

O efeito da troca de licor negro em cozimento kraft nas propriedades de tração de polpa kraft de *Eucalyptus urograndis*

The effect of black liquor exchange in the kraft cook on the tensile properties of Eucalyptus urograndis kraft pulp

Autores/Authors*: Sverker Danielsson
Mikael Lindström

Palavras-chave: Ácido hexenurônico, ácido 4-*O*-metil-*D*-glucurônico, densidade da folha, resistência à tração, xilana de *Eucalyptus urograndis*

RESUMO

Adição de xilana a cozimento kraft tem demonstrado aumentar a resistência à tração da polpa, mas que também pode levar a densificação da folha. O objetivo principal deste estudo foi o de correlacionar as propriedades moleculares da xilana do licor negro com sua capacidade de aumentar a resistência à tração a dada densidade da folha. Os licores negros foram obtidos de cozimentos kraft realizados com tempos e temperaturas de cozimento diferentes, do que resultou xilana dissolvida com diferentes graus de substituição de ácidos urônicos, pesos moleculares distintos e relacionada a quantidades variadas de lignina. Esses licores negros foram adicionados na última parte de cozimentos kraft subsequentes. Os resultados indicam que o grau de substituição da xilana do licor negro é de grande importância quando utilizada como aditivo em cozimento kraft com objetivo de melhorar a resistência da polpa. As resistências à tração - tanto melhoradas como deterioradas - a dadas densidades da folha foram consideradas como resultado da troca de licor negro, dependentes da carga de xilana adicionada. Isso demonstra que a troca de licor negro é ferramenta atraente no sentido

Keywords: 4-*O*-methyl-*D*-glucuronic acid, *Eucalyptus urograndis* xylan, hexenuronic acid, sheet density, tensile strength

ABSTRACT

Xylan addition to kraft cooking has been shown to increase the tensile strength of the pulp but may also lead to a densification of the sheet. The main objective of this study was to correlate the molecular properties of black liquor xylan with its ability to increase tensile strength at a given sheet density. Black liquors were obtained from kraft cooks performed at different cooking temperatures and cooking times, which resulted in dissolved xylan with different degrees of substitution of uronic acids, different molecular weights, and connected to different amounts of lignin. These black liquors were added to the later part of subsequent kraft cooks. The results show that the degree of substitution of the black liquor xylan is of great importance when using it as an additive to the kraft cook in order to enhance pulp strength. Both, improved and deteriorated tensile strengths at given sheet densities were seen as a result of the black liquor exchange, depending on the charge of the added xylan. This illustrates that exchanging black liquor is an attractive tool in order to

*Referências dos Autores / Authors' references:

KTH, Instituto Real de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Fibras e Polímeros, Divisão de Tecnologia da Celulose
KTH, Royal Institute of Technology, Department of Fibre and Polymer Technology, Division of Pulp Technology

*Endereços/ Adresses:

Sverker Danielsson: Alfa Laval Tumba AB, SE-147 80 Tumba, Sweden - Email: sverker.danielsson@alfalaval.com

Mikael Lindström, Teknikringen 56-58, SE-100 44 Stockholm, Sweden - Email: mili@polymer.kth.se (autor correspondente/corresponding author)

de promover melhoramento de propriedades físicas do papel produzido desde que feita inteligentemente, mas pode ser causa de prejuízo se a troca for praticada de maneira incorreta. E mais, novas ferramentas analíticas possibilitaram detectar na xilana teores de ácidos neurônicos muito mais elevados que o anteriormente informado.

INTRODUÇÃO

A resistência à tração é frequentemente um parâmetro-chave para produtos de papel, e experiências para aumentar essa resistência estão sendo continuamente desenvolvidas em institutos de pesquisa e fábricas de papel. Quando a resistência à tração é aumentada por meios mecânicos ou químicos, normalmente resulta também aumentada a densidade do papel. A densidade é uma propriedade relevante, pois elevado volume específico aparente (bulk) é fortemente associado a elevada resistência à flexão e a baixa capacidade de difusão da luz do papel. O desafio consiste em aumentar a resistência à tração a uma dada densidade da folha. Uma maneira de se fazer isso é aumentando o teor de xilana.

Durante a polpação kraft, componentes da madeira são degradados e dissolvidos no licor de cozimento. Contudo, a xilana é dissolvida como um polímero (Saarnio e Gustafsson, 1953) e pode ser redepositada nas fibras de celulose (Yllner e Enström, 1956), especialmente com a redução da alcalinidade no final do cozimento (Yllner e Enström, 1957). O efeito do teor de hemicelulose na polpa tem sido assunto de discussão ao longo de décadas. Foi proposto que as hemiceluloses aumentam a força da ligação fibra-fibra, seja pelo aumento da capacidade de inchamento da fibra ou pela atuação como 'cola' entre as fibras (Pettersson e Rydholm, 1961). Recentemente, tem sido demonstrado que o aumento na resistência à tração da folha devido a adição de xilana pode ser plenamente explicado pelo mais alto teor de xilana na superfície da fibra, pois que xilana situada na parte interna da fibra não influenciaria nem resistência à tração nem resistência ao rasgo (Sjöberg *et al.*, 2004). Um estudo industrial demonstrou ser possível melhorar significativamente as propriedades de resistência da polpa produzida mediante a troca de licores negros, de modo a aumentar a quantidade existente de xilana dissolvida (Dahlman *et al.*, 2003). Contudo, a densidade da folha também resultou aumentada, e a resistência a dada densidade da folha melhorou apenas ligeiramente. Foi demonstrado que o melhoramento mais expressivo da resistência à tração obtida pela adição de licor negro de madeira de folhosa a cozimento kraft de madeira de conífera foi constatada quando o tempo de retenção do licor adicionado foi baixo, i.e., retirado cedo do cozimento kraft de folhosa. Isso foi explicado pelo maior peso molecular da xilana adicionada (Danielsson e Lindström, 2005). Nesse caso, a densidade foi apenas ligeiramente aumentada, e o ganho em resistência à tração foi suficientemente alto para ser impor-

improve the physical properties of the produced paper if it is done wisely, but may cause impairments if the exchange is conducted in an incorrect manner. Furthermore, novel analytical tools made it possible to detect much higher uronic acid contents in xylan than previously reported.

INTRODUCTION

The tensile strength is often a key parameter for paper products and attempts to increase the tensile strength are continuously being tested at research institutes and paper mills. When the tensile strength is increased mechanically or chemically, the density of the paper is also usually increased. The sheet density is an important property as high sheet bulk is strongly associated with high bending stiffness and light scattering capacity of the paper. The challenge is to increase the tensile strength at a given sheet density. One way to do this is to increase the xylan content.

*During kraft cooking, wood components are degraded and dissolved in the cooking liquor. However, xylan is dissolved as a polymer (Saarnio and Gustafsson, 1953) and can be redeposited on the cellulose fibres (Yllner and Enström, 1956), especially as the alkalinity drops towards the end of the cook (Yllner and Enström, 1957). The effect of the hemicellulose content of the pulp has been a matter of discussion for many decades. It was suggested that hemicelluloses increase the strength of the fibre-fibre joint by either increasing the swelling capacity of the fibre or by acting as a "glue" between the fibres (Pettersson and Rydholm, 1961). Recently, it has been shown that the increase in the tensile strength of the sheet due to xylan addition can be fully explained by the higher content of xylan on the fibre surface, whereas xylan located in the inner part of the fibre affects neither tensile strength nor tear resistance (Sjöberg *et al.*, 2004). In an industrial study, it was shown that it is possible to improve the tensile properties of the manufactured pulp significantly by exchange of black liquors in order to increase the amount of dissolved xylan present (Dahlman *et al.*, 2003). The sheet density was also increased, however, and the tensile strength at a given sheet density only slightly improved. It has been shown that the highest improvements in tensile strength, achieved by addition of hardwood black liquor to the kraft cook of softwood, was seen when the retention time of the added black liquor was low i.e., withdrawn early in the hardwood kraft cook. This was explained by the higher molecular weight of the added xylan (Danielsson and Lindström, 2005). In this case, the sheet density was only slightly increased and the*

tante também quando normalizado para uma dada densidade da folha. Molin e Tender (2002) demonstraram aumento de resistência à tração com o aumento do teor de hemicelulose, enquanto a força de ligação, medida como resistência à tração no sentido-z, não era influenciada pelo conteúdo de hemicelulose quando comparada a uma dada densidade da folha. O teor de hemicelulose foi variado mediante a adoção de diferentes processos de cozimento e não por troca de licor negro, o que faz difícil a comparação de resultados. Esses resultados podem ser ainda utilizados para ilustrar o quadro geral da xilana em sua atuação como agente de melhoramento da resistência em alguns casos, mas sem produção de efeito em outros. De modo geral, nosso entendimento do processo é falho. Portanto, o objetivo principal deste estudo foi o de expandir nosso entendimento quanto ao efeito da xilana do licor negro nas propriedades finais da folha de papel, isso para polpa kraft de *Eucalyptus urograndis*.

EXPERIÊNCIA

Materiais

As polpas e os licores negros foram produzidos a partir de madeira de *Eucalyptus eurograndis* proveniente da Aracruz Celulose de Barra do Riacho - Espírito Santo -, picada e classificada de forma industrial. Cavacos com nós e casca foram eliminados manualmente. Licores brancos foram preparados com Na₂S(s) e NaOH(s) grau técnico, fornecidos pela VWR International, até alcançar sulfidez de 30% e carga alcalina (calculada como NaOH) de 18% sobre a madeira.

A xilana (X-0205), fornecida pela Sigma-Aldrich, foi utilizada como padrão externo nas análises de ácido metilglucurônico.

