

Limitações da viscosidade da polpa branqueada de eucalipto como determinante para sua qualidade

Limitations of bleached eucalyptus pulp viscosity as determinant for its quality

Autores/Authors*: Leonardo Souza de Caux
Silvano César Amorim
Beatriz Assis Barony
Valério Araújo Frossard

Palavras-chave: Índice de rasgo, índice de tração, módulo de elasticidade, tenacidade, viscosidade

Keywords: Elastic modulus, tear index, tensile index, tenacity, viscosity

RESUMO

A segregação da produção nas fábricas de celulose através dos resultados da análise de viscosidade é muito comum. Eroneamente, inferências diretas sobre as propriedades físicas das fibras também são efetuadas baseadas nos seus resultados. Para demonstrar a inexistência de relação direta entre a viscosidade e as propriedades físicas da celulose, a viscosidade da polpa foi modificada na deslignificação com oxigênio através da variação na carga alcalina. Após branqueamento, as amostras foram submetidas à análise de viscosidade, teor de pentoses e refino, sendo na sequência analisadas a resistência à tração, resistência ao rasgo e calculados o módulo de elasticidade e a tenacidade na curva tensão-deformação. Os resultados mostraram que o incremento da carga alcalina na deslignificação com oxigênio provoca reduções significativas na viscosidade e no conteúdo de pentoses. Os índices de tração e rasgo não apresentaram variações significativas em função da viscosidade e somente com valores mais baixos foram observadas alterações no módulo de elasticidade e tenacidade, indicando que a viscosidade não é adequada para predição das propriedades físicas.

ABSTRACT

Production segregation at pulp mills as a function of the results of viscosity analysis is very common. Erroneously, direct inferences about physical properties of the fibers are also made on the basis of its results. Aiming to demonstrate the non-existence of a direct relationship between viscosity and the physical properties of the pulp, the pulp viscosity was modified at the oxygen delignification by varying the alkaline charge. After bleaching, the samples were subjected to analysis of viscosity, pentose content, and refining, followed by an analysis of tensile strength and tear strength, and calculation of the elastic modulus and tenacity on the tension-deformation curve. The results showed that the increase in the alkaline charge at oxygen delignification leads to significant reductions in viscosity and pentose content. The tensile and tear indexes did not show significant variations as a function of viscosity, and alterations in the elastic modulus and tenacity were only observed at lower values, indicating that viscosity is not suitable for physical property prediction.

*Referências dos autores / Authors' references:

Celulose Nipo-Brasileira - CENIBRA S.A., BR 381, km 172, Belo Oriente, MG, Brasil
Celulose Nipo-Brasileira - CENIBRA S.A., BR 381, km 172, Belo Oriente, MG, Brazil

E-mails: leonardo.caux@cenibra.com.br
silvano.amorim@cenibra.com.br
betariz.barony@cenibra.com.br
valerio.frossard@cenibra.com.br

INTRODUÇÃO

A viscosidade é tradicionalmente utilizada para monitorar a degradação da polpa de celulose ao longo do processo devido a sua relação com o grau de polimerização. A conversão da viscosidade no grau de polimerização viscosimétrico é rotineiramente efetuada através do modelo de Mark-Howink-Sakurada, demonstrado na **Equação 1**, onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca em dL/kg, k e α são constantes que dependem do solvente e do tipo de polímero. A norma ASTM D 4243-99 recomenda a utilização de $\alpha=1$ e $k=7,5 \times 10^{-3}$ para solvente cuproetilenodiamino e polpa de celulose kraft. (LOVEL *et al.*, 1944; ALI *et al.*, 1996; BIGGER *et al.*, 1997; BEER *et al.*, 1999; HEYWOOD *et al.*, 2000; CHEN e LUCIA, 2003; MOREIRA *et al.*, 2004; CALVINI, 2005; JOHANSSON *et al.*, 2005; ZERVOS *et al.*, 2005; DING *et al.*, 2007a; DING *et al.*, 2007b; PICOUT *et al.*, 2007).

$$[\eta] = k(GP_v)^\alpha \quad \text{Equação 1}$$

A proximidade com o grau de polimerização leva constantemente a associação da viscosidade com propriedades físicas relacionadas à resistência das fibras de celulose. Entretanto, outros fatores como cristalinidade, anatomia das fibras, forma como o esforço é distribuído ao longo da fibra e o estado trópico são de grande importância. Outro fator relevante é a capacidade de formação de ligações interfibras, que possuem apreciável resistência ao cisalhamento e agindo em cooperação podem superar a tensão de ruptura das fibras (AGARWAL e GUSTAFSON, 1995; SETH e PAGE, 1996; NISSAN e BATTEN, 1997; SHIN e STROMBERG, 2007; BRÄNNVAL e LINDSTRÖM, 2007).

As variáveis associadas ao processo de produção contribuem de forma significativa sobre as propriedades resultantes das fibras de celulose. McLeod (1987), citado por Courchene *et al.* (2002), reporta que durante a polpação kraft as fibras perdem mais de 30% de sua resistência. Etapas de branqueamento também afetam as propriedades das polpas, porém de forma menos acentuada que a etapa de polpação. A viscosidade é modificada pelo branqueamento principalmente na deslignificação com oxigênio, porém, de acordo com Colodette *et al.* (2001), as propriedades físico-mecânicas não são reduzidas significativamente.

O conteúdo de hemiceluloses se constitui em fator importante na refinabilidade da polpa celulósica e, com isso, no desenvolvimento de suas propriedades. De acordo com Spiegelberg (1966), citado por Shin e Stromberg (2007), as xilanas são as hemiceluloses mais eficientes para o aumento da interação interfibras e estudos recentes têm mostrado que xilanas redepositadas na superfície das fibras no final da polpação são mais eficientes na melhoria das propriedades do que as localizadas nas interfaces da parede celular.

INTRODUCTION

Viscosity is traditionally used to monitor the cellulose pulp degradation over the course of the process due to its relationship to the degree of polymerization. The conversion of viscosity to the viscometric degree of polymerization is routinely done by means of the Mark-Howink-Sakurada model, demonstrated in **Equation 1**, where $[\eta]$ is the intrinsic viscosity in dL/kg, and k and α are constants depending on the solvent and the type of polymer. ASTM standard D 4243-99 recommends using $\alpha=1$ and $k=7.5 \times 10^{-3}$ for cuproethylenediamine solvent and kraft cellulose pulp (LOVEL *et al.*, 1944; ALI *et al.*, 1996; BIGGER *et al.*, 1997; BEER *et al.*, 1999; HEYWOOD *et al.*, 2000; CHEN and LUCIA, 2003; MOREIRA *et al.*, 2004; CALVINI, 2005; JOHANSSON *et al.*, 2005; ZERVOS *et al.*, 2005; DING *et al.*, 2007a; DING *et al.*, 2007b; PICOUT *et al.*, 2007).

$$[\eta] = k(GP_v)^\alpha \quad \text{Equation 1}$$

The proximity to the degree of polymerization constantly leads to the association of viscosity with physical properties related to pulp fiber strength. However, other factors, such as crystallinity, fiber anatomy, the way in which stress is distributed along the fiber, and the trophic state, are of great importance. Another relevant factor is the capacity to form interfiber bonding, which presents appreciable shear strength, and acting in cooperation can overcome the fiber breaking stress (AGARWAL and GUSTAFSON, 1995; SETH and PAGE, 1996; NISSAN and BATTEN, 1997; SHIN and STROMBERG, 2007; BRÄNNVAL and LINDSTRÖM, 2007).

