

Componentes da resistência à tração de polpas kraft de *Eucalyptus grandis*

Tensile strength components of *Eucalyptus grandis* kraft pulps

Autores/Authors*: Maria Cristina Area
 Julieta Benitez
 Fernando E. Felissia

Palavras-chave: Área de ligação das fibras (RBA); polpas branqueadas TCF; polpas kraft; *Eucalyptus grandis*; resistência à tração; resistência da fibra (ZI); resistência da ligação interfibras (b)

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito relativo dos diferentes componentes da resistência à tração de uma celulose kraft industrial de *Eucalyptus grandis*. Foram estudados os componentes da resistência à tração de uma polpa marrom submetida a troca de base (a Na e a Ca) e após uma série de tratamentos O, Op e P, com e sem adição de agente quelante fosfonado. As polpas resultantes (M) foram submetidas às sequências de branqueamento OOpP e OQOpP, com ou sem adição de agente quelante em cada etapa, sendo produzidas 20 polpas: 10 com base Na e 10 com base Ca. A área relativa de ligação RBA (RBA - relative bonded area) das polpas marrons e branqueadas foi calculada a partir do coeficiente de dispersão da luz (S), como $(S_0 - S)/S_0$, onde S_0 é o coeficiente de dispersão da luz das fibras não-ligadas. Para tanto, 15 folhas manuais de cada polpa foram submetidas a três diferentes pressões (20, 50 e 90 lbf/pol²) e testadas em seguida. A RBA das polpas O e Op foi obtida a partir de um valor S_0 resultante de equação de regressão que envolve o conteúdo de sódio e magnésio das polpas ($R^2 = 98,0$). Os valores (b) da resistência de ligação por unidade de área ligada

Keywords: *Eucalyptus grandis*; fiber strength (ZI); interfiber bond strength (b); kraft pulps; relative bonded area (RBA); TCF bleached pulps; tensile strength

ABSTRACT

The objective of this work is to study the relative effect of the different components of the tensile strength of an industrial *Eucalyptus grandis* kraft pulp. We studied the components of the tensile strength of a brown pulp subjected to a change of base (to Na and Ca), and after a series of treatments O, Op and P, with and without addition of a phosphonated chelating agent. The resulting pulps (M) were subjected to the bleaching sequences OOpP and OQOpP, with or without addition of the chelating agent at each stage, generating 20 pulps: 10 in Na base and 10 in Ca base. The relative bonded area (RBA) of brown pulps and bleached pulps was calculated from the light scattering coefficient (S), as $(S_0 - S)/S_0$, where S_0 is the light scattering coefficient of unbonded fibers. For doing this, 15 handsheets of each pulp were subjected to three different pressures (20, 50 and 90 psi), and then tested. The RBA of the O and Op pulps was obtained from a value of S_0 resulting from a regression equation involving the sodium and magnesium content of the pulps ($R^2 = 98.0$). Bond strength per unit of bonded

*Referências dos autores / Authors' references:

Programa de Investigación de Celulosa y Papel (PROCYP). Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones. Posadas, Misiones, Argentina
 Pulp & Paper Research Program (PROCYP). Faculty of Natural, Chemical & Exact Sciences, National University of Misiones. Posadas, Misiones, Argentina

Autor correspondente / Corresponding author:

Maria Cristina Area – E-mail: m_c_area@fceqyn.unam.edu.ar

ABTCP TISSUE. As melhores oportunidades do mercado tissue reunidas num só lugar.



De 4 a 6 de outubro de 2010

Aproveite as oportunidades de um mercado que não para de se expandir pode oferecer, no primeiro grande evento focado no mercado de papéis tissue no Brasil, o **ABTCP TISSUE**. Ele acontecerá no esperado **ABTCP 2010**, junto ao **ABTCP-TAPPI**. Em apenas 3 dias, você ficará por dentro de informações exclusivas e das tendências da cadeia de papéis para fins sanitários com profissionais do mundo todo. Garanta seu ingresso, e confira de perto as novidades que as empresas abaixo reservaram para você.

ABTCP TISSUE 2010. Venha tirar os melhores planos do papel.
 4 a 6 de outubro de 2010 - Transamérica Expo Center - São Paulo - SP
 Mais informações em www.abtcpissue2010.org.br

EXPOSITORES:



APOIO:



PUBLICAÇÃO:



foram calculados utilizando a equação de Page. Este trabalho demonstra que há diferenças nos valores b da resistência de ligação por unidade de área ligada que são devidas ao tipo e conteúdo de cátions nas fibras. Considerado que RBA e resistência da fibra (representada por ZI) tendem a aumentar com o branqueamento, a grande redução da resistência de ligação por unidade de área ligada b seria, assim, a responsável pela diminuição da resistência à tração da polpa branqueada TCF.

INTRODUÇÃO

A resistência à tração do papel é governada pela resistência à tração das fibras e pela resistência da ligação interfibras. Por sua vez a resistência da ligação interfibras é dependente da área relativa de ligação (RBA) entre fibras e da resistência da ligação por unidade de área ligada b . Qualquer aumento da resistência da fibra, RBA ou b , irá aumentar a resistência à tração da folha. Page (1) elaborou uma fórmula para a resistência à tração (T) que utiliza parâmetros mensuráveis representativos dessas propriedades:

$$1/T=9/8Z + 12Agp/bPeL(RBA) \quad (1)$$

onde:

- T Resistência à tração da folha - span (distância) definido -, expressa como comprimento de ruptura (BL - *breaking length*) (km)
- Z Resistência à tração zero-span, como medida da resistência intrínseca da fibra na folha (expressa como comprimento de ruptura) (km)
- A Seção transversal média da fibra (cm²)
- g Aceleração da gravidade (9.80665 m/s²)
- ρ Densidade da parede da fibra (g/cm³)
- b Resistência da ligação por unidade de área ligada (dyn/cm²)
- Pe Perímetro da seção transversal da fibra (cm)
- L Comprimento da fibra (cm)
- RBA Área relativa de ligação da folha

Em polpas químicas a área relativa de ligação da folha RBA pode ser obtida do coeficiente de dispersão da luz da folha (S), como $(S_0-S)/S_0$, onde S_0 é o coeficiente de dispersão da luz da folha na ausência de ligação entre fibras (2). Com todos os valores conhecidos, o valor da resistência da ligação por unidade de área ligada b é obtido mediante cálculo, a partir dos dados experimentais das outras propriedades da equação.

Os autores de um trabalho sobre influência da refinação na resistência à tração estudaram a resistência da ligação por unidade de área ligada (b na equação de Page). Os pesquisadores constataram que os valores calculados de b aumentam com o grau de refino, fato atribuído ao aumento do número

area values (b) were calculated using the Page equation. This work shows that there are differences in the bond strength per unit of bonded area values b that are due to the type and content of cations in the fibers. Since RBA and fiber strength (represented by ZI) tend to increase with bleaching, the large decrease in bond strength per unit of bonded area b would be responsible for the decline in tensile strength of the TCF bleached pulp.

INTRODUCTION

The tensile strength of the paper is controlled by the tensile strength of fibers and by the strength of interfiber bonding. As well, the strength of interfiber bonding depends on the relative bonded area (RBA) between fibers, and of the bond strength per unit of bonded area b . Any increase in fiber strength, RBA or b , will increase the tensile strength of the sheet. Page (1) made a formula for the tensile strength (T) that uses measurable parameters that represent these properties:

$$1/T=9/8Z + 12Agp/bPeL(RBA) \quad (1)$$

where:

- T Tensile strength of the sheet (finite span), expressed as breaking length (BL) (km)*
- Z Zero-span tensile strength, as a measure of the intrinsic fiber strength in the sheet (expressed as breaking length) (km)*
- A Average fiber cross section (cm²)*
- g Acceleration due to gravity (9,80665 m/s²)*
- ρ Density of the fiber wall (g/cm³)*
- b Bond strength per unit of bonded area (dyn/cm²)*
- Pe Perimeter of the fiber cross section (cm)*
- L Fiber length (cm)*
- RBA Relative bonded area of the sheet*

The relative bonded area of the sheet RBA in chemical pulps can be obtained from the light scattering coefficient of the sheet (S), as $(S_0-S)/S_0$, where S_0 is the light scattering coefficient of the sheet in the absence of bonding between fibers (2). With all the values known, the value of the bond strength per unit of bonded area b is obtained by calculation, from the experimental data of the other properties of the equation.

