

ALFREDO MOKFIENSKI

**IMPORTÂNCIA RELATIVA DA DENSIDADE BÁSICA E DA CONSTITUIÇÃO  
QUÍMICA DE MADEIRA DE *Eucalyptus* spp. NO RENDIMENTO,  
BRANQUEABILIDADE E QUALIDADE DA POLPA KRAFT**

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

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2004

ALFREDO MOKFIENSKI

**IMPORTÂNCIA RELATIVA DA DENSIDADE BÁSICA E DA CONSTITUIÇÃO  
QUÍMICA DE MADEIRA DE *Eucalyptus* spp. NO RENDIMENTO,  
BRANQUEABILIDADE E QUALIDADE DA POLPA KRAFT**

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

APROVADA: 19 de fevereiro de 2004.

---

Prof. Jorge Luiz Colodette  
(Conselheiro)

---

Prof. Rubens Chaves de Oliveira  
(Conselheiro)

---

Prof<sup>a</sup>. Ann Honor Munteer

---

Pesq. Ana Márcia Macedo Ladeira  
Carvalho

---

Prof. José Lívio Gomide  
(Orientador)

**“... AND GOD HAS BEEN GOOD TO ME!”**  
(Alfredo Mokfienski)

*A Deus.*

*À minha esposa Dorothy, amiga e confidente há mais de 30 anos.*

*Aos meus filhos Lianne, Jayme e Jéssica, que são promessas de um  
Brasil melhor.*

*Aos meus Pais José e Edwiges (in memoriam).*

## AGRADECIMENTO

À minha esposa e aos meus filhos, pela paciência, pela compreensão e pelo incentivo na caminhada universitária.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, que me concederam o privilégio de realizar o curso.

Ao professor José Lívio Gomide, pela orientação, pela amizade, pela paciência, pelo incentivo e pelos ensinamentos ministrados durante o curso de doutorado.

Ao professor Jorge Luiz Colodette, pelos ensinamentos, pela confiança e pela oportunidade que me concedeu de fazer parte do corpo docente do Curso de Pós-Graduação *lato sensu* em Tecnologia de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa enquanto ainda doutorando.

Aos professores Rubens Chaves de Oliveira e Cláudio Mudado Silva, pelo incentivo e pela contribuição para a realização do curso.

Ao professor Adair José Regazzi, pela valiosa contribuição na análise estatística dos dados experimentais.

Aos colegas de curso e aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, pela amizade, pela atenção e pelo incentivo nos momentos mais difíceis.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

## BIOGRAFIA

Alfredo Mokfienski, casado, três filhos, nasceu em Castro, Estado do Paraná em 20 de dezembro de 1945. Viveu no interior do Estado do Paraná, próximo de uma grande empresa fabricante de celulose e Papel, Indústrias Klabin do Paraná de Celulose e Papel S/A, até ingressar no Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Estado do Paraná onde se graduou em 1970. Em 1971, ao ganhar uma bolsa de estudos da Fullbright-Hays/U.S. Government para estudar nos Estados Unidos, interrompeu sua carreira de Engenheiro de Produção naquela empresa para fazer o mestrado em Tecnologia de Celulose e Papel no Lowell Technological Institute, que atualmente faz parte da University of Massachusetts, Massachusetts, Estados Unidos. Completou os estudos em 1974 e trabalhou na Ingersoll-Rand (IMPCO Division), em Nashua-NH, como engenheiro de processo em polpação, depuração, lavagem e branqueamento de polpa celulósica. Transferiu-se para a Ingersoll-Rand do Brasil Ltda, Brasil, em 1975. Até o ano de 1998, trabalhou nas empresas Modo-Chemetics Ltda., Cia Guatapará de Celulose e Papel e Aracruz Celulose S/A. Em 1999, ingressou na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, para fazer o doutorado em Tecnologia de Celulose e Papel. Paralelamente, atuou como professor de curso de pós-graduação (*lato sensu*) e como consultor independente. Publicou trabalhos técnicos e tem participado de congressos nacionais e internacionais de celulose e papel. É membro da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel e da TAPPI –

Technical Association of the Pulp and Paper Industry dos Estados Unidos. Gosta de ler, de canto coral, do trabalho comunitário (igreja e clube), de viajar e de longas caminhadas ao amanhecer. Mora na Praia de Coqueiral, município de Aracruz, Estado do Espírito Santo, há mais de 20 anos.

## SUMÁRIO

	Página
LISTA DE QUADROS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xi
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Qualidade da madeira.....	4
2.1.1. Características físicas da madeira.....	5
2.1.2. Características anatômicas.....	7
2.2. Características químicas.....	8
2.2.1. Celulose.....	10
2.2.2. Lignina.....	11
2.2.3. Hemiceluloses.....	13
2.2.4. Extrativos.....	13
2.2.5. Constituintes inorgânicos.....	14
2.2.6. A qualidade da madeira e sua composição química.....	15
2.3. Polpação da madeira.....	16
2.3.1. Cinética da polpação kraft.....	16
2.3.2. Variáveis de processo.....	17
2.3.2.1. Variáveis associadas com a matéria-prima.....	17
2.3.2.2. Variáveis associadas com o processo.....	20
2.3.3. Degradação dos polissacarídeos.....	21
2.3.4. Reação com a lignina.....	22
2.4. Branqueamento ECF.....	23
2.4.1. Introdução ao branqueamento ECF.....	23
2.4.2. Deslignificação com oxigênio.....	23
2.4.2.1. Introdução.....	23
2.4.2.2. Reações químicas com a lignina residual.....	24

2.4.2.3. Reações químicas com os carboidratos.....	25
2.4.2.4. Variáveis de processo.....	26
2.4.3. Branqueamento convencional (ECF).....	27
2.4.3.1. Reações químicas com a lignina residual.....	29
2.4.3.2. Reações químicas com os carboidratos.....	30
2.4.4. Qualidade da madeira na fabricação do papel.....	31
2.4.5. Qualidade do papel.....	32
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	35
3.1. Material.....	35
3.2. Métodos.....	36
3.2.1. Análise físico-química da madeira e polpa.....	36
3.2.2. Análise físico-química dos licores.....	38
3.2.3. Testes físico-mecânicos das folhas de papel.....	38
3.3. Polpação kraft convencional.....	38
3.3.1. Polpação kraft.....	39
3.3.2. Lavagem, desagregação, depuração, desaguamento e afofamento da polpa marrom.....	39
3.3.3. Análise dos licores residuais.....	40
3.4. Branqueamento.....	40
3.4.1. Deslignificação com oxigênio.....	40
3.4.2. Estágio de Dioxidação (D <sub>0</sub> ).....	41
3.4.3. Extração oxidativa com oxigênio e peróxido (PO).....	41
3.4.4. Estágio de dioxidação (D).....	42
3.5. Refino, formação de folhas e testes físicos.....	42
3.5.1. Refino.....	42
3.5.2. Formação das folhas para testes físico-mecânicos.....	43
3.5.3. Testes físico-mecânicos.....	43
3.5.4. Mensurações de dimensões de fibras.....	44
3.5.4.1. Mensurações microscópicas.....	44
3.5.4.2. Mensurações automáticas com GALAI CIS-100.....	44
3.6. Tratamento estatístico dos dados experimentais.....	45
3.6.1. Análise de Regressão.....	45
3.6.2. Análise de correlação.....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1. Caracterização da madeira.....	47
4.2. Composição química da madeira.....	49
4.2.1. Composição química orgânica da madeira.....	49
4.2.1.1. Extrativos.....	49
4.2.1.2. Lignina.....	49
4.2.1.3. Estruturas siringila/guaiacila.....	50
4.2.1.4. Carboidratos.....	52
4.2.1.4.1. Celulose.....	52
4.2.1.4.2. Hemicelulose.....	53
4.2.1.4.3. Grupos acetila.....	54
4.3. Componentes inorgânicos da madeira.....	55
4.4. Cozimento kraft convencional.....	56
4.4.1. Polpação.....	56
4.4.2. Constituição química da polpa marrom.....	62

	Página
4.4.2.1. Constituição orgânica da polpa marrom.....	62
4.4.2.2. Constituição inorgânica da polpa marrom.....	64
4.4.3. Análise dos licores pretos residuais.....	65
4.4.4. Consumo específico de madeira para fabricação de celulose .....	66
4.4.5. Geração de sólidos totais para queima na caldeira .....	68
4.5. Branqueamento.....	70
4.5.1. Deslignificação com oxigênio em único estágio.....	70
4.5.2. Branqueamento ECF (D-PO-D).....	72
4.6. Análise morfológica das fibras de polpa branqueada.....	74
4.7. Propriedades físico-mecânicas das polpas .....	79
4.7.1. Refinabilidade das polpas .....	79
4.7.2. Propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas ...	82
4.7.2.1. Propriedades de resistência mecânica.....	82
4.7.2.1.1. Características físicas do papel.....	82
4.7.2.1.2. Resistência à tração.....	88
4.7.2.1.3. Resistência ao rasgo.....	88
4.7.2.1.4. Módulo de elasticidade.....	90
4.7.2.1.5. Maciez.....	90
4.7.2.2. Propriedades óticas das polpas .....	90
4.7.2.3. Propriedades de permeância e higroscopicidade.....	91
5. RESUMO E CONCLUSÕES.....	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98
APÊNDICE A .....	109
APÊNDICE B .....	112
APÊNDICE C.....	115
APÊNDICE D.....	118
APÊNDICE F .....	133
APÊNDICE G.....	136

## LISTA DE QUADROS

	Página
1 Características dimensionais das fibras de madeiras de eucalipto .....	8
2 Proporção dos componentes químicos estruturais da madeira de clima temperado .....	8
3 Características de madeiras de <i>Eucalyptus</i> spp. ....	15
4 Características gerais das madeiras de <i>Eucalyptus</i> sp.....	36
5 Condições do branqueamento utilizando seqüência ECF (O-D-PO-D).....	40
6 Análises físico-mecânicas das polpas de <i>Eucalyptus</i> .....	43
7 Densidade básica e carboidratos totais das madeiras de <i>Eucalyptus</i> sp. livres de extrativos.....	48
8 Composição química da madeira.....	51
9 Teor de inorgânicos da madeira de <i>Eucalyptus</i> .....	55
10 Cozimentos kraft das madeiras de <i>Eucalyptus</i> sp. ....	57
11 Equações de regressão das propriedades da polpa marrom em função da densidade básica e de teor de carboidratos totais da madeira.....	57
12 Composição química de polpa kraft marrom das madeiras de <i>Eucalyptus</i> (valores expressos em % da polpa seca).....	63
13 Equações de regressão da constituição química da polpa marrom em função da densidade básica e do teor de carboidratos da madeira .....	64

14	Componentes inorgânicos nas polpas marrons de <i>Eucalyptus</i> .....	65
15	Teores de sólidos dos licores residuais .....	66
16	Estimativa do consumo específico de madeira .....	67
17	Estimativa de geração sólidos dissolvidos no licor negro ....	69
18	Resultados da deslignificação com oxigênio .....	70
19	Equações de regressão da pré-O <sub>2</sub> em função da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira .....	71
20	Resultados do branqueamento ECF (D-PO-D).....	73
21	Equações de regressão das propriedades das polpa branqueada com densidade básica e teor de carboidratos da madeira).....	74
22	Análises morfológicas das fibras de polpa branqueada em videomicroscópio .....	75
23	Análises morfológicas das fibras de polpa branqueada determinadas no Galai CIS-100.....	75
24	Equações de regressão das propriedades morfológicas das fibras das madeiras em função da densidade básica e da composição química da madeira. ....	76
25	Consumo de energia de refino das polpas branqueadas em função da densidade básica de madeira e do teor de hemiceluloses da polpa marrom .....	79
26	Propriedades de resistências mecânicas e óticas das polpas branqueadas com e sem refino (30°SR) .....	83
27	Propriedades de permeância e de higroscopicidade das polpas (30 °SR).....	84
28	Equações de regressão das propriedades do papel em função da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira.....	84
29	Equações de regressão das propriedades do papel em função da densidade básica da madeira e do teor de hemiceluloses da polpa marrom .....	86
30	Equações de regressão mostrando o peso específico aparente da folha em função da densidade básica, do teor de carboidratos totais da madeira e do teor de hemicelulose da polpa marrom.....	87

## LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Esquema da organização da parede celular da fibra.....	9
2 Estrutura da celulose (LEWIN e GOLDSTWEIN, 1991).....	10
3 Ligações $\alpha$ - e $\beta$ -aril-éter da macromolécula de lignina (MORAIS, 1992). .....	12
4 Fluxograma do processamento de madeira e produção de polpa celulósica em laboratório.....	38
5 Diagrama de dispersão entre os teores de carboidratos totais e as densidades básicas das madeiras de eucalipto.	48
6 Diagrama de dispersão entre o teor de xilanas e o teor de grupos acetila da madeira.....	54
7 Álcali ativo aplicado em função da densidade básica (DB) e do teor de carboidratos totais (CHO) da madeira. ....	58
8 Rendimento depurado em função da densidade básica (DB) e do teor de carboidratos totais (CHO) da madeira.....	59
9 Viscosidade da polpa marrom em função da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeira. ....	60
10 Diagrama de dispersão entre a carga de álcali aplicada na polpação e a viscosidade da polpa marrom.....	61
11 Consumo específico de madeira (CEM) em função da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeira.....	68

12	Relação de sólidos secos totais do licor por peso de polpa em função da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeiras.....	69
13	Viscosidade da polpa pré-O <sub>2</sub> em função da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeira. ....	71
14	Taxa de deslignificação na pré-O <sub>2</sub> em função da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeira.....	72
15	Diâmetro do lúmen da fibra em função da densidade básica da madeira.....	76
16	Largura da fibra em função da densidade básica (kg/m <sup>2</sup> )....	77
17	<i>Coarseness</i> em função da densidade básica e de teor de carboidratos totais da madeira.....	78
18	Características de refino das polpa de <i>Eucalyptus</i> . ....	80
19	Influência do grau de refino no consumo específico de energia de refino. ....	80
20	Consumo de energia de refino em função da densidade básica da madeira e do teor de hemicelulose da polpa marrom. ....	81
21	Peso específico aparente (PEA) da folha de papel (sem refino) em função da densidade básica da madeira e do teor de hemicelulose da polpa marrom.....	87
22	Peso específico aparente (PEA) da folha de papel (com refino – 30 °SR) em função da densidade básica da madeira e do teor de hemicelulose da polpa marrom. ....	88
23	Resistência à tração da folha de papel refinado em função da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeira.....	89
24	Resistência ao rasgo (IR) da folha de papel refinado em função da densidade básica (DB) e do teor de hemiceluloses da polpa marrom (HEMI).....	89
25	Maciez da folha de papel refinado em função do teor de hemicelulose da polpa marrom (HEMI).....	91
26	Resistência à passagem do ar de polpa com refino em função da densidade básica da madeira. ....	92
27	Índice de retenção de água (IRA) em função da densidade básica da madeira e do teor de hemicelulose da polpa marrom. ....	93

## RESUMO

MOKFIENSKI, Alfredo, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2004. **Importância relativa da densidade básica e da constituição química de madeira de *Eucalyptus* spp. no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa kraft.** Orientador: José Lívio Gomide. Co-Orientadores: Jorge Luiz Colodette e Rubens de Oliveira Chaves.

