

INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE POLPAÇÃO E DO CONTEÚDO DE XILANAS DA POLPA NA BRANQUEABILIDADE

INFLUENCE OF THE PULPING PROCESS AND THE PULP XYLANS CONTENT ON BLEACHABILITY

Autores/Authors*: Cristiane Pedrazzi
Jorge Luiz Colodette
José Lívio Gomide
Rubens Chaves de Oliveira
Marcelo Coelho dos Santos Muguet

Palavras-chave: Branqueamento, celulose; *Eucalyptus grandis*; *Eucalyptus urograndis*; polpa química; deposição de xilanas

Keywords: bleaching, chemical pulp, *Eucalyptus grandis*; *Eucalyptus urograndis*; pulp; xylans deposition

RESUMO

A operação de branqueamento é o segundo maior componente de custo do processo de fabricação de polpa kraft. O consumo de reagentes no branqueamento é influenciado pela composição química da polpa, sendo seu teor de xilanas uma variável potencialmente importante. É necessário entender como as xilanas influenciam no branqueamento da polpa e como elas são impactadas por ele. Os objetivos deste estudo foram: 1) avaliar o efeito do processo de branqueamento no teor de xilanas de polpas kraft de eucalipto produzidas por diferentes protocolos de cozimento e do teor de xilanas dessas polpas na sua branqueabilidade; e 2) investigar o potencial de adsorção de xilanas durante o branqueamento. Os estudos de branqueamento foram realizados com polpas kraft de número kappa 17-18 de madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*, com conteúdos de xilanas variando de 6% a 21%. As polpas foram branqueadas até alvura 90% ISO com as seguintes seqüências de branqueamento: A-D-(EO)-D; O-A/D-(PO)-D; e CCE-O-A/D-(PO)-D. As polpas branqueadas com conteúdos de xilanas variando de 4,2% a 20,3% foram produzidas mediante alteração das condições operacionais das várias seqüências de branqueamento. O conteúdo de xilanas das polpas influenciou negativamente a sua branqueabilidade, aumentando o consumo de reagentes químicos. Por outro lado, a operação de branqueamento causou ligeira redução do teor de xilanas das polpas, especialmente naquelas em que foram depositadas xilanas. Mesmo assim, foi possível produzir polpas branqueadas com elevado conteúdo de xilanas (~20%) pela adição e adsorção dessas hemiceluloses na seqüência O-A/D-(PO)-D. As polpas branqueadas pela seqüência CCE-O-A/D-(PO)-D com baixo teor de xilanas e de ácidos hexenurônicos apresentaram elevada estabilidade de alvura.

ABSTRACT

The bleaching process is the second most important cost component in the kraft pulp production process. The chemicals consumption in the bleaching phase is influenced by the pulp chemical composition, the xylans content being a potentially important variable in the process. It's therefore mandatory understand how the xylans influence the pulp bleaching and how bleaching affects pulp xylans content. The objectives of this study were: 1) evaluate the impact of the bleaching process in xylans content of eucalyptus kraft pulps produced by different cooking protocols and the effect of the xylans content of these pulps in its bleachability; and 2) investigate the xylans adsorption potential during the bleaching process. The bleaching studies were carried out with kraft pulps having kappa numbers 17 – 18, from *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus urograndis* woods and with xylans contents ranging from 6% to 21%. Pulps were bleached up to 90% ISO brightness through the following bleaching sequences: A-D-(EO)-D; O-A/D-(PO)-D; e CCE-O-A/D-(PO)-D. The bleached pulps with xylans contents ranging from 4,2% to 20,3% were produced by changing operating conditions in the several bleaching sequences. The pulps xylans content negatively influenced the pulp bleachability and increased consumption of chemical reagents. On the other hand, the bleaching operation slightly reduced the pulps xylans content, particularly those in which xylans were added during the process. Even so, it was possible to produce bleached pulps with high xylans content (~20%) by addition and adsorption of such hemicelluloses in the O-A/D-(PO)-D sequence. The pulps bleached by the CCE-O-A/D-(PO)-D sequence, with low xylans and hexenuronic acids content, gave evidence of high brightness stability.

*Referências dos autores / Authors' references:

1. Laboratório de Celulose e Papel, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil / Pulp and Paper Laboratory, Federal University of Viçosa, Viçosa, MG, Brazil
Autor correspondente / Corresponding author: cpedrazzi@terra.com.br

INTRODUÇÃO

Madeiras de folhosas apresentam forte variabilidade em suas composições química e estrutural, o que afeta significativamente o comportamento durante a transformação industrial em polpa celulósica (SJÖSTRÖM, 1992). A prática industrial mostra, por exemplo, que diferentes folhosas requerem diferentes condições de cozimento e branqueamento para atingir o mesmo grau de deslignificação e branqueabilidade (NETO *et al.*, 2005). Muitas dessas variações podem estar relacionadas com a variabilidade da qualidade das madeiras, mas outras, certamente, estão relacionadas com as operações de cozimento, que afetam tanto a natureza química da lignina quanto a fração de carboidratos e o teor de ácidos hexenurônicos (HexA) na polpa.

Essas características são, provavelmente, os fatores responsáveis pela branqueabilidade e estabilidade da alvura da polpa. Por causa de sua dupla ligação conjugada com a carbonila do ácido, os ácidos hexenurônicos, presentes nas cadeias laterais das hemiceluloses das polpas celulósicas, reagem com os agentes eletrofílicos do branqueamento - como o dióxido de cloro, o cloro, o ozônio e os perácidos -, resultando em maior consumo de reagentes. Segundo COSTA e COLODETTE (2002), espera-se que os HexA e outras estruturas derivadas dos carboidratos possam apresentar diferentes branqueabilidades, quando comparadas com a lignina residual, em virtude de vários reagentes químicos do branqueamento.

Portanto, polpas de mesmo número kappa contendo quantidades variáveis de HexA e de outras estruturas derivadas de carboidratos apresentam consumo diferenciado de oxidantes no branqueamento. As condições empregadas no branqueamento colaboram para modificar a composição de carboidratos, mais especificamente das hemiceluloses. Dentre as hemiceluloses da madeira de eucalipto, as xilanas são as mais importantes. A remoção, a preservação ou a adsorção de xilanas durante o branqueamento pode representar significante melhoria na qualidade desejada da polpa e forte impacto na economia do processo.

Um estudo sobre a adsorção de xilanas nas fibras demonstrou que a redução do conteúdo de xilanas aumenta a taxa de deslignificação e melhora a branqueabilidade de polpas de folhosas (ZOU *et al.*, 2002). Por outro lado, a retenção das xilanas durante o processo de branqueamento pode aumentar o rendimento do processo e a qualidade da polpa final, dependendo das condições utilizadas. Apesar dos vários estudos encontrados na literatura sobre a influência do teor de xilanas no cozimento e nas propriedades das polpas, são poucos os que mencionam como o branqueamento afeta o teor de xilanas da polpa e como essas xilanas afetam a branqueabilidade. Os objetivos deste estudo foram: 1) avaliar o impacto do processo de branqueamento no teor de xilanas de polpas kraft de *Eucalyptus grandis* e de *Eucalyptus urograndis* produzidas por diferentes protocolos de cozimento e do efeito do teor de xilanas da polpa na sua branqueabilidade; e 2) investigar o potencial de adsorção de xilanas durante o branqueamento.

INTRODUCTION

Hardwoods present high variation in chemical and structural composition, which significantly affect its behavior during industrial transformation in cellulosic pulp (SJÖSTRÖM, 1992). The industrial practice indicates, for instance, that different hardwoods ask for different cooking and bleaching conditions in order to attain an equal delignification and bleachability degree (NETO *et al.*, 2005). Many of such variations may be related to the variability in wood quality, but others are certainly related to cooking conditions, and both affect the chemical nature of lignin, the carbohydrates fraction and the hexenuronic acids (HexA) content in the pulp.

These properties are probably factors responsible for pulp bleachability and brightness stability. Due to its conjugated double bond with the acid carbonyl, the hexenuronic acids, located at the side chains of hemicelluloses in the cellulosic pulps, react with the bleaching electrophilic agents - like chlorine dioxide, chlorine, ozone and the peracids - leading to higher chemicals consumption. According to COSTA and COLODETTE (2002), it is expected HexA and other structures derived from carbohydrates reveal different bleachabilities when compared to the residual lignin, because of the several bleaching chemical reagents.

Therefore, pulps with same kappa number but variable amounts of HexA and other structures derived from carbohydrates expose different oxidant consumption during the bleaching process. Conditions used in pulps bleaching play a part in modifying carbohydrates composition, more specifically the hemicelluloses. Among eucalyptus wood hemicelluloses, the xylans are the most important. Removal, preservation or adsorption of xylans during bleaching may represent a significant improvements in desired pulp quality and a strong impact on process economy.

A study on adsorption of xylans on fibers has demonstrated that reduction in xylans content increases the delignification rate and improves the bleachability of hardwoods (ZOU *et al.*, 2002). On the other hand, xylans retention during bleaching process may increase process yield and final pulp quality, depending on conditions being used. Despite a series of existing studies about the influence of xylans content in pulp's cooking and properties, only a few mention how the bleaching process affects the pulp xylans content and how such xylans affect bleachability. Purpose of this study were: 1) evaluate impact of the bleaching process on xylans content of *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus urograndis* kraft pulps produced through different cooking protocols and the xylans content of the pulp on its bleachability; and 2) investigate xylans adsorption potential during the bleaching process.

MATERIAIS E MÉTODOS

Polpas kraft não branqueadas de número kappa 17-18 de *Eucalyptus grandis* e de um híbrido de *Eucalyptus urophylla* versus *Eucalyptus grandis* - o *Eucalyptus urograndis* -, foram produzidas por quatro diferentes protocolos de cozimentos. As principais características das polpas não branqueadas são apresentadas na **Tabela 1**.

Operações de cozimento para obtenção das polpas marrons

Os cavacos de madeiras de *Eucalyptus grandis* e de *Eucalyptus urograndis* foram submetidos a quatro diferentes protocolos de cozimento, que produziram polpas com diferentes características químicas, principalmente quanto ao conteúdo de xilanas. Os protocolos de cozimento utilizados foram: 1) kraft convencional; 2) kraft com pré-hidrólise; 3) kraft de alta alcalinidade; e 4) kraft de alto rendimento. No segundo e terceiro protocolos, as condições de cozimento foram ajustadas para resultarem polpas com baixo conteúdo de xilanas (~8%). No primeiro e quarto protocolos, as condições foram controladas para obter polpas com conteúdos de xilanas normal (14%-16%) e elevado (~20%), respectivamente. A **Tabela 2** apresenta o sumário das condições empregadas nos diferentes protocolos para produção das polpas marrons de número kappa 17-18 com as madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*.

Branqueamentos

As polpas marrons dos quatro protocolos de cozimento foram branqueadas até alvura 90% ISO com as seguintes sequências de branqueamento: A-D-(EO)-D; O-A/D-(PO)-D; e CCE-O-A/D-(PO)-D, onde: CCE- extração com soda a frio; (A)- tratamento ácido; (O)- designificação com oxigênio em único estágio; (A/D)- estágio ácido a quente seguido de dioxidação; (D₁)- designificação por dióxido de cloro; (EO)- extração por oxigênio sob alta pressão; (PO)- extração por oxigênio e peróxido de hidrogênio sob alta pressão; (D)- bran-

MATERIALS AND METHODS

Non bleached kraft pulps with kappa numbers 17-18 obtained from *Eucalyptus grandis* and a hybrid of *Eucalyptus urophylla* versus *Eucalyptus grandis* (*Eucalyptus urograndis* species) were produced by four different cooking protocols. The main characteristics of the non bleached pulps are in **Table 1**.