The authors of a work about the influence of refining on tensile strength studied the bond strength per unit of bonded area (b in Page's equation). They found that the calculated values of b increase with the refining level, which was attributed to the increase of the number and frequency of interfiber bonds, suggesting that the

e da frequência de ligações interfibras, a indicar que o desenvolvimento da ligação seria o fator de maior impacto na resistência à tração (3). Embora as deformações - torções e microcompressões -, causadas às fibras durante a secagem do papel fossem inicialmente assumidas como as causas da perda de resistência (4), houve confirmação posterior de que o fator fundamental é a diminuição da resistência da ligação e, em menor grau, da área ligada (5).

A resistência à tração zero-span é considerada um indicador adequado da resistência intrínseca das fibras, embora esse procedimento seja muito sensível à gramatura da folha, independentemente do equipamento utilizado (6). Ainda que alguns pesquisadores utilizem o teste zero-span a úmido, tem sido demonstrado que o umedecimento das fibras reduz a sua resistência, principalmente em fibras branqueadas (perda de 30%), sendo por isso considerada mais representativa a determinação a seco (7, 8).

Em trabalhos anteriores constatamos que a eliminação inicial - nos estágios de cozimento e lavagem -, de íons metálicos de transição produzia melhoramentos significativos em polpa kraft de *Eucalyptus grandis* branqueada com sequência TCF (9). A melhor aplicação de quelante fosfonado DTPMPA - dietilenotriamina penta (metileno fosfônico ácido) -, demandava sua distribuição nos estágios de cozimento, lavagem e branqueamento, tanto nas polpas de laboratório (10) como nas polpas industriais (11).

Para verificar se os efeitos causados nas propriedades físicas da polpa pela aplicação de fosfonados poderiam ter justificação no equilíbrio iônico nas fibras, estudamos o efeito do contra-íon (Na^+ e Ca^{2+}) nos estágios de lavagem da polpa marrom, sendo constatado que a troca da base diminuía a resistência e aumentava a alvura da polpa, com os efeitos do Ca^{2+} superiores aos do Na^+ (12).

Ao analisar os diferentes estágios de branqueamento, foi constatado que comprimento médio das fibras, corpo (*bulk*) e permeabilidade ao ar das folhas são mais elevados em polpas base sódio, enquanto índice de tração, alvura, dobras, densidade aparente e porosidade total são maiores em polpas base cálcio. Os efeitos do quelante são sempre mais evidentes na polpa base cálcio (13).

O objetivo deste trabalho é pesquisar a atividade dos diferentes componentes da resistência à tração de polpas kraft industriais de *Eucalyptus grandis*, comparando com os valores de referência disponíveis para espécies de coníferas. Nossa hipótese é de que os efeitos causados pela aplicação de fosfonados em polpas podem ser explicados pela variação do equilíbrio iônico nas fibras. Estudamos os componentes da resistência à tração em polpas marrons submetidas a troca da base (Na e Ca) e depois de tratamentos com oxigênio e peróxido de hidrogênio (O, Op e P), em séries com e sem incorporação de agente quelante fosfonado. Visto que a equação de Page foi elaborada para espécies coníferas,

increase of bonding is the factor of greater impact on tensile strength (3). Although the deformations - twists and microcompressions -, generated in the fibers during paper drying were initially taken as causes of the loss of strength (4), there was a later confirmation that the fundamental factor was the lessening of the bond strength, and, to a lesser extent, the bonded area (5).

The zero-span tensile strength is considered a suitable indicator of the intrinsic strength of fibers, although the measured resistance is very sensible to the basis weight of the sheet, independent of the utilized equipment (6). Although some authors use the wet zero-span test, it has been demonstrated that the humidification of the fiber weakens its strength, mainly in bleached fibers (loss of 30%), therefore being more representative the dry determination (7, 8).

In previous works, we found that the early elimination (in the stages of cooking and washing) of transition metallic ions produced significant improvements in Eucalyptus grandis kraft pulp bleached with a TCF sequence (9). The best application of the phosphonated chelant DTPMPA - diethylene triamine penta (methylene phosphonic acid) - involved its distribution in the cooking, washing and bleaching stages for both, laboratory (10) and industrial pulps (11).

In order to verify whether the effects found with the application of phosphonates on the physical properties of the pulp could be explained through ionic equilibrium in fibers, we studied the effects of the counterion (Na^+ and Ca^{2+}) in the washing stages of the brown pulp, finding that the change of base reduced the strength and increased the brightness of the pulp, being the effects of the Ca^{2+} higher than those of the Na^+ (12).

When analyzing the different bleaching stages, we found that average fiber length, bulk and air permeability of the sheets were higher in sodium base pulps, whereas tensile index, brightness, kinks, apparent density and total porosity were higher in calcium base pulps. The effects of the chelant are always more notorious in the calcium base pulp (13).

The aim of this work is to study the behavior of the different components of the tensile strength of Eucalyptus grandis kraft industrial pulps, comparing with the established reference values for coniferous species. Our hypothesis is that the effects found by the application of phosphonates in pulps can be explained through the variation of the ionic equilibrium in fibers. We studied the components of the tensile strength in brown pulps submitted to a change of base (Na and Ca) and after treatments with oxygen and hydrogen peroxide (O, Op and P) in series with and without incorporation of the phosphonated chelant agent. Since the equation of Page

tentamos verificar se poderia ser simplificada para o caso de polpas de eucalipto.

MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria-prima utilizada compunha-se de polpa industrial de *Eucalyptus grandis*. As propriedades da polpa marrom eram: número kappa, 12,5; viscosidade, 27,2 cP; e teores de íons metálicos de 31,2 mEq/kg de Ca; 4,80 mEq/kg de Na; 4,46 mEq/kg de Mg; 0,74 mEq/kg de Mn; 0,63 mEq/kg de Fe e 1,44 mEq/kg de Cu. As demais propriedades da polpa, antes e depois da troca da base, constam em trabalho anterior (12).

A troca da base foi feita mediante protonização das amostras de polpa com HCl durante 2 horas a temperatura ambiente. A consistência da polpa e a concentração do ácido eram de 1% e 0,1M, respectivamente.

Em sequência, a polpa foi lavada com água desmineralizada até os filtrados chegarem a pH 6. As consistências de lavagem e engrossamento foram de 3% e 30%, respectivamente. Por último, as polpas foram postas em contato com uma solução aquosa de CaCl₂ ou NaCl 0,1M a temperatura ambiente durante 2 horas, com agitação a cada 20 minutos. A polpa foi centrifugada e novamente lavada com água desmineralizada. Para o tratamento com quelante adicionamos 0,1% base ácido ativo de DTPMPA - dietilenotriamina penta (metileno fosfônico ácido) - da Solutia, Inc. A duração do tratamento foi de 30 minutos, com agitação a cada 10 minutos. Concluído o tratamento, as polpas foram centrifugadas até consistência de 30%. O diagrama dos tratamentos da polpa marrom é mostrado na **Figura 1**.

was elaborated for coniferous species, we tried to verify if feasible to be simplified for eucalyptus pulps.

MATERIALS AND METHODS

The raw material was an industrial pulp of *Eucalyptus grandis*. The properties of the brown pulp were: kappa number, 12.5; viscosity, 27.2 cP; and metallic ion content 31.2 mEq/kg of Ca, 4.80 mEq/kg of Na, 4.46 mEq/kg of Mg, 0.74 mEq/kg of Mn, 0.63 mEq/kg of Fe and 1.44 mEq/kg of Cu. The other pulp properties, before and after substitution of the base, appear in a previous work (12).

The change of base was made protonizing the pulp samples with HCl during 2 hours at room temperature. The consistency of the pulp and the acid concentration were 1% and 0.1M, respectively.

After that, the pulp was washed with demineralized water until the filtrates reached a pH of 6. The consistencies of washing and thickening were 3% and 30%, respectively. Finally, the pulps were put in contact with an aqueous solution of CaCl₂ or NaCl 0.1M at room temperature during 2h, with agitation intervals of 20 minutes. The pulp was centrifuged and washed again with demineralized water. For the treatment with chelant we incorporated 0.1% active acid base of DTPMPA - diethylene triamine penta (methylene phosphonic acid) - from Solutia, Inc. Length of treatment was 30 minutes, with 10 minutes agitation intervals. Finalized the treatment, pulps were centrifuged until a consistency of 30%. The diagram of treatments of the brown pulp is shown in **Figure 1**.