Dez madeiras do gênero *Eucalyptus*, com idades, espaçamentos e procedências diversas foram transformadas em polpa celulósica kraft marrom de kappa 17-18 e branqueadas até alvura de 90% ISO, utilizando a seqüência ECF de branqueamento O-D-PO-D. As características físicas e químicas das madeiras e das polpas marrons e branqueadas foram medidas e avaliadas. As dimensões das fibras foram medidas opticamente, utilizando as fibras branqueadas. As polpas foram refinadas em moinho PFI e transformadas em folhas. Os parâmetros de qualidade das polpas (propriedades ópticas, higroscópicas e mecânicas) foram avaliados e comparados entre si. Os resultados do estudo foram analisados e interpretados estatisticamente, por meio de análise de regressão e análise de correlação. Não se observou correlação significativa entre a densidade básica e o teor de carboidratos das madeiras. No processo de polpação, a densidade básica da madeira teve influência na carga de álcali, no consumo de madeira e na viscosidade da polpa deslignificada com oxigênio. O rendimento gravimétrico, a viscosidade da polpa marrom, o teor de sólidos secos no licor preto e a taxa de deslignificação

com oxigênio foram afetados pelo teor de carboidratos totais da madeira. As variáveis densidade básica e teor de carboidratos totais da madeira influenciaram o peso de fibra por comprimento (*coarseness*), enquanto a densidade básica foi afetada pela largura da fibra e pelo diâmetro do lúmen. As resistências à tração e à passagem de ar das polpas refinadas a 30 °SR foram afetadas pelas variáveis densidade básica e teor de carboidratos totais da madeira. As propriedades higroscópicas (capilaridade Klemm e índice de retenção de água) foram influenciadas somente pela densidade básica da madeira. Na análise de regressão para as variáveis associadas com propriedades mecânicas das polpas branqueadas refinadas, tendo como variáveis independentes a densidade básica e teor de hemiceluloses de polpa marrom, observou-se influência significativa na resistência ao rasgo e no índice de retenção de água. Os resultados demonstraram a necessidade de considerar alguns importantes parâmetros no processo de seleção de clones para o fim específico de fabricar celulose branqueada de eucalipto, dentre os quais a densidade básica e o teor de carboidratos totais da madeira, o rendimento em celulose e os teores de celulose e de hemiceluloses da polpa marrom.

## ABSTRACT

MOKFIENSKI, Alfredo, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2004.  
**Relative importance of *Eucalyptus* spp. wood basic density and chemical composition on yield, bleachability and kraft pulp quality.**  
Adviser: José Lívio Gomide. Co-Advisers: Jorge Luiz Colodette and Rubens de Oliveira Chaves.

Ten *Eucalyptus* wood from different species, ages, spacings and origins were transformed in to kraft pulp with kappa number 17-18 and bleached to 90% ISO brightness with the O-D-PO-D bleach sequence. The physical and chemical characteristics of the wood, brown pulps and bleached pulp samples were measured and evaluated. Wood fiber dimensions were optically measured using bleached fibers. The pulps were PFI refined and handsheets were made. The quality of the pulps (optical, hygroscopic and mechanical properties) was measured and compared. The results of the study were analyzed and statistically interpreted by means of regression and correlation analysis. No significant correlation was found between wood density and the total carbohydrate content. These two independent variables had small effect over organic and inorganic wood composition. In the pulping process, wood density had higher influence in the alkali charge requirement, wood consumption and in the oxygen-delignified pulp viscosity. Pulp yield, brown pulp viscosity, black liquor dry solid content and oxygen-delignification rate were

more strongly affected by the wood carbohydrate content. The independent variables also affected bleached pulp *coarseness* while wood basic density affected the fiber width and lumen diameter. Air and stress resistance of bleached and refined pulps to 30 SR<sup>o</sup> (Schopper-Riegler) were affected by the independent variables while hygroscopic properties (water retention) were affected only by the wood density. Regression analysis of independent variables consisting of wood basic density and brown pulp hemicelulose content with mechanical properties of refined pulps did not indicate any significant influence. The results showed the need for consideration of some important parameters of the wood selection process for bleached kraft eucalypt pulp production, namely, wood basic density as well as total carbohydrate content, process yield, cellulose and hemicelluloses content.

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, mais de 95% da celulose produzida mundialmente é fabricada a partir de madeira de árvores de espécies de coníferas e folhosas. Dentre as madeiras folhosas destaca-se o eucalipto, que é a principal fonte de matéria-prima do Brasil para a produção de celulose branqueada de fibra curta. Por suas características químicas e anatômicas, a celulose de eucalipto tem sido muito utilizada na fabricação de dois tipos principais de papéis: o de escrita (imprimir e escrever) e os absorventes ou sanitários (KRAMER, 1999). Cada segmento de produtos possui suas peculiaridades e exigências quanto à qualidade da celulose empregada.

O Brasil é o maior produtor de celulose branqueada de eucalipto. A melhoria da qualidade da madeira e a redução do custo variável de sua produção são os dois grandes desafios de um moderno empreendimento para a produção de celulose kraft branqueada de eucalipto. Essa tem sido uma preocupação permanente dos grandes fabricantes de celulose que, através de contínuos programas de melhoramento florestal, procuram expressar as características desejáveis da madeira para a produção de celulose.

Embora seja grande o número de espécies de eucaliptos, poucas têm sido usadas na indústria de celulose. Dentre as espécies que possuem características desejáveis para a produção de celulose destacam-se, no Brasil, o *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus saligna* e alguns híbridos dessas espécies, notadamente *Eucalyptus grandis* e *urophylla*

(COTTERIL e MACRAE, 1997). Em regiões mais frias, como no sul do Brasil, Chile e Península Ibérica, destacam-se o *Eucalyptus globulus* e o *Eucalyptus nitens*.

De acordo com Shimoyama e Barrichello (1991), na fabricação de celulose são importantes os aspectos silviculturais associados a uma combinação de características físicas (p.ex., densidade básica), características anatômicas (dimensões das fibras) e composição química (teor de celulose, hemicelulose e lignina) da madeira. Esse conjunto de características químicas, físicas e anatômicas geralmente é interdependente. Por isso, dificilmente se consegue alterar uma propriedade sem que as demais também sejam afetadas.

Mais ainda, o custo da madeira tem grande impacto no custo variável de fabricação. Os produtores de celulose de mercado têm feito esforços para maximizar o rendimento de polpa sobre madeira através de programas de melhoria da produtividade florestal. Nos últimos anos esse aumento de produtividade, definido pelo incremento médio anual (IMA), tem sido norteado não somente pelas características físicas da madeira (densidade básica, retidão de fuste, ausência de nós, etc.), como também pelo teor de carboidratos totais. Nesse caso, o grande objetivo dos programas de melhoria florestal é o incremento médio anual de celulose por hectare ano (IMACEL), que resultaria em menor consumo de madeira e menor custo variável de fabricação da polpa.

Poucos estudos têm abordado de forma conjunta os parâmetros físicos (densidade da madeira) e químicos (teor de carboidratos totais) da madeira para sua adequação ao processo de polpação. Em geral, os estudos de qualidade da madeira industrial têm dado grande ênfase à sua característica física principal, densidade básica.

O objetivo deste estudo foi avaliar um conjunto de parâmetros de qualidade de dez madeiras de eucaliptos (densidade básica, composição química e características dimensionais das fibras), bem como verificar o impacto desses parâmetros e suas associações no rendimento do processo de polpação Kraft e na qualidade da polpa branqueada.

A avaliação baseou-se na análise de características físicas, químicas e anatômicas da madeira; na transformação das madeiras em polpa kraft ao

mesmo número kappa; no branqueamento das polpas no mesmo nível de alvura pela seqüência ECF de branqueamento (O-D-PO-D); na análise química das polpas marron, no refino dessas polpas branqueadas em moinho PFI; na confecção de folhas, e na medição de suas propriedades físico-mecânicas.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Qualidade da madeira**

Segundo Moreira (1999), a madeira é produto de um sistema biológico complexo, apresentando-se como um material altamente variável, tanto em sua estrutura anatômica como em sua composição química.

A parte da árvore de maior interesse para a indústria de celulose e papel é o seu tronco, descascado desde sua base até altura equivalente a 5-7 cm de diâmetro. Os troncos são transportados para a fábrica na forma de toras, com ou sem casca, em comprimentos compatíveis com os meios de transporte e com a disponibilidade de equipamentos na fábrica (mesas receptoras, guindastes, descascadores e picadores). Os dois últimos grandes projetos de fábricas de celulose no Brasil já contemplam o recebimento de parte da madeira na forma de toras descascadas e/ou cavacos. A casca possui grandes concentrações de nutrientes, os quais, quando deixados na floresta, proporcionam a manutenção do balanço biológico e químico do solo. Com isso, o custo fixo e operacional do pátio de madeira na fábrica e os custos de replantação de novos povoamentos nas áreas dos plantios anteriores são reduzidos.

As características ou qualidade da madeira variam entre as espécies, entre árvores da mesma espécie, na mesma árvore e na seção transversal desta. A compreensão dessa variabilidade torna-se importante, pois o uso da

árvore comercial está relacionado a algumas de suas características principais. A variabilidade das características da madeira é influenciada pelas técnicas silviculturais, pelas alterações do câmbio em função da sua idade, pelos controles genéticos que governam sua forma e taxa de crescimento e pelas condições edafoclimáticas existentes na área de plantio (PANSHIN e DE ZEEUW, 1980).

### **2.1.1. Características físicas da madeira**

As características físicas mais importantes da madeira são a densidade básica, umidade, retidão de fuste e ausência de nós. O abastecimento de madeira às fábricas é feito por transporte rodoviário, ferroviário e/ou fluvial. Como as madeiras são dispostas transversal ou longitudinalmente no meio de transporte, a retidão de fuste e a ausência de nós nas toras maximizam o volume sólido e o peso de madeira transportado. A umidade da madeira impacta no peso da carga e, portanto, tanto a retidão de fuste como a umidade da carga de madeira impactam no custo da madeira fornecida à fábrica.

Fonseca et al. (1996), estudando o conjunto de características da “árvore industrial”, mostraram que a densidade básica, juntamente com o crescimento volumétrico e o rendimento do processo de polpação, são as variáveis de maior impacto na capacidade e no custo de produção. Mostrou, ainda, que a densidade básica é a característica que exerce maior influência sobre a qualidade da polpa. O seu valor médio é normalmente usado para estabelecer a dosagem da carga alcalina requerida no processo de polpação. Erros de dosagens de álcali no processo, a menor ou maior, têm o potencial de comprometer a qualidade da polpa marrom e o rendimento do processo.

Mais recentemente, Thiersch (2001) avaliou o uso do *pylodyn*, visando a sua utilização no inventário florestal. O *pylodin* é um aparelho que relaciona a profundidade de penetração de uma agulha de aço, injetada a uma força constante na árvore, com a densidade da madeira. Por se tratar de um teste não destrutivo, o uso deste aparelho tem o potencial de desenvolvimento de modelos descritivos para predição da qualidade da madeira, tanto para uso na destinação da madeira (segmento de papéis de comunicação ou papéis absorventes) como na formulação de programas de melhoramento florestal.

A densidade básica tem sido um parâmetro de controle de qualidade da madeira nas fábricas de polpa celulósica, devido à sua grande facilidade de medição. Mais ainda, existe um consenso de que o conhecimento prévio da densidade básica da madeira facilita o controle do processo de polpação, a qualidade da polpa marrom e tem o potencial de diferenciar produtos (THIERSCH, 2001). Atualmente, os projetos de melhoramento florestais visam, por um lado, compatibilizar a qualidade das florestas com a qualidade dos produtos. Por outro lado, no ambiente de economia de escala reinante, as empresas visam maior produção ao menor custo variável com o equipamento disponível. Para isso, nos critérios de projeto de novas fábricas de celulose, é indicado um valor médio da densidade básica da madeira acima de  $500 \text{ kg/m}^3$  e densidade aparente ou “bulk density” ou, ainda, densidade a granel de, aproximadamente,  $190 \text{ kg/m}^3$ .

A densidade básica é um parâmetro de qualidade complexo, pois varia radial e longitudinalmente numa mesma árvore, entre árvores de mesma espécie, entre espécies, com a idade, o espaçamento e o local dos plantios (FERREIRA, 1972; BRASIL e FERREIRA, 1977; SOUZA, 1979; CARPIM e BARRICHELLO, 1983; CARPIM et al., 1985; DIAS et al., 1985; MANFREDI e BARRICHELLO, 1985; TOMAZELLO FILHO, 1985; SHIMOYAMA e BARRICHELLO, 1994; GARLET, 1995; ROCHA et al., 1995; CARNEIRO e AMARAL, 1997; TRUGILHO et al., 1997; CLARK, 2001; ALENCAR et al., 2002).

Estudos feitos por Foelkel et al. (1983), Dias e Cláudio-da-Silva Jr. (1985) e Silva Jr. et al. (1996) mostraram que madeiras com densidade básica na faixa de  $470\text{-}490 \text{ kg/m}^3$  proporcionam os rendimentos mais altos. No entanto, os projetos de melhoramento florestal e os critérios de projeto de novas fábricas de celulose contemplam madeiras com densidades superiores a  $500 \text{ kg/m}^3$ . Madeiras mais densas normalmente requerem cozimentos mais drásticos, em termos de temperatura e carga de álcali, com redução marginal de rendimento. Mesmo assim, o custo-benefício é atrativo, tendo em vista a maior produtividade do processo no tocante à produção de polpa por volume de digestor.

### 2.1.2. Características anatômicas

A madeira de uma árvore, quando observada à luz de um microscópio, apresenta diferentes tipos de elementos anatômicos (células), como fibras, traqueídeos, vasos, células de raio, etc.

As características anatômicas mais importantes das fibras de madeiras usadas na fabricação de papel são a largura (L), o comprimento (C), a espessura de parede celular (E), o diâmetro do lúmen (D), o número de fibras por grama e o peso de fibra por unidade de comprimento (*coarseness*: mg/100 m de fibra). A medição das dimensões dos elementos celulares é realizada por técnicas de maceração (individualização das fibras), de coloração das fibras para contraste em observações microscópicas ou por técnica da microtomia, na qual delgadas camadas da madeiras são removidas, tratadas e observadas microscopicamente (BURGER et al., 1991). Modernamente, as dimensões e os formatos dos elementos fibrosos estão sendo mensurados com equipamentos automatizados, como GALAI CIS-100 ou KAJAANI FS 200 (CARVALHO et al., 1997; O'NEILL et al., 1996). Esses equipamentos permitem, ainda, a determinação do *coarseness* e o número de fibras por grama de polpa. Os resultados são, normalmente, diferentes, pois na técnica microscópica medem-se fibras inteiras, enquanto no método automático são detectadas e medidas tanto as fibras inteiras como as quebradas.