Cooking operations for brown pulps production

The *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus urograndis* wood chips were submitted to four different cooking protocols, which led to pulps with different chemical properties, particularly concerning the xylans content. The cooking protocols used were: 1) conventional kraft; 2) kraft with pre-hydrolysis; 3) high alkalinity kraft; and 4) high yield kraft. In second and third protocols, cooking conditions were adjusted to produce pulps with low xylans content (~8%). The first and fourth protocols had their conditions controlled for the production of pulps with normal (14%-16%) and high (~20%) xylans content, respectively. **Table 2** summarizes the conditions used in the different protocols for the production of brown pulps with kappa numbers 17-18, made from *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus urograndis* woods.

Bleaching

The brown pulps from the four cooking protocols were bleached up to 90% ISO brightness by the following bleaching sequences: A-D-(EO)-D; O-A/D-(PO)-D; e CCE-O-A/D-(PO)-D, where: CCE- with cold caustic extraction, (A)- acid treatment, (O)- single stage oxygen delignification, (A/D)- hot acid stage followed by dioxidation, (D₁)- delignification by chlorine dioxide, (EO)- high pressure oxygen extraction, (PO)- high pressure oxygen and hydrogen peroxide extraction, (D)- bleaching with chlorine

Tabela 1. Principais características das polpas marrons produzidas mediante quatro protocolos de cozimento kraft de madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis* / **Table 1.** Main characteristics of brown pulps produced by the four kraft cooking protocols from *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus urograndis* woods

Madeira Wood	Protocolo Protocol	Número kappa Kappa number	Alvura (%) Brightness (%)	Viscosidade (mPa.s) Viscosity (mPa.s)	Xilanas (%) Xylans (%)	Ácidos hexenurônicos (mmol/kg) Hexenuronic acids (mmol/kg)
<i>E. grandis</i>	1	17,6	41,0	63,2	15,2	61,8
	2	17,2	34,9	117	6,0	14,6
	3	17,1	41,1	17,4	7,0	31,7
	4	17,0	36,7	79,2	20,2	63,4
<i>E. urograndis</i>	1	17,0	36,2	69,5	17,7	59,6
	2	17,2	28,4	108	6,4	16,5
	3	17,0	38,6	20,9	8,1	43,2
	4	17,0	36,5	100	21,3	53,9

Tabela 2. Condições utilizadas nos quatro protocolos de cozimento para produção das polpas marrons de madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis* / Table 2. Conditions used in the four cooking protocols for production of the brown pulps from *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus urograndis* woods

Madeira Wood	Protocolo Protocol	Sulfidez (%) Sulfidity (%)	Licor/ madeira (m ³ /t) Liquor/wood (m ³ /t)	Temp. (°C) Temp. (°C)	Tempo até temperatura (min) Time to temperature (min)	Tempo na temperatura (min) Time at temperature (min)	Álcali ativo total (g/L) Total active alkali (g/L)	Fator H H Factor
<i>E. grandis</i>	1	34	4/1	170	90	40	20	724
	2	34	4/1	170	90	40	17,6	724
	3	34	4/1	151	90	22	74,2	92
	4	34	4/1	151	90	160	18,5	508
<i>E. urograndis</i>	1	34	4/1	170	90	90	20	1.493
	2	34	4/1	170	90	90	17,6	1.493
	3	34	4/1	151	90	28	75,2	110
	4	34	4/1	151	90	360	18,5	1.111

Tabela 3. Condições gerais aplicadas nos estágios das sequências de branqueamento A-D-(EO)-D; O-A/D-(PO)-D; e CCE-O-A/D-(PO)-D / Table 3. General conditions used at the stages of bleaching sequences A-D-(EO)-D; O-A/D-(PO)-D and CCE-O-A/D-(PO)-D

Condições / Conditions	Estágios de branqueamento / Bleaching stages							
	CCE	O	A	A/D	D ₁	(EO)	(PO)	D ₂
Consistência (%) Consistency (%)	12	10	10	10/10	10	10	10	10
Tempo (min) Time (min)	30	60	120	120/15	60	60	60	120
Temperatura (°C) Temperature (°C)	25	100	95	95/95	80	110	85	80
Pressão (kPa) Pressure (kPa)	-	600	-	-	-	600	300	-

queamento com dióxido de cloro. A escolha da sequência de branqueamento A-D-(EO)-D foi baseada em estudos disponíveis na literatura (COLODETTE *et al.*, 2007; PEDRAZZI *et al.*, 2009).

As polpas obtidas do cozimento kraft convencional (protocolo 1) foram também branqueadas, modificando-se o conteúdo de xilanas para mais e para menos. Para isso, operou-se com diferentes condições nos estágios de branqueamento, tendo-se, em algumas sequências, aplicado ou removido determinadas quantidades de xilanas. Na sequência O-A/D-(PO)-D foram adicionadas xilanas até alcançar teor final de aproximadamente 20% nas polpas branqueadas. Na sequência CCE-O-A/D-(PO)-D, as condições de branqueamento foram ajustadas para que parte das xilanas das polpas marrons fosse removida, originando polpas branqueadas com baixo teor de xilanas, que variou de 4% a 8%. As amostras de polpas marrons de *Eucalyptus grandis* e de *Eucalyptus urograndis* foram tratadas com o estágio CCE (Cold Caustic Extraction) no início da sequência de branqueamento, nas condições apresentadas na Tabela 3, e cargas de soda de 66,6 e 33,3 g/L, para produção de polpa branqueada com 4% e 8% de xilanas, respectivamente. A Tabela

dioxide. The election of the bleaching sequence A-D-(EO)-D was based on previous studies found in literature (COLODETTE *et al.*, 2007; PEDRAZZI *et al.*, 2009).

Pulps obtained from kraft conventional cooking (protocol 1) were also bleached, and the xylans amount was increased and decreased. Therefore, different conditions were used at the bleaching stages; in some sequences previously determined amounts of xylans were added and in other sequences removed. In sequence O-A/D-(PO)-D enough quantity of xylans was added to pulps with the purpose to reach a final content of approximately 20% xylans in the bleached pulps. In sequence CCE-O-A/D-(PO)-D, the bleaching conditions were adjusted for the removal of part of the xylans in brown pulps, so as to obtain bleached pulps with low xylans content, between 4% and 8%. Samples of *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus urograndis* brown pulps were treated by the CCE stage (Cold Caustic Extraction) at the beginning of the bleaching sequence, under conditions exposed in Table 3 plus loads of 66,6 e 33,3 g/L of soda

3 mostra as condições gerais empregadas nos vários estágios das sequências de branqueamento estudadas.

Os tratamentos CCE e ácido (A) foram efetuados em sacos de polietileno, com amostras de 300 g de polpa absolutamente seca (a.s.). A deslignificação com oxigênio em único estágio (O) e estágio ácido a quente seguido de dioxidação (A/D) foi efetuada em um reator/misturador modelo Mark V (Quantum Technologies Inc.) com amostras de 300 g e 290 g de polpa absolutamente seca, respectivamente. O estágio de deslignificação por dióxido de cloro (D_1) foi efetuada em sacos de polietileno com amostras de 290 g de polpa absolutamente seca, nas condições apresentadas na Tabela 3. O licor de branqueamento contendo ClO_2 , H_2O e NaOH foi adicionado à polpa a temperatura ambiente. A extração por oxigênio sob alta pressão (EO) foi efetuada em um reator/misturador modelo Mark V com amostras de 280 g de polpa absolutamente seca. A polpa foi depositada no reator com consistência adequada e aquecida até à temperatura desejada. Atingida a temperatura e sob agitação constante foram injetadas as cargas preestabelecidas de NaOH no sistema, elevando-se a pressão de reação com oxigênio (O_2) até o valor estabelecido (600 kPa). No estágio de extração por oxigênio e peróxido de hidrogênio sob alta pressão (PO) os procedimentos foram os mesmos descritos anteriormente, porém com o acréscimo de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) junto com a soda (NaOH).

Para o estágio de branqueamento com dióxido de cloro (D_2) também foram utilizados sacos de polietileno com amostras de 250 gramas de polpa absolutamente seca. Todos os estágios foram efetuados em duplicata. O custo dos reagentes químicos de branqueamento foi calculado em US\$/t a.s. de polpa branqueada. Os preços dos reagentes (US\$/t do produto) foram usados para calcular os custos dos reagentes químicos de branqueamento. Todos os produtos foram considerados na base 100%: dióxido de cloro = US\$1,000,00; peróxido de hidrogênio = US\$850,00; oxigênio = US\$100,00; hidróxido de sódio = US\$500,00; ácido sulfúrico = US\$80,00 e sulfato de magnésio = US\$270,00.

Caracterização química das polpas

As polpas branqueadas foram caracterizadas quimicamente com as seguintes análises: composição de carboidratos totais, ácidos hexenurônicos (HexA) e lignina Klason. A composição de carboidratos foi determinada por cromatografia a gás (GC – Gas Chromatography) de acordo com THEANDER e WESTERLUND (1986). O gás utilizado foi o hélio (He) a um fluxo de 0,9 mL min⁻¹. Foram utilizados padrões analíticos de glicose, xilose, manose e arabinose para a construção das curvas de calibração e quantificação dos carboidratos. O conteúdo de ácidos hexenurônicos foi determinado usando método descrito por GELLERSTEDT & LI (1996), o qual inclui hidrólise seletiva dos ácidos hexenurônicos com acetato de mercúrio seguido da oxidação do produto da hidrólise - o ácido 4-deoxy-4-hexenurônicos (HexA) - com periodato para gerar o ácido β -formil-pirúvico e posterior condensação com ácido tiobarbitúrico para obtenção de uma forma colorida adequada a separação e de-

for the production of bleached pulp with 4% and 8% xylans contents, respectively. Table 3 shows the general conditions (consistency, temperature, time and pressure) used during the several stages of the studied bleaching sequences.

CCE and acid (A) treatments were run in polyethylene bags, with 300 g samples of oven-dry pulp (o.d.). The single stage oxygen delignification (O) and the hot acid stage followed by dioxidation (A/D) were carried out in a Mark V model reactor/mixer (Quantum Technologies Inc.) with 300 g and 290 g samples of oven-dry pulp, respectively. The chlorine dioxide delignification stage (D_1) was run in polyethylene bags with 290 g completely dried pulp samples, under the conditions given in Table 3. The bleaching liquor containing ClO_2 , H_2O and NaOH was added to the pulp at room temperature. High pressure oxygen extraction (EO) took place in a Mark V model reactor/mixer with oven-dry 280 g pulp samples. The pulp was placed in the reactor in adequate consistency and heated up to the required temperature. After the temperature was reached, and under constant stirring, pre-established NaOH loads were added and reaction pressure raised with oxygen (O_2) to the desired level (600 kPa). At the high pressure oxygen and hydrogen peroxide extraction (PO) the procedures were the same as previously reported; however, hydrogen peroxide (H_2O_2) was added along with sodium hydroxide (NaOH).

For the chlorine dioxide bleaching stage (D_2), polyethylene bags with 250 g samples of completely dried (o.d.) pulp were also used. All stages were performed in duplicate. The cost of chemicals used in bleaching process was calculated as US\$/t o.d. of bleached pulp. Prices of reagents (US\$/t of product) were used for calculating cost of the bleaching chemicals. All products were considered on a 100% basis: chlorine dioxide = US\$1,000.00; hydrogen peroxide = US\$850.00; oxygen = US\$100.00; sodium hydroxide = US\$500.00; sulphuric acid = US\$80.00 and magnesium sulphate = US\$270.00.