Preparação de licores negros

Cavacos secos ao ar foram pré-vaporizados a 15 bar durante 5 minutos e subsequentemente deslignificados num digestor laboratorial com circulação forçada e volume do vaso de cozimento de 16 dm³, com regime do fluxo de circulação de 15 dm³/min. A relação licor/madeira utilizada foi de 4:1 e a quantidade de cavacos foi de 2 kg a.s. (absolutamente seco). A temperatura foi aumentada em 1°C/min de 70°C até a temperatura de cozimento e então mantida constante (ver Tabela 1). Após o cozimento, todas as polpas foram lavadas durante 12 horas em água deionizada e desfibradas em desfibrador NAF (Nordiska Armatur Fabriken, Suécia) de jato de água. As quantidades totais de estruturas oxidáveis de todas as polpas foram determinadas segundo o número kappa (ISO 302:2004). Foram determinados o íon residual de hidróxido (SCAN N 33:94) e a concentração de sulfetos de hidrogênio (SCAN N 31:94) de todos os licores negros apagados.

gain in tensile strength was high enough to also be important when normalized to a given sheet density. Molin and Teder (2002) showed an increased tensile strength with increased hemicellulose content while the bonding strength, measured as z-directional tensile strength, was unaffected by the hemicellulose content, when compared at a given sheet density. The hemicellulose content was varied by choosing different kraft cooking methods and not by black liquor exchange, which makes the results hard to compare. These results can still be used to illustrate the general picture of xylan acting as a strength-increasing agent in some cases while producing no effect in others. Generally, our understanding of this process is lacking. Therefore, the main purpose of this study was to gain comprehension as to the effect of black liquor xylan on final paper sheet properties for Eucalyptus urograndis kraft pulp.

EXPERIMENTAL

Materials

Pulps and black liquors were manufactured from industrially chipped and screened Eucalyptus urograndis wood originating from the Aracruz Celulose mill in Barra do Riacho - Espírito Santo - Brazil. Chips with knots and bark were removed by hand. White liquors were prepared from technical grade Na₂S(s) and NaOH(s), delivered from VWR International, to reach 30% sulphidity and 18% alkali charge on wood (calculated as NaOH).

Xylan (X-0205) delivered from Sigma-Aldrich was used as external standard in the analysis of methylglucuronic acid.

Manufacturing black liquors

Air dried chips were pre-steamed at 15 bar for 5 min and subsequently delignified in a laboratory digester with forced circulation and a cooking vessel volume of 16 dm³, and a circulation flow rate of 15 dm³/min. The employed liquor-to-wood ratio was 4:1 and the amount of chips was 2 kg bd. The temperature was increased by 1°C/min from 70°C up to the cooking temperature and then held constant (see Table 1). After cooking, all pulps were washed for 12 h in deionized water and defibrated in a water jet NAF defibrator (Nordiska Armatur Fabriken, Sweden). The total amounts of oxidisable structures in all pulps were determined as the kappa number (ISO 302:2004). The residual hydroxide ion (SCAN N 33:94) and hydrogen sulphide ion concentrations (SCAN N 31:94) of all spent black liquors were determined.

Tabela 1. Parâmetros de cozimento dos processos de preparação dos licores negros / **Table 1.** Cooking parameters of black liquor manufacturing cooks

Cozimento <i>Cook</i>	T (°C) <i>T (°C)</i>	Fator H <i>H factor</i>	Tempo de cozimento (min)* <i>Cooking time (min)*</i>	Rendimento (%) <i>Yield (%)</i>	Lignina Klason (%) <i>Klason Lignin (%)</i>	Nº kappa (contr. kappa de HexA) <i>Kappa n.</i> (Kappa contr. of HexA)	[OH] ⁻ _{res.} (mol/L) <i>[OH]⁻_{res.} (mol/L)</i>
1	130	27	54	66.6	16	-	0.286
2	130	362	832	52.0	2.4	16.7 (6.3)	0.138
3	150	35	0	61.0	12	-	0.292
4	150	450	143	50.7	1.7	15.3 (5.2)	0.138
5	150	840	294	49.7	1.4	12.8 (4.5)	0.099

*À temperatura final / *At final temperature

Isolamento e análise da xilana

A xilana foi isolada dos licores negros produzidos nos cozimentos detalhados na Tabela 2 utilizando método descrito por Axelsson *et al.* (1962) com uma modificação: na última fase da lavagem foi utilizada acetona em vez de dietil éter. O conteúdo de lignina Klason na madeira, polpas e xilana precipitada do licor negro foi determinado mediante método Tappi T222 om-83, e a composição dos carboidratos foi determinada depois de hidrólise ácida por quantificação GC-FID (Theander e Westerlund, 1986).

O peso molecular das amostras de xilana foi determinado utilizando cromatografia de exclusão de tamanho (SEC). O sistema SEC consistiu de três colunas contendo ultrahidro-gel com tamanhos de poros de 12,0 nm, 25,0 nm e 50,0 nm, respectivamente (Waters Assoc., EUA). A detecção foi feita utilizando um detector de índice refrativo (RI) e um detector de ultravioleta (UV) ligados em série. A fase móvel foi uma forte solução alcalina de hidróxido de sódio/acetato de sódio (0,2 mol/dm³ hidróxido e 0,1 mol/dm³ acetato, pH 13). A xilana isolada foi dissolvida em 0,1 mol/L de hidróxido de sódio para obtenção de uma concentração final de 5 mg/mL. Todas as soluções foram filtradas através de filtros tipo syringe com poros de 0,2 µm (Millipore, Billerica, MA, EUA). 100 mL das soluções de amostra foram injetados no sistema SEC. O sinal do detector do índice refrativo (RI) foi processado com software PL Caliber (Polymer Laboratories Ltd., RU). A escala de massa molecular do sistema SEC foi calibrada utilizando off-line espectrometria de massa MALDI-TOF, conforme descrito anteriormente (Jacobs e Dahlman, 2001).

Cozimentos kraft com adição de licor negro

Licores negros apagados dos cozimentos 1-5 foram utilizados em nova série de cozimentos kraft. A carga de cavacos e de licor branco utilizada foi a mesma informada anteriormente. A relação licor/madeira foi de 4:1 e a quantidade de cavacos foi de 1 kg a.s. O equipamento de

Xylan isolation and analysis

Xylan was isolated from the black liquors manufactured in the cooks outlined in Table 2 using a method described by Axelsson *et al.* (1962) with one modification: in the last washing step, acetone was used instead of diethyl ether. The Klason lignin content in wood, pulps, and precipitated black liquor xylan were determined using the Tappi method T222 om-83 and the carbohydrate composition was determined after acid hydrolysis by GC-FID quantification (Theander and Westerlund, 1986).

The molecular weight of xylan samples was determined using size exclusion chromatography (SEC). The SEC system consisted of three columns containing ultrahydrogel with the pore sizes 12.0 nm, 25.0 nm, and 50.0 nm respectively (Waters Assoc., USA). Detection was conducted using a refractive index (RI) detector and a UV detector linked in series. The mobile phase was a strongly alkaline sodium hydroxide/sodium acetate solution (0.2 mol/dm³ hydroxide and 0.1 mol/dm³ acetate, pH 13). The isolated xylan was dissolved in 0.1 mol/L sodium hydroxide to obtain a final concentration of 5 mg/mL. All solutions were filtered through syringe filters with 0.2 µm pores (Millipore, Billerica, MA, USA). 100 µL sample solutions were injected to the SEC system. The signal from the RI detector was processed with PL Caliber software (Polymer Laboratories Ltd., UK). The molecular mass scale of the SEC system was calibrated using off-line MALDI-TOF mass spectrometry, as described earlier (Jacobs and Dahlman, 2001).

Kraft cooks with black liquor addition

Spent black liquors from cooks 1–5 were used in a new set of kraft cooks. The batch of chips and white liquor used was the same as above. The liquor-to-wood ratio was 4:1 and the amount of chips was 1 kg BD. The cooking device used was again a laboratory

cozimento foi novamente um digestor de laboratório com circulação forçada, com volume do vaso de cozimento de 16 dm³ e regime do fluxo de circulação de 15 dm³/min. A relação licor/madeira aplicada de 4:1 e o procedimento de pré-vaporização foram como o já descrito. A temperatura de cozimento foi aumentada em 1°C/min de 70°C a 150°C e então mantida constante durante 94 min (Fator-H: 290); 2 dm³ de licor de cozimento foram então retirados do digestor. Depois disso, 2 dm³ foram retirados ao mesmo tempo em que foram adicionados 2 dm³ de licor de reposição. Os restantes 2 dm³ de licor de reposição foram, por fim, adicionados ao cozimento. O licor de reposição utilizado foi o licor negro kraft apagado correspondente às amostras 1-5 da Tabela 1, com concentração ajustada de íon de hidróxido de 0,4 mol/dm³, concentração de sulfeto de hidrogênio de 0,2 mol/dm³, força iônica medida como concentração de íon de sódio de 2,5 mol/dm³ e concentração de xilanas de 4,0 g/dm³. Foi realizado um cozimento de referência com licor branco puro ajustado para concentrações iguais de íons de hidróxido e de íons de sulfeto de hidrogênio, e força iônica igual à do licor de reposição. A duração total da troca de licor foi de 10 min. O cozimento continuou para uma duração total de 134 min a 150°C (Fator-H: 420). Todas as polpas tinham um número kappa final de 14,5 ± 0,1. Estas polpas foram desintegradas a úmido (ISO 5263-1:2004) e refinadas em moinho PFI (ISO 5264-2:2002) em três partes, utilizando 500, 1000 e 3000 revoluções, respectivamente. A drenabilidade (número Schopper Riegler) foi determinada em todas as polpas conforme ISO 5267-1:2002. Foram preparadas folhas manuais utilizando o método Rapid-Köthen (ISO 5269-2:2004) com água deionizada e adição de NaOH até condutividade final de 2,5 mS/cm. As propriedades de resistência à tração e resistência à tração na direção-z foram avaliadas segundo ISO 5270:1999 e SCAN-P 80:98, respectivamente. A espessura da folha foi determinada utilizando o método SCAN-P 88:01. A composição do carboidrato da camada superficial das polpas produzidas para avaliação da resistência foi determinada mediante hidrólise enzimática seguida de eletroforese capilar, conforme Dahlman e Sjöberg (2002), e ulteriormente descrita por Sjöberg *et al.* (2005).

