16th, p.93-100.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE XILANAS E SEUS IMPACTOS NA QUALIDADE DA POLPA BRANQUEADA DE EUCALIPTO

ABSTRACT

Ongoing advances with eucalyptus fibers are directed at modifying fiber properties for specific paper properties. In this context, the present study aims to discuss the impacts of the xylans adsorption onto eucalyptus bleached fibers and their effects on paper properties. Firstly was investigated the conditions which better promote the xylans adsorption onto the fibers. Temperature and pH showed be important parameters to effective absorption. The optimized condition was stablished (pH 12.5 and temperature of 120 °C). The xylans adsorption resulted in changes of the superficial charge density of fibrous material, being reported an increase in the range of 14-30% in the content of carboxylic groups, depending on the xylan amount adsorbed. The modified pulps presented development of absorption properties, marked by increased rates of water retention value and a reduction of the fiber hornification phenomenon. Moreover, increase in refinability was observed, with significant reduction in energy demand (33%) during this stage. Improvements on physical-mechanical and optical properties were found and are, remarkably, dependent on the development of inter-fibers linkages due to the treatments.

1. INTRODUÇÃO

O papel é formado por uma rede de fibras celulósicas, e a resistência dessa rede fibrilar depende da natureza das interações interfibrilares e dos aditivos utilizados no processo de formação dos papéis. Elevadas concentrações de fibras são designadas flocos, indesejáveis ao processo devido ao impacto negativo em várias propriedades dos papéis. No entanto, aumentando a densidade de carga específica na superfície da fibra o fenômeno de floculação pode ser minimizado (Horvath e Lindström, 2004).

O fenômeno de adsorção polimérica à superfície das fibras celulósicas possibilita aumentar sua densidade de carga específica, aprimorando propriedades de resistência do papel produzido. Na literatura especializada tem sido observado que uma diversidade polimérica tem mostrado potencial de adsorção à fibra celulósica. Nesse contexto, a adsorção de hemiceluloses em polpas de eucalipto é de grande interesse, pois, além de aumentar o rendimento do processo, pode influenciar positivamente as propriedades da polpa (Westbye *et al.*, 2006; Foelkel, 2009).

O mecanismo de adsorção de hemiceluloses à superfície da fibra celulósica ainda não foi plenamente elucidado e tem sido amplamente discutido. De acordo com Henrilsson e Gatenholm (2001) o fenômeno não é apenas uma cristalização, mas um conjunto de fatores, influenciados por alterações na solubilidade e/ou estabilidade coloidal das xilanas ou afinidade entre as xilanas e a fibra celulósica. Linder *et al.* (2003) propuseram um mecanismo de retenção das xilanas na superfície de fibras, como ilustrado na Figura 1. O mecanismo preconiza que, em solução aquosa, as xilanas existem tanto como moléculas dissolvidas quanto como estruturas agregadas de tamanho coloidal, sendo a última predominante. Todavia, os fenômenos de difusão até adsorção podem ser resultantes de ambas. Já os agregados são formados através de interações entre regiões lineares e não substituídas das cadeias poliméricas, e ainda, por interações hidrofóbicas. Por outro lado, a presença de substituintes aniônicos (ácidos 4-

O-metilglicurônicos, MeGlcA), aumenta a repulsão entre as cadeias de xilanas e favorecem sua dissolução. Contudo, tratamentos conduzidos sob condições elevadas de temperatura e carga alcalina promovem redução desses substituintes, favorecendo, portanto, as agregações. Sendo assim, o excesso de estruturas agregadas, que apresentam baixa solubilidade em solução, favorece o fenômeno de adsorção das xilanas à superfície das fibras.

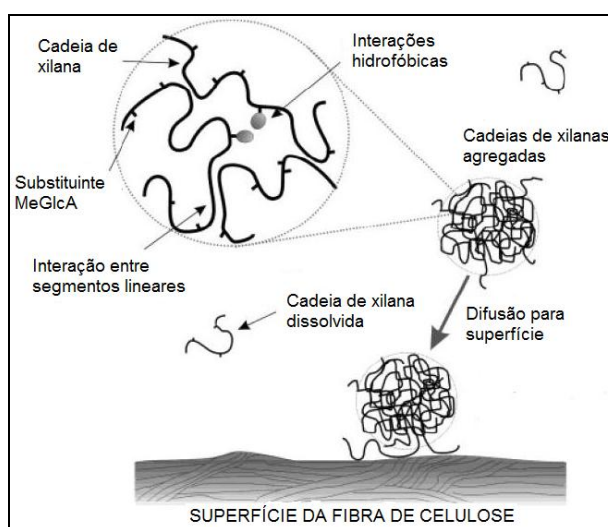


Figura 1 – Esquema ilustrativo do mecanismo de agregação de xilanas, em solução, e sua interação com a superfície da fibra celulósica (Linder *et al.*, 2003).

Acredita-se que camadas externas da fibra celulósica adsorvem e, conseqüentemente, exibem níveis mais elevados de xilanas (Dahlman *et al.*, 2003). No fenômeno de adsorção, inicialmente acontecem coberturas de áreas periféricas das superfícies das fibras e, posteriormente, por difusão através dos poros da parede da fibra, ocorre adsorção em superfícies mais internas (Köhnke e Gatenholm, 2007a,b).

Um dos pré-requisitos à efetiva modificação da polpa celulósica através da adsorção de xilanas está na qualidade da hemicelulose utilizada. Estudos evidenciam que a presença de lignina residual na cadeia de xilana afeta sua adsorção à fibra celulósica. Ainda, é relatada adsorção preferencial de xilanas com menor grau de

substituição da cadeia polimérica (Westbye *et al.*, 2006; Köhnke e Gatenholm, 2007a,b).

As xilanas, as principais hemiceluloses dos eucaliptos, têm sido isoladas da madeira por diferentes métodos de extração, sempre envolvendo processos de deslignificação, a fim de reduzir o impedimento estérico conferido à lignina (Westbye *et al.*, 2006 e 2008). Tradicionalmente, elas podem ser extraídas da fração holocelulósica da madeira por extração alcalina (KOH, 10%) ou, alternativamente, com dimetilsulfóxido (Me₂SO) à 50 °C por 20 h. Após a etapa de extração, a precipitação das xilanas é intermediada pelo ajuste do pH do extrato com ácido fórmico e excesso de etanol, e o isolamento alcançado após etapas de centrifugação, lavagem com metanol e secagem (Evtuguin *et al.*, 2003; Pinto *et al.*, 2005).

No processo de fabricação do papel a adsorção de xilanas à fibra celulósica tem mostrado fundamental importância. De acordo com Pedrazzi (2009) polpas celulósicas com maior conteúdo de xilanas apresentam melhorias de refinabilidade e propriedades de resistência do papel formado. O incremento de resistência está relacionado à melhoria de intumescimento das fibras (Schönberg *et al.*, 2001). Ainda, a adsorção de xilanas, reduz o efeito de “*hornification*” das fibras (Köhnke e Gatenholm, 2007b; Pedrazzi, 2009).

Desta forma, o presente trabalho objetiva avaliar a adsorção de xilanas à polpa celulósica branqueada de eucalipto, de tal forma a obter uma polpa quimicamente e estruturalmente modificada, que apresente aperfeiçoamento de refinabilidade e propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel produzido.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foi utilizado como material de partida para os estudos uma polpa celulósica branqueada de eucalipto comercial (1,72 de número Kappa; 90,3% de alvura ISO; 11,37 mPa.s de viscosidade intrínseca; e 18 de grau Schopper Riegler).

Foi utilizada uma xilana de bétula comercial (X0502) da marca Sigma-Aldrich, contendo resíduos de xilose $\geq 90\%$. O hidróxido de sódio foi obtido comercialmente, apresentando grau analítico de pureza.

2.2 Métodos

2.2.1 Adsorção de xilanas à polpa celulósica

O tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica foi realizado em frasco erlenmeyer de 2,5 L com amostras equivalentes à 50 g de polpa seca. O licor de tratamento, constituído de xilanas, hidróxido de sódio e água, nas precisas doses, foi adicionado à polpa atingindo uma consistência final de tratamento de 2,5%. Após completa homogeneização, a mistura (polpa + licor) foi pré-aquecida, em forno de microondas, e transferida para um banho de óleo (glicerina), no qual foi mantida sob agitação mecânica e temperatura controlada. Findado o tempo de tratamento, 120 min, o filtrado foi extraído da polpa, sendo uma alíquota reservada para a análise do valor de pH. Por fim, a polpa foi lavada, com de 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa seca. As polpas tratadas foram armazenadas em sacos de polietileno sob refrigeração, à temperatura de 4 °C. Todos os tratamentos foram efetuados em triplicata.

Em termos do aperfeiçoamento do tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica as variáveis de tratamento pH e temperatura foram avaliadas. Para tal foram verificados os valores equivalentes à 7,5 e 12,5 e 60 e 120 °C, para os parâmetros pH e

temperatura, respectivamente. Ainda, para uma sistemática compreensão dos efeitos da adsorção de xilanas à polpa, diferentes doses da hemicelulose foram avaliadas, sendo estas equivalentes à 10, 20, 30 e 40%, resultando nas polpas XL1, XL2, XL3 e XL4, respectivamente. Todos os dados foram comparados com a polpa referência (REF), ou seja, aquela que não foi submetida ao tratamento de adsorção.

2.2.2 Avaliação da qualidade das polpas celulósicas

2.2.2.1 Avaliação das características químicas

A caracterização química das polpas celulósicas, referência (REF) e adsorvidas com xilanas (XL1, XL2, XL3, XL4), foi conduzida de forma a melhor entender o mecanismo de adsorção da hemicelulose à polpa celulósica

Todas as análises foram efetuadas de acordo com os procedimentos analíticos da TAPPI “*Technical Association of Pulp and Paper Industry*”, e revisões bibliográficas, como descritas na Tabela 1. Todas as análises foram efetuadas em duplicata.

Tabela 1 – Procedimentos para análises químicas das polpas celulósicas

Análise	Metodologia
Hidrólise ácida	TAPPI T249 cm-09
Carboidratos	Wallis <i>et al.</i> , 1996
Ácidos urônicos	Scott, 1979
Ácidos hexenurônicos	Vuorinen <i>et al.</i> , 1996
Grupos carboxílicos	TAPPI T237 om-08
Grupos carbonílicos	TAPPI T430 om-09

2.2.2.2 Avaliação das propriedades morfológicas

Para a determinação de *coarseness*, do número de fibras por grama, teor de finos, comprimento e largura média das fibras das polpas celulósicas referência e tratadas foram preparadas amostras de suspensão em água do material fibroso na

consistência de 0,001%, e adicionado dispersante (2% base polpa). As análises foram determinadas em equipamento Galai CIS-100.

Na realização da análise, uma alíquota da amostra, 700 mL, foi inserida no referido equipamento. Um sistema computadorizado permitiu a circulação do material, em velocidade constante, através de uma cubeta de quartzo, onde ocorre a incidência de um feixe de laser gerador das imagens. As imagens são coletadas, armazenadas e analisadas com ajuda do software *Wshape*, apropriado para análises de material fibroso, o qual acompanha o equipamento. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

2.2.2.3 Avaliação das propriedades absorventes

2.2.2.3.1 Avaliação do índice de retenção de água

Objetivando a avaliação da hidrofiliabilidade das polpas celulósicas referência e tratadas foi realizada análise do índice de retenção de água (IRA), de acordo com norma ISO 23714:2007 modificada.

Na realização de cada análise foi avaliado o equivalente a 5 g de polpa seca, previamente hidratada por 24 horas. As amostras foram desagregadas a 40.000 revoluções, em um volume de 2 L de água (consistência aproximada de 0,25 %), e filtradas até consistência de 0,1 %. Após homogeneização alíquotas equivalentes à 1 g de polpa seca foram alocadas em recipientes de polietileno, uniformizadas cuidadosamente e centrifugadas por 30 minutos, e finalmente secas em estufa, a 105 ± 3 °C, por 24 horas. As análises foram efetuadas em triplicata. O índice de retenção de água (IRA) foi determinado segundo a equação:

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

2.2.2.3.2 Avaliação do fenômeno de “*hornification*” das fibras

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

$$\text{Hornification (\%)} = \frac{\text{IRA}_0 - \text{IRA}_1}{\text{IRA}_0} \times 100$$

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

2.2.2.4 Avaliação do refino e propriedades dos papéis produzidos

As polpas celulósicas, depois de hidratadas por quatro horas, foram refinadas em moinho laboratorial PFI utilizando intervalos de revoluções do moinho de forma a permitir o desenvolvimento de propriedades físico-mecânicas com a ação da refinação. Para todas as polpas foram obtidos quatro pontos de refino correspondentes aos seguintes números de revoluções de refino: 0, 1000, 1500 e 2000.

Para a realização dos testes, físico-mecânicos e ópticos, das polpas sem refino e as respectivas polpas refinadas foram formadas folhas laboratoriais, sendo estas armazenadas em ambiente com umidade relativa do ar de $50 \pm 2\%$ e temperatura de 23 ± 1 °C.

As análises experimentais foram realizadas conforme procedimentos da TAPPI, como apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Procedimentos para avaliação das propriedades físico-químicas e ópticas dos papéis produzidos à partir das polpas celulósicas

Análise	Metodologia
Refino em moinho tipo PFI	T248 sp-08
Grau de refinabilidade, Schopper Riegler	Adaptação de T227 om-09
Formação de folhas para testes físicos	T205 sp-06
Gramatura de papéis	T410 om-08
Espessura de folhas de papéis	T551 om-06
Volume específico aparente	T220 sp-06
Resistência à passagem de ar	T536 om-07
Resistência ao arrebentamento	T403 om-02
Resistência ao rasgo (Elmendorf)	T414 om-04
Índice de tração	T494 om-06
Módulo específico de elasticidade (MOE)	T494 om-06
Resistência de ligações interfibras	Adaptação de T541 om-05
Opacidade, coeficiente de dispersão de luz	T1214 sp-07

2.2.3 Análises estatísticas

As análises estatísticas iniciais dos experimentos (tratamentos de adsorção e avaliação das características químicas, morfológicas e absorventes das polpas celulósicas) foram realizadas com o auxílio dos *softwares* Statistica 6.0 e Microsoft Office Excel 2007. Foram realizadas análises de variância (ANOVA), utilizando um nível de significância de 5% pelo teste de Tukey. As hipóteses testadas foram: H_0 : todas as médias são iguais, ou seja, não existe diferença significativa entre os tratamentos, e H_a : existe pelo menos uma média estatisticamente distinta das demais. Na disposição dos resultados, os valores médios estatisticamente iguais foram seguidos pela mesma letra, e os valores médios estatisticamente diferentes, seguidos de letras diferentes.

Para a análise estatística dos dados obtidos na realização dos testes físico-mecânicos e ópticos dos papéis produzidos, em diferentes níveis de refino, foram utilizados os *softwares* Curve Expert 1.4 e Microsoft Office Excel 2007. Os dados

obtidos para cada teste, em função do consumo de energia da etapa de refino, foram analisados estatisticamente por meio de análise de regressão. As equações ajustadas foram comparadas pelo teste F, utilizando o teste de identidade de modelos e adotando-se um nível de significância de até 5% de probabilidade, conforme metodologia apresentada por Regazzi (1993) para modelos lineares e Regazzi e Silva (2004) para modelos não-lineares. As equações geradas (consumo de energia da etapa de refino *versus* propriedade físico-mecânica ou óptica) para cada propriedade foram comparadas, a fim de verificar igualdade entre as mesmas. Em caso afirmativo, as equações que apresentaram igualdade foram reduzidas a uma única equação. As demais equações, diferentes estatisticamente, não foram reduzidas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação dos tratamentos de adsorção de xilanas à polpa celulósica

Objetivando o aperfeiçoamento das condições de adsorção de xilanas à polpa celulósica, as variáveis de tratamento pH (7,5 e 12,5) e temperatura (60 e 120 °C) foram avaliadas. Alguns parâmetros e resultados experimentais dos tratamentos de adsorção podem ser visualizados no Apêndice B (Tabela 1B). À seguir, a Figura 2 representa as curvas do conteúdo de xilanas para as polpas celulósicas referência e adsorvidas com xilanas, nas distintas condições avaliadas. Cabe ressaltar que, para uma melhor representatividade dos dados as polpas referência, para cada curva, foram tratadas de forma similar às adsorvidas com xilanas, ou seja, aplicando-se os mesmos valores de pH e temperatura, estando livre somente da adsorção de xilanas.

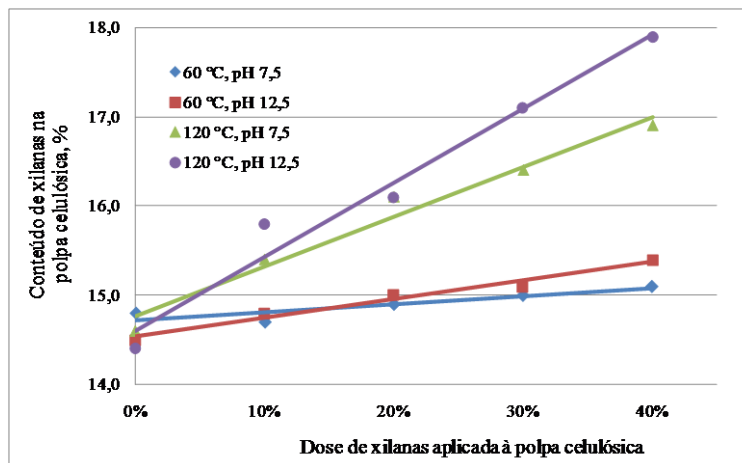


Figura 2 – Avaliação do conteúdo de xilanas nas polpas celulósicas referência e adsorvidas com xilanas em função das variáveis de tratamento pH (7,5 e 12,5) e temperatura (60 e 120 °C).

Tradicionalmente, as polpas celulósicas de eucalipto obtidas por cozimento Kraft apresentam um conteúdo de xilanas na faixa de 13-18% (Monrroy *et al.*, 2009). Como essas hemiceluloses são susceptíveis à ação dos químicos de branqueamento, é bem fundamentado que para a polpa celulósica branqueada esses valores diminuem. Os

conteúdos de xilanas obtidos para as polpas branqueadas nesse estudo variaram de 14,4 a 17,9%, representando que as quantidades adsorvidas não estão extrapolando os valores encontrados na prática.

A Figura 3 apresenta a efetividade de adsorção de xilanas à polpa celulósica, em função dos parâmetros de adsorção avaliados: pH (7,5 e 12,5) e temperatura (60 e 120 °C). A adsorção foi mensurada em termos da porcentagem relativa adsorvida em comparação à dose de xilana aplicada.

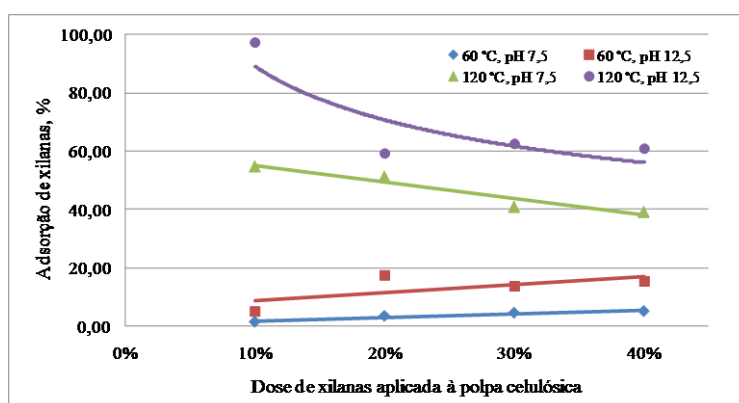


Figura 3 – Avaliação do efeito dos parâmetros pH (7,5 e 12,5) e temperatura (60 e 120 °C) no tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica.

Como observado (Figuras 2-3), existe a tendência de aumento do conteúdo de xilanas para as polpas tratadas sob condições de maiores valores de temperatura (120 °C) e pH (12,5). Foi verificado um aumento máximo percentual equivalente à 24,31% no conteúdo de xilanas, quando a polpa foi submetida ao tratamento de adsorção nas condições: 40% de dose de xilanas, pH 12,5 e temperatura de 120 °C. Esse aumento de 24,31% no conteúdo de xilanas representa uma efetividade de adsorção equivalente à 60,76%, como visualizado na Figura 3. No mesmo gráfico pode-se ratificar o pressuposto de menor eficácia de adsorção de xilanas sob temperatura de 60 °C, correspondendo a adsorção inferior à 20%, para ambos os valores de pH avaliados (7,5 e 12,5). Foi constatada adsorção de xilanas à polpa celulósica na faixa de 0,0-97,22%, dependendo das condições de tratamento utilizadas (Figura 3 e Apêndice 1B).

Sendo assim, pode-se perceber que a eficiência de adsorção de xilanas à polpa celulósica relaciona-se fortemente às variáveis de tratamento pH e temperatura, sendo o último de fundamental importância. De acordo com Henrilsson e Gatenholm (2001) a adsorção de xilanas é preferível sob elevadas condições de temperaturas e uma faixa alcalina de pH. O aumento da temperatura contribui para a remoção de grupos ácidos das cadeias de xilanas (substituintes ácidos urônicos e hexenurônicos), diminuindo a repulsão eletrostática entre as mesmas e contribuindo para a formação de agregados, que poderão ser, assim, adsorvidos à fibra celulósica (Linder *et al.*, 2003). Por outro lado, como comprovado nesse estudo, o aumento da carga alcalina de tratamento favorece a adsorção de xilanas à fibra celulósica. O fenômeno pode ser interpretado pelo fato de que sob severas condições alcalinas (pH 12,5) os grupos hidroxílicos dos polímeros (celulose e hemiceluloses) encontrarem-se na forma ionizada, fator que favorece as interações eletrostáticas entre as cadeias poliméricas (tanto entre cadeias de xilanas, quanto entre cadeias de xilanas e a celulose), melhorando, conseqüentemente, a adsorção de xilanas à fibra celulósica.

Em virtude dos resultados obtidos, recomenda-se sistemático controle das variáveis pH e temperatura para o tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica. Desta forma, na continuidade desse estudo serão abordadas as características das polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de xilanas sob condições aperfeiçoadas dos valores de pH e temperatura, sendo os mesmos equivalentes à 12,5 e 120 °C, respectivamente.

3.2 Avaliação da qualidade das polpas celulósicas

As modificações ocorridas na polpa celulósica branqueada de eucalipto, advindas do tratamento de adsorção de xilanas, foram avaliadas em relação às características químicas, morfológicas e absorventes das polpas, bem como das propriedades físico-mecânicas e ópticas dos papéis produzidos. Desse modo serão

apresentados e discutidos os resultados obtidos para as polpas referência (REF) e adsorvidas com xilanas nas doses equivalentes à 10, 20, 30 e 40%, correspondendo às polpas XL1, XL2, XL3 e XL4, respectivamente.

3.2.1 Análises químicas

Na Tabela 3 são apresentados os resultados das análises químicas obtidos para as polpas referência e adsorvidas com xilanas, sendo os valores de cada análise avaliados estatisticamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

Tabela 3 – Análises químicas das polpas celulósicas referência (REF) e adsorvidas com xilanas, nas doses equivalentes à 10, 20, 30 e 40% (XL1, XL2, XL3 e XL4, respectivamente)

Parâmetros	REF	XL1	XL2	XL3	XL4
Glicanas, %	82,46 a *	81,30 a	80,90 ab	80,95 a	79,30 b
Xilanas, %	14,51 a	15,76 ab	16,71 bc	17,63 cd	18,63 d
Ácidos urônicos, %	0,72 a	0,93 a	1,00 a	1,03 a	0,97 a
Ácidos hexenurônicos, %	0,14 a	0,15 b	0,16 b	0,16 b	0,16 b
Carboxilas, meq/100g	6,63 a	7,56 ab	7,89 ab	7,90 ab	8,65 b
Carbonilas, meq/100g	4,33 a	4,25 a	4,17 a	4,17 a	4,66 a

*Médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha, não diferem significativamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

Como visualizado, verificou-se diferença significativa, pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade, nas médias percentuais do conteúdo de xilanas das polpas referência e adsorvidas com xilanas, sendo o aumento proporcional à dose de xilana aplicada. O aumento reflete o tratamento de adsorção aplicado, e influenciará positivamente em importantes propriedades das polpas, especialmente quanto à sua refinabilidade.

As médias para os conteúdos de glicanas também apresentaram diferença significativa, pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade, havendo tendência de diminuição do valor em função do tratamento de adsorção de xilanas, para algumas das polpas avaliadas (XL2 e XL4). Embora seja relatado decréscimo no conteúdo de

glicanas, o mesmo não é atribuído a uma possível degradação do polímero, e sim a uma alteração no perfil dos carboidratos, uma vez que xilanas foram adsorvidas à polpa celulósica, e atendendo, portanto, ao balanço de massas dos constituintes das polpas celulósicas.

Em princípio, esperava-se uma tendência de aumento dos conteúdos de ácidos urônicos e hexenurônicos das polpas adsorvidas com xilanas, já que os mesmos estão associados a estas hemiceluloses. Entretanto, apenas o conteúdo de ácidos hexenurônicos apresentou diferença significativa dos dados, pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade, sendo relatado aumento em função do tratamento de adsorção de xilanas. Contudo, entre si, os valores para as polpas tratadas não apresentaram diferença significativa. Tal observação pode ser fundamentada pelo fato dos conteúdos de ácidos urônicos e hexenurônicos serem dependentes da metodologia de obtenção das xilanas utilizadas para adsorção, isto é, dependerem dos métodos empregados no seu isolamento, que no presente estudo é de certa forma desconhecido, por tratar-se de uma xilana comercial.

Complementarmente, foi avaliado o perfil de grupos funcionais das polpas celulósicas estudadas, sendo realizadas quantificações dos grupos carboxílicos e carbonílicos. Como verificado, não existiu diferença significativa, pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade, para o conteúdo de grupos carbonílicos em função da adsorção de xilanas à polpa celulósica. Por outro lado, para o conteúdo de grupos carboxílicos, existiu uma tendência de aumento em função da adsorção de xilanas, resultado de acordo com a literatura (Westbye *et al.*, 2006; Köhnke e Gatenholm, 2007b). Foi verificado aumento máximo de 30,47% no teor de grupos carboxílicos, quando a polpa foi tratada com 40% de xilanas (adsorção de 60,76%). A Figura 4 confirma a existência de correlação positiva entre os conteúdos de xilanas e de grupos carboxílicos no tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica.

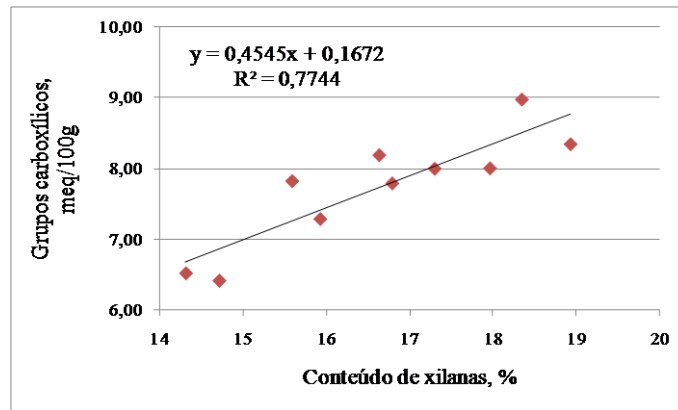


Figura 4 – Correlação entre os conteúdos de xilanas e de grupos carboxílicos das polpas no tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica.

O acréscimo de grupos carboxílicos, advindo da adsorção de xilanas, poderá impactar positivamente em importantes propriedades da polpa celulósica, bem como no papel produzido. O aumento de densidade de carga superficial é capaz de influenciar propriedades físicas, incluindo flexibilidade, intumescimento, ligações interfibras e refinabilidade (Lindström e Carlsson, 1982; Schönberg *et al.*, 2001; Dang *et al.*, 2006).

3.2.2 Análises morfológicas

Características morfológicas do material fibroso ostentam importante função no desenvolvimento de propriedades papeleiras, de forma que caracterizar morfológicamente o material fibroso é uma importante ferramenta na previsão acerca do comportamento da polpa celulósica em condições operacionais do processo, podendo auxiliar na compreensão da consolidação das propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel formado.

As polpas celulósicas referência e adsorvidas com xilanas foram analisadas morfológicamente quanto aos parâmetros: *coarseness*, número de fibras por grama, teor de finos, comprimento médio e largura média do material fibroso, através do equipamento Galai CIS-100. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Análise morfológica do material fibroso para as polpas celulósicas referência (REF) e adsorvidas com xilanas, nas doses equivalentes à 10, 20, 30 e 40% (XL1, XL2, XL3 e XL4, respectivamente)

Parâmetros	REF	XL1	XL2	XL3	XL4
Coarseness, mg/100m	4,58 a *	4,69 a	4,90 a	5,81 b	7,36 c
No de fibras/g, milhões	28,25 a	28,77 a	23,91 ab	20,15 b	18,50 b
Comprimento médio, mm	0,81 ab	0,84 a	0,93 c	0,86 ac	0,74 b
Largura Média, mm	32,19 a	30,92 a	33,82 a	33,52 a	32,46 a
Teor de finos, %	11,84 a	11,21 a	11,06 a	11,34 a	11,31 a

*Médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha, não diferem significativamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

Segundo Foelkel (2007) o comprimento da fibra dos eucaliptos é uma propriedade relativamente estável em sua faixa de variação, estando o valor médio ponderado entre 0,60 a 0,85 mm. Como visualizado, o comprimento médio para o material fibroso das polpas estudadas apresentou diferença significativa entre os níveis de tratamento, pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade. Entretanto, a variação observada encontra-se dentro dos valores previstos na literatura. Vale ressaltar que o equipamento Galai CIS-100 mensura todo material fibroso, incluindo fibras inteiras e quebradas, fator que pode influenciar em alterações nos valores medidos. Já os valores médios para os parâmetros largura média ponderada e teor de finos, do material fibroso para as polpas estudadas, não apresentaram diferença significativa pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

Como observado, existe diferença significativa dos dados, pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade, para o parâmetro *coarseness* das polpas celulósicas avaliadas. A propriedade, expressa como massa de polpa em miligrama por 100 metros de comprimento de fibras, apresentou perfil de aumento em função da adsorção de xilanas à polpa, observação previamente relatada por Pedrazzi (2009). De acordo com a autora o aumento no valor de *coarseness* pode ser explicado pelo elevado conteúdo de xilanas retido sobre as fibras, o que causa aumento aparente de massa fibrilar. Alto valor de *coarseness* está associado com fibras de paredes espessas e grossas, fibras mais rígidas

que possuem maior dificuldade de colapsarem, que produzem um papel de rede mais solta e frouxa, sem muita ligação interfibras, mais poroso, volumoso, rugoso e absorvente (Ramezani e Nazhad, 2004; Foelkel, 2009).

Já o parâmetro número de fibras por grama está associado ao peso de cada fibra individual, e por extensão, à “*coarseness*” da polpa e à porcentagem de parede celular sobre o volume da fibra. A população fibrosa se relaciona negativamente com *coarseness*, fato verificado nesse estudo, onde foi verificada diminuição do valor do número de fibras por grama em função do tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica.