Algumas interações entre os parâmetros dimensionais têm sido usadas para explicar o comportamento ou a qualidade de tipos diversos de papéis. Dentre essas interações, destacam-se:

- Coeficiente de flexibilidade (%), [CF = (D/L) X 100]
- Índice de enfeltamento, [CE = C/L]
- Fração parede (%), [FP = 2 x E/L]
- Índice de Runkel, [IR = 2 x E/D]

em que L = largura, C = comprimento, E = espessura de parede e D = diâmetro do lúmen.

No Brasil, como resultado de programas diversos de melhoramento florestal, a indústria de celulose e papel optou preferencialmente pela utilização de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus urograndis* (híbrido) e *Eucalyptus saligna*, por apresentarem madeiras relativamente similares quanto

ao crescimento volumétrico nos primeiros anos e produzirem celulose de boa qualidade. Em decorrência do crescente uso dessas espécies, foram realizados estudos para uma melhor caracterização dessas madeiras (BARRICHELLO et al., 1983; SHIMOYAMA e BARRICHELLO 1991; DA SILVA, 1996; DIAS e CLAUDIO-DA-SILVA JR., 1991). Os resultados estão resumidos no Quadro 1, no qual são indicadas as variações dimensionais das fibras de eucalipto.

**Quadro 1** - Características dimensionais das fibras de madeiras de eucalipto

Dimensão	Unidade	Valores		
		Médio	Mínimo	Máximo
Comprimento (C)	mm	0,76-1,00	0,27-0,59	1,31-1,59
Largura (L)	µm	18,34-25,90	12,19-18,17	24,84-40,25
Espessura (E)	µm	3,17-4,39	1,04-2,30	5,52-9,43
Largura de vaso	mm	0,13-0,17	0,03-0,09	0,19-0,30

## 2.2. Características químicas

A madeira é constituída de celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e de uma pequena fração de inorgânicos. Esses constituintes encontram-se distribuídos nas diversas camadas que compõem o elemento anatômico principal, a fibra ou traqueídeo, sendo suas proporções apresentadas no Quadro 2.

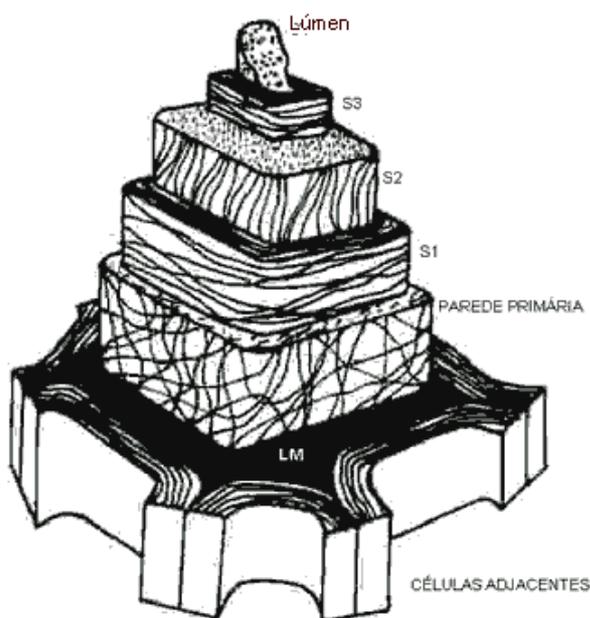
**Quadro 2** - Proporção dos componentes químicos estruturais da madeira de clima temperado

Componente	Teor (%) <sup>*</sup>
Celulose	40 – 45
Hemicelulose	15 – 35 (folhosas) 20 – 30 (coníferas)
Lignina	21 – 25 (folhosas) 25 – 35 (coníferas)
Extrativos	3 – 8
Cinzas	0,4 – 0,5

Fonte: Lewin e Goldstwein (1991); Tsoumis (1991); Sjostrom (1993).

Nas árvores, as cadeias de celulose estão agrupadas em feixes, nas fibras e fibrilas, imersas em hemiceluloses e cimentadas pela lignina, formando uma estrutura mecanicamente estável (SALMÉN e OLSON, 1998). No processo de polpação química (alcalino ou ácido), a substância química cimentante – a lignina – é dissolvida para liberar as fibras constituídas basicamente de holocelulose (celulose e hemiceluloses). Os extrativos, em sua maior parte, são dissolvidos nas etapas iniciais do processo de polpação (ALMEIDA e SILVA, 1997).

As fibras são os principais elementos estruturais da madeira e apresentam quatro camadas concêntricas envolvendo a cavidade central, denominada lúmen. A camada mais externa é a parede primária (P), enquanto as outras três formam a parede secundária, sendo divididas em externa (S1), média (S2) e interna (S3). A camada S2 é a mais importante do ponto de vista da produção de celulose, por ser, geralmente, dez vezes mais espessa que P, S1 ou S3, e nela se encontrar a maior quantidade de celulose da fibra. A região entre as fibras – denominada lamela média – é rica em lignina. No entanto, a maior quantidade de lignina encontra-se dispersa na camada secundária S2. Na Figura 1 é apresentado um esquema da estrutura da fibra de madeira.



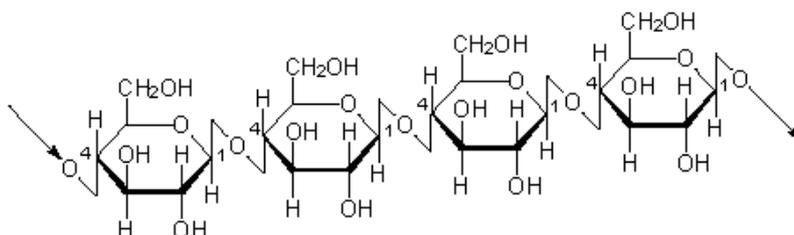
Fonte: Ribeiro (2002).

**Figura 1** - Esquema da organização da parede celular da fibra.

Um dos objetivos dos processos químicos de cozimento é o de remover a lignina da lamela média, visando a separação das fibras (GOMIDE, 1979). No entanto, a ação do licor de cozimento não se limita à lamela média, pois atinge também a lignina e os carboidratos da parede da fibra. A retirada de parte dos polissacarídeos e sua alteração determinam a qualidade da polpa tanto para papel como para fabricação de derivados de celulose. Da mesma maneira, a solubilização de componentes não pertencentes à parede celular é importante para a qualidade da pasta.

### 2.2.1. Celulose

Dentre os vários componentes da madeira, a celulose é a matéria-prima mais abundante e a mais importante economicamente, já que é o material de interesse na fabricação de papel. Um esqueleto do polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo  $\beta$ -D-glucose, unidas por ligações glicosídicas do tipo 1-4, para formar a celulose está mostrado na Figura 2.



**Figura 2** - Estrutura da celulose (LEWIN e GOLDSTWEIN, 1991).

As moléculas de celulose tendem a formar pontes de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glicose de moléculas adjacentes). O primeiro tipo de interação é responsável por uma certa rigidez das cadeias unitárias e o segundo, pela formação da fibra vegetal (KRÄSSIG, 1993).

A estrutura da celulose é formada por duas regiões: uma cristalina (ordenada) e uma amorfa (desordenada). Essas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas existe uma transição de arranjo ordenado das cadeias de celulose para estado desordenado ou amorfo, no qual estas cadeias apresentam uma orientação menor (KRÄSSIG, 1993). Na região

cristalina, a fibra possui maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação. Na região amorfa, a fibra tem maior flexibilidade. A cristalinidade pode ser estudada por várias técnicas, como por exemplo, raios-X (LEWIN e GOLDSTWEIN, 1991), espectroscopia no infravermelho e outros.

O tamanho da cadeia celulósica é normalmente dado pelo grau médio de polimerização (DP), que pode ser determinado por métodos como viscosimetria ou osmometria. O grau de polimerização de uma molécula de celulose é o número de unidades de  $\beta$ -D-glucose que ela possui (FENGEL e WENEGER, 1989).

### **2.2.2. Lignina**

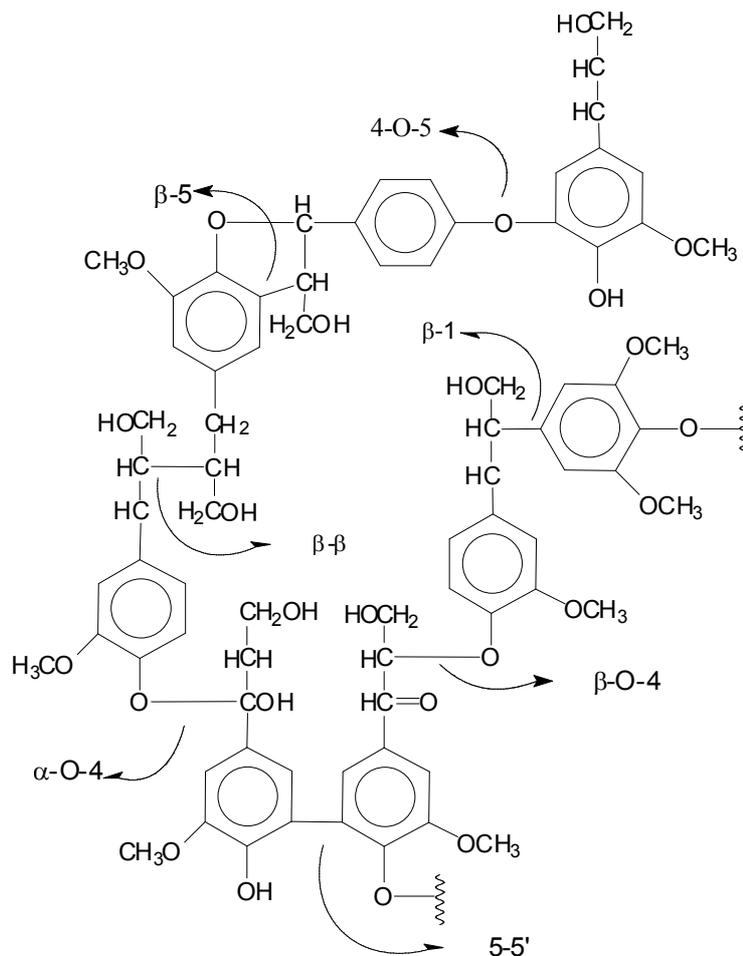
Depois da celulose, a lignina é a substância orgânica polimérica mais abundante nas plantas. A lignina da madeira é um composto orgânico de alto peso molecular, sendo o fenilpropano sua unidade básica. Segundo GOMIDE (1979), entre 65 e 75% das unidades de fenilpropano estão ligadas à unidade vizinha por ligações éter (por exemplo,  $\alpha$ -0-4,  $\beta$ -0-4), sendo os restantes 25-35% das unidades ligadas umas as outras por ligações carbono-carbono (C-C). O rendimento em polpa tende a aumentar com a diminuição da quantidade de lignina contida na árvore (KIBLEWHITE et al., 1998)

A estrutura da lignina é bastante heterogênea e consiste numa rede de anéis aromáticos unidos, principalmente, por ligações alquil-aryl-éter (ligação  $\beta$ -O-4), arilpropano, bifenila e outras, formando uma estrutura amorfa, bastante resistente à clivagem por muitos agentes. Diferentemente da celulose e de outros polímeros naturais, as ligninas apresentam uma estrutura macromolecular em que as unidades monoméricas não se repetem de forma regular e encontram-se entrelaçadas por diferentes tipos de ligações (MORAIS, 1992). A Figura 3 mostra algumas das ligações presentes na macromolécula de lignina típica.

Sua distribuição nas várias partes das plantas não é uniforme, o que dificulta sua retirada no processo de polpação. A maior concentração de lignina está na lamela média, porém a maior quantidade está dispersa nas camadas da parede secundária das fibras. Além disso, ela está quimicamente associada à celulose e às polioses (FENGEL e WENEGER, 1989; SALMÉM e

OLSON, 1998). Na madeira, a lignina age como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente a impacto, compressão e dobra.

Os precursores da lignina são biossintetizados a partir do álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (FENGEL e WENEGER, 1989). Apesar de as ligninas serem formadas pela combinação dos três tipos de álcoois, o álcool coniferílico é o principal precursor da lignina das madeiras de coníferas, constituindo de 85 a 90% de unidades aromáticas guaiacila. Já os álcoois coniferílicos e sinapílicos são, ambos, precursores da lignina das madeiras de folhosas, com predominância das unidades aromáticas siringilas, razão que varia de 2-5:1 de unidades siringila e guaiacila (CARVALHO, 2002).



**Figura 3** - Ligações  $\alpha$ - e  $\beta$ -aryl-éter da macromolécula de lignina (MORAIS, 1992).

A relação lignina siringila/guaiacila de diversos tipos de madeira está relacionada proporcionalmente com a capacidade de deslignificação e ausência de condensação de lignina durante o cozimento (MARTON, 1971; PEREIRA et al., 1994; CARVALHO, 2002; WALLIS et al., 1996a).

### **2.2.3. Hemiceluloses**

As polioses ou hemiceluloses consistem numa mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão associados à celulose e à lignina (SALMÉN et al., 1998). Algumas estão presentes anormalmente em grandes quantidades, quando a planta está sob estresse. Além disso, as hemiceluloses variam qualitativa e quantitativamente de acordo com a espécie e entre os indivíduos de uma mesma espécie (LEWIN e GOLDSTWEIN, 1991; SJÖSTROM, 1993). Nos eucaliptos, destacam-se as metilglucoronoxilanas. Estas hemiceluloses, ricas em grupos acetila (5-8 grupos por cada 10 unidades de xilana) e ácidos urônicos, exercem impacto no rendimento, no consumo de álcali e na qualidade da polpa marrom (WALLIS et al., 1996b). Geralmente, as hemiceluloses são solúveis em álcalis e facilmente hidrolisadas por ácidos, por causa da sua estrutura amorfa e do baixo peso molecular. A hidrólise de seus grupos acetila leva à formação de ácido acético, que são neutralizadas pelo álcali do licor de cozimento.

A presença de altas concentrações de hemiceluloses afeta as propriedades físico-mecânicas da folha de papel, alterando o módulo de elasticidade, a ruptura e o comprimento de autoruptura. A energia consumida no refino de polpas é, também, afetada pela concentração de hemiceluloses, através da inserção de moléculas de água nas regiões cristalinas da fibra (SCOTT e ABBOTT, 1995).