Chemical characterization of pulps

The bleached pulps were chemically characterized by the following analyses: composition of total carbohydrates, hexenuronic acids (HexA) and Klason lignin. The composition of carbohydrates was determined by gas chromatography (GC – gas chromatography) according to THEANDER and WESTERLUND (1986). The gas used was helium (He) at a 0.9 mL min⁻¹ flow rate. Analytical standards for glucose, xylose, manose and arabinose were used for building calibration curves and for the quantification of carbohydrates. The hexenuronic acids content was determined as per method exposed by GELLERSTEDT & LI (1996), based on selective hydrolysis of the hexenuronic acids with mercury acetate followed by oxidation of the product obtained by the hydrolysis - the 4-deoxy-4-hexenuronic acid (HexA) - with periodate for producing β -formyl-pyruvic acid, and further condensation with thiobarbituric acid in order to obtain an appropriate colored sample for separation and detection by HPLC (high

Tabela 4. Procedimentos analíticos para caracterização físico-química das polpas branqueadas**Table 4. Analytical procedures for the physicochemical characterization of bleached pulps**

Parâmetros / Parameters	Referências / References
Número kappa / Kappa number	TAPPI T 236 cm-85 / TAPPI T 236 cm-85
Viscosidade / Viscosity	TAPPI T 230 om-94 / TAPPI T 230 om-94
Alvura / Brightness	TAPPI T 525 om-92 / TAPPI T 525 om-92
Reversão de alvura / Brightness reversion	TAPPI UM 200 / TAPPI UM 200
COT do efluente / TOC of effluent	Standard Methods - 5310 / Standard Methods - 5310
Formação manual das folhas / Handsheet formation	TAPPI T 218 sp-97 / TAPPI T 218 sp-97
Titulações de soluções e residuais dos reagentes do branqueamento Solutions titration and residuals of the bleaching chemicals	Kraft, P., In: <i>Pulp & Paper Manufacture</i> , Vol. 1, McDonald, R. G. (editor), 2 nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725 Kraft, P., In: <i>Pulp & Paper Manufacture</i> , Vol. 1, McDonald, R. G. (editor), 2 nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725

teção por HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Pressão). A lignina Klason foi determinada conforme norma Tappi T222 om-83 com modificações: a hidrólise dos carboidratos foi realizada em autoclave, onde as amostras foram deixadas a 125°C e 1,4 bar de pressão. Após os vários estágios de branqueamento das sequências A-D-(EO)-D; O-A/D-(PO)-D; e CCE-O-A/D-(PO)-D foram determinados o número kappa, a viscosidade, a alvura das polpas e os teores de carbono orgânico total (COT) dos filtrados. As análises das polpas, dos licores residuais e dos filtrados do branqueamento foram realizadas conforme procedimentos e normas descritos na **Tabela 4**.

Os valores encontrados para o rendimento da pré-deslignificação com oxigênio (equação 1) e do branqueamento (equação 2), baseados na medição do teor de carbono orgânico total (COT), foram determinados por meio de equações descritas a seguir:

- Rendimento da pré-O₂ (%) = 0,0719*COT (kgC/t a.s.) + 0,9844 (equação 1).
- Rendimento do branqueamento (%) = 0,0812*COT (kgC/t a.s.) + 1,913 (equação 2).

O rendimento total foi calculado com base nos rendimentos parciais do cozimento, da pré-O₂ e do branqueamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Influência do processo de polpação no branqueamento das polpas

Os resultados do branqueamento O-A/D-(PO)-D das polpas provenientes do protocolo 1 (cozimento kraft convencional) estão na **Tabela 5**. Os valores de reversão de alvura, lignina Klason, viscosidades e teores de xilanas e de ácidos hexenurônicos (HexA) estão dentro do esperado para polpas kraft de eucalipto branqueadas com sequências ECF (GOMIDE *et al.*, 2000; LONGUE, 2007). Os conteúdos de xilanas, de 14,8% e 15,6% para as madeiras de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente, são típicos de polpas kraft de eucalipto. A polpa derivada do *E. grandis* consumiu 0,09% mais cloro ativo total do que a de *E. urograndis* para alcançar a mesma alvura

pressure liquid chromatography). The Klason lignin was determined according to Tappi standard T222 om-83 with modifications: the hydrolysis of the carbohydrates was carried out in an autoclave where samples were sited at 125°C and 1.4 bar pressure. After the various stages of the bleaching sequences A-D-(EO)-D; O-A/D-(PO)-D and CCE-O-A/D-(PO)-D, kappa number, viscosity and brightness of the pulps and total organic carbon contents of the filtrates (TOC) were determined. The analysis of pulps, residual liquors and filtrates from the bleaching were performed in accordance with procedures and standards given in **Table 4**.

Results obtained for the oxygen pre-delignification yields (equation 1) and of the bleaching (equation 2), based on the measure of total organic carbon content (TOC), were obtained by use of equations given below:

- Yield of pre-O₂ (%) = 0.0719*TOC (kgC/t o.d.) + 0.9844 (equation 1).
- Yield of bleaching (%) = 0.0812*TOC (kgC/t o.d.) + 1.913 (equation 2).

The total yield was calculated from partial yields of the cooking, the pre-O₂ and the bleaching.

RESULTS AND DISCUSSION

Influence of the pulping process on pulps bleaching

Results of the O-A/D-(PO)-D bleaching sequence of pulps from protocol 1 (conventional kraft cooking) are in **Table 5**. Obtained numbers for brightness reversion, Klason lignin, viscosities, xylans and hexenuronic acids content (HexA) are as expected for eucalyptus kraft pulps bleached through ECF sequences (GOMIDE *et al.*, 2000; LONGUE, 2007). The xylans contents of 14.8% and 15.6% for *E. grandis* and *E. urograndis* woods, respectively, are typical values for eucalyptus kraft pulps. The pulp from *E. grandis* consumed 0,09% more total active chlorine than the pulp from *E. urograndis* for reaching the same final

Tabela 5. Resultados do branqueamento O-A/D-(PO)-D para as polpas do cozimento kraft convencional (protocolo 1) de madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis* / Table 5. Results of the O-A/D-(PO)-D bleaching for pulps from conventional kraft cooking (protocol 1) of *E. grandis* and *E. urograndis* woods

Resultados / Results	O-A/D-(PO)-D	
	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
ClO ₂ (% como Cl ₂) / ClO ₂ (% as Cl ₂)	2,77	2,68
H ₂ O ₂ (%) / H ₂ O ₂ (%)	0,30	0,30
O ₂ (%) / O ₂ (%)	2,40	2,40
NaOH (%) / NaOH (%)	1,25*	1,25*
H ₂ SO ₄ (%) / H ₂ SO ₄ (%)	1,50	1,50
MgSO ₄ (%) / MgSO ₄ (%)	0,30	0,30
ClO ₂ (% como tal) / ClO ₂ (% as such)	1,05	1,02
Cloro ativo total (%) ¹ / Total active chlorine (%) ¹	3,40	3,31
Alvura (% ISO) / Brightness (% ISO)	89,90	90,00
Alvura revertida (% ISO) / Reverted brightness (% ISO)	87,10	87,20
Reversão (% ISO) / Reversion (% ISO)	2,80	2,80
Viscosidade (mPa.s) / Viscosity (mPa.s)	16,50	16,00
Xilanas (%) / Xylans (%)	14,80	15,60
Glucanas (%) / Glucans (%)	84,60	81,20
Ácido hexenurônico (mmol/kg) / Hexenuronic acid (mmol/kg)	9,20	11,00
Lignina Klason (%) / Klason lignin (%)	0,70	0,70
Custo de reagentes (US\$/t a.s.) / Reagent costs (US\$/t o.d.)	23,70	23,40
Rendimento do cozimento (%) / Cooking yield (%)	53,90	51,10
Rendimento da pré-O ₂ (%) / Pre-O ₂ yield (%)	98,00	97,70
Rendimento do branqueamento (%) / Bleaching yield (%)	96,70	96,50
Rendimento total (%) / Total yield (%)	51,10	48,20
Custo da madeira (US\$/t) ² / Wood cost (US\$/t) ²	58,70	62,30
Custo madeira + branqueamento (US\$/t) / Wood + bleaching cost (US\$/t)	82,40	85,70

¹ Cloro ativo total = (ClO₂ * 2,63 + H₂O₂ * 2,09); ² Madeira a US\$30,00/t a.s. * Não inclui NaOH aplicado no estágio O.

¹Total active chlorine = (ClO₂ * 2,63 + H₂O₂ * 2,09); ²Wood at US\$30,00/t o.d. - * Not included NaOH added at stage O.

final, isso em razão de seu número kappa inicial mais alto (Tabela 1). Os custos operacionais do processo foram da ordem de US\$82,4 e 85,7/t a.s. para as madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente, diferença explicada pelos rendimentos totais de 51,1% e 48,2% para essas madeiras.

O sumário dos resultados dos branqueamentos das polpas dos protocolos de cozimento 2 (kraft com pré-hidrólise), 3 (kraft de alta alcalinidade) e 4 (kraft de alto rendimento) pelas sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D é apresentado na Tabela 6.

As polpas marrons obtidas do protocolo de cozimento 2 apresentaram altas viscosidades (Tabela 1) drasticamente reduzidas durante o branqueamento, disso resultando amostras branqueadas com viscosidades variando de 11,9 a 19,2 mPa.s (Tabela 6). A severa perda de viscosidade deveu-se a remoção de grande parte das xilanas na etapa de pré-hidrólise, que deixa as cadeias de celulose das fibras desprotegidas e mais vulneráveis ao efeito dos reagentes químicos oxidantes utilizados no branqueamento. Essa mesma tendência foi também verificada em trabalho realizado por Longue (2007). As

brightness, this due to its higher initial kappa number (Table 1). The process operational costs were in the range of US\$82.4 and 85.7/t o.d. for the *E. grandis* and *E. urograndis* woods, respectively, a difference explained by the respective total yields of 51.1% and 48.2% for such woods.

The summary of the results of the bleaching of pulps processed through cooking protocols 2 (kraft pre-hydrolysis), 3 (high alkalinity kraft) and 4 (high yield kraft) by sequences A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D is given in Table 6.

Brown pulps from cooking protocol 2 presented high viscosities (Table 1), but drastically reduced during the bleaching process, resulting in bleached samples with viscosities from 11.9 to 19.2 mPa.s (Table 6). The severe loss of viscosity happened due to the removal of large amount of xylans at the pre-hydrolysis stage, which turns the fibers cellulose chains unprotected and more vulnerable to attacks from the oxidizing chemicals used at the bleaching. This same trend was also noticed in a work by LONGUE (2007). The highest viscosities were exhibited by pulps bleached through the A-D-(EO)-D sequence,

Tabela 6. Resultados dos branqueamentos A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D das polpas dos cozimentos kraft com pré-hidrólise (protocolo 2), kraft de alta alcalinidade (protocolo 3) e kraft alto rendimento (protocolo 4) de madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis* / Table 6. Results of the A-D-(EO)-D and O-A/D-(PO)-D bleaching of pulps from pre-hydrolysis kraft cooking (protocol 2), high alkalinity kraft cooking (protocol 3) and high yield kraft cooking (protocol 4) of *E. grandis* and *E. urograndis* woods