Segundo a literatura, para fibras de eucalipto os valores de “*coarseness*” e número de fibras por grama variam nas faixas de 4,5 a 11 mg/100 m e 12 a 30 milhões, respectivamente (Carvalho, 1997; Foelkel, 2007). Sendo assim, os resultados obtidos nesse estudo refletem esses valores da literatura.

Sumarizando, as alterações morfológicas do material fibroso das polpas adsorvidas com xilanas, marcadas pelo aumento de *coarseness* e diminuição no número de fibras por grama, poderão refletir em importantes propriedades no processo de formação do papel.

3.2.3 Avaliação das propriedades absorventes

A fim de avaliar o efeito do tratamento de adsorção de xilanas em propriedades absorventes das polpas celulósicas serão tratados nesse item: o índice de retenção de água (IRA), relacionado à capacidade de hidratação e intumescimento das fibras, e o fenômeno de “*hornification*” das fibras, definido por Köhnke e Gatenholm (2007b) como a perda relativa na capacidade de hidratação das fibras depois de etapa de secagem. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5, sendo os valores para cada parâmetro avaliados estatisticamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

Tabela 5 – Valores do índice de retenção de água (IRA) e do fenômeno “*hornification*” das fibras para as polpas celulósicas referência (REF) e adsorvidas com xilanas, nas doses equivalentes à 10, 20, 30 e 40% (XL1, XL2, XL3 e XL4, respectivamente)

Parâmetros	REF	XL1	XL2	XL3	XL4
IRA ₀ , % **	101,30 a*	118,48 b	124,85 b	126,19 b	130,51 b
IRA ₁ , % **	83,00 a	105,91 b	114,41 bc	117,06 bc	121,66 c
“ <i>Hornification</i> ”, %	18,07 a	10,61 ab	8,33 b	7,22 b	6,78 b

*Médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha, não diferem significativamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

**IRA₀ é o índice de retenção de água da polpa que não foi submetida à secagem; e IRA₁ é índice de retenção de água da polpa que foi submetida à secagem à 105 °C.

Como observado, o tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica promoveu acréscimo do valor do IRA e decréscimo do fenômeno de “*hornification*” das fibras. O aumento do IRA reflete o acréscimo de densidade de carga da fibra (grupos carboxílicos), e também, o decréscimo da população fibrosa, anteriormente relatados. Os parâmetros citados estão relacionados à melhoria de intumescimento das fibras, advinda da adsorção de xilanas. Por outro lado, a adsorção de xilanas reduz o fenômeno de “*hornification*” das fibras. Segundo Rebuzzi e Evtuguin (2007) as hemiceluloses previnem o efeito de “*hornification*” por diminuírem a formação de agregações interfibras.

Como ilustrado na Figura 5, o conteúdo de xilanas da polpa celulósica correlaciona-se positiva e negativamente com os parâmetros IRA e o fenômeno de “*hornification*” das fibras, respectivamente. O maior valor de IRA, equivalente à 130,51%, foi verificado para a polpa celulósica com maior conteúdo de xilanas (XL4), e representa um aumento equivalente à 28,84%, em relação à polpa referência (REF). Para a mesma polpa adsorvida com xilana foi verificado valor do fenômeno de “*hornification*” equivalente à 6,78% (redução de 62,48%).

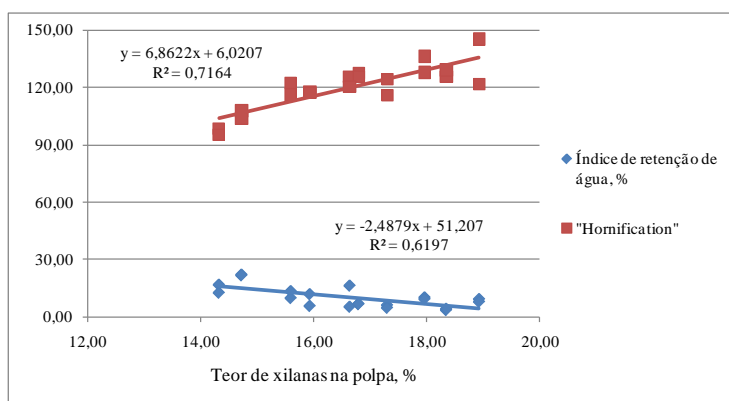


Figura 5 – Correlações entre o índice de retenção de água e o fenômeno “*hornification*” das fibras com o conteúdo de xilanas das polpas celulósicas.

Em virtude de modificações nas propriedades químicas, morfológicas e absorventes das polpas celulósicas, advindas do tratamento de adsorção de xilanas, espera-se que as mesmas reflitam em melhorias de refinabilidade, bem como no desenvolvimento de propriedades de resistência do papel produzido.

3.2.4 Avaliação do refino e das propriedades dos papéis produzidos

As polpas celulósicas referência e obtidas pelo tratamento de adsorção de xilanas foram refinadas em moinho laboratorial PFI e avaliadas quanto às suas propriedades físico-mecânicas e ópticas, com o objetivo de caracterizar a qualidade para produção de papéis *tissue*, *P&W* (papel de escrever e imprimir) ou outra categoria pertinente, em função das características adquiridas.

No processo produtivo do papel o refino é uma etapa importante e tem por objetivo causar o intumescimento das fibras e melhorar sua capacidade de ligação (Reiner, 1994). Uma maneira de avaliar o desenvolvimento do refino da polpa celulósica é através do grau Schopper Riegler ($^{\circ}\text{SR}$), que mede a resistência da polpa à drenagem, ou seja, um indicativo da dificuldade com que a água escoar através das fibras. Quanto maior for o escoamento, menor será a resistência à drenagem e, conseqüentemente, menor será o $^{\circ}\text{SR}$.

Na Figura 6 é apresentado o comportamento das polpas celulósicas referência e obtidas pelo tratamento de adsorção de xilanas durante a etapa de refino. As equações ajustadas para a predição da resposta das polpas, expressa pelo grau Schopper Riegler, em função do consumo de energia da etapa de refino são apresentadas no Apêndice B (Tabela 4B). O consumo de energia foi escolhido por representar uma variável amplamente discutida entre os papeleiros, buscando-se sempre redução do seu valor. Cabe ressaltar que, no processo produtivo do papel, a etapa de refino está entre as que mais demandam energia.

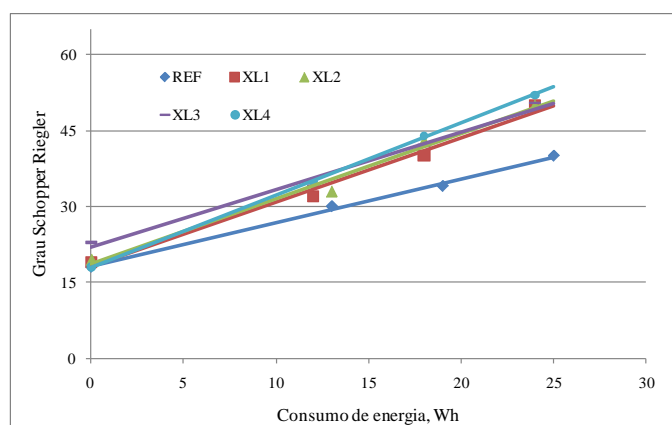


Figura 6 – Avaliação do grau de refino (grau Schopper Riegler) para as polpas celulósicas referência (REF) e obtidas pelo tratamento de adsorção de xilanas nas doses equivalentes à 10, 20, 30 e 40% (XL1, XL2, XL3 e XL4, respectivamente).

Como observado, as polpas tratadas exibiram a tendência de menor demanda energética para atingirem um mesmo grau de refino, expressa pelo °SR. Foi observada redução média equivalente à 33%, para as polpas adsorvidas com xilanas. A tendência de redução da demanda energética da etapa de refino, para as polpas tratadas, está relacionada ao aumento no valor do IRA das mesmas, fator que reflete em aumento de resistência à drenagem das polpas (aumento do °SR).

Visando facilitar comparações das propriedades papeleiras, entre os níveis de tratamentos aplicados à polpa celulósica, foram plotadas curvas do desenvolvimento da propriedade em função do consumo de energia na etapa de refino. Os dados

experimentais, na íntegra, são apresentados no Apêndice B (Tabelas 2-3B), e para melhor visualização dos resultados algumas propriedades, frequentemente avaliadas nos segmentos de papéis tissue e P&W, estão apresentadas graficamente (Figuras 7 e 8) e serão detalhadas à seguir. No mesmo sentido, também foram ajustadas equações de regressão (apresentadas no Apêndice B – Tabelas 5-13B), e análise estatística de identidade de modelos, para cada propriedade avaliada.

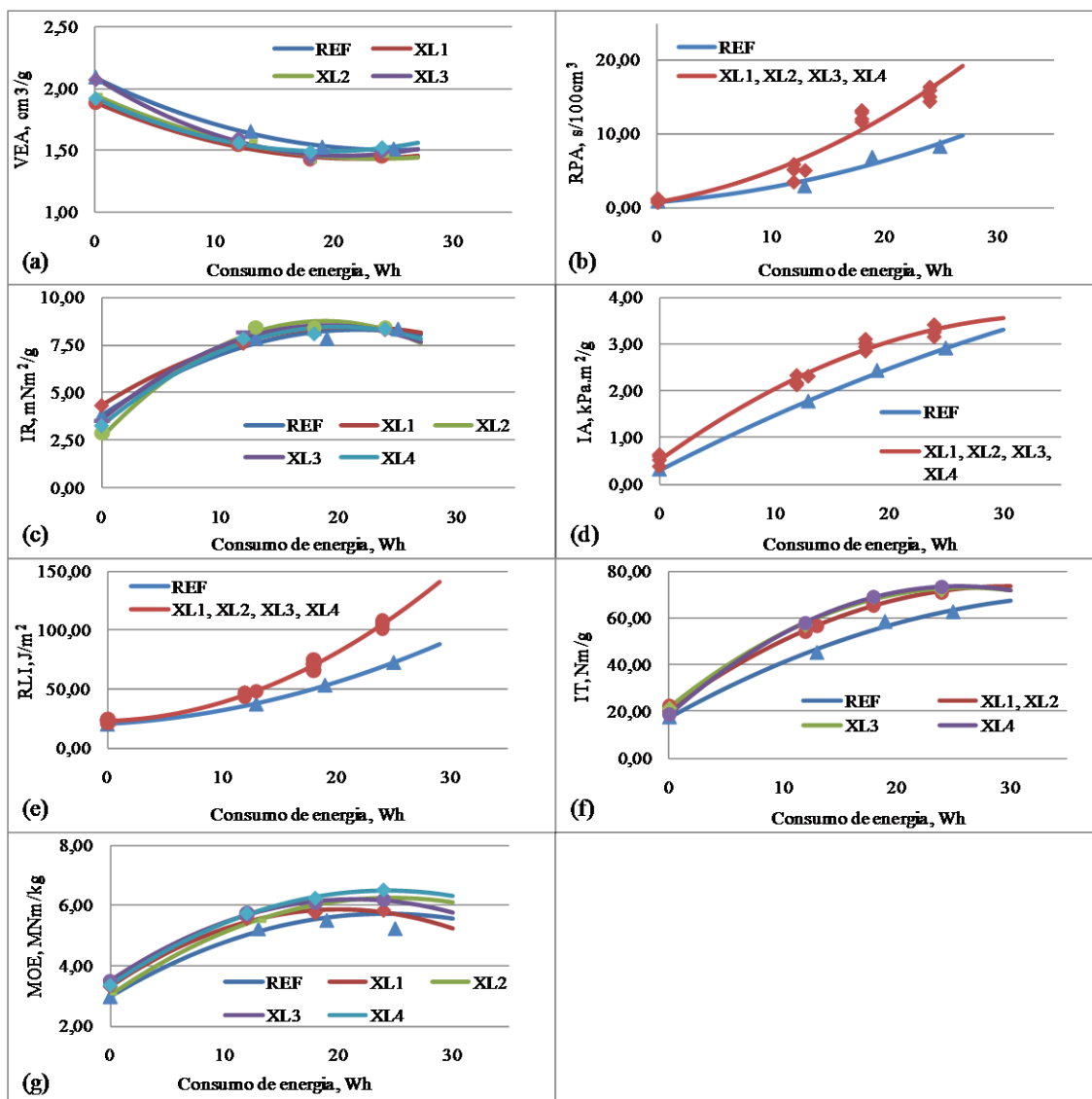


Figura 7 – Curvas das propriedades volume específico aparente – VEA (a), resistência à passagem de ar – RPA (b), índice de rasgo – IR (c), índice de arrebentamento – IA (d), resistência de ligações interfibras – RLI (e), índice de tração – IT (f) e módulo de elasticidade específico – MOE (g), em função do consumo de energia de refino, para os papéis produzidos a partir do tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica referência.

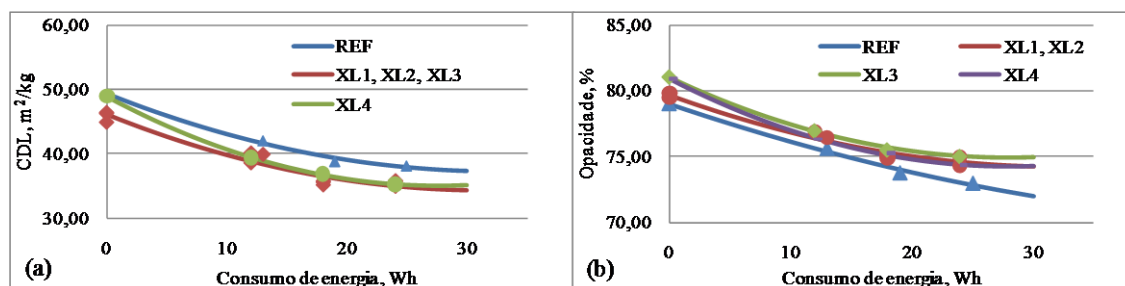


Figura 8 – Curvas das propriedades coeficiente de dispersão de luz – CDL (a) e opacidade (b), em função do consumo de energia de refino, para os papéis produzidos à partir do tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica referência.

3.2.4.1 Propriedades físico-mecânicas

Volume específico aparente

O volume específico aparente (VEA) é uma propriedade relacionada à capacidade de uma determinada folha apresentar maior ou menor volume a uma gramatura específica. No seguimento de papéis *tissue*, e outros papéis porosos e volumosos, esta propriedade reflete no bom desempenho nas operações de suas máquinas de fabricação e em sua comercialização (Pedrazzi, 2009).

Na Figura 7a é apresentada a tendência das curvas do VEA para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas com xilanas. Foi observada diferença significativa, pelo teste F à 5% de probabilidade, entre as curvas avaliadas. Havendo, portanto, diferença significativa entre os níveis de tratamento avaliados.

Como observado, existiu perfil de diminuição do VEA em função do tratamento de adsorção de xilanas, sendo os mais elevados valores da propriedade verificados para a polpa referência, ou seja, aquela com menor conteúdo de xilanas. De acordo com Foelkel (2007) para alguns tipos de papéis os altos teores de hemiceluloses podem ser indesejáveis, tais como papéis *tissue*, decorativos, papéis-filtro, etc. Sendo assim, as polpas produzidas nesse estudo não atenderiam esse mercado de papéis, em função do

decréscimo da propriedade VEA. Resultados similares foram observados por Pedrazzi (2009).

Resistência à passagem de ar

A resistência à passagem de ar (RPA) representa a dificuldade que um determinado volume de ar encontra para passar através de uma folha de papel e é dependente do número, tamanho, forma e distribuição dos poros no material (D'Almeida, 1988).

Na Figura 7b é apresentada a tendência das curvas de RPA para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas com xilanas. Foi observada diferença significativa entre as curvas das polpas referência e tratadas, pelo teste F à 5% de probabilidade. Entretanto, entre si, as curvas para as polpas tratadas não apresentaram diferença significativa, sendo representadas por uma única curva.

Como visualizado, ocorreu aumento da propriedade em função do tratamento, verificando-se um aumento médio equivalente à 63,42% para as polpas tratadas. Como a RPA relaciona-se à estrutura do papel, ao grau de entrelaçamento entre as fibras, à porosidade, às ligações interfibras, etc., aparentemente o tratamento de adsorção de xilanas promoveu o desenvolvimento de algumas dessas características. Os resultados estão de acordo com a propriedade VEA, onde foi verificada tendência de diminuição do seu valor em função do tratamento da polpa, sugerindo menor porosidade e maior grau de ligações interfibras do papel formado e, portanto, maior valor de RPA.

Índice de rasgo

A resistência ao rasgo é o trabalho executado por um pêndulo, necessário para rasgar um conjunto de folhas, após um corte inicial de comprimento específico ter sido

previamente realizado nas amostras (Smook, 1990). O índice de rasgo (IR) é o resultado da divisão da força média necessária para rasgar a folha pela gramatura (D'Almeida, 1988).

Na Figura 7c é apresentada a tendência das curvas do IR para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas com xilanas. Foi observada diferença significativa, pelo teste F à 5% de probabilidade, entre as curvas avaliadas. Havendo, portanto, diferença significativa entre os níveis de tratamento avaliados.

Como observado, não foi verificado aumento do IR proporcional à intensidade de tratamento. Nos níveis mais elevados de refino verificou-se tendência de diminuição do IR. Tal observação também foi relatada por Pedrazzi (2009), que relacionou a queda à ação do corte das lâminas do refinador que causa a redução do comprimento médio das fibras e, também, ao conteúdo de hemiceluloses desses papéis, que aparentemente evidencia tal tendência. De acordo com Salomão *et al.* (2000) as hemiceluloses melhoram a ação do refino, e ao mesmo tempo, diminuiu a relação índice tração versus índice de rasgo, devido à diminuição no conteúdo proporcional de celulose.

Índice de arrebentamento

A resistência ao arrebentamento representa a força necessária para promover o arrebentamento da folha de papel, ao se aplicar uma pressão crescente, transmitida por um diafragma elástico de área circular (Smook, 1990). O índice de arrebentamento (IA) é determinado ao dividir a resistência ao arrebentamento pela gramatura do papel testado.

Na Figura 7d é apresentada a tendência das curvas do IA para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas com xilanas. Foi observada diferença significativa entre as curvas das polpas referência

e tratadas, pelo teste F à 5% de probabilidade. Entretanto, entre si, as curvas para as polpas tratadas não apresentaram diferença significativa, sendo representadas por uma única curva.

Como observado, existiu a tendência de aumento da propriedade em função da adsorção de xilanas à polpa celulósica, sendo verificado um aumento médio de 39,01% no valor do IA para as polpas tratadas. Como o valor da propriedade é influenciado, principalmente, pelo número de ligações interfibras e pela força destas ligações, aparentemente a adsorção de xilanas contribui para o desenvolvimento de ligações interfibras.

Resistência das ligações interfibras

A propriedade resistência de ligações interfibras (RLI) está associada ao teor de hemiceluloses da polpa, à fração parede (colapsabilidade), ao teor de finos, à carga iônica, à degradação das cadeias de celulose e à população fibrosa (Foelkel, 2009).

Na Figura 7e é apresentada a tendência das curvas de RLI para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas com xilanas. Foi observada diferença significativa entre as curvas das polpas referência e tratadas, pelo teste F à 5% de probabilidade. Entretanto, entre si, as curvas para as polpas tratadas não apresentaram diferença significativa, sendo representadas por uma única curva.

Como observado, existiu a tendência de aumento da RLI em função do tratamento, sendo verificado um aumento médio de 28,03% da propriedade para as polpas tratadas. Aumento da RLI em função da deposição de xilanas à polpa celulósica foi anteriormente reportado por Muguet (2009).

O desenvolvimento da RLI ostenta importante função na consolidação de propriedades papelarias, influenciando positivamente as propriedades do papel que dela

dependem, como a RPA, IR e IA, anteriormente discutidas. Por outro lado, são desfavorecidas as propriedades do papel onde o desenvolvimento de ligações interfibras é indesejável, como observado para o VEA.

Índice de tração

O índice de tração (IT) expressa a resistência do papel à tração e, deriva da força de tração responsável pela ruptura do corpo de prova, em relação à sua largura e sua gramatura. O número de ligações interfibras durante a formação do papel é o parâmetro que mais influencia essa propriedade (D'Almeida, 1988).

Na Figura 7f é apresentada a tendência das curvas do IT para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas com xilanas. Foi observada diferença significativa, pelo teste F à 5% de probabilidade, entre as curvas avaliadas. Havendo, portanto, diferença significativa entre os níveis de tratamento avaliados.

Como observado, existiu a tendência de aumento da propriedade proporcional à dose de xilanas adsorvidas à polpa celulósica. Foi verificado aumento médio equivalente à 17,85% no valor do IT para as polpas tratadas. Sendo assim, a adsorção de xilanas à polpa demonstra contribuir para a resistência à tração do papel formado, tornando essas polpas competitivas no mercado de papéis onde tal propriedade é requerida, como é o caso de papéis de imprimir e escrever. Nesse tipo de papel a resistência à tração indica a probabilidade de ruptura quando os mesmos são sujeitos a tensão exercida durante o processo de impressão (D'Almeida, 1988).

De acordo com Schönberg *et al.* (2001) a adsorção de xilanas à polpa celulósica melhora propriedades de resistência do papel formado, sendo o aumento atribuído ao incremento de densidade de carga superficial da fibra celulósica.

Modulo de elasticidade específico

O módulo de elasticidade específico (MOE) expressa a capacidade de um material resistir à deformação, quando submetido a um esforço, a cada variação crescente de carga aplicada por unidade de massa específica do material (Silva e Oliveira, 2000).

Na Figura 7g é apresentada a tendência das curvas do MOE para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas com xilanas. Foi observada diferença significativa, pelo teste F à 5% de probabilidade, entre as curvas avaliadas. Havendo, portanto, diferença significativa entre os níveis de tratamento avaliados.

Como visualizado, existiu a tendência de aumento da propriedade em função do tratamento, verificando-se aumento médio equivalente à 12,20% para as polpas adsorvidas com xilanas. Tendência similar foi verificada por Muguet (2009), onde o autor atribui o aumento da propriedade à rigidez do papel, promovida pela deposição de xilanas. Desta maneira, as xilanas contribuem para o incremento do MOE, dentre outros fatores, devido ao desenvolvimento da resistência de ligações interfibras, que de certa maneira promove uma aparente rigidez da folha formada.

3.2.4.2 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas, representadas nesse estudo pelo coeficiente de dispersão de luz e pela opacidade, são determinadas pelas características estruturais das fibras que constituem a folha do papel. São parâmetros importantes para papéis utilizados para imprimir e escrever, pois são indicadores que determinam a habilidade dessa folha de obstruir a passagem da luz (Queiroz *et al.*, 2004).

Coeficiente de dispersão de luz

O coeficiente de dispersão de luz (CDL) mensura a capacidade da folha para dispersar a luz, relacionando-se à intensidade do feixe de luz incidente com a do feixe de luz dispersa.

Na Figura 8a é apresentada a tendência das curvas do CDL para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas com xilanas. Foi observada diferença significativa entre as curvas das polpas avaliadas, pelo teste F à 5% de probabilidade. Entretanto, as curvas para as polpas XL1, XL2 e XL3 não apresentaram diferença significativa, sendo representadas por uma única curva.

Como observado, existiu a tendência de diminuição da propriedade em função da intensidade de tratamento aplicada, sendo a diminuição média equivalente à 5,84%. A polpa referência apresentou maiores valores de CDL no desenvolvimento do refino, em função do seu menor número de ligações interfibras, o que proporciona maior número de interfaces interfibras, refratando e refletindo mais luz.

Opacidade

A opacidade é a propriedade relacionada com a quantidade de luz transmitida através do papel. Assim, um papel perfeitamente opaco é aquele que não permite a passagem de luz através da sua estrutura.

Na Figura 8b é apresentada a tendência das curvas de opacidade para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas com xilanas. Foi observada diferença significativa entre as curvas das polpas avaliadas, pelo teste F à 5% de probabilidade. Entretanto, as curvas para as polpas XL1 e XL2 não apresentaram diferença significativa, sendo representadas por uma única curva.

Como observado, existiu a tendência de aumento do valor de opacidade em função da intensidade de tratamento aplicada à polpa. Foi verificado aumento médio equivalente à 1,94% no valor da propriedade para as polpas tratadas. De acordo com Queiroz *et al.* (2004) uma menor opacidade pode ser explicada por uma melhor compactação da estrutura da folha de papel, o que reduz o número de interfaces fibras/ar.

3.3 Avaliação do conteúdo de xilanas no desenvolvimento da etapa de refino

Com o objetivo de avaliar o comportamento do conteúdo de xilanas no desenvolvimento da etapa de refino das polpas celulósicas, referência e adsorvidas com xilanas, fez-se a quantificação dos carboidratos (glicanas e xilanas) após as diferentes intensidades de refino analisadas (0, 1000, 1500 e 2000 número de revoluções). Os resultados, em sua integridade, podem ser visualizados no Apêndice B (Tabela 14B).

Como observado, na Figura 9, existe a tendência de diminuição do conteúdo de xilanas com o desenvolvimento do refino das polpas celulósicas, entretanto, mesmo com os decréscimos, os valores para as polpas tratadas foram superiores aos da polpa referência. Tal observação ratifica o postulado que uma parcela das xilanas adsorvidas às polpas celulósicas é mantida, mesmo depois de realizada etapa de refino, e contribuem em propriedades de resistência do papel formado. É bem fundamentado que hemiceluloses contribuem para o desenvolvimento de ligações interfibras, aumentando a densidade de carga superficial da fibra celulósica.

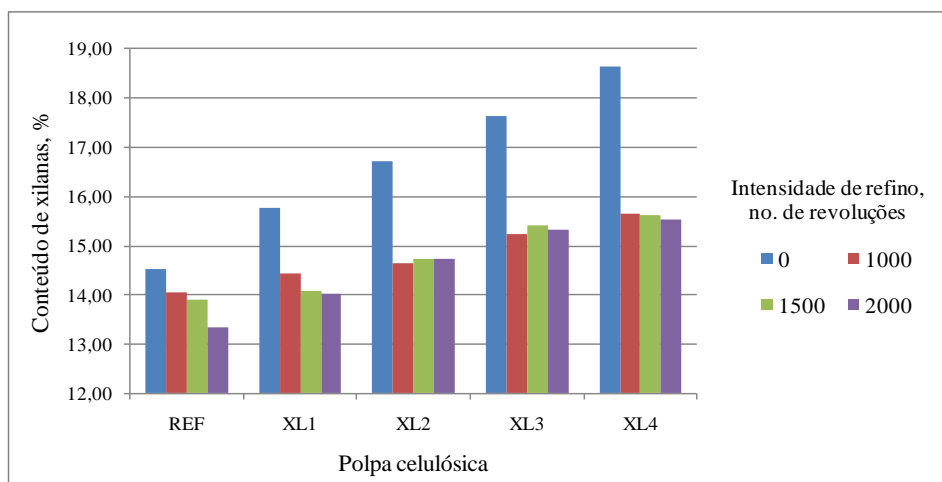


Figura 9 – Conteúdo de xilanas, no desenvolvimento da etapa de refino, para as polpas celulósicas referência (REF) e adsorvidas com xilanas nas doses equivalentes à 10, 20, 30 e 40% (XL1, XL2, XL3 e XL4, respectivamente).

4. CONCLUSÕES

- A eficiência da adsorção de xilanas à polpa celulósica mostrou-se fortemente relacionada às variáveis de tratamento pH e temperatura. Das condições avaliadas, as que demonstraram melhores valores de adsorção (equivalente à 60,67%) foram: pH 12,5 e temperatura de 120 °C, sendo escolhidas para o desenvolvimento do tratamento de adsorção de xilanas à polpa branqueada de eucalipto.

- Análises químicas comprovaram o aumento do conteúdo de xilanas para as polpas tratadas, em função do tratamento da adsorção das hemiceluloses. Verificou-se, também, perfil de aumento do teor de grupos carboxílicos advindo da adsorção de xilanas.

- Morfologicamente a adsorção de xilanas promoveu aumento no valor de *coarseness* e redução no número de fibras por gramas do material fibroso, sendo mantidos constantes os valores de teor de finos, largura e comprimento médio das fibras.

- As polpas adsorvidas com xilanas apresentaram desenvolvimento de propriedades de absorção (aumento no valor do índice de retenção de água) e redução do fenômeno de “*hornification*” das fibras.

- As polpas tratadas obtiveram maiores valores de grau Schopper Riegler e, conseqüentemente, apresentaram melhor refinabilidade. A demanda energética para as polpas tratadas foi significativamente reduzida comparando-se com a polpa referência (redução média equivalente à 33%).

- O desenvolvimento de propriedades físico-mecânicas e ópticas dos papéis formados à partir das polpas tratadas foi substancialmente evidenciado. Foi observado aumento nas propriedades de resistência à passagem de ar, índice de arrebatamento, resistência de ligações interfibras, índice de tração, módulo de elasticidade e opacidade.

Por outro lado, verificou-se redução nas propriedades de volume específico aparente e coeficiente de dispersão de luz. Sumarizando, as alterações nas propriedades devem-se, especialmente, ao desenvolvimento de ligações interfibras promovido pela adsorção de xilanas à polpa.

- No desenvolvimento da etapa de refino foi verificada redução do conteúdo de xilanas das polpas celulósicas, todavia, o conteúdo para as polpas tratadas, mesmo com o decréscimo, foi mantido superior à polpa referência, confirmando a ação da hemicelulose na consolidação de propriedades papeleiras.

- Em virtude dos resultados obtidos é plausível pensar na aplicação industrial da adsorção de xilanas à polpa celulósica, atentando às peculiaridades industriais requeridas. Acrescenta-se que a qualidade da hemicelulose utilizada, bem como as variáveis de tratamento, é de fundamental importância, regendo a eficiência de adsorção à polpa celulósica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Carvalho, H.G. (1997) Efeito da idade de corte da madeira e de variáveis de refino nas propriedades da celulose kraft branqueada de eucalipto. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 103p.
- D’Almeida, M.L.O. (1988) Celulose e Papel. Tecnologia de fabricação do papel. 2. ed., v.2, São Paulo: IPT, 403p.
- Dahlman, O.; Jacobs, A.; Sjöberg, J. (2003) Molecular properties of hemicelluloses located in the surface and inner layers of hardwood and softwood pulps. *Cellulose*, 10:325-334.
- Dang, Z.; Elder, T.; Ragauskas, A.J. (2006) Influence of Kraft pulping on carboxylate content of softwood kraft pulps. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45:4509-4516.
- Evtuguin, D.V.; Tomás, J. L., Silva, A.M.S.; Pascoal Neto, C. (2003). Characterization of an acetylated heteroxylans from *Eucalyptus globulus* Labill. *Carbohydrate Research*, 338:597-607.
- Foelkel, C. (2007) As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose kraft para a fabricação de papel. In: Eucalyptus Online Book & Newsletter.
- Foelkel, C. (2009) Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos. In: Eucalyptus Online Book & Newsletter.
- Henriksson, A.; Gatenholm, P. (2001) Controlled assembly of glucuronoxylans onto cellulose fibres. *Holzforschung*, 55:494-502.
- Horvarth, A.E.; Lindström, T. (2006) The influence of colloidal interactions on fiber network strength. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309:511-517.
- ISO standard (2007) ISO 23714:2007, Determination of water retention value (WRV).
- Köhnke, T.; Gatenholm, P. (2007a) Modification of cellulosic fibres by controlled xylan adsorption and its effect on softwood pulp properties. In: 12th African Pulp & Paper Week. ICC, Durban, South Africa, 25-28 June.
- Köhnke, T.; Gatenholm, P. (2007b) The effect of controlled glucuronoxylan adsorption on drying-induced strength loss of bleached softwood pulp. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 22:508-515.
- Linder, Å.; Bergman, R.; Bodin, A.; Gatenholm, P. (2003) Mechanism of assembly of xylan onto cellulose surfaces. *Langmuir*, 19:5072-5077.
- Lindström, T.; Carlsson, G. (1982) The effect of carboxyl groups and their ionic form during drying on the hornification of cellulose fibers. *Sven. Papperstidn.*, 85:R146-R151.
- Monrroy, M.; Mendonça, R.T.; Ruiz, J.; Baeza, J.; Freer, J. (2009) Estimating glucan, xylan, and methylglucuronic acids in kraft pulps of *Eucalyptus globulus* using FT-NIR spectroscopy and multivariate analysis. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 29(2):150-163.