O conteúdo de ácido 4-*O*-metilglucurônico da madeira, polpas e amostras de xilana foi determinado mediante metanólise (Huang *et al.*, 1992) utilizando xilana de bétula (Sigma X-0205) como padrão externo, conforme o sugerido por Li *et al.* (2007), e eritriol como padrão interno. O conteúdo de ácido 4-*O*-metilglucurônico no padrão externo foi determinado previamente, utilizando o método colorimétrico descrito em Filisetti-Cozzi e Carpita (1991). Carboidratos acetilados foram separados por cromatografia a gás com detecção de ionização de chama (GC-FID). O conteúdo de ácido hexenurônico de polpas e amostras de xilana foi determinado

*digester with forced circulation and a cooking vessel volume of 16 dm³, and a circulation flow rate of 15 dm³/min. The employed liquor-to-wood ratio was 4:1 and the pre-steaming procedure was the same as described above. The cooking temperature was increased by 1°C/min from 70°C to 150°C and then held constant for 94 min (H-factor: 290); 2 dm³ of the cooking liquor was then withdrawn from the cook. Thereafter, 2 dm³ were withdrawn at the same time as 2 dm³ of a replacement liquor was added. The remaining 2 dm³ of the replacement liquor were finally added to the cook. The replacement liquor used was the spent kraft black liquor corresponding to samples 1–5 in Table 1 with an adjusted hydroxide ion concentration of 0.4 mol/dm³, a hydrogen sulphide ion concentration of 0.2 mol/dm³, an ionic strength measured as sodium ion concentration of 2.5 mol/dm³, and a xylan concentration of 4.0 g/dm³. One reference cook was carried out with pure white liquor adjusted to equal concentrations of hydroxide ions and hydrogen sulphide ions, and ionic strength as the replacement liquor. The duration of the liquor exchange was 10 min in total. The cook continued for a total duration of 134 min at 150°C (H-factor: 420). All pulps had a final kappa number of 14.5 ± 0.1. These pulps were wet disintegrated (ISO 5263-1:2004) and beaten in a PFI mill (ISO 5264-2:2002) in three portions using 500, 1000, and 3000 revolutions, respectively. Drainability (Schopper Riegler number) was determined for all beaten pulps according to ISO 5267-1:2002. Hand sheets were prepared using the Rapid-Köthen method (ISO 5269-2:2004) with deionised water and NaCl added to a final conductivity of 2.5 mS/cm. The tensile strength properties and the z-directional tensile strength were evaluated according to ISO 5270:1999, and SCAN-P 80:98, respectively. Sheet thickness was determined using the SCAN-P 88:01 method. The carbohydrate composition of the surface layer of the pulps manufactured for strength evaluation was determined through enzymatic hydrolysis followed by capillary electrophoresis according to Dahlman and Sjöberg (2002) and further described by Sjöberg *et al.* (2005).*

*The 4-*O*-methylglucuronic acid content of wood, pulps, and xylan samples was determined through methanolysis (Huang *et al.*, 1992) using birch xylan (Sigma X-0205) as an external standard, as suggested by Li *et al.* (2007), and erythriol as internal standard. The 4-*O*-methylglucuronic acid content in the external standard was previously determined using the colorimetric method described in Filisetti-Cozzi and Carpita (1991). Acetylated carbohydrates were separated by gas chromatography (GC-FID). The hexenuronic acid content of pulps and xylan samples was determined*

mediante hidrólise seletiva usando acetato de mercúrio, seguida por oxidação e separação por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) com detecção de UV, conforme Gellerstedt e Li (1996).

A carga total das fibras não-refinadas foi determinada utilizando titulação condutométrica, conforme Katz *et al.* (1984). A carga superficial foi determinada utilizando titulação polieletrólita. Poli(cloreto de dialildimetilamônio) (pDADMAC) foi adsorvido nas fibras em solução, como descrito por Winter *et al.* (1986), a baixa concentração eletrolítica de 10^{-5} mol/dm³ de NaHCO₃, como recomendado por Horvath *et al.* (2006). As fibras foram separadas por meio de filtração e o excesso de pDADMAC foi titulado utilizando polivinil sulfato de potássio (Terayama, 1952) em presença de indicador azul de orto-toluidina.

RESULTADOS

A Figura 1 mostra a fração da xilana originariamente na madeira encontrada no licor negro e na polpa plotada contra o tempo de cozimento, referida às amostras descritas na Tabela 2. A fim de comparar as duas distintas temperaturas de cozimento, o tempo de cozimento a 130°C foi recalculado para corresponder ao tempo de cozimento a 150°C. Foram realizados somente uns poucos estudos com o intento de determinar a energia de ativação para a deslignificação de madeira de folhosas. Para *Eucalyptus globulus* têm sido reportados valores entre aprox. 105 kJ/mol (Santos *et al.*, 1997) e aprox. 130 kJ/mol (Sixta e Rutkowska, 2006). A energia de ativação para a deslignificação principal da bétula, baseada em fase de reações paralelas de deslignificação, foi informada como sendo 117 kJ/mol (Lindgren e Lindström, 1997). Esse foi o valor também utilizado neste estudo e, como visto na Tabela 2, os números kappa da lignina são muito semelhantes para os cozimentos 2 e 4, o que sugere compensação bem sucedida da menor temperatura de cozimento.

Como visto na Figura 1, a temperatura de cozimento mais alta resultou em quantidade ligeiramente menor de xilana em polpa com igual tempo de cozimento corrigido para a diferença na taxa de deslignificação, o que está de acordo com estudos de polpação kraft de madeira de coníferas (Brännvall e Lindström, 2007). Há somente pequenas diferenças na concentração de xilana no licor negro, e a temperatura de cozimento mais alta parece produzir aprox. a mesma concentração de xilana do cozimento feito a temperatura mais baixa. A soma da xilana encontrada no licor negro e na polpa é inferior a 100% da xilana original da madeira. Isso é evidentemente devido a reações de degradação da xilana de que todos os polissacarídeos sofrem na polpação kraft.

O peso molecular das diferentes xilanas dissolvidas foi determinado por meio de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) e o resultado é mostrado na Tabela 2.

through selective hydrolysis using mercury acetate, followed by oxidation and HPLC separation with UV detection according to Gellerstedt and Li (1996).

The total charge of the unbeaten fibres were determined using conductometric titration according to Katz et al. (1984). The surface charge was determined using polyelectrolyte titration. Poly(diallyldimethylammonium chloride) (pDADMAC) was adsorbed onto fibres in solution, as described by Winter et al. (1986) at a low electrolyte concentration of 10^{-5} mol/dm³ NaHCO₃, as recommended by Horvath et al. (2006). The fibres were separated by means of filtration, and the excess pDADMAC was titrated using potassium polyvinyl sulphate (Terayama, 1952) in the presence of ortotoluidine blue indicator.

RESULTS

Figure 1 shows the fraction of xylan originally in wood found in black liquor and pulp plotted against cooking time for the samples described in Table 2. In order to compare the two different cooking temperatures, the cooking time at 130°C was recalculated to correspond to the cooking time at 150°C. Only a few studies have been carried out in order to determine the energy of activation for delignification of hardwood. Values between around 105 kJ/mol (Santos et al., 1997) and around 130 kJ/mol (Sixta and Rutkowska, 2006) have been reported for Eucalyptus globulus. The energy of activation of bulk delignification of birch, based on parallel phase delignification reactions, was reported to be 117 kJ/mol (Lindgren and Lindström, 1997). This value was also used in the present study, and, as seen in Table 2, the lignin kappa numbers are very alike for cooks 2 and 4, which suggest the successful compensation of the lower cooking temperature.

As seen in Figure 1, the higher cooking temperature resulted in a slightly lower amount of xylan in the pulp compared at the same cooking time corrected for the difference in delignification rate, which is in accordance with studies on softwood kraft cooking (Brännvall and Lindström, 2007). There are only small differences in the concentration of xylan in the black liquor, and the higher cooking temperature seem to yield about the same xylan concentration as the cook performed at a lower temperature. The sum of xylan found in black liquor and in pulp is less than 100% of the original wood xylan. This is off course due to degradation reactions of xylan that all polysaccharides suffer from in the kraft cook.

The molecular weight of the different dissolved xylans was determined through SEC and the result is shown in Table 2.