### **2.2.4. Extrativos**

Os extrativos incluem um elevado número de compostos, e muitos podem ser solúveis em água quente, álcool, benzeno e outros solventes. Eles pertencem a diferentes grupos químicos, como as resinas, os açúcares, os taninos, os ácidos graxos, entre outros, os quais influenciam as propriedades

da madeira. A presença de alguns desses compostos influencia a resistência ao ataque de fungos e insetos, a coloração, o odor, a permeabilidade, a fluorescência, a inflamabilidade, a colagem, a densidade e a dureza da madeira (HILLIS, 1962). Mais ainda, os extrativos podem constituir até 8% do peso seco de madeiras normais de espécies de clima temperado, podendo chegar a até 20% em madeiras normais de espécies de clima tropical. Os extrativos podem exercer vários tipos de influência na fabricação de pasta celulósica. Eles podem causar redução no rendimento (madeiras com alto teor de extraíveis), aumento do consumo de reagentes (extrativos que reagem com os agentes químicos do licor de cozimento), notadamente os acídicos e polifenóis (ALMEIDA et al., 1997), inibição da reação de deslignificação (impermeabilidade, solubilidade dos fragmentos de lignina, decomposição do licor), corrosão de equipamento, diminuição da qualidade da polpa, dificuldade de recuperação do licor e incrustação (KOGA e PHILLIP, 1988; ALMEIDA e SILVA, 1997).

#### **2.2.5. Constituintes inorgânicos**

O conteúdo dos componentes minerais na madeira é normalmente pequeno e pode incluir óxidos de cálcio, potássio, fósforo, magnésio, entre outros. Esses compostos possuem funções associadas ao sistema fisiológico, exercendo importante papel no metabolismo da planta (FENGEL e WENEGER, 1989). Usualmente, o teor de inorgânicos é menor que 1% em madeiras de zona temperada e ligeiramente maior naquelas de climas tropicais. Nas madeiras do gênero *Eucalyptus*, a quantidade de cinzas raramente chega a 1% do seu peso seco. A presença de alguns metais pode ser prejudicial, principalmente para a etapa de branqueamento da celulose (COLODETTE et al., 1999).

Muitas outras substâncias ocorrem na madeira, usualmente em pequenas quantidades e, em muitos casos, em somente uns poucos gêneros e espécies. Entre esses compostos estão incluídos os álcoois cíclicos, aldeídos, hidrocarbonetos e alcalóides. Os ácidos dibásicos também podem ocorrer, normalmente, na forma de sais de cálcio, como o carbonato e oxalato de cálcio (HILLIS, 1962; BROWNING, 1967).

## 2.2.6. A qualidade da madeira e sua composição química

Almeida e Silva (1997) estudaram o efeito da quantidade de extrativos e da acessibilidade do licor de cozimento na polpação kraft em dois clones de eucalipto com densidades básicas de 513 e 482 kg/m<sup>3</sup>. Os resultados de análises químicas das duas madeiras indicaram, para o eucalipto de densidade básica 513 kg/m<sup>3</sup>, os seguintes valores: 24,93% de lignina total, 13,08% de pentosanas, 1,05% de extrativos em álcool-tolueno e 0,30% de extrativos em diclorometano (DCM). Para a madeira mais leve, 482 kg/m<sup>3</sup> os valores foram de 25,48% de lignina total, 13,07% de pentosanas, 2,98% de extrativos em álcool-tolueno e 0,34% de extrativos em DCM. O estudo constatou que o consumo de álcali causado pelos extrativos é dependente da quantidade e qualidade destes (relação dos extrativos saponificáveis e insaponificáveis). Segundo os autores, os extrativos reduzem o volume de licor disponível no interior dos vasos e lúmens das fibras para deslignificação e podem ser considerados um parâmetro importante na seleção de árvores matrizes para melhoramento florestal.

A fim de compreender melhor a importância da mistura de madeiras diversas de *Eucalyptus* e poder recomendar o seu melhor uso, Gomes et al. (1998) realizaram cozimentos laboratoriais com diferentes misturas de cavacos provenientes de oito madeiras das seguintes espécies: *Eucalyptus grandis*, *E. grandis* e *E. urophylla*, *E. grandis* e *E. saligna*, *E. saligna* e *E. dunnii*. Os resultados das análises de composição química, incremento médio anual e densidade básica das madeiras estão mostrados no Quadro 3.

**Quadro 3** – Características de madeiras de *Eucalyptus* spp.

Características	Valor		
	Mínimo	Máximo	Média
IMA (m <sup>3</sup> cc/hectare.ano)	22,4	96,4	54,9
Densidade Básica (kg/m <sup>3</sup> )	421	564	482
Extrativos totais (%)	2,66	7,19	4,54
Lignina Solúvel (%)	0,96	2,66	1,71
Lignina Insolúvel (%)	23,84	27,15	24,99
Lignina Total (%)	24,8	29,81	26,70
Holocelulose (%)	65,04	71,87	68,75

Fonte: Gomes (1998).

De acordo com o Quadro 3, percebe-se, apesar da falta de estudos mais aprofundados, uma grande variabilidade nas características tecnológicas das madeiras com potencial para melhoramentos. A densidade básica (alta ou baixa) associada à química da madeira (alto ou baixo teor de lignina total e extrativos solúveis em álcool/tolueno) tem grande potencial de impactar o rendimento, a qualidade da polpa produzida e a qualidade do papel.

A densidade da madeira é o resultado da disposição e quantidade dos elementos anatômicos e da composição química desses elementos na madeira, por exemplo, teor de vasos, espessura de parede de fibras, largura de fibras, etc. Nos critérios de projetos de novas fábricas, o manuseio de madeira e a capacidade do digestor são baseados em madeiras com densidades superiores a 500 kg/m<sup>3</sup>. No entanto, os trabalhos sobre *Eucalyptus grandis* de Dias et al. (1985) e de Gomes et al. (1998) mostraram que o rendimento máximo é atingido com madeiras de densidade na faixa de 470-490 kg/m<sup>3</sup>. Mais ainda, os autores demonstraram que a polpação de madeiras mais densas, ao mesmo nível de produção de polpa e ao mesmo grau de deslignificação, pode gerar maior quantidade de sólidos dissolvidos da madeira. Este fato poderia exceder a capacidade de queima da caldeira de recuperação o que poderia limitar a capacidade de produção. Há controvérsias em relação a isso, pois madeiras de baixa densidade com alto teor de holocelulose podem, da mesma forma, proporcionar maiores rendimentos de polpa.

### **2.3. Polpação da madeira**

O objetivo do processo de polpação kraft é dissolver a lignina da madeira e separar as suas fibras para serem utilizadas na fabricação do papel. A separação das fibras é conseguida com a dissolução da lignina da lamela média que mantém as fibras unidas no tronco da árvore.

#### **2.3.1. Cinética da polpação kraft**

De acordo com Mimms et al. (1993), a cinética da polpação kraft, devido à sua complexidade, pode ser subdividida em etapas para melhor compreensão dos fenômenos e das variáveis envolvidas, bem como das velocidades

relativas de reação. De forma simplificada, a cinética da polpação kraft pode ser assim esquematizada:

- transporte de íons do licor de cozimento para a superfície dos cavacos;
- difusão dos íons para o interior dos cavacos;
- reações químicas entre os íons e os componentes da madeira;
- difusão dos produtos das reações para o exterior dos cavacos; e
- transporte dos produtos de reação para o licor de cozimento.

No processo industrial, cada uma destas etapas corresponde a uma série de operações e a eficiência delas contribui de forma significativa para a eficiência do processo. Por essa razão, desde a sua invenção, o processo kraft vem sofrendo várias modificações.

Idealmente, o objetivo da polpação é a remoção da lignina e liberação do material fibroso da madeira. No entanto, os polissacarídeos localizados na camada secundária das fibras são atacados pelos agentes químicos de cozimento, resultando numa redução indesejável no rendimento. Segundo Sjöstrom, (1993), experimentos realizados sustentam a hipótese de que os íons do licor de cozimento difundem gradualmente do lúmen para as camadas das fibras, uma vez que, tanto na polpação kraft como na polpação sulfito, a deslignificação progride mais rapidamente na camada secundária do que na lamela média.

### **2.3.2. Variáveis de processo**

O desempenho da polpação kraft e a qualidade das polpas resultantes são influenciados por variáveis associadas com a matéria-prima e com o processo de polpação (FENGEL e WENEGER, 1989; D'ALMEIDA, 1988), conforme analisado a seguir.

#### **2.3.2.1. Variáveis associadas com a matéria-prima**

##### **Espécie**

Embora seja grande o número de espécies existentes de eucaliptos, só umas poucas têm sido usadas industrialmente para o fornecimento de fibras à indústria de celulose. Dentre as espécies que possuem características

desejáveis para a produção de celulose no Brasil, destacam-se *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus saligna* e alguns híbridos dessas espécies, notadamente *Eucalyptus grandis* e *urophylla* (COTTERIL e MACRAE, 1997). Em regiões mais frias, como no sul do Brasil, Chile e Península Ibérica, destacam-se o *Eucalyptus globulus* e o *Eucalyptus nitens*.

### **Densidade básica**

Em estudo conduzido por Wehr e Barrichello (1992) foi observado que os limites de densidade básica da madeira de eucalipto, para produção de celulose, deveriam estar entre 450 e 550 kg/m<sup>3</sup>. Os autores ressaltaram que madeiras leves levam à redução do rendimento em celulose (base volume), enquanto madeiras pesadas apresentam dificuldades na picagem e impregnação, consomem quantidades elevadas de reagentes e resultam em baixos rendimentos (base peso) e em elevados teores de rejeitos.

### **Dimensões do cavaco**

Segundo Foelkel (1978), citado por Wehr e Barrichello (1992), as dimensões dos cavacos são de fundamental importância para que ocorra uma impregnação homogênea e efetiva dos agentes químicos de cozimento para o interior da madeira. A distribuição efetiva e rápida dos agentes químicos assegura reações homogêneas durante o cozimento e conseqüentemente, alta qualidade da celulose produzida.

Wehr e Barrichello (1992), estudaram a influência da espessura dos cavacos na qualidade da celulose kraft e indicaram uma faixa ideal de 2 a 8 mm, com maior incidência de cavacos na faixa de 4 a 6 mm. Os autores ressaltaram que cavacos com espessura menor que 2 mm consomem maior quantidade de álcali, proporcionam menor rendimento e resultam em celulose de menor densidade e com menores resistências mecânicas, pois estão mais expostos às condições mais drásticas de polpação. Por outro lado, cavacos com espessuras superiores a 8 mm, muitas vezes associados à presença de nós e anomalias na estrutura da madeira, necessitam de cozimentos mais longos e elevam o teor de rejeitos, com reflexos negativos no rendimento e na qualidade da celulose. Para madeiras de eucalipto, recomendam-se cavacos com comprimentos na faixa de 15 a 25 mm.

Em estudo com madeiras de *Eucalyptus grandis* de densidade variando de 450 a 550 kg/m<sup>3</sup>, Wehr e Barrichello (1992) observaram que, independente do tipo de madeira, nas condições de picagem e processo adotado, os cavacos entre 2 e 6 mm de espessura apresentaram os melhores resultados de cozimento.

### **Acessibilidade**

Os agentes químicos do licor de cozimento (NaOH e Na<sub>2</sub>S) penetram nos cavacos, mais especificamente nas camadas que formam as fibras e fibrilas, promovendo a dissolução e remoção de grande parte da lignina ali presente. A impregnação dos cavacos na polpação se dá por penetração física do licor e por difusão dos seus íons no interior dos cavacos. Essa impregnação depende da concentração do licor de cozimento, da sua sulfidez e da acessibilidade da madeira. A acessibilidade da madeira depende fortemente de suas características físicas, químicas e anatômicas. O acesso do licor ao interior do cavaco se dá pelos vasos em direção às fibras e, nestas, do lúmen através das paredes da fibra até a lamela média.

Segundo Gomide (1979), para atingir esse objetivo, é fundamental o conhecimento da natureza química dos componentes da madeira e de seus comportamentos químicos durante as operações de polpação.

### **Tempo de armazenamento da madeira**

No Brasil, a maior parte das florestas plantadas de eucalipto está localizada num raio médio de 100 km da fábrica. Após o abate, as árvores são desgalhadas e traçadas em comprimentos que dependem do meio de transporte. Normalmente, as toras permanecem empilhadas nas florestas por um a dois meses para secagem da casca e melhor eficiência de descascamento na fábrica. Algumas fábricas dispõem de uma estocagem estratégica, com reposição contínua. Em geral, a madeira entregue na fábrica é destinada diretamente à área de descascamento, picagem e estocagem em pilhas ao ar livre ou silos fechados. A madeira transformada em cavaco é estocada ao ar livre ou em silos com capacidade de 2 a 15 dias de retenção. A estocagem da madeira, principalmente na forma de cavacos, resulta numa leve

degradação por evaporação e/ou oxidação de extrativos de baixo peso molecular. Além disso, a estocagem da madeira por longo tempo tem o potencial de degradação por fungos, com redução no rendimento geral do processo em celulose.

### **2.3.2.2. Variáveis associadas com o processo**

#### **Tipo de digestor**

Modernamente, observa-se tendência de adoção de digestores contínuos tanto em modernização de fábricas existentes como em novos projetos. Esse equipamento, que se constitui num dos mais importantes e caros do projeto – tem capacidade de até 1.400.000 tsa/ano. As novas gerações de digestores contínuos (tipo Lo-Solids, Compact Cooking, etc.), resultado de cozimentos modificados, têm propiciado aumento de produção, de rendimento e de qualidade da polpa. No entanto, novas gerações de digestores descontínuos modificados (RDH, SuperBatch, Ennerbatch, etc.) oferecem alternativas de custo-benefício que concorrem com os digestores contínuos.

#### **Composição do licor branco de cozimento**

Os componentes químicos ativos do processo de polpação são hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), sendo caracterizados como álcali ativo (AA = NaOH + Na<sub>2</sub>S) ou álcali efetivo (AE = NaOH + 0,5 Na<sub>2</sub>S). Além desses, o licor branco contém carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), que, junto com o álcali ativo, formam o álcali total titulável (ATT = NaOH + Na<sub>2</sub>S + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ou o álcali total (ATT + outros sais de enxofre), conforme descrito por Gomide (1979).

Um dos componentes ativos do licor branco é o sulfeto de sódio, e sua participação no licor branco é expressa pela sulfididade do licor, que é a relação percentual entre a quantidade de Na<sub>2</sub>S e o álcali ativo ( $S = \text{Na}_2\text{S} \times 100/\text{AA}$ ). Em geral, essa sulfididade situa-se na faixa de 15-35%, expressa como NaOH. Acima de 35% a emissão de compostos malcheirosos aumenta exponencialmente. As perdas dos componentes ativos no processo são repostas pela adição direta de NaOH ou pela adição de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no licor preto concentrado, que é queimado na caldeira de recuperação.

Em geral, os componentes do álcali ativo são responsáveis pela dissolução inicial dos extrativos, pela degradação dos carboidratos e pela dissolução da lignina. O licor branco é preparado na planta de caustificação, e a sua concentração, expressa em termos de NaOH, varia de 130 a 140 g/l. A carga de licor branco é estabelecida volumetricamente, em função da madeira seca alimentada no processo. Tão importante quanto a carga de álcali aplicada no processo é a concentração uniforme do licor de cozimento. Logo, variações na concentração do licor alteram a carga de álcali e a qualidade da polpa marrom.

### **Carga alcalina**

A carga de álcali ativo aplicado na polpação kraft de madeiras de eucalipto, até deslignificação equivalente a kappa 15-20, é da ordem de 15-20%, expressa como NaOH.