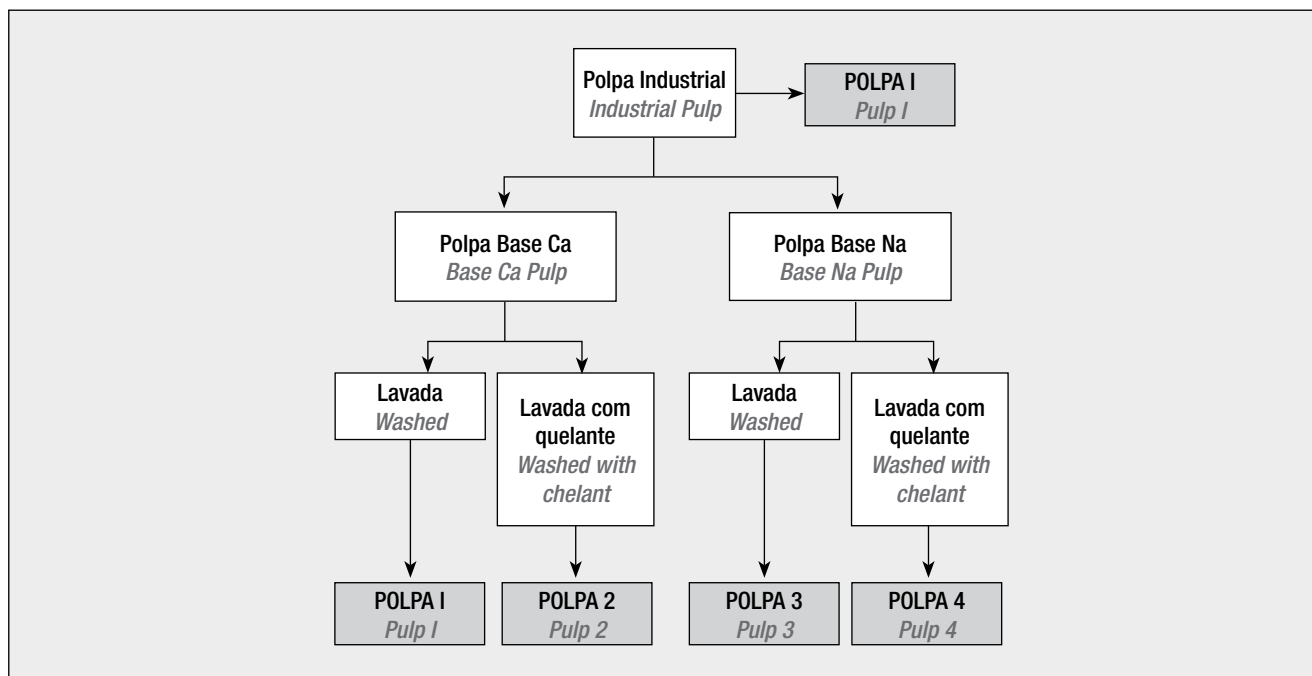


Figura 1. Diagrama dos tratamentos da polpa marrom / **Figure 1.** Diagram of treatments of the brown pulp

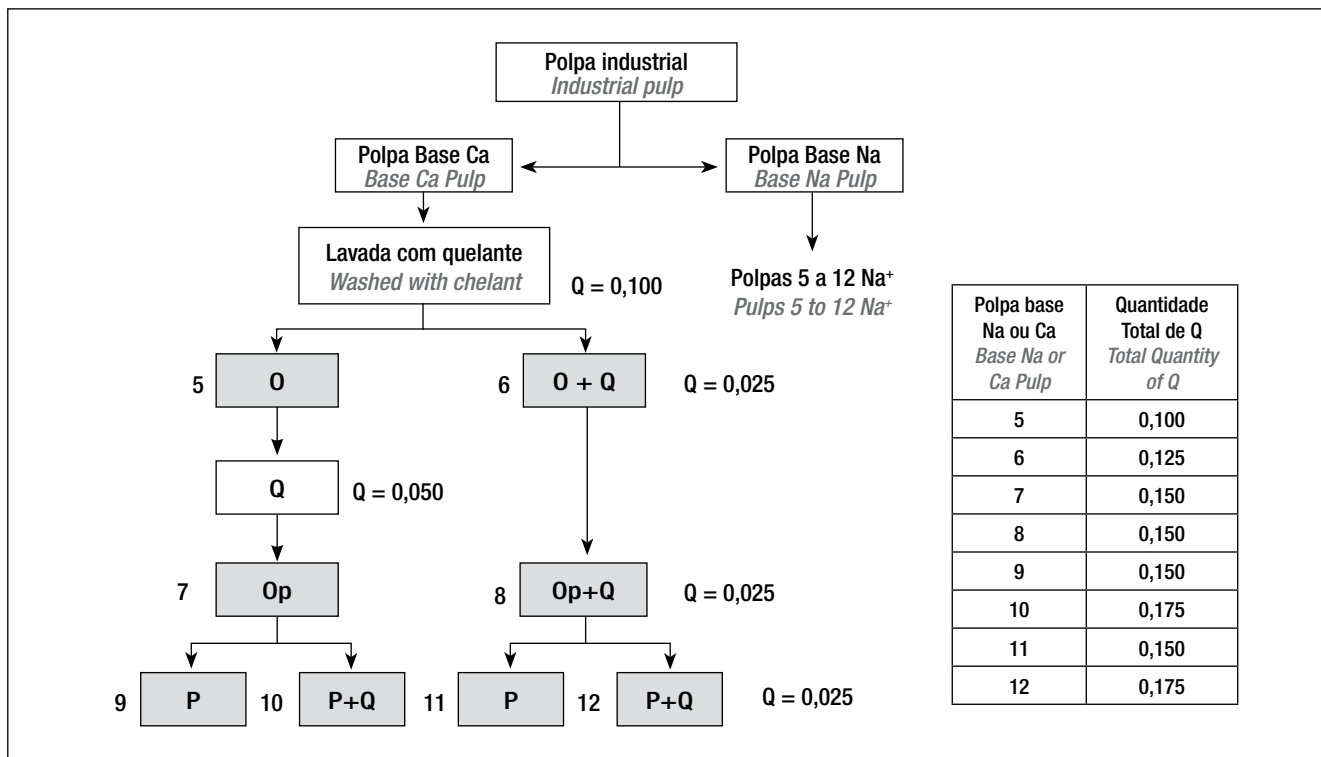


Figura 2. Fluxograma experimental para o branqueamento das polpas e quantidades de quelante aplicadas (% polpa/a.s.)

Figure 2. Experimental design for pulps bleaching and amounts of applied chelant (%odp)

A polpa resultante foi submetida a duas seqüências de branqueamento: OQOpP e OOpP, com ou sem adição de quelante em cada estágio, como indicado na **Figura 2**. Foram produzidas 20 polpas, 10 com base Ca e 10 com base Na.

O estágio Q (30 minutos) foi realizado a pH 9 com a adição de 0,1% de DTPMPA (base ácido ativo). Todas as polpas foram refinadas em moinho PFI conforme método TAPPI T248 cm-85 até grau de refino de 30°SR - Shopper-Riegler ou 425 CSF - Canadian Standard Freeness. As folhas foram formadas com água desmineralizada. Testes das propriedades mecânicas e do coeficiente de dispersão da luz foram realizados conforme normas TAPPI. A resistência intrínseca das fibras foi obtida mediante resistência zero-span utilizando um dinamômetro Adamel Lhomargy, modelo DY32. Para todas as determinações foram verificadas as curvas de tensão-deformação, descartando-se valores com suspeita de ocorrência de deslizamento da fita de papel. As áreas relativas de ligação RBA das polpas marrons e branqueadas foram calculadas por meio do coeficiente de dispersão da luz como $(S_0 - S)/S_0$, onde S_0 é o coeficiente de dispersão da luz da folha com fibras não-ligadas. Para obter S_0 do gráfico de S vs. índice de tração foram preparadas 15 folhas de cada polpa, aplicando 3 pressões diferentes (20, 50 e 90 lbf/pol²).

Largura e perímetro das fibras foram considerados constantes, tendo sido assumido um valor histórico médio de medições em nosso laboratório. A densidade absoluta (helium picnometry, com AccuPyc 1330 da Micromeritics Instrument, Corp.) foi determinada como a média dos valores

The resulting pulp was submitted to two bleaching sequences: OQOpP and OOpP, with or without chelant addition in each stage, as indicated in **Figure 2**. Twenty pulps were generated, 10 of Ca base and 10 of Na base.