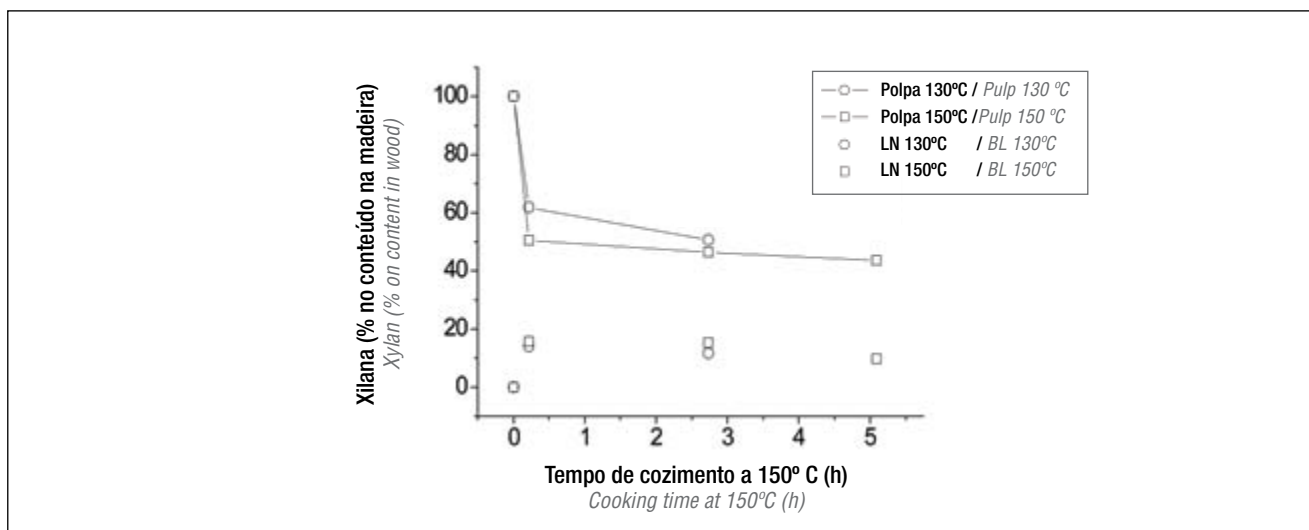


Figura 1. Quantidade de xilana na polpa e no licor negro (LN). O tempo de cozimento a 130°C foi recalculado para corresponder ao tempo de cozimento a 150°C, utilizando 117 kJ/mol como energia de ativação para a deslignificação principal de madeira de folhosa / **Figure 1.** Amount of xylan in pulp and black liquor (BL). The cooking time at 130°C was recalculated to correspond to the cooking time at 150°C, using 117 kJ/mol as the energy of activation for bulk delignification of hardwood

Tabela 2. Peso molecular e quantidade de lignina Klason em xilanas de licor negro purificado / **Table 2.** The molecular weight and amount of Klason lignin in purified black liquor xylans

Cozimento Cook	T (°C) T (°C)	Tempo de cozimento (min)* Cooking time (min)*	Mw (g/mol) Mw (g/mol)	Lignina Klason (%) Klason lignin(%)
1	130	54	12 500	15
2	130	832	12 000	14
3	150	0	12 000	14
4	150	143	10 500	12
5	150	294	9 000	22

*À temperatura final / *At final temperature

Como esperado, o peso molecular diminui constantemente em função das reações de degradação. A temperaturas de cozimento mais altas, a xilana dissolvida é degradada em grau consideravelmente mais extenso do que a temperaturas mais baixas. A quantidade de lignina que é associada a xilana dissolvida no licor negro parece ser aproximadamente constante em regimes de tempos de cozimento normais. Contudo, aumentou significativamente depois de tempos de cozimento a altas temperaturas muito longos, quando a deslignificação residual predomina, como visto no conteúdo de lignina Klason da xilana dissolvida no cozimento 5. Isso pode ser devido a reações de condensação, mas pode, muito bem, também ser resultado de reações de dissolução/degradação seletivas.

Reações de grupo lateral

A carga da xilana é atribuída aos ácidos urônicos ao longo da molécula. O ácido urônico mais importante na xilana da madeira é o ácido 4-O-metil-D-glucurônico, que é consumido durante a polpação kraft através de conversão para ácido

The molecular weight is, as expected, constantly decreasing as a result of degradation reactions. At higher cooking temperature, the dissolved xylan is degraded to a significantly greater extent than what it is at lower temperatures. The amount of lignin that is connected to dissolved xylan in the black liquor seems to be more or less constant under normal cooking times. It did, however, increase significantly after very long cooking time at high temperature, when residual delignification dominates, as seen in the Klason lignin content of the dissolved xylan in cook 5. This may be due to condensation reactions, but may just as well be a result of selective dissolution/degradation reactions.

Side group reactions

The charge of xylan is assigned to the uronic acids along the molecule. The most important uronic acid in wood xylan is 4-O-methyl-D-glucuronic acid, which is consumed during kraft cooking through conversion to

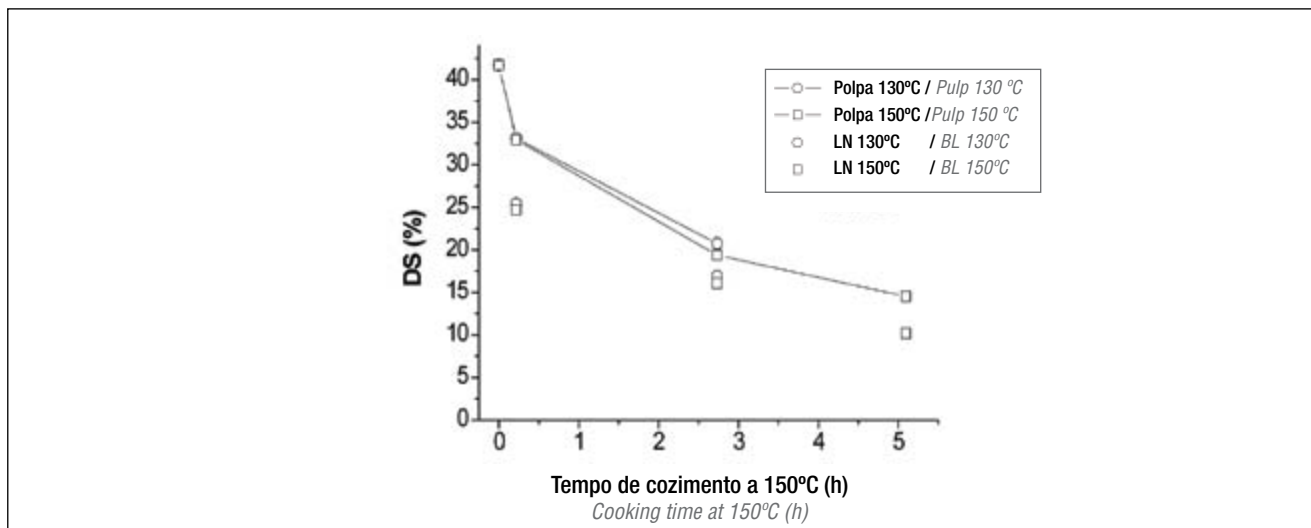


Figura 2. O grau total de substituição (DS) para xilana da polpa e do licor negro (LN). O tempo de cozimento a 130°C foi recalculado para corresponder ao tempo de cozimento a 150°C, utilizando 117 kJ/mol como energia de ativação para a designificação principal de madeira de folhosa / **Figure 2.** The total degree of substitution (DS) for pulp and black liquor (BL) xylan. The cooking time at 130°C was recalculated to correlate to the cooking time at 150°C, using 117 kJ/mol as the energy of activation for bulk delignification of hardwood

hexenurônico, seguida de reação de clivagem da cadeia da xilana. Como os ácidos hexenurônicos também são grupos com carga, o grau total de substituição (DS) das cargas no cozimento é a soma dos dois ácidos urônicos. O DS de ambas, xilana da polpa e xilana do licor negro, é mostrado na Figura 2, a duas temperaturas distintas de cozimento.

Para o cozimento da madeira de bétula foi anteriormente demonstrado que a xilana do licor negro tem conteúdo de ácido urônico maior em comparação à xilana na matriz da fibra (Danielsson *et al.*, 2006), mas foi informado o oposto para o *Eucalyptus globulus* (Lisboa *et al.*, 2005). Na Figura 2 pode ser visto que, no decorrer de todo o cozimento, a xilana do licor negro está claramente menos carregada que a xilana da polpa, o que, por sua vez, sugere que a solubilidade dos ácidos urônicos não é a força determinante para a dissolução da xilana durante o cozimento kraft de *Eucalyptus eurograndis*. A Figura 2 também mostra que a temperatura de cozimento não parece influenciar o grau de substituição. A energia de ativação para designificação parece muito próxima à energia para ativação da reação de consumo do ácido urônico, o que está em acordo com estudos anteriores sobre *Eucalyptus globulus* (Sixta e Rutkowska, 2006).

Efeito da troca de licor negro no cozimento kraft

Os licores negros dos cozimentos 1-5 descritos nas Tabelas 1 e 2 foram adicionados na fase final de cozimentos subsequentes, portanto substituindo licor existente. Os licores negros diferentes adicionados continham xilana com carga e peso molecular distintos, e foram associados

hexenuronic acid, and followed by cleavage reaction of the xylan backbone. As hexenuronic acids are also charged groups, the total degree of substitution (DS) of charges in the cook is the sum of the two uronic acids. The DS for both pulp xylan and black liquor xylan is shown in Figure 2 at two different cooking temperatures.

It has previously been shown for kraft cooking of birch wood that the black liquor xylan has a higher uronic acid content as compared to the xylan in the fibre matrix (Danielsson *et al.*, 2006), and the opposite has been reported for *Eucalyptus globulus* (Lisboa *et al.*, 2005). In Figure 2, it is seen that throughout the whole cook, the black liquor xylan is clearly less charged than the pulp xylan, which, in turn, suggests that the solubility of uronic acids is not the driving force for xylan dissolution during kraft cooking of *Eucalyptus urograndis*. Figure 2 also shows that the cooking temperature does not seem to influence the degree of substitution. The energy of activation for delignification seems to be very close to the energy of activation for the uronic acid consuming reaction, which is in accordance to earlier studies on *Eucalyptus globulus* (Sixta and Rutkowska, 2006).