Resultados Results	A-D-(EO)-D						O-A/D-(PO)-D					
	<i>E. grandis</i>			<i>E. urograndis</i>			<i>E. grandis</i>			<i>E. urograndis</i>		
Protocolos Protocols	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4
ClO ₂ (% como Cl ₂) ClO ₂ (% as Cl ₂)	4,84	4,60	4,60	5,12	5,02	4,94	2,33	2,81	3,16	2,48	2,84	3,50
H ₂ O ₂ (%) H ₂ O ₂ (%)	-	-	-	-	-	-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
O ₂ (%) O ₂ (%)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
NaOH (%) NaOH (%)	2,57	2,57	2,65	2,57	2,57	2,60	1,32*	1,32*	1,30*	1,32*	1,32*	1,30*
H ₂ SO ₄ (%) H ₂ SO ₄ (%)	0,4	0,4	1,6	0,4	0,4	1,6	1,0	1,0	1,4	1,0	1,0	1,4
MgSO ₄ (%) MgSO ₄ (%)	-	-	-	-	-	-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
ClO ₂ (% como tal) ClO ₂ (% as such)	1,84	1,75	1,75	1,95	1,98	1,88	0,89	1,07	1,20	0,94	1,08	1,33
Cloro ativo total (%) ¹ Total active chlorine (%) ¹	4,84	4,60	4,60	5,12	5,02	4,94	2,96	3,44	3,79	3,11	3,47	4,13
Alvura (% ISO) Brightness (% ISO)	90,0	90,2	90,1	90,2	90,1	89,9	90,2	90,1	90,0	90,1	90,0	90,1
Alvura revertida (% ISO) Reverted brightness (% ISO)	88,4	88,5	87,2	88,7	88,2	86,9	88,7	88,6	87,1	88,7	88,3	86,9
Reversão (% ISO) Reversion (% ISO)	1,6	1,7	2,9	1,5	1,9	3,0	1,5	1,5	2,9	1,4	1,7	3,2
Viscosidade (mPa.s) Viscosity (mPa.s)	17,1	6,4	23,6	19,2	7,4	27,1	11,9	5,4	18,3	13,2	6,1	24,1
Xilanas (%) Xylans (%)	5,5	6,80	18,5	5,8	7,40	19,6	5,0	6,4	18,6	5,3	7,3	20,3
Glucanas (%) Glucans (%)	93,1	92,6	80,5	92,7	91,8	79,4	94,0	93,0	80,5	93,4	92,2	79,0
AHex. (mmol/kg) HexA (mmol/kg)	5,5	3,9	12,0	3,9	4,2	12,3	5,8	4,2	11,9	4,0	4,10	12,8
Lignina Klason (%) Klason lignin (%)	0,8	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9	0,7	0,6	0,9	1,0	0,7	0,9
Custo de reagentes (US\$/t a.s.) Reagent costs (US\$/t o.d.)	33,6	32,7	34,0	34,6	34,9	35,1	22,0	23,8	25,4	22,6	23,9	26,7
Rend. do cozimento (%) Cooking yield (%)	44,4	48,5	62,2	40,4	44,6	58,2	44,4	48,5	62,2	40,4	44,6	58,2
Rend. da pré-O ₂ (%) Pre-O ₂ yield (%)	100	100	100,0	100	100	100	97,7	97,8	98,0	97,8	97,8	98,0
Rend.do branqueamento (%) Bleaching yield (%)	95,4	94,7	97,0	95,3	94,5	96,8	95,5	95,1	97,1	95,3	94,9	97,0
Rendimento total (%) Yield (%)	42,4	45,9	60,3	38,5	42,2	56,3	41,4	45,1	59,2	37,7	41,4	55,3
Custo da madeira (US\$/t) ² Wood cost (US\$/t) ²	70,8	65,3	49,7	77,9	71,2	53,3	72,4	66,5	50,7	79,7	72,5	54,2
Custo madeira + branqueamento (US\$/t) Wood + bleaching cost (US\$/t)	104,0	98,0	83,7	112,0	106,0	88,3	94,4	90,4	76,1	102,0	96,4	80,9

¹ Cloro ativo total = (ClO₂*2,63 + H₂O₂*2,09); ² Madeira a US\$30,00/tas; *Não inclui NaOH aplicado no estágio O. Rend. = rendimento.

¹ Total active chlorine = (ClO₂*2,63 + H₂O₂*2,09); ² Wood at US\$30,00/t o.d.; *Not included NaOH added at stage O.

maiores viscosidades foram obtidas para as polpas branqueadas pela sequência A-D-(EO)-D, devido à ausência do estágio de deslignificação com oxigênio (COLODETTE *et al.*, 2007). Os conteúdos de xilanas foram de 5,5% e 5,8% para a sequência A-D-(EO)-D e de 5,0% e 5,3% para a sequência O-A/D-(PO)-D para madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente.

Nota-se que a sequência contendo a etapa de oxigênio resultou em maior perda de xilanas, o que era esperado em função do forte caráter alcalino desta etapa. Os baixos teores de ácidos hexenurônicos encontrados para as amostras branqueadas com a sequência A-D-(EO)-D (5,5 e 3,9 mmol/kg) e com a sequência O-A/D-(PO)-D (5,8 e 4,0 mmol/kg) tiveram valores muito baixos de reversão de alvura, da ordem de 1,4% a 1,6%. LONGUE (2007) afirma que, em geral, as polpas de cavacos auto-hidrolisados apresentam menor reversão de alvura em razão de seus baixos teores de ácidos hexenurônicos. Nas sequências de branqueamento A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D foi necessário aplicar 0,28% e 0,15% mais cloro ativo total para as amostras de *E. urograndis* em comparação às de *E. grandis*, respectivamente. A sequência de branqueamento A-D-(EO)-D gastou mais cloro ativo do que a O-A/D-(PO)-D. Isto já era esperado, pois quando a etapa de oxigênio é excluída da frente da sequência de branqueamento há a redução de um estágio na sequência e, conseqüentemente, aumenta a demanda de dióxido de cloro necessário ao branqueamento da polpa, o que foi também verificado em trabalhos anteriores (COLODETTE *et al.*, 2007; PEDRAZZI *et al.*, 2009).

Esse maior consumo de reagentes na sequência A-D-(EO)-D resultou em aumento do custo operacional (custo da madeira + branqueamento) da ordem de US\$ 9,6 e 10,0/t a.s. para polpas de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. Esse acréscimo de custo poderia ser, eventualmente, compensado por melhorias nas propriedades do papel produzido, visto que as viscosidades das polpas dessa sequência foram maiores que as da sequência O-A/D-(PO)-D. Os rendimentos do branqueamento variaram de 95,3% a 95,5% e os rendimentos totais de 37,7% a 42,4%, sendo o valor menor encontrado na polpa de *E. urograndis* (37,7%) branqueada com a sequência O-A/D-(PO)-D e o maior (42,4%) na polpa de *E. grandis* branqueada com a sequência A-D-(EO)-D. Esses baixos rendimentos em relação ao processo kraft convencional resultaram em aumento considerável dos custos operacionais do processo.

Quanto às polpas do protocolo 3 (kraft de alta alcalinidade) observa-se que a remoção das xilanas durante o cozimento, em condições de alta alcalinidade, afetou consideravelmente a qualidade das polpas produzidas, o que é demonstrado pelas baixíssimas viscosidades das polpas marrons (Tabela 1) e branqueadas (Tabela 6). As viscosidades das polpas branqueadas com a sequência A-D-(EO)-D, apesar de baixas (6,4 e 7,4 mPa.s para *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente) foram maiores do que as das polpas branqueadas pela sequência O-A/D-(PO)-D (5,4 e 6,1 mPa.s). Esta tendência foi também observada para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 2. Segundo COLODETTE (2001), a deslignificação com oxigênio tem capacidade limitada devido a sua baixa seletividade, pois, além de

due to the oxygen delignification stage absence (COLODETTE *et al.*, 2007). The xylans contents were 5.5% and 5.8% for the A-D-(EO)-D sequence and 5.0% and 5.3% at the O-A/D-(PO)-D sequence, for *E. grandis* and *E. urograndis* woods, respectively.

It is to note that the sequence with oxygen stage led to higher xylans loss, which was expected because the strong alkaline character of such phase. The low hexenuronic acid contents found for samples bleached by the A-D-(EO)-D sequence (5.5 and 3.9 mmol/kg) and the O-A/D-(PO)-D sequence (5.8 and 4.0 mmol/kg) reflected in very low brightness reversion values, in the range of 1.4%-1.6%. LONGUE (2007) states that, in general, pulps from self-hydrolyzed chips present lower brightness reversion due to their low contents of hexenuronic acids. The bleaching sequences A-D-(EO)-D and O-A/D-(PO)-D required addition of 0.28% and 0.15% more total active chlorine for the *E. urograndis* wood samples comparatively to the *E. grandis* wood, respectively. The bleaching sequence A-D-(EO)-D required more active chlorine than the O-A/D-(PO)-D sequence. Fact already expected, since when the oxygen step is excluded from the start of the bleaching sequence, one stage of the sequence is eliminated and, as a consequence, the demand for chlorine dioxide required for the pulp bleaching increases, a behavior that was also noticed in previous studies (COLODETTE *et al.*, 2007; PEDRAZZI *et al.*, 2009).

Such increase in chemicals consumption at the A-D-(EO)-D sequence brought about an increase in operational costs (wood + bleaching costs) around US\$9.6 and 10.0/t o.d. for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis* woods, respectively. This cost increment could be, eventually, compensated by improvements in paper properties, since viscosities of the pulps produced by this sequence were higher than those from the O-A/D-(PO)-D sequence. The bleaching yields ranged from 95.3% to 95.5%, and the total yields from 37.7% to 42.4%; the lower value (37.7%) corresponding to the *E. urograndis* wood pulp bleached by the O-A/D-(PO)-D sequence, and the higher result (42.4%) to the *E. grandis* wood pulp, bleached by the A-D-(EO)-D sequence. These low yields, when compared to the conventional kraft process, generate a significant increase in operational costs.

Concerning pulps from protocol 3 (high alkalinity kraft), it can be noticed that the removal of xylans during cooking in high alkalinity conditions considerably affected the quality of the produced pulps, and this can be confirmed by the very low viscosities of the brown (Table 1) and bleached (Table 6) pulps. The viscosities of the pulps bleached by the A-D-(EO)-D sequence, despite being low (6.4 and 7.4 mPa.s for *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively), were higher than the ones of pulps bleached by the O-A/D-(PO)-D sequence (5.4 and 6.1 mPa.s). This trend was also noticed for the bleached pulps from the cooking protocol 2. According to COLODETTE (2001), delignification with oxygen has a limited capacity due to its low selectivity, as, besides to degrade the lignin, oxygen also spoils the carbohydrates in the pulps, impairing their quality; this may explain the higher viscosity values in samples of pulps bleached by the A-D-(EO)-D sequence. The xylans contents from

atacar a lignina, o oxigênio também degrada os carboidratos das polpas diminuindo sua qualidade, o que pode explicar os maiores valores de viscosidade nas amostras de polpas branqueadas com a sequência A-D-(EO)-D. Os valores de xilanas da sequência A-D-(EO)-D foram de 6,8% e 7,4% e na sequência O-A/D-(PO)-D de 6,4% e 7,3% para *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente.

Assim, como no branqueamento das polpas do protocolo de cozimento 2, as polpas branqueadas do protocolo 3 resultaram em baixos valores de reversão de alvura, que variaram de 1,5% a 1,9%, o que era esperado por se tratar de polpas com baixo conteúdo de xilanas e, por isso, reduzido teor de ácidos hexenurônicos (VUORINEN *et al.*, 1996). Em geral, os valores de reversão de alvura encontrados para as polpas branqueadas dos protocolos de cozimento 2 e 3 são plenamente aceitáveis para polpas de eucalipto de mercado. É interessante mencionar que a redução das xilanas minimiza a formação de unidades de xilose durante a despolimerização e, conseqüentemente, a formação de furfurais. As reações de despolimerização das xilanas durante o processo de cozimento e o uso de ácido no branqueamento favorecem a geração de altos teores de furfurais (RICE *et al.*, 1947). As polpas do protocolo 3, branqueadas com a sequência A-D-(EO)-D demandaram mais cloro ativo total que as polpas da sequência O-A/D-(PO)-D. Para as polpas atingirem a alvura de 90% ISO na sequência A-D-(EO)-D, foi necessário aplicar 1,16% e 1,55% mais cloro ativo para as amostras de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente, comparativamente à sequência O-A/D-(PO)-D.

As polpas de *E. grandis* consumiram menos cloro ativo do que as de *E. urograndis*, principalmente para a sequência de branqueamento A-D-(EO)-D. Com relação aos custos operacionais, as polpas branqueadas pela sequência A-D-(EO)-D originaram aumento de custos da ordem de US\$7,60 e 9,60/t a.s. para as polpas de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente, em relação à sequência O-A/D-(PO)-D. Os rendimentos do branqueamento e os rendimentos totais obtidos com a polpa do protocolo de cozimento 3 foram baixos em comparação, por exemplo, ao branqueamento de polpas obtidas pelo cozimento kraft convencional (branqueamento referência – Tabela 5), o que pode ser explicado pela alta carga de álcali aplicada no cozimento. Assim, é de se concluir que, além de remover eficientemente as xilanas, o excesso de soda no cozimento também provocou a degradação das cadeias de celulose, produzindo polpas branqueadas de baixa qualidade, ocorrência comprovada pelas baixas viscosidades, além de afetar a economia do processo em razão dos baixos rendimentos dessa operação.