The variables associated with the production process contribute significantly to the resulting properties of the pulp fibers. McLeod (1987), cited by Courchene *et al.* (2002), reports that during kraft pulping the fibers lose over 30% of their strength. Bleaching stages also affect the properties of the pulp, but to a less pronounced extent than the pulping stage. Viscosity is modified by bleaching mainly at the oxygen delignification, but according to Colodette *et al.* (2001) the physico-mechanical properties are not significantly reduced.

The hemicellulose content plays an important role in the cellulosic pulp refinability and consequently in the development of its properties. According to Spiegelberg (1966), cited by Shin and Stromberg (2007), xylans are the most efficient hemicelluloses to increase the interfiber interaction and recent studies have shown that xylans redeposited on the fiber surface at the end of the pulping process are more efficient to improve the properties than those located on cell wall interfaces.

Dentre os ensaios mais utilizados para determinação da resistência das fibras de celulose destaca-se a resistência à tração que é definida, na norma Tappi T494 om-96, como a força de tração no instante anterior à ruptura do corpo de prova. Uma variação interessante do ensaio de tração é o *tensile zero-span*, que é utilizado por muitos autores como indicativo da resistência intrínseca das fibras, mas Carlsson e Lindstrom (2005) ressaltam que a mecânica deste ensaio está em forte contradição com o princípio de Saint-Venant.

Outra propriedade importante associada a resistência dos materiais fibrosos é o índice de rasgo, que também é relatado como resistência intrínseca da fibra, mas está também muito relacionado às ligações interfibras (SHIN e STROMBERG, 2007). Operações industriais geralmente associadas ao aumento da resistência à tração podem provocar efeitos não lineares nas propriedades de rasgo, por exemplo, quando a polpa (softwood) é refinada para aumentar as ligações interfibras, resulta em aumento do índice de tração e redução na resistência ao rasgo (SHIN e STROMBERG, 2007), devido a um provável efeito sobre sua resistência intrínseca. Page e MacLeod (1992) relatam a inexistência de relação direta entre o índice de rasgo e o índice de tração.

Os mecanismos de transmissão de esforços no papel são estaticamente indeterminados e por isso mais complexos. De acordo com Seth e Page (1996), os resultados do ensaio de tração são reflexos da resistência das fibras e força de ligação entre elas. Nissam e Batten (1997) reportam que na fase cristalina apenas 2/3 das ligações de hidrogênio da celulose estão disponíveis para interações interfibras. Seth e Chan (1999) utilizaram com sucesso o modelo proposto por Page (1969) para análise da interação interfibras em seu trabalho, concluindo que a viscosidade é ineficiente em fornecer informações sobre a resistência das fibras (softwood) (AGARWAL e GUSTAFSON, 1995; SETH e CHAN, 1999; SHIN e STROMBERG, 2007; BRÄNNVAL e LINDSTRÖM, 2007). Caux (2009) apresentou evidências de redução da resistência das fibras pela exposição à radiação ultravioleta sem que fossem percebidos efeitos sobre a viscosidade e foi também demonstrado que a exposição ao calor pode elevar a resistência mesmo com a evidente redução da viscosidade.

Com o objetivo de avaliar a relação entre a viscosidade e a resistência das fibras de celulose branqueada de eucalipto, foi desenvolvido experimento onde a viscosidade foi modificada de forma controlada na deslignificação com oxigênio através da variação da carga alcalina, mantendo constantes as características anatômicas das fibras. Após branqueamento ($D_{ht}(EP)DP$) foram determinados a viscosidade, resistência à tração, módulo de elasticidade aparente e índice de rasgo.

Tensile strength stands out among the tests most used to determine the pulp fiber strength and is defined, in Tappi standard T494 om-96, as the tensile force in the instant previous to the test specimen rupture. An interesting variation of the tensile test is the 'tensile zero-span', which is used by many authors as indicative of the intrinsic fiber strength, but Carlsson and Lindstrom (2005) point out that the mechanics of this test is in strong contradiction to the principle of Saint-Venant.

Another important property associated with fibrous material strength is the tear index, which is also referred to as intrinsic fiber strength, but is also strongly related to interfiber bonding (SHIN and STROMBERG, 2007). Industrial operations generally associated with increase in tensile strength may provoke non-linear effects on the tear properties, e.g. when the pulp (softwood) is refined to increase the interfiber bonding, it results in an increase in the tensile index and a reduction in tear strength (SHIN and STROMBERG, 2007), due to a probable effect on its intrinsic strength. Page and MacLeod (1992) report the non-existence of a direct relationship between tear and tensile indexes.

The stress transmission mechanisms in the paper are statically indeterminate and therefore more complex. According to Seth and Page (1996), the results of the tensile test are reflections of the fiber strength and the force of bonding between them. Nissam and Batten (1997) report that in the crystalline phase only 2/3 of the hydrogen bonds of the pulp are available for interfiber interactions. Seth and Chan (1999) used successfully the model proposed by Page (1969) to analyze the interfiber interaction in their work, concluding that viscosity is inefficient to provide information about fiber strength (softwood) (AGARWAL and GUSTAFSON, 1995; SETH and CHAN, 1999; SHIN and STROMBERG, 2007; BRÄNNVAL and LINDSTRÖM, 2007). Caux (2009) presented evidence of reduction in fiber strength as a function of exposure to ultraviolet radiation, without any effects on viscosity being remarked, and it was also demonstrated that exposure to heat may increase the strength even at an evident reduction in viscosity.

In order to assess the relationship between viscosity and bleached eucalyptus pulp fiber strength, an experiment was developed where viscosity was modified in a controlled way at oxygen delignification by varying the alkaline charge and maintaining constant the anatomical characteristics of the fibers. Viscosity, tensile strength, apparent elastic modulus, and tear index were determined after bleaching ($D_{ht}(EP)DP$).

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Para realização deste trabalho, foi coletada polpa celulósica não branqueada de *Eucalyptus ssp* na alimentação da deslignificação com oxigênio na linha de fibras 1 da Celulose Nipo-Brasileira, CENIBRA S.A., com características descritas na **Tabela 1**. Após a coleta a polpa foi lavada em excesso com água desmineralizada.