Effect of black liquor exchange in the kraft cook

The black liquors from cooks 1–5 outlined in Tables 1 and 2 were added to the later part of subsequent cooks, thereby exchanging the present liquor. The different black liquors added contained xylan with different charge and molecular weight, and were con-

Tabela 3. Composição do carboidrato da polpa. LNs 1-5 correspondem aos licores apagados dos cozimentos 1-5 nas tabelas 1 e 2 e WL ao licor branco – Números em % da massa / **Table 3.** The carbohydrate composition of the pulp. BLs 1–5 correspond to the spent liquors from cooks 1–5 in tables 1 and 2 and WL to white liquor - Figures in % mass

Licor adicionado Added Liquor	Xilose Xylose	Glicose Glucose	Manose Mannose	Galactose Galactose	Ácido hexenurônico Hexenuronic acid
WL / WL	15.0	83.4	0.2	0.2	1.2
LN 1 / BL 1	15.1	83.4	0.3	0.2	1.1
LN 2 / BL 2	15.3	83.1	0.2	0.2	1.3
LN 3 / L 3	14.8	83.6	0.2	0.1	1.1
LN 4 / BL 4	15.2	83.1	0.2	0.2	1.3
LN 5 / BL 5	15.4	83.1	0.2	0.2	1.1

a diferentes quantidades de lignina. As polpas obtidas após a conclusão do cozimento foram analisadas quimicamente e tiveram avaliadas suas características de resistência. A tabela 3 mostra a composição do carboidrato das polpas produzidas. As adições de licor negro não levaram a aumentos significativos em conteúdo de xilana no total da polpa, mas, mais propriamente, terminaram com aproximadamente o mesmo teor de xilana da polpa de referência (WL). O intervalo de confiança de 95% para este método é unidade de 0,5% e, como visto na tabela, as diferenças não são tão grandes.

Para criação de forte ligação fibra-fibra ou maior área de contato entre as fibras, as características da superfície da fibra são importantes. A composição do carboidrato do material da superfície foi, por isso, verificada. Nesse quesito foi constatada uma diferença significativa (Tabela 4). Todas as adições de licor negro causaram aumento em conteúdo de xilana na superfície da fibra. A mais alta concentração de xilana na superfície da fibra foi constatada para o caso das adições de licor negro cujo tempo de retenção havia sido longo (LN 2, 4 e 5).

connected to different amounts of lignin. The pulps obtained after completed cooking were analyzed chemically and their pulp strength was evaluated. Table 3 shows the carbohydrate composition for the produced pulps. The black liquor additions did not lead to significant increases in the xylan content of the entire pulp but rather ended up at about the same xylan content as the reference pulp (WL). The 95% confidence interval for this method is 0.5% unit, and, as seen in the table, the differences are not as large.

In order to create strong fiber-fiber joints or greater contact area between the fibres, the surface characteristics of the fibres are important. The carbohydrate composition of the surface material was therefore determined. A significant difference was seen at this point (Table 4). All black liquor additions caused an increase in xylan content on the fibre surface. The highest xylan concentration on the fibre surface was seen for the black liquor additions where the retention time had been long (BL 2, 4 and 5).

Tabela 4. Composição do carboidrato da superfície das fibras (5% do peso da polpa). LNs 1-5 correspondem aos licores apagados dos cozimentos 1-5 das tabelas 1 e 2 e WL ao licor branco - Números em % da massa / **Table 4.** The carbohydrate composition of the surface of the fibres (5 wt % of entire pulp). BLs 1–5 correspond to the spent liquors from cooks 1–5 in tables 1 and 2 and WL to white liquor. Figures in % mass

Licor adicionado Added Liquor	Xilose Xylose	Glicose Glucose	Manose Mannose	Arabinose Arabinose	Galactose Galactose	Ácido hexenurônico Hexenuronic acid
WL / WL	20.0	78.3	<0.1	<0.1	0.1	1.6
LN 1 / BL 1	20.4	77.9	<0.1	<0.1	0.1	1.5
LN 2 / BL 2	22.0	76.5	<0.1	<0.1	<0.1	1.4
LN 3 / L 3	20.8	77.3	0.3	<0.1	<0.1	1.5
LN 4 / BL 4	21.8	75.7	0.7	<0.1	<0.1	1.7
LN 5 / BL 5	21.3	76.4	0.4	<0.1	0.2	1.6

Foram medidas as cargas superficial e total das polpas, mas foram constatadas apenas pequenas diferenças entre polpas, e todas resultaram em valores de $4,2 \pm 0,2$ e 121 ± 2 $\mu\text{eq/g}$, respectivamente. Isso indica que a xilana que efetivamente adere às fibras não contém teores altos de ácidos urônicos.

Na Figura 3 pode ser visto que a adição de licor negro, com longo tempo de retenção no primeiro cozimento, levou a aumento da resistência à tração na direção-z (polpas 4 e 5) em comparação com a polpa WL, esta produzida com adição de licor branco. Quando foram adicionados licores negros com tempos de re-

The surface charge and total charge of the pulps were measured, but only small differences between the pulps was seen and they all resulted in values of 4.2 ± 0.2 and 121 ± 2 $\mu\text{eq/g}$, respectively. This suggests that the xylan which actually attaches to the fibres does not contain high levels of uronic acids.

In Figure 3, it can be seen that the addition of black liquor, with a previously long retention time in the first cook, led to an increase in z-directional tensile strength (pulps 4 and 5), as compared to the WL pulp, which was produced

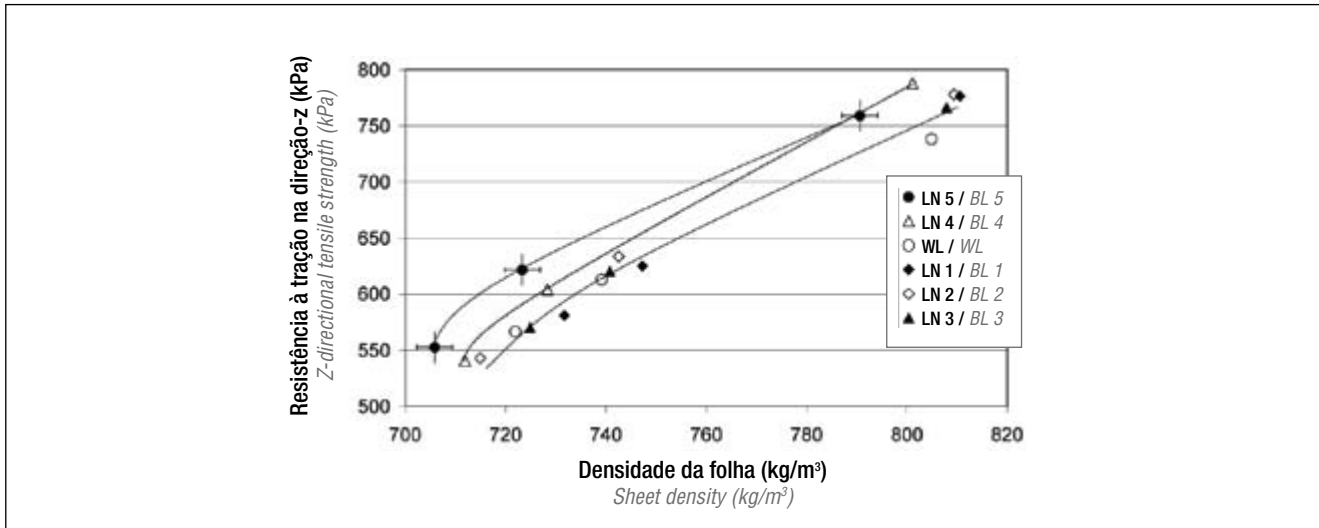


Figura 3. Resistência à tração na direção-z das polpas produzidas com adição de diferentes licores. Todas as polpas foram refinadas com 500, 1000 e 3000 revoluções PFI. As barras de erro indicam o intervalo de confiança de 95% para o método. As linhas são apenas para orientação do olhar / *Figure 3. The z-directional tensile strength of the pulps produced by additions of different liquors. All pulps were beaten 500, 1000 and 3000 PFI revolutions. Error bars indicate the 95% confidence interval for the method. The lines serve merely to guide the eye*