- Muguet, M.C.S. (2009) Métodos alternativos para a deposição de xilanas em polpas de eucalipto. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Tecnologia de Celulose e Papel), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.
- Pedrazzi, C. (2009) Influência das xilanas na produção e nas propriedades de polpas de eucalipto para papéis. Dissertação (Doutorado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 210p.
- Pinto, P.C.; Evtuguin, D.V.; Pascoal Neto, C. (2005) Structure of hardwood glucuronoxylans: modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping. *Carbohydrate Polymers*, 60:489-497.
- Queiroz, S.C.S.; Gomide, J.L.; Colodette, J.L.; Oliveira, R.C. (2004) Effect of wood basic density on kraft pulp quality of hybrid *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden X *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake clones. *R. Árvore*, 28(6):901-909.
- Ramezani, O.; Nazhad, M.M. (2004) The effect of coarseness on paper formation. In: African Pulp and Paper Week. International Convention Centre, Durban, October 12-15th. TAPPSA.
- Rebuzzi, F.; Evtuguin, D.V. (2007) About glucuronoxylan effect on the hornification of *E. globulus* bleached pulps. In: Proceedings of 3rd International Colloquium on Eucalyptus Kraft Pulp, Belo Horizonte, Brazil, March 4-7.
- Regazzi, A. (1993) Teste para identificar a identidade de modelos de regressão e igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal. *Revista Ceres*, Viçosa, 40:176-195.
- Regazzi, A., Silva, C.H.O. (2004) Teste para verificar a igualdade de parâmetros e identidade de modelos de regressão não-linear. I. Dados no delineamento inteiramente casualizado. *Revista Matemática Estatística*, São Paulo, 22(3):33-45.
- Reiner, F.J.M. (1994) Mecanismo de ligação entre as fibras e a importância do refino. *O Papel*, 55(1):29-32.
- Salomão, K.G.; Gomide, J.L.; Colodette, J.L.; Kogan, J.; Jaaskelainen, A.S.; Argyropoulos, D.S. (2000) Características e branqueabilidade de polpas kraft/polissulfeto de madeiras de *Eucalyptus* e de *Pinus*. In: Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, XXXIII. *Anais...*, São Paulo, ABTCP.
- Schönberg, C.; Oksanen, T.; Suurnäkki, A.; Kettunen, H.; Buchert, J. (2001) The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft fibres. *Holzforschung*, 55:639-644.
- Scott, R.W. (1979) Colorimetric determination of hexuronic acids in plant materials. *Analytical Chemistry*, 7:936-941.
- Silva, R.P.; Oliveira, R.C. (2000) Efeitos da ação do refino e da reciclagem nas propriedades de papéis de pinus e eucalipto. *Revista Árvore*, 24(3):349-360.
- Smook, G.A. (1990) Manual para técnicos de pulpa y papel. 1. ed. Atlanta: Tappi Press, 396p.

- TAPPI standard (2002) T403 om-02, Bursting strength of pulp.
- TAPPI standard (2004) T414 om-04, Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method).
- TAPPI standard (2005) T541 om-05, Internal bond strength of paperboard (Z-direction tensile).
- TAPPI standard (2006) T205 sp-06, Forming handsheets for physical tests of pulp.
- TAPPI standard (2006) T220 sp-06, Physical testing of pulp handsheets.
- TAPPI standard (2006) T494 om-06, Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus).
- TAPPI standard (2006) T551 om-06, Thickness of paper and paperboard (Soft platen method).
- TAPPI standard (2007) T1214 sp-07, Interrelation of reflectance, R_0 ; Reflectivity, R_∞ ; Opacity, $C_{0.89}$; Scattering, s ; and Absorption, k .
- TAPPI standard (2007) T536 om-07, Resistance of paper to passage of air (High-pressure Gurley method).
- TAPPI standard (2008) T237 om-08, Carboxyl content of pulp.
- TAPPI standard (2008) T248 sp-08, Laboratory beating of pulp (PFI mill method).
- TAPPI standard (2008) T410 om-08, Grammage of paper and paperboard (Weight per unit area).
- TAPPI standard (2009) T227 om-09, Freeness of pulp (Canadian standard method).
- TAPPI standard (2009) T249 cm-09, Carbohydrate content of extractive-free wood and wood pulp by gas-liquid chromatography.
- TAPPI standard (2009) T430 om-09, Copper number of pulp, paper and paperboard.
- Vuorinen, T.; Teleman, A.; Fagerstrom, P.; Buchert, J.; Tenkanen, M. (1996) Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. Proc. 1996 Intl. Pulp Bleaching Conf., *Tappi Press*, 1:43-51.
- Wallis, A.F.A.; Wearne, R.H.; Wright, P.J. (1996) Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to Kraft pulp yields. *Appita Journal*, 49(6)427-432.
- Weise, U.; Paulapuro, H. (1998) Hornification mechanisms and terminology. *Paperi Ja Puu - Paper and Timber*, 80(2)110-115.
- Westbye, P.; Köhnke, T.; Gatenholm, P. (2008) Fractionation and characterization of xylan rich extracts from birch. *Holzforschung*, 62:31-37.
- Westbye, P.; Svanberg, C.; Gatenholm, P. (2006) The effect of molecular composition of xylan extracted from birch on its assembly onto bleached softwood kraft pulp. *Holzforschung*, 60:143-148.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CARBOXIMETILCELULOSE E SEUS IMPACTOS NA QUALIDADE DA POLPA BRANQUEADA DE EUCALIPTO

ABSTRACT

Ongoing scientific and technical advances with eucalyptus fibers are directed at modifying fiber properties for specific paper properties. An important component in the development of new or improved lignocellulosic materials is the surface chemistry of the fiber. In this context, the present study aims to discuss the impacts of the carboxymethylcellulose (CMC) adsorption onto eucalyptus bleached fibers and their effects on paper properties. The CMC adsorption to the fibers resulted in changes of the superficial charge density of fibrous material, being reported an increase in the range of 10-16% in the content of carboxylic groups, depending on the CMC amount adsorbed (0.4-3.75%). In addition, the modified pulps presented development of absorption properties, marked by increased rates of water retention value (7-28%) and a distinguished reduction of the fiber hornification phenomenon (70%). Moreover, increase in refinability was observed, with significant reduction in energy demand (24%) during this stage. Improvements on physical-mechanical and optical properties were found and are, remarkably, dependent on the development of inter-fibers linkages due to the treatments.

1. INTRODUÇÃO

Conforme observado no Capítulo 2 e preconizado em referências especializadas, a adsorção polimérica à superfície de fibras celulósicas possibilita aumentar sua densidade de carga, aprimorando propriedades de resistência no papel formado. Uma diversidade polimérica tem potencial de adsorção à fibra, dentre eles a carboximetilcelulose (CMC), um polímero aniônico, derivado da celulose (Figura 1).

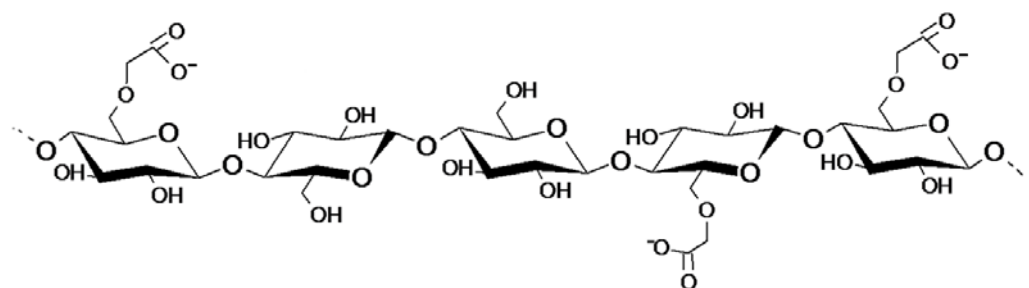


Figura 1 – Estrutura de uma cadeia parcial de carboximetilcelulose.

A CMC é produzida numa reação de duas etapas. A primeira é um tratamento alcalino numa etapa de mercerização com elevada carga de álcali em temperatura na faixa de 20-30 °C, em que a estrutura da celulose incha, formando-se a celulose alcalina. A segunda etapa é uma eterificação da celulose alcalina, em que se realiza a 60-80 °C, mediante a utilização de ácido monocloroacético ou de sal sódico, na qualidade de produtos químicos de eterificação. Na reação de eterificação, os grupos hidroxila nas posições 2, 3 e 6 da unidade anidroglicose são substituídos em graus variados; o número máximo de substituições é de 3, ainda que, para qualidades comerciais, o grau de substituição (DS) seja usualmente de 0,6-1,2 (Germgård, 2007).

Atualmente a CMC tem sido usada numa ampla variedade de produtos, tais como detergentes, colas para papel de parede, aditivos para sondas de petróleo, colagem de papéis, aditivos de gêneros alimentícios, etc. A sua capacidade de exercer

influência sobre as propriedades reológicas de soluções aquosas é particularmente interessante (Germgård, 2007).

No processo de fabricação do papel, a CMC pode ser usada como um aditivo, para melhorar o dimensionamento da superfície do papel, e como um componente de revestimento de cor (Blomstedt e Vuorinen, 2007; Blomstedt *et al.*, 2007b). Pode ser adsorvida à parede da fibra, aumentando sua densidade de carga superficial e, melhorando propriedades de resistência do papel formado (Laine *et al.*, 2002).

Polieletrólitos aniônicos, como a CMC, geralmente não são adsorvidos em fibras de celulose, devido à repulsão eletrostática entre as cargas negativas da superfície da fibra e do polieletrólito aniônico. Desta forma, para reter o polímero aniônico na fibra é necessário utilizar um sistema catiônico (Laine *et al.*, 2000 e 2002). Alternativamente, metodologias específicas promovem a adsorção da CMC à superfície da fibra, sem necessidade de utilização de aditivo catiônico. Segundo Watanabe *et al.* (2004), a CMC pode ser adsorvida controlando a condutividade elétrica e o DS do polímero. Blomstedt *et al.*, 2007a,b relataram que CMC com alto peso molecular e baixo DS pode ser adsorvida à superfície de fibras de celulose, sob condições específicas (1 hora, 60 °C, pH 12,5).

Estudos de fibras modificadas com CMC, e observadas por ESCA “*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*”, têm mostrado que o polímero encontra-se, preferencialmente, na superfície externa da fibra, e a adsorção é controlada pela porosidade da parede celular. Relatam-se, ainda, que a CMC está fortemente ligada à polpa, sendo, portanto, um processo irreversível, não afetado por lavagem ou processos mecânicos subsequentes (Mitikka-Eklund *et al.*, 1999).

Acredita-se que o mecanismo de adsorção da CMC à fibra celulósica é regido por ligações de hidrogênio intermoleculares, entre segmentos da cadeia de CMC não substituídas e a superfície da fibra. Na adsorção, os grupos carregados da CMC sofrem

repulsão, resultando em uma conformação expandida da fibra modificada. É sugerido que moléculas de água retidas após a adsorção da CMC estão localizadas nesta conformação expandida (Laine *et al.*, 2000 e 2002).

No processo de fabricação do papel, melhorias na retenção de aditivos químicos são alcançadas pela adsorção de CMC às fibras celulósicas. Adicionalmente, a adsorção de CMC gera uma uniformização de carga ao longo da superfície da fibra (Watanabe *et al.*, 2004). Blomstedt *et al.* (2007b) e Laine *et al.* (2000) relataram que o tratamento de polpas de celulose com CMC aumentou o seu valor de índice de retenção de água e, conseqüentemente, a resistência das ligações internas no papel formado.

Surfactantes catiônicos podem, facilmente, ser anexados à superfície de fibras tratadas com CMC, melhorando a resistência do papel formado. De acordo com Blomstedt e Vuorinen, (2007) a resistência de ligação (interna e de tração), e a densidade do papel aumentam quando fibras de celulose são tratadas com CMC e surfactantes, em água. Entretanto, com o mesmo tratamento, a resistência ao rasgo diminui.

Modificação de fibras de eucalipto com CMC, sob condições específicas, pode reduzir drasticamente a tendência ao arrancamento de vasos, no papel formado. Tal fato pode ser parcialmente explicado pela melhor integração de elementos de vasos na organização das fibras, ou seja, melhoria em propriedades de ligações interfibras. Desta forma, a qualidade de impressão pode ser aprimorada significativamente, para polpas que contêm elementos de vasos, após as mesmas serem modificadas com CMC (Blomstedt *et al.*, 2008).

A adsorção de CMC em polpas celulósicas abre novas possibilidades para a indústria papelreira. Nas fibras, estudos têm mostrado que sua adsorção tem efeito comparável ao refino. Ainda, as fibras tratadas apresentam incremento em propriedades de resistência, enquanto propriedades elásticas são menos afetadas. Os efeitos são

explicados pelo incremento na resistência de ligações interfibras (Laine *et al.*, 2002; Blomstedt e Vuorinen, 2007; Blomstedt *et al.*, 2007c).

Desta forma, o presente trabalho objetiva avaliar a adsorção de CMC à polpa branqueada de eucalipto, de tal forma a obter uma polpa quimicamente e estruturalmente modificada, exibindo um aperfeiçoamento em sua refinabilidade e em propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel formado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foi utilizado como material de partida para os estudos uma polpa celulósica branqueada de eucalipto comercial (1,72 de número Kappa; 90,3% de alvura ISO; 11,37 mPa.s de viscosidade intrínseca; e 18 de grau Schopper Riegler).

Foi utilizada uma carboximetilcelulose de sal sódico comercial da marca Cromato Produtos Químicos Ltda., apresentando pureza mínima de 99,5%. O hidróxido de sódio foi obtido comercialmente, apresentando grau analítico de pureza.

2.2 Métodos

2.2.1 Adsorção de carboximetilcelulose à polpa celulósica

O tratamento de adsorção de carboximetilcelulose (CMC) à polpa celulósica foi realizado de acordo com metodologia proposta por Blomsted *et al.* (2007b), e algumas modificações, como descrito a seguir. Em um frasco erlenmeyer de 2,5 L, contendo o equivalente à 50 g de polpa celulósica seca, foi adicionado o licor de tratamento (CMC, hidróxido de sódio e água) nas precisas doses, atingindo uma consistência final de tratamento equivalente à 5% e pH equivalente à 12,5. Após completa homogeneização, a mistura (polpa + licor) foi pré-aquecida, em forno de microondas, e transferida para um banho termostatizado, no qual foi mantida sob agitação mecânica e temperatura de 60 °C. Findado o tempo de tratamento, 90 minutos, o filtrado foi extraído da polpa, sendo uma alíquota reservada para a análise do valor de pH. Por fim, a polpa foi lavada, com 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa seca. As polpas tratadas foram armazenadas em sacos de polietileno sob refrigeração, à temperatura de 4 °C. Todos os tratamentos de adsorção foram efetuados em triplicata.

Para uma sistemática compreensão dos efeitos da adsorção de CMC à polpa celulósica, diferentes doses do polímero foram avaliadas, sendo estas equivalentes à 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0%, resultando nas polpas celulósicas CMC1, CMC2, CMC3 e CMC4, respectivamente. Todos os dados foram comparados com a polpa referência (REF), ou seja, aquela que não foi submetida ao tratamento de adsorção polimérica.

2.2.2 Avaliação da qualidade das polpas celulósicas

2.2.2.1 Avaliação das características químicas

A caracterização química das polpas celulósicas, referência e adsorvidas com CMC, foi conduzida de forma a melhor entender o mecanismo de adsorção do polímero à polpa celulósica.

Todas as análises foram efetuadas de acordo com os procedimentos analíticos da TAPPI “*Technical Association of Pulp and Paper Industry*”, bem como revisões bibliográficas, como descritas na Tabela 1. Todas as análises foram efetuadas em duplicata.

Tabela 1 – Procedimentos para as análises químicas das polpas celulósicas

Análise	Metodologia
Hidrólise ácida	TAPPI T249 cm-09
Carboidratos	Wallis <i>et al.</i> , 1996
Ácidos urônicos	Scott, 1979
Ácidos hexenurônicos	Vuorinen <i>et al.</i> , 1996
Grupos carboxílicos	TAPPI T237 om-08
Grupos carbonílicos	TAPPI T430 om-09

2.2.2.2 Avaliação das propriedades morfológicas

Para a determinação de *coarseness*, do número de fibras por grama, teor de finos, comprimento e largura média das fibras das polpas celulósicas referência e

tratadas foram preparadas amostras de suspensão em água do material fibroso na consistência de 0,001%, e adicionado dispersante (2% base polpa). As análises foram determinadas em equipamento Galai CIS-100.

Na realização da análise, uma alíquota da amostra, 700 mL, foi inserida no referido equipamento. Um sistema computadorizado permitiu a circulação do material, em velocidade constante, através de uma cubeta de quartzo, onde ocorre a incidência de um feixe de laser gerador das imagens. As imagens são coletadas, armazenadas e analisadas com ajuda do software *Wshape*, apropriado para análises de material fibroso, o qual acompanha o equipamento. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

2.2.2.3 Avaliação das propriedades absorventes

2.2.2.3.1 Avaliação do índice de retenção de água

Objetivando a avaliação da hidrofiliabilidade das polpas celulósicas referência e tratadas foi realizada análise do índice de retenção de água (IRA), de acordo com norma ISO 23714:2007 modificada.

Na realização de cada análise foi avaliado o equivalente a 5 g de polpa seca, previamente hidratada por 24 horas. As amostras foram desagregadas a 40.000 revoluções, em um volume de 2 L de água (consistência aproximada de 0,25 %), e filtradas até consistência de 0,1 %. Após homogeneização alíquotas equivalentes à 1 g de polpa seca foram alocadas em recipientes de polietileno, uniformizadas cuidadosamente e centrifugadas por 30 minutos, e finalmente secas em estufa, a 105 ± 3 °C, por 24 horas. As análises foram efetuadas em triplicata. O índice de retenção de água (IRA) foi determinado segundo a equação:

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

2.2.2.3.2 Avaliação do fenômeno de “*hornification*” das fibras

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

$$\text{Hornification (\%)} = \frac{\text{IRA}_0 - \text{IRA}_1}{\text{IRA}_0} \times 100$$

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

2.2.2.4 Avaliação do refino e propriedades dos papéis produzidos

As polpas celulósicas, depois de hidratadas por quatro horas, foram refinadas em moinho laboratorial PFI utilizando intervalos de revoluções do moinho de forma a permitir o desenvolvimento de propriedades físico-mecânicas com a ação da refinação. Para todas as polpas foram obtidos quatro pontos de refino correspondentes aos seguintes números de revoluções de refino: 0, 500, 1000 e 2000.

Para a realização dos testes, físico-mecânicos e ópticos, das polpas sem refino e as respectivas polpas refinadas foram formadas folhas laboratoriais, sendo estas armazenadas em ambiente com umidade relativa do ar de $50 \pm 2\%$ e temperatura de 23 ± 1 °C.

As análises experimentais foram realizadas conforme procedimentos da TAPPI, como apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Procedimentos para avaliação das propriedades físico-químicas e ópticas dos papéis produzidos à partir das polpas celulósicas

Análise	Metodologia
Refino em moinho tipo PFI	T248 sp-08
Grau de refinabilidade, Schopper Riegler	Adaptação de T227 om-09
Formação de folhas para testes físicos	T205 sp-06
Gramatura de papéis	T410 om-08
Espessura de folhas de papéis	T551 om-06
Volume específico aparente	T220 sp-06
Resistência à passagem de ar	T536 om-07
Resistência ao arrebentamento	T403 om-02
Resistência ao rasgo	T414 om-04
Índice de tração	T494 om-06
Módulo específico de elasticidade (MOE)	T494 om-06
Resistência de ligações interfibras	Adaptação de T541 om-05
Opacidade, coeficiente de dispersão de luz	T1214 sp-07

2.2.3 Análises estatísticas

As análises estatísticas iniciais dos experimentos (tratamentos de adsorção e avaliação das características químicas, morfológicas e absorventes das polpas celulósicas) foram realizadas com o auxílio dos *softwares* Statistica 6.0 e Microsoft Office Excel 2007. Foram realizadas análises de variância (ANOVA), utilizando um nível de significância de 5% pelo teste de Tukey. As hipóteses testadas foram: H_0 : todas as médias são iguais, ou seja, não existe diferença significativa entre os tratamentos, e H_a : existe pelo menos uma média estatisticamente distinta das demais. Na disposição dos resultados, os valores médios estatisticamente iguais foram seguidos pela mesma letra, e os valores médios estatisticamente diferentes, seguidos de letras diferentes.

Para a análise estatística dos dados obtidos na realização dos testes físico-mecânicos e ópticos dos papéis produzidos, em diferentes níveis de refino, foram utilizados os *softwares* Curve Expert 1.4 e Microsoft Office Excel 2007. Os dados

obtidos para cada teste, em função do consumo de energia da etapa de refino, foram analisados estatisticamente por meio de análise de regressão. As equações ajustadas foram comparadas pelo teste F, utilizando o teste de identidade de modelos e adotando-se um nível de significância de até 5% de probabilidade, conforme metodologia apresentada por Regazzi (1993) para modelos lineares e Regazzi e Silva (2004) para modelos não-lineares. As equações geradas (consumo de energia da etapa de refino *versus* propriedade físico-mecânica ou óptica) para cada propriedade foram comparadas, a fim de verificar igualdade entre as mesmas. Em caso afirmativo, as equações que apresentaram igualdade foram reduzidas a uma única equação. As demais equações, diferentes estatisticamente, não foram reduzidas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação da adsorção de CMC à polpa celulósica

A adsorção de CMC à polpa celulósica foi quantificada indiretamente, através da análise do conteúdo de glicanas das polpas celulósicas referência e tratadas. A escolha da variável, conteúdo de glicanas, deve-se ao fato da CMC ser um polímero derivado da celulose e, portanto, sua cadeia ser constituída por unidades de glicose. Desse modo, a adsorção de CMC será expressa em função do acréscimo de glicanas à polpa celulósica, como apresentado na Figura 2. Alguns parâmetros do experimento de adsorção de CMC à polpa celulósica podem ser visualizados no Apêndice C (Tabela 1C).

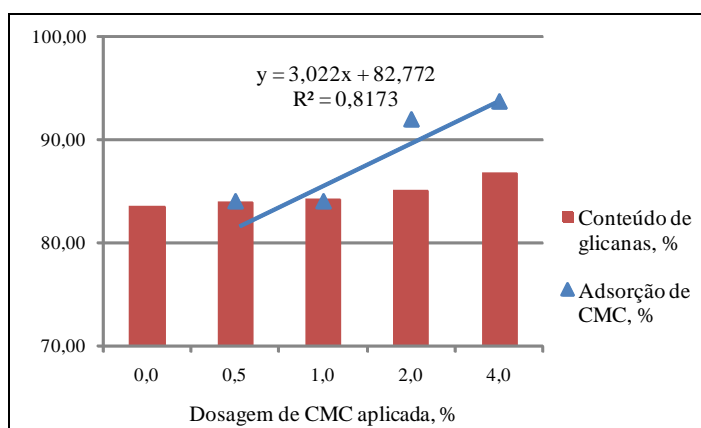


Figura 2 – Conteúdo de glicanas e adsorção de carboximetilcelulose (CMC), em porcentagens, para as polpas celulósicas referência e tratadas com CMC nas doses equivalentes à 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0%.

Como verificado, a adsorção da CMC à polpa celulósica mostrou-se bastante satisfatória, em função das condições de tratamento utilizadas (60 °C, 90 min e pH 12,5), sendo observadas adsorções mínima e máxima equivalentes à 84,00 e 93,75%, respectivamente. Os resultados obtidos estão de acordo com Blomstedt e Vuorinen (2007), que relataram aproximadamente 80% de adsorção de CMC em polpa branqueada de fibra longa (softwood). Os autores sugerem que a CMC adsorvida encontra-se principalmente na superfície externa da fibra, e a porosidade da fibra

controla a adsorção do polímero. Relatam, ainda, que a CMC adsorvida está fortemente ligada à fibra, sendo essa adsorção um processo irreversível, não afetado por subsequente etapa de lavagem ou refino intensivo.

De acordo com Watanabe *et al.* (2004) a natureza aniônica dos grupos carboxilatos da CMC e da superfície da fibra contribuem para o efeito de repulsão eletrostática e comprometimento do fenômeno de adsorção da CMC às fibras. É conhecido que o grau de substituição da CMC influencia fortemente em sua adsorção, sabendo-se que o aumento no grau de substituição penaliza sua adsorção à fibra celulósica. Como observado, a CMC utilizada no presente estudo foi adequada, aparentemente não apresentando elevado grau de substituição, o que promoveu uma efetiva adsorção às fibras celulósicas.

Laine *et al.* (2000) preconizam que o mecanismo de adsorção de CMC às fibras celulósicas acontece através dos segmentos não-substituídos da cadeia de CMC, ou seja, aqueles que não contêm os grupos carboxilatos, que interagem através de ligações de hidrogênio à fibra.

3.2 Avaliação da qualidade das polpas celulósicas

As modificações ocorridas na polpa branqueada de eucalipto advindas do tratamento de adsorção de CMC foram avaliadas em relação às características químicas, morfológicas e absorventes das polpas, bem como das propriedades físico-mecânicas e ópticas dos papéis produzidos. Desse modo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as polpas referência (REF) e adsorvidas com CMC nas doses equivalentes à 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0%, correspondendo às polpas CMC1, CMC2, CMC3 e CMC4, respectivamente.

3.2.1 Análises químicas

Na Tabela 3 são apresentados os resultados das análises químicas obtidos para as polpas referência e adsorvidas com CMC, sendo os valores para cada análise avaliados estatisticamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

Tabela 3 – Análises químicas das polpas celulósicas referência (REF) e adsorvidas com carboximetilcelulose (CMC), nas doses equivalentes à 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0% (CMC1, CMC2, CMC3 e CMC4, respectivamente)

Parâmetros	REF	CMC1	CMC2	CMC3	CMC4
Glicanas, %	83,63 a *	83,98 a	84,33 a	85,17 b	86,77 c
Xilanas, %	14,35 a	14,48 a	14,24 a	13,28 b	12,09 c
Ácidos urônicos, %	0,85 a	0,74 b	0,68 bc	0,66 c	0,55 d
Ácidos hexenurônicos, %	0,15 a	0,15 a	0,14 ab	0,13 bc	0,12 c
Carboxilas, meq/100g	6,68 a	7,39 b	7,49 b	7,40 b	7,78 b
Carbonilas, meq/100g	4,57 a	4,33 a	4,75 a	4,43 a	4,58 a

*Médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha, não diferem significativamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

Como observado, e já discutido anteriormente, existe tendência de aumento do conteúdo de glicanas nas polpas adsorvidas com CMC, em função do polímero adsorvido à polpa ser um derivado da celulose. Verifica-se um aumento percentual máximo de 3,75% no conteúdo de glicanas quando a polpa é tratada com 4% de CMC, correspondendo à 93,75% de adsorção.

Já o conteúdo de xilanas das polpas celulósicas apresenta aparente redução do valor em função da adsorção de CMC. Devido à análise da composição química da polpa celulósica ser feita percentualmente em relação ao conteúdo em massa de polpa analisada, a redução é aparente, pois está havendo aumento no conteúdo de glicanas, enquanto o conteúdo de xilanas está sendo mantido inalterado. Mesma tendência de redução é verificada para os teores de ácidos urônicos e hexenurônicos, em função dos mesmos estarem associados às xilanas. Sumarizando, o tratamento de adsorção de CMC

à polpa celulósica promove uma alteração na composição química da polpa celulósica, havendo um aumento da porcentagem relativa do conteúdo de glicanas.

Para a caracterização do perfil de grupos funcionais das polpas celulósicas, foram procedidas quantificações dos conteúdos de grupos carboxílicos e carbonílicos. Como observado, houve aumento significativo, pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade, no conteúdo de grupos carboxílicos da polpa celulósica, em função do tratamento de adsorção de CMC. Entretanto, entre si, as amostras tratadas não apresentaram diferença significativa. O aumento verificado deve-se ao conteúdo de grupos carboxílicos presentes na CMC. Por outro lado, o conteúdo de grupos carbonílicos manteve-se inalterado em função do tratamento de adsorção.

É bem fundamentado que o aumento no conteúdo de grupos carboxílicos é capaz de impactar positivamente em operações do processo de produção do papel, bem como em propriedades do produto final. Segundo Watanabe *et al.* (2004) a adsorção de CMC à polpa celulósica reduz a diferença de densidade de carga ao longo da superfície das fibras, tornando mais uniforme os sítios aniônicos da polpa, fenômeno que pode resultar em melhorias na retenção de aditivos da parte úmida da máquina de papel.

3.2.2 Análises morfológicas

As polpas referência e adsorvidas com CMC foram analisadas morfológicamente quanto aos parâmetros: *coarseness*, número de fibras por grama, teor de finos, comprimento médio e largura média do material fibroso, através do equipamento Galai CIS-100. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Análise morfológica do material fibroso para as polpas celulósicas referência (REF) e adsorvidas com carboximetilcelulose (CMC), nas doses equivalentes à 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0% (CMC1, CMC2, CMC3 e CMC4, respectivamente)

Parâmetros	REF	CMC1	CMC2	CMC3	CMC4
Coarseness, mg/100m	4,47 a *	4,70 a	4,89 a	4,91 a	5,57 a
No. de fibras/g, milhões	32,15 a	28,38 a	28,61 a	33,50 a	28,22 a
Comprimento médio, mm	0,79 a	0,81 a	0,81 a	0,77 a	0,78 a
Largura média, mm	32,56 a	31,86 a	32,65 a	32,81 a	31,07 a
Teor de finos, %	11,62 a	11,96 a	11,82 a	11,01 a	12,74 a

*Médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha, não diferem significativamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

Como observado, não foi verificada diferença significativa, avaliada pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade, para nenhum dos parâmetros morfológicos analisados nesse estudo. Sendo assim, aparentemente, as diferenças advindas da adsorção de CMC à polpa celulósica parecem estar mais relacionadas às interações interfibrilares em detrimento às modificações morfológicas.