Tabela 1. Características da polpa coletada

Viscosidade, mPa.s	40,2
# Kappa	14,5
Alvura - %ISO	37,0
Hexa's, mmol/kg	58,5

Métodos

As metodologias utilizadas estão apresentadas na **Tabela 2**. O módulo de elasticidade aparente foi determinado através da inclinação da curva de tensão-deformação na região elástica do ensaio de tração; a curva foi obtida pelo método de mínimos quadrados. A tenacidade foi calculada a partir da integração algébrica da curva tensão-deformação até o ponto de ruptura do corpo de prova.

Tabela 2. Relação de metodologias utilizada

Parâmetros	Metodologia
Pentosanas	TAPPI T223 CM-84
#Kappa	TAPPI T236
Alvura	ISO – 2469
Viscosidade	TAPPI T230
Refino e confecção de folhas	TAPPI T205 SP-02 e TAPPI T220 SP-01
Índice de Tração	TAPPI T494 om-01
Índice de Rasgo	TAPPI T404 cm-92

Branqueamento

A deslignificação com oxigênio foi realizada no reator Quantum-Mark V, fabricado pela Quantum Technologies. Foram utilizadas amostras de 250 g secas e pH final superior a 10,7. Foram utilizadas cinco cargas de NaOH (8; 12; 16; 20; 24) kg/tsa. A carga de oxigênio foi mantida constante em todos os testes (16 kg/tsa).

O branqueamento foi efetuado em banho-maria, uti-

MATERIAL AND METHODS

Material

To carry out this work, unbleached cellulosic *Eucalyptus ssp* pulp was collected at the oxygen delignification feeding of fiber line No. 1 of Celulose Nipo-Brasileira, CENIBRA S.A., with the characteristics described in **Table 1**. After collection, the pulp was washed in excess with demineralized water.

Table 1. Characteristics of collected pulp

Viscosity, mPa.s	40.2
# Kappa	14.5
Brightness - %ISO	37.0
Hexa's, mmol/kg	58.5

Methods

The methodologies adopted are presented in **Table 2**. The apparent elastic modulus was determined by means of the tension-deformation curve inclination in the elastic region of the tensile test; the curve was obtained by the method of least squares. Tenacity was calculated from the algebraic integration of the tension-deformation curve up to the test specimen breaking point.

Table 2. List of methodologies adopted

Parameters	Methodology
Pentosans	TAPPI T223 CM-84
#Kappa	TAPPI T236
Brightness	ISO – 2469
Viscosity	TAPPI T230
Refining and sheet making	TAPPI T205 SP-02 and TAPPI T220 SP-01
Tensile Index	TAPPI T494 om-01
Tear Index	TAPPI T404 cm-92

Bleaching

The oxygen delignification was carried out in Quantum-Mark V reactor, manufactured by Quantum Technologies. Dry 250 g samples, final pH higher than 10.7, and five loads of NaOH (8; 12; 16; 20; 24) kg/adt were used. The oxygen load was kept constant at all tests (16 kg/adt).

Bleaching was performed in bain-marie, using sealed

Tabela 3. Condições de branqueamento / **Table 3.** Bleaching conditions

Parâmetro / Parameter	00	Dht	(EP)	D	P
Consistência - % / Consistency - %	10	10	10	10	10
Tempo - min / Time - min	25/35	102	82	200	45
Temperatura - °C / Temperature - °C	90/100	65	80	75	80
Fator kappa / Kappa factor	-	0,27	-	-	-
ClO ₂ , kg/tsa (Cl ₂) / ClO ₂ , kg/adt (Cl ₂)	-		-	Variável / Variable	
H ₂ O ₂ , kg/tsa / H ₂ O ₂ , kg/adt	-	-	5	-	3
Lavagem - m ³ /tsa / Washing - m ³ /adt	5	4	4	4	Excesso / Excess
pH final / Final pH	> 10,7	3,0	10,5	4,0	10,5

lizando sacolas de polietileno lacradas, de acordo com as condições apresentadas na **Tabela 3**. Foram utilizadas as seqüências D_{HT}(EP)D₁P e OOD_{HT}(EP)D₁P, ambas com curva de ClO₂ no estágio D₁, para interpolação de alvura final igual a 90%ISO. Após o estágio (EP) foram analisados #kappa, viscosidade e alvura. No último estágio foram determinadas alvura, pentosanas e viscosidade.

Refino e propriedades físico-mecânicas

As polpas produzidas em laboratório foram refinadas em moinho PFI, com carga total em três níveis, sendo: Zero, 750, 1500 revoluções, avaliando-se o consumo de energia para cada uma. Após refino foram confeccionadas folhas com gramatura 60 ± 0,5 g/m² e determinados a resistência à tração, índice de tração, módulo de elasticidade aparente, tenacidade e índice de rasgo. As curvas de refino foram comparadas entre as polpas com diferentes viscosidades.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito da carga de NaOH sobre a viscosidade da polpa após deslignificação com oxigênio

A deslignificação com oxigênio é a etapa de branqueamento que concentra maior redução na viscosidade da polpa (COLODETTE *et al.*, 2001). Várias podem ser as causas para redução de viscosidade, em geral as maiores perdas são observadas em polpas com elevado teor de metais de transição que conduzem a formação de radicais livres altamente reativos (COLODETTE *et al.*, 2002). Caux *et al.* (2005) demonstraram que a carga alcalina, dentre as variáveis de processo, é a principal responsável pela redução de viscosidade na deslignificação com oxigênio. No presente trabalho, as variáveis foram controladas para minimizar efeitos radicalares, de forma que a redução na

polyethylene bags, according to the conditions presented in Table 3. Sequences D_{HT}(EP)D₁P and OOD_{HT}(EP)D₁P were used, both with ClO₂ curve in D₁ stage, for interpolation of final brightness equal to 90%ISO. #kappa, viscosity, and brightness were analyzed after stage (EP). Brightness, pentosans, and viscosity were determined in the last stage.