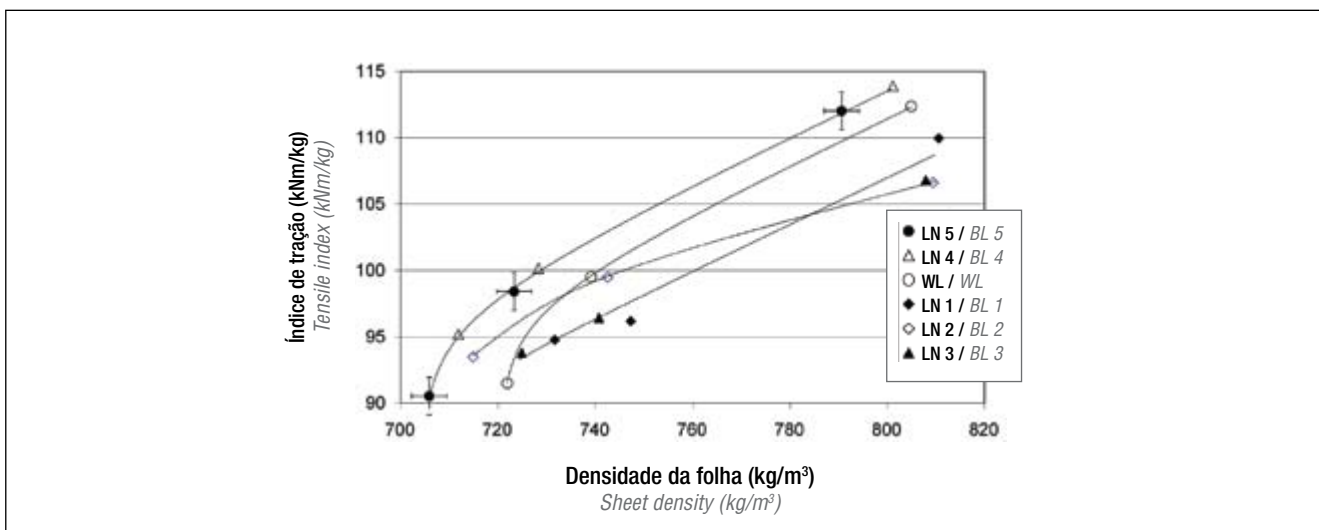


Figura 4. Índices de tração a diferentes densidades da folha. Todas as polpas foram refinadas com 500, 1000 e 3000 revoluções PFI. As barras de erro indicam o intervalo de confiança de 95% para o método. As linhas são apenas para orientação do olhar / *Figure 4. Tensile index at different sheet densities. All pulps were beaten to 500, 1000, 3000 PFI revolutions. Error bars indicate the 95% confidence interval for the method. The lines serve merely to guide the eye*

tenção curtos (polpas 1 e 3), e portanto com outras propriedades moleculares, não foi constatado nenhum melhoramento, pois que terminaram com o mesmo nível da polpa WL.

Ao estudar a resistência à tração das polpas, foi constatada a mesma tendência representada na Figura 4. Somente as adições dos licores 4 e 5 causaram melhoramentos em comparação com adição de licor branco, enquanto as adições 1 e 3 mostraram resistência inferior a dada densidade da folha. A polpa produzida com adição de licor negro 2 se situa em algum ponto intermediário, pois que é, no conjunto, mais forte do que a polpa mais fraca e mais fraca do que a polpa com a resistência maior.

Grande parte deste efeito está relacionada a diferenças em densidades da folha, mas as polpas muito refinadas também mostraram clara diferença em resistência à tração a um dado grau de refino.

DISCUSSÃO

Propriedades moleculares da xilana do licor negro

Os pesos moleculares, na Tabela 2, demonstram claramente como a temperatura influencia as reações de degradação da xilana dissolvida. Em comparação com os da xilana do licor negro do cozimento de bétula (Danielsson e Lindström, 2005), os valores do *Eucalyptus urograndis*, conforme registrados aqui, são mais altos. Pesos moleculares mais altos para o *Eucalyptus urograndis* em comparação a bétula têm sido demonstrado ser também o caso da xilana da polpa a diferentes tempos de cozimento (Pinto *et al.*, 2005). Os valores absolutos do grau de substituição da xilana nas diversas xilanas encontradas em polpas e madeira são notavelmente altos, e segundo o melhor conhecimento dos autores não há publicação anterior que tenha informado que conteúdo de ácido urônico na xilana fosse tão alto quanto o apresentado na Figura 2; acima de 40% das unidades de xilose são substituídas por ácido urônico, embora Lisboa *et al.* (2005) reportem valores não muito dessemelhantes desses para *Eucalyptus globulus* pesquisado por espectroscopia NMR ¹H (análise de ressonância magnética nuclear de próton). A razão mais provável para isso seria ser trabalhosa a quantificação de ácidos urônicos. Há alguns poucos métodos distintos disponíveis, mas todos sofrem de deficiências críticas. O método utilizado aqui é baseado em calibração por xilana polimérica com quantidade conhecida de ácidos urônicos, como descrito por Li *et al.* (2007). O método é confiável e não requer purificação da amostra de madeira ou de polpa, o que frequentemente resulta em degradação da estrutura pesquisada.

Deposição de xilana em fibras de celulose no cozimento kraft

Ao longo do cozimento kraft, as propriedades moleculares da xilana dissolvida no licor negro são modificadas. O peso

with white liquor addition. When black liquors with a short retention time, and therefore with other molecular properties, were added (pulp 1 and 3), no improvement was seen, as they ended up at the same level as the WL pulp.

When studying the tensile strength of the pulps, the same trend was seen as depicted in Figure 4. Only additions of liquors 4 and 5 gave improvements compared to the white liquor addition, whereas additions 1 and 3 gave inferior strength at a given sheet density. The pulp produced with an addition of black liquor 2 falls somewhere in between, as it is overall stronger than the weakest pulp and weaker than the pulp with highest strength.

A large part of this effect is related to differences in sheet densities but the highly beaten pulps also show a clear difference in tensile strength at a given degree of beating.

DISCUSSION

Molecular properties of black liquor xylan

The molecular weights, in 2, clearly show how temperature affects the degradation reactions of dissolved xylan. Compared to black liquor xylan in birch cooking (Danielsson and Lindström, 2005), the values for *Eucalyptus urograndis* as reported here, are higher. Higher molecular weights for *Eucalyptus urograndis* compared to birch has also been shown to be the case for pulp xylan at different cooking times (Pinto *et al.*, 2005). The absolute values of the degree of substitution of xylan for the different xy-lans found in wood and pulps are remarkably high, and to the best of the authors knowledge, no earlier publication has reported the uronic acid content in xylan to be as high as presented in Figure 2; over 40% of the xylose units are substituted by a uronic acid, although Lisboa *et al.* (2005) report values not far from this for *Eucalyptus globulus* investigated through ¹H NMR spectroscopy. The most likely reason for this is the troublesome quantification of uronic acids. There are a few different methods available but they all suffer from critical drawbacks. The method used here is based on a calibration by polymeric xylan with a known amount of uronic acids as described by Li *et al.* (2007). The method is reliable and requires no purification of the wood or pulp sample, which often results in degradation of the investigated structure.

Xylan deposition on cellulose fibres in the kraft cook

Throughout the kraft cook, the molecular properties of xylan dissolved in the black liquor are changed. The molecular weight and degree of substitution of

molecular e o grau de substituição de ácidos urônicos com carga diminuem e a quantidade de lignina ligada à xilana é alterada. Essas propriedades certamente afetam a solubilidade da xilana e sua tendência de se ligar às fibras. Na Tabela 2 são mostrados o peso molecular e a quantidade de lignina Klason unida a xilana purificada do licor negro. É sabido que alto peso molecular diminui a solubilidade de polímeros em soluções aquosas, mas esse efeito não pôde ser confirmado neste estudo (comparar com Tabela 4). Tem sido informado que lignina ligada de forma covalente facilita a aglomeração de xilana (Westbye *et al.*, 2006), isso não em estudo de polpação kraft, mas em condições mais brandas. Esse efeito não foi constatado neste trabalho, ao serem comparadas as Tabelas 2 e 4. É possível que para a fixação da xilana no cozimento kraft outros parâmetros sejam mais importantes do que o conteúdo de lignina. O grau de substituição é o terceiro parâmetro molecular estudado. Diminuição da densidade da carga da xilana favorece a adsorção/fixação nas fibras de celulose, efeito mostrado primeiramente nos anos 60 (Hartler e Lund, 1962; Walker, 1965; Hansson e Hartler, 1969) e confirmado mais tarde por Linder *et al.* (2003). Mediante comparação dos resultados na Figura 2 com Tabela 4, pode ser verificado que LNs 2, 4 e 5 contêm xilana com baixo DS, e as somas destes três também levaram ao maior aumento em teor de xilana na superfície da fibra. A ordem relativa entre esses três, contudo, não confirmou a tendência. Parece como se o DS estivesse abaixo de certo valor para poder se ligar à superfície. Deve ser lembrado que não foram notadas diferenças entre as polpas em termos de distribuição da carga (total e carga da superfície). Isso propõe fortemente que a xilana que estava de fato ligada às fibras tinha um baixo DS. A quantidade de xilana fixada pode ser possivelmente determinada pela quantidade de xilana pouco substituída no licor negro adicionado. Contudo, neste trabalho não foi feita nenhuma tentativa no sentido de determinar a distribuição do DS.

Efeito na resistência da polpa

A capacidade de a xilana aumentar a resistência à tração foi relatada como estando relacionada à quantidade de xilana na superfície (Sjöberg *et al.*, 2004). Este estudo demonstra que não é somente a quantidade de xilana na superfície da fibra que é importante para a resistência à tração e à densidade a dado grau de refino (ver Tabela 4 e Figuras 3 e 4). As propriedades moleculares da xilana ligada também parecem importantes para as propriedades de resistência final do papel. Embora a maior quantidade de xilana na superfície tenha sido obtida quando foi adicionado LN 2 ao cozimento, essa polpa não exibe os valores de resistência mais altos. Cozimentos com adições dos licores negros 4 e 5, contendo xilana de baixo peso molecular e

*charged uronic acids decreases and the amount of lignin linked to the xylan is changed. These properties do, of course, affect the solubility of xylan and its tendency to attach to the fibres. In Table 2, the molecular weight and amount of Klason lignin linked to purified black liquor xylan is shown. High molecular weight is known to decrease the solubility of polymers in water solutions but no such effect could be seen in this present study (compare with Table 4). Covalently bound lignin has been reported to facilitate agglomeration of xylan (Westbye *et al.*, 2006), not studied in the kraft cook, but under milder conditions. This effect was not seen in this present study, when comparing Table 2 and 4. It is likely that other parameters are more important for the xylan attachment in kraft cooking than the lignin content. The degree of substitution is the third molecular parameter studied. Decreased charge density of xylan favours adsorption/attachment on cellulose fibres, first shown in the 1960's (Hartler and Lund, 1962; Walker, 1965; Hansson and Hartler, 1969), and later confirmed by Linder *et al.* (2003). By comparing the results in Figure 2 with Table 4, it can be seen that BLs 2, 4, and 5 contain xylan with low DS, and additions of these three also led to the highest increase in xylan content on the fibre surface. The relative order among these three did not confirm the trend, however. It seems as if the DS should be below a certain value to attach to the surface. It should be kept in mind that no differences were seen between the pulps in terms of charge distribution (total and surface charge). This strongly suggests that the xylan that was, in fact, attached to the fibres had a low DS. The amount of attached xylan is likely to be determined by the amount of low substituted xylan in the added black liquor. However, no attempt to determine the distribution of DS was carried out here.*