The Q stage (30 minutes) was performed at pH 9 incorporating 0.1% of DTPMPA (active acid base). All pulps were refined in a PFI mill according to TAPPI T248 cm-85 until a refining degree of 30°SR (425 CSF). The sheets were formed with demineralized water. The mechanical properties and light scattering coefficient were carried out according to TAPPI standards. The intrinsic resistance of fibers was obtained by means of the zero-span tensile strength, using an Adamel Lhomargy dynamometer, model DY32. The strength-strain curves for all the determinations were verified, discarding values suspicious of having undergone to some sliding of the strip. The relative bonded areas RBA of brown and bleached pulps were calculated from the light scattering coefficient as $(S_0 - S)/S_0$, where S_0 is the light scattering coefficient of the sheet when the fibers are not bonded. To obtain S_0 from the graph of S vs. tensile index, 15 sheets of each pulp were made using 3 different pressure levels (20, 50 and 90 psi).

Width and perimeter of fibers were considered constants, taking an historical average value of measurements in our laboratory. The absolute density (helium picnometry, with AccuPyc 1330 from Micromeritics Instrument, Corp.) was determined as an average of values

de cada polpa (12). Os resultados de estudos anteriores (12, 13) utilizados neste trabalho (conteúdo de íons metálicos para todas as polpas, densidade aparente das folhas, ácidos carboxílicos e índices médios de encurvamento e torção (ICp, ID), são relacionados na **Tabela A1** do Anexo.

O conteúdo de xilanas foi determinado mediante cromatografia HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência). A xilose foi convertida em xilanas multiplicando pelo fator de hidrólise (0,88). As condições cromatográficas foram:

- Coluna AMINEX-HPX87H (SEE)
- Eluente H_2SO_4 4 mM
- Fluxo 0,6 mL/min
- Temperatura 35°C
- Detectores Índice de refração e sistema de díodos

O índice de retenção de água (WRV) foi determinado segundo norma SCAN-C 62:00.

As análises estatísticas foram realizadas com software Statgraphics (análise de componentes da variância, análise da variância e correlação entre variáveis dependentes, o todo para 95% de probabilidade).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valor da resistência da ligação por unidade de área ligada b para polpas marrons e branqueadas pode ser calculada mediante a equação de Page, a partir das medições experimentais das demais variáveis da equação, como:

$$b = \frac{96 A \rho g Z T}{(8Z-9T) Pe L RBA} \quad (2)$$

Os valores considerados constantes foram:

A	1.58E-07 cm ²	
Pe	4.30E-03 cm	
L	0.0917 cm	Polpas marrons
L	0.0867 cm	Polpas branqueadas
Densidade real ρ	1.521g/cm ³	Polpas marrons
Densidade real ρ	1.615g/cm ³	Polpas O e Op
Densidade real ρ	1.609g/cm ³	Polpas branqueadas

Para calcular a RBA nas polpas marrons, S_0 foi obtido da equação da linha reta mostrada na **Figura 3**. As propriedades medidas e calculadas das polpas são expostas na **Tabela 1**.

for each pulp (12). The results of previous works (12, 13), which have been used in the present study (metallic ions content of all pulps, apparent density of the sheets, carboxylic acids and average index of curls and kinks (ICp, ID), are shown in **Table A1** of the Annex.

Xylans content was determined by HPLC chromatography (high performance liquid chromatography). Xylose was converted into xylans by multiplying by the hydrolysis factor (0.88). The chromatographic conditions were:

- Column AMINEX-HPX87H (SEE)
- Eluent H_2SO_4 4 mM
- Flow 0.6 mL/min
- Temperature 35°C
- Detectors Refractive index and diode array

Water retention value (WRV) was determined by SCAN-C 62:00 standard.

The statistical analyses were performed with the software Statgraphics (analysis of components of the variance, analysis of the variance, and correlation between dependent variables, all at 95% confidence level).

RESULTS AND DISCUSSION

The value of the bond strength per unit of bonded area b for brown and bleached pulps can be calculated through Page's equation, from the experimental measurements of the other variables of the equation, as:

$$b = \frac{96 A \rho g Z T}{(8Z-9T) Pe L RBA} \quad (2)$$

The values considered constants were:

A	1.58E-07 cm ²	
Pe	4.30E-03 cm	
L	0.0917 cm	Brown pulps
L	0.0867 cm	Bleached pulps
True density ρ	1.521 g/cm ³	Brown pulps
True density ρ	1.615 g/cm ³	O and Op pulps
True density ρ	1.609 g/cm ³	Bleached pulps

In order to calculate RBA in brown pulps, S_0 was obtained from the equations of the straight lines shown in **Figure 3**. The measured and calculated properties of pulps are shown in **Table 1**.

	Xilanas Xylans	ZI	Z	TI	BL	S ₀	S	RBA = (S ₀ -S)/S ₀	b
	%/s.a. / %odp	Nm/g	km	Nm/g	km	m ² /kg	m ² /kg		N/mm ²
I	--	106.5	10.86	87.27	8.68	83.5	30.4	0.636	12.8
1 Ca	16.58	105.8	10.79	87.19	8.25	84.5	29.3	0.654	13.4
2 Ca	17.04	106.8	10.89	87.24	8.53	84.0	29.9	0.644	12.3
3 Na	16.77	105.7	10.77	88.65	8.40	76.5	29.9	0.609	19.0
4 Na	17.25	104.1	10.61	87.27	8.94	76.6	30.7	0.599	18.9

Tabela 1. Propriedades das polpas marrons (medidas e calculadas) / **Table 1.** Properties of brown pulps (measured and calculated)

Polpa / Pulp	Equação / Equation	R ²
I	S = -0.6137 TI + 83.511	0.99
1 Ca	S = -0.6367 TI + 84.506	0.99
2 Ca	S = -0.6263 TI + 84.017	0.98
3 Na	S = -0.5267 TI + 76.543	0.99
4 Na	S = -0.5310 TI + 76.550	0.99

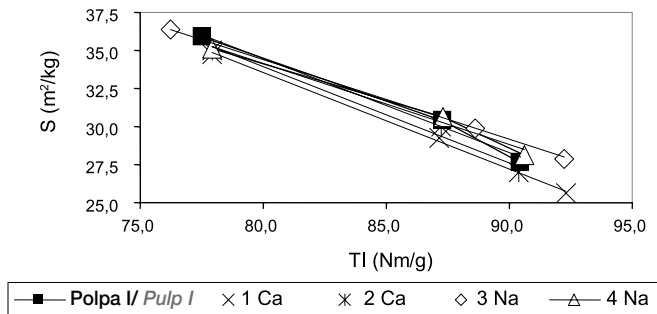


Figura 3. TI vs. S e as equações derivadas para calcular S0 nas polpas marrons

Figure 3. TI vs. S and the derived equations to calculate S0 in brown pulps

A resistência da ligação por unidade de área ligada *b* foi significativamente maior nas polpas base Na ($p = 0,00$), enquanto que a RBA foi mais alta nas celuloses base Ca ($p = 0,01$) e o produto $b \times RBA$ - representando a resistência da ligação entre fibras nas áreas ligadas - foi superior nas polpas base sódio ($p = 0,00$). O comprimento de ruptura BL mostrou forte correlação com xilanas ($R = 0,95$, $p = 0,04$), enquanto a RBA das polpas marrons mostrou correlação com a densidade aparente das folhas ($R = 0,96$, $p = 0,04$).

Para o cálculo da RBA nas polpas branqueadas (segundo a equação de Page), S0 foi obtido das equações das linhas retas mostradas nas **Figuras 4 e 5**. As proprie-

The bond strength per unit of bonded area b was significantly superior in base Na pulps ($p = 0.00$), whereas RBA was superior in base Ca pulps ($p = 0.01$), and the product $b \times RBA$ - representing the bonding strength between fibers in the connected areas - was superior in base sodium pulps ($p = 0.00$). The breaking length BL showed a strong correlation with xylans ($R = 0.95$, $p = 0.04$), whereas RBA of brown pulps correlated with the apparent density of the sheets ($R = 0.96$, $p = 0.04$).