3.2.3 Avaliação das propriedades absorventes

De forma a avaliar o efeito do tratamento de adsorção de CMC em propriedades absorventes das polpas produzidas foram mensurados: o índice de retenção de água (IRA), relacionado à capacidade de hidratação e intumescimento das fibras, e o efeito de “*hornification*”, definido por Köhnke e Gatenholm (2007) como a perda relativa na capacidade de hidratação das fibras depois de etapa de secagem. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5, sendo os valores para cada parâmetro avaliados estatisticamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

Tabela 5 – Valores do índice de retenção de água (IRA) e do fenômeno “*hornification*” das fibras para as polpas celulósicas referência (REF) e adsorvidas com carboximetilcelulose (CMC), nas doses equivalentes à 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0% (CMC1, CMC2, CMC3 e CMC4, respectivamente)

Parâmetros	REF	CMC1	CMC2	CMC3	CMC4
IRA ₀ , % **	106,83 a *	114,38 a	117,81 ab	125,75 bc	136,41 c
IRA ₁ , % **	83,12 a	105,81 b	109,98 bc	116,32 c	130,27 d
“ <i>Hornification</i> ”, %	22,20 a	7,50 b	6,65 b	7,50 b	4,50 b

*Médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha, não diferem significativamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

**IRA₀ é o índice de retenção de água da polpa que não foi submetida à etapa de secagem; e IRA₁ é índice de retenção de água da polpa que foi submetida à etapa de secagem à 105 °C.

Como verificado, o tratamento de adsorção de CMC à polpa celulósica promoveu um aumento do valor do IRA, sendo observado aumento máximo igual à 27,68% para a polpa tratada na dose equivalente à 4% de CMC. Laine *et al.* (2002) e Blomstedt *et al.* (2007b) reportaram resultados similares, entretanto, os autores utilizaram em seus estudos uma polpa celulósica de fibra longa. Comumente, o IRA é usado para determinar a capacidade de intumescimento da polpa celulósica. Sendo assim, auxiliada pelo aumento de densidade de carga da fibra celulósica, a adsorção de CMC contribuiu para o incremento de intumescimento da polpa celulósica.

Ainda, com o tratamento de adsorção de CMC à polpa celulósica, observou-se redução do fenômeno de “*hornification*” das fibras. Redução média de 70% foi verificada para as polpas tratadas. De acordo com Fernandes Diniz *et al.* (2004) o fenômeno de “*hornification*” tem sido associado à formação de irreversíveis, ou parcialmente reversíveis, ligações de hidrogênio na polpa celulósica devido à etapa de secagem ou remoção de água. Sendo assim, a adsorção de CMC aparentemente reduz essa irreversibilidade de ligações de hidrogênio, melhorando propriedades de intumescimento da fibra, e reduzindo, portanto, o fenômeno de “*hornification*”.

A Figura 3 apresenta as tendências de aumento do valor do IRA e de redução do fenômeno de “*hornification*” das fibras em função da adsorção de CMC à polpa

celulósica, mostrando a efetividade do tratamento de adsorção em propriedades de absorção da polpa celulósica.

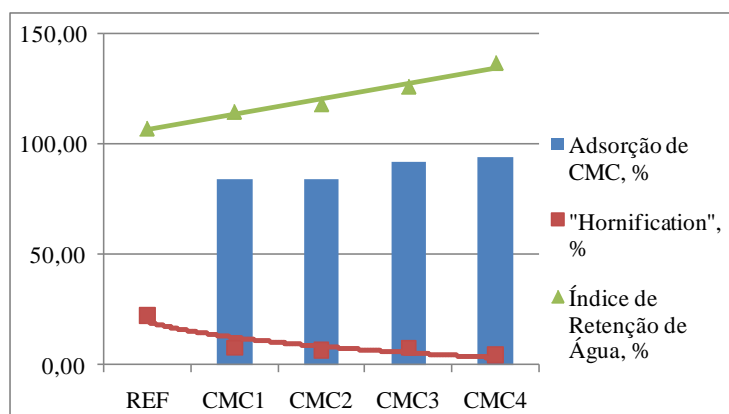


Figura 3 – Relação entre a adsorção de carboximetilcelulose (CMC) e os parâmetros índice de retenção de água e o fenômeno de “hornification” das fibras para as polpas celulósicas referências (REF) e adsorvidas com CMC nas doses equivalentes à 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0% (CMC1, CMC2, CMC3 e CMC4, respectivamente).

3.2.4 Avaliação do refino e das propriedades dos papéis produzidos

As polpas celulósicas referência e obtidas pelo tratamento de adsorção de CMC foram refinadas em moinho laboratorial PFI e avaliadas quanto às suas propriedades físico-mecânicas e ópticas, com o objetivo de caracterizar a qualidade para produção de papéis *tissue*, *P&W* (papel de escrever e imprimir) ou outra categoria pertinente, em função das características adquiridas.

No processo produtivo do papel o refino é uma etapa importante e tem por objetivo causar o intumescimento das fibras e melhorar sua capacidade de ligação (Reiner, 1994). Uma maneira de avaliar o desenvolvimento do refino da polpa celulósica é através do grau Schopper Riegler ($^{\circ}$ SR), que mede a resistência da polpa à drenagem, ou seja, um indicativo da dificuldade com que a água escoar através das fibras. Quanto maior for o escoamento, menor será a resistência à drenagem e, conseqüentemente, menor será o $^{\circ}$ SR.

Na Figura 4 é apresentado o comportamento das polpas celulósicas referência e obtidas pelo tratamento de adsorção de CMC durante a etapa de refino. As equações ajustadas para a predição da resposta das polpas, expressa pelo grau Schopper Riegler, em função do consumo de energia da etapa de refino são apresentadas no Apêndice C (Tabela 4C). O consumo de energia foi escolhido por representar uma variável amplamente discutida entre os papeleiros, buscando-se sempre redução do seu valor. Cabe ressaltar que, no processo produtivo do papel, a etapa de refino está entre as que mais demandam energia.

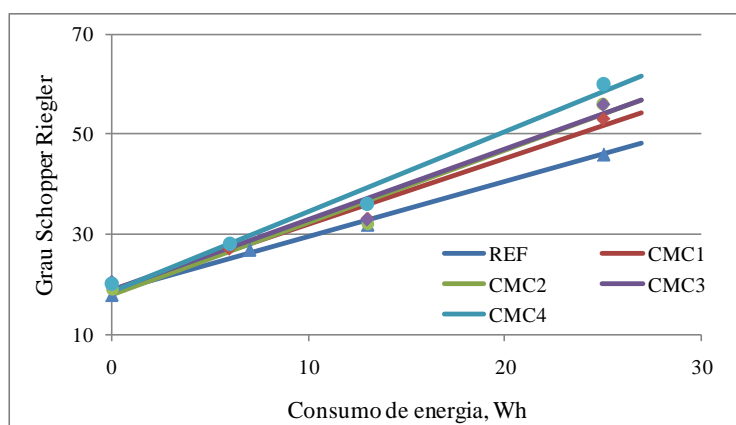


Figura 4 – Avaliação do grau de refino (grau Schopper Riegler) para as polpas celulósicas referência (REF) e obtidas pelo tratamento de adsorção de carboximetilcelulose (CMC) nas doses equivalentes à 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0% (CMC1, CMC2, CMC3 e CMC4, respectivamente).

Como observado, as polpas tratadas exibiram a tendência de menor demanda energética para atingirem um mesmo grau de refino, expressa pelo °SR. Foi observada redução média equivalente à 24%, para as polpas adsorvidas com CMC. A tendência de redução da demanda energética da etapa de refino, para as polpas tratadas, está relacionada ao aumento no valor do IRA das mesmas, fator que reflete em aumento de resistência à drenagem das polpas (aumento do °SR).

Visando facilitar comparações das propriedades papeleiras, entre os níveis de tratamentos aplicados à polpa celulósica, foram plotadas curvas do desenvolvimento da

propriedade em função do consumo de energia na etapa de refino. Os dados experimentais, na íntegra, são apresentados no Apêndice C (Tabelas 2-3C), e para melhor visualização dos resultados algumas propriedades, frequentemente avaliadas nos segmentos de papéis tissue e P&W, estão apresentadas graficamente (Figuras 5 e 6) e serão detalhadas à seguir. No mesmo sentido, também foram ajustadas equações de regressão (apresentadas no Apêndice C – Tabelas 5-13C), e análise estatística de identidade de modelos, para cada propriedade avaliada.

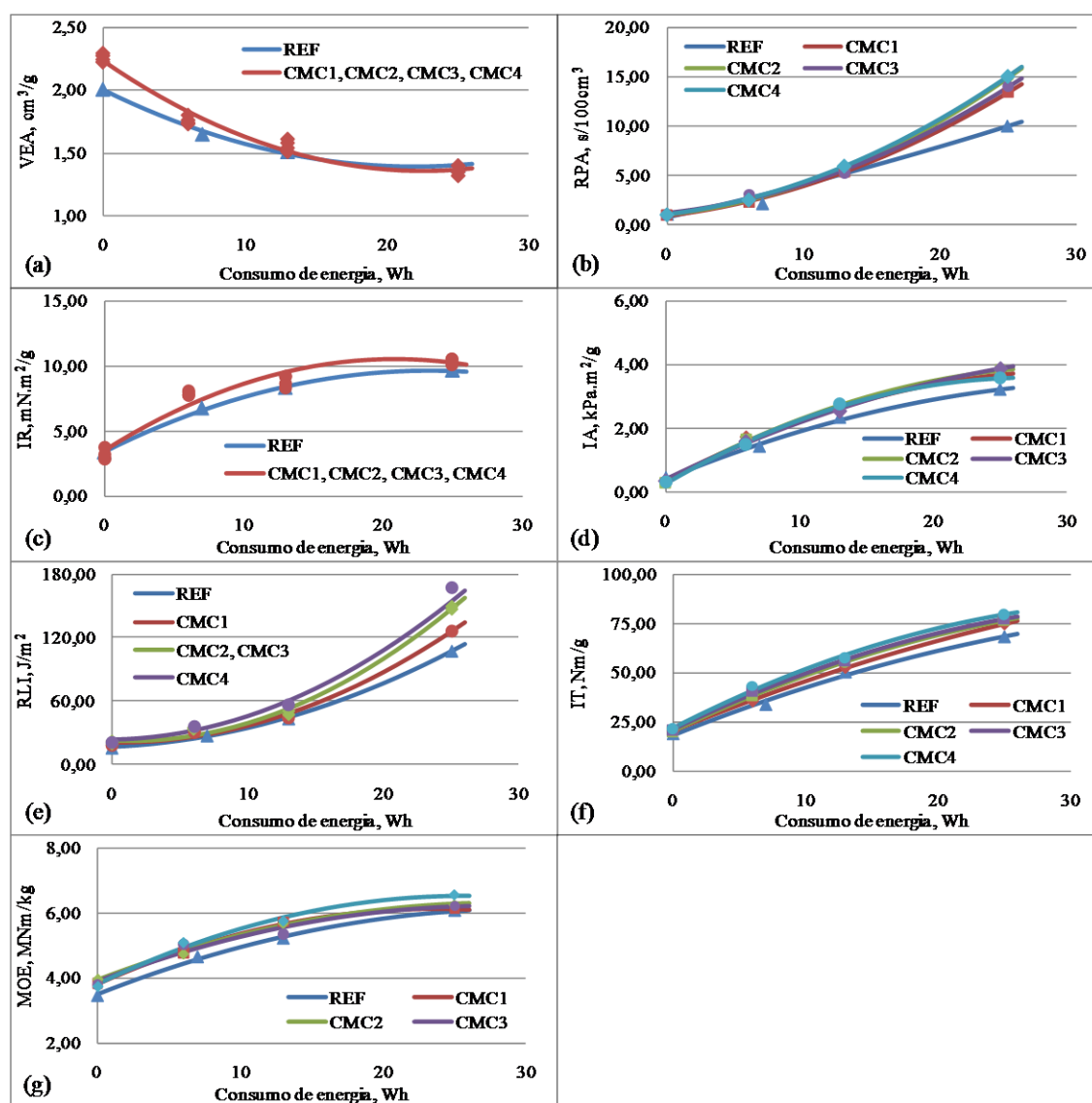


Figura 5 – Curvas das propriedades volume específico aparente – VEA (a), resistência à passagem de ar – RPA (b), índice de rasgo – IR (c), índice de arrebentamento – IA (d), resistência de ligações interfibras – RLI (e), índice de tração – IT (f) e módulo de elasticidade específico – MOE (g), em função do consumo de energia de refino, para os papéis produzidos a partir do tratamento de adsorção de carboximetilcelulose à polpa referência.

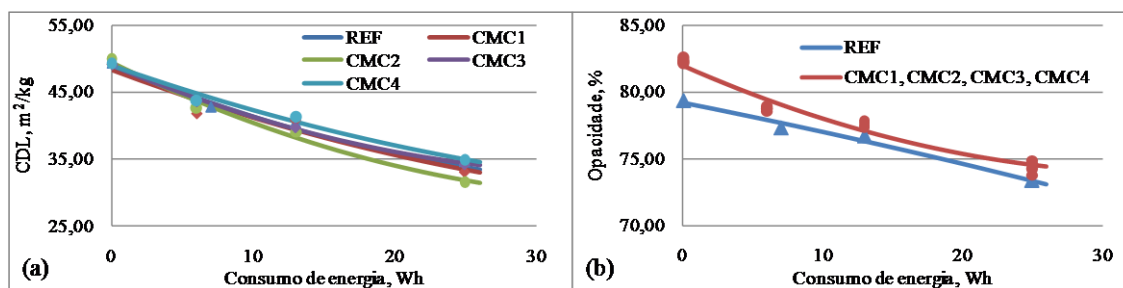


Figura 6 – Curvas das propriedades coeficiente de dispersão de luz – CDL (a) e opacidade (b), em função do consumo de energia de refino, para os papéis produzidos a partir do tratamento de adsorção de carboximetilcelulose à polpa referência.

3.2.4.1 Propriedades físico-mecânicas

Volume específico aparente

O volume específico aparente (VEA) é uma propriedade relacionada à capacidade de uma determinada folha apresentar maior ou menor volume a uma gramatura específica. No seguimento de papéis *tissue*, e outros papéis porosos e volumosos, esta propriedade reflete no bom desempenho nas operações de suas máquinas de fabricação e em sua comercialização (Pedrazzi, 2009).

Na Figura 5a é apresentada a tendência das curvas do VEA para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas com CMC. Foi observada diferença significativa, pelo teste F à 5% de probabilidade, entre as curvas avaliadas. Entretanto, entre si, as curvas para as polpas tratadas não apresentaram diferença significativa, sendo representadas por uma única curva.

Como observado, existiu a tendência de aumento do valor da propriedade VEA, em função do tratamento de adsorção de CMC à polpa celulósica, até o valor de consumo de energia da etapa de refino equivalente à 15 Wh. Entretanto, à partir desse valor de consumo de energia verificou-se pequena redução no valor da propriedade. Nota-se, portanto, que o tratamento de adsorção de CMC é capaz de impactar na propriedade avaliada, de forma que a mesma poderá ser controlada, atentando à qualidade do produto final requerida. Ou seja, caso o produto demande maiores valores

de VEA, recomenda-se aplicação de controlada etapa de refino, em nosso estudo até valores de 15 Wh de consumo de energia. Entretanto, entre si, os níveis de tratamento avaliados não foram significativos. Desse modo, a dose mínima de CMC avaliada (1%) seria suficiente para o tratamento de adsorção, de forma a promover as alterações observadas na propriedade VEA.

Resistência à passagem de ar

A resistência à passagem de ar (RPA) representa a dificuldade que um determinado volume de ar encontra para passar através de uma folha de papel e é dependente do número, tamanho, forma e distribuição dos poros no material (D'Almeida, 1988).

Na Figura 5b é apresentada a tendência das curvas de RPA para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas com CMC. Foi observada diferença significativa entre as curvas das polpas referência e tratadas, pelo teste F à 5% de probabilidade. Havendo, portanto, diferença significativa entre os níveis de tratamento de adsorção de CMC à polpa celulósica.

Como visualizado, à partir de 12 Wh de consumo de energia da etapa de refino, verificou-se aumento da propriedade RPA. Aumento médio equivalente à 43,89% pode ser observado para os papéis produzidos após a adsorção de CMC, no quarto ponto de refino avaliado, correspondendo ao valor de consumo de energia equivalente à 25 Wh. Aparentemente, o acréscimo da propriedade é positivamente proporcional à dose de CMC adsorvida à polpa celulósica.

Como a propriedade de RPA está relacionada a características de formação do papel, como capacidade de colapsamento, habilidade de conformabilidade das fibras e potencial de ligações interfibras, é possível inferir que o tratamento de adsorção de CMC aplicado à polpa celulósica demonstrou habilidade de impactar positivamente em

tais parâmetros.

Índice de rasgo

A resistência ao rasgo é o trabalho executado por um pêndulo, necessário para rasgar um conjunto de folhas, após um corte inicial de comprimento específico ter sido previamente realizado nas amostras (Smook, 1990). O índice de rasgo (IR) é o resultado da divisão da força média necessária para rasgar a folha pela gramatura (D'Almeida, 1988).

Na Figura 5c é apresentada a tendência das curvas do IR para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas com CMC. Foi observada diferença significativa, pelo teste F à 5% de probabilidade, entre as curvas avaliadas. Entretanto, entre si, as curvas para as polpas tratadas não apresentaram diferença significativa, sendo, portanto, representadas por uma única curva.

Conforme observado, a propriedade IR foi positivamente influenciada pelo tratamento de adsorção de CMC à polpa celulósica. Foi verificado um aumento médio da propriedade equivalente à 6,59%, e máximo de 18,92%, para os papéis produzidos à partir das polpas celulósicas adsorvidas com CMC, e refinadas na faixa de 0-25 Wh de consumo de energia.

Segundo Foelkel (2009) o IR é muito afetado pela resistência de ligação interfibras, comprimento, espessura e número total de fibras que participam na ruptura da folha. Como apresentado anteriormente não foram verificadas diferenças morfológicas para as polpas celulósicas adsorvidas com CMC, sendo assim, o incremento na propriedade IR foi função, basicamente, do desenvolvimento de ligações interfibras.

Índice de arrebentamento

A resistência ao arrebentamento representa a força necessária para promover o arrebentamento da folha de papel, ao se aplicar uma pressão crescente, transmitida por um diafragma elástico de área circular (Smook, 1990). O índice de arrebentamento (IA) é determinado ao dividir a resistência ao arrebentamento pela gramatura do papel testado.

Na Figura 5d é apresentada a tendência das curvas do IA para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas com CMC. Foi observada diferença significativa entre as curvas das polpas referência e tratadas, pelo teste F à 5% de probabilidade. Havendo, portanto, diferença significativa entre os níveis de tratamento de adsorção de CMC à polpa celulósica.

Como observado, ocorreu tendência de aumento da propriedade IA em função do tratamento de adsorção de CMC à polpa celulósica. Aumentos médio e máximo equivalentes à 4,56 e 29,88%, respectivamente, foram verificados, advindos do tratamento de adsorção de CMC à polpa celulósica.

Resistência das ligações interfibras

A resistência de ligações interfibras (RLI) é uma propriedade de extrema importância, capaz de impactar fortemente na consolidação de outras propriedades do papel formado, estando associada ao teor de hemiceluloses da polpa, à fração parede (colapsabilidade), ao teor de finos, à carga iônica, à degradação das cadeias de celulose e à população fibrosa (Foelkel, 2009).

Na Figura 5e é apresentada a tendência das curvas de RLI para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas com CMC. Foi observada diferença significativa entre as curvas das polpas referência e tratadas, pelo teste F à 5% de probabilidade. Entretanto, as curvas para as polpas CMC2

e CMC3 não apresentaram diferença significativa, sendo representadas por uma única curva.

Como observado, o tratamento de adsorção de CMC à polpa celulósica promoveu incremento da propriedade de RLI, relacionando-se positivamente à dose de tratamento aplicada à polpa celulósica. Incrementos na faixa de 2,38-54,98% foram observados, sendo o valor máximo correspondente ao papel produzido à partir da polpa celulósica tratada com 4% de CMC, no ponto máximo de refino (25 Wh de consumo de energia). Cabe ressaltar, que no desenvolver da etapa de refino das polpas celulósicas tratadas, expressa pelo consumo de energia, a tendência de aumento da propriedade é mais pronunciada.

A adsorção de CMC à fibra celulósica promove incremento da sua densidade de carga superficial, o que implica no desenvolvimento de propriedades de ligação interfibras. De acordo com Laine *et al.* (2002) a adsorção de CMC concebe nova possibilidade de modificação de fibras celulósicas e propriedades do papel produzido, citando como principal vantagem o aumento em propriedades de resistência interna do papel. No presente estudo, o desenvolvimento da RLI foi evidente e infere extrema relevância, representando um dos principais efeitos do tratamento de modificação da polpa celulósica.

Índice de tração

O índice de tração (IT) expressa a resistência do papel à tração e, deriva da força de tração responsável pela ruptura do corpo de prova, em relação à sua largura e sua gramatura. O número de ligações interfibras durante a formação do papel é o parâmetro que mais influencia essa propriedade (D'Almeida, 1988).

Na Figura 5f é apresentada a tendência das curvas do IT para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas

com CMC. Foi observada diferença significativa, pelo teste F à 5% de probabilidade, entre as curvas avaliadas. Havendo, portanto, diferença significativa entre os níveis de tratamento de adsorção de CMC à polpa celulósica.

Como observado, a propriedade IT dos papéis produzidos foi positivamente influenciada pelo tratamento de adsorção de CMC à polpa, sendo o aumento proporcional à dose de CMC aplicada. Laine e Lindström (2001); Laine *et al.* (2002) e Blomstedt (2007a,c) reportaram tal tendência anteriormente. Aumento médio da propriedade equivalente à 12,95% foi observado para os papéis produzidos à partir das polpas tratadas.

O incremento na propriedade de resistência à tração pode ser interpretado, principalmente, em termos do desenvolvimento de RLI promovido pela adsorção de CMC à polpa celulósica. As polpas com maior conteúdo de CMC apresentaram maiores ganhos de resistência à tração no papel produzido, confirmando o efeito do polímero em propriedades de resistência. Segundo Laine *et al.* (2002) o ganho de resistência promovido pela adsorção de CMC às fibras é comparável ao ganho obtido pela ação de refinação da polpa celulósica.

Modulo de elasticidade específico

O módulo de elasticidade específico (MOE) expressa a capacidade de um material resistir à deformação, quando submetido a um esforço, a cada variação crescente de carga aplicada por unidade de massa específica do material (Silva e Oliveira, 2000).

Na Figura 5g é apresentada a tendência das curvas do MOE para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas com CMC. Foi observada diferença significativa, pelo teste F à 5% de probabilidade,

entre as curvas avaliadas. Havendo, portanto, diferença significativa entre os níveis de tratamento de adsorção de CMC à polpa celulósica.

Como observado, existe a tendência de aumento da propriedade MOE em função do tratamento de adsorção de CMC à polpa celulósica. Aumento médio equivalente à 6,76% foi observado para as polpas tratadas. Verifica-se, além disso, que até o terceiro ponto de refino das polpas, equivalente à aproximadamente 12 Wh de consumo de energia de refino, o ganho de propriedade é relativamente semelhante para todas as doses de CMC avaliadas, entretanto, à partir desse ponto verifica-se tendência de maior ganho para a polpa tratada com dose máxima, ou seja, dose equivalente à 4% de CMC. Anteriormente, Laine *et al.* (2002) relataram aumento do MOE em função da adsorção de CMC às fibras celulósicas, sendo o incremento interpretado em função de melhorias de formação do papel e da resistência de ligações interfibras, advindos da adsorção do polímero.

3.2.4.2 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas, representadas nesse estudo pela opacidade e pelo coeficiente de dispersão de luz, são determinadas pelas características estruturais das fibras que constituem a folha do papel. São parâmetros importantes para papéis utilizados para imprimir e escrever, pois são indicadores que determinam a habilidade dessa folha de obstruir a passagem da luz (Queiroz *et al.*, 2004).

Coeficiente de dispersão de luz

O coeficiente de dispersão de luz (CDL) mensura a capacidade da folha para dispersar a luz, relacionando-se à intensidade do feixe de luz incidente com a do feixe de luz dispersa.

Na Figura 6a é apresentada a tendência das curvas do CDL para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas com CMC. Foi observada diferença significativa entre as curvas das polpas avaliadas, pelo teste F à 5% de probabilidade. Havendo, portanto, diferença significativa entre os níveis de tratamento de adsorção de CMC à polpa celulósica.

Como observado, não existiu um perfil constante de alteração da propriedade CDL, promovida pela adsorção de CMC à polpa celulósica. Verificou-se diminuição da propriedade quando foram aplicadas as doses equivalentes à 0,5; 1,0 e 2,0% de CMC. Por outro lado, quando foi aplicada a dose equivalente à 4,0% de CMC observou-se pequeno ganho da propriedade. Genericamente, a variação do CDL em função do tratamento foi pequena, com média equivalente à 1,98%. Laine *et al.* (2002) não observaram diferença do CDL, para polpas celulósicas adsorvidas com CMC.

Opacidade

A opacidade é a propriedade relacionada com a quantidade de luz transmitida através do papel. Assim, um papel perfeitamente opaco é aquele que não permite a passagem de luz através da sua estrutura.

Na Figura 6b é apresentada a tendência das curvas da opacidade para os papéis produzidos, em função do consumo de energia de refino, à partir das polpas adsorvidas com CMC. Foi observada diferença significativa entre as curvas das polpas avaliadas, pelo teste F à 5% de probabilidade. Entretanto, as curvas para as polpas tratadas não apresentaram diferença significativa, sendo, portanto, representadas por uma curva.

Como observado, a propriedade opacidade foi positivamente influenciada pelo tratamento de adsorção de CMC à polpa celulósica. Foi verificado um aumento médio da propriedade equivalente à 2,05%, para os papéis produzidos à partir das polpas tratadas, e refinadas na faixa de 0-25 Wh de consumo de energia. Aparentemente, a

adsorção de CMC às fibras reduziu o número de interfaces fibras/ar, em função do desenvolvimento de ligações interfibras, contribuindo assim para o ganho de opacidade dos papéis produzidos à partir das polpas tratadas, o que também pode ser observado pelo próprio efeito no decorrer do refino.

4. CONCLUSÕES

- Efetiva adsorção de carboximetilcelulose à polpa celulósica, na faixa de 84,00-93,75%, foi alcançada utilizando-se controladas condições de tratamento (60 °C, 90 minutos e pH 12,5).

- Análises químicas comprovaram o aumento do conteúdo de glicanas das polpas tratadas, em função do polímero adsorvido à polpa ser um derivado da celulose e, portanto, ser constituído de unidades de glicose.

- Morfologicamente a adsorção de CMC à polpa celulósica não impactou nos parâmetros *coarseness*, número de fibras por gramas, teor de finos, largura e comprimento médio das fibras.

- As polpas adsorvidas com CMC apresentaram desenvolvimento de propriedades de absorção de água, marcadas pelo aumento no valor do índice de retenção de água e redução do fenômeno de “*hornification*” das fibras celulósicas.

- As polpas tratadas obtiveram maiores valores de grau Schopper Riegler e, conseqüentemente, apresentaram melhor refinabilidade. A demanda energética para as polpas tratadas foi significativamente reduzida comparando-se com a polpa referência (redução média equivalente à 24%).

- O desenvolvimento de propriedades físico-mecânicas e ópticas dos papéis formados à partir das polpas tratadas com CMC foi substancialmente evidenciado. Foi observado aumento nas propriedades de volume específico aparente, resistência à passagem de ar, índice de arrebatamento, resistência de ligações interfibras, índice de tração, módulo de elasticidade e opacidade. Por outro lado, verificou-se pequena alteração no coeficiente de dispersão de luz, sem um perfil constante de alteração. Sumarizando, as alterações nas propriedades devem-se, especialmente, ao desenvolvimento de ligações interfibras promovido pela adsorção de CMC à polpa celulósica.

- Conclusivamente, em função dos resultados observados é admissível pensar na aplicação industrial da adsorção de CMC à polpa celulósica, atentando às suas peculiaridades industriais requeridas. A qualidade do polímero, bem como aos parâmetros de tratamento (tempo, temperatura e pH), são fatores primordiais à efetividade de adsorção da CMC à fibra celulósica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Blomstedt, M.; Kontturi, E.; Vuorinen, T. (2007a) Surface modification of eucalyptus pulp by carboxymethylcellulose: effects on fiber properties and sheet strength. *O Papel*, 68(6)51-63.
- Blomstedt, M.; Kontturi, E.; Vuorinen, T. (2007c) Optimising CMC sorption in order to improve tensile stiffness of hardwood pulp sheets. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 22(3):336-342.
- Blomstedt, M.; Mitikka-Eklund, A.; Vuorinen, T. (2007b) Simplified modification of bleached softwood pulp with carboxymethyl cellulose. *Appita Journal*, 60(4):309-314.
- Blomstedt, M.; Panula-Ontto, S.; Kontturi, E.; Vuorinen, T. (2008) A method to reduce vessel picking of eucalyptus pulp sheets by carboxymethylcellulose modification? *O Papel*, 69(2)35-44.
- Blomstedt, M.; Vuorinen, T. (2007) Modification of softwood kraft pulp with carboxymethyl cellulose and cationic surfactants. *J. Wood Sci.*, 53:223-228.
- D’Almeida, M.L.O. (1988) Celulose e Papel. Tecnologia de fabricação do papel. 2. ed., v.2, São Paulo: IPT, 403p.
- Fernandes Diniz, J.M.B.; Gil, M.H.; Castro, J.A.A.M. (2004) Hornification - its origin and interpretation in wood pulps. *Wood Sci. Technol.*, 37:489-494.
- Foelkel, C. (2009) Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos. In: Eucalyptus Online Book & Newsletter.
- Germgård, U. (2007) From pure cellulose to CMC and viscose – some process and mechanistic aspects. *O Papel*, 68(9):68-88.
- ISO standard (2007) ISO 23714:2007, Determination of water retention value (WRV).
- Köhnke, T.; Gatenholm, P. (2007) The effect of controlled glucuronoxylan adsorption on drying-induced strength loss of bleached softwood pulp. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 22:508-515.
- Laine, J.; Lindstrom, T (2001) Topochemical modification of cellulosic fibres with bipolar activators. An overview of some technical applications. *Das Papier*, 1:40-46.
- Laine, J.; Lindstrom, T; Nordmark, G.G.; Risinger, G. (2000) Studies on topochemistry modification of cellulosic fibres. Part 1. Chemical conditions for the attachment of carboxymethyl cellulose onto fibers. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 15(5):520-526.
- Laine, J.; Lindstrom, T; Nordmark, G.G.; Risinger, G. (2002) Studies on topochemistry modification of cellulosic fibres. Part 2. The effect of carboxymethyl cellulose attachment on fibre swelling and paper strength. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 17(1)50-56.
- Mitikka-Eklund, M.; Halttunen, M.; Melander, M.; Ruuttunen, K.; Vuorinen, T. (1999) Fibre engineering. In: 10th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry,

Yokohama, p.432. Citado por: Blomstedt, M.; Mitikka-Eklund, A.; Vuorinen, T. (2007) Simplified modification of bleached softwood pulp with carboxymethyl cellulose. *Appita Journal*, 60(4):309-314.

Pedrazzi, C. (2009) Influência das xilanas na produção e nas propriedades de polpas de eucalipto para papéis. Dissertação (Doutorado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 210p.

Queiroz, S.C.S.; Gomide, J.L.; Colodette, J.L.; Oliveira, R.C. (2004) Effect of wood basic density on kraft pulp quality of hybrid *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden X *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake clones. *R. Árvore*, 28(6):901-909.