### **Relação licor/madeira**

Na polpação, é importante a recirculação do licor de cozimento para aquecimento e distribuição na massa de cavacos. Para tanto, o licor branco aplicado é diluído com licor preto fraco até uma relação licor/madeira igual ou maior que 3/1.

### **Tempo e temperatura de cozimento (fator H)**

Diversos estudos mostraram a interação das variáveis temperatura e tempo de cozimento, as quais foram agrupadas numa única variável: o fator H. As madeiras comerciais de eucalipto, segundo Bugager et al. (1979), requerem um fator H na faixa de 600-800, correspondendo a temperaturas de 150 -170°C e duração de 60-90 minutos.

### **2.3.3. Degradação dos polissacarídeos**

Segundo Gomide (1979), as reações dos carboidratos durante o cozimento alcalino podem ser agrupadas em nove classes diferentes:

- inchamento alcalino da madeira (cavacos);
- dissolução alcalina dos grupos acetila presentes principalmente nas hemiceluloses (O-acetil-4-O-metil-glicorono-xilana);

- hidrólise alcalina dos grupos acetila;
- despolimerização terminal ou “reação de descascamento”;
- reação de bloqueio;
- hidrólise alcalina das ligações  $\beta$ -glucosídicas;
- reação de fragmentação alcalina;
- reprecipitação e adsorção; e
- formação de ácidos hexenurônicos.

Na fase inicial da polpação, grande parte das hemiceluloses é degradada e dissolvida, proporcionando grande consumo de álcali. Na segunda fase, em temperaturas acima de 150°C, o processo se torna mais seletivo para a dissolução da lignina. Na terceira fase, as condições químicas e térmicas utilizadas para dissolução da lignina residual acabam degradando a fração de carboidratos, reduzindo o rendimento e comprometendo a qualidade da polpa marrom. Estudos têm mostrado que, na fase final da polpação, parte das hemiceluloses inicialmente dissolvidas no licor tem o potencial de ser adsorvida na polpa (YLLNER e ENSTRÖM, 1957).

#### **2.3.4. Reação com a lignina**

Apesar de a estrutura da lignina ser bastante heterogênea e consistir de uma rede de anéis aromáticos unidos, principalmente, por ligações alquil-aryl-éter (ligação  $\beta$ -O-4), arilpropano, bifenila e outras, formando uma estrutura amorfa bastante resistente à clivagem por muitos agentes, a reação da lignina com os agentes químicos do licor de cozimento ocorre preferencialmente através das ligações éter, que são quebradas mais facilmente e dissolvidas para o meio do licor (GOMIDE, 1979).

A degradação dos carboidratos na polpação tem sido atenuada pela adoção de processos modificados, tanto contínuos (MCC, Lo-Solids, Compact Cooking) como descontínuos (RDH, SuperBatch). Esses cozimentos, além de serem mais brandos, no que se refere à carga de álcali e temperatura de cozimento, tendem a evitar a exposição prolongada da polpa à terceira e mais agressiva fase do cozimento. Na produção de polpa branqueada, o teor de lignina residual da polpa é removido por meio de uma deslignificação mais seletiva com oxigênio (CORREIA, 2002; COSTA et al., 2001).

## **2.4. Branqueamento ECF**

### **2.4.1. Introdução ao branqueamento ECF**

Os processos de produção de polpas ou pastas de madeira são classificados em processos químicos (aprox. 50% de rendimento), semiquímicos (aprox. 60-80% de rendimento) e de alto rendimento (> 80% de rendimento). Os papéis podem ser classificados em papéis brancos (papéis de escrita, papéis absorventes e papéis especiais) e papéis de embalagem não-branqueados (liner, ondulado, embalagem, etc.).

A cor característica das pastas de madeira depende do processo de fabricação. As pastas químicas e semiquímicas, em geral, apresentam coloração marrom, resultante dos grupos cromóforos gerados no processo de polpação e associados à lignina residual e aos carboidratos. Nas pastas de alto rendimento, a coloração se deve aos grupos cromóforos associados aos compostos químicos da madeira mantidos na pasta ou polpa.

Na fabricação de papéis brancos, a matéria-prima principal é a celulose branqueada. O branqueamento ou alveamento de pastas ou polpa de madeira pode ser classificado em processos que removem substâncias coloridas e processos que mascaram tais substâncias sem, no entanto, removê-las (DENCE e REEVE, 1996).

### **2.4.2. Deslignificação com oxigênio**

#### **2.4.2.1. Introdução**

A deslignificação da polpa marrom com oxigênio permite, por um lado, que a polpação convencional possa ser interrompida no início da terceira fase. Com isso, a degradação dos carboidratos (celulose + hemiceluloses) é atenuada e a lignina residual removida em processo de deslignificação mais seletivo (CORREIA, 2002).

Essa tecnologia, cuja utilização teve início na década de 1970, está plenamente aceita e difundida. Além da deslignificação, essa tecnologia ganhou reputação no contexto ambiental, pela redução da carga orgânica dos efluentes e pela economia decorrente da redução do consumo de químicos

alvejantes na planta de branqueamento. Outro fator que valorizou o uso da deslignificação com oxigênio foi a adoção, na década de 1990, de seqüências de branqueamento livres de cloro elementar (ECF) (CORREIA, 2002).

A adoção da tecnologia ECF, se por um lado atendeu as ansiedades de qualidade de vida e proteção ambiental, exigiu o desenvolvimento de alternativa tecnológica que permitisse uma máxima deslignificação na polpa alimentada na planta de branqueamento. Segundo D'Almeida (1988), o teor de lignina residual é função direta do produto do número kappa da polpa multiplicado pelo fator 0,147; logo, uma polpa marrom de eucalipto de número kappa igual a 20 teria cerca de 3% de lignina residual. Este valor, segundo consenso geral de muitos autores, seria fator limitante do desempenho de um branqueamento ECF.

A adoção do branqueamento ou deslignificação marginal com oxigênio (doravante denominado pré-O<sub>2</sub>), iniciada em fábrica da África do Sul no início da década de 1970 (COETZEE, 1974, citado por CORREIA, 2002), foi rapidamente se consolidando nas fábricas escandinavas, canadenses, brasileiras e, mais recentemente, norte-americanas (América do Norte). Essa tecnologia tem o potencial de reduzir em mais de 50% o teor de lignina residual da polpa marrom. Além da degradação e dissolução seletiva de grande parte da lignina residual, esse processo tem o potencial de remover parte dos extrativos saponificáveis remanescentes da polpa marrom.

A eficiência do desempenho da pré-O<sub>2</sub>, em termos de redução do número kappa e preservação dos carboidratos, depende da qualidade da madeira, das condições do processo de polpação e das variáveis de processo empregadas na produção (SALVADOR et al., 2001; COLODETTE et al., 1996). Os resultados obtidos por esses autores indicam que o efeito da pré-O<sub>2</sub> depende da qualidade da madeira, da qualidade da polpa marrom e das exigências de qualidade da polpa,

#### **2.4.2.2. Reações químicas com a lignina residual**

Na pré-O<sub>2</sub>, a polpa marrom, com um mínimo de arraste de sólidos solúveis não-oxidados da lavagem, sofre um ajuste de pH com licor branco oxidado, soda ou licor branco. Em seguida, a polpa é aquecida até a

temperatura de reação, misturada com a carga de oxigênio e mantida num reator (torre) pressurizado para o desenvolvimento das reações químicas desejadas. Ao término do tempo de reação, a polpa é lavada e disponibilizada para o seu branqueamento normal (TURQUETTI, 1999).

O objetivo principal dessa deslignificação é a redução de 30-40% do número kappa da polpa com mínima redução da sua viscosidade. Na polpação kraft de madeiras de eucalipto tradicionais brasileiras, o número kappa da polpa é reduzido de 15-18 para 8-12 (CORREIA, 2002; TURQUETTI, 1999).

Quimicamente, o oxigênio em meio alcalino atua preferencialmente nas estruturas fenólicas livres típicas da lignina da madeira. Essa reação com a lignina provoca sua fragmentação em estruturas solúveis que são removidas da madeira e, finalmente, enviadas para queima na caldeira de recuperação (COLODETTE et al., 1996). No entanto, devido às várias estruturas da lignina residual na polpa, torna-se complexo o detalhamento das reações envolvidas.

A eficiência da pré-O<sub>2</sub> depende das características químicas e físicas da polpa marrom e das variáveis de processo, notadamente a concentração de hidroxilas resultante do tratamento alcalino, da intensidade e espécie de carga alcalina, da carga de oxigênio, da consistência do meio de reação, do tempo de reação e da temperatura e pressão (TURQUETTI, 1999). Considerando-se, ainda, que as reações ocorrem em fases heterogêneas (gás, líquida e sólida), as reações dependem também da eficiência da mistura das fases gás-líquido e líquido-sólido.

#### **2.4.2.3. Reações químicas com os carboidratos**

A seletividade da deslignificação com oxigênio, mesmo sendo bem maior que a da polpação convencional, tem o potencial de degradar a celulose e outros carboidratos, notadamente as hemiceluloses, com perda de rendimento e qualidade da polpa. Os principais fatores químicos que causam a reação indesejável com os carboidratos são a alcalinidade do meio aquoso, a presença de radicais livres oriundos da decomposição de hidroperóxidos e alguns metais de transição que iniciam a formação desses radicais adversos.

A adição de sais de magnésio (sal de Epsom) tem sido usada na deslignificação com oxigênio, como uma maneira de atenuar a formação de

radicais livres que degradam os carboidratos, logo, a qualidade da polpa. No entanto, estudo conduzido por Pessoti (1999) mostrou que as madeiras folhosas, por exemplo, as espécies tradicionais de eucalipto, dispensam o uso deste protetor químico.

A composição dos carboidratos, mais especificamente hemiceluloses, é modificada durante a polpação. Na polpação ocorre uma precipitação de xilanas despolimerizadas e dissolvidas no licor com a sua adsorção parcial sobre as superfícies das fibras (YLLNER e ENSTRÖM, 1957, DAHLMAN, 2003). Um estudo conduzido por Sjoberg et al. (2001) mostrou que, nas condições normais de deslignificação com oxigênio e branqueamento, a moagem da polpa não causa remoção significativa das xilanas adsorvidas. Recentemente, Zou et al. (2002) estudaram o comportamento da hemiceluloses originais e adsorvidas no processo de deslignificação, tendo observado aumento na taxa de deslignificação com a redução do teor de hemiceluloses residuais na polpa de folhosas.

#### **2.4.2.4. Variáveis de processo**

A qualidade da polpa deslignificada e/ou pré-branqueada com oxigênio depende das características da polpa marrom e das condições de processo. O Brasil é o maior produtor de polpa branqueada kraft de eucalipto, e todas as suas fábricas foram modificadas e /ou construídas com o estágio de oxigênio. A polpa marrom, alimentada nesse estágio, tem um teor de lignina residual equivalente a número kappa na faixa de 14-20 e grau de polimerização da celulose equivalente a 900-1100 dm<sup>3</sup>/kg. As variáveis de processo mais importantes são as cargas de álcali e oxigênio, a temperatura e o tempo de retenção. O álcali requerido no processo, para efeito de balanço de sódio na fábrica, é o licor branco oxidado (TURQUETTI, 1999).

Alguns autores registram que o licor branco causa degradação da polpa, resultando em perda de viscosidade devido à presença do sulfeto de sódio. Pessoti (1999) estudou os efeitos de três fontes de álcali no estágio de oxigênio, compreendendo soda, licor branco e licor branco oxidado. Os resultados mostraram que as três fontes podem ser usadas comercialmente,

com leve incremento de alvura e pequena redução de viscosidade para a utilização de soda.

Em geral, tempo de reação, temperatura e pressão são mantidos constantes e a estratégia de controle da qualidade da polpa é centrada na carga de álcali. Em fábricas que dispõem de medidores “em linha” de número kappa antes e após o estágio, a carga de oxigênio é derivada da carga de álcali aplicado. O uso da carga de álcali, a partir da comparação entre as medições “em linha” de número kappa, permite um controle mais eficiente no processo. Nas fábricas, o número kappa da polpa na descarga do estágio é a variável resposta desejável do processo. O valor do número kappa associado ao “fator kappa”, definido pela razão entre a carga de dióxido de cloro e o número kappa da polpa, permite a dosagem automática de cloro ativo no primeiro estágio de dioxidação do branqueamento ECF.

Nas plantas de deslignificação com oxigênio com dois reatores em série, o controle de processo, visando um grau de deslignificação e a seletividade do processo, é normalmente centrado na carga de álcali e na temperatura. A carga de álcali é toda aplicada a montante do primeiro reator. A temperatura de cada reator é controlada visando uma melhor seletividade do processo, isto é, menor redução de viscosidade da polpa por número kappa reduzido. Mais ainda, as temperaturas do processo, até por razões econômicas, são estabelecidas na faixa de 80 a 90°C para o primeiro reator e de 100 a 105 °C para o segundo.

Pelo exposto, a interação das características iniciais da madeira, as condições de polpação convencional e as condições de deslignificação com oxigênio têm forte impacto na qualidade da polpa semibranqueada. No entanto, são escassos os estudos aliando a densidade da madeira de *Eucalyptus* sp., com os teores de lignina total e de extrativos e com as variáveis de processo como alternativa para diferenciação de matéria-prima e produto.

### **2.4.3. Branqueamento convencional (ECF)**

No início da década de 1980, diversos estudos mostraram o impacto adverso do uso do cloro elementar no branqueamento, tanto na qualidade da polpa como na qualidade do efluente descarregado para o meio ambiente. O

cloro elementar, aplicado no primeiro estágio de branqueamento, é reconhecidamente um excelente agente químico para a remoção da lignina residual polpa. Além da sua efetividade no trato de polpas com alto teor de lignina residual, o cloro elementar contribui para a obtenção de polpas com alvuras elevadas e estáveis.

No entanto, foi constatada uma relação direta entre o uso de cloro elementar e o aparecimento de diversos compostos organoclorados de baixos, médios e elevados pesos moleculares, sendo alguns deles de difícil degradação natural. Além disso, os estudos revelaram que alguns desses compostos, como a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-dioxina (2,3,7,8-TCDD) e 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-furano (2,3,7,8-TCDF), eram potencialmente bioacumulativos em certos organismos aquáticos e, portanto, nos consumidores desses produtos alimentares. Grandes esforços, científicos e tecnológicos, foram utilizados para melhorar o desempenho ambiental do processo de branqueamento.

A indústria de celulose e papel tem sido historicamente pro-ativa e assertiva na sua vocação de produzir um produto de custo relativamente baixo, de alta qualidade, com mínimo impacto ambiental e com atrativo retorno econômico para os empreendedores. A consolidação do processo de branqueamento livre de cloro elementar por compostos clorados, menos agressivos ambientalmente, foi progressiva e rápida. Atualmente, a tecnologia ECF (seqüência de branqueamento livre de cloro elementar) está consolidada e poucas são as fábricas de celulose que ainda operam com seqüências tidas como *standard*. Em alguns casos, e para a fabricação de certos produtos, como papéis fotográficos, a polpa *standard* ainda é fabricada em pequena escala.