Refining and physicomechanical properties

The laboratory produced pulp varieties were refined in a PFI mill, with total load at three levels, as follows: Zero, 750, and 1500 revolutions, the energy consumption having been evaluated for each of them. After refining, sheets of 60 ± 0.5 g/m² basis weight were made and the tensile strength, tensile index, apparent elastic modulus, tenacity and tear index determined. The refining curves of the pulp varieties with different viscosities were compared.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of the load of NaOH on the pulp viscosity after oxygen delignification

*Oxygen delignification is the bleaching stage concentrating the highest reduction in the pulp viscosity (COLODETTE *et al.*, 2001). Several can be the causes of viscosity reduction, and in general the greatest losses are observed at pulp varieties with high transition metal content, which lead to the formation of highly reactive free radicals (COLODETTE *et al.*, 2002). Caux *et al.* (2005) demonstrated that the alkaline charge is, among the process variables, the mainly responsible one for viscosity reduction at oxygen delignification. In the present work, the variables were controlled, in order to minimize radical-related effects, for the reduction in viscosity to occur*

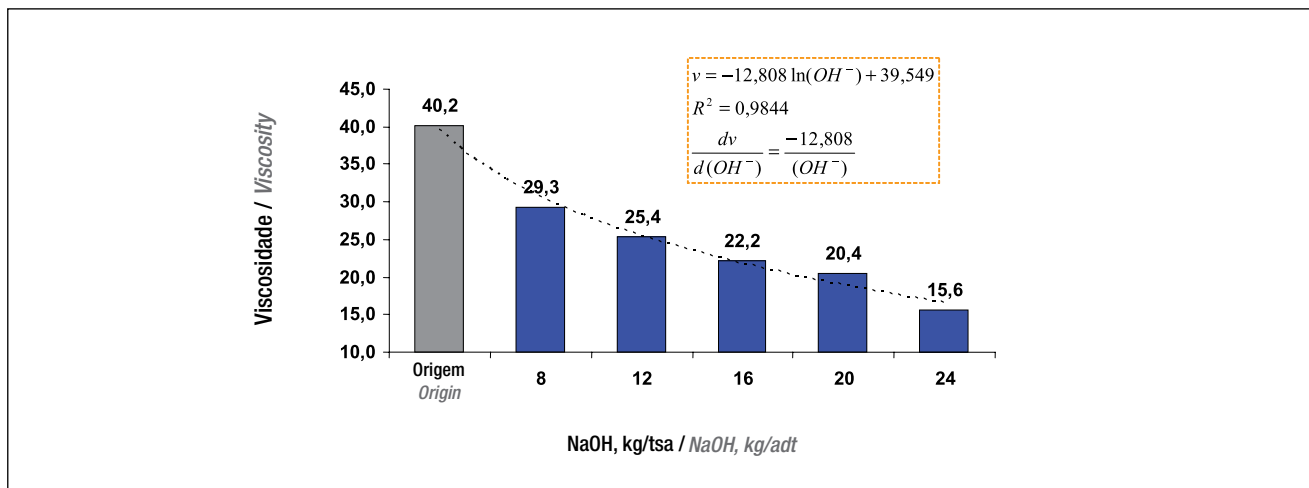


Figura 1. Viscosidade após deslignificação com oxigênio em função da carga alcalina / **Figure 1.** Viscosity after oxygen delignification as a function of the alkaline charge

viscosidade ocorresse exclusivamente pela variação na carga alcalina. A **Figura 1** mostra os resultados obtidos após a deslignificação com taxa de redução descrita pela primeira derivada na ordem de $d\sqrt{d_{(OH^-)}} = -12,808/(OH^-)$.

Os resultados mostram que a elevação na carga alcalina foi efetiva na redução da viscosidade, variando de 27,1% até 61,2% de redução, com a utilização de 8 kg/tsa a 24 kg/tsa de NaOH respectivamente.

Viscosidade e teor de pentoses na polpa branqueada

Após a deslignificação com oxigênio as polpas foram branqueadas pela sequência $D_{90}(EP)DP$ até 90%ISO de alvura. A análise das amostras após branqueamento mostrou que a variação da carga alcalina na deslignificação com oxigênio produziu polpas branqueadas com viscosidades significativamente diferentes, conforme a análise de variância (ANOVA) demonstrada na **Tabela 4** ($p < 0,05$).

Também foi observada diferença estatística significativa no teor de pentoses ($p < 0,05$) após branqueamento, conforme demonstrado na análise de variância descrita na **Tabela 5**.

exclusivamente as a function of variation in the alkaline charge.

Figure 1 shows the results obtained after delignification at the reduction rate described by the first derivative in the order of $d\sqrt{d_{(OH^-)}} = -12,808/(OH^-)$.

The results show that the increase in the alkaline charge was effective in reducing viscosity, ranging from 27.1% to 61.2% reduction, by using 8 kg/adt to 24 kg/adt of NaOH, respectively.

Viscosity and pentose content in the bleached pulp

After oxygen delignification, the pulp varieties were bleached by $D_{90}(EP)DP$ sequence to 90%ISO brightness. The analysis of the samples after bleaching showed that the variation in the alkaline charge at oxygen delignification produced bleached pulp varieties with significantly different viscosity values, according to the variance analysis (ANOVA) presented in **Table 4** ($p < 0.05$).

A significant statistical difference was also observed in the pentose content ($p < 0.05$) after bleaching, as demonstrated in the variance analysis described in **Table 5**.

Tabela 4. ANOVA para viscosidade ao final do branqueamento / **Table 4.** ANOVA for viscosity at the end of the bleaching process

	SQ	GL	QM	F	P
Intercepto / Intercepted	2181,603	1	2181,603	81810,13	0,000000
Amostra / Sample	108,337	4	21,667	812,53	0,000000
Erro / Error	0,160	5	0,027		

Tabela 5. ANOVA para pentosanas ao final do branqueamento / **Table 5.** ANOVA for pentosans at the end of the bleaching process

	SQ	GL	QM	F	P
Intercepto / Intercepted	2379,923	1	2379,923	116264,0	0,000000
Amostra / Sample	0,558	5	0,140	6,8	0,029431
Erro / Error	0,102	6	0,020		

Tabela 6. Resultados teste de Tukey: $\alpha=0,05$ para viscosidade final em função da carga de NaOH na deslignificação com oxigênio

Table 6. Tukey test results: $\alpha=0.05$ for final viscosity as a function of the load of NaOH at oxygen delignification

NaOH (Pré O ₂), kg/tsa / NaOH (Pre O ₂), kg/adt	Viscosidade, (dm ³ /kg)mPa.s / Viscosity, (dm ³ /kg)mPa.s
24	(569)10,0 ^a
20	(623)11,6 ^b
16	(651)12,5 ^c
12	(678)13,4 ^d
8	(690)13,8 ^d
0	(838)19,6 ^e

A **Tabela 6** mostra a comparação entre as médias de viscosidade pelo teste de Tukey. As médias acompanhadas pelas mesmas letras são consideradas estatisticamente iguais a 95% de confiança. Os resultados mostram que somente as polpas provenientes da deslignificação com oxigênio com 8 kg/tsa e 12 kg/tsa de NaOH possuem médias estatisticamente semelhantes.

Refino e propriedades físico-mecânicas

Foi observada elevação no consumo de energia para índice de tração 70 N.m/g em função da redução da viscosidade, conforme pode ser visualizado na **Figura 2**. Entretanto, observa-se também redução no teor de pentoses, devido a um efeito paralelo provocado pela variação na carga alcalina na deslignificação.

O consumo de energia para índice de tração 70 N.m/g está intrinsecamente associado à refinabilidade da polpa, portanto, a sua elevação parece não ser função da redução da viscosidade, mas devido à alteração no teor de pentoses. De acordo com Mokfienski *et al.* (2008), as hemiceluloses facilitam o refino e aumentam as ligações interfibras, e Silva *et al.* (2001) mostraram que a preservação de hemiceluloses é benéfica quanto ao consumo de energia durante o refino.