*In order to calculate RBA in bleached pulps (after the P stage), S0 was obtained from the equations of the straight lines shown in **Figures 4 and 5**. The measured*

Polpa / Pulp	Equação / Equation	R ²
9 Ca	S = -1.112 TI + 97.43	0.99
10 Ca	S = -0.992 TI + 91.84	0.99
11 Ca	S = -0.990 TI + 97.45	0.99
12 Ca	S = -0.973 TI + 94.55	0.99

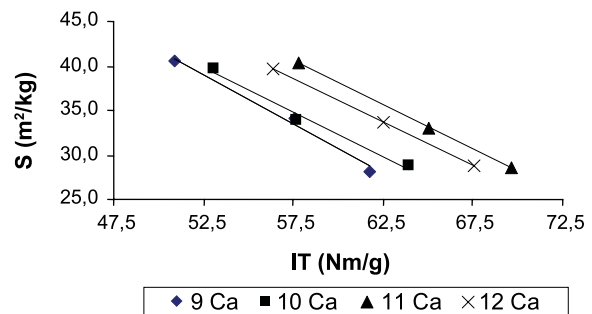


Figura 4. TI vs. S e as equações derivadas para calcular S0 nas polpas branqueadas base Ca

Figure 4. TI vs. S and the derived equations to calculate S0 in bleached Ca base pulps

Polpa / Pulp	Equação / Equation	R ²
9 Na	S = -0.998 TI + 95.18	0.99
10 Na	S = -0.852 TI + 89.49	0.98
11 Na	S = -1.150 TI + 97.26	0.99
12 Na	S = -1.204 TI + 99.30	0.99

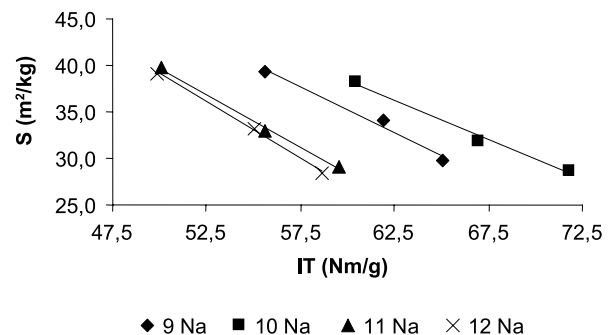


Figura 5. TI vs. S e as equações derivadas para calcular S0 nas polpas branqueadas base Na

Figure 5. TI vs. S and the derived equations to calculate S0 in bleached Na base pulps

	Xilanas Xylans	WRV	ZI	Z	TI	BL	S0	S	RBA = (S0-S)/S0	b
	%/s.a. / %odp	(%)	Nm/g	km	Nm/g	km	m ² /kg	m ² /kg		N/mm ²
9 Ca	15.49	167	118.5	12.08	57.63	5.88	97.4	34.1	0.650	1.69
10 Ca	15.29	167	113.7	11.59	57.70	5.88	91.8	34.0	0.630	1.79
11 Ca	15.60	165	124.1	12.65	65.06	6.63	97.5	33.0	0.661	2.27
12 Ca	15.59	166	111.1	11.33	62.52	6.38	94.5	33.6	0.644	2.22
9 Na	15.48	176	118.5	12.08	61.87	6.31	95.2	34.1	0.642	1.96
10 Na	15.13	173	114.9	11.71	66.94	6.83	89.5	31.8	0.645	2.49
11 Na	15.15	172	122.1	12.45	55.56	5.67	97.3	32.9	0.662	1.44
12 Na	15.60	173	120.5	12.28	55.06	5.61	99.3	33.3	0.665	1.41

Tabela 2. Propriedades medidas e calculadas das polpas branqueadas / **Table 2.** Measured and calculated properties in bleached pulps (P stage)

dades medidas e calculadas são indicadas na **Tabela 2.**

Nas polpas do estágio P, o TI teve forte correlação com os valores b, dando suporte à teoria de que nas folhas de polpa branqueada de eucalipto a resistência da ligação é mais importante do que a área relativa de ligação e a resistência da fibra. O índice de retenção de água, representando o total de fibrilação das polpas, indicou correlação positiva com Mg ($R = 0,79$, $p = 0,018$) e correlação negativa com Ca ($R = -0,84$, $p = 0,009$). O conteúdo de xilanas foi semelhante para todas as polpas.

Os valores do S0 e da RBA das polpas dos estágios O e Op foram obtidos de equações de regressão múltipla utilizando as propriedades das polpas marrons e branqueadas. Foram experimentadas todas as variáveis, mas os melhores ajustes foram alcançados com base no conteúdo de cátions (**Figura 6**).

$$S0 = 80,78 + 0,73 \text{ Mg} + 0,58 \text{ Ca} - 0,43 (\text{Na} + \text{Mg} + \text{Ca}) \quad (3)$$

$$R^2 = 94,8$$

O ajuste correto da equação (3) indica, considerando as múltiplas dificuldades que apresenta a determinação do S0, ser possível obter valores representativos desse parâmetro com base nos cátions principais existentes nas fibras. Outros

and calculated properties of pulps are shown in **Table 2.**

In pulps from P stage, TI correlated strongly with b values, supporting the theory that bonding strength is more important than relative bonding area and fiber strength in eucalyptus kraft bleached sheets. Water retention value, representing total pulps fibrillation, showed a positive correlation with Mg ($R = 0.79$, $p = 0.018$), and a negative one with Ca ($R = -0.84$, $p = 0.009$). Xylans content was similar in all bleached pulps.

The S0 and the RBA values of pulps from O and Op stages were obtained from equations of multiple regression using the properties of brown and bleached pulps. All variables were tried, but the best adjustments were attained on the base of cations content (**Figure 6**).

$$S0 = 80.78 + 0.73 \text{ Mg} + 0.58 \text{ Ca} - 0.43 (\text{Na} + \text{Mg} + \text{Ca}) \quad (3)$$

$$R^2 = 94.8$$

The good adjustment of the equation (3) indicates that, considering the multiple difficulties that present the determination of S0, it is possible to obtain representative values of this parameter on the basis of the main cations present in

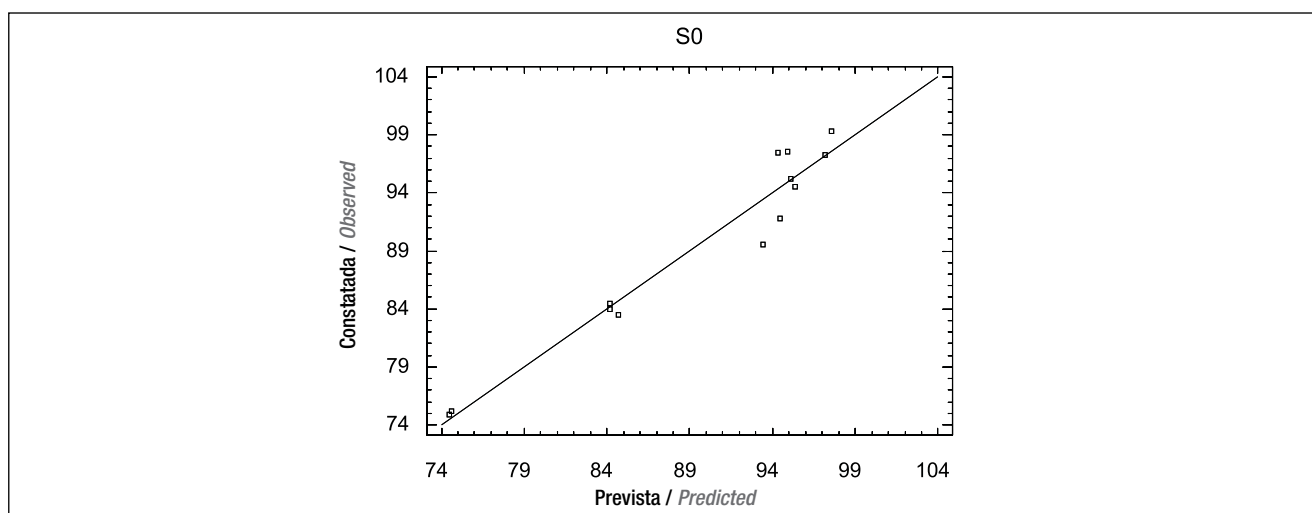


Figura 6. Ajuste da equação S0 / **Figure 6.** Adjustment of the S0 equation

	Xilanas Xylans	ZI	Z	TI	SO*	S	BL	RBA (SO-S)/SO	b
	%/s.a. / %odp	Nm/g	km	Nm/g	m ² /kg	m ² /kg	km		N/mm ²
5 Ca	15.87	99.2	10.1	71.2	83.0	33.9	7.26	0.591	4.88
6 Ca	15.28	98.5	10.0	71.1	81.8	32.8	7.25	0.599	4.93
7 Ca	15.60	103.6	10.6	71.3	84.8	31.2	7.27	0.632	4.39
8 Ca	15.46	101.5	10.3	70.5	83.5	32.9	7.19	0.607	4.23
5 Na	15.67	103.9	10.6	64.5	62.8	30.2	6.58	0.518	3.32
6 Na	15.52	104.1	10.6	64.4	61.7	29.9	6.57	0.516	3.34
7 Na	15.32	99.8	10.2	63.7	76.6	35.7	6.49	0.534	3.36
8 Na	15.45	100.8	10.3	64.1	86.8	35.4	6.53	0.593	3.02

* Calculado da equação (3) / * Calculated from the equation (3)

Tabela 3. Propriedades medidas e calculadas das polpas dos estágios O e Op / **Table 3.** Measured and calculated properties of pulps from O and Op stages

autores têm encontrado vinculações entre RBA e densidade aparente das folhas (14-16), contudo, não nos foi possível determinar uma relação direta entre essas propriedades.