Regazzi, A. (1993) Teste para identificar a identidade de modelos de regressão e igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal. *Revista Ceres*, Viçosa, 40:176-195.

Regazzi, A., Silva, C.H.O. (2004) Teste para verificar a igualdade de parâmetros e identidade de modelos de regressão não-linear. I. Dados no delineamento inteiramente casualizado. *Revista Matemática Estatística*, São Paulo, 22(3):33-45.

Scott, R.W. (1979) Colorimetric determination of hexuronic acids in plant materials. *Analytical Chemistry*, 7:936-941.

Silva, R.P.; Oliveira, R.C. (2000) Efeitos da ação do refino e da reciclagem nas propriedades de papéis de pinus e eucalipto. *Revista Árvore*, 24(3):349-360.

Smook, G.A. (1990) Manual para técnicos de pulpa y papel. 1. ed. Atlanta: Tappi Press, 396p.

TAPPI standard (2002) T403 om-02, Bursting strength of pulp.

TAPPI standard (2004) T414 om-04, Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method).

TAPPI standard (2005) T541 om-05, Internal bond strength of paperboard (Z-direction tensile).

TAPPI standard (2006) T205 sp-06, Forming handsheets for physical tests of pulp.

TAPPI standard (2006) T220 sp-06, Physical testing of pulp handsheets.

TAPPI standard (2006) T494 om-06, Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus).

TAPPI standard (2006) T551 om-06, Thickness of paper and paperboard (Soft platen method).

TAPPI standard (2007) T1214 sp-07, Interrelation of reflectance, R_0 ; Reflectivity, R_∞ ; Opacity, $C_{0.89}$; Scattering, s ; and Absorption, k .

TAPPI standard (2007) T536 om-07, Resistance of paper to passage of air (High-pressure Gurley method).

TAPPI standard (2008) T237 om-08, Carboxyl content of pulp.

TAPPI standard (2008) T248 sp-08, Laboratory beating of pulp (PFI mill method).

TAPPI standard (2008) T410 om-08, Grammage of paper and paperboard (Weight per unit area).

TAPPI standard (2009) T227 om-09, Freeness of pulp (Canadian standard method).

TAPPI standard (2009) T249 cm-09, Carbohydrate ition of extractive-free wood and wood pulp by gas-liquid chromatography.

TAPPI standard (2009) T430 om-09, Copper number of pulp, paper and paperboard.

Vuorinen, T.; Teleman, A.; Fagerstrom, P.; Buchert, J.; Tenkanen, M. (1996) Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. Proc. 1996 Intl. Pulp Bleaching Conf., *Tappi Press*, 1:43-51.

Wallis, A.F.A.; Wearne, R.H.; Wright, P.J. (1996) Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to Kraft pulp yields. *Appita Journal*, 49(6)427-432.

Watanabe, M.; Gondo, T.; Kitao, O. (2004) Advanced wet-end system with carboxymethyl-cellulose. *Tappi Journal*, 3(5):15-19.

Weise, U.; Paulapuro, H. (1998) Hornification mechanisms and terminoly. *Paperi Ja Puu - Paper and Timber*, 80(2)110-115.

CAPÍTULO 4

AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DA FIBRA DE EUCALIPTO ATRAVÉS DE DESCARGA POR BARREIRA DIELÉTRICA

ABSTRACT

This study involves an investigation of the impact of the various levels of atmospheric dielectric-barrier discharge (DBD) treatment on the surface of eucalyptus fibers at different levels of beating with the objective of enhancing paper strength properties. The DBD treatment led to significantly improvements in wet-strength tensile properties, increasing by 2-112%, as function of the dosage of atmospheric plasma applied. Also, using controlled dosages of the DBD treatment, dry-strength tensile could be improved, reaching a 58% increase. In addition, nonbeaten samples showed greater increases in strength properties than the beaten samples. Moreover, the acid surface content was unaltered by the DBD treatment, perhaps due to over-oxidation and generation of low molecular weight species that are easily removed by washing with water. Furthermore, increases in wettability could be observed for specific DBD dosage of treatments. Atomic force microscopy images of the treated handsheets showed that DBD treatment results in surface smoothing of the fibers. In conclusion, DBD treatment was shown to be an effective approach for eucalyptus fiber modification, especially in terms of enhancement of wet-strength properties.

1. INTRODUÇÃO

Avanços no processo produtivo, bem como em propriedades, do papel produzido à partir de fibras de eucalipto têm sido requeridos visando a produção de papéis anteriormente manufaturados somente à partir de fibra longa. O eucalipto, uma madeira de fibra curta, está se tornando uma das mais importantes fontes de fibras na produção mundial de papéis. Estima-se que até 2015, o mercado de polpas celulósicas atingirá um patamar de 70 milhões de toneladas, com 35 milhões advindos de fibras curtas, dos quais 50% serão originários dos eucaliptos (Magaton *et al.*, 2009). Para os eucaliptos, o seu relativo baixo custo de produção, principalmente devido à alta produtividade florestal e rendimentos no processo de polpação, apóia sua ascensão no mercado mundial.

Recentes avanços técnicos e científicos em polpas de eucalipto estão diretamente voltados à modificação da fibra objetivando-se a aquisição de propriedades específicas, atentando à qualidade do produto final requerida. A superfície química da fibra é uma importante variável no desenvolvimento de materiais lignocelulósicos (Vander Wielen *et al.*, 2005b). Diversificados métodos têm sido desenvolvidos visando modificar a superfície química de fibras celulósicas. Nesse sentido, o uso da tecnologia de plasma atmosférico, gerado à partir de descarga por barreira dielétrica (DBD), tem se mostrado bastante promissor, especialmente em função da sua versatilidade e potencial para aplicações práticas (Kogelschatz, 2003; Vander Wielen e Ragauskas, 2004). O tratamento superficial da fibra celulósica por plasma apresenta diversas vantagens quando comparado a convencionais métodos de modificação atualmente utilizados. A aplicação da metodologia de plasma é seca, ambientalmente correta, não demanda intenso consumo energético e existe pouca, se nenhuma, geração de resíduos químicos ou de co-produtos (Pykönen *et al.*, 2008b).

O plasma é um estado de gás ionizado, consistindo de átomos excitados, iônicos, moleculares e espécies de radicais livres. DBD é uma das mais atrativas maneiras de geração de plasma à frio, pela facilidade de realização sob condições atmosféricas, demandar simples preparo de amostra e ser um processo ambientalmente favorecido (Kogelschatz, 2003; Vander Wielen e Ragauskas, 2004).

O tratamento de DBD é um processo no qual uma voltagem, na ordem de 10-20 kV, é aplicada através de dois eletrodos, onde pelo menos um deles é revestido por um material isolante. Sob condições atmosféricas, a voltagem aplicada gera a ionização do ar no espaço entre os dois eletrodos, gerando o plasma à frio. Na Figura 1 é ilustrado o ambiente plasma gerado, na forma de microdescargas, à partir da ionização do ar atmosférico, quando uma voltagem é aplicada entre os eletrodos (Kogelschatz, 2003; Vander Wielen *et al.*, 2006).

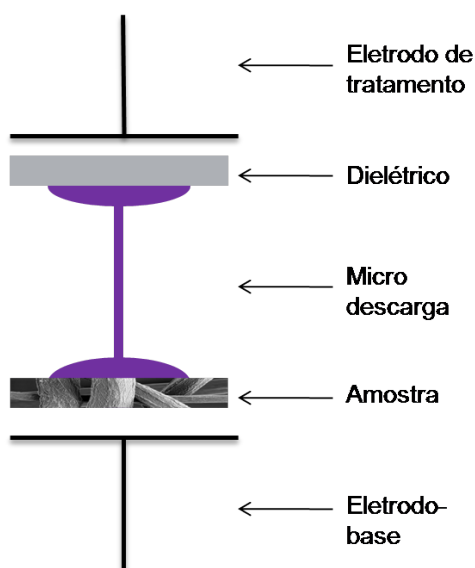


Figura 1 – Ilustração da microdescarga gerada em um equipamento de descarga por barreira dielétrica.

A Figura 2 ilustra o impacto do tratamento de plasma, através de DBD, no oxigênio atmosférico, em termos das espécies reativas criadas. As espécies reativas geradas, pela colisão de elétrons na descarga, iniciam diferentes rotas reacionais e levam à produção de espécies intermediárias. Essas espécies intermediárias representam uma

conveniente fonte de ativação para materiais poliméricos, incluindo os materiais lignocelulósicos, resultando na oxidação da superfície, incremento de energia superficial e geração de radicais livres que podem reagir com aditivos e gerarem uma nova cobertura da superfície (Kogelschatz, 2003; Vander Wielen *et al.*, 2006). Sendo assim, deposição por plasma pode ser usada para criar uma nova camada molecular de revestimento superficial, demandando pequenas quantidades de matéria prima. Acredita-se que o tratamento por plasma à frio, via DBD, oxida apenas a superfície das fibras, não alterando propriedades de volume (bulk) (Sahin *et al.*, 2002). Entretanto, à partir de um material poroso, como papéis sem revestimento, tem sido demonstrado que o tratamento por plasma pode permeabilizar camadas mais internas (Mukhopadhyay *et al.*, 2002, Zemljic *et al.*, 2009).

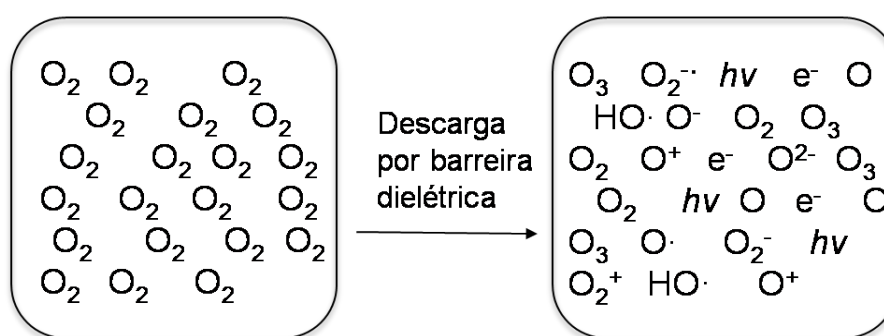


Figura 2 – Impacto do tratamento de plasma, através de descarga por barreira dielétrica, no oxigênio atmosférico, em termos das espécies reativas criadas.

Melhorias em propriedades de resistência dos produtos papeleros têm sido ao longo dos tempos alvo de pesquisas. Tem sido explorado que o tratamento de plasma à frio de polpa Kraft branqueada gera poucas alterações na superfície química, mas fornecem substanciais mudanças em propriedades de resistência à úmido das fibras celulósicas de fibra longa (Vander Wielen *et al.*, 2005a e 2006). Nesse sentido, é sugerido que o tratamento DBD atmosférico representa um método alternativo de incremento de propriedades de resistência à úmido (Johansson *et al.*, 2006). A propriedade de resistência úmida pode ser substancialmente acrescida dependendo da

potência do tratamento DBD aplicada à folha de papel (Vander Wielen *et al.*, 2005a,b). Além disso, o tratamento tem indicado aumento de rigidez úmida do papel, também em função da intensidade de tratamento com plasma à frio. Os benefícios observados não são simplesmente devido à oxidação da superfície da fibra, mas também devido ao incremento de ligações covalentes cruzadas interfibras (Vander Wielen *et al.*, 2005a). Estudos têm demonstrado que os tratamentos realizados em intensidades reduzidas resultam no intumescimento da fibra, advinda da oxidação superficial, que leva a uma pequena redução no índice de tração úmido. Por outro lado, aumentando-se a intensidade de tratamento é verificada diminuição do fenômeno de intumescimento, mediada por ligações covalentes cruzadas, guiando ao incremento em propriedades de resistência úmida (Vander Wielen *et al.*, 2005c).

A habilidade de controlar a carga superficial da fibra é conhecidamente importante para o controle de qualidade das fibras no desenvolvimento de propriedades do papel produzido. A resistência de ligações interfibras em uma polpa Kraft pode ser incrementada pelo aumento do conteúdo de grupos carboxílicos na superfície das fibras (Barzyk *et al.*, 1997), sendo o aumento de grupos ácidos conhecido por contribuir no intumescimento do material fibroso (Scallan, 1983). Recentes estudos mostram que o tratamento de plasma à frio pode ser usado para iniciar a adição de aditivos ácidos carboxílicos sobre as fibras celulósicas aumento sua carga superficial (Vander Wielen e Ragauskas, 2006).

O tratamento de plasma aplicado às fibras celulósicas permite avaliar a influência da energia de superfície e seus componentes no processo de imprimibilidade, uma vez que o tratamento gera poucas mudanças superficiais de topografia. A ativação por plasma aumenta a energia de superfície dos papéis, e também sua densidade de carga superficial devido à formação de conteúdo de caráter polar. Avaliações de impressão apontam que a ativação por plasma influencia tanto na ação da tinta quanto

em propriedades de absorção de água, e leva a uma rápida definição da tinta. De uma forma geral, o tratamento por plasma promove alterações em propriedades de absorção de água, que influencia na transferência de tinta, no brilho e densidade superficial do material tratado (Pykönen *et al.*, 2008a).

O objetivo desse estudo está no entendimento dos efeitos da aplicação da tecnologia de plasma atmosférico, mediada por descarga por barreira dielétrica, em fibras de eucalipto. O tratamento é aplicado a fim de ser usado como uma metodologia de modificação de fibras para melhorias em propriedades de resistência do papel formado. Ainda, o estudo busca avaliar o impacto do tratamento de DBD às fibras celulósicas em diferentes intensidades de refino.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foi utilizado como material de partida para o estudo uma polpa celulósica branqueada de eucalipto comercial (1,72 de número Kappa; 90,3% de alvura ISO; 11,37 mPa.s de viscosidade intrínseca).

Todos os reagentes utilizados nesse estudo foram obtidos comercialmente, apresentando grau analítico de pureza.

2.2 Métodos

2.2.1 Refino da polpa celulósica e formação dos papéis

Antes da aplicação do tratamento de plasma atmosférico, através de DBD, aos papéis produzidos à partir da polpa branqueada de eucalipto, a mesma foi previamente submetida a uma etapa de refino. Para tal, a polpa celulósica foi refinada em moinho laboratorial do tipo PFI, segundo norma TAPPI T248 sp-08, utilizando intervalos de revolução do equipamento de forma a permitir o desenvolvimento de propriedades físicas com a ação da refinação. Foram obtidos quatro pontos de refino correspondentes aos seguintes números de revoluções do refinador: 0, 1000, 2000 e 3000.

Para avaliar a drenabilidade das polpas, após cada nível de refino, a variável Freeness foi mensurada, de acordo com norma TAPPI T227 om-04, sendo os valores obtidos equivalentes à 540, 430, 320 e 240 mL CFS (Canadian Standard Freeness), respectivamente.

As folhas de papel (60 g/m²) foram formadas à partir das polpas refinadas e não refinadas de acordo com norma TAPPI T205 sp-06, sendo as mesmas armazenadas por 24 horas em ambiente com umidade relativa do ar de 50 ± 2% e temperatura de 23 ± 1 °C antes da aplicação do tratamento de descarga por barreira dielétrica.

2.2.2 Tratamento de descarga por barreira dielétrica

Uma estação de tratamento equipada com um aparelho da marca Sherman, como ilustrado na Figura 3, foi usada para o tratamento de plasma atmosférico, através de descarga por barreira dielétrica, das folhas de papéis, obtidas conforme descrito no subitem anterior. Cabe ressaltar que, tratando-se de plasma atmosférico, o gás ionizado no equipamento corresponde ao ar atmosférico.



Figura 3 – Equipamento gerador de plasma atmosférico, através de descarga por barreira dielétrica.

No equipamento, o eletrodo de tratamento consiste em um material de alumínio revestido de cerâmica no qual é aplicada uma voltagem específica (de acordo com a dose de tratamento pretendida) através da abertura de 1,5 mm no qual deve estar contida a amostra (folha de papel) a ser tratada. As amostras são acopladas na mesa de alumínio que funciona como eletrodo de base pela qual atravessa pelo eletrodo de tratamento a uma velocidade controlada de 5 m/min. O gerador de energia, um equipamento GX-10 de 20 kHz, é usado para converter energia em corrente alternada de alta frequência, através de um transformador de alta tensão, HT3, para geração da atmosfera de plasma.

A dose aplicada (D) é governada pelo número de tratamentos de DBD e calculada pela equação:

$$D = \frac{l * n}{w * v}$$

onde: D é a dose nominal aplicada (kW/m²/min); l é a intensidade nominal de descarga por barreira dielétrica (0,5-5,0 kW); n é o número de tratamentos (2-400); w é a largura do eletrodo (0,4974 m); v é a velocidade de movimento da mesa (5 m/min).

Para sistemático entendimento do efeito do tratamento de descarga por barreira dielétrica nos papéis, foram utilizadas doses equivalentes à 0; 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 kW/m²/min.

Todas as folhas de papéis tratadas foram armazenadas por 24 horas em ambiente com umidade relativa do ar de 50 ± 2% e temperatura de 23 ± 1 °C antes da avaliação de propriedades físico-químicas e morfológicas.

2.2.3 Propriedades físicas dos papéis

No presente estudo foram selecionadas algumas propriedades papeleiras a serem avaliadas, com objetivo de caracterizar a qualidade dos papéis produzidos.

As análises foram realizadas conforme procedimentos da TAPPI, como apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Procedimentos para obtenção e avaliação das propriedades físicas dos papéis formados

Análise	Metodologia
Gramatura de papéis	T410 om-08
Espessura de folhas de papéis	T551 om-06
Resistência ao arrebentamento	T403 om-02
Resistência ao rasgo (Elmendorf)	T414 om-04
Índice de tração à seco	T494 om-06
Índice de tração à úmido	T456 om-03*

*No teste de resistência à tração à úmido as amostras foram imersas em água deionizada por 2 segundos antes de realização da análise.

2.2.4 Densidade de carga específica

Objetivando avaliar a densidade de carga específica dos papéis produzidos, as amostras foram submetidas à análise de titulação polieletrólítica, seguindo metodologia proposta por Bhardwaj *et al.* (2007).

A titulação polieletrólítica foi realizada utilizando um equipamento da marca MUTEK, que consiste de um detector de carga de partículas (PCD-02). Na realização da análise a amostra de papel (equivalente à 0,50 g) é diluída em 100,00 g de uma solução 0,001 N de Poly-DADMAC (polímero catiônico) e mantida sob agitação magnética por 2 horas. Durante esse tempo, o polieletrólito catiônico neutraliza completamente a carga aniônica do material fibroso. Os sólidos são removidos por uma filtração mediada por uma membrana de nylon de 100 mesh. Posteriormente, 10 mL do filtrado é pipetado e condicionado na célula analisadora do equipamento PCD-02 (MUTEK) e titulado com uma solução 0,001 N de PES-Na (polietileno sulfonato de sódio) até o ponto final, quando a corrente final atinge 0 mV. A velocidade de titulação é controlada à 0,1 mL/min. Adicionalmente, 10 mL da solução Poly-DADMAC é titulada com a solução 0,001 N de PES-Na até o ponto final para determinar o valor do branco.

A densidade de carga específica das amostras é calculada pela equação:

$$q = \frac{(V_p - V_b) * c * 1000}{w},$$

onde: q é a densidade de carga específica (mmol/kg); V_p é o volume do titulante gasto para a amostra (mL); V_b é o volume do titulante gasto para o branco (mL); c é a concentração do titulante (mol/L); w é o conteúdo sólido da amostra de papel (g).

2.2.5 Análise de absorção/retenção de umidade

As capacidades de absorção e retenção de umidade das amostras de papel em água deionizada foram mensuradas de acordo com a metodologia “*Tea Bag*” modificada (Hua e Qian, 2001).

Na realização da análise, a amostra de papel (equivalente à 0,10 g) é adicionada em um saquinho feito de estrutura não-tecido Dexter (7291). Depois de selado, o saquinho contendo a amostra é imerso em água deionizada. Após indicado tempo de imersão (2 horas) os saquinhos são removidos da água, drenados cuidadosamente em papel toalha e mensurada a sua massa (W_{imersa}). Depois os saquinhos são transferidos para recipientes próprio de equipamento centrífuga, e então procedida centrifugação por 10 minutos à 780 RPM, e ao fim da etapa mensurada a massa ($W_{centrifugada}$). Os saquinhos são então transferidos para uma estufa com circulação de ar (100-110 °C) e mantidos por 12 horas, sendo posteriormente mensurada a massa seca (W_{seca}).

Para cada conjunto de amostras analisados, de 3-6 saquinhos brancos são mensurados, seguindo o mesmo procedimento, somente sem adição da amostra. Para cada valor médio obtido para as massas do branco (W_{imersa} , $W_{centrifugada}$ e W_{seca}) são calculadas as constantes (W_1 , W_2 e W_3):

$$W_1 = W_{vazia} - W_{seca}$$

$$W_2 = W_{imersa} - W_{seca}$$

$$W_3 = W_{centrifugada} - W_{seca}$$

Finalmente, as capacidades de absorção e de retenção das amostras são calculadas pelas fórmulas:

$$\text{Capacidade de Absorção} = \frac{W_{imersa} - W_{seca} - W_2}{W_{seca} - (W_{vazia} - W_1)}$$

$$\text{Capacidade de Retenção} = \frac{W_{centrifugada} - W_{seca} - W_3}{W_{seca} - (W_{vazia} - W_1)}$$

2.2.6 Análise de microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM), uma técnica que permite obter imagens, em três dimensões, da topografia das superfícies, foi utilizada objetivando caracterizar a superfície dos papéis, de forma a trazer informações sobre possíveis alterações morfológicas da superfície das fibras, advindas do tratamento de DBD.

As imagens de AFM das folhas de papel foram obtidas pelo instrumento digital Nanoscope 3100, com um controlador Nanoscope IIIa. As análises foram realizadas em temperatura ambiente, no modo tapping, usando ponta de Si dopada com fósforo 1-0 Ohm-cm (n), com uma frequência nominal de 150 kHz e valor nominal de k equivalente à 5 N/m.

2.2.7 Análises estatísticas

Foram realizadas análises de variância (ANOVA), utilizando um nível de significância de 5%, pelo teste de Tukey, com o auxílio dos *softwares* Statistica 6.0 e Microsoft Office Excel 2007. Na disposição dos resultados, os valores médios estatisticamente iguais foram seguidos pela mesma letra, e os valores médios estatisticamente diferentes, seguidos de letras diferentes.

Para a análise estatística dos dados obtidos na realização dos testes físicos dos papéis produzidos foram utilizados os *softwares* Curve Expert 1.4 e Microsoft Office Excel 2007. Os dados obtidos para cada teste foram analisados estatisticamente por meio de análise de regressão. As equações ajustadas foram comparadas pelo teste F, utilizando o teste de identidade de modelos e adotando-se um nível de significância de até 5% de probabilidade, conforme metodologia apresentada por Regazzi (1993) para modelos lineares e Regazzi e Silva (2004) para modelos não-lineares.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As modificações ocorridas nas folhas de papéis, advindas do tratamento de plasma atmosférico, através de descarga por barreira dielétrica, foram avaliadas em relação às suas propriedades físicas, densidade de carga específica, absorção/retenção de umidade e características morfológicas. Desse modo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para os papéis produzidos à partir do tratamento de DBD, variando-se a potência de dose de 0 até 5,0 kW/m²/min, bem como previamente submetidos à etapa de refino sob diferentes intensidades (0 até 3000 número de revoluções).

3.1 Propriedades físicas dos papéis

Objetivando facilitar comparações das propriedades papeleiras, entre as intensidades de tratamento avaliadas, foram plotadas curvas do desenvolvimento das propriedades em função da intensidade de refino, expressa pelo valor de Freeness (Figura 4).

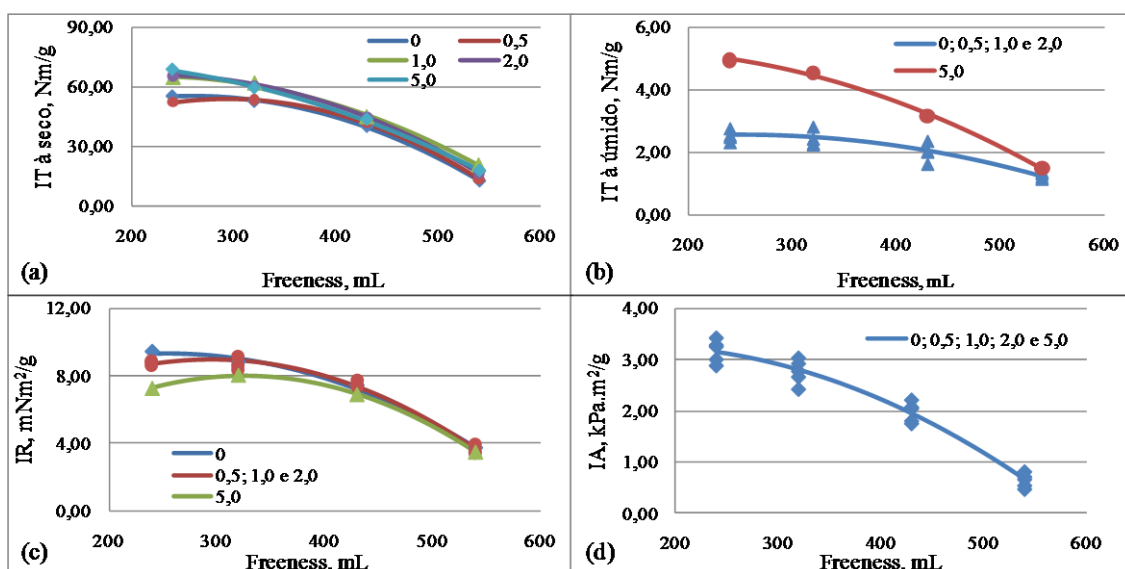


Figura 4 – Curvas das propriedades índice de tração à seco – IT à seco (a), índice de tração á úmido – IT à úmido (b), índice de rasgo (c) e índice de arrebatamento (d), em função do valor de Freeness, para os papéis produzidos à partir do tratamento de descarga por barreira dielétrica (DBD) nas doses equivalentes à 0; 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 kW/m²/min.

Como observado, existem alterações em propriedades dos papéis formados, em função da aplicação do tratamento de DBD, especialmente em propriedades de resistência à tração. O tratamento de DBD é capaz de aumentar em até 58% a propriedade de índice de tração à seco do papel, em função da dose do tratamento aplicada (Figura 4a). Já o índice de tração à úmido do papel pode ser aumentada em até 112%, entretanto, este incremento da propriedade é observado apenas para a intensidade mais elevada de tratamento aplicada (5,0 kW/m²/min), como visualizado na Figura 4b. Observação em incremento de resistência à tração úmida foi anteriormente reportada por Johansson *et al.* (2006), em estudos do tratamento de DBD em papéis de fibra longa. Por outro lado, as propriedades de resistências ao arrebentamento e rasgo foram pouco ou nada alteradas, respectivamente, em função da aplicação do tratamento de DBD (Figura 4c-d). De acordo com Johansson *et al.* 2006, alterações em propriedades do papel seco são menos pronunciadas em função do tratamento de DBD, fato este também verificado no presente estudo.

As equações de regressão ajustadas para as propriedades avaliadas, em função da intensidade de refino (Freeness, mL CSF), para os papéis tratados com DBD, nas distintas doses, podem ser visualizadas na Tabela 2. Para as propriedades índice de tração à seco, índice de tração à úmido e índice de arrebentamento, foi verificada diferença significativa entre pelo menos uma das curvas analisadas, existindo dessa forma diferença significativa entre pelo uma das doses de tratamento avaliadas, pelo teste F à 5% de probabilidade. Sendo assim, aparentemente, as citadas propriedades dos papéis são sensíveis ao tratamento de DBD. Por outro lado, a propriedade índice de rasgo não apresentou significância dos dados, em função do tratamento de DBD aplicado, avaliada pelo teste F à 5% de probabilidade.

Tabela 2 – Equações de regressão ajustadas para as propriedades físicas avaliadas, em função do valor de Freeness (mL CSF), para os papéis submetidos ao tratamento de descarga por barreira dielétrica (DBD)

Dose de tratamento DBD, kW/m ² /min	Equação Ajustada	R ²
Índice de arrebatamento (kPa.m²/g)		
0; 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0	$\hat{y} = 2,81175 + 0,00574x - 0,00002x^2$	0,9661
Índice de rasgo (mN.m²/g)		
0	$\hat{y} = 4,98129 + 0,03432x - 0,00007x^2$	0,9949
0,5; 1,0 e 2,0	$\hat{y} = 1,19045 + 0,05234x - 0,00009x^2$	0,9845
5,0	$\hat{y} = 2,49905 + 0,06444x - 0,00010x^2$	0,9997
Índice de tração à seco (Nm/g)		
0	$\hat{y} = 18,97060 + 0,27750x - 0,00053x^2$	0,9994
0,5	$\hat{y} = 3,55062 + 0,39274x - 0,00067x^2$	0,9999
1,0	$\hat{y} = 44,13724 + 0,19202x - 0,00044x^2$	0,9982
2,0	$\hat{y} = 41,51228 + 0,21640x - 0,00049x^2$	0,9998
5,0	$\hat{y} = 69,06299 + 0,06969x - 0,00030x^2$	0,9990
Índice de tração à úmido (Nm/g)		
0; 0,5; 1,0 e 2,0	$\hat{y} = 1,56012 + 0,00803x - 0,00002x^2$	0,8690
5,0	$\hat{y} = 4,86303 + 0,00588x - 0,00002x^2$	0,9982

3.2 Densidade de carga específica

Titulações polieletrólíticas foram realizadas para determinação da densidade de carga específica das fibras de eucalipto, para as amostras referência e tratadas com DBD, sendo os resultados apresentados na Tabela 3. Como observado para as amostras sem tratamento de DBD, não refinada e refinada à 3000 número de revoluções verificou-se valores de densidade de carga específica equivalentes à 0,407 e 0,479 mmol/kg, respectivamente. Já para as amostras tratadas com DBD à 5,0 kW/m²/min, os valores para as polpas não refinada e refinada à 3000 número de revoluções foram equivalentes à 0,413 e 0,461 mmol/kg, respectivamente. Aparentemente, apesar dos valores médios apresentarem diferença significativa, pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade, não existe tendência de aumento da densidade de carga específica em

função do aumento da dose de tratamento de DBD. Tal comportamento pode ser explicado pelo fato de que o tratamento de DBD pode ocasionar à fibra celulósica oxidações paralelas e geração de moléculas de baixo peso molecular, que são facilmente removidas por lavagem com água, como observado por Vander Wielen *et al.*, 2005b.

Sendo assim, como não foi verificado incremento na densidade de carga específica, o acréscimo em propriedades de resistência do papel deverá envolver o mecanismo de ligações cruzadas, onde as estruturas de celulose oxidadas contribuem para o desenvolvimento de ligações cruzadas das fibras através de ligações acetal ou éster (Vander Wielen *et al.*, 2006).