Table 6 shows the viscosity average comparison by Tukey test. The averages accompanied by the same letters are considered as statistically equal to 95% of confidence. The results show that only the pulp varieties coming from the oxygen delignification at 8 kg/adt and 12 kg/adt of NaOH present statistically similar averages.

Refining and physicochemical properties

An increase in energy consumption for a tensile index of 70 N.m/g was observed as a function of viscosity reduction, as shown in **Figure 2**. However, a reduction in pentose content, due to a parallel effect caused by variation in the alkaline charge at delignification, is also observed.

The energy consumption corresponding to the tensile index of 70 N.m/g is intrinsically associated with pulp refinability, so that its increase seems not to be a function of viscosity reduction, but to be due to a change in pentose content. According to Mokfienski *et al.* (2008), hemicelluloses facilitate refining and increase interfiber bonding, and Silva *et al.* (2001) showed that the preservation of hemicelluloses is beneficial, as far as energy consumption during refining is concerned.

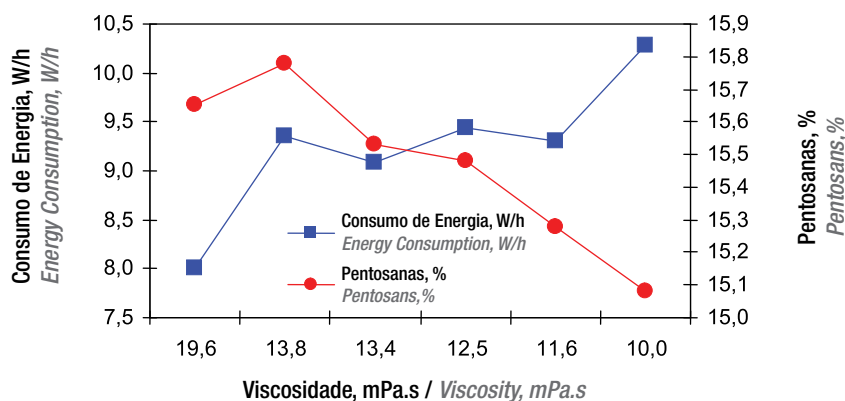


Figura 2. Consumo de energia para índice de tração 70 N.m/g e pentosanas em função da viscosidade da polpa / **Figure 2.** Energy consumption for a tensile index of 70 N.m/g and pentosans as a function of pulp viscosity

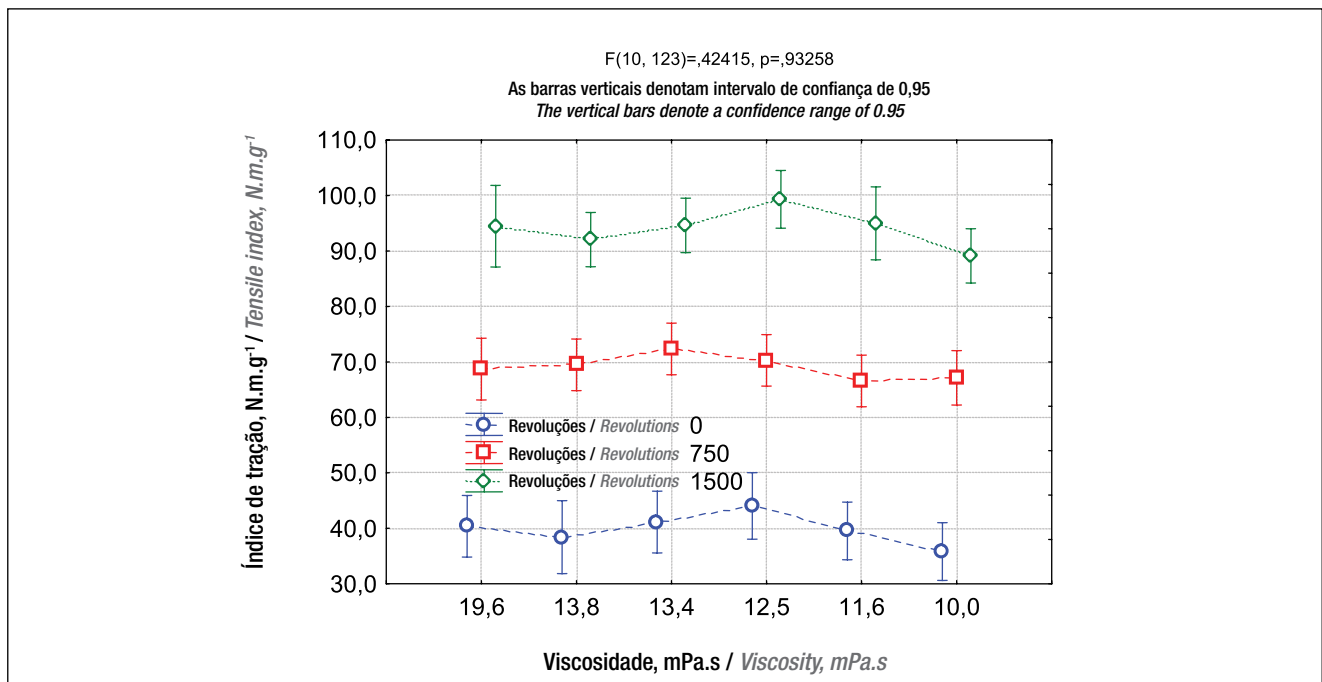


Figura 3. Índice de tração em função da viscosidade em níveis de refino diferentes
Figure 3. Tensile index as a function of viscosity at different refining levels

A **Figura 3** mostra as médias do índice de tração em função da viscosidade para polpa sem refino, refinada a 750 e 1500 revoluções. Observa-se a efetividade do refino no incremento do índice de tração ($p < 0,05$), entretanto, as variações observadas para mesmo número de revoluções não podem ser explicadas pela variação da viscosidade ($p > 0,05$). De acordo com Seth e Page (1996), o resultado do ensaio de tração é reflexo da resistência das fibras e interação entre elas. A resistência das fibras pode ser modificada por uma matriz de variáveis, dentre elas o grau de polimerização, que pode ser relacionado com a viscosidade. Porém, outros fatores, como cristalinidade, ângulo microfibrilar e características anatômicas também devem ser considerados (AGRWAL e GUSTAFSON, 1995; SETH e CHAN, 1999).

Além do efeito da viscosidade, deve ser avaliada a contribuição das hemiceluloses devido à interferência provocada pela deslignificação com oxigênio durante o tratamento utilizado para obtenção de viscosidades distintas. A literatura tem demonstrado que o incremento nas hemiceluloses pode afetar as ligações interfibras de forma positiva (SILVA *et al.*, 2001; MOKFIENSKI *et al.*, 2008). Shin e Stronberg (2007) mostraram que as xilanas em eucalipto não interferem sobre o índice de tração avaliado com refino em 3000 revoluções.