O branqueamento de uma polpa celulósica é feito em múltiplos estágios. Cada etapa ou estágio de branqueamento é constituída de misturadores de vapor e reagentes, de uma torre de retenção, de um filtro lavador e de um sistema de controle de processo. Nos primeiros estágios da seqüência de branqueamento, os agentes químicos utilizados têm a função de atacar quimicamente a lignina residual e outros compostos indesejáveis, a fim de dissolvê-los e eliminá-los do processo. Nos estágios finais, os agentes

químicos principais têm a função de promover o alveamento da polpa até níveis desejados de alvura (DENCE et al., 1998).

Até a década de 1980, uma das seqüências típicas de branqueamento era constituída dos seguintes estágios: Cloração (C), Extração (E, EO ou EOP), Dioxidação ( $D_1$ ), Extração ( $E_2$ ) e Dioxidação ( $D_2$ ). Nessa seqüência, o estágio ácido de cloração (C) degradava a lignina residual que era removida no estágio alcalino (E) por solubilização e extração dos compostos indesejáveis da polpa. Os estágios seguintes –  $D_1$ ,  $E_2$  e  $D_2$  – promoviam o alveamento da polpa até níveis desejados de alvura. Os filtrados ácidos e alcalinos eram coletados e encaminhados para a planta de tratamento de efluente e, posteriormente, lançados no corpo receptor (rio, lago ou mar).

#### **2.4.3.1. Reações químicas com a lignina residual**

A absorção da luz pela polpa, que resulta na sua cor, está fortemente associada com o teor de lignina residual. Assim, para obtenção de polpas com nível de alvura compatível com a qualidade do papel desejado, a lignina residual deve ser completamente removida da polpa ou, alternativamente, apenas modificada quimicamente, para remoção dos grupos funcionais cromóforos responsáveis pela absorção da luz.

Em geral, branqueamento com remoção da lignina residual é usado na fabricação de polpas de alta alvura e de mínima reversão de alvura. Normalmente, essas polpas são usadas na fabricação de papéis de maior valor agregado. A ação dos agentes alvejantes ainda não está totalmente esclarecida e depende da intensidade das reações químicas nos diversos estágios, bem como de características físicas, químicas e anatômicas do material fibroso constituinte da polpa celulósica. A baixa reatividade da lignina residual de polpas kraft está associada à sua estrutura mais condensada (grande número de ligações carbono-carbono), bem como aos tipos de ligações que formam complexos lignina-carboidratos. Os grupos hidroxilas fenólicos e carboxílicos constituem grupos ácidos das polpas Kraft que, após tratamento em estágio ácido ( $D_0$ ), são dissociados e convertidos em sais solúveis em estágios alcalinos (E, EO, EOP, PO).

O dióxido de cloro é um oxidante eletrofílico, relativamente seletivo, com ataque predominante nos anéis aromáticos dos fragmentos da lignina residual de polpa kraft e, mais especificamente, nos grupos hidroxilas fenólicos livres. A eficiência das reações no primeiro estágio de dioxidação é fortemente auxiliada pelo hipoclorito e pelo cloro elementar gerados como subprodutos das reações. Esses reagentes contribuem para a deslignificação e dissolução da lignina residual.

Por outro lado, as condições do alvejamento com peróxido de hidrogênio da seqüência Do-PO-D são similares àquelas aplicadas na deslignificação com oxigênio. Nesse estágio, as mesmas espécies de reagentes são geradas, mas em diferentes quantidades (kg/tsa). O hidrogênio nucleofílico do íon peróxido ( $\text{HO}_2^-$ ), que se comporta como um oxidante, reage com grupos carbonílicos sem, no entanto, proceder à deslignificação. Radicais hidroxílicos são formados pela decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de traços de metais de transição (principalmente manganês, cobre e ferro). Esses radicais são fortes oxidantes da lignina, mas atacam e degradam também os carboidratos. Para evitar ou limitar a decomposição do peróxido, o branqueamento é conduzido em condições controladas.

Em relação à seqüência Do-PO-D, o branqueamento pode terminar com um segundo estágio de dioxidação ou peroxidação, quando a polpa é alvejada até nível de alvura de 90% ISO.

#### **2.4.3.2. Reações químicas com os carboidratos**

Quando uma polpa é alvejada numa seqüência ECF, ocorre uma moderada degradação dos carboidratos, a qual é indicada pela redução da viscosidade da polpa e perda de rendimento.

O dióxido de cloro é o agente alvejante mais indicado para ataque à lignina residual, pois reage muito lentamente com carboidratos. A reação mais adversa de qualquer seqüência de branqueamento é a oxidação nos sítios C-2, C-3 e C-6 da unidade monomérica do açúcar, o que resulta na formação de grupos carbonilas. O grupo carbonila de C-2 tem o potencial de migrar para a posição C-4, sendo este composto facilmente degradado com clivagem do

carboidrato na posição C-4 e formação de novos grupos redutores finais (SJÖSTROM, 1993).

#### **2.4.4. Qualidade da madeira na fabricação do papel**

Em geral, mais de 95% da celulose fabricada mundialmente provém de madeiras de árvores de espécies coníferas e folhosas. Os processos de polpação modificam os componentes fibrosos da madeira de diversas maneiras, dependendo do processo empregado e do rendimento atingido. Os processos químicos de polpação produzem tanto alterações químicas como estruturais nas fibras. Por exemplo, a celulose pode ser degradada por reações de hidrólise e de oxidação, resultando numa redução do seu peso molecular e introduzindo-lhe grupos químicos funcionais contendo carbonilas e carboxilas. Além disso, polpas submetidas à deslignificação com oxigênio possuem maior teor de grupos carboxílicos que aquela polpa produzida por processo de polpação tradicional.

A fabricação de papel está relacionada diretamente com a química e física das frações de fibras e finos. As características de maior importância são a capacidade de absorção, a solvatação e inchamento e as propriedades de trocas iônicas do material fibroso constituinte da polpa. Além disso, essas características são fortemente influenciadas pela área específica das partículas (fibras e finos), pela carga elétrica superficial e pela composição química de suas superfícies. Assim, como as propriedades químicas superficiais de uma dispersão são importantes no comportamento químico do sistema, o estudo deste sistema pode ser melhor representado e entendido pela química dos colóides.

Grande esforço tem sido feito para determinar quais características influenciam mais ou menos as propriedades do papel. Quando duas polpas têm comprimentos de fibras bastante distintos, o papel feito com as fibras mais longas terá maior resistência à tração. Mais ainda, fibras de paredes mais delgadas colapsam mais facilmente, formam maior número de ligações entre elas e resultam num papel mais resistente à tração. As propriedades do papel são interdependentes, isto é, a melhoria de uma delas normalmente afeta outra propriedade. Assim, uma folha de papel pode ser caracterizada pela natureza

de suas fibras, pela disposição das fibras no papel e pelo número de ligações entre elas.

A maior parte da celulose produzida mundialmente é destinada à fabricação de três grandes classes de papéis:

- papéis de comunicação (papel de escrever e imprimir);
- papéis absorventes (papel higiênico, toalha, lenços, guardanapos, etc.); e
- papéis de embalagens.

Dentre esses, os papéis de comunicação e absorventes são normalmente fabricados com polpa branqueada.

O circuito de massa de uma máquina de papel contém água, fibras, finos, aditivos funcionais e agentes auxiliares. A água tem grande importância no processo de fabricação de papel, pois dissolve os aditivos, hidrata e incha as fibras e finos no refino e propicia o ambiente para as interações físicas e químicas no ambiente da máquina. Além disso, a massa contém uma variedade de substâncias diversas, ou seja, “substâncias interferentes”, que também interferem na fabricação do papel. Elas são introduzidas no circuito de massa com a própria água de processo, com os papéis reciclados e como arraste do processo de branqueamento. A qualidade das fibras e dos finos exerce o maior impacto no processo de fabricação de papel e na qualidade deste.

#### **2.4.5. Qualidade do papel**

A polpa branqueada de eucalipto tem sido usada na fabricação de dois tipos básicos de papel, os absorventes (higiênico, lenços, guardanapos, toalhas, etc.) e os de escrita (imprimir e escrever). Os primeiros são considerados papéis não-refinados ou pouco refinados; neles a propriedade almejada é a maciez. Esta propriedade é conseguida com fibras mais rígidas, que conferem ao papel um elevado volume específico. Por outro lado, os atributos de qualidade dos papéis de escrita são a resistência mecânica e a opacidade. Nesses papéis, o refino da polpa promove, através de fibrilação, aumento da área específica de contato das fibras. Quanto maior o número de ligações entre elas na formação do papel, maior é a resistência mecânica do papel resultante. No entanto, com o aumento do nível de refino, a opacidade do papel fica

comprometida, sendo necessário o uso de cargas específicas para retenção da luz. Alternativamente, podem-se selecionar polpas de madeiras com maior número de fibras por grama, que resulta, no papel, em maior número de interfaces, ocasionando maior dispersão da luz e, conseqüentemente, maior opacidade da folha consolidada (CARPIM et al., 1987).

Segundo Kuan (1988), as propriedades do papel são classificadas em cinco grupos principais:

- dimensionais: espessura, gramatura, densidade específica aparente (DEA) e volume específico aparente (VEA);
- superfície: lisura e rugosidade (propriedades ligadas à sensação de maciez desejada no segmento de papéis absorventes);
- permeância: permeabilidade ao ar e ao vapor d'água;
- resistência mecânica: índice de tração (IT), índice de arrebatamento (IA) e índice de rasgo (IR); e
- ópticas: opacidade, reflectância e espalhamento de luz.

Modernamente, mais especificamente para o segmento de papéis absorventes (tissue), são medidas as propriedades higroscópicas da polpa, notadamente seu índice de retenção de água (WRV – *Water Retention Value*) e a capilaridade Klemm. No primeiro, mede-se o peso de água retido por uma massa de polpa, originalmente com consistência de 10%, após centrifugação em condições normatizadas, e comparam-se os pesos inicial e final da amostra. No teste de capilaridade Klemm, mede-se a altura atingida pela água em tiras de papel de 1,5 cm de largura dependuradas, com 1,0 cm de sua ponta inferior imersa em água e após dez minutos de retenção.

Em geral, as propriedades do papel dependem das condições ambientais, notadamente temperatura e umidade relativa do ar. Assim, para haver coerência de testes intra e interlaboratoriais, as folhas de papel são mantidas em salas climatizadas a  $23 \pm 2$  °C e  $50 \pm 2\%$  de umidade relativa, até equilíbrio. Os testes são realizados nesse mesmo ambiente e de acordo com as normas específicas.

No segmento de papéis de escrita e impressão, os atributos de qualidade são a resistência à tração e a opacidade. No entanto, o desenvolvimento de um desses atributos impacta negativamente o outro. Segundo Carpim et al. (1987), os aspectos anatômicos das madeiras são considerados os mais

importantes e diretamente relacionados com as propriedades ópticas e de resistência. Em geral, polpas de fibras de paredes espessas, mais rígidas, resultam em papéis de alto volume específico e com maior número de interfaces para refletir a luz incidente, tornando-o mais opaco. Os autores enfatizam, ainda, que o número de fibras por grama de polpa eleva o coeficiente de refração de luz e, portanto, a opacidade do papel, uma vez que favorece o maior número de interfaces fibra-ar, dificultando a passagem da luz.

As propriedades superficiais normalmente medidas em papéis são a lisura e a rugosidade. Ambas têm o potencial de indicar a existência de irregularidades na consolidação da superfície do papel, podendo afetar o uso final. A lisura está associada a ausência de maciez do papel, que corresponde à sensação captada pelo sentido do tato.

No segmento de papéis não-refinados, ou fracamente refinados, destacam-se os produtos de papel higiênico, papel-toalha, guardanapos, lenços, fraldas, etc. Os atributos de qualidade desses papéis estão relacionados com a sensação de maciez (propriedade superficial) e com a sua habilidade de absorção e retenção de líquidos. Na sua fabricação, são usadas matérias-primas que resultam em papéis de baixa densidade e alto volume específico, com potencial para absorver e reter grande quantidade de líquido. Alguns autores (CARPIM et al., 1987; DIAS e CLAUDIO-DA-SILVA JR., 1991) afirmaram que fibras mais rígidas, com maior espessura de parede, favorecem a formação de papéis de maior volume específico. Experiência de fábrica mostra que uma polpação mais drástica, com produção de polpa marrom de número kappa comparativamente mais baixo, proporciona polpas com baixo teor de hemicelulose e, dessa forma, com estrutura mais aberta e menor intensidade de ligações químicas inter e intrafibrilares, favorecendo a retenção de água. Em geral, dois testes são realizados para medir esse atributo do papel: o Índice de Retenção de Água (WRV – *Water Retention Value*) e a Capilaridade Klemm.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Material

Foram usadas neste estudo dez madeiras comerciais de *Eucalyptus* sp. de espécies, idades, espaçamentos e procedências diferentes, conforme definidas no Quadro 4 e identificadas como amostras: A (*Eucalyptus globulus*), B (*Eucalyptus nitens*); C e D (híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*); E, F, G e H (*Eucalyptus grandis*); e I e J (*Eucalyptus urophylla*). As madeiras A, B, C e D foram recebidas na forma de cavacos industriais, e as demais, na forma de toras de plantios comerciais.

Para realização dos estudos com as toras de plantios comerciais, cinco toretes foram retirados a diferentes alturas do tronco (0, 25, 50, 75 e 100%) de duas árvores. Os toretes obtidos para as espécies de *Eucalyptus* estudadas foram transformados em cavacos, utilizando picador de discos. Os cavacos foram classificados em peneiras com malhas de 32 x 32 mm e 16 x 16 mm e, após secos ao ar, foram armazenados em sacos de polietileno, para uniformização e conservação do teor de umidade. As amostragens dos cavacos para realização das análises de densidade básica e de constituição química da madeira foram realizadas segundo a técnica de quarteamento.

**Quadro 4** - Características gerais das madeiras de *Eucalyptus* sp.

Madeira			Origem	Idade (anos)	Espaçamento (m)
Codificação	Espécie	Amostra			
A	<i>E. globulus</i>	Cavacos	Chile	11,0	2,5 x 2,5
B	<i>E. nitens</i>	Cavacos	Chile	10,0	2,5 x 2,5
C	Híb. urograndis	Cavacos	MG, Brasil	5,5	3,0 x 2,75
D	Híb. urograndis	Cavacos	MG, Brasil	5,5	3,0 x 2,75
E	<i>E. grandis</i>	Toras	SP, Brasil	4,8	3,0 x 2,0
F	<i>E. grandis</i>	Toras	SP, Brasil	4,8	3,0 x 2,0
G	<i>E. grandis</i>	Toras	SP, Brasil	5,2	3,0 x 2,0
H	<i>E. grandis</i>	Toras	SP, Brasil	4,7	3,0 x 2,0
I	<i>E. urophylla</i>	Toras	SP, Brasil	8,0	3,0 x 3,0
J	<i>E. urophylla</i>	Toras	SP, Brasil	7,5	3,0 x 3,0

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Análise físico-química da madeira e polpa

A densidade básica refere-se ao peso seco da amostra de madeira e seu volume saturado de água (VITAL,1984). A densidade básica dos cavacos foi determinada pela relação entre o peso absolutamente seco e o volume saturado, utilizando-se o método da balança hidrostática estabelecido na norma M14-70 da ABTCP.