Tabela 3 – Densidade de carga específica (mmol/kg) das amostras de papéis tratados com descarga por barreira dielétrica

Dose de tratamento kWm ⁻² min	Grau de refino (número de revoluções)			
	0	1000	2000	3000
0	0,407 b*	0,413 bc	0,422 a	0,479 a
0,5	0,369 a	0,389 ab	0,439 a	0,451 ab
1,0	0,365 a	0,388 ab	0,411 ab	0,427 b
2,0	0,336 a	0,375 a	0,377 b	0,462 a
5,0	0,413 b	0,431 c	0,441 a	0,461 a

* Médias seguidas pela mesma letra, na mesma coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

3.3 Capacidades de absorção/retenção de umidade

As capacidades de absorção e retenção de umidade (Figura 5) foram avaliadas para as folhas de papéis referência e tratadas com DBD, como forma de mensurar a habilidade das fibras em absorver e reter umidade. Como observado, um aumento na capacidade de absorção foi verificado quando foram aplicadas intermediárias doses de tratamento (1,0 e 2,0 kW/m²/min), enquanto elevada dose de tratamento (5,0 kW/m²/min) resultou em decréscimo da propriedade. Ainda, elevada dose de tratamento resultou em substancial decréscimo da capacidade de retenção de umidade das fibras.

Sumarizando, os resultados apresentados expressam incrementos no intumescimento das fibras sob condições controladas de doses de tratamento com DBD (1,0 e 2,0 kW/m²/min), nos quais foram verificados os maiores valores de capacidades de absorção e retenção de umidade. Sendo assim, no processo de fabricação do papel, o tratamento de DBD sob condições controladas e, obviamente, atentando às suas peculiaridades, poderá ser usado como uma nova técnica auxiliando na adsorção de aditivos específicos, tais como ácidos carboxílicos nas fibras celulósicas. Ainda, o aumento em propriedades absorventes é especialmente importante para evitar o excessivo uso de superabsorventes (Goetz *et al.*, 2009).

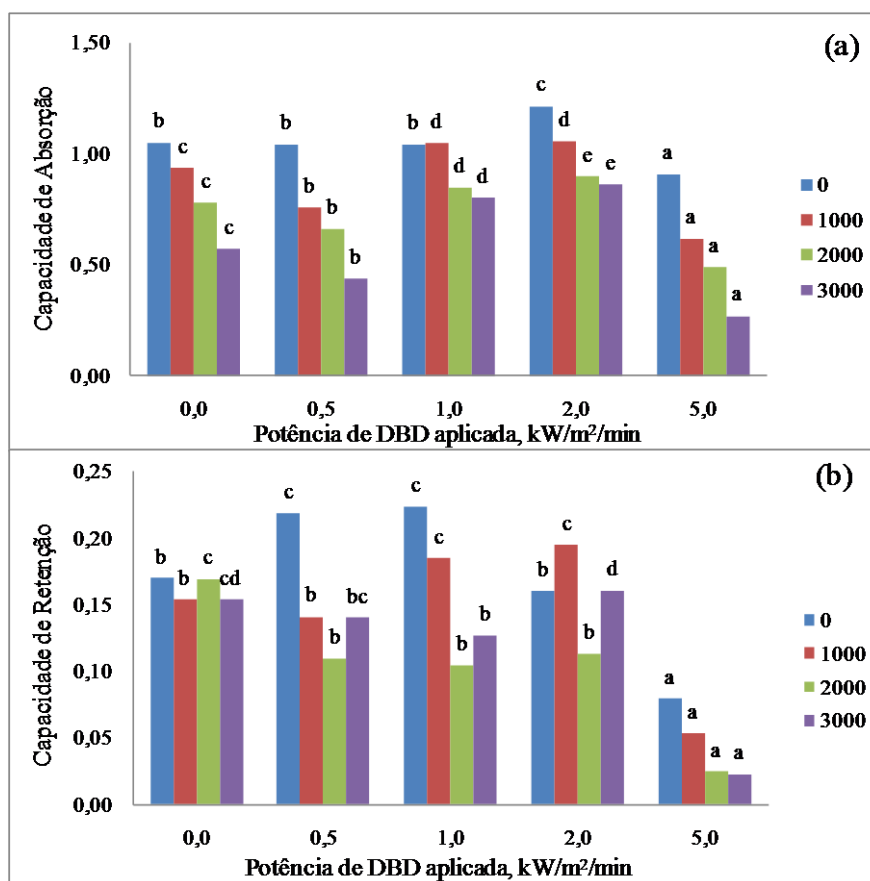


Figura 5 – Capacidades de absorção (a) e retenção (b) de umidade para as fibras de eucalipto tratadas em várias doses de descarga por barreira dielétrica - DBD (0; 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 kW/m²/min) e diferentes níveis de refino (0, 1000, 2000 e 3000 número de revoluções). Barras seguidas pela mesma letra, na mesma coloração, não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

3.4 Microscopia de força atômica

Microscopia de força atômica (AFM) foi usada como uma ferramenta para a avaliação de diferenças na topografia das amostras tratadas com DBD, em relação à amostra referência. As imagens obtidas por AFM (5,0 μm x 5,0 μm) são apresentadas na Figura 10 e mostram a estrutura da superfície das fibras de eucalipto em diferentes níveis de refino (0 e 3000 número de revoluções) e doses de tratamento aplicadas de DBD (0; 1,0 e 5,0 $\text{kW}/\text{m}^2/\text{min}$).

Como observado, o tratamento de DBD promove alterações na morfologia da superfície das fibras de eucalipto. De acordo com Mahlberg *et al.* (1999) as mudanças topográficas ocorridas nas fibras, devido à ativação por tratamento de plasma, são provavelmente causadas por diferentes processos químicos e físicos (por exemplo, delineamento, sublimação de novos constituintes que são formados e/ou rearranjo da superfície química alterada).

As imagens das fibras não tratadas (Figuras 6a-b), tanto refinadas quanto não refinadas, exibem estruturas granulares que podem ser atribuídas ao material amorfo presente, tal como as xilanas, hemicelulose de maior conteúdo em polpas de eucalipto. Henriksson e Gatenholm (2002) têm proposto que xilanas depositadas nas fibras apresentam-se como estrutura granular. Ainda, camadas granulares são observadamente originárias da lamela média e parede primária (Koljonen *et al.*, 2003). Após o tratamento da fibra celulósica com DBD, estas estruturas granulares da superfície tornam-se menos aparente. O fenômeno é denominado “efeito de limpeza” e foi anteriormente observado por Vander Wielen *et al.* (2005b) e Johansson *et al.* (2006).

Ainda, o tratamento das fibras celulósicas com DBD parece expor a camada S2 da parede celular das amostras não refinadas, como indicado pelo paralelismo das fibrilas. A mesma observação não foi notificada para as amostras que foram refinadas, possivelmente pelo fato que o refino é um processo capaz de promover a

conformabilidade das fibras pela remoção da parede primária e processos de fibrilação (Lee *et al.*, 2007). Aparentemente, o tratamento de DBD às fibras celulósicas parece ter efeito mecânico similar ao processo de refino.

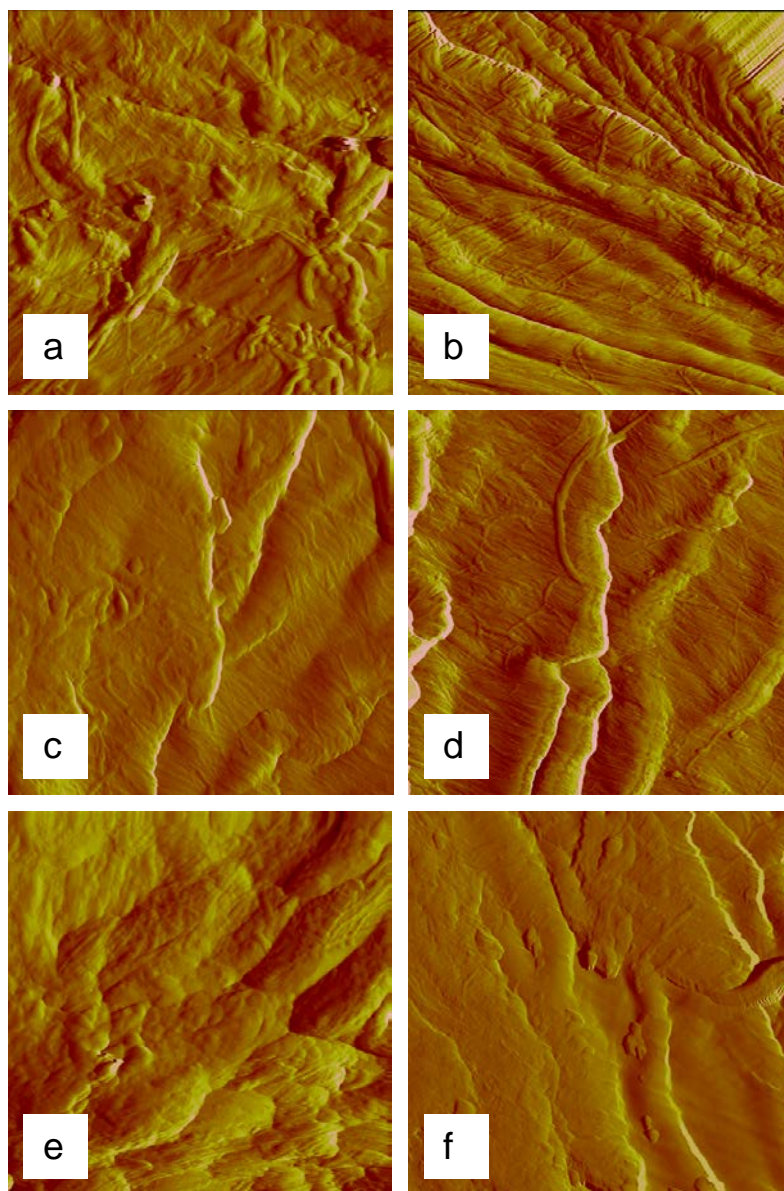


Figura 6 – Imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM), $5,0 \mu\text{m} \times 5,0 \mu\text{m}$, das fibras de eucalipto tratadas com descarga por barreira dielétrica à $0 \text{ kW/m}^2/\text{min}$ e não refinadas (a); $0 \text{ kW/m}^2/\text{min}$ e refinadas à 3000 revoluções (b); $1,0 \text{ kW/m}^2/\text{min}$ e não refinadas (c); $1,0 \text{ kW/m}^2/\text{min}$ e refinadas à 3000 revoluções (d); $5,0 \text{ kW/m}^2/\text{min}$ e não refinadas (e); e $5,0 \text{ kW/m}^2/\text{min}$ e refinadas à 3000 revoluções (f).

4. CONCLUSÕES

- O tratamento de plasma atmosférico, mediado por descarga por barreira dielétrica, mostrou-se efetivo no incremento de propriedades de tração à úmido dos papéis produzidos à partir de fibras branqueadas de eucalipto. Além disso, sob condições específicas de instrumentação (intensidade de tratamento à partir de 1,0 kW/m²/min), a resistência dos papéis à seco também pode ser acrescida.
- A densidade de carga específica do material fibroso manteve-se inalterada em função do tratamento de DBD aplicado, sugerindo que o aumento de resistência dos papéis deve-se ao desenvolvimento de ligações covalentes cruzadas.
- Propriedades de absorção/retenção de umidade foram acrescidas, controlando-se a dose do tratamento de DBD.
- Imagens obtidas por análise de AFM demonstraram modificação superficial da fibra pelo tratamento de DBD, especialmente observação de regularização da superfície.
- Conclusivamente, o tratamento de DBD em fibras de eucalipto apresenta-se como uma promissora tecnologia de modificação da fibra, especialmente quando propriedades de resistência à úmido são requeridas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barzyk, D.; Page, D.H.; Ragauskas, A.J. (1997) Acid group topochemistry and fiber-to-fiber specific bond strength. *Journal of Pulp and Paper Science*, 23:59-61.
- Bhardwaj, N.K.; Hoang, V.; Nguyen, K.L. (2007) Effect of refining on pulp surface charge accessible to polydadmec and FTIR characteristic bands of high yield kraft fibres. *Bioresource Technology*, 98:962-966.
- Goetz, L.A.; Sladky, J.P.; Ragauskas, A.J. (2009) Analysis of microwave vs. thermally assisted grafting of poly(methyl-vinyl ether co-maleic acid)-polyethylene glycol to birch kraft pulp. *Holzforschung*, 63:414-417.
- Henriksson, Å.; Gatenhalm, P. (2002) Surface properties of CTMP fibers modified with xylans. *Cellulose*, 9:55-64.
- Hua, F.; Qian, M. (2001) Synthesis of self-crosslinking sodium polyacrylate hydrogel and water-absorbing mechanism. *Journal of Material Science*, 36:731-738.
- Johansson, E.E.; Elder, T.J.; Ragauskas, A.J. (2006) Tailoring the wet strength of linerboard via dielectric barrier discharge. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 26:289-297.
- Kogelschatz, U. (2003) Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23(1):1-46.
- Koljonen, K.; Osterberg, M.; Johansson, L.-S.; Stenius, P. (2003) Surface chemistry and morphology of different mechanical pulps determined by ESCA and AFM. *Colloids and Surface A: Physiochem. Eng. Aspects*, 228:143-158.
- Magaton, A.S.; Colodette, J.L.; Gouvêa, A.F.G.; Gomide, J.L.; Muguet, M.C.S.; Pedrazzi, C. (2009) Eucalyptus wood quality and its impact on kraft pulp production and use. *Tappi Journal*, 8(8):32-39.
- Mahlberg, R.; Niemi, J.E.-M.; Denes, F.S.; Rowell, R.M. (1999) Application of AFM to the adhesion studies of oxygen-plasma-treated polypropylene and lignocellulosics. *Langmuir*, 15:2985-2992.
- Mukhopadhyay, S.M.; Joshi, P.; Datta, S.; Macdaniel, J. (2002) Plasma assisted surface coating of porous solids. *Applied Surface Science*, 201:219-226.
- Pykönen, M.; Sundqvist, H.; Järnström, J.; Kaukoniemi, O.V.; Tuominen, M.; Lahti, J.; Peltonen, J.; Fardim, P.; Toivakka, M. (2008b) Effects of atmospheric plasma activation on surface properties of pigment-coated and surface-sized papers. *Applied Surface Science*, 255:3217-3229.
- Pykönen, M.; Sundqvist, H.; Tuominen, M.; Lahti, J.; Preston, J.; Fardim, P.; Toivakka, M. (2008a) Influence of atmospheric plasma activation on sheet-fed offset print quality. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 23(2):181-188.
- Regazzi, A. (1993) Teste para identificar a identidade de modelos de regressão e igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal. *Revista Ceres, Viçosa*, 40:176-195.

Regazzi, A., Silva, C.H.O. (2004) Teste para verificar a igualdade de parâmetros e identidade de modelos de regressão não-linear. I. Dados no delineamento inteiramente casualizado. *Revista Matemática Estatística*, São Paulo, 22(3):33-45.

Sahin, H.T.; Manolache, S.; Young, R.A.; Denes, F. (2002) Surface fluorination of paper in CF₄-RF plasma environments. *Cellulose*, 9(2):171-181.

Scallan, A.M. (1983) Ozone and caustic soda treatments of mechanical pulp. *Tappi Journal*, 66:73-75.

TAPPI standard (2002) T403 om-02, Bursting strength of pulp.

TAPPI standard (2004) T414 om-04, Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method).

TAPPI standard (2005) T456. Om-03, Tensile breaking strength of water-saturated paper and paperboard (“wet tensile strength”)

TAPPI standard (2006) T205 sp-06, Forming handsheets for physical tests of pulp.

TAPPI standard (2006) T494 om-06, Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus).

TAPPI standard (2006) T551 om-06, Thickness of paper and paperboard (Soft platen method).

TAPPI standard (2008) T248 sp-08, Laboratory beating of pulp (PFI mill method).

TAPPI standard (2008) T410 om-08, Grammage of paper and paperboard (Weight per unit area).

TAPPI standard (2009) T227 om-09, Freeness of pulp (Canadian standard method).

Vander Wielen, L.C.; Elder, T.; Ragauskas, A.J. (2005b) Analysis of the topochemical effects of dielectric barrier discharge on cellulosic fibers. *Cellulose*, 12(2):185-196.

Vander Wielen, L.C.; Östenson, M.; Gatenholm, P.; Ragauskas, A.J. (2005c) Mechanism of dielectric-barrier discharge initiated wet-strength development. *Journal of Applied Polymer Science*, 98:2219-2225.

Vander Wielen, L.C.; Östenson, M.; Gatenholm, P.; Ragauskas, A.J. (2006) Surface modification of cellulosic fibers using dielectric-barrier discharge. *Carbohydrate Polymers*, 65:179-184.

Vander Wielen, L.C.; Page, D.H.; Ragauskas, A.J. (2005a) Enhanced wet-tensile paper properties via dielectric-barrier discharge treatment. *Holzforschung*, 59(1):65-71.

Vander Wielen, L.C.; Ragauskas, A.J. (2004) Grafting of acrylamide onto cellulosic fibers via dielectric-barrier discharge. *European Polymer Journal*, 40:477-482.

Vander Wielen, L.C.; Ragauskas, A.J. (2006) Dielectric-barrier discharge initiated grafting to enhance fiber charge. *Chemical Engineering Communications*, 193:683-688.

Zemljic, L.F.; Persin, Z.; Stenius, P. (2009) Improvement of chitosan adsorption onto cellulosic fabrics by plasma treatment. *Biomacromolecules*, 10(5):1181-1187.

CONCLUSÕES GERAIS

- Os tratamentos oxidativo (com peróxido de hidrogênio) e de adsorções poliméricas (por xilanas e carboximetilcelulose) da polpa branqueada de eucalipto, bem como o tratamento de descarga por barreira dielétrica dos papéis formados pela mesma, promoveram modificações físico-químicas e estruturais, impactando positivamente em importantes propriedades das polpas e dos papéis produzidos.

- De uma forma geral, os tratamentos aplicados à polpa celulósica (oxidativo e adsorções poliméricas) resultaram na alteração do perfil de grupos funcionais do material fibroso, sendo relatado aumento na faixa de 10-30% no conteúdo de grupos carboxílicos, em função da dose e do tipo de tratamento aplicado. Por outro lado, o tratamento de DBD aplicado aos papéis formados à partir da polpa branqueada de eucalipto não resultou em alteração da densidade de carga específica do material fibroso.

- Atentando ao tipo de tratamento e às condições aplicadas, as polpas e papéis produzidos apresentaram desenvolvimento de propriedades de absorção de água. Houve, ainda, redução do fenômeno de “*hornification*” das fibras.

As polpas tratadas, em função das características adquiridas pelos tratamentos de peroxidação e adsorções poliméricas, obtiveram maiores valores de grau Schopper

Riegler e, conseqüentemente, apresentaram melhor refinabilidade, potencializando uma maior resistência à drenagem das polpas tratadas. Vale ressaltar que a demanda energética para as polpas tratadas foi significativamente reduzida quando comparada à polpa referência (reduções médias na faixa de 13 a 33%, dependendo do tipo de tratamento aplicado).

- Foi evidenciado o desenvolvimento de propriedades físico-mecânicas e ópticas dos papéis produzidos, advindos dos diversificados tratamentos estudados. As alterações nas propriedades decorreram, notadamente, do desenvolvimento de ligações interfibras.

- Conclusivamente, em função dos resultados observados, os tratamentos avaliados (oxidativo com peróxido de hidrogênio, adsorções poliméricas com xilanas e carboximetilcelulose e, descarga por barreira dielétrica), quando aplicados à indústria papelreira, atentando às suas inerentes peculiaridades, podem gerar um produto de qualidade diferenciada e, especialmente, superior ao atualmente produzido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Barzyk, D.; Page, D.H.; Ragauskas, A.J. (1997) Acidic group topochemistry and fiber-to-fiber specific bond strength. *J. Pulp Pap. Sci.*, 23:59-61.

Blomstedt, M.; Kontturi, E.; Vuorinen, T. (2007) Optimising CMC sorption in order to improve tensile stiffness of hardwood pulp sheets. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 22(3):336-342.

Dang, Z.; Elder, T.; Hsieh, J.S.; Ragauskas, A.J. (2007b) Alkaline peroxide treatment of ECF bleached softwood kraft pulps. Part 2. Effect of increased fiber charge on refining, wet-end application, and hornification. *Holzforschung*, 61:451-458.

Dang, Z.; Elder, T.; Ragauskas, A.J. (2007a) Alkaline peroxide treatment of ECF bleached softwood kraft pulps. Part 1. Characterizing the effects of alkaline peroxide treatment on carboxyl groups of fibers. *Holzforschung*, 61:445-450.

Henriksson, Å.; Gatenholm, P. (2001) Controlled assembly of glucuronoxylans onto cellulose fibres. *Holzforschung*, 55:494-502.

Isogai, A.; Kitaoka, C.; Onabe, F. (1997) Effects of carboxyl groups in pulp on retention of alkylketene dimer. *J. Pulp Pap. Sci.*, 23:215-219.

Kogelschatz, U. (2003) Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23(1):1-46.

Köhnke, T.; Gatenholm, P. (2007) The effect of controlled glucuronoxylan adsorption on drying-induced strength loss of bleached softwood pulp. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 22(4):508-515.

Laine, J.; Lindström, T.; Nordmark, G.G.; Risinger, G. (2000) Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 1. Chemical conditions for the attachment of carboxymethyl cellulose onto fibres. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 15(5):520-526.

Laine, J.; Lindström, T.; Nordmark, G.G.; Risinger, G. (2002) Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 2. The effect of carboxymethyl cellulose attachment on fibre swelling and paper strength. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 17(1):50-56.

- Linder, Å.; Bergman, R.; Bodin, A.; Gatenholm, P. (2003) Mechanism of assembly of xylan onto cellulose surfaces. *Langmuir*, 19:5072-5077.
- Monteiro, J.V., Oliveira, R.C. (2000) Estudos de Colagem Alcalina em Polpas Kraft de Eucalipto Branqueadas por Tecnologia ECF e TCF. In: Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, XXXIII. *Anais...*, São Paulo, ABTCP.
- Page, D.H. (1985) The mechanism of strength development of dried pulps by beating. *Svensk Papperstid.*, 3:R30-R35.
- Sarmadi, M.; Denes, F. (1996) Surface modification of polymers under cold plasma conditions. *Tappi Journal*, 79(8):189-204.
- Seeböck R., Esrom H., Charbonnier M. and Romand M. (2000) Modification of polyimide in barrier discharge air plasmas: chemical and morphological effects. *Plasma Polym.*, 5:103-118.
- Seth, R.S. (1999) Beating and refining response of some reinforcement pulps. *Tappi J.*, 82:147-151.
- Silva, R.P. (2002) Utilização de vibrações ultra-sônicas para o refino de celulose kraft de eucalipto. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 77p.
- Sixta, H. (2006) Handbook of Pulp. Volume 2. Ed. H. Holik., 1352p.
- Vander Wielen, L.C.; Page, D.H.; Ragauskas, A.J. (2005) Enhanced wet tensile paper properties via dielectric-barrier discharge. *Holzforschung*, 59:65-71.
- Viikari, L.; Harkki, T.; Niku-Paavlova, M.L.; Buchert, J.; Popplus-Levlin, K. (1998) Oxidative enzymes for fiber modification. Proceedings of the 7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, Vancouver, Canada, p.A121-A124.
- Wägberg, L.; Forsberg, S.; Johansson, A.; Juntti, P. (2002) Engineering of fiber surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept. Part 1. Modification of paper strength. *J. Pulp Pap. Sci.*, 8:222-228.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Tabela 1A – Condições gerais dos tratamentos da polpa celulósica branqueada referência (P0) com peróxido de hidrogênio (P1, P3, P5) e hidróxido de sódio (E1, E2, E3)

Parâmetro	P0	P1	P3	P5	E1	E2	E3
Consistência, %	-	10	10	10	10	10	10
Tempo, minutes	-	120	120	120	120	120	120
Temperatura, °C	-	70	70	70	70	70	70
pH final	-	10,07	10,09	10,03	10,49	11,46	11,98
H ₂ O ₂ , kg/t	-	10	30	50	-	-	-
NaOH, kg/t	-	3	3,5	4,4	1,4	4	10
Consumo de H ₂ O ₂ , %	-	88,09	88,5	87,79	-	-	-
Viscosidade, mPa.s	11,37	9,14	8,52	7,11	10,36	10,14	9,68
Alvura, % ISSO	90,3	91,8	92,5	92,7	90,1	90,1	89,1
Reversão de Alvura, % ISO	87,7	90,2	90,8	90,9	88,1	88,5	87,8

Nota 1: P0= polpa referência; P1= polpa tratada com 1% de peróxido de hidrogênio; P3= polpa tratada com 3% de peróxido de hidrogênio; P5= polpa tratada com 5% de peróxido de hidrogênio; E1= polpa tratada com hidróxido de sódio obtendo pH 10,5; E2= polpa tratada com hidróxido de sódio obtendo pH 11,5; E3= polpa tratada com hidróxido de sódio obtendo pH 12,0.

Tabela 2A – Resultados dos testes físico-mecânicos das polpas referência (P0) e tratadas com peróxido de hidrogênio nas doses equivalentes à 1 (P1), 3 (P3) e 5% (P5)

Amostra	Número de Revoluções	Grau Schopper Riegler, °SR	Energia, Wh	Espessura, µm	Gramatura, g/m ²	RPA, s/100cm ³	IR, mN.m ² /g	IA, kPa.m ² /g
P0	0	18	0	131	63,78	0,98	3,37	0,58
	1000	28	12	101	64,08	4,30	8,05	2,26
	2000	39	24	91	64,40	10,73	8,49	3,11
	3000	46	35	83	63,67	32,52	9,02	3,83
P1	0	19	0	133	62,22	1,09	3,73	0,69
	1000	32	12	99	63,23	6,66	7,55	2,57
	2000	43	24	85	61,92	26,72	8,54	3,47
	3000	56	36	83	62,94	106,40	7,91	4,42
P3	0	19	0	131	62,45	1,18	3,53	0,73
	1000	32	12	97	62,98	6,69	9,35	2,65
	2000	42	24	88	63,65	28,48	8,42	3,67
	3000	57	37	86	63,95	110,94	7,97	4,48
P5	0	20	0	124	63,21	1,49	4,24	0,83
	1000	34	12	96	63,10	7,68	8,02	2,77
	2000	44	24	86	62,57	29,76	8,73	3,79
	3000	60	37	83	64,28	120,04	7,71	4,64

Nota1 : RPA = resistência à passagem de ar, IR = índice de rasgo, e IA = índice de arrebentamento.

Tabela 3A – Resultados dos testes físico-mecânicos das polpas referência (P0) e tratadas com hidróxido de sódio nos valores de pH equivalentes à 10,5 (E1), 11,5 (E2) e 12,0 (E3)

Amostra	Número de revoluções	Grau Schopper Riegler, °SR	Energia, Wh	Espessura, µm	Gramatura, g/m²	RPA, s/100cm³	IR, mN.m²/g	IA, kPa.m²/g
P0	0	18	0	131	63,78	0,98	3,37	0,58
	1000	28	12	101	64,08	4,30	8,05	2,26
	2000	39	24	91	64,40	10,73	8,49	3,11
	3000	46	35	83	63,67	32,52	9,02	3,83
E1	0	19	0	123	62,49	1,16	3,86	0,73
	1000	31	12	99	64,18	5,18	8,12	2,48
	2000	42	24	87	63,38	18,01	8,36	3,64
	3000	48	35	86	62,64	64,87	9,24	4,37
E2	0	20	0	125	62,54	1,17	4,03	0,76
	1000	31	12	100	63,98	5,01	8,22	2,47
	2000	44	24	89	63,61	23,53	8,38	3,96
	3000	49	36	82	62,61	65,10	9,92	4,19
E3	0	19	0	120	60,55	1,15	3,58	0,69
	1000	30	12	97	62,69	5,74	8,23	2,39
	2000	43	24	88	63,18	25,02	8,37	3,83
	3000	49	35	80	62,36	76,93	9,43	4,57

Nota 1: RPA = resistência à passagem de ar, IR = índice de rasgo, e IA = índice de arrebetamento.

Tabela 4A – Resultados dos testes físico-mecânicos e ópticos das polpas referência (P0) e tratadas com peróxido de hidrogênio nas doses equivalentes à 1 (P1), 3 (P3) e 5% (P5)

Amostra	Número de revoluções	VEA, cm³/g	IT, N.m/g	TEA, J/m²	MOE, MNm/kg	RLI, J/m²	CDL, m²/kg	Opacidade, %
P0	0	2,05	18,21	10,65	3,32	13,52	47,74	80,81
	1000	1,58	47,71	52,71	5,36	32,57	41,05	77,71
	2000	1,42	59,49	85,05	5,74	87,87	35,89	74,93
	3000	1,30	70,02	99,63	6,51	148,53	33,32	73,18
P1	0	2,15	21,64	11,67	3,99	17,69	49,32	83,59
	1000	1,57	51,65	60,23	6,20	34,14	40,18	78,02
	2000	1,37	72,35	115,81	6,85	94,59	34,17	76,07
	3000	1,34	77,53	132,65	6,65	206,81	30,15	72,90
P3	0	2,11	21,88	11,84	3,95	17,93	49,30	83,40
	1000	1,53	55,28	68,69	6,19	34,87	41,30	79,72
	2000	1,38	75,46	120,03	6,32	94,85	34,55	76,98
	3000	1,36	79,62	145,40	6,85	215,18	31,72	75,79
P5	0	1,96	25,00	17,13	4,41	19,07	48,59	83,95
	1000	1,54	56,33	72,93	6,24	35,22	40,52	79,33
	2000	1,37	76,68	121,33	6,71	95,26	34,85	76,32
	3000	1,29	89,88	179,80	6,83	271,00	32,27	74,75

Nota 1: VEA = volume específico aparente, IT = índice de tração, TEA = energia de deformação, MOE= módulo de elasticidade específico, RLI = resistência das ligações interfibras, e CDL = coeficiente de dispersão de luz.

Tabela 5A – Resultados dos testes físico-mecânicos e ópticos das polpas referência (P0) e tratadas com hidróxido de sódio nos valores de pH equivalentes à 10,5 (E1), 11,5 (E2) e 12,0 (E3)

Amostra	Número de revoluções	VEA, cm³/g	IT, N.m/g	TEA, J/m²	MOE, MNm/kg	RLI, J/m²	CDL, m²/kg	Opacidade, %
P0	0	2,05	18,21	10,65	3,32	13,52	47,74	80,81
	1000	1,58	47,71	52,71	5,36	32,57	41,05	77,71
	2000	1,42	59,49	85,05	5,74	87,87	35,89	74,93
	3000	1,30	70,02	99,63	6,51	148,53	33,32	73,18
E1	0	1,97	21,15	11,54	3,71	15,66	46,04	82,34
	1000	1,54	55,69	61,37	5,84	35,47	38,01	78,69
	2000	1,37	63,31	93,16	6,09	101,10	32,75	75,79
	3000	1,37	72,52	109,07	6,63	184,00	29,69	72,99
E2	0	2,00	21,75	12,19	3,84	15,52	46,94	82,46
	1000	1,56	55,29	68,54	5,89	36,74	38,23	78,89
	2000	1,40	65,93	96,35	6,16	115,50	31,67	75,34
	3000	1,31	72,22	106,35	6,73	197,50	29,71	72,51
E3	0	1,98	21,31	12,20	3,80	15,10	46,62	83,07
	1000	1,55	55,35	64,34	6,02	34,80	37,90	78,77
	2000	1,39	66,23	99,94	6,29	109,50	31,84	74,90
	3000	1,28	72,97	100,19	6,74	206,20	28,37	72,22

Nota 1: VEA = volume específico aparente, IT = índice de tração, TEA = energia de deformação, MOE= módulo de elasticidade específico, RLI = resistência das ligações interfibras, e CDL = coeficiente de dispersão de luz.