As viscosidades das polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4 foram substancialmente superiores às das polpas dos protocolos de cozimento 2 e 3 branqueadas com as mesmas seqüências. Isto já era esperado, pois as cadeias de celulose nas polpas do protocolo de cozimento 4 estavam protegidas do ataque dos reagentes químicos pelas xilanas adsorvidas nas fibras. As viscosidades das polpas branqueadas pelo processo A-D-(EO)-D novamente mostraram-se mais altas em relação às da sequência O-A/D-(PO)-D, com valores da ordem de 23,6 e 27,1 mPa.s para *E. grandis* e *E. urograndis*, res-

the A-D-(EO)-D sequence were 6.8% and 7.4% and, from the O-A/D-(PO)-D sequence, 6.4% and 7.3%, for *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively.

Thereby, like it was at the bleaching of pulps from cooking protocol 2, pulps bleached by protocol 3 exposed low values of brightness reversion, ranging from 1.5% to 1.9%, a fact already expected since these are pulps with a low xylans contents and, therefore, low hexenuronic acids content (VUORINEN *et al.*, 1996). In general, numbers ascertained for brightness reversion of bleached pulps from cooking protocols 2 and 3 are fully acceptable for eucalyptus market pulp. It is interesting to mention that the xylans reduction minimizes the formation of xylose units during the depolymerization and, as a consequence, the formation of furfurals. The xylans depolymerization reactions during the cooking process and the use of acid in bleaching are favorable to the generation of high levels of furfurals (RICE *et al.*, 1947). Pulps from protocol 3, bleached by the A-D-(EO)-D sequence, needed more total active chlorine than pulps from the O-A/D-(PO)-D sequence. In order to reach a brightness of 90% ISO at the A-D-(EO)-D sequence, additional 1.16% and 1.55% active chlorine was required for the *E. grandis* and *E. urograndis* samples, respectively, in comparison to the O-A/D-(PO)-D sequence.

Pulps from *E. grandis* demanded less active chlorine than those from *E. urograndis*, mainly for the A-D-(EO)-D bleaching sequence. Concerning to the operational costs (wood + bleaching costs), pulps bleached by the A-D-(EO)-D sequence came out with costs increase in the range of US\$7.60 and 9.60/t o.d. for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively, when compared to the O-A/D-(PO)-D sequence. The bleaching yields and the total yields noticed in pulp from cooking protocol 3 were low, compared, for instance, to the bleaching of pulps from conventional kraft cooking (reference bleaching – Table 5). This can be explained by the high alkali load applied at the cooking process. Therefore, it is possible to conclude that, on top of efficiently remove xylans, the excess of soda hydroxide added to the cooking also promoted degradation of cellulose chains, producing bleached pulps of poor quality; which is confirmed by the low viscosities, as well as by the bad effects on the process economy, due to the low obtained yields.

Viscosities of bleached pulps from cooking protocol 4 were substantially better than the ones from cooking protocols 2 and 3, bleached by the same sequences. This result was expected, since the cellulose chains in pulps from cooking protocol 4 have been protected from the action of the chemical by the xylans adsorbed on the fibers. The viscosities of pulps bleached by the A-D-(EO)-D process were, again, higher, when compared to pulps from the O-A/D-(PO)-D sequence, exhibiting values in the range of 23.6 and 27.1 mPa.s for *E. grandis* and *E. urograndis* woods, respectively. Values of Klason lignin were similar among the samples, ranging from 0.8% to 0.9%. The A-D-(PO)-D sequence gave pulps with 18.5% and 19.6% xylans and pulps from the

pectivamente. Os valores de lignina Klason foram semelhantes entre as amostras, variando de 0,8% a 0,9%. A sequência A-D-(PO)-D forneceu polpas com 18,5% e 19,6% de xilanas e a sequência O-A/D-(PO)-D polpas com 18,6% e 20,3%, para madeiras de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente. Na sequência A-D-(EO)-D os valores de ácidos hexenurônicos foram de 12,0 e 12,3 mmol/kg e na sequência O-A/D-(PO)-D de 11,9 e 12,8 mmol/kg, para polpas de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente.

Esses valores mais altos de ácidos hexenurônicos, comparados aos obtidos nas polpas branqueadas dos protocolos de cozimento 2 e 3, se constituíram em menor estabilidade de alvura dessas polpas, cujos valores de reversão variaram de 2,9% a 3,2%. Para alcançar a alvura desejada em polpas dos cozimentos kraft de alto rendimento (protocolo de cozimento 4) processadas pela sequência A-D-(EO)-D foi necessário aplicar 0,81% mais cloro ativo total nas polpas de *E. grandis* e *E. urograndis*, comparativamente à sequência O-A/D-(PO)-D. As polpas de madeira de *E. urograndis* demandaram maiores cargas de cloro ativo total do que as de *E. grandis*, cerca de 0,34% mais altas para as sequências A-D-(EO)-D e O-A/D-(PO)-D, tendência esta também observada nos branqueamentos dos protocolos de cozimento 2 e 3 discutidos anteriormente. Os custos operacionais foram da ordem de US\$83,7 e 88,3/t a.s. com a sequência de branqueamento A-D-(EO)-D e de US\$76,1 e 80,9/t a.s. com a sequência O-A/D-(PO)-D para as polpas de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente. Portanto, a remoção de um estágio de branqueamento pela sequência A-D-(EO)-D resultou em aumento de custos de algo como US\$7,6 e 7,4/t a.s. para as polpas das madeiras de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente, o que já estava previsto devido à necessidade de se aumentar as cargas de reagentes químicos para remoção da lignina residual. As polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4 resultaram com altos valores de rendimentos totais quando comparados àqueles das demais polpas, o que explica seus baixos custos operacionais em relação aos outros três processos discutidos.

As polpas do protocolo 1 (cozimento convencional) também foram branqueadas visando reduzir e ampliar o teor de xilanas nas polpas. A Tabela 7 apresenta o sumário dos resultados dos branqueamentos das polpas do protocolo 1 para redução do teor de xilanas até aproximadamente 4% no branqueamento com a sequência CCE-O-A/D-(PO)-D. A alta carga de soda empregada no estágio CCE (66,6 g/L) originou polpas com baixíssimas viscosidades (2,0 e 2,1 mPa.s para as polpas de madeira de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente), causadas pela severa degradação das cadeias de celulose. O mesmo foi observado para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3, que também resultaram com baixos valores de viscosidade devido à elevada carga de álcali aplicada, neste caso, no cozimento. As polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1 pela sequência CCE-O-A/D-(PO)-D para produção de polpa branqueada com aproximadamente 4% de xilanas resultaram em amostras com 4,2% e 4,7% de xilanas, para *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. Os teores de ácidos hexenurônicos obtidos para as duas madeiras foram de 4,1 mmol/kg, valor este já esperado devido à

O-A/D-(PO)-D sequence pulps with 18.6% and 20.3% for *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively. In sequence A-D-(EO)-D, values of hexenuronic acids were 12.0 and 12.3 mmol/kg, and in sequence O-A/D-(PO)-D were 11.9 and 12.8 mmol/kg, for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively.

These higher values of hexenuronic acids, compared with the ones in bleached pulps from cooking protocols 2 and 3, caused lower brightness stabilities in these pulps, with reversion values from 2.9% to 3.2%. In order to reach the desired brightness in pulps from high yield kraft cookings (cooking protocol 4) through the A-D-(EO)-D sequence, there was need to put additional 0.81% of total active chlorine in pulps of *E. grandis* and *E. urograndis*, comparatively to the O-A/D-(PO)-D sequence. Pulps of *E. urograndis* demanded higher loads of total active chlorine than those of *E. grandis*, around 0.34% higher for the sequences A-D-(EO)-D and O-A/D-(PO)-D, a trend also observed in bleaching cooking protocols 2 and 3 previously discussed. The operational costs were around US\$83.7 and 88.3/t o.d. for the bleaching sequence A-D-(EO)-D, and US\$76.1 and 80.9/t o.d. for the O-A/D-(PO)-D sequence, for samples of pulp from *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively. Therefore, the removal of a bleaching stage for the A-D-(EO)-D sequence resulted in a cost increase of approximately US\$7.6 and 7.4/t o.d. for samples from *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively, which was expected due to the need of increased loads of chemical for the removal of the residual lignin. The bleached pulps from cooking protocol 4 exposed high total yield numbers when compared to all others, what explains their low operational costs in comparison with the three other processes previously discussed.

Pulps from protocol 1 (conventional cooking) were also bleached with the purpose of both, reduce and expand the xylans contents in pulps. Table 7 presents the summary of the bleaching results for pulps from protocol 1 for xylans content reduction down to approximately 4% in bleaching by the CCE-O-A/D-(PO)-D sequence. The high load of caustic soda in the CCE stage (66.6 g/L) led to pulps of very low viscosities (2.0 and 2.1 mPa.s for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively), originated by severe degradation of the cellulose chains. The same resulted for the bleached pulps from cooking protocol 3, which also presented low viscosity numbers due to the high amount of alkali used, this time at the cooking phase. Pulps from cooking protocol 1 bleached by the CCE-O-A/D-(PO)-D sequence for the production of bleached pulp with approximately 4% xylans content resulted in samples with 4.2% and 4.7% xylans, for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively. The contents of hexenuronic acids for the two woods were 4.1 mmol/kg, a value expected due to the severe removal of xylans during the bleaching process, which led to very low brightness reversion values and low chemical reagents consumption in the bleaching step. Pulps obtained from *E. grandis* and *E. urograndis* reached the desired

Tabela 7. Resultados do branqueamento CCE-O-A/D-(PO)-D das polpas do cozimento kraft convencional (protocolo de cozimento 1) de madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis* para produção de polpas com aproximadamente 4% de xilanas / Table 7. Results of the CCE-O-A/D-(PO)-D bleaching of pulps from conventional kraft cooking (cooking protocol 1) of *E. grandis* and *E. urograndis* woods for the production of pulps with approximately 4% xylans content

Resultados	CCE-O-A/D-(PO)-D	
	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
ClO ₂ (% como Cl ₂) / ClO ₂ (% as Cl ₂)	0,69	0,83
H ₂ O ₂ (%) / H ₂ O ₂ (%)	0,30	0,30
O ₂ (%) / O ₂ (%)	2,40	2,40
NaOH (%) / NaOH (%)	1,10*	1,10*
H ₂ SO ₄ (%) / H ₂ SO ₄ (%)	2,50	2,50
MgSO ₄ (%) / MgSO ₄ (%)	0,30	0,30
ClO ₂ (% como tal) / ClO ₂ (% as such)	0,26	0,31
Cloro ativo total (%) ¹ / Total active chlorine (%) ¹	1,32	1,45
Alvura (% ISO) / Brightness (% ISO)	90,10	90,00
Alvura revertida (% ISO) / Reverted brightness (% ISO)	88,90	88,80
Reversão (% ISO) / Reversion (% ISO)	1,20	1,20
Viscosidade (mPa.s) / Viscosity (mPa.s)	2,00	2,10
Xilanas (%) / Xylans (%)	4,20	4,70
Glucanas (%) / Glucans (%)	96,00	95,00
Ácido hexenurônico (mmol/kg) / Hexenuronic acid (mmol/kg)	4,10	4,10
Lignina Klason (%) / Klason lignin (%)	0,50	0,60
Custo de reagentes (US\$/t a.s.) / Reagent costs (US\$/t o.d.)	15,90	16,40
Rendimento do cozimento (%) / Cooking yield (%)	53,90	51,10
Rendimento da pré-O ₂ (%) / Pre-O ₂ yield (%)	97,20	97,00
Rendimento do branqueamento (%) / Bleaching yield (%)	94,10	93,70
Rendimento total (%) / Total yield (%)	49,30	46,40
Custo da madeira (US\$/t) ² / Wood cost (US\$/t) ²	60,90	64,60
Custo madeira + branqueamento (US\$/t) / Wood + bleaching cost (US\$/t)	76,70	81,00

¹Cloro ativo total = (ClO₂ * 2,63 + H₂O₂ * 2,09); ²Madeira a US\$30,00/t a.s.; *Não inclui NaOH aplicado nos estágios CCE e O.