A caracterização morfológica das fibras foi efetuada em amostra-padrão de 100 fibras branqueadas, utilizando-se vídeo microscópio computadorizado (analisador de imagens), após tratamento com corante específico, de acordo com o procedimento apresentado no Apêndice A.

Para análise química de madeira e polpas, amostras foram transformadas em serragem, utilizando-se moinho Willey. A serragem, após classificação em peneiras de malhas 40 e 60 mesh, foi acondicionada em sala com umidade relativa e temperatura constante (50% e 23 °C, respectivamente) e, posteriormente, armazenada em frascos hermeticamente fechados.

Os teores de extrativos em DCM e álcool/tolueno foram determinados segundo os métodos Tappi T204-os-76 e T264-om-82, respectivamente.

Os teores de lignina insolúvel e solúvel foram medidos de acordo com Gomide e Demuner (1986) e Goldschmid (1971), respectivamente.

O teor de pentosanas foi medido pelo método brometo/bromato, conforme Browning (1967).

A relação siringila/guaiacila na estrutura da lignina foi determinada por cromatografia líquida após oxidação da serragem da madeira com nitrobenzeno, conforme Lin e Dence (1992) (Apêndice B).

Os teores de carboidratos nas madeiras livres de extrativos, inicialmente foram determinados por cromatografia em fase líquida (HPLC) (Apêndice C), após hidrólise ácida da madeira conforme Gomide e Demuner (1986). Os teores de carboidratos em polpa marrom foram determinados por cromatografia em fase gasosa, conforme procedimentos descritos no Apêndice D, após hidrólise ácida da madeira de acordo com a metodologia desenvolvida por Gomide e Demuner (1986). Na hidrólise da madeira livre de extrativos objetiva-se transformar os polissacarídeos em seus monômeros (glicoses, xiloses, galactoses, arabinoses e manoses). Estes são então medidos pela técnica cromatográfica em fase líquida (HPLC).

No entanto, na hidrólise da madeira livre de extrativos, uma pequena parte dos polissacarídeos é transformada em dímeros, trímeros e/ou oligossacarídeos dos polissacarídeos da madeira e não é detectada pela técnica analítica. Neste trabalho, conforme indicado no Apêndice E, foi aplicado uma técnica de recuperação para contabilizar a fração de monômeros não-detectados e/ou quantificados pela técnica cromatográfica. A correção da composição química da madeira pelo fator de recuperação foi feita obedecendo-se às seguintes etapas. Os teores de grupos acetila da madeira foram determinados por cromatografia líquida de alta performance (HPLC), de acordo com metodologia adaptada de Solar et al. (1987).

Os teores de ferro, manganês, cobre, cálcio, magnésio, sódio e potássio da madeira e polpa foram medidos por espectrofotometria de absorção atômica, segundo o método SCAN-CM 38:96, após digestão nitroperclórica da madeira, conforme método PAPTAC G30.

Os teores de ácidos hexenurônicos das polpas foram determinados de acordo com o método proposto por Vuorinen et al. (1996).

### 3.2.2. Análise físico-química dos licores

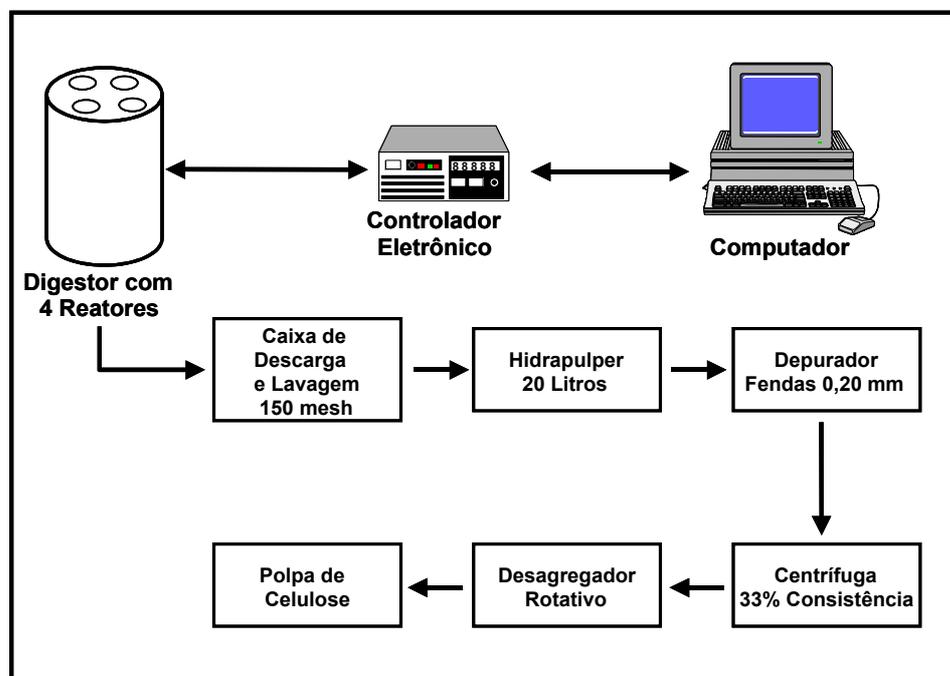
O álcali residual dos licores de cozimento foi determinado conforme Grace et al. (1989), e os teores de sólidos totais, orgânicos e inorgânicos, conforme norma TAPPI (1998).

### 3.2.3. Testes físico-mecânicos das folhas de papel

Os testes ópticos, de higroscopicidade, de permeabilidade e de resistência mecânica foram conduzidos conforme normas TAPPI ou normas ABTCP.

### 3.3. Polpação kraft convencional

As etapas de produção de polpa marrom, lavagem, desagregação, depuração, centrifugação e afofamento da polpa estão indicadas no fluxograma mostrado na Figura 4.



Fonte: GOMIDE et al. (2003).

**Figura 4** - Fluxograma do processamento de madeira e produção de polpa celulósica em laboratório.

### 3.3.1. Polpação kraft

Os cozimentos foram realizados em digestor laboratorial, marca Regmed, adaptado com quatro reatores de aço inox, com capacidade de 2.000 cm<sup>3</sup> cada um, permitindo a realização de quatro cozimentos simultâneos de 250 g de madeira equivalente seca. O digestor é dotado de sistema de aquecimento elétrico com camisa de vapor, termômetro, manômetro e válvula de segurança. O tempo, a temperatura e a pressão de cozimento foram controlados localmente, através de painel local e por controle remoto. Os cozimentos foram realizados visando a obtenção de polpa com número kappa na faixa de 17-18. Numa etapa anterior foram realizados cozimentos com diferentes cargas alcalinas, a fim de determinar a carga ideal para obtenção de polpa com kappa 17-18.

As condições gerais de cozimento usadas foram as seguintes:

Temperatura máxima	= 170 °C
Sulfidez	= 30%
Tempo até temperatura	= 90 minutos
Relação licor/madeira	= 4/1
Tempo à temperatura	= 90 minutos

### 3.3.2. Lavagem, desagregação, depuração, desaguamento e afofamento da polpa marrom

Após término de cada cozimento e resfriamento do digestor até temperatura de 90 °C, cada reator foi descarregado separadamente em uma caixa metálica com fundo de malha mesh 150, conforme indicado na Figura 4. A polpa era lavada copiosamente com água corrente até eliminação do licor residual, desagregada em *hydrapulper* laboratorial de 20 litros, depurada em depurador vibratório Voith com fendas de 0,2 mm de abertura para remoção de rejeitos, e, a seguir, centrifugada, afofada, pesada, armazenada em sacos de polietileno e conservadas em câmara fria. Depois da pesagem, uma porção de polpa era removida e secada em estufa a 105 °C, para determinação do seu teor seco. Ao mesmo tempo, o rejeito da depuração era coletado, secado em estufa e seu peso considerado no cálculo do rendimento bruto da polpa. O

consumo de álcali na polpação foi determinado por diferença entre a carga inicial e a carga residual de álcali no licor.

### 3.3.3. Análise dos licores residuais

Após término da polpação, foram retiradas amostras de licores ao final de cada cozimento, determinando-se o álcali efetivo residual, para estabelecimento do consumo efetivo de álcali durante o cozimento e dos teores de sólidos, orgânicos e inorgânicos.

### 3.4. Branqueamento

As condições gerais do branqueamento O-D-PO-D estão indicadas no Quadro 5.

**Quadro 5** - Condições do branqueamento utilizando seqüência ECF (O-D-PO-D)

Condição	Unidade	Estágio de Branqueamento ECF			
		0	Do	PO	D
Consistência	%	10	10	10	10
Pressão de O <sub>2</sub>	KPa	500	-	-	-
Tempo de reação	min	60	60	90	180
pH inicial	-	10,5-11,5	2-3	10,5-11,5	4-5
Temperatura	°C	90	70	90	70
Carga de O <sub>2</sub>	kg/t	20	-	20	-
Carga de ClO <sub>2</sub>	% ativo	-	Base FK**	-	*
Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	kg/t	-	-	20	-
Carga de NaOH	kg/t	20	-	20	-
Carga de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%	-	*	-	*

\* Carga de ClO<sub>2</sub> para atingir alvura final de 90% ISO; Carga de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para atingir pH especificado.

\*\* Fator Kappa; FK = 0,24 (Dosagem ClO<sub>2</sub> = número kappa da polpa x 0,24).

#### 3.4.1. Deslignificação com oxigênio

Esta etapa foi conduzida num reator/misturador modelo Mark V (Quantum Technologies Inc.) com amostras de 270 gramas de polpa absolutamente seca, nas condições apresentadas no Quadro 5. A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura

desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de NaOH ao sistema, elevando-se a pressão de reação com O<sub>2</sub> até o valor desejado. Terminado o tempo total de reação, o sistema foi despressurizado e foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH, teor de sólidos e carbono orgânico total (COT). A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então lavada com 9,0 m<sup>3</sup>/tsa de água destilada. A deslignificação com oxigênio em estágio simples foi efetuada em duplicata.

#### **3.4.2. Estágio de Dioxidação (D<sub>0</sub>)**

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 250 g de polpa absolutamente seca, nas condições apresentadas no Quadro 5. O licor de branqueamento contendo ClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. A carga de dióxido de cloro foi calculada como cloro ativo, utilizando-se fator kappa (FK) de 0,24. O requerimento de ácido sulfúrico ou NaOH para controle do pH era determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Após mistura manual, em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual, para análises de pH e residual de dióxido de cloro. A seguir, a polpa foi lavada com 9,0 m<sup>3</sup>/tsa de água destilada. Todas as etapas de branqueamento com dióxido de cloro foram efetuadas em duplicata.

#### **3.4.3. Extração oxidativa com oxigênio e peróxido (PO)**

Esta etapa foi efetuada num reator/misturador modelo Mark V (Quantum Technologies Inc.) com amostras de 220 gramas de polpa absolutamente seca, nas condições apresentadas no Quadro 5. A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NaOH ao sistema, elevando-se a pressão de reação com O<sub>2</sub> até o valor correspondente à dosagem desejada de oxigênio

(a diferença de pressão foi completada com gás de nitrogênio). Terminada a reação, o sistema foi despressurizado e foi coletada amostra do licor residual, para análises de pH e residual de peróxido. A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e, então, lavada com 9,0 m<sup>3</sup>/tsa de água destilada. As extrações oxidativas foram efetuadas em duplicata.

#### **3.4.4. Estágio de dioxidação (D)**

O estágio de dioxidação (D) foi realizado em quatro sacos de polietileno com cerca de 200 g de polpa absolutamente seca. A consistência e o pH de cada saco foram ajustados pela adição de água destilada e ácido sulfúrico diluído. A carga de dióxido de cloro foi calculada como cloro ativo, para produzir polpa com alvura de 90% ISO. A polpa foi pré-aquecida em forno de microondas e, em seguida, acondicionada em banho a vapor à temperatura determinada. Após o período de reação, foi extraída uma amostra de licor residual de cada saco, para análise do pH e residual de dióxido de cloro. As polpas foram lavadas com água destilada, misturadas, centrifugadas até consistência de cerca de 35%, afofadas, acondicionadas em saco de polietileno e armazenadas em câmara fria. Foi determinado o teor de umidade da polpa que foi disponibilizada para testes gerais de qualidade.

### **3.5. Refino, formação de folhas e testes físicos**

#### **3.5.1. Refino**

As polpas foram refinadas em moinho PFI, conforme o método TAPPI T248 om-85. A intensidade de refino foi expressa em graus Schopper-Rigler (°SR), segundo a norma ABCP C/10/79. O número de revoluções foi variável, com a finalidade de obter quatro ou cinco níveis de refino, que permitissem o desenvolvimento de curvas de refinação na faixa de 15 a 50 °SR. Os cinco níveis de número de revoluções para as dez polpas foram de 0, 1.000, 2.000, 3.000 e 4.000 revoluções PFI. Foi utilizado o equivalente a 30 g de polpa absolutamente seca para cada nível de refino.

### 3.5.2. Formação das folhas para testes físico-mecânicos

As folhas foram formadas em formador tipo TAPPI, com aproximadamente 60 g/m<sup>2</sup>, de acordo com a norma TAPPI 205 om-81, e acondicionadas em ambiente aclimatizado, com temperatura de 23 ± 1 °C e umidade relativa do ar de 50 ± 2%, para realização de testes físico-mecânicos.

### 3.5.3. Testes físico-mecânicos

As propriedades ópticas das polpas, a opacidade, o coeficiente de espalhamento de luz e a alvura das folhas foram medidos em Datacolor, modelo Elrepho 450X, em três pontos da mesma folha, tomando-se a médias das leituras em cada nível de refino.

Na avaliação das propriedades físicos-mecânicas das polpas foram usados os testes descritos no Quadro 6. As propriedades das polpas foram avaliadas em função do grau de resistência à drenagem da polpa (°SR).

Os testes de resistência à tração e TEA (*Tensile Energy Absorption*) foram realizados em aparelho de testes INSTRON, modelo 4204, com sistema computadorizado de análise e aquisição de dados, com distância entre garras de 100 mm, velocidade de teste de 25 mm/min e capacidade da célula de carga de 1.000 N.

Os testes de resistência ao rasgo e ao arrebentamento foram feitos nos aparelhos Elmendorf e Mullen, respectivamente.