Effect on pulp strength

*The ability of xylan to increase tensile strength has been reported to be related to the amount of xylan on the fibre surface (Sjöberg *et al.*, 2004). This present study shows that it is not only the amount of xylan on the fibre surface that is important for the tensile strength and density at a given beating degree (see Table 4 and Figures 3 and 4). The molecular properties of the attached xylan also seem to be important for the resulting paper strength properties. Although the highest amount of xylan on the surface was obtained when BL 2 was added to the cook, this pulp did not show the highest strength values. Cooks with additions of black liquors 4 and 5, containing xylan of lower molecular*

baixo grau de substituição, produziram polpas superiores em resistência, ambas medidas como resistência à tração e resistência à tração na direção-z. Por sua vez, adições de licor negro contendo xilana com alta carga e alto peso molecular levaram a polpa de resistência inferior quando comparada a dada densidade da folha. Polpa produzida com adição de LN 2 se situa entre os dois extremos, seja em quantidades de ácido urônico na xilana de licor negro adicionada e seja em resistência a dada densidade da folha, como apresentado na Figura 3 e Figura 4. É provável que o conteúdo de ácido urônico deva ser baixo para que seja alcançado o efeito positivo da adição de licor negro. Uma explicação possível para a resistência da polpa obtida com adição de LN 2 é que existem elevadas quantidades de xilana ligada frouxamente, o que resulta em papel resistente durante a consolidação, mas a xilana é em certa medida dissolvida durante o refino e a resistência à tração dessa polpa termina a nível igual ao das adições de LN 1 e LN 3 quando a elevados graus de refino. O peso molecular da xilana dissolvida foi há tempos relatado como importante para adições em licor negro de bétula e sua relação com a resistência da polpa (Danielsson e Lindström, 2005). Contudo, quer parecer que para *Eucalyptus eurograndis* o peso molecular da xilana seja suficientemente alto durante todo o cozimento. O valor de peso molecular mais baixo encontrado neste estudo foi de 9,000 g/mol, o que ainda se situa na faixa de alto peso molecular de xilanas de licor negro de bétula. O DS dessa xilana é também mais alto em comparação à xilana de bétula e, por isso, é necessário certo tempo de retenção para que as reações de clivagem o reduzam substancialmente, antes de a xilana ser unida às fibras. A resistência à tração no sentido-z é considerada capaz de indicar medida da força de ligação entre as fibras, e é esse parâmetro que pode ser influenciado pela fixação da xilana à superfície da fibra em cozimento kraft. Também para este parâmetro, a tendência geral é considerar que adições de xilanas com baixas quantidades de ácidos urônicos são as que mais aumentam a resistência. Xilana com baixo DS deveria agregar mais facilmente e constituir grupos maiores que os de xilana com DS mais alto. Agregados grandes deverão permanecer na superfície e contribuir para área maior de contato ou uniões mais fortes entre as fibras. Xilana na parede da fibra pode contribuir para a densidade da folha, mais que para força de ligação entre fibras. É também provável que a distribuição do peso molecular e o grau de substituição fiquem mais limitados quando a temperatura de cozimento é baixa, pois baixa temperatura de cozimento resulta em polpação mais homogênea. Isso deverá influenciar a tendência à agregação, visto que somente xilana com pequenas quantidades de ácidos urônicos está de fato fixada às fibras.

Adições de licor negro contendo xilana com grandes

*weight and low degree of substitution, produced pulps superior in strength both measured as tensile strength and as z-directional tensile strength. Black liquor additions containing highly charged xylan with a high molecular weight, on the other hand, led to an inferior pulp strength compared at a given sheet density. Pulp produced when BL 2 was added falls in between the two extremes, both in amounts of uronic acid in the added black liquor xylan and in the strength at a given sheet density as depicted in Figure 3 and Figure 4. It is likely that the uronic acid content needs to be low in order to reach the positive effect of black liquor addition. One possible explanation for the pulp strength obtained by addition of BL 2 is that there are high amounts of loosely attached xylan, which results in a strong paper during consolidation, but the xylan is to some extent dissolved during beating, and the tensile strength of this pulp ends up at the same level as the additions of BL 1 and BL 3 for high beating degrees. The molecular weight of dissolved xylan was earlier reported to be important for birch black liquor additions and its relation to pulp strength (Danielsson and Lindström, 2005). However, for *Eucalyptus urograndis*, it is likely that the molecular weight of xylan is high enough throughout the whole cook. The lowest molecular weight value seen in the present study is 9.000 g/mol, which still is in the high molecular weight range of birch black liquor xylans. The DS of this xylan is also higher compared to birch xylan and, therefore, a certain retention time is required to let cleavage reactions decrease it substantially before it is attached to the fibres. The z-directional tensile strength is supposed to give a measure of the bonding strength between the fibres and it is this parameter that can be affected by xylan attachment to the fibre surfaces within the kraft cook. Also for this parameter, the general trend is seen that additions of xylans with low amounts of uronic acids increase the strength the most. Low DS xylan should more easily aggregate and end up as larger clusters than higher DS xylan. Large aggregates will stay at the surface and contribute to larger contact area between the fibres or stronger joints. Xylan within the fibre wall may contribute to sheet density rather than to strength between fibres. It is also likely that the distribution of molecular weight and degree of substitution is narrower when the cooking temperature is low as a low cooking temperature results in a more homogenous cook. This will affect the tendency of aggregation, as only the xylan with small amounts of uronic acids is actually attached to the fibres.*

Black liquor additions containing xylan with high amounts of uronic acids resulted in a small amount of attached xylan, as expected. It is interest-

quantidades de ácidos urônicos resultaram em pequena quantidade de xilana fixada, como esperado. É interessante como essas pequenas quantidades levaram a polpas de resistência menor em comparação a quando licor branco puro foi adicionado ao cozimento. Esse tipo de xilana causa densificação da folha que, por isso, termina por apresentar menores valores de resistência a dada densidade. Poderia ser especulado que xilana com alto DS se liga no interior da parede da fibra mais que na superfície externa, isso em função de forte repulsão eletrostática. Tanto resistência à tração como densidade da folha foram afetadas sem qualquer aumento da carga da superfície das fibras. Isso tem sido feito anteriormente mediante adição de xiloglucana sem carga (Christiernin *et al.*, 2003), e confirma o quadro de complexidade da resistência à tração que não pode ser explicada pela carga da superfície das fibras.

CONSIDERAÇÕES SOBRE O PROCESSO

Quando são trocados licores num processo industrial, as consequências dependem grandemente do tempo de retenção do licor negro. Se índice de tração de 105 kNm/kg for o objetivo para uma polpa branqueada de *Eucalyptus urograndis*, a densidade necessária da folha será de 750 kg/m³ no caso de adições de LN 4 e 5, e de 790kg/m³ para adições de LN 1 e 3. A título de exemplo, isso pode representar diminuição de gramatura de 80 para 76 g/m² com espessura da folha mantida. Para qualquer espessura dada do papel, a diferença significa 5% em consumo de celulose para o mesmo artigo de papel, e para uma fábrica com produção de 1 milhão de toneladas/ano são € 21 milhões, isso aplicando o índice de *benchmark* PIX pulp EUROPE: € 428 por tonelada em 20.1.2009. Esta economia pode advir de apenas mudanças simples no processo, utilizando polímeros da madeira já existentes no cozimento kraft. Em consequência, o rendimento pode ser aumentado e a energia de refino necessária reduzida, embora nenhum desses efeitos tenha sido considerado no cálculo econômico acima.

CONCLUSÕES

Tempos longos de retenção e alta temperatura de cozimento resultam numa xilana em solução com menores quantidades de ácidos urônicos. Essa xilana de baixa carga atua como agente fortificante, mas causa, ao mesmo tempo, diminuição na densidade da folha. Xilana com carga alta adere apenas limitadamente às superfícies da fibra, mas consegue influenciar as propriedades da fibra de tal modo que o índice de tração a dada densidade da folha é diminuído.

O aumento da resistência à tração não é dependente apenas da quantidade de xilana fixada na superfície da fibra, mas também das propriedades moleculares da xilana aderida.

*ing that these small amounts led to pulps with inferior strength compared to when pure white liquor was added to the cook. This kind of xylan causes a densification of the sheet that therefore ends up at lower strength values at a given sheet density. It could be speculated that high DS xylan attaches within the fibre wall, rather than on the outer surface, as a result of the strong electrostatic repulsion. Both tensile strength and sheet density were affected without any increase of the surface charge of the fibres. This has been done before by addition of uncharged xyloglucan (Christiernin *et al.*, 2003) and confirms a picture of the complexity of tensile strength that can not be explained by the surface charge of fibres.*

PROCESS CONSIDERATIONS

*When exchanging liquors in an industrial process, the consequences are large depending on the retention time of the black liquor. If a tensile index at 105 kNm/kg is the target for an unbleached *Eucalyptus urograndis* pulp, the sheet density required are 750 kg/m³ for the liquor additions BL 4 and 5, and 790 kg/m³ for the additions of BL 1 and 3. As an example, this could mean a decrease in grammage from 80 to 76 g/m² at maintained sheet thickness. For any certain thickness of the paper, the difference equals 5% in pulp consumption for the same paper product, and for a mill with an annual production of 1 million tons, € 21 million, using the PIX Pulp EUROPE Benchmark Index, € 428 per ton from 20090120. This saving is based on simple process changes, using already existing wood polymers in the kraft cook. The yield may be increased as a result and the needed beating energy reduced, although none of these effects were included in the economic calculation above.*


CONCLUSIONS

Long retention times and high cooking temperature result in a xylan in solution containing lower amounts of uronic acids. This low charged xylan acts as a strengthening agent and, at the same time, causes a decrease in sheet density. Highly charged xylan only attaches to a limited extent to the fibre surfaces, but manages to affect the fibre properties in such a way that the tensile index at a given sheet density is decreased.