As propriedades medidas e calculadas das polpas dos estágios O e Op são relacionadas na **Tabela 3**.

A área relativa de ligação RBA determinada para essas folhas de celuloses kraft de *Eucalyptus grandis* (gramatura padrão, 30°SR) alcançou valores elevados, variando entre 56% e 67%. As polpas O e Op tiveram os valores mais baixos (Tabelas 1 a 3). A resistência da ligação por unidade de área ligada b mostrou grande diferença entre polpas marrons (o valor maior foi de 19,0 N/mm²) e as polpas do estágio P (o valor menor foi de 1,40 N/mm²). Motivo para essa condição poderia ser devido ao fato de as polpas marrons terem conteúdo de lignina mais baixo (número kappa 12,3) e maior quantidade de hemiceluloses do que as outras polpas (as xilanas variaram entre 17%/s.a. nas polpas marrons e 15%/s.a. nas polpas P). Os valores de ZI variaram entre 98 e 124 Nm/g.

Ao considerar todas as polpas, a análise estatística indicou que a resistência da ligação por unidade de área b teve forte correlação com o TI ($R = 0,93$, $p = 0,000$), assim como com o teor de xilanas nas polpas ($R = 0,92$, $p = 0,000$); também demonstrou forte correlação negativa ($-0,91$, $p = 0,000$) com o conteúdo de Mg nas polpas (**Figuras 7 e 8**).

the fibers. Other authors have found relationships between RBA and apparent density of the sheets (14-16), but we could not verify a direct relationship between these properties.

The measured and calculated properties of pulps from the O and Op stages are shown in **Table 3**.

The relative bonded area RBA determined for these sheets of *Eucalyptus grandis* kraft pulps (standard basic weight, 30°SR) reached high values, varying between 56% and 67%. The lower values referred to O and Op pulps (Tables 1 to 3). The bond strength per unit of bonded area b showed a great difference between brown pulps (the highest value was 19.0 N/mm²), and pulps from the P stage (the lowest value was 1.40 N/mm²). The reason of this behavior may be that the brown pulps had a low lignin content (kappa number 12.5) and higher amount of hemicelluloses than the other pulps (xylans varied between 17%odp in brown pulps and 15%odp in P pulps). The values of ZI varied between 98 and 124 Nm/g.

Considering all pulps, the statistic analysis indicated that the bond strength per unit of bonded area b correlated strongly with TI ($R = 0.93$, $p = 0.000$), as well as with xylans content in pulps ($R = 0.92$, $p = 0.000$), and it also presented a strong negative correlation (-0.91 , $p = 0.000$) with Mg content in pulps (**Figures 7 and 8**).

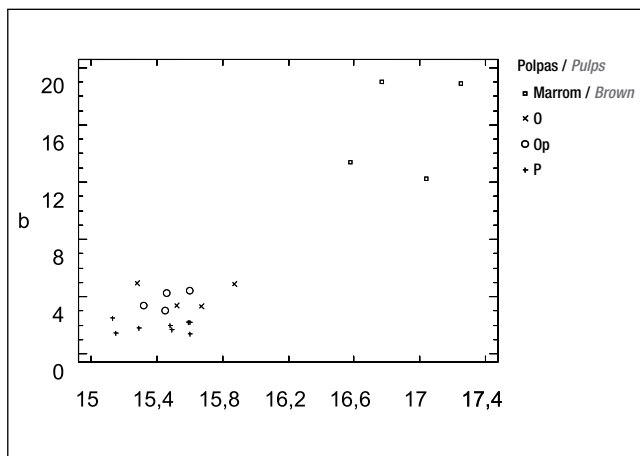


Figura 7. Variação de b com o teor de xilanas nas polpas
Figure 7. Variation of b with the content of xylans in pulps

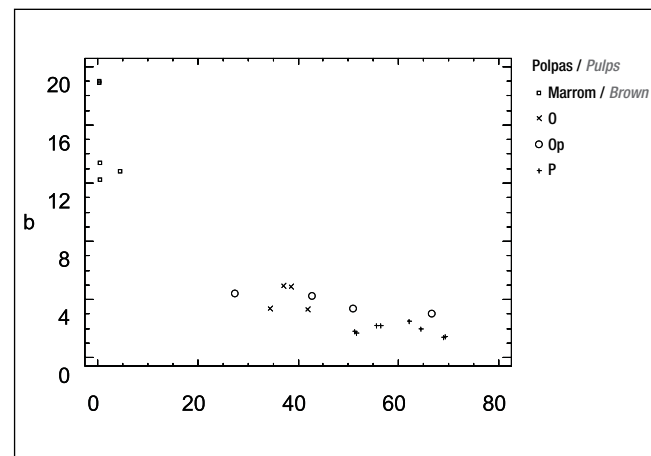


Figura 8. Variação de b com o teor de Mg nas polpas
Figure 8. Variation of b with the content of Mg in pulps

A relação poderia ser explicada pela valência dos cátions, que influencia o grau de inchamento e a ligação das fibras (20) seguindo a ordem $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2}$. Essa teoria indica que quanto mais vantajosa for a forma catiônica, maior será o número total de íons livres gerados no interior da parede da fibra, introduzindo água adicional na parede por osmose, aumentando assim seu inchamento e plasticidade com o consequente incremento da capacidade de ligação interfibras. Ainda que isso possa ser relacionado ao conteúdo de ácido carboxílico na polpa, esse efeito não foi verificado nas variáveis estudadas no presente trabalho, indicando que a natureza do contra-íon envolvido é mais importante do que a quantidade de grupos acídicos. Foi demonstrado em trabalho anterior que a base da polpa industrial original foi o cálcio, e que os tratamentos feitos para a troca da base foram efetivos (13), de modo que as polpas marrons tinham base Na ou Ca, em conformidade com a troca de base efetuada. Contudo, a incorporação de Mg^{2+} como estabilizante nos estágios O, Op e P alterou a base das polpas, sendo o Mg^{2+} o íon mais abundante presente depois do estágio P. Na seqüência dos estágios O e Op a polpa base Na demonstrou quantidades iguais de Na e Mg, enquanto a polpa base Ca demonstrou quantidades semelhantes dos 3 íons (o conteúdo de Na aumentou no estágio O em função da alcalinidade do licor em ambas as polpas). Foi ainda notado que a polpa inicialmente “base cálcio” apresentou quantidade semelhante da Ca e Na depois do estágio P, enquanto que a polpa inicialmente “base sódio” continha uma baixa quantidade de Ca^{2+} (dados no Anexo). A quantidade de quelante adicionado produziu uma significativa redução da quantidade de sódio na polpa ($R = -0,74$). Desse modo, foi constatado que o Mg afetou a ligação das fibras devido a repentina diminuição de b.

Em oposição, ZI diminuiu ligeiramente por efeito dos estágios de deslignificação com oxigênio – isso em conformidade com conclusões de outros autores – (20), mas com melhoramento posterior, no estágio P ($p = 0,00$), possivelmente devido a reordenação cristalina das moléculas de celulose. A RBA demonstrou o mesmo comportamento.

Ainda que vários autores tenham proposto que resistência à tração (1), módulo de elasticidade (17) e resistência à tração zero-span (18, 19) sejam influenciados por encurvamento, torção/deslocamentos, dobraduras e microcompressões nas fibras, o ICp e o ID não demonstraram correlação significativa com as variáveis estudadas nas polpas branqueadas deste trabalho.