¹Total active chlorine = (ClO₂ * 2,63 + H₂O₂ * 2,09); ²Wood @ US\$30,00/t o.d.; *Not included NaOH added at CCE and O stages.

drástica remoção de xilanas durante o processo de branqueamento, que resultou em valores bastante baixos de reversão de alvura e de consumo de reagentes químicos. As polpas obtidas das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis* alcançaram a alvura desejada (90% ISO) com baixas cargas de cloro ativo total, 1,32% e 1,45% para polpas de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente, comparadas às de outras sequências estudadas anteriormente (Tabelas 5 e 6).

A elevada carga de soda aplicada no estágio CCE, além de extrair xilanas e produzir polpas com baixo teor de ácidos hexenurônicos, também solubilizou fração da lignina, facilitando o branqueamento subsequente. As polpas branqueadas apresentaram baixos valores

brightness (90% ISO) with low total active chlorine additions, 1.32% and 1.45%, for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively, when compared to the ones processed by other sequences, previously studied (Tables 5 and 6).

The high load of caustic soda added to the CCE stage, besides extracting xylans and producing pulps with low contents of hexenuronic acids, also solubilized a lignin fraction, making the subsequent bleaching easier. Bleached pulps had low Klason lignin values (0.5% and 0.6% for *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively). Among the samples, the pulp from *E. urograndis* required 0.13% more active

de lignina Klason (0,5% e 0,6% para *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente). Entre as amostras, a polpa da madeira de *E. urograndis* necessitou de 0,13% mais cloro ativo que a polpa de *E. grandis* para alcançar a alvura desejada (90% ISO). Os rendimentos totais foram de 49,3% e 46,4% para as polpas de madeira de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. Com relação aos custos operacionais, o processo de branqueamento originou valores da ordem de US\$76,7 e 81,0/t a.s. para as polpas de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente, valores que podem ser considerados baixos quando comparados àqueles do branqueamento das polpas dos protocolos de cozimento 1, com conteúdo normal de xilanas (polpa-referência), 2, 3 e 4 e explicados devido à necessidade da baixa carga de reagentes químicos no branqueamento, já que o custo da madeira aparece elevado em virtude dos baixos rendimentos totais.

A Tabela 8 contém o sumário dos dados dos branqueamentos pela sequência CCE-O-A/D-(PO)-D com vista a redução do teor de

chlorine than the pulp from *E. grandis* in order to get the desired brightness (90% ISO). Total yields were 49.3% and 46.4% for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively. About operational costs, the bleaching process ended up with values in the range of US\$76.7 and 81.0/t o.d. for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively; these can be considered low numbers if compared to the ones from pulps bleaching following cooking protocols 1, with normal xylans content (reference-pulp) 2, 3 and 4, and can be explained by the requirements of low chemical load in the bleaching process, as the wood cost was high as a consequence of the low total yields.

The summary of the results of the bleachings by the CCE-O-A/D-(PO)-D sequence, aiming at reduction of xylans content down to 8% in the bleaching step, are in Table 8. As can be seen, results obtained for the viscosity were low (5.9

Tabela 8. Resultados do branqueamento CCE-O-A/D-(PO)-D das polpas dos cozimentos kraft convencional (protocolo de cozimento 1) das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis* para produção de polpas com aproximadamente 8% de xilanas / Table 8. Results of the CCE-O-A/D-(PO)-D bleaching of pulps from conventional kraft cooking (cooking protocol 1) of *E. grandis* and *E. urograndis* woods for the production of pulps with approximately 8% xylans content

Resultados / Results	CCE-O-A/D-(PO)-D	
	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
ClO ₂ (% como Cl ₂) / ClO ₂ (% as Cl ₂)	1,11	1,55
H ₂ O ₂ (%) / H ₂ O ₂ (%)	0,30	0,30
O ₂ (%) / O ₂ (%)	2,40	2,40
NaOH (%) / NaOH (%)	1,27*	1,30*
H ₂ SO ₄ (%) / H ₂ SO ₄ (%)	1,70	1,70
MgSO ₄ (%) / MgSO ₄ (%)	0,30	0,30
ClO ₂ (% como tal) / ClO ₂ (% as such)	0,42	0,59
Cloro ativo total (%) ¹ / Total active chlorine (%) ¹	1,74	2,18
Alvura (% ISO) / Brightness (% ISO)	89,90	90,10
Alvura revertida (% ISO) / Reverted brightness (% ISO)	88,40	88,50
Reversão (% ISO) / Reversion (% ISO)	1,50	1,60
Viscosidade (mPa.s) / Viscosity (mPa.s)	5,90	4,20
Xilanas (%) / Xylans (%)	7,70	8,10
Glucanas (%) / Glucans (%)	92,70	91,50
Ácido hexenurônico (mmol/kg) / Hexenuronic acid (mmol/kg)	4,10	4,40
Lignina Klason (%) / Klason lignin (%)	0,40	0,70
Custo de reagentes (US\$/t a.s.) / Reagents cost (US\$/t o.d.)	17,69	19,51
Rendimento do cozimento (%) / Cooking yield (%)	53,90	51,10
Rendimento da pré-O ₂ (%) / Pre-O ₂ yield (%)	97,30	97,10
Rendimento do branqueamento (%) / Bleaching yield (%)	94,50	94,10
Rendimento total (%) / Total yield (%)	49,56	46,69
Custo da madeira (US\$/t) ² / Wood costs (US\$/t) ²	60,53	64,25
Custo madeira + branqueamento (US\$/t) / Wood + bleaching costs (US\$/t)	78,22	83,77

¹Cloro ativo total = (ClO₂*2,63 + H₂O₂*2,09); ²Madeira a US\$30,00/tas; *Não inclui NaOH aplicado no estágio CCE e O.

¹Total active chlorine = (ClO₂*2,63 + H₂O₂*2,09); ²Wood @ US\$30,00/t o.d.; *Not included NaOH added at CCE and O stages.

xilanas para 8% no branqueamento. Como se pode observar, os valores encontrados para a viscosidade foram baixos (5,9 e 4,2 mPa.s para polpas de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente), mas maiores que os das polpas branqueadas com aproximadamente 4% de xilanas, já que o tratamento CCE foi realizado com menor carga de soda (33,3 g/L), causando, assim, remoção menos drástica de xilanas. Os teores de ácidos hexenurônicos para as polpas do protocolo de cozimento 1, com aproximadamente 8% de xilanas, variaram de 4,1 a 4,4 mmol/kg, resultando em baixos valores de reversão de alvura de 1,5% e 1,6% para as polpas de madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*, e em baixo consumo de reagentes químicos.

Para que as polpas alcançassem a alvura desejada (90% ISO) foi necessário aplicar cargas de cloro ativo total de 1,74% e 2,18% nas polpas de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente. Entre as amostras, a polpa obtida da madeira de *E. urograndis* necessitou de 0,44% mais cloro ativo total que a polpa proveniente da madeira de *E. grandis*. O processo de branqueamento para remoção de xilanas até aproximadamente 8% resultou em rendimentos totais e de custos operacionais relativamente maiores que aqueles para branqueamento das polpas com aprox. 4% de xilanas e menores que os das demais polpas branqueadas discutidas anteriormente. O elevado custo da madeira que resultou para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 1, com aproximadamente 4% e 8% de xilanas, foi compensado pela necessidade de baixas cargas de reagentes químicos para o branqueamento, com isso em custos operacionais baixos em relação aos das demais polpas. Os valores de xilanas foram de 7,7% e 8,1% para polpas de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente. De modo geral, os valores de lignina Klason para as sequências de branqueamento com o estágio CCE variaram de 0,4% a 0,7% para as amostras de polpas de *E. grandis* e de *E. urograndis*, ao passo que para as demais amostras (sem o estágio CCE) os valores foram um pouco superiores, variando de 0,8% a 1,0%. A remoção mais acentuada de xilanas nas sequências com o estágio CCE foi penalizada pela maior degradação das cadeias de celulose, comprovado pelos baixos valores de viscosidade das polpas branqueadas e dos rendimentos do processo.

A Tabela 9 apresenta o sumário dos resultados do branqueamento pela sequência O-A/D-(PO)-D que visa ampliar o teor de xilanas para 20% no branqueamento. As polpas branqueadas apresentaram valores elevados de viscosidade (20,0 e 19,6 mPa.s para as polpas de madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente), comprovando o papel das xilanas na proteção das cadeias de celulose contra a degradação por reagentes químicos durante o processo de branqueamento. A adsorção das xilanas também influenciou a reversão de alvura, que apresentou valores elevados (4,1% e 4,8% para polpas de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente) comparados aos das polpas com baixos teores de xilanas discutidas anteriormente. Os valores obtidos para os ácidos hexenurônicos foram de 17,0 e 19,0 mmol/kg para as polpas de madeira de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente, o que pode ter causado a alta reversão de alvura. As cargas de cloro ativo total utilizadas no bran-

and 4.2 mPa.s for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively), but higher than the ones attained in bleached pulps with approximately 4% xylans, since the CCE treatment was carried out with lower soda hydroxide load (33,3 g/L), resulting in a less severe xylans removal. The contents of hexenuronic acids for the pulps from cooking protocol 1, with approximately 8% xylans, ranged between 4.1 and 4.4 mmol/kg, resulting in low brightness reversion values of 1.5% and 1.6% for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis*, and, also, to low consumption of chemicals.

In order to attain the desired brightness (90% ISO), it was necessary to apply a total active chlorine of 1.4% and 2.18% for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively. Among the samples, pulp from *E. urograndis* wood required 0.44% more total active chlorine than pulp from *E. grandis* wood. The bleaching process for removing xylans down to approximately 8% resulted in total yields and operational costs relatively higher than those for the bleaching of pulps with approximately 4% xylans, and lower than all others bleached pulps previously discussed. The high wood cost in bleached pulps coming from cooking protocol 1, with approximately 4% and 8% xylans, was offset by the low chemicals load required in the bleaching process, ending up in lower operational costs whenever compared to all other pulps results. Values for xylans content were 7.7% and 8.1% for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis* woods, respectively. In general, values of Klason lignin for bleaching sequences with the CCE stage were between 0.4% and 0.7% for pulp samples of *E. grandis* and *E. urograndis*, while for the other samples (without CCE stage) numbers were a little higher, ranging from 0.8% to 1.0%. The heavier xylans removal in sequences containing the CCE stage was spoiled by the more severe degradation of the cellulose chains, and this can be attested by the low viscosities of the bleached pulps and process yields.