A **Tabela 7** mostra as médias do índice de tração nas polpas com e sem refino, em todas as viscosidades. As médias acompanhadas pelas mesmas letras (minúsculas) na mesma coluna são estatisticamente iguais de acordo com teste de Tukey a 95% de confiança, assim como as médias acompanhadas pelas mesmas letras (maiúsculas) na mesma linha.

Figure 3 shows the tensile index averages as a function of viscosity for unrefined pulp, refined at 750 and 1500 revolutions. The refining effectiveness is observed in the increase in the tensile index ($p < 0.05$), but the variations observed at the same number of revolutions cannot be explained by viscosity variation ($p > 0.05$). According to Seth and Page (1996), the result of the tensile test is a reflection of the fiber strength and interaction between them. The fiber strength can be modified by a matrix of variables, among which the degree of polymerization, which can be brought into relationship with viscosity. However, other factors, like crystallinity, microfibrillar angle, and anatomical characteristics must be also considered (AGRWAL and GUSTAFSON, 1995; SETH and CHAN, 1999).

In addition to the effect of viscosity, the hemicellulose contribution must be evaluated due to the interference caused by oxygen delignification during the treatment used to obtain distinct viscosities. The literature has demonstrated that the increase in hemicelluloses may affect interfiber bonding in a positive way (SILVA *et al.*, 2001; MOKFIENSKI *et al.*, 2008). Shin and Stronberg (2007) showed that xylans in eucalyptus do not interfere with the tensile index evaluated with refining at 3,000 revolutions.

Table 7 indicates the tensile index averages in both refined and unrefined pulp varieties, at all viscosity values. The averages accompanied by the same (lower case) letters in the same column are statistically equal according to the Tukey test at 95% of confidence, and so are the averages accompanied by the same (capital)

Tabela 7. Médias do índice de tração em função da viscosidade e refino / **Table 7.** Tensile index averages as a function of viscosity and refining

Viscosidade/Revoluções Viscosity/Revolutions	0	750	1500
10.0	35,2 ^{aA}	66,1 ^{aB}	88,8 ^{aC}
11.6	41,3 ^{aA}	68,5 ^{abB}	95,8 ^{aC}
12.5	43,1 ^{aA}	67,8 ^{abB}	98,5 ^{aC}
13.4	40,8 ^{aA}	72,5 ^{abB}	95,6 ^{aC}
13.8	39,3 ^{aA}	66,2 ^{abB}	91,0 ^{aC}
19.6	39,3 ^{aA}	74,4 ^{abB}	97,3 ^{aC}

Estes resultados mostram que apenas o refino foi efetivo na modificação do índice de tração.

A **Figura 4** mostra o comportamento tensão-deformação (zona elástica) no ensaio de tração da polpa sem refino, onde a inclinação das curvas ajustadas para cada amostra representa o módulo de elasticidade aparente. Observa-se que as amostras com viscosidade superior a 12,5 mPa.s não apresentaram modificação significativa no módulo de elasticidade.

A **Figura 5** mostra a tenacidade das amostras em função da viscosidade calculada a partir da integração das curvas de ajuste até o ponto de fratura dos corpos de prova. Os resultados mostram que a tenacidade dos corpos

letters in the same line. These results show that only refining was effective in altering the tensile index.

Figure 4 shows the tension-deformation behaviour (elastic zone) at the tensile test of unrefined pulp, where the inclination of the curves adjusted for each sample represents the apparent elastic modulus. It can be observed that the samples presenting a viscosity value higher than 12.5 mPa.s did not present any significant change in the elastic modulus.

Figure 5 shows the tenacity of the samples as a function of the viscosity calculated from the integration of the adjustment curves up to the test specimen fracture point. The results show that the test specimen

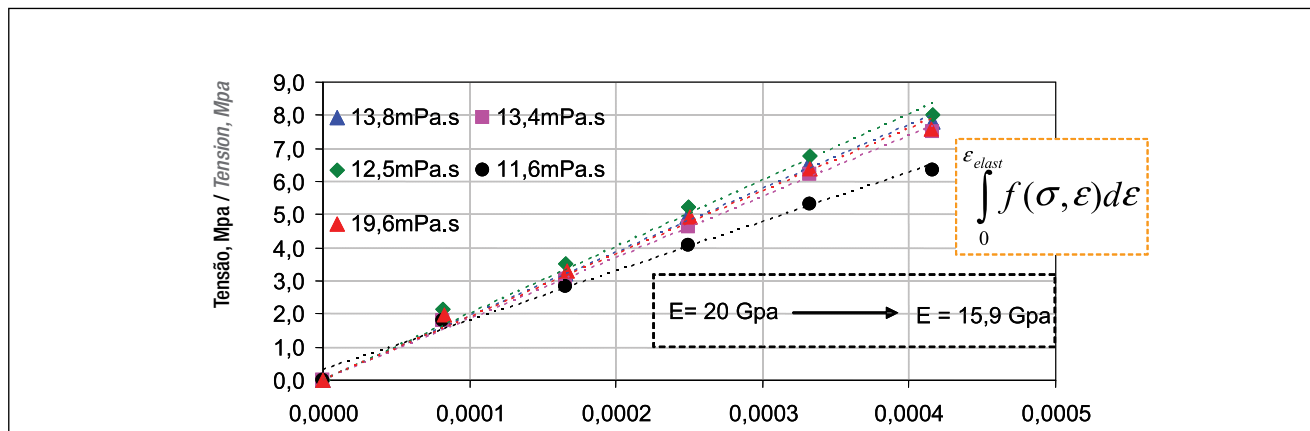


Figura 4. Comportamento tensão-deformação na zona elástica do ensaio de tração / **Figure 4.** Tension-deformation behaviour in the elastic zone of the tensile test