O modelo empírico que expressa a variação do TI com base no ZI, b e RBA para essas polpas kraft de eucalipto, considerada a totalidade dos dados obtidos, é:

$$1/IT = 1,158 / IZ + 0,0195 / (b \text{ RBA}) \quad (4)$$

$$R^2 = 0,999$$

This relationship could be explained by the valence of the cations, that influences the swelling degree and the fiber bonding (20) following the order $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2}$. This theory indicates that the most advantageous is the cationic form; the greater is the total number of free ions generated within the fiber wall, introducing additional water in the wall by osmosis and thereafter increasing its swelling and plasticity with the consequent increase of the interfibers bonding capacity. Although this could be related to the carboxylic acid content in the pulp, the effect was not verified on the variables studied in this work, indicating that the nature of counterion involved is more important than the amount of acidic groups. It was demonstrated, in a previous work, that the base of the original industrial pulp was calcium, and the treatments made for changing the base were effective (13), so, brown pulps had Na or Ca base, in agreement with the change of base made. Nevertheless, the incorporation of Mg^{2+} as stabilizer in the stages O, Op and P altered the base of the pulps, being Mg^{2+} the most abundant ion after the P stage. After the stages O and Op the Na base pulp presented equal amount of Na and Mg, whereas the Ca base pulp showed similar amounts of the 3 ions (the content of Na increased in the O stage due to the alkalinity of the liquor in both pulps). It was observed, in addition, that the pulp initially “calcium base” presented similar amount of Ca and Na after the P stage, whereas the pulp initially “sodium base” contained a low amount of Ca^{2+} (data in Annex). The amount of chelant added produced a significant decrease in the amount of sodium in the pulp ($R = -0.74$). So, it was verified that Mg affected fiber bonding by the abrupt reduction of b.

On the contrary, ZI decreased slightly by the effect of the oxygen delignification stages - in agree with the findings of other authors (20) -, but improving later, in the P stage ($p = 0.00$), possibly due to a crystalline rearrangement of cellulose molecules. RBA showed the same behavior.

Although different authors have indicated that the tensile strength (1), the elastic modulus (17) and the zero-span tensile strength (18, 19) are influenced by the curls, kinks, crimps, and microcompressions in fibers, the ICp and the ID did not show significant correlation with the studied variables in the bleached pulps of this work.

The empirical model that expresses the variation of TI based on ZI, b and RBA for these eucalyptus kraft pulps, considering the totality of the obtained data is:

$$1/IT = 1,158 / IZ + 0,0195 / (b \text{ RBA}) \quad (4)$$

$$R^2 = 0.999$$

A constante 0,019 envolve a conversão das unidades e de todos os parâmetros fibrosos que, se dispensado o excesso de rigor, para essas polpas podem ser considerados constantes em todos os estágios do processo. Isso pode ser mesmo justificado pela diferença entre madeiras de eucalipto e de coníferas, pois que nas folhosas não há diferença notável entre fibras do lenho inicial e do lenho tardio, e elas praticamente não colapsam. Ainda, todas as polpas foram refinadas para um mesmo grau de refino, de modo que os efeitos de encurvamentos e torções são pequenos, não representando influência importante neste caso.

CONCLUSÕES

Este trabalho demonstra haver diferenças na força de ligação por unidade de área ligada das fibras *b* devido à natureza e ao conteúdo de cátions nas fibras de polpa kraft branqueada de *Eucalyptus grandis*.

A adição de quelante e a incorporação de Mg nos diferentes estágios do branqueamento TCF (O, Op e P) causou alterações na composição iônica das fibras.

A resistência da ligação por unidade de área ligada das fibras *b* diminuiu em todos os estágios. Como a resistência da ligação interfibra é diretamente associada à capacidade de as fibras desenvolverem ligações de hidrogênio, isso pode ser diretamente relacionado à perda de hemiceluloses e à maior quantidade de Mg nas polpas.

Em oposição, a área relativa ligada das folhas RBA e a resistência individual da fibra (representada por ZI) tendem a aumentar no último estágio de peróxido.

O índice de tração demonstra comportamento igual ao da resistência da ligação por unidade de área *b*, dando destaque à grande influência dessa variável na equação de regressão.

Depois de considerados todos os estágios do processo, desde a polpa marrom até o último estágio P do branqueamento TCF, podemos afirmar que a equação de Page aplicada a polpas kraft de *Eucalyptus grandis* – folhas de laboratório com gramatura padrão, refino a 30°SR - pode ser simplificada tomando como variáveis ZI, *b* e RBA, independentemente das dimensões das fibras.

Nomenclatura

A	Área média da seção transversal da fibra (cm ²) / Average cross-section area of fiber (cm ²)
<i>b</i>	Resistência da ligação por unidade de área ligada (dyn/cm ² ou N/mm ²) / Bond strength per unit of bonded area (dyn/cm ² or N/mm ²)
<i>g</i>	Aceleração da gravidade (9,80665 m/s ²) / Acceleration of the gravity (9,80665 m/s ²)
<i>I</i>	Índice / Index
ICp	Índice de encurvamento da fibra / Fiber curl index
ID	Índice de torção da fibra / Fiber kink index
L	Comprimento médio da fibra / Average fiber length (cm)
M	Polpa marrom / Brown pulp
O	Estágio de deslignificação com oxigênio / Oxygen delignification stage
O + Q	Estágio de deslignificação com oxigênio, adição de DTPMPA / Oxygen delignification stage, adding DTPMPA

The constant 0.019 involves the conversion of units and all the fibrous parameters which, excluding too much rigor, can be considered constant for these pulps in all stages of the process. This is justified by the difference between eucalyptus and coniferous wood, since in hardwoods there is not a remarkable difference between springwood and summerwood fibers, and they practically do not collapse. Also, all pulps were refined to the same refining degree, and so, the effects of curls and kinks are small, not presenting an important influence in this case.

CONCLUSIONS

*This work demonstrates that there exist differences in the bond strength per unit of bonded area of fibers *b* due to the nature and content of cations in the fibers of a *Eucalyptus grandis* TCF bleached kraft pulp.*

Chelant addition and Mg incorporation in the different stages of TCF bleaching (O, Op and P) produced alterations in the ionic composition of the fibers.

*The bond strength per unit of bonded area of fibers *b* decreased in all stages. As interfiber bond strength is directly related to the capacity of fibers to develop hydrogen bonds, this could be directly related to hemicelluloses loss and to the increased amount of Mg in pulps.*

On the contrary, the relative bonded area of sheets RBA and the individual fiber strength (represented by ZI) tend to increase in the last peroxide stage.

*Tensile index shows the same behavior of the bond strength per unit of bonded area *b*, denoting the great influence of this variable in the regression equation.*

*We can state that the Page equation applied to *Eucalyptus grandis* kraft pulps - laboratory sheets of standard basic weight, refined to 30°SR -, considering all the stages of processing, from brown pulp to the last P stage of the TCF bleaching, can be simplified taking as variables ZI, *b* and RBA, independently of fiber dimensions.*

Nomenclature

Op	Estágio de deslignificação com oxigênio, reforçado com peróxido de hidrogênio / <i>Oxygen delignification stage, reinforced with hydrogen peroxide</i>
Op + Q	Estágio de deslignificação com oxigênio, reforçado com peróxido de hidrogênio, adição de DTPMPA / <i>Oxygen delignification stage, reinforced with hydrogen peroxide, adding DTPMPA.</i>
P	Estágio de peróxido de hidrogênio / <i>Hydrogen peroxide stage</i>
P + Q	Estágio de peróxido de hidrogênio, adição de DTPMPA / <i>Hydrogen peroxide stage, adding DTPMPA</i>
Pe	Perímetro médio da fibra (cm) / <i>Average fiber perimeter (cm)</i>
Q	Quelação com DTPMPA - dietilenotriamina penta (metileno fosfônico ácido) / <i>Chelation with DTPMPA - diethylene triamine penta (methylene phosphonic acid)</i>
RBA	Área relativa de ligação (fração da superfície da fibra ligada a outras fibras) / <i>Relative bonded area (fraction of fiber surface bonded to other fibers).</i>
T	Resistência à tração da folha (span definido) (km) / <i>Tensile strength of the sheet (finite span) (km)</i>
Z	Resistência à tração zero-span, como medida da resistência individual da fibra na folha (km) / <i>Zero-span tensile strength, as a measure of the individual fiber strength in the sheet (km)</i>
ρ	Densidade da fibra (g/cm ³) / <i>Fiber density (g/cm³)</i>

Anexo / Annex

Tabela A1. Conteúdo de íons metálicos das polpas, ácidos carboxílicos, índices de encurvamento e torção, e densidade aparente das folhas
Table A1. Metallic ion content of pulps, carboxylic acids, curl and kink indexes, and apparent density of the sheets