Table 9 shows the summary of bleaching results when using the O-A/D-(PO)-D sequence with the purpose of increasing xylans content up to 20% at bleaching. Bleached pulps had high viscosities (20,0 and 19,6 mPa.s for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively), confirming the role of xylans in protecting cellulose chains against degradation promoted by chemical products during the bleaching process. The xylans adsorption also affected the brightness reversion, which presented high values (4.1% and 4.8% for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively), if compared with values in pulps with low xylans content, as previously discussed. Numbers for hexenuronic acids were 17.0 and 19.0 mmol/kg for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis* woods, respectively, which may have induced the high levels of brightness reversion. Loads of total active chlorine in bleaching process were 4.69% and 4,63% for pulps from *E.*

Tabela 9. Resultados do branqueamento O-A/D-(PO)-D das polpas do cozimento kraft convencional (protocolo de cozimento 1) das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis* para produção de polpas com teor de xilanas de aproximadamente 20% / **Table 9.** Results of the O-A/D-(PO)-D bleaching of pulps with conventional kraft cooking (cooking protocol 1) from *E. grandis* and *E. urograndis* woods for producing pulps with approximately 20% xylans content

Resultados / Results	O-A/D-(PO)-D	
	<i>E. grandis</i>	<i>E. urograndis</i>
ClO ₂ (% como Cl ₂) / ClO ₂ (% as Cl ₂)	4,06	4,00
H ₂ O ₂ (%) / H ₂ O ₂ (%)	0,30	0,30
O ₂ (%) / O ₂ (%)	2,40	2,40
NaOH (%) / NaOH (%)	1,35*	1,35*
H ₂ SO ₄ (%) / H ₂ SO ₄ (%)	1,20	1,20
MgSO ₄ (%) / MgSO ₄ (%)	0,30	0,30
ClO ₂ (% como tal) / ClO ₂ (% as such)	1,54	1,52
Cloro ativo total (%) ¹ / Total active chlorine (%) ¹	4,69	4,63
Alvura (% ISO) / Brightness (% ISO)	90,10	89,90
Alvura revertida (% ISO) / Reverted brightness (% ISO)	86,00	85,10
Reversão (% ISO) / Reversion (% ISO)	4,10	4,80
Viscosidade (mPa.s) / Viscosity (mPa.s)	20,00	19,60
Xilanas (%) / Xylans (%)	17,80	19,20
Glucanas (%) / Glucans (%)	60,80	60,20
Ácido hexenurônico (mmol/kg) / Hexenuronic acid (mmol/kg)	17,00	19,00
Lignina Klason (%) / Klason lignin (%)	1,00	0,80
Custo de reagentes (US\$/t a.s.) / Reagent costs (US\$/t o.d.)	28,90	28,70
Rendimento do cozimento (%) / Cooking yield (%)	53,90	51,10
Rendimento da pré-O ₂ (%) / Pre-O ₂ yield(%)	98,00	97,90
Rendimento do branqueamento (%) / Bleaching yield (%)	96,90	96,70
Rendimento total (%) / Total yield (%)	51,00	48,40
Custo de madeira (US\$/t) ² / Wood cost (US\$/t) ²	58,80	62,00
Custo madeira + branqueamento (US\$/t) / Wood + bleaching costs (US\$/t)	87,70	90,70

¹ Cloro ativo total = (ClO₂ *2,63 + H₂O₂ *2,09); ² Madeira a US\$30,00/tas; *Não inclui NaOH aplicado no estágio O.

¹Total active chlorine = (ClO₂ *2,63 + H₂O₂ *2,09); ²Wood at US\$30,00/t o.d.; *Not included NaOH added in O stage.

queamento foram de 4,69% e 4,63% para polpas de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente. Este acréscimo de 0,06% de cloro ativo para a polpa de *E. grandis* pode ser explicado, em parte, pelo número kappa mais alto da polpa marrom da madeira de *E. grandis* (17,6) em relação ao da polpa de *E. urograndis* (17,0).

Quanto aos custos operacionais, os valores foram da ordem de US\$87,7 e 90,7/t a.s. para as polpas das madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. Os valores de rendimentos totais (51,0% e 48,4% para as polpas *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente) foram similares aos do branqueamento convencional (referência - Tabela 5). Porém, quando comparados aos rendimentos totais obtidos para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4, com aproximadamente 20% de xilanas, eles foram menores.

grandis and *E. urograndis*, respectively. Such 0.06% increase in active chlorine for pulp from *E. grandis* wood can be partially explained by the higher kappa number of the brown pulp from *E. grandis* (17.6), in relation to kappa number of the pulp from *E. urograndis* (17.0).

As for operational costs, values were around US\$87.7 and 90.7/t o.d. for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis* woods, respectively. Total yield results (51.0% and 48.4% for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively), were similar to the ones coming from the conventional bleaching (reference - Table 5). However, if compared to the total yields obtained for bleached pulps produced by cooking protocol 4, with approximately 20% xylans, they look lower. Pulps bleached by

As polpas branqueadas pela sequência O-A/D-(PO)-D resultaram em conteúdos de xilanas de 17,8% e 19,2% para *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente, valores que podem ser considerados elevados para polpas kraft branqueadas de eucalipto (MOKFIENSKI, 2004).

Efeito do branqueamento na remoção de xilanas da polpa

A Tabela 10 mostra o sumário dos resultados dos branqueamentos das polpas de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis* focalizando o efeito do branqueamento na remoção de xilanas. As polpas marrons do protocolo de cozimento 1 para produção de polpa branqueada com aproximadamente 4% de xilanas tiveram perdas em xilanas da ordem de 74,0% e 75,1%, e para polpas branqueadas com aproximadamente 8% de xilanas as perdas foram de 52,1% e 56,9% para *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. Ainda, para o protocolo de cozimento 1 a polpa branqueada com aproximadamente 20% de xilanas teve perda de 12,0% e 11,2% para *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente.

O-A/D-(PO)-D sequence came with xylans contents of 17.8% and 19.2% for *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively, numbers which can be considered high for eucalyptus kraft bleached pulps (MOKFIENSKI, 2004).

Effect of bleaching on removal of xylans from pulp

Table 10 presents the results summary of pulps bleaching of *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus urograndis*, with emphasis on xylans removal. Brown pulps from cooking protocol 1 for the production of bleached pulp with approximately 4% xylans suffered losses of xylans in the range of 74.0% and 75.1%, while for bleached pulps having around 8% xylans content the losses were 52.1% and 56.9% for *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively. Still about cooking protocol 1, the bleached pulp having nearly 20% xylans lost 12.0% and 11.2% for *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively.

Tabela 10. Efeito do branqueamento das polpas dos protocolos de cozimento 1 a 4 com as sequências A-D-(EO)-D; O-A/D-(PO)-D e CCE-O-A/D-(PO)-D nas perdas de xilanas e de rendimento / **Table 10.** Effect of the bleaching process of pulps from cooking protocols 1 to 4 by the sequences A-D-(EO)-D; O-A/D-(PO)-D and CCE-O-A/D-(PO)-D on both xylans and yield losses

Parâmetros Parameters	Protocolos / Protocols									
	1				2		3		4	
	CCE-AO/D(PO)D ~4% xilanas	CCE-OA/D(PO)D ~8% xilanas	OA/D(PO)D (ref.)	OA/D(PO)D ~20% xilanas	AD(EO)D	OA/D (PO)D	AD(EO)D	OA/D(PO)D	AD(EO)D	OA/D (PO)D
Teor de xilanas da polpa marrom (%) <i>E. grandis</i> Xylans content in brown pulp (%) <i>E. grandis</i>	15,2	15,2	15,2	15,2	6,0	6,0	7,0	7,0	20,2	20,2
Remoção de xilanas (%) <i>E. grandis</i> Xylans removal (%) <i>E. grandis</i>	74,0	52,1	5,84	12,0	12,5	20,4	8,0	13,1	11,2	10,6
Perda em rendimento (%) <i>E. grandis</i> Yield loss (%) <i>E. grandis</i>	5,9	5,5	3,3	3,1	4,6	4,5	5,3	4,9	3,0	2,9
Teor de xilanas da polpa marrom (%) <i>E. urograndis</i> Xylans content in brown pulp (%) <i>E. urograndis</i>	17,7	17,7	17,7	17,7	6,4	6,4	8,1	8,1	21,3	21,3
Remoção de xilanas (%) <i>E. urograndis</i> Xylans removal (%) <i>E. urograndis</i>	75,1	56,9	14,9	11,2	13,6	21,1	13,7	14,5	10,9	7,6
Perda em rendimento (%) <i>E. urograndis</i> Yield loss (%) <i>E. urograndis</i>	6,3	5,9	3,5	3,3	4,7	4,7	5,5	5,1	3,2	3,0

Inferese, portanto, que as operações de branqueamento afetaram consideravelmente os teores de xilanas nas polpas, tendo as sequências com o estágio CCE tido as maiores perdas de xilanas em relação às demais. Para as polpas-referência (protocolo de cozimento 1), parte das xilanas presentes nas polpas marrons foi removida, com perda de 5,84% e 14,9% de xilanas das polpas de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. A maior perda de xilanas pelas polpas de *E. urograndis* é explicada pelo maior teor original de xilanas nessas polpas e pela sua menor branqueabilidade, que requereu condições mais severas de branqueamento. Nas polpas marrons do protocolo de cozimento 2, na sequência de branqueamento A-D-(EO)-D a perda de xilanas foi de 12,5% e 13,6% e na sequência O-A/D-(PO)-D de 20,4% e 21,1% para polpas de *E. grandis* e de *E. urograndis*, respectivamente. Para polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3, a perda de xilanas nas polpas branqueadas pela sequência A-D-(EO)-D foi da ordem de 8,0% e 13,7% e para O-A/D-(PO)-D de 13,1% e 14,5%, para madeiras de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente.

Pelos resultados obtidos é consistente afirmar que a sequência A-D-(EO)-D preservou mais xilanas do que a sequência O-A/D-(PO)-D no branqueamento das polpas dos protocolos de cozimento 2 e 3, fato este explicado pela ausência de uma etapa fortemente alcalina no processo. Nas polpas de madeira de *E. grandis* a perda foi menor do que nas polpas de *E. urograndis*, o que pode ser explicado pelas menores cargas de reagentes necessárias para que as polpas de *E. grandis* atingissem a alvura desejada (90% ISO). Para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 4 a perda de xilanas na sequência A-D-(EO)-D foi da ordem de 11,2% e 10,9% e de 10,6% e 7,6% na sequência O-A/D-(PO)-D, para polpas de *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente. Esses resultados permitem inferir que as operações de branqueamento afetam o conteúdo de xilanas das polpas.

Mesmo em condições normais, como no branqueamento da polpa-referência, alguma perda de xilana acontece. Também foi verificado que no branqueamento é possível remover e reter quantidades consideráveis de xilanas quando mudadas algumas condições no processo. A perda de xilanas durante o branqueamento afetou o rendimento do processo, com as amostras branqueadas pelas sequências com o estágio CCE acusando as maiores perdas de rendimento comparativamente às dos demais processos, o que pode ser explicado pela remoção drástica de xilanas, assim como pela degradação das cadeias de celulose causada pela elevada carga de soda. Essa mesma tendência foi também constatada para as polpas branqueadas do protocolo de cozimento 3. É muito interessante notar que, para o caso do *E. urograndis*, as polpas do protocolo de cozimento 1 e 4, com cerca de 20% de xilanas, apresentaram menores perdas de xilanas no branqueamento do que a polpa-referência (protocolo de cozimento 1, cerca de 15% de xilanas). Portanto, inferese que as xilanas readsorvidas na polpa estão mais fortemente aderidas às fibras do que aquelas deixadas na polpa por ocasião da polpação kraft. Deve ser notado que essa mesma tendência não foi observada na polpa de *E. grandis*.

Therefore, it can be concluded that the bleaching operations considerably affect the xylans content of the pulps, the sequences with CCE stage leading to the higher losses. For reference-pulps (cooking protocol 1), part of the existing xylans in brown pulps was removed, losses being 5.84% and 14.9% in pulps from *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively. The higher xylans loss experienced by *E. urograndis* pulps can be explained by the higher original xylans content in such pulps, as well as by its lower bleachability, which required more severe bleaching conditions. For brown pulps from cooking protocol 2, in bleaching sequence A-D-(EO)-D the xylans loss was 12.5% and 13.6%, and in sequence O-A/D-(PO)-D as much as 20.4% and 21.1% for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively. For bleached pulps from cooking protocol 3, xylans loss in pulps bleached by the A-D-(EO)-D sequence was around 8.0% and 13.7%, and for the O-A/D-(PO)-D it was 13.1% and 14.5%, for *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively.