Tabela 6A – Equações ajustadas do grau Schopper Riegler ($^{\circ}\text{SR}$), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3) da polpa referência (P0)

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
P0	$\hat{y} = 0,8131x + 18,3180$	0,9954
P1	$\hat{y} = 1,0167x + 19,2000$	0,9989
P3	$\hat{y} = 1,0089x + 19,0870$	0,9965
P5	$\hat{y} = 1,0578x + 20,1950$	0,9950
E1	$\hat{y} = 0,8397x + 20,0950$	0,9854
E2	$\hat{y} = 0,8333x + 21,0000$	0,9728
E3	$\hat{y} = 0,8824x + 19,5870$	0,9861

Tabela 7A – Equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (cm^3/g), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3) da polpa referência (P0)

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
<i>Tratamento de peroxidação</i>		
P0	$\hat{y} = \frac{1,17829}{(1 - 0,42404e^{-0,04113x})}$	0,9894
P1, P3	$\hat{y} = \frac{1,31189}{(1 - 0,38282e^{-0,07895x})}$	0,9757
P5	$\hat{y} = \frac{1,20629}{(1 - 0,38465e^{-0,04881x})}$	0,9678
<i>Tratamento alcalino</i>		
P0	$\hat{y} = \frac{1,17829}{(1 - 0,42404e^{-0,04113x})}$	0,9894
E1	$\hat{y} = \frac{1,31928}{(1 - 0,33074e^{-0,07378x})}$	0,9949
E2	$\hat{y} = \frac{1,22417}{(1 - 0,38777e^{-0,04836x})}$	0,9998
E3	$\hat{y} = \frac{1,15217}{(1 - 0,41776e^{-0,03938x})}$	0,9954

Tabela 8A – Equações de regressão ajustadas para a resistência à passagem de ar ($\text{s}/100\text{cm}^3$), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3) da polpa referência (P0)

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
<i>Tratamento de peroxidação</i>		
P0	$\hat{y} = \frac{1}{(1,10137 - 0,59162x^{0,16683})}$	0,9971
P1, P3	$\hat{y} = 236, \frac{57074}{(1 + 245,96609e^{-0,14626x})}$	0,9951
P5	$\hat{y} = \frac{1}{(0,86591 - 0,64796x^{0,07762c})}$	0,9906
<i>Tratamento alcalino</i>		
P0	$\hat{y} = \frac{1}{(1,10137 - 0,59162x^{0,16683})}$	0,9971
E1	$\hat{y} = \frac{872,22535}{(1 + 816,25484e^{-0,11949x})}$	0,9997
E2	$\hat{y} = \frac{105,13643}{(1 + 110,59570e^{-0,14422x})}$	0,9999
E3	$\hat{y} = \frac{214,46857}{(1 + 176,45344e^{-0,13120x})}$	0,9999

Tabela 9A – Equações de regressão ajustadas para o índice de rasgo ($\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3) da polpa referência (P0)

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
<i>Tratamento de peroxidação</i>		
P0, P1, P3, P5	$\hat{y} = 3,88848 + 0,00853x - 0,00853x^2$	0,8968
<i>Tratamento alcalino</i>		
P0, E1, E2, E3	$\hat{y} = 3,92485 + 0,36580x - 0,00619x^2$	0,9227

Tabela 10A – Equações de regressão ajustadas para o índice de arrebetamento (kPa.m²/g), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3) da polpa referência (P0)

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
<i>Tratamento de peroxidação</i>		
P0	$\hat{y} = 0,61541 + 0,14761x - 0,00163x^2$	0,9946
P1	$\hat{y} = 0,73863 + 0,15905x - 0,00162x^2$	0,9901
P3	$\hat{y} = 0,76488 + 0,17221x - 0,00196x^2$	0,9958
P5	$\hat{y} = 0,86944 + 0,17184x - 0,00192x^2$	0,9954
<i>Tratamento alcalino</i>		
P0	$\hat{y} = 0,61541 + 0,14761x - 0,00163x^2$	0,9946
E1	$\hat{y} = 0,73971 + 0,16299x - 0,00170x^2$	0,9997
E2	$\hat{y} = 0,70800 + 0,19067x - 0,00257x^2$	0,9928
E3	$\hat{y} = 0,67154 + 0,16662x - 0,00156x^2$	0,9992

Tabela 11A – Equações de regressão ajustadas para a resistência de ligações interfibras (J/m²), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3) da polpa referência (P0)

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
<i>Tratamento de peroxidação</i>		
P0	$\hat{y} = \frac{221,44063}{(1 + 18,92719e^{-0,10445x})}$	0,9810
P1, P3	$\hat{y} = \frac{617,91765}{(1 + 42,72040e^{-0,08486x})}$	0,9945
P5	$\hat{y} = \frac{-1242,45006}{(1 - 78,97192e^{-0,07160x})}$	0,9949
<i>Tratamento alcalino</i>		
P0	$\hat{y} = \frac{221,44063}{(1 + 18,92719e^{-0,10445x})}$	0,9810
E1	$\hat{y} = \frac{310,41525}{(1 + 24,17569e^{-0,10181x})}$	0,9989
E2	$\hat{y} = \frac{252,15815}{(1 + 23,18637e^{-0,12318x})}$	0,9981
E3	$\hat{y} = \frac{332,08813}{(1 + 29,39869e^{-0,11076x})}$	0,9988

Tabela 12A – Equações de regressão ajustadas para a resistência de ligações interfibras (J/m^2), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3) da polpa referência (P0)

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
<i>Tratamento de peroxidação</i>		
P0	$\hat{y} = \frac{221,44063}{(1 + 18,92719e^{-0,10445x})}$	0,9810
P1, P3	$\hat{y} = \frac{617,91765}{(1 + 42,72040e^{-0,08486x})}$	0,9945
P5	$\hat{y} = \frac{-1242,45006}{(1 - 78,97192e^{-0,07160x})}$	0,9949
<i>Tratamento alcalino</i>		
P0	$\hat{y} = \frac{221,44063}{(1 + 18,92719e^{-0,10445x})}$	0,9810
E1	$\hat{y} = \frac{310,41525}{(1 + 24,17569e^{-0,10181x})}$	0,9989
E2	$\hat{y} = \frac{252,15815}{(1 + 23,18637e^{-0,12318x})}$	0,9981
E3	$\hat{y} = \frac{332,08813}{(1 + 29,39869e^{-0,11076x})}$	0,9988

Tabela 13A – Equações de regressão ajustadas para o índice de tração (Nm/g), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3) da polpa referência (P0)

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
<i>Tratamento de peroxidação</i>		
P0	$y = 60,35160(1,30596 - e^{(-0,05196x)})$	0,9923
P1, P3	$\hat{y} = 82,50215e^{-e^{0,23728 - 0,09746x}}$	0,9826
P5	$y = 86,13221(1,28980 - e^{(-0,03798x)})$	0,9961
<i>Tratamento alcalino</i>		
P0	$y = 60,35160(1,30596 - e^{(-0,05196x)})$	0,9923
E1, E2, E3	$y = 52,95615(1,40684 - e^{(-0,08132x)})$	0,9953

Tabela 14A – Equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade específico (MNm/kg), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3) da polpa referência (P0)

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
<i>Tratamento de peroxidação</i>		
P0	$\hat{y} = \frac{1}{(0,30099 - 0,05923x^{0,25226})}$	0,9493
P1, P3, P5	$\hat{y} = \frac{1}{(0,24299 - 0,05889x^{0,13580})}$	0,8813
<i>Tratamento alcalino</i>		
P0	$\hat{y} = \frac{1}{(0,30099 - 0,05923x^{0,25226})}$	0,9493
E1, E2	$\hat{y} = \frac{1}{(0,26476 - 0,05747x^{0,19028})}$	0,9921
E3	$\hat{y} = \frac{1}{(0,26309 - 0,06439x^{0,15915})}$	0,9966

Tabela 15A – Equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz (m²/kg), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3) da polpa referência (P0)

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
<i>Tratamento de peroxidação</i>		
P0	$\hat{y} = 47,77784 - 0,65401x + 0,00684x^2$	0,9983
P1	$\hat{y} = 49,26300 - 0,84933x + 0,00889x^2$	0,9995
P3	$\hat{y} = 49,44651 - 0,82651x + 0,00929x^2$	0,9978
P5	$\hat{y} = 48,62507 - 0,80223x + 0,00971x^2$	0,9992
<i>Tratamento alcalino</i>		
P0	$\hat{y} = \frac{20,03951}{(1 - 0,58062e^{-0,01095x})}$	0,9972
E1, E2	$\hat{y} = \frac{19,39766}{(1 - 0,58330e^{-0,01504x})}$	0,9946
E3	$\hat{y} = \frac{8,82533}{(1 - 0,81080e^{-0,00469x})}$	0,9997

Tabela 16A – Equações de regressão ajustadas para a opacidade (%), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelos tratamentos de peroxidação (P1, P3, P5) e alcalino (E1, E2, E3) da polpa referência (P0)

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
<i>Tratamento de peroxidação</i>		
P0	$\hat{y} = 80,83286 - 0,29214x + 0,00207x^2$	0,9913
P1	$\hat{y} = 83,34300 - 0,43350x + 0,00417x^2$	0,9801
P3	$\hat{y} = 83,43463 - 0,37114x + 0,00442x^2$	0,9989
P5	$\hat{y} = 83,94478 - 0,44802x + 0,00540x^2$	0,9996
<i>Tratamento alcalino</i>		
P0	$\hat{y} = 62, \frac{39085}{(1 - 0,22814e^{-0,01260x})}$	0,9910
E1	$\hat{y} = 38, \frac{34274}{(1 - 0,53427e^{-0,00334x})}$	0,9992
E2	$\hat{y} = 35, \frac{80508}{(1 - 0,56608e^{-0,00311x})}$	0,9994
E3	$\hat{y} = 49, \frac{21445}{(1 - 0,40774e^{-0,00709x})}$	0,9996

APÊNDICE B

Tabela 1B – Avaliação da adsorção de xilanas à polpa celulósica

Dose de Xilana: 0% (polpa referência)							
Parâmetros		Polpa g	pH		Carboidratos, %		Adsorção de Xilanas, %
pH	Temperatura, °C		Inicial	Final	Glicanas	Xilanas	
7,5	60	10	7,52	7,44	83,4	14,5	-
12,5	60	10	12,58	12,13	83,0	14,8	-
7,5	120	10	7,58	7,38	83,2	14,6	-
12,5	120	10	12,53	12,20	83,6	14,4	-
Dose de Xilana: 10%							
Parâmetros		Polpa g	pH		Carboidratos, %		Adsorção de Xilanas, %
pH	Temperatura, °C		Inicial	Final	Glicanas	Xilanas	
7,5	60	10	7,54	7,15	83,5	14,7	13,79
12,5	60	10	12,52	12,19	83,5	14,7	0,00
7,5	120	10	7,58	7,46	82,6	15,4	54,79
12,5	120	10	12,48	11,21	82,2	15,8	97,22
Dose de Xilana: 20%							
Parâmetros		Polpa g	pH		Carboidratos, %		Adsorção de Xilanas, %
pH	Temperatura, °C		Inicial	Final	Glicanas	Xilanas	
7,5	60	10	7,45	6,52	82,9	14,9	13,79
12,5	60	10	12,52	12,07	82,7	15,0	6,76
7,5	120	10	7,59	7,27	82,5	16,1	51,37
12,5	120	10	12,46	11,22	82,6	16,1	59,03
Dose de Xilana: 30%							
Parâmetros		Polpa g	pH		Carboidratos, %		Adsorção de Xilanas, %
pH	Temperatura, °C		Inicial	Final	Glicanas	Xilanas	
7,5	60	10	7,47	6,52	83,3	15,0	11,49
12,5	60	10	12,40	12,02	83,5	15,1	6,76
7,5	120	10	7,59	6,90	81,9	16,4	41,10
12,5	120	10	12,53	11,81	81,1	17,1	62,50
Dose de Xilana: 40%							
Parâmetros		Polpa g	pH		Carboidratos, %		Adsorção de Xilanas, %
pH	Temperatura, °C		Inicial	Final	Glicanas	Xilanas	
7,5	60	10	7,46	6,37	83,3	15,1	10,34
12,5	60	10	12,62	12,04	83,0	15,4	10,14
7,5	120	10	7,65	6,48	80,7	16,9	39,38
12,5	120	10	12,54	11,52	79,5	17,9	60,76

Tabela 2B – Resultados dos testes físico-mecânicos das polpas referência (REF) e adsorvidas com xilanas nas doses equivalentes à 10, 20, 30 e 40% (XL1, XL2, XL3 e XL4, respectivamente)

Amostra	Número de revoluções	Grau Schopper Riegler, °SR	Energia, Wh	Espessura, µm	Gramatura, g/m ²	RPA, s/100cm ³	IR, mN.m ² /g	IA, kPa.m ² /g
REF	0	18	0	130	62,21	0,85	3,76	0,31
	1000	30	13	101	61,19	2,90	7,86	1,77
	1500	34	19	97	63,61	6,85	7,84	2,43
	2000	40	25	94	62,23	8,30	8,35	2,91
XL1	0	19	0	115	60,94	1,15	4,34	0,63
	1000	32	12	95	61,48	3,40	7,61	2,17
	1500	40	18	89	62,07	11,59	8,36	2,95
	2000	50	24	89	61,20	14,35	8,33	3,26
XL2	0	20	0	121	61,97	1,04	2,87	0,59
	1000	33	13	96	60,88	4,97	8,43	2,32
	1500	43	18	90	63,85	11,97	8,38	3,03
	2000	50	24	91	62,73	14,98	8,40	3,16
XL3	0	23	0	128	61,67	0,84	3,54	0,51
	1000	34	12	101	63,23	5,08	8,13	2,13
	1500	42	18	91	63,45	12,87	8,10	3,11
	2000	51	24	93	62,74	15,86	8,32	3,42
XL4	0	18	0	118	61,61	0,63	3,27	0,38
	1000	35	12	94	60,43	5,81	7,84	2,33
	1500	44	18	93	62,74	13,12	8,09	2,86
	2000	52	24	95	62,60	16,31	8,34	3,29

Nota 1: RPA = resistência à passagem de ar, IR = índice de rasgo, e IA = índice de arrebatamento.

Tabela 3B – Resultados dos testes físico-mecânicos e ópticos das polpas referência (REF) e adsorvidas com xilanas nas doses equivalentes à 10, 20, 30 e 40% (XL1, XL2, XL3 e XL4, respectivamente)

Amostra	Número de revoluções	VEA, cm ³ /g	IT, N.m/g	TEA, J/m ²	MOE, MNm/kg	RLI, J/m ²	CDL, m ² /kg	Opacidade, %
REF	0	2,09	17,62	9,89	2,97	20,75	49,23	78,97
	1000	1,65	45,14	53,09	5,22	37,76	41,98	75,58
	1500	1,52	58,31	79,27	5,50	53,53	38,75	73,73
	2000	1,51	62,47	89,34	5,77	72,55	38,07	72,94
XL1	0	1,89	22,06	10,59	3,31	24,35	46,51	79,79
	1000	1,55	53,95	63,22	5,56	46,35	40,16	76,86
	1500	1,43	65,97	96,56	5,74	65,92	35,13	75,16
	2000	1,45	71,20	114,08	5,83	108,02	35,71	74,32
XL2	0	1,95	20,05	11,67	3,06	24,11	44,97	79,46
	1000	1,58	56,33	80,32	5,47	48,01	39,93	76,42
	1500	1,41	65,44	94,86	6,14	74,88	35,55	74,93
	2000	1,45	70,96	113,55	6,23	101,71	35,79	74,95
XL3	0	2,08	21,46	12,04	3,50	23,85	46,34	81,01
	1000	1,60	56,91	81,67	5,73	43,85	38,59	76,96
	1500	1,43	68,98	105,60	6,08	71,15	35,73	75,53
	2000	1,48	72,03	118,20	6,18	104,50	34,90	75,04
XL4	0	1,92	18,43	8,16	3,35	21,59	48,98	80,93
	1000	1,56	57,93	77,41	5,75	46,41	39,41	76,33
	1500	1,48	68,74	102,36	6,25	71,85	36,88	75,22
	2000	1,52	73,14	116,64	6,53	106,16	35,25	74,33

Nota 1: VEA = volume específico aparente, IT = índice de tração, TEA = energia de deformação, MOE= módulo de elasticidade específico, RLI = resistência das ligações interfibras, e CDL = coeficiente de dispersão de luz.

Tabela 4B – Equações ajustadas do grau Schopper Riegler (°SR), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
REF	$\hat{y} = 0,8680x + 18,1310$	0,9970
XL1	$\hat{y} = 1,1357x + 22,0430$	0,9892
XL2	$\hat{y} = 1,2866x + 18,6850$	0,9848
XL3	$\hat{y} = 1,2714x + 18,0860$	0,9869
XL4	$\hat{y} = 1,4238x + 18,0290$	0,9997

Tabela 5B – Equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (cm³/g), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
REF	$\hat{y} = 2,09184 - 0,04726x + 0,00095x^2$	0,9979
XL1	$\hat{y} = 1,89291 - 0,04124x + 0,00093x^2$	0,9932
XL2	$\hat{y} = 1,95511 - 0,04393x + 0,00092x^2$	0,9736
XL3	$\hat{y} = 2,08980 - 0,06094x + 0,00146x^2$	0,9896
XL4	$\hat{y} = 1,92145 - 0,04479x + 0,00116x^2$	0,9981

Tabela 6B – Equações de regressão ajustadas para a resistência à passagem de ar (s/100cm³), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
REF	$\hat{y} = 0,73553 + 0,11796x + 0,00798x^2$	0,9486
XL1, XL2, XL3, XL4	$\hat{y} = 0,69390 + 0,25623x + 0,01601x^2$	0,9284

Tabela 7B – Equações de regressão ajustadas para o índice de rasgo (mN.m²/g), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
REF	$\hat{y} = 3,80057 + 0,41467x - 0,00954x^2$	0,9266
XL1	$\hat{y} = 4,33718 + 0,38428x - 0,00906x^2$	0,9655
XL2	$\hat{y} = 2,67881 + 0,64514x - 0,01715x^2$	0,9814
XL3	$\hat{y} = 3,58864 + 0,51636x - 0,01355x^2$	0,9699
XL4	$\hat{y} = 3,30643 + 0,51305x - 0,01282x^2$	0,9788

Tabela 8B – Equações de regressão ajustadas para o índice de arremontamento (kPa.m²/g), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
REF	$\hat{y} = 0,30555 + 0,12557x - 0,00084x^2$	0,9933
XL1, XL2, XL3, XL4	$\hat{y} = 0,51574 + 0,17750x - 0,00253x^2$	0,9825

Tabela 9B – Equações de regressão ajustadas para a resistência das ligações interfibras (J/m²), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
REF	$\hat{y} = 20,70903 + 0,52620x + 0,06213x^2$	0,8908
XL1, XL2, XL3, XL4	$\hat{y} = 23,44560 + 0,26882x + 0,13073x^2$	0,9681

Tabela 10B – Equações de regressão ajustadas para o índice de tração (Nm/g), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
REF	$\hat{y} = 17,38779 + 2,70431x - 0,03477x^2$	0,9773
XL1, XL2	$\hat{y} = 20,97883 + 3,50547x - 0,05868x^2$	0,9863
XL3	$\hat{y} = 21,31725 + 3,94390x - 0,07554x^2$	0,9964
XL4	$\hat{y} = 18,41745 + 4,31609x - 0,08478x^2$	0,9952

Tabela 11B – Equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade (MNm/kg), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
REF	$\hat{y} = 2,98145 + 0,22761x - 0,00471x^2$	0,9911
XL1	$\hat{y} = 3,32427 + 0,25552x - 0,00638x^2$	0,9478
XL2	$\hat{y} = 3,04983 + 0,26092x - 0,00529x^2$	0,9718
XL3	$\hat{y} = 3,50236 + 0,25284x - 0,00592x^2$	0,9763
XL4	$\hat{y} = 3,35620 + 0,26057x - 0,00538x^2$	0,9749

Tabela 12B – Equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz (m^2/kg), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
REF	$\hat{y} = 49,29166 - 0,74149x + 0,01137x^2$	0,9933
XL1, XL2, XL3	$\hat{y} = 46,05832 - 0,73787x + 0,01168x^2$	0,9549
XL4	$\hat{y} = 48,96086 - 1,00566x + 0,01817x^2$	0,9997

Tabela 13B – Equações de regressão ajustadas para a opacidade (%), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de xilanas à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
REF	$\hat{y} = 79,00059 - 0,31312x + 0,00265x^2$	0,9940
XL1, XL2	$\hat{y} = 79,64834 - 0,33591x + 0,00516x^2$	0,9680
XL3	$\hat{y} = 81,02523 - 0,44023x + 0,00787x^2$	0,9988
XL4	$\hat{y} = 80,91423 - 0,47694x + 0,00853x^2$	0,9989

Tabela 14B – Perfil da composição química para as polpas referência (REF) e adsorvidas com xilanas nas doses equivalentes à 10, 20 30 e 40% (XL1, XL2, XL3 e XL4, respectivamente) no desenvolvimento da etapa de refino

	Refino, número de revoluções	Ácidos hexenurônicos, %	Ácidos urônicos, %	Glicanas, %	Xilanas, %
	0	0,14 def *	0,72 ab	82,46 cde	14,51 a
REF	1000	0,13 abcd	0,91 ab	83,20 defgh	14,07 ab
	1500	0,13 abcd	0,85 ab	83,75 efgh	13,91 abc
	2000	0,13 abcd	0,78 ab	84,40 h	13,34 abc
	0	0,15 efg	0,93 ab	81,30 bc	15,76 abc
XL1	1000	0,12 a	0,97 ab	83,90 fgh	14,44 abcd
	1500	0,13 abcd	1,02 ab	83,60 efgh	14,07 abcde
	2000	0,12 a	0,79 ab	84,20 gh	14,02 bcde
	0	0,16 fg	1,00 ab	80,90 b	16,71 bcde
XL2	1000	0,13 abc	0,79 ab	82,95 defg	14,63 bcde
	1500	0,12 ab	0,72 ab	84,20 gh	14,74 cde
	2000	0,13 abcd	0,78 ab	83,55 efgh	14,72 de
	0	0,16 g	1,03 b	80,95 b	17,63 de
XL3	1000	0,13 abcd	0,77 ab	82,55 cdef	15,22 def
	1500	0,14 bcde	0,70 ab	82,95 defg	15,41 def
	2000	0,14 cde	0,68 a	82,15 bcd	15,34 def
	0	0,16 fg	0,97 ab	79,30 a	18,63 ef
XL4	1000	0,13 abcd	0,85 ab	83,25 defgh	15,67 fg
	1500	0,13 abcd	0,84 ab	82,95 defg	15,61 gh
	2000	0,13 abcd	0,85 ab	81,05 b	15,55 h

*Médias seguidas pela mesma letra, na mesma coluna, não diferem significativamente pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

APÊNDICE C

Tabela 1C – Tratamento de adsorção de carboximetilcelulose (CMC) à polpa celulósica branqueada de eucalipto

Amostra	Condições de tratamento de adsorção					pH		Carboidratos		Adsorção de glicanas, % (em relação à dose aplicada)
	Dose de CMC, %	Temperatura, °C	pH	Consistência, %	Massa de polpa seca, g	Inicial	Final	Glicanas, %	Xilanas, %	
REF	-	-	-	-	-	-	-	83,63	14,35	-
CMC1	0,5	60	12,5	5	50	12,61	12,07	83,98	14,48	84,00
CMC2	1,0	60	12,5	5	50	12,53	12,14	84,33	14,24	84,00
CMC3	2,0	60	12,5	5	50	12,64	12,23	85,17	13,28	92,00
CMC4	4,0	60	12,5	5	50	12,59	12,11	86,77	12,09	93,75

Nota 1: REF = polpa referência; CMC1 = tratamento da polpa com 0,5% de CMC; CMC2 = tratamento da polpa com 1,0% de CMC; CMC3 = tratamento da polpa com 2,0% de CMC e CMC4 = tratamento da polpa com 4,0% de CMC.

Tabela 2C – Resultados dos testes físico-mecânicos dos papéis produzidos à partir das polpas celulósicas referência (REF) e adsorvidas com carboximetilcelulose (CMC)

Amostra	Número de revoluções	Grau Schopper Riegler, °SR	Energia, Wh	Espessura, µm	Gramatura, g/m ²	RPA, s/100cm ³	IR, mN.m ² /g	IA, kPa.m ² /g
REF	0	18	0	126	62,82	1,06	3,42	0,44
	500	27	7	103	62,29	2,12	6,77	1,41
	1000	32	13	94	62,42	5,98	8,34	2,32
	2000	46	25	88	63,08	9,95	9,66	3,20
CMC1	0	20	0	139	61,34	0,99	2,90	0,31
	500	27	6	108	62,24	2,37	7,69	1,73
	1000	33	13	101	62,89	5,43	8,58	2,52
	2000	53	25	86	63,32	13,37	10,53	3,69
CMC2	0	19	0	142	61,89	1,16	2,91	0,29
	500	28	6	111	63,18	2,40	8,06	1,68
	1000	32	13	93	61,6	5,82	9,19	2,66
	2000	56	25	82	61,94	14,85	10,09	3,83
CMC3	0	21	0	139	62,66	1,05	3,70	0,36
	500	28	6	109	62,94	3,11	8,01	1,60
	1000	33	13	95	61,49	5,27	9,24	2,54
	2000	56	25	86	63,89	14,01	10,31	3,87
CMC4	0	20	0	138	61,58	1,08	3,18	0,33
	500	28	6	112	62,08	2,57	7,80	1,50
	1000	36	13	100	63,3	5,99	8,34	2,75
	2000	60	25	88	62,94	15,04	10,48	3,56

Nota 1: RPA = resistência à passagem de ar, IR = índice de rasgo, e IA = índice de arrebentamento.

Nota 2: REF = polpa referência; CMC1 = tratamento da polpa com 0,5% de CMC; CMC2 = tratamento da polpa com 1,0% de CMC; CMC3 = tratamento da polpa com 2,0% de CMC e CMC4 = tratamento da polpa com 4,0% de CMC.

Tabela 3C – Resultados dos testes físico-mecânicos dos papéis produzidos à partir das polpas celulósicas referência (REF) e adsorvidas com carboximetilcelulose (CMC)

Amostra	Número de revoluções	VEA, cm ³ /g	IT, N.m/g	MOE, MNm/kg	RLI, J/m ²	CDL, m ² /kg	Opacidade, %
REF	0	2,01	18,74	3,47	15,51	49,23	79,35
	500	1,65	33,57	4,65	27,08	42,65	77,29
	1000	1,51	50,08	5,22	43,25	40,34	76,67
	2000	1,40	67,94	6,07	107,50	34,49	73,32
CMC1	0	2,27	20,54	3,82	18,22	49,10	82,31
	500	1,74	35,64	4,76	30,08	41,73	78,74
	1000	1,61	52,58	5,72	44,28	40,73	77,70
	2000	1,36	74,59	6,12	126,50	32,96	73,75
CMC2	0	2,29	20,12	3,98	19,02	49,91	82,56
	500	1,76	38,15	4,75	32,81	42,61	78,87
	1000	1,51	55,30	5,68	46,76	38,96	77,45
	2000	1,32	76,46	6,25	146,50	31,57	74,27
CMC3	0	2,22	20,91	3,78	21,69	49,11	82,09
	500	1,73	40,48	5,03	34,30	43,60	78,74
	1000	1,54	55,76	5,35	50,28	39,73	77,86
	2000	1,35	77,26	6,21	149,10	34,24	74,64
CMC4	0	2,24	21,43	3,74	21,31	49,25	82,24
	500	1,80	43,24	5,08	36,10	43,67	78,51
	1000	1,58	57,57	5,74	56,51	41,28	77,32
	2000	1,40	79,75	6,54	166,60	34,81	74,83

Nota 1: VEA = volume específico aparente, IT = índice de tração, MOE= módulo de elasticidade específico, RLI = resistência das ligações interfibras, e CDL = coeficiente de dispersão de luz.

Nota 2: REF = polpa referência; CMC1 = tratamento da polpa com 0,5% de CMC; CMC2 = tratamento da polpa com 1,0% de CMC; CMC3 = tratamento da polpa com 2,0% de CMC e CMC4 = tratamento da polpa com 4,0% de CMC.