	Na	Ca	Mg	(Ca+Na+Mg)	Ácidos carboxílicos <i>Carboxylic acids</i>	ICp	ID	Densidade aparente <i>Apparent density</i>
	(mEq/kg)	(mEq/kg)	(mEq/kg)	(mEq/kg)	(mmol/kg)	-	-	(g/cm ³)
I	4.80	31.2	4.46	40.46	65.3	--	--	0.771
1 Ca	0.70	23.6	0.46	24.76	77.8	--	--	0.786
2 Ca	0.70	23.9	0.46	25.06	72.6	--	--	0.776
3 Na	14.8	0.78	0.44	16.02	68.3	--	--	0.768
4 Na	15.0	0.68	0.32	16.00	67.8	--	--	0.758
5 Ca	34.4	37.0	38.5	109.9	77.6	--	--	0.758
6 Ca	34.4	32.3	37.0	103.7	78.9	--	--	0.762
5 Na	70.7	0.50	42.0	113.2	85.7	--	--	0.722
6 Na	68.0	0.50	34.4	102.9	82.9	--	--	0.717
7 Ca	19.4	27.8	27.4	74.60	71.5	--	--	0.775
8 Ca	31.1	22.9	42.7	96.70	72.5	--	--	0.759
7 Na	45.4	1.70	50.9	98.00	82.5	--	--	0.728
8 Na	32.5	1.60	66.6	100.7	88.6	--	--	0.722
9 Ca	12.2	22.6	51.6	86.40	73.0	0.13	0.007	0.759
10 Ca	11.0	21.0	51.2	83.20	74.0	0.11	0.008	0.767
11 Ca	11.5	14.9	56.5	82.90	70.0	0.12	0.005	0.768
12 Ca	9.60	14.3	55.6	79.50	64.0	0.12	0.005	0.769
9 Na	12.8	3.80	64.5	81.10	70.0	0.13	0.005	0.732
10 Na	14.5	2.30	62.1	78.90	70.0	0.13	0.005	0.736
11 Na	10.7	2.10	69.3	82.10	67.0	0.11	0.005	0.749
12 Na	9.50	2.20	68.9	80.60	60.0	0.12	0.006	0.724


A determinação de íons metálicos foi feita por espectrometria de absorção atômica (Analyst 200 da Perkin Elmer). Índices de encurvamento e torção das fibras (ICp e ID) e comprimento das fibras (l) foram determinados com microscópio trinocular Zeiss e análise computadorizada de imagens (software Leica QWIN), em conformidade com a metodologia descrita no artigo:

- Area, M.C., Felissia, F.E., Ferreira, P.J., Carvalho, M.G., Barboza, O.M., Bengoechea, D.I. 2008. Caracterización de pulpas kraft de *Eucalyptus grandis* tratadas con fosfonatos en diferentes etapas de blanqueo TCF. CIADICYP 2008, Guadalajara, México, octubre. <http://www.riadicyp.org.ar>

O total de ácidos carboxílicos foi determinado por titulação condutométrica em conformidade com o método descrito em:

- Katz, S.; Beatson, R. P.; Scallan, A. M. 1984. Determination of Strong and Weak Acidic Groups in Sulfite Pulps, *Svensk Papperstid.*, 87, no. 6: R48-53

Agradecimentos

As determinações da densidade das fibras foram realizadas nos laboratórios da CIEPQPF, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade de Coimbra (cortesia de Paulo Ferreira e M. Graça Carvalho). As medições com microscópio foram feitas por Olga Barboza e Dora Bengoechea (PROCYP, FCQYN, UNaM) 


The metallic ion determination was performed by atomic absorption spectroscopy (Analyst 200 of Perkin Elmer). Curl and kink indexes of fibers (ICp and ID) and fiber length (l) were determined with a trinocular Zeiss microscope and computerized images analysis (Leica QWIN software), in agreement with the methodology described in the article:

- Area, M.C., Felissia, F.E., Ferreira, P.J., Carvalho, M.G., Barboza, O.M., Bengoechea, D.I. 2008. Caracterización de pulpas kraft de Eucalyptus grandis tratadas con fosfonatos en diferentes etapas de blanqueo TCF. CIADICYP 2008, Guadalajara, México, octubre. <http://www.riadicyp.org.ar>

Total carboxylic acids were determined by conductimetric titration in agreement with the method described in:

*- Katz, S.; Beatson, R. P.; Scallan, A. M. 1984. Determination of Strong and Weak Acidic Groups in Sulfite Pulps, *Svensk Papperstid.*, 87, no. 6: R48-53*

Acknowledgments

The determinations of fiber density were accomplished in the laboratories of the CIEPQPF, Chemical Engineering Department, Faculty of Science and Technology of University of Coimbra (courtesy of Paulo Ferreira and M. Graça Carvalho). The microscopic measurements were carried out by Olga Barboza and Dora Bengoechea (PROCYP, FCQYN, UNaM) 

REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. Page, D. H. 1969. *A theory for the tensile strength of paper*. Tappi J. 52 (4): 674-681.
2. W.L. Ingmanson, E.F. Thode. 1959. *Factors contributing to the strength of a sheet of paper*, Tappi J, 42 (1), pp. 83-93.
3. Dasgupta, S. 1994. *Mechanism of Paper Tensile-Strength Development Due to Pulp Beating*, Tappi J. 77, no. 6: 158-166.
4. Seth, R. S.; Page, D. H. 1996. *The Problem of Using Page's Equation to Determine Loss in Shear Strength of Fiber-Fiber Bonds Upon Pulp Drying*, Tappi J. 79, no. 9: 206-210.
5. Gurnagul, N.; Ju, S.; Page, D.H. 2001. *Fibre-fibre bond strength of once-dried pulps*. J Pulp Pap Sci 27, no. 3: 88-91.
6. Batchelor, W.J., Westerlind, B.S., Hagglund, R., Gradin, P. 2006. *Effect of test conditions on measured loads and displacements in zero-span testing*, Tappi J., 5(10):3.
7. Gurnagul, N.; Page, D. H. 1989. *The Difference Between Dry and Rewetted Zero-Span Tensile Strength of Paper*, Tappi J. 72, no. 12: 164-167.

8. Batchelor, W. 2006. *The zero-span test-what are we measuring?*, Euromech Colloquium 486 Deformation and Fracture Processes in Paper and Wood Materials, Sweden, 2-15 June.
9. Felissia, F.E.; Area, M.C. 2004. *Phosphonates in kraft pulping and brown stock washing of Eucalyptus pulps*. Appita Journal, 57(1), 30-34.
10. Area, M.C.; Felissia, F.E. 2005. *Chelating agents management to obtain TCF bleached Eucalyptus grandis kraft pulps*. Appita Journal, 58(2), 143-148.
11. Area, M.C.; Felissia, F.E. 2007. *Bleaching Eucalyptus grandis kraft pulps using a short TCF sequence*. TAPPSA Journal, March. http://www.tappsa.co.za/html/statistical_process_control.html.
12. Area, M. C., Carvalho, M.G.V.S., Ferreira, P.J., Felissia, F.E., Barboza, O.M., Bengoechea, D.I., *The influence of pulping and washing conditions on the properties of Eucalyptus grandis unbleached kraft pulps*, Bioresource Technology 101 (2010) 1877–1884.
13. Area, M.C., Felissia, F.E., Ferreira, P.J., Carvalho, M.G., Barboza, O.M., Bengoechea, D.I. 2008. *Caracterización de pulpas kraft de Eucalyptus grandis tratadas con fosfonatos en diferentes etapas de blanqueo TCF*. CIADICYP 2008, Guadalajara, México, 20-23 octubre. <http://www.riadicyp.org.ar>
14. Batchelor, W.J., He, J. 2005. *A new method for determining the relative bonded area*, Tappi J., 4 (6):23-28.
15. Batchelor, W.J., Kibblewhite, R.P. 2006. *Calculation of relative bonded area and scattering coefficient from sheet density and fibre shape*, Holzforschung, 60(3):253-258.
16. Batchelor, W.J., Kibblewhite, R.P., He, J. 2007. *A new method for measuring RBA applied to the Page equation for the tensile strength of paper*, International Paper Physics conference, Batchelor, W.J., Ed., Appita, p 107-113.
17. Page, D. H.; Seth, R. S.; De Grace, J. H. 1979. *The elastic modulus of paper*. (1). Controlling mechanisms, Tappi 62, no. 9: 99-102.
18. Mohlin, U.B., Dahlbom, J., Hornatowska, J. 1996. *Fiber deformation and sheet strength*, Tappi J. 79 (6): 105-111.
19. Seth, R. S.; Chan, B.K. 1999. *Measuring fiber strength of papermaking pulps*, Tappi J. 82 (11): 115-120.
20. Scallan, A.M.; Grignon, J. 1979. *The effect of cations on pulp and paper properties*. Svensk Pappers-tidning, N°2, pp.40-46.
21. Snowman, V. R.; Genco, J. M.; Cole, B. J. W.; Kwon, H. B.; Miller, W. 1999. *Bond Strength of Oxygen-Delignified Kraft Pulps*, Tappi J. 82 (2): 103-109.