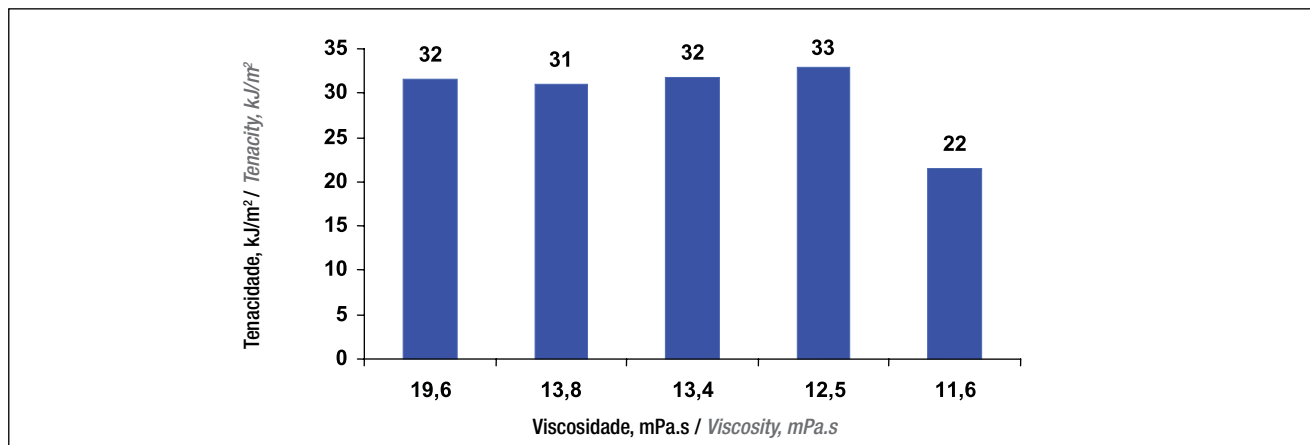


Figura 5. Tenacidade em função da viscosidade / **Figure 5.** Tenacity as a function of viscosity

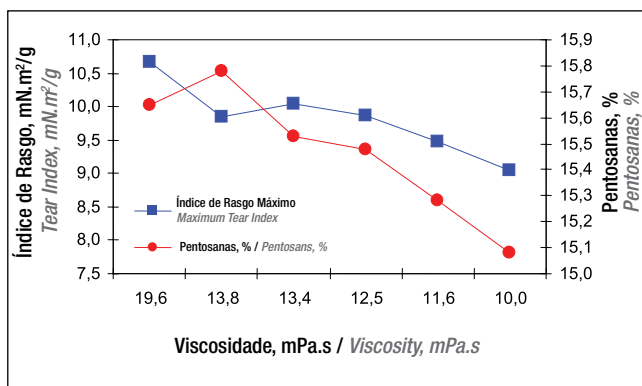


Figura 6. Índice de rasgo máximo e teor de pentoses em função da viscosidade da polpa / *Figure 6. Maximum tear index and pentose content as a function of pulp viscosity*

de prova não foi afetada com a redução da viscosidade até 12,5 mPa.s, ou seja, a energia necessária para provocar a ruptura do corpo de prova com viscosidade igual a 19,6 mPa.s é a mesma que a necessária para o corpo de prova com viscosidade igual a 12,5 mPa.s.

A **Figura 6** mostra o índice de rasgo máximo em função da viscosidade da polpa, obtido através da interpolação da curva de refino. Na **Figura 6** também é demonstrado o teor de pentoses. Observa-se que existe a tendência de redução no rasgo máximo à medida em que a viscosidade decresce, entretanto, a mesma tendência é observada para o teor de pentoses apontando para a contribuição das hemiceluloses sobre a redução do índice de rasgo. A **Figura 7** mostra a tendência do índice de rasgo para índice de tração 70 Nm/g calculado através da interpolação das curvas de refino. Os resultados mostram comportamento semelhante ao observado na **Figura 6**.

CONCLUSÕES

A variação da carga alcalina na deslignificação com oxigênio produziu polpas com viscosidade e teor de pentoses distintas ao final do branqueamento. A predição das propriedades físicas da celulose, sejam elas associadas à interação interfibras ou à resistência intrínseca das fibras, através da viscosidade, mostrou não ser adequada. O índice de tração, que está fortemente relacionado à capacidade de interação entre as fibras, não se mostrou afetado pela viscosidade e somente polpas com viscosidade inferior a 12,5 mPa.s apresentaram redução significativa no módulo de elasticidade e na energia necessária para fratura dos corpos de prova. Assim, como o consumo de energia para refino, o índice de rasgo máximo e o índice de rasgo para tração 70 Nm/g (mais relacionados à resistência intrínseca das fibras) foram influenciados pela modificação na refinabilidade da polpa decorrente da alteração no teor de hemiceluloses.

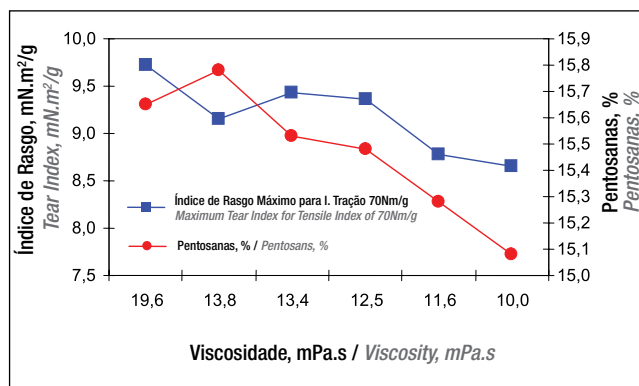


Figura 7. Índice de rasgo para tração 70 Nm/g e teor de pentoses em função da viscosidade da polpa / *Figure 7. Tear index for a tensile index of 70Nm/g and pentose content as a function of pulp viscosity*

tenacity was not affected by the reduction in viscosity to 12.5 mPa.s, i.e. the energy required to cause the test specimen to break at a viscosity equal to 19.6 mPa.s is the same required for the test specimen with a viscosity equal to 12.5 mPa.s.

Figure 6 shows the maximum tear index as a function of pulp viscosity, obtained through the refining curve interpolation. The pentose content is also shown in **Figure 6**. It can be observed that there exists the tendency towards reduction in maximum tear as viscosity decreases, but the same tendency is observed for the pentose content, which points to the hemicellulose contribution to reduction in the tear index. **Figure 7** shows the tear index tendency at a tensile index of 70 Nm/g, calculated through the refining curve interpolation. The results show a behaviour similar to that observed in **Figure 6**.

CONCLUSIONS

Variation in the alkaline charge at oxygen delignification produced pulp varieties with distinct viscosity and pentose content at the end of the bleaching process. The prediction of the physical properties of the pulp, whether associated with interfiber interaction or intrinsic fiber strength, through viscosity, showed not to be suitable. The tensile index, which is closely related to the fiber interaction capacity, did not show to be affected by viscosity, and only pulp varieties with viscosity values lower than 12.5 mPa.s presented a significant reduction in the elastic modulus, as well as in the energy required for test specimen fracture. Thus, like the energy consumption for refining, the maximum tear index and the tear index at a tensile index of 70 Nm/g (more related to the intrinsic fiber strength) were influenced by the change in pulp refinability, resulting from the alteration in the hemicellulose content.

REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. AGARWAL, N.; GUSTAFSON, R., *Effect of carbohydrate degradation on zero-span tensile strength*, Tappi J., Vol 78, N° 1, 97-100, 1995.
2. ALI, M.; ELEY, C.; EMSLEY, A.M.; HEYWOOD, R.J.; XAIO, X., *Measuring and understanding the ageing of kraft insulating paper in power transformers*, IEEE Electr. Insul. M., V.12:3, 1996.
3. BEER, M.U.; WOOD, P.J; WEISZ, J., *A simple and rapid method for evaluation of Mark-Houwink-Sakurada constants of linear random coil polysaccharides using molecular weight and intrinsic viscosity determined by high performance size exclusion chromatography: application to guar galactomannan*, Carbohydr. Polym. 39, 377-380, 1999.
4. BIGGER, S.W.; SCHEIRS, J.; CAMINO, G., *An investigation of the kinetics of cellulose degradation under non-isothermal conditions*, Polym. Degrad. Stabil. 62, 33-40, 1998.
5. BRÄNNVALL, E.; LINDSTRÖM, M.E., *The hemicellulose composition of pulp fibers and their ability to endure mechanical treatment*, Tappi J., V.6:10, 19-24, 2007.
6. CALVINI, P., *The influence of level-of polymerisation on the kinetics of cellulose degradation*, Cellulose 12, 445-447, 2005.
7. CARLSSON, L.A.; LINDSTROM, T., *A shear-lag approach to the tensile strength of paper*, Compos. Sci. and Technol. 65, 183-189, 2005.
8. CARNEIRO, C.J.G., WHER, T.R, MANFRIDI, V., *Efeito da viscosidade nas propriedades Físico-Mecânicas de polpas branqueadas*, ABTCP – 28° Congresso Anual de Celulose e Papel, São Paulo, 1995.
9. CAUX, L.S.; SOUZA, L.C; BEM, E.C; ROBLES, Y.A.M, *Modelo multivariado para deslignificação com oxigênio*, ABTCP-PI – 38° Congresso Internacional de Celulose e Papel, São Paulo, 2005.
10. CAUX, L.S., *Modificações da celulose Kraft branqueada de Eucalipto por tratamento térmico e radiação ultravioleta*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro preto – UFOP, Ouro Preto, Brasil, 2009.
11. CHEN, L I; LUCIA, L A, *Improved method for evaluation of cellulose degradation*, J. Wood Sci. 49, 285-288, 2003.
12. COLODETTE, J L; EIRAS, M M; VENTORIM, G, *Efeito do conteúdo de lignina lixiviável e de ácidos hexenurônicos da polpa no desempenho da deslignificação com oxigênio*, CIADYP-Congresso Iberoamericano dse investigation en Celulosa e Papel, 2002.
13. COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA R.C.; SALVADOR, E., *Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas kraft*, O Papel, Fevereiro, 2001.
14. COURCHENE, C.R.; McDOUNOUGH, T.J.; PAGE, D.H., *Effects of bleach plant processing on fiber strength*, Tappi Fall Conference e Trade Fair, 2002.
15. DING, H –Z; WANG, S.D., *Time-Temperature superposition method for predicting the permanence of paper by extrapolating accelerated ageing data to ambient conditions*, Cellulose 14, 171-181, 2007a.
16. DING, H –Z; WANG, S.D., *On the degradation evolution of cellulose*, Cellulose, DOI 10.1007/s10570-007-9166-4, 2007b.
17. HEYWOOD, R.J.; EMSLEY, A.M.; ALI, M.P.U., *Degradation of cellulosic insulation power transformers. Part 1: Factors affecting the measurement of the average viscosimetric degree of polymerization of new and aged electrical papers*, IEE proceedings Science Meas Technology, V.147:2, 2000.

18. JOHANSSON, E.E; LIND, J., *The general link between random scissions in linear polymers, changes in average chain length and the Mark-Houwink equation*, Polym. Degrad. Stabil. 88, 159-167, 2005.
19. LOVEL, E.L., *Viscosimetric chain length of wood cellulose in Triton F solution*, Ind. Eng. Chem., V.16:11, 683-685, 1944.
20. MOKFIENSKI, A.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; CARVALHO, A.M.M.L., *A importância relativa da densidade da madeira e do teor de carboidratos no rendimento de polpa e na qualidade do produto*, Ciência Florestal V.18:3, 401-413, 2008.
21. MOREIRA, J.C.; SILVA, I.F.; WANG, S.H., *Determinação das constantes k e a da equação de Mark-Houwink de Poli(p-acetóxiestireno)*, Polímeros:Ciência e tecnologia, V.14:2, 80-82, 2004.
22. NISSAN, A.H.; BATTEN Jr, G.L., *The link between the molecular and structural theories of paper elasticity*, Tappi J., V.80:4, 153-158, 1997.
23. NORMA ASTM D 4243-99, *Standard test method for measurement of average viscometric degree of polymerization of new aged electrical papers and boards*.
24. NORMA ASTM D 1795-96(Reapproved 2001), *Standard method for intrinsic viscosity of cellulose*.
25. NORMA ASTM D 5804 -97 (Reapproved 2002), *Standard test method for Tensile strength at zero-span ("Dry zero-span tensile")*.
26. NORMA TAPPI T 220 sp-01, *Physical testing of pulp handsheets*.
27. NORMA TAPPI T 223 cm-84, *Pentosans in wood and pulp*.
28. NORMA TAPPI T 230 om-04, *Viscosity of pulp (capillary viscometer method)*.
29. NORMA TAPPI T 494 om-01, *Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus)*.
30. PAGE, D.H., *A theory for the tensile strength of paper*, Tappi J., V.52:4, 674-681, 1969.
31. PAGE, D.H.; MACLEOD, J.M., *Fiber strength and its impact on tear strength*, Tappi J., 172-174, January, 1992.
32. PICOUT, D.R.; ROSS-MURPHY, S.B., *On the Mark-Houwink parameters for galactomannans*, Carbohydr. Polym. 70, 145-148, 2007.
33. SETH, R.S.; PAGE, D.H., *The problem of using Page's equation to determine loss in shear strength of fiber-fiber bonds upon pulp drying*, Tappi J., V.19:9, 206-210, 1996.
34. SETH, R.S.; CHAN, B.K., *Measuring fiber strength of papermaking pulps*, Tappi J., V.82:11, 115-120, 1999.
35. SHIN, N.H.; STRONBERG, B., *Xylans impact on Eucalyptus pulp yield and strength – myth or reality?*, 3º ICEP International colloquium on eucalyptus pulp, Belo Horizonte MG, Brasil, 2007.
36. SILVA, J.S.; GOMIDE J.L.; COLODETTE, J.L.; FILHO, A.C.O., *Efeito da redução da sulfidez, com adição de AQ, nas emissões de poluentes e na qualidade da polpa Kraft de eucalipto*, ABTCP – 34º Congresso Anual de Celulose e Papel, São Paulo, 2001.
37. TRYDING, J.; GUSTAFSSON, P.J., *Characterization of tensile fracture properties of paper*, Tappi J., 84-89, Fevereiro, 2000.
38. ZERVOS, S.; MOROPOULOU, A., *Cotton cellulose ageing in sealed vessels. Kinetic model of autocatalytic depolymerization*, Cellulose 12, 485-496, 2005.