From the results it is to conclude that the A-D-(EO)-D sequence retained more xylans than sequence O-A/D-(PO)-D in bleaching process of pulps from cooking protocols 2 and 3, a fact which can be explained by the lack of a strongly alkaline step in the process. Pulps from *E. grandis* wood experienced lower losses than pulps from *E. urograndis*, which could be explained by the lower loads of chemicals required for attaining the desired brightness (90% ISO) with the *E. grandis* pulps. Xylans losses for bleached pulps from cooking protocol 4, in the A-D-(EO)-D sequence were in the range of 11.2% and 10.9%; these losses were 10.6% and 7.6% in the O-A/D-(PO)-D sequence, for pulps from *E. grandis* and *E. urograndis*, respectively. These results allow concluding that the bleaching operations interfere with xylans content in pulps.

Even at normal conditions, as in the case of the reference pulp bleaching, some loss of xylans occurs. It was also noticed as feasible to remove and retain considerable amounts of xylans in the bleaching operation by modifying some process conditions. The loss of xylans during bleaching operation affected the yield of this process, with samples bleached by sequences with the CCE stage suffering the higher yield drops in comparison with samples from all other processes; fact that can be related to the strong removal of xylans, as well as by the degradation of the cellulose chains induced by the high caustic soda load. This same trend was also verified in bleached pulps from cooking protocol 3. It is also interesting to note that in *E. urograndis* case, pulps from cooking protocols 1 and 4, with around 20% xylans, experienced lower xylans losses in bleaching than the reference pulp (cooking protocol 1, around 15% xylans). So, it's acceptable that xylans readsorbed on the pulp are more strongly linked to the fibers than those left on the pulp by the pulping process. Important to remind that this same trend was not seen in the *E. grandis* pulp.

Tabela 11. Sumário dos resultados de branqueabilidade das polpas dos protocolos de cozimento 1-4 com as sequências A-D-(EO)-D; O-A/D-(PO)-D e CCE-O-A/D-(PO)-D / **Table 11.** Summary of bleachability results of pulps from cooking protocols 1-4 with the A-D-(EO)-D; O-A/D-(PO)-D and CCE-O-A/D-(PO)-D sequences

Parâmetros Parameters	Protocolos de Cozimento / Cooking Protocols									
	1				2		3		4	
	CCE-AO/D(PO)D ~4% xilanas	CCE-OA/D(PO)D ~8% xilanas	OA/D(PO)D (referência)	OA/D(PO)D ~20% xilanas	AD(EO)D	OA/D(PO)D	AD(EO)D	OA/D(PO)D	AD(EO)D	OA/D(PO)D
Branqueabilidade (unidade de kappa/kg de cloro ativo) <i>E. grandis</i> Bleachability (kappa unit/kg of active chlorine) <i>E. grandis</i>	0,27	0,31	0,31	0,22	0,36	0,22	0,37	0,25	0,37	0,29
Branqueabilidade (unidade de kappa/kg de cloro ativo) <i>E. urograndis</i> Bleachability (kappa unit/kg of active chlorine) <i>E. urograndis</i>	0,24	0,28	0,30	0,22	0,34	0,18	0,34	0,26	0,34	0,24

Efeito do teor de xilanas da polpa na sua branqueabilidade

De modo geral, as polpas das sequências CCE-O-A/D-(PO)-D e O-A/D-(PO)-D mostraram menor branqueabilidade do que as polpas da sequência A-D-(EO)-D, pois demandaram mais cloro ativo por unidade de kappa removido durante o branqueamento (Tabela 11). Isso é explicado pelo fato de o oxigênio só reagir com a lignina que possuía fenóis livres, embora deva ser destacado que nem todos os fenóis livres da lignina são reativos. Na etapa de oxigênio a maioria dos fenóis livres é eliminada, deixando poucos sítios de reação para a etapa subsequente de branqueamento com dióxido de cloro. Por isso, o branqueamento com dióxido de cloro de polpas pré-tratadas com oxigênio é menos eficiente do que para polpas marrons (DENCE; REEVE, 1996). Desse modo, a sequência de branqueamento A-D-(EO)-D sem o estágio de pré-deslignificação com oxigênio apresentou maior branqueabilidade tanto para *E. grandis* quanto para *E. urograndis*. Os teores de xilanas afetaram a branqueabilidade das polpas. No protocolo de cozimento 1, as polpas com aproximadamente 20% de xilanas apresentaram os mais baixos valores de branqueabilidade, quando comparadas às demais polpas do mesmo protocolo (Tabela 11). Apesar do baixo conteúdo de xilanas nas polpas com aproximadamente 4% e 8% de xilanas, a sua branqueabilidade foi semelhante à da polpa-referência, o que pode ser explicado pela presença de lignina altamente condensada após o estágio CCE, o que resultou na necessidade de aumentar a carga de cloro ativo na sequência. As polpas branqueadas da madeira de *E. urograndis* apresentaram menor branqueabilidade que as da madeira de *E. grandis*.

CONCLUSÕES

- Foi possível produzir polpas branqueadas com conteúdos de xilanas variando na faixa de 4,2% a 20,3%, tendo as polpas de *Eucalyptus urograndis* resultado com teores mais altos de xilanas do que as polpas de *Eucalyptus grandis*.

Effect of pulp xylans content on bleachability

In general, pulps from sequences CCE-O-A/D-(PO)-D and O-A/D-(PO)-D gave evidence of lower bleachability than those from sequence A-D-(EO)-D, as they demanded more active chlorine per kappa unit removed during bleaching (Table 11). The explanation for lies on the fact that oxygen only reacts with free phenols containing lignin, but remembering that not all free phenols in lignin are reactive. At the oxygen step, most of the free phenols are eliminated, remaining a few reaction sites for the subsequent step of chlorine dioxide bleaching. For this, the bleaching of oxygen pre-treated pulps with chlorine dioxide is less efficient than for brown pulps (DENCE; REEVE, 1996). Therefore, the A-D-(EO)-D bleaching sequence without pre-delignification stage with oxygen has shown the highest bleachability, both for *E. grandis* and for *E. urograndis*. The xylans contents affected the bleachability of the pulps. In cooking protocol 1, pulps with approximately 20% xylans exhibited the lowest bleachability in comparison with all other pulps from the same protocol (Table 11). Despite the low xylans content in pulps, with approximately 4% and 8% xylans, their bleachability was similar to that of the reference pulp; and can be explained by the presence of highly condensed lignin after the CCE stage, which requested an increase in active chlorine load in the sequence. Bleached pulps from *E. urograndis* presented lower bleachability than the *E. grandis* pulps.

CONCLUSIONS

- It was possible producing bleached pulps with xylans contents in the range of 4.2% to 20.3%, and pulps from *Eucalyptus urograndis* have shown better ability in getting higher xylans contents than have pulps from *Eucalyptus grandis*.

- Para produção de polpas com baixo conteúdo de xilanas, as condições utilizadas nas sequências CCE-O-A/D-(PO)-D mostraram-se economicamente mais atraentes do que as das demais sequências, ao passo que para a produção de polpas com elevado conteúdo de xilanas a sequência O-A/D-(PO)-D com deposição de xilanas apresentou bons resultados.

- As polpas branqueadas de melhor qualidade foram obtidas pela sequência A-D-(EO)-D, pois resultaram em polpas com viscosidades mais altas quando comparadas com as das demais sequências (O-A/D-(PO)-D e CCE-O-A/D-(PO)-D).

- As polpas branqueadas pela sequência CCE-O-A/D-(PO)-D com baixo conteúdo de xilanas apresentaram maior estabilidade de alvura.

- As operações no branqueamento afetaram negativamente o conteúdo de xilanas das polpas, principalmente em polpas com baixo teor de ácidos hexenurônicos.

- A perda de rendimento no branqueamento foi afetada consideravelmente pela perda de xilanas, tendo as sequências com o estágio CCE demonstrado as maiores perdas.

- O conteúdo de xilanas afetou negativamente a branqueabilidade das polpas.

- De modo geral, as polpas obtidas das sequências CCE-O-A/D-(PO)-D; e O-A/D-(PO)-D mostraram menor branqueabilidade do que as polpas da sequência A-D-(EO)-D. ■

- Conditions used in sequence CCE-O-A/D-(PO)-D proved to be more economically attractive than all other sequence conditions for producing pulps with low xylans content; in a different way, sequence O-A/D-(PO)-D with xylans deposition offered good results in producing pulps with high xylans content.

- Top quality bleached pulps were obtained through the sequence A-D-(EO)-D, because producing pulps with higher viscosities in comparison with those from all other sequences (O-A/D-(PO)-D and CCE-O-A/D-(PO)-D).

- Pulps bleached by sequence CCE-O-A/D-(PO)-D and with low xylans content exhibited higher brightness stability.

- Bleaching operations negatively affected the xylans content of the pulps, mainly in pulps with low hexenuronic acids content.

- The bleaching yield loss was considerably affected by the loss of xylans, and the higher losses were in sequences with the CCE stage.

- The xylans content negatively affected the pulps bleachability.

- In general, pulps from sequences CCE-O-A/D-(PO)-D and O-A/D-(PO)-D manifested lower bleachability than pulps from the sequence A-D-(EO)-D. ■

REFERÊNCIAS / REFERENCES

- Colodette, J. L.; Gomide, J. L.; Junior, D.L.; Pedrazzi, C. *Effect of pulp delignification degree on fibre line performance and bleaching effluent load*. NCSU.edu/Bioresources, v. 2, p. 2, p. 223-234, 2007.
- Costa, M.M.; Colodette, J.L. *Efeito da composição química da polpa Kraft-O₂ na sua branqueabilidade*. O Papel, v. 8, p. 93-103, 2002.
- Dence, C. W.; Reeve, D. W. *Pulps bleaching – principles and practice*. Atlanta, Georgia: Tappi Press, 1996.
- Gellerstedt, G.; Li, J. *An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps*. Carbohydr. Res., v. 294, p. 41-51, 1996.
- Gomide, J.L.; Colodette, J.L.; Oliveira, R.C.; Girard, R.E. Agryropoulos, D. S. *Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas Kraft de eucalyptus*. 2. *Influência de parâmetros da polpação*. In: Congresso Internacional De Celulose E Papel, São Paulo, 2000.
- Longue, D.J. *Potencialidades de maximização da utilização de hemiceluloses na polpação kraft de eucalipto*. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.
- Mokfienski, A. *Importância relativa da densidade básica e da constituição química de madeira de Eucalyptus spp. no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa kraft*. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.
- Neto, C.P.; Evtuguim, D.V.; Pinto, P.C. *Componentes macromoleculares das madeiras de Eucalyptus e de outras folhosas: estrutura e influência na aptidão ao cozimento e branqueamento*. O Papel, v. 1, p. 17-27, 2005.
- Pedrazzi, C.; Muguet, M.C.; Colodette, J.L.; Gomide, J.L. *O processo AD(EO)D – um novo conceito*. Revista Ciência Florestal, Santa Maria, v. 19, n. 2, p. 215-224, abr.-jun. 2009.
- Rice, R.G.; Kertesz, E.H.S. *Color Formation in Furfural Systems*. J. Am. Chem. Soc. Pp 1798-1800. 69(7). July, 1947.
- Sjöström, E. *Wood chemistry – fundamentals and applications*. 2. ed. Helsinki: Academic Press, 1992. 293 p.
- TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. *Tappi Standard Methods*. Atlanta: TAPPI 1983, 1993, 1996 e 2000.
- Theander, O., Westerlund, E.A. *Studies on dietary fiber. Improved procedure for analysis of dietary fiber*. J. Agric. Food Chem., v. 34, n. 2, p. 330, 1986.
- Vuorinen, T.; Teleman, A.; Fagerstrom, P.; Buchert, J.; Tenkanen, M. *Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps*. In: Proceedings of the International Pulp Bleaching Conference, 1996, Atlanta. Tappi Press, 1996. p. 43-51.
- Zou, H.; Genco, J.M.; Heinigem, A. van; Cole, B.; Fort, R. *Effect of hemicellulose content in Kraft brown stock and Oxygen Delignification*. In: Tappi Fall Conference Trade Fair, 2007.