The increase in tensile strength is not solely dependent on the amount of xylan attached on the fibre surface, but also on the molecular properties of the attached xylan.


O grau de substituição de ácidos urônicos na xilana parece ser consideravelmente mais alto do que foi anteriormente relatado. A razão é um método analítico desenvolvido recentemente, que dispensa a extração ou purificação da amostra necessária antes da quantificação. Este método foi utilizado aqui pela primeira vez a fim de acompanhar o desenvolvimento do conteúdo de ácido urônico numa série de cozimentos.

AGRADECIMENTO

Agradecemos com gratidão o suporte financeiro da BioFibre Materials Centre (BiMaC) e da Pulping Chemistry Research Network (WPCRN). 

The degree of substitution of uronic acids in xylan seem to be considerably higher than what has previously been reported. The reason is an analytical method that recently was developed without extraction or purification of the sample required prior to quantification. It was used here for the first time in order to follow the development of the uronic acid content on a cooking series.

ACKNOWLEDGEMENT

The financial support of the BioFibre Materials Centre (BiMaC) and Wood and Pulping Chemistry Research Network (WPCRN) are gratefully acknowledged. 

REFERÊNCIAS / REFERENCES

- 1 - Axelsson, S., Croon, I. e Enström, B. (1962): *Solution of hemicelluloses during sulfate pulping. I. Isolation of hemicelluloses from the cooking liquor at different stages of a birch soda cook*, Svensk Papperstid. 65: 693–697.
- 2 - Brännvall, E. and Lindström, M. E. (2007): *The hemicellulose composition of pulp fibers and their ability to endure mechanical treatment*, Tappi J. 6(10)
- 3 - Christiernin, M., Henriksson, G., Lindström, M. E., Brumer, H., Teeri, T. T., Lindström, T. and Laine, J. (2003): *The effects of xyloglucan on the properties of paper made from bleached kraft pulp*, Nord. Pulp Pap. Res. J. 18(2): 182–187.
- 4 - Dahlman, O. and Sjöberg, J. (2002). *Comparative study of different approaches for analyzing carbohydrates at the surface of chemical pulp fibres*. 7th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, EWLP, Åbo, Finland: 111–114.
- 5 - Dahlman, O., Jacobs, A. and Sjöberg, J. (2003): *Molecular properties of hemicelluloses located in the surface and inner layers of hardwood and softwood pulps*, Cellulose 10(4): 325–334.
- 6 - Danielsson, S. and Lindström, M. E. (2005): *Influence of birch xylan adsorption during kraft cooking on softwood pulp strength*, Nord. Pulp Pap. Res. J. 20(4): 436–441.
- 7 - Danielsson, S., Kisara, K. and Lindström, M. E. (2006): *Kinetic Study of Hexenuronic and Methylglucuronic Acid Reactions in Pulp and in Dissolved Xylan during Kraft Pulping of Hardwood*, Ind. Eng. Chem. Res. 45(7): 2174–2178.
- 8 - Filisetti-Cozzi, T. M. C. C. and Carpita, N. C. (1991): *Measurement of uronic acids without interference from neutral sugars*, Anal. Biochem. 197(1): 157–162.
- 9 - Gellerstedt, G. and Li, J. (1996): *An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps*, Carbohydr. Res. 294: 41–51.
- 10 - Hansson, J. A. and Hartler, N. (1969): *Sorption of hemicelluloses on cellulose fibers. I. Sorption of xylans*, Svensk Papperstid. 72(17): 521–530.
- 11 - Hartler, N. and Lund, A. (1962): *Sorption of xylans on cotton*, Svensk Papperstid. 65: 951–955.
- 12 - Horvath, A. E., Lindström, T, Laine, J. (2006): *On the indirect polyelectrolyte titration of cellulosic fibres. Conditions for charge stoichiometry and comparison with ESCA*, Langmuir 22: 824-830
- 13 - Huang, Y. Z., Indrarti, L., Azuma, J. and Okamura, K. (1992): *Simultaneous determination of xylose and uronic acid in beech xylan by methanolysis*, Mokuzai Gakkaishi 38(12): 1168–1171.
- 14 - Jacobs, A. and Dahlman, O. (2001): *Characterization of the molar masses of hemicelluloses from wood and pulps employing size exclusion chromatography and matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry*, Biomacromolecules 2(3): 894–905.

- 15 - Katz, S., Beatson, R. P. and Scallan, A. M. (1984): *The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps*, Svensk Papperstid. 87(6): R48-R53.
- 16 - Li, J., Kisara, K., Danielsson, S., Lindström, M. E. and Gellerstedt, G. (2007): *An improved methodology for the quantification of uronic acid units in xylans and other polysaccharides*, Carbohydr. Res. 342(11): 1442–1449.
- 17 - Linder, A. P., Bergman, R., Bodin, A. and Gatenholm, P. (2003): *Mechanism of assembly of xylan onto cellulose surfaces*, Langmuir 19(12): 5072–5077.
- 18 - Lindgren, C. T. and Lindström, M. E. (1997): *Kinetics of the bulk and residual delignification in kraft pulping of birch and factors affecting the amount of residual phase lignin*, Nord. Pulp Pap. Res. J. 12(2): 124–127,134.
- 19 - Lisboa, S. A., Evtuguin, D. V., Pascoal Neto, C. and Goodfellow, B. J. (2005): *Isolation and structural characterization of polysaccharides dissolved in Eucalyptus globulus kraft black liquors*, Carbohydr. Polym. 60(1): 77–85.
- 20 - Molin, U. and Teder, A. (2002): *Importance of cellulose/hemicellulose-ratio for pulp strength*, Nord. Pulp Pap. Res. J. 17(1): 14–19,28.
- 21 - Pettersson, S. E. and Rydholm, S. A. (1961): *Hemicelluloses and paper properties of birch pulps*. III, Svensk Papperstid. 64: 4–17.
- 22 - Pinto, P. C., Evtuguin, D. V. and Neto, C. P. (2005): *Structure of hardwood glucuronoxylans: modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping*, Carbohydr. Polym. 60(4): 489–497.
- 23 - Saarnio, J. and Gustafsson, C. (1953): *The dissolving and destruction of carbohydrates during the sulfate cook*, Paperi Puu 33(3): 65–66,78.
- 24 - Santos, A., Rodriguez, F., Gilarranz, M. A., Moreno, D. and Garcia-Ochoa, F. (1997): *Kinetic Modeling of Kraft Delignification of Eucalyptus globulus*, Ind. Eng. Chem. Res. 36(10): 4114–4125.
- 25 - Sixta, H. and Rutkowska, E. W. (2006): *Comprehensive kinetic study of delignification, carbohydrate degradation, cellulose chain scissions, and hexenuronic acid reactions during kraft pulping of Eucalyptus globulus*, Lenzinger Berichte 86: 32–45.
- 26 - Sjöberg, J., Kleen, M., Dahlman, O., Agnemo, R. and Sundvall, H. (2004): *Fiber surface composition and its relations to papermaking properties of soda-anthraquinone and kraft pulps*, Nord. Pulp Pap. Res. J. 19(3): 392–396.
- 27 - Sjöberg, J., Potthast, A., Rosenau, T., Kosma, P. and Sixta, H. (2005): *Cross-Sectional Analysis of the Polysaccharide Composition in Cellulosic Fiber Materials by Enzymatic Peeling/High-Performance Capillary Zone Electrophoresis*, Biomacromolecules 6(6): 3146–3151.
- 28 - Terayama, H. (1952): *Method of colloid titration (a new titration between polymer ions)*, Journal of Polymer Science 8(2): 243-253.
- 29 - Theander, O. and Westerlund, E. A. (1986): *Studies on Dietary Fiber. 3. Improved Procedures for Analysis of Dietary Fiber*, J. Agric. Food Chem. 34: 330–336.
- 30 - Walker, E. F. (1965): *Effects of the uronic acid carboxyls on the sorption of 4-O-methylglucuronarabinoxylans and their influence on papermaking properties of cellulose fibers*, Tappi J. 48(5): 298–303.
- 31 - Westbye, P., Svanberg, C. and Gatenholm, P. (2006): *The effect of molecular composition of xylan extracted from birch on its assembly onto bleached softwood kraft pulp*, Holzforschung 60(2): 143–148.
- 32 - Winter, L., Wågberg, L., Ödberg, L. and Lindström, T. (1986). *Polyelectrolytes adsorbed on the surface of cellulosic materials*. Journal of Colloid and Interface Science 111(2), 537-543
- 33 - Yllner, S. and Enström, B. (1956): *Adsorption of xylan on cellulose fibers during the sulfate cook*. I, Svensk Papperstid. 59: 229–232.
- 34 - Yllner, S. and Enström, B. (1957): *The adsorption of xylan on cellulose fibers during the sulfate cook*. II, Svensk Papperstid. 60: 549–554.