Tabela 4C – Equações ajustadas do grau Schopper Riegler ($^{\circ}\text{SR}$), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de carboximetilcelulose (CMC) à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
REF	$\hat{y} = 1,1024x + 18,347$	0,9964
CMC1	$\hat{y} = 1,3092x + 18,848$	0,9807
CMC2	$\hat{y} = 1,4422x + 17,886$	0,9611
CMC3	$\hat{y} = 1,4003x + 18,972$	0,9655
CMC4	$\hat{y} = 1,5954x + 18,451$	0,9829

Tabela 5C – Equações de regressão ajustadas para o volume específico aparente (cm^3/g), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de carboximetilcelulose (CMC) à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
REF	$\hat{y} = 2,00272 - 0,05581x + 0,00127x^2$	0,9954
CMC1, CMC2, CMC3, CMC4	$\hat{y} = 2,22796 - 0,07732x + 0,00171x^2$	0,9737

Tabela 6C – Equações de regressão ajustadas para a resistência à passagem de ar ($\text{s}/100\text{cm}^3$), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de carboximetilcelulose (CMC) à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
REF	$\hat{y} = 0,74919 + 0,31294x + 0,00241x^2$	0,9682
CMC1	$\hat{y} = 0,96050 + 0,16878x + 0,01313x^2$	0,9999
CMC2	$\hat{y} = 1,10041 + 0,14299x + 0,01631x^2$	0,9997
CMC3	$\hat{y} = 1,24031 + 0,14885x + 0,01438x^2$	0,9963
CMC4	$\hat{y} = 1,04861 + 0,17550x + 0,01538x^2$	0,9999

Tabela 7C – Equações de regressão ajustadas para o índice de rasgo ($\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de carboximetilcelulose (CMC) à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
REF	$\hat{y} = 3,46851 + 0,53104x - 0,01136x^2$	0,9984
CMC1, CMC2, CMC3, CMC4	$\hat{y} = 3,55112 + 0,66590x - 0,01596x^2$	0,9392

Tabela 8C – Equações de regressão ajustadas para o índice de arremontamento (kPa.m²/g), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de carboximetilcelulose (CMC) à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
REF	$\hat{y} = 0,41156 - 0,17301x + 0,00244x^2$	0,9969
CMC1	$\hat{y} = 0,37631 - 0,22031x + 0,00355x^2$	0,9925
CMC2	$\hat{y} = 0,32713 - 0,23324x + 0,00375x^2$	0,9979
CMC3	$\hat{y} = 0,39194 - 0,20343x + 0,00259x^2$	0,9984
CMC4	$\hat{y} = 0,29376 - 0,24198x + 0,00443x^2$	0,9977

Tabela 9C – Equações de regressão ajustadas para a resistência das ligações interfibras (J/m²), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de carboximetilcelulose (CMC) à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
REF	$\hat{y} = 15,89372 + 0,56935x + 0,12354x^2$	0,9995
CMC1	$\hat{y} = 20,11475 - 0,16643x + 0,17584x^2$	0,9949
CMC2, CMC3	$\hat{y} = 22,84470 - 0,55122x + 0,22062x^2$	0,9930
CMC4	$\hat{y} = 23,13441 + 0,22130x + 0,19971x^2$	0,9552

Tabela 10C – Equações de regressão ajustadas para o índice de tração (Nm/g), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de carboximetilcelulose (CMC) à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
REF	$\hat{y} = 18,07168 + 2,69493x - 0,02755x^2$	0,9946
CMC1	$\hat{y} = 20,36067 + 2,76030x - 0,02355x^2$	0,9998
CMC2	$\hat{y} = 20,17317 + 3,20546x - 0,03819x^2$	0,9999
CMC3	$\hat{y} = 21,38156 + 3,23095x - 0,04009x^2$	0,9986
CMC4	$\hat{y} = 22,27650 + 3,42079x - 0,04534x^2$	0,9959

Tabela 11C – Equações de regressão ajustadas para o módulo de elasticidade (MNm/kg), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de carboximetilcelulose (CMC) à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
REF	$\hat{y} = 3,49712 + 0,17414x - 0,00286x^2$	0,9945
CMC1	$\hat{y} = 3,79116 + 0,19916x - 0,00422x^2$	0,9936
CMC2	$\hat{y} = 3,94596 + 0,16603x - 0,00293x^2$	0,9908
CMC3	$\hat{y} = 3,88373 + 0,16604x - 0,00297x^2$	0,9254
CMC4	$\hat{y} = 3,80673 + 0,21111x - 0,00411x^2$	0,9799

Tabela 12C – Equações de regressão ajustadas para o coeficiente de dispersão de luz (m²/kg), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de carboximetilcelulose (CMC) à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ² (%)
REF	$\hat{y} = 48,95923 - 0,86542x + 0,01165x^2$	0,9892
CMC1	$\hat{y} = 48,26556 - 0,79560x + 0,00780x^2$	0,9450
CMC2	$\hat{y} = 49,46770 - 1,04195x + 0,01329x^2$	0,9884
CMC3	$\hat{y} = 48,93722 - 0,89110x + 0,01223x^2$	0,9973
CMC4	$\hat{y} = 48,82755 - 0,72887x + 0,00696x^2$	0,9829

Tabela 13C – Equações de regressão ajustadas para a opacidade (%), em função do consumo de energia de refino (Wh), para as polpas obtidas pelo tratamento de adsorção de carboximetilcelulose (CMC) à polpa celulósica referência

Amostra	Equações Ajustadas	R ²
REF	$\hat{y} = 79,21201 + 0,20760x + 0,00104x^2$	0,9837
CMC1, CMC2, CMC3, CMC4	$\hat{y} = 82,00670 + 0,46782x + 0,00668x^2$	0,9641

Artigo científico, tal como foi submetido ao Jornal *Holzforschung*.

EUCALYPTUS FIBER MODIFICATION USING DIELECTRIC-BARRIER DISCHARGE

Carolina M. Jardim¹, Jeffery S. Hsieh²,
Thomas Elder, Rubens C. Oliveira³, Arthur
J. Ragauskas^{2*}

1 Federal University of Viçosa, Forest Engineering
Department, Viçosa, MG, Brazil

2 School of Chemistry and Biochemistry, Institute of
Paper and Science Technology, Georgia Institute of
Technology, Atlanta, GA, USA

3 USDA-Forest Service, Southern Research Station,
Pineville, Louisiana, USA.

* arthur.ragauskas@ipst.gatech.edu

ABSTRACT

This study involves an investigation of the impact of the various levels of atmospheric dielectric-barrier discharge (DBD) treatment on the surface of eucalyptus fibers at different levels of beating with the objective of enhancing paper strength properties. The DBD treatment led to significantly improvements in wet-strength tensile properties, increasing by 2-112%, as function of the dosage of atmospheric plasma applied. Also, using controlled dosages of the DBD treatment, dry-strength tensile could be improved, reaching a 58% increase. In addition, nonbeaten samples showed greater increases in strength properties than the beaten samples. Moreover, the acid surface content was unaltered by the DBD treatment, perhaps due to over-oxidation and generation of low molecular weight species that are easily removed by washing with water. Furthermore, increases in wettability could be observed for specific DBD dosage of treatments. Atomic force microscopy images of the treated handsheets showed that DBD treatment results in surface smoothing of the fibers. In conclusion, DBD treatment was shown to be an effective approach for eucalyptus fiber modification, especially in terms of enhancement of wet-strength properties.

KEYWORDS: Dielectric-barrier discharge, eucalyptus fibers, cold plasma, fiber modification, strength properties, wet strength.

INTRODUCTION

Advances in papermaking and the physical properties of bleached kraft eucalyptus fibers have been applied to the production of paper grades previously made only with bleached softwoods. Eucalyptus is becoming one of the most important fiber sources for papermaking worldwide. It is predicted that by 2015, market pulp production will reach 70 million tons, with about 35 million coming from hardwoods and 50% of this coming from eucalyptus (Magaton *et al.*, 2009). Key papermaking properties include bulk, opacity, formation, softness, porosity, smoothness, absorbency, dimensional stability (Foekel, C., 2007). In addition, its low production cost, mainly due to high forest productivity and pulping yields, supports these projected growth patterns.

Ongoing scientific and technical advances with Eucalyptus fibers are directed at modifying fiber properties for specific paper properties. An important component in the development of new or improved lignocellulosic materials is the surface chemistry of the fiber (Vander Wielen *et al.*, 2005b). A variety of methods have been developed for modifying the surface chemistry of cellulosic fibers and one of the most promising is the use of an atmospheric cold plasma generated by dielectric-barrier discharge (DBD); especially in light of its versatility and potential practical applications. (Kogelschatz, 2003; Vander Wielen and Ragauskas, 2004). Plasma treatment has many advantages over conventional wet-chemical surface modification. It is a dry, environmentally-friendly surface modification, does not require energy-intensive drying processes, and little, if any, chemical waste or by-products are formed (Pykönen *et al.*, 2008b).

Plasma is a state of ionized gas, consisting of excited atomic, ionic, molecular, and free-radical species. DBD is one of the most attractive practical means of generating a cold plasma since it can be readily accomplished under atmospheric conditions, requiring little sample preparation, and it is an environmentally benign process (Kogelschatz, 2003; Vander Wielen and Ragauskas, 2004). DBD treatment

is a process in which a voltage is applied across two electrodes, where at least one electrode is covered by an insulating material. Under atmospheric conditions the applied voltage causes ionization of the air in the gap between the two electrodes, generating cold plasma. Reactive species are generated by electron collisions in the discharge initiating different reaction paths, leading to the production of reactive intermediates. These reactive intermediates provide a convenient resource for surface activation of polymeric materials, including cellulose, resulting in surface oxidation, increased surface energy, and the generation of free radicals which can readily react with additives to generate new surface grafted material (Kogelschatz 2003; Vander Wielen *et al.*, 2006). In this regard, plasma deposition can be used to create molecular monolayer coatings, which require very small amounts of raw materials. Typically, DBD plasma treatment is believed to oxidize only the surface of pulp fibers without altering bulk properties (Sahin *et al.*, 2002). With a porous substrate such as uncoated paper it has been shown that plasma treatment may also permeate to inner layers (Mukhopadhyay *et al.*, 2002, Zemljic *et al.*, 2009).

Improving the strength properties of paper products has been a long-term goal of pulp and paper research. It was demonstrated that the cold plasma treatment of bleached kraft pulps is accompanied with only minor changes in surface chemistry and yet these changes provide substantial and beneficial changes in wet strength properties for soft-wood based fibers (Vander Wielen *et al.*, 2005a and 2006). In this regard, atmospheric dielectric-barrier discharge treatments provides a new method of enhancing the wet-strength tensile properties of kraft linerboard (Johansson *et al.*, 2006). Studies have demonstrated that the wet-strength of a fully bleached ECF kraft paper could be substantially increased depending on the amount of power applied to a sheet (Vander Wielen *et al.*, 2005a,b). Furthermore, this treatment was shown to improve the wet stiffness of paper as a function of the level of cold plasma treatment. These beneficial effects were not simply due to oxidative changes in surface fiber charge, but rather come about from fiber cross-linking (Vander Wielen *et al.*, 2005a). Indeed, studies indicate that very low treatment intensities result in increased wettability due to surface oxidation, which leads to a small reduction in wet-tensile index. However, increased treatment intensity brings about diminished wettability due to covalent crosslinking, which leads to increases in wet-tensile index (Vander Wielen *et al.*, 2005c).

The ability to control fiber charge is known to be significant for controlling the properties of papermaking fibers. The specific bond strength

between kraft pulp fibers can be enhanced by increasing the carboxylic acid content at the surface of papermaking fibers (Barzyk *et al.*, 1997), while increased carboxylic acids throughout the fibers are known to contribute to fiber swelling (Scallan, 1983). Recent studies show that cold plasma can be used to initiate the *in situ* grafting of selected carboxylic acid additives onto fibers so as to increase fiber charge (Vander Wielen and Ragauskas, 2006).

The use of plasma treatment enables studies of the influence of surface energy and its components on the printability, since the treatment leads to minimal changes in the paper surface topography. Plasma activation increased the surface energy of the papers, and also the polarity of the paper surface due to the formation of oxygen containing polar molecular groups. Printing evaluation showed that plasma activation influences both ink and water absorption properties, and led to faster ink-setting. Plasma activation, resulting in hydrophobic surface-sized paper influenced the ink transfer, print gloss and density by changing water absorption properties (Pykönen *et al.*, 2008).

The purpose of this study is gain a deeper understanding of the dielectric-barrier discharge effects on eucalyptus fibers, for use as a fiber modification technology to enhance papermaking strength properties of this valuable resource. The current study examines the impact of a dielectric-barrier discharge treatment on the surface of fibers at different levels of beating.

MATERIALS AND METHODS

Raw material

A commercial ECF fully bleached *Eucalyptus* kraft pulp (1.72 kappa number, brightness of 90.3% ISO) with a 540 mL CFS, from Brazil, was employed in this study.

Pulp samples were beaten in a PFI mill at 1000, 2000 and 3000 revolutions according to TAPPI, T248 sp-08. Freeness was measured after each refining level (TAPPI, T227 om-04) and the values were 430, 320 and 240 mL CFS, respectively. Handsheets (60 gm⁻²) were formed from beaten and unbeaten samples according to TAPPI, T205 sp-06, and were conditioned for 24h at 50% RH and 25.0°C prior to dielectric-barrier discharge treatment.

Dielectric-Barrier Discharge Treatment

A Sherman Laboratory Treater Station was used for dielectric-barrier discharge treatment of the paper sheets at 0, 0.5, 1.0, 2.0 and 5.0 kWm⁻²min. The treatment electrode was a ceramic coated aluminum electrode which applied a high voltage across a 1.5 mm gap containing the

paper samples. The samples were mounted on an aluminum table which acted as a ground electrode as it passed the sample under the treatment electrode at controlled velocity of 5 m/min. The 20 kHz GX-10 power generator was used to convert power to a high frequency alternating current by a HT3 high tension transformer for production of atmospheric plasma. The applied dose (D) was governed by the number of DBD treatments and was calculated by: $D = \frac{l * n}{w * v}$, where l is the nominal dielectric-barrier discharge intensity (0.5–5.0 kW), n the number of treatments (2–400), w the electrode width (0.4974 m), and v the moving table velocity (5 mmin⁻¹). All treated handsheets were conditioned for 24 h at 50% RH and 25.0 °C prior to physical testing.

Paper Testing

Tear strength and burst resistance tests were performed according to TAPPI T220 sp-06. Typically the errors associated with these measurements were ±4.65 and ±2.10, respectively. Both the dry and wet tensile strength index for samples of reference and treated cellulosic fibers were tested using a Model 1122 Instron tensile testing apparatus, according to TAPPI T220 sp-06 and T456 om-03, respectively. In the wet tensile strength tests, the samples were soaked in deionized water for 2 sec. prior to analysis. The errors associated with these measurements were ±6.51% and ±4.17%, respectively.

Polyelectrolyte titration

The polyelectrolyte titrations were performed using a MUTEK particle charge detector (PCD-02) (Bhardwaj *et al.*, 2007). The pulp sample (0.50 g, od) was diluted with 100.00 g of 0.001 N Poly-DAD-MAC and stirred with a magnetic stirrer for 2 h. During this time, the cationic polyelectrolyte completely neutralized the anionic charge in the pulp. The solids were removed on a #100 mesh nylon sieve and the filtrate (10 mL) was pipetted into the cell of PCD-02 (MUTEK) and titrated with 0.001 N PES-Na to the end-point where the streaming potential reached 0 mV. The rate of titration was controlled at 0.1mL/min. In addition, 10mL of Poly-DADMAC solution was titrated with PES-Na to the neutral point to determine the blank value. The specific charge density of the sample was calculated by the formula below: $q = \frac{(V_p - V_b) * c * 1000}{w}$. Where: q is specific charge density (mmolk⁻¹g⁻¹); V_p is volume of titrant used for pulp (mL); V_b is volume of titrant used for blank (mL); c is concentration of titrant (molL⁻¹); w is solid content of pulp (g).

Moisture Absorption/Retention

The moisture absorption/retention of the samples in deionized water was measured by means of the modified Tea Bag method (Hua and Qian, 2001). A pulp sample (0.10 g, was added to a small bag made of Dexter nonwoven fabric (grade 7291), then the bag was dipped into deionized water. After the indicated immersion time (2 h) the bags were removed from the solution, and drained on a separate paper towel for 10 min, and weighed (W_{immersion}). Then the teabags were placed in a centrifuge tube and spun for 10 min at ~780 RPM, after which the weight (W_{cent}) was recorded. Each bag was placed in a forced air oven (100-110 °C) for 6-10 h, cooled in a desiccator and quickly weighed (W_{dry}). For each set of samples analyzed, 3-6 blank teabags were run, according to the same procedure but without sample. For each of the blanks averages for W₁, W₂ and W₃ calculated:

$$\begin{aligned} W_1 &= W_{empty} - W_{dry} \\ W_2 &= W_{immersion} - W_{dry} \\ W_3 &= W_{cent} - W_{dry} \end{aligned}$$

Finally the absorbent and retentive capacities of the sample were calculated by the formulas below:

$$\begin{aligned} \text{Absorbent Capacity} &= \frac{W_{immersion} - W_{dry} - W_2}{W_{dry} - (W_{empty} - W_1)} \\ \text{Retentive Capacity} &= \frac{W_{cent} - W_{dry} - W_3}{W_{dry} - (W_{empty} - W_1)} \end{aligned}$$

AFM Analysis

AFM analysis of paper test sheets was performed in air at room temperature in tapping mode over a 5 micron by 5 micron square, using a 1-0 Ohm-cm phosphorus (n) doped Si tip, with a nominal frequency of 150kHz and a nominal k value of 5 Nm⁻¹, on a Digital Instruments Nanoscope 3100 scanning probe microscope with a Nanoscope IIIa controller.

RESULTS AND DISCUSSION

Dielectric-barrier discharge treatment and physical properties

To evaluate the effects of DBD on the physicochemical properties of eucalyptus handsheets, a series of treatments was accomplished by varying the applied power from 0 to 5.0 kWm⁻²min. Prior to DBD treatments the pulps were subjected to different levels of beating, from 0 to 3000, in an attempt to understand the impact of the DBD treatment on the fiber surfaces.

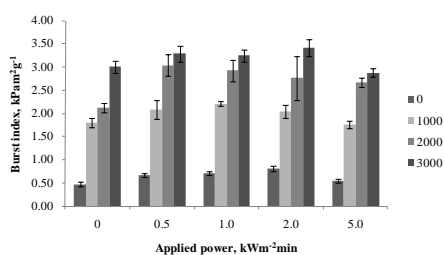


Figure 1 – Burst index (kPam²g⁻¹) for bleached eucalyptus kraft pulp fibers at various dielectric-barrier treatment dosages (0 to 5.0 kWm⁻²min) and different beaten levels (0, 1000, 2000 and 3000 number of revolution).

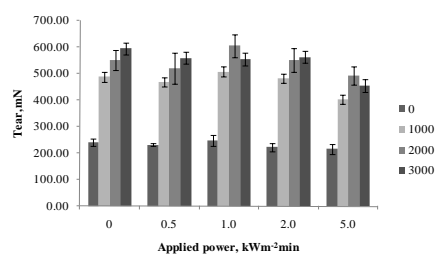


Figure 2 – Tear (mN) for bleached eucalyptus kraft pulp fibers at various dielectric-barrier treatment dosages (0 to 5.0 kWm⁻²min) and different beaten levels (0, 1000, 2000 and 3000 number of revolution).

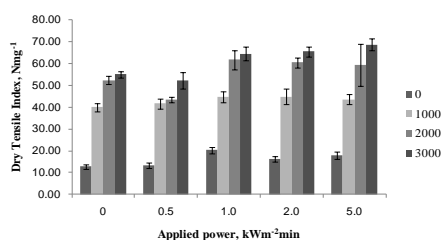


Figure 3 – Dry tensile index (Nmg⁻¹) for bleached eucalyptus kraft pulp fibers at various dielectric-barrier treatment dosages (0 to 5.0 kWm⁻²min) and different beaten levels (0, 1000, 2000 and 3000 number of revolution).

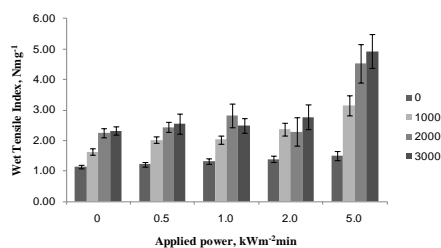


Figure 4 – Wet tensile index (Nmg⁻¹) for bleached eucalyptus kraft pulp fibers at various dielectric-barrier treatment dosages (0 to 5.0 kWm⁻²min) and different beaten levels (0, 1000, 2000 and 3000 number of revolution).

humidity and then analyzed for their tear, burst and dry and wet tensile properties, are summarized in Figures 1-4. These results clearly demonstrate that DBD treatment can significantly improve wet tensile properties and that these benefits are proportional to the applied dosage of the DBD treatment. Enhancement by 2-112% was observed for wet tensile, as function of the dosage of atmospheric plasma applied. These data are in accord with previous studies from Johansson *et al.* (2006) although it is significant to note that the prior studies were accomplished on a softwood kraft linerboard and this is the first example to demonstrate these benefits on short Eucalyptus kraft bleached fibers. For dry tensile, the increase is lower, reaching a 58% increase. No significant differences were found for tear between the reference and treated handsheets (Figure 2), however the burst index showed an increase for some of the treated samples, especially those treated with DBD at 2.0 kWm⁻²min (Figure 1). As in accordance with Johansson *et al.* 2006, changes in dry strength properties were much less than what was observed for the wet-tensile strength properties. Furthermore, it was found that nonbeaten samples showed greater increases in strength properties than the beaten samples.

Polyelectrolyte titration and moisture absorption/retention

Polyelectrolyte titrations were performed for the determination of carboxylic acid content at the surface of eucalyptus pulp fibers, over a wide range of DBD treatment power levels. For unbeaten and beaten at 3000 revolutions untreated samples the fiber charge were 0.41 and 0.48 mmolk⁻¹, while for samples DBD treated at 5.0 kWm⁻²min the values measured were 0.41 and 0.46 mmolk⁻¹, respectively. Thus, our studies found no apparent alteration in carboxylic content with DBD treatment, perhaps due to over-oxidation and generation of low molecular weight species that are easily removed by washing with water, in accordance with Vander Wielen *et al.*, 2005b. Furthermore, improvements in strength properties can be supportive by a cross-linking mechanism whereby the newly formed oxidized cellulose structures could contribute to fiber cross-linking via an acetal or ester linkage (Vander Wielen *et al.*, 2006).

Absorbent and retentive capacities (Figures 5 and 6) were measured for DBD treated and control eucalyptus handsheets, as a way to evaluate the ability of the fibers to absorb water. An increase in absorbent capacity can be seen in the intermediate levels of DBD treatment, whereas for the highest DBD level of treatment the absorbent capacity decreases, followed by a

The results of treated and control handsheets, equilibrated at 50% relative

dramatic decrease in retentive capacity. These data shown the wettability increase, found for intermediate levels of DBD treated samples. Therefore, in papermaking, the DBD treatment under controlled dosage levels and, obviously, performing complementary investigation, could be used as an approach to helping grafting of specific additives, e.g., carboxylic acids, onto cellulosic fibers. In additional, improved water absorbency properties are especially important to avoid excessive use of superabsorbers (Goetz et al., 2009).

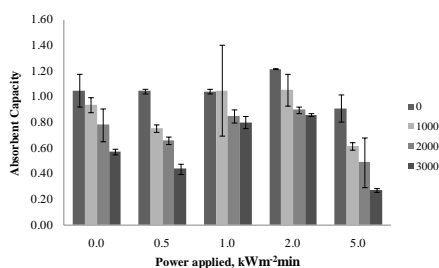


Figure 5 – Absorbent capacity for bleached eucalyptus kraft pulp fibers at various dielectric-barrier treatment dosages (0 to 5.0 kWm⁻²min) and different beaten levels (0, 1000, 2000 and 3000 number of revolution).

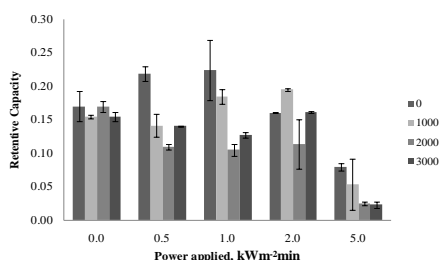


Figure 6 – Retentive capacity for bleached eucalyptus kraft pulp fibers at various dielectric-barrier treatment dosages (0 to 5.0 kWm⁻²min) and different beaten levels (0, 1000, 2000 and 3000 number of revolution).

AFM analysis

Atomic force microscopy (AFM) was used as a tool to analyze differences in sample topography of the controlled and DBD treated fibers. AFM amplitude images of 5.0 μm x 5.0 μm scans are presented Figure 7 and they show the surface structure of eucalyptus fibers at various DBD treatment dosages and different beaten levels (0 and 3000 revolutions). As can be observed, and discussed below, the DBD treatment promotes changes in the surface morphology of the eucalyptus fibers. According to Mahlberg et al. 1999, topographical changes in fibers by plasma activation are probably caused by different physical and chemical processes (e.g., etching, sublimation of new constituents that have been formed, and/or rearrangement of the chemically altered surface). The untreated fibers, images (Figures

7a,b), both unbeaten and beaten at 3000 revolution, show visible granular structures which have been attributed to amorphous material such as xylans, major hemicellulose in eucalyptus pulp. Henriksson and Gatenholm (2002) have been proposed that absorbed xylan on the CTMP pulp has a granular structure. Also, the granular layer is interpreted to originate from middle lamella and the primary wall (Koljonen et al., 2003). After the surface was treated with DBD, these granular structures are less apparent on the surface. This surface ‘cleaning effect’ by DBD treatment is in accord with previous observations from Vander Wielen et al. 2005b and Johansson et al. 2006. Also, the DBD treatment seems expose the S2 cell wall of nonbeaten eucalyptus fibers, as indicated by the presence of parallel fibrils. The same observation could not be noticed for beaten samples, possibly by the fact that the beating process increases conformability of fibers by removal of the constraining primary layer of wood fiber, and fibrillates the fibers (Lee et al., 2007). Indeed for highest power level of DBD, 5.0 kWm⁻²min, the fibrils become indiscernible, appearing much more rounded and smooth.

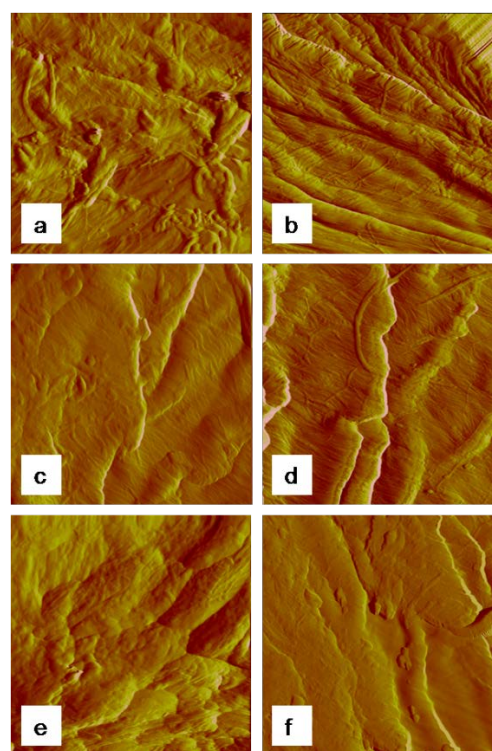


Figure 7 - Atomic force microscopy (AFM) amplitude images, 5.0 μm x 5.0 μm, of bleached eucalyptus fibers treated at 0 kWm⁻²min and nonbeaten (a), 0 kWm⁻²min and beaten at 3000 revolution (b), 1.0 kWm⁻²min and nonbeaten (c), 1.0 kWm⁻²min and beaten at 3000 revolution (d) 5.0 kWm⁻²min.

CONCLUSIONS

Atmospheric dielectric-barrier discharge treatment showed to be very effective in regards of enhancing the wet-strength tensile properties of bleached eucalyptus kraft fibers. Moreover, under specific instrumentation conditions, dry-strength could be improved. Otherwise, the acid surface content was unaltered by the DBD treatment, suggesting strength improvement due to fiber cross-linking. In addition, the wettability could be improved controlling the DBD dosage level. Furthermore, results from AFM analysis demonstrated fiber surface modification by DBD, especially smoothing of the fibers. Conclusively, DBD treatment of eucalyptus fibers appears as a valuable approach for papermaking fiber modification, mainly when wet-strength properties are required.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to acknowledge the support of the member companies of the Institute of Paper Science and Technology at the Georgia Institute of Technology. Also, the CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), Brazil, for the scholarship to a doctoral student Carolina M. Jardim.

REFERENCES

- Barzyk, D., Page, D.H., Ragauskas, A.J. (1997) Acid group topochemistry and fiber-to-fiber specific bond strength. *Journal of Pulp and Paper Science*, 23:59-61.
- Bhardwaj, N.K., Hoang, V., Nguyen, K.L. (2007) Effect of refining on pulp surface charge accessible to polydadmec and FTIR characteristic bands of high yield kraft fibres. *Bioresource Technology*, 98:962-966.
- Foelkel, C. (2007) Advances in eucalyptus fiber properties and paper products. III ICEP – 3rd International Colloquium on Eucalyptus Pulp 4th-7th March in Belo Horizonte, Brazil, 6pp.
- Goetz, L.A., Sladky, J.P., Ragauskas, A.J. (2009) Analysis of microwave vs. thermally assisted grafting of poly(methyl-vinyl ether co-maleic acid)-polyethylene glycol to birch kraft pulp. *Holzforschung*, 63:414-417.
- Henriksson, Å., Gatenhalm, P. (2002) Surface properties of CTMP fibers modified with xylans. *Cellulose*, 9:55-64.
- Hua, F., Qian, M. (2001) Synthesis of self-crosslinking sodium polyacrylate hydrogel and water-absorbing mechanism. *Journal of Material Science*, 36:731-738.
- Johansson, E.E., Elder, T.J., Ragauskas, A.J. (2006) Tailoring the wet strength of linerboard via dielectric barrier discharge. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 26:289-297.
- Kogelschatz, U. (2003) Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23(1):1-46.
- Koljonen, K., Osterberg, M., Johansson, L.-S., Stenius, P. (2003) Surface chemistry and morphology of different mechanical pulps determined by ESCA and AFM. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 228:143-158.
- Magaton, A.S., Colodette, J.L., Gouvêa, A.F.G., Gomide, J.L., Muguët, M.C.S., Pedrazzi, C. (2009) Eucalyptus wood quality and its impact on kraft pulp production and use. *Tappi Journal*, 8(8):32-39.
- Mahlberg, R., Niemi, J.E.-M., Denes, F.S., Rowell, R.M. (1999) Application of AFM to the adhesion studies of oxygen-plasma-treated polypropylene and lignocellulosics. *Langmuir*, 15:2985-2992.
- Mukhopadhyay, S.M., Joshi, P.; Datta, S., Macdaniel, J. (2002) Plasma assisted surface coating of porous solids. *Applied Surface Science*, 201:219-226.
- Pykönen, M., Sundqvist, H., Järnström, J., Kaukoniemi, O.V., Tuominen, M., Lahti, J., Peltonen, J., Fardim, P., Toivakka, M. (2008b) Effects of atmospheric plasma activation on surface properties of pigment-coated and surface-sized papers. *Applied Surface Science*, 255:3217-3229.
- Pykönen, M., Sundqvist, H., Tuominen, M., Lahti, J., Preston, J., Fardim, P., Toivakka, M. (2008a) Influence of atmospheric plasma activation on sheet-fed offset print quality. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 23(2):181-188.
- Sahin, H.T., Manolache, S., Young, R.A., Denes, F. (2002) Surface fluorination of paper in CF₄-RF plasma environments. *Cellulose*, 9(2):171-181.
- Scallan, A.M. (1983) Ozone and caustic soda treatments of mechanical pulp. *Tappi Journal*, 66:73-75.
- Tappi standard (2004) T227. Om-04, Freeness of pulp (Canadian standard method).
- Tappi standard (2005) T456. Om-03, Tensile breaking strength of water-saturated paper and paperboard (“wet tensile strength”)
- Tappi standard (2006) T205. Sp-06, Forming handsheets for physical tests of pulp.
- Tappi standard (2006) T220. Sp-06, Physical testing of pulp handsheets.
- Tappi standard (2008) T248. Sp-08, Laboratory beating of pulp (PFI mill method).

- Vander Wielen, L.C., Elder, T., Ragauskas, A.J. (2005b) Analysis of the topochemical effects of dielectric barrier discharge on cellulosic fibers. *Cellulose*, 12(2):185-196.
- Vander Wielen, L.C., Östenson, M., Gatenholm, P., Ragauskas, A.J. (2005c) Mechanism of dielectric-barrier discharge initiated wet-strength development. *Journal of Applied Polymer Science*, 98:2219-2225.
- Vander Wielen, L.C., Östenson, M., Gatenholm, P., Ragauskas, A.J. (2006) Surface modification of cellulosic fibers using dielectric-barrier discharge. *Carbohydrate Polymers*, 65:179-184.
- Vander Wielen, L.C., Page, D.H., Ragauskas, A.J. (2005a) Enhanced wet-tensile paper properties via dielectric-barrier discharge treatment. *Holzforschung*, 59(1):65-71.
- Vander Wielen, L.C., Ragauskas, A.J. (2004) Grafting of acrylamide onto cellulosic fibers via dielectric-barrier discharge. *European Polymer Journal*, 40:477-482.
- Vander Wielen, L.C., Ragauskas, A.J. (2006) Dielectric-barrier discharge initiated grafting to enhance fiber charge. *Chemical Engineering Communications*, 193:683-688.
- Zemljic, L.F., Persin, Z., Stenius, P. (2009) Improvement of chitosan adsorption onto cellulosic fabrics by plasma treatment. *Biomacromolecules*, 10(5):1181-1187.