**Quadro 6** - Análises físico-mecânicas das polpas de *Eucalyptus*

Análise da polpa	Metodologia
Gramatura	TAPPI 410 om-88
Espessura	TAPPI 411 om-89
Índice de estouro	TAPPI 403 om-85
Índice de rasgo	TAPPI 414 om-87
Índice de tração	TAPPI 494 om-81
Peso específico aparente	TAPPI 220 sp-96
Volume específico aparente	TAPPI 220 sp-96
Resistência à passagem de ar	TAPPI 460 om-96
Capilaridade Klemm	TAPPI 441 om-98
Índice de retenção de água	LCP-UFV

### **3.5.4. Mensurações de dimensões de fibras**

#### **3.5.4.1. Mensurações microscópicas**

Uma amostra com cerca de dez gramas de polpa foi hidratada por 24 horas e, em seguida, submetida à agitação para completa individualização das fibras, sendo, finalmente, colorida. Com auxílio de um vídeo microscópio computadorizado (analisador de imagens), foram mensuradas 100 fibras para cada amostra de polpa. Na mensuração das fibras determinou-se o comprimento, o diâmetro da fibra e do lúmen e a espessura da parede celular.

As mensurações determinadas em microscópio foram feitas em fibras inteiras. As fibras quebradas ou com defeitos em sua estrutura não foram consideradas para efeito de suas dimensões.

As análises estatísticas dos resultados foram realizadas com o auxílio do software Excel versão 2.000 e SAS Versão 9.1

#### **3.5.4.2. Mensurações automáticas com GALAI CIS-100**

Para realização destas análises foram preparadas amostras de suspensões do material fibroso em água, na consistência de 0,001%, após hidratação por, no mínimo, quatro horas. A preparação das suspensões foi feita utilizando balão volumétrico, água destilada e dispersante (2,0% base polpa). Após a hidratação do material fibroso, as análises de comprimento médio, do número de fibras por grama, de *coarseness* e do teor de finos das polpas foram feitas em equipamento Galai CIS-100.

Diferentemente da análise microscópica, o Galai CIS-100 mensura todo o material fibroso, incluindo fibras inteiras e quebradas, resultando em comprimento médio das fibras mais baixo.

A suspensão da amostra, equivalente a 700 ml, foi inserida no referido equipamento. O sistema computadorizado realiza circulação da suspensão fibrosa através de uma cubeta de quartzo, numa velocidade constante, ocorrendo incidência de um feixe de *laser*, que gera imagens coletadas por uma videocâmera. Estas imagens são armazenadas e analisadas com ajuda de um software apropriado para análises de material fibroso (Wshape – versão 1.31). Os resultados das análises fornecidos pelo próprio software (Wshape) foram

transferidos para o programa Excel versão 2003, utilizado para tabulação dos dados e confecção gráfica.

### 3.6. Tratamento estatístico dos dados experimentais

Os resultados do estudo da influência da densidade básica e do teor de carboidratos totais nos diversos parâmetros da madeira, de desempenho do processo, da polpa e do papel foram analisados e interpretados estatisticamente, por meio de Análise de Regressão e Análise de Correlação, dependendo dos objetivos.

#### 3.6.1. Análise de Regressão

Quando o interesse foi estabelecer uma relação funcional entre variáveis, utilizou-se a Análise de Regressão. Nesse caso, o grau de ajustamento e/ou escolha dos modelos foi feito por intermédio da significância da regressão testada pelo teste “F”, pelo coeficiente de determinação e pela significância dos coeficientes de regressão testados pelo teste “t” de Student em um nível de significância aceitável de até 20% de probabilidade.

O estudo via Análise de Regressão envolveu duas partes:

- (1) Várias variáveis dependentes, cada uma tendo como variáveis independentes a densidade básica da madeira, identificada como “ $X_1 = DB$ ”, e o teor de carboidratos totais da madeira, identificada como “ $X_2 = CHO$ ”, cujo modelo estatístico completo foi:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_{1i} + \beta_2 X_{2i} + \beta_3 X_{1i}^2 + \beta_4 X_{2i}^2 + \beta_5 X_{1i} X_{2i} + e_i \quad (\text{Equação 1})$$

em que:

$Y$  = variável de resposta;

$X_1$  = densidade básica da madeira (DB);

$X_2$  = teor de carboidratos totais da madeira (CHO);

$\beta_j$  = parâmetros a serem estimados com  $j = 0, 1, 2, \dots, 5$ ; e

$e_i$  = erro aleatório suposto normal e independentemente distribuídos; com média zero e variância  $\sigma^2$ , com  $i = 1, \dots, n$ .

(2) Várias variáveis dependentes relativas à qualidade do papel, cada uma delas tendo como variáveis independentes a densidade básica “ $X_1 = DB$ ” e o teor de hemicelulose na polpa marrom “ $X_2 = HEMI$ ”. A descrição da abordagem estatística é a mesma descrita no item (1).

A partir do modelo completo (Equação 1), foi escolhido aquele que melhor se ajustou aos dados, com base nos seguintes critérios:

- regressão significativa pelo teste F;
- significância dos coeficientes de regressão;
- coeficiente de determinação;
- análise de resíduos; e
- lógica química e física do(s) problema(s) abordado(s) neste trabalho.

Nos casos em que nenhum modelo se ajustou aos dados, tem-se que  $\hat{Y} = \bar{Y}$ , isto é, a resposta estimada é a média dos dados.

Nos casos de maior interesse, foram criados gráficos utilizando-se o software Excel versão Microsoft 2003, mostrados no texto.

### **3.6.2. Análise de correlação**

Quando o interesse foi numa medida de associação entre variáveis, utilizou-se Análise de Correlação, em que os coeficientes foram testados pelo teste “t” de Student adotando-se um nível de significância de até 5%.

As análises foram efetuadas por meio do software SAS versão 9.1 licenciado pela UFV. Nos casos de maior interesse, foram criados gráficos de dispersão utilizando-se o software Excel versão Microsoft 2003.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste estudo foram usadas dez madeiras comerciais de *Eucalyptus* sp. de espécies, idades, espaçamentos e procedências diferentes, conforme definidas no Quadro 4. Os dados experimentais obtidos, que incluem caracterização da madeira, polpação e branqueamento ECF, estão apresentados no Apêndice F. Os resultados de testes físico-mecânicos das polpas branqueadas, utilizando folhas confeccionadas em laboratório, são mostrados no Apêndice G.

Os resultados do estudo da influência da densidade básica e do teor de carboidratos totais nos diversos parâmetros de qualidade da madeira, da polpa e do papel foram analisados e interpretados estatisticamente, conforme descrito em Material e Métodos.

### 4.1. Caracterização da madeira

No Quadro 7 são mostrados os resultados de densidade básica e teores de carboidratos totais nas madeiras livres de extrativos. Neste Quadro estão indicados, também, os teores de carboidratos totais nas madeiras livres de extrativos calculados matematicamente ( $= 100 - \text{teor de lignina total}$ ). A lignina total é composta de lignina insolúvel e lignina solúvel medidos conforme Gomide e Demuner (1986) e Goldschmid (1971) respectivamente e, também, a partir de madeira livre de extrativos.

**Quadro 7** – Densidade básica e carboidratos totais das madeiras de *Eucalyptus* sp. livres de extrativos

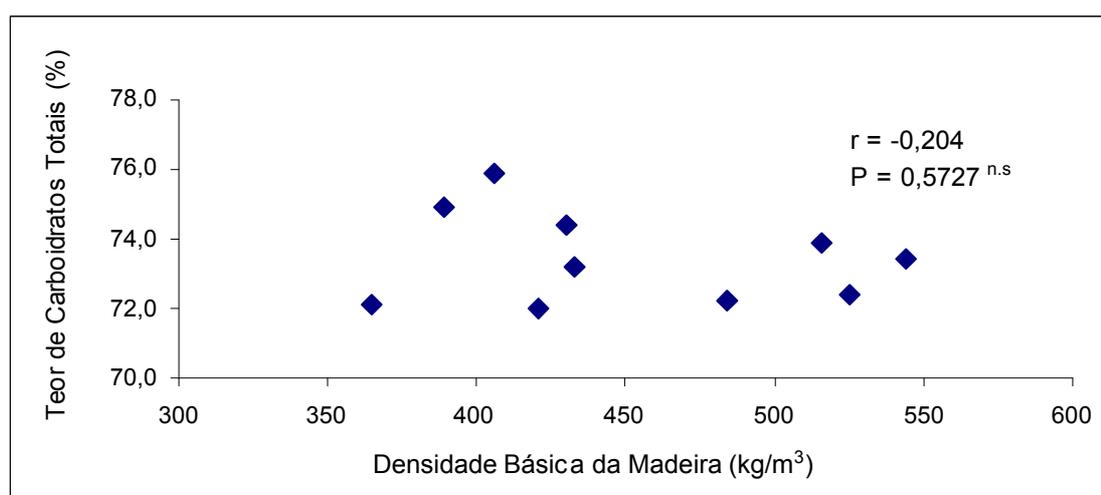
Característica	<i>Eucalyptus</i>									
	<i>globulus</i>	<i>nitens</i>	Híbrido*		<i>grandis</i>				<i>urophylla</i>	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	516	484	421	525	365	389	433	406	430	544
Carboidratos totais (%)	73,9	72,2	72,0	72,4	72,1	74,9	73,2	75,9	74,4	73,4

\* Híbrido = *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*

Características gerais das madeiras estudadas encontram-se no Quadro 4.

Observa-se que as madeiras apresentaram considerável variação de densidade básica (365 a 544 kg/m<sup>3</sup>). A densidade básica, entre outros atributos de qualidade da madeira, há anos tem recebido destaque nos projetos de melhoramento florestal para a indústria de celulose e papel. Assim, a utilização de madeiras com densidades básicas tão diferentes visou, inicialmente, ter uma ampla representatividade de madeiras de eucalipto normalmente usadas na polpação kraft.

Os resultados mostrados no Quadro 7 e na Figura 5 indicam que não há associação entre a densidade básica e o teor de carboidratos totais das madeiras testadas ( $P > 0,05$ ). Esse fato indica que o aumento ou a diminuição da densidade básica da madeira não permite qualquer inferência sobre o seu teor de carboidratos totais.



n.s. =  $P > 0,05$  pelo teste "t"

**Figura 5** - Diagrama de dispersão entre os teores de carboidratos totais e as densidades básicas das madeiras de eucalipto.

Assumiu-se que densidades básicas tão diversas teriam o potencial de introduzir neste estudo madeiras com grande variação na sua composição química, notadamente os teores de carboidratos. Dessa forma, a avaliação do impacto isolado da influência da densidade básica e do teor de carboidratos totais ou da interação dessas propriedades tecnológicas da madeira poderia propiciar novos conhecimentos e ferramentas para os projetos de melhoramentos florestais, para o processo de fabricação de celulose e papel e para a qualidade dos produtos.

## **4.2. Composição química da madeira**

### **4.2.1. Composição química orgânica da madeira**

No Quadro 8 estão mostrados os resultados da análise química orgânica das madeiras estudadas, com determinação dos teores extrativos, de lignina, da relação de estruturas siriginla/guaiacila, dos teores de glucanas, hemiceluloses, grupos acetila, celulose e carboidratos totais.

#### **4.2.1.1. Extrativos**

Os teores de extrativos solúveis em álcool/tolueno nas madeiras apresentaram média de 1,92% e variaram de 1,28 (madeira A – *E. globulus*) a 2,66% (madeira J – *E. urophylla*). Os extrativos prejudicam o desempenho do processo de fabricação de polpa, pois provocam formação de incrustações em equipamentos, tubulações e tanques e comprometem a qualidade do papel, com a formação de micelas de *pitch* (ALMEIDA e SILVA, 1997). Neste estudo, não foi detectada correlação significativa em nível de 5% de probabilidade do teor de extrativos em álcool/tolueno e em diclorometano com a densidade básica nem com o teor de carboidratos totais.

#### **4.2.1.2. Lignina**

O teor de lignina total é a soma dos teores de lignina Klason, que se constitui no residual sólido resultante da hidrólise da madeira livre de extrativos, e da lignina solúvel determinada no filtrado por UV. O teor de lignina total apresentou diferença de 3,9 pontos percentuais entre as madeiras.

Os resultados do Quadro 8 mostram que os teores de lignina total se situaram na faixa de 24,1 (*E. grandis*) a 28,0% (híbrido), com média de 26,6%, confirmando dados de literatura (FONSECA et al., 1996; GOMES et al., 1998), e foram relativamente mais baixos que os reportados por Ferreira et al. (2003). As madeiras C, D e E (híbridos e *E. grandis*) apresentaram os maiores teores de lignina total.

A análise de regressão mostrou efeito não significativo ( $P > 0,20$ ) das variáveis independentes (densidade básica e teor de carboidratos totais da madeira) no teor de lignina total.

Tendo em vista que o objetivo da polpação é a remoção seletiva da lignina e liberação da porção fibrosa da madeira, as madeiras com baixos teores de lignina e de extrativos propiciam melhor desempenho da polpação em termos de rendimento e consumo de álcali. Condições mais drásticas degradam e dissolvem a lignina como também uma fração dos carboidratos, resultando em menor rendimento e sobrecarga na caldeira de recuperação, em razão da maior quantidade de sólidos dissolvidos no licor preto residual.

#### **4.2.1.3. Estruturas siringila/guaiacila**

Ocorreu uma variação significativa na relação de estruturas siringila/guaiacila (S/G) da lignina, sendo o valor mínimo de 2,20 mol/mol, observado no *Eucalyptus urophylla* (madeira J), e o máximo de 4,68 mol/mol, constatado no *Eucalyptus globulus* (madeira A).

As estruturas de lignina siringila são mais fáceis de ser degradadas pelos reagentes de cozimento, necessitando de menos álcali para se alcançar um mesmo número kappa final, resultando em menor perda de rendimento no processo (PEREIRA et al., 1994). O *Eucalyptus globulus* (madeira A) foi o que apresentou a melhor e mais alta relação siringila/guaiacila, entre as madeiras analisadas. Na literatura especializada encontram-se valores de relação lignina siringila/guaiacila variando de 2 à 5: 1, dependendo da espécie de madeira de folhosas. O menor valor tem sido relatado para a madeira de *Acer macrophyllum*, enquanto o máximo valor tem sido relatado para *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus diversicolor* (CARVALHO, 2002; WALLIS et al., 1996a). Idealmente, o melhoramento genético deverá buscar a seleção de madeiras que desenvolvam relações mais altas, como as madeiras A, B e G deste estudo (*E. globulus*, *E. nitens* e *E. grandis*).

**Quadro 8 - Composição química da madeira**

Madeira	DB	Glic.	Xil.	Gal.	Man.	Arab.	Gr. Acet		Ac.Urôn	Lignina (%)			Extrativos (%)		S/G	Total (%)		
	(kg/m <sup>3</sup> )	(%)						(%)	#/10xil.	(%)	Insol.	Sol.	Total	Alc. Tol		DCM	Hemi	Ce
A - <i>E. globulus</i>	516	46,19	17,58	1,38	1,27	0,21	3,27	6,05	4,0	21,0	5,1	26,1	1,28	0,28	4,68	29,0	44,9	73,9
B - <i>E. nitens</i>	484	41,71	19,59	0,84	1,47	0,53	3,56	5,88	4,5	23,2	4,6	27,8	1,87	0,29	3,32	32,0	40,2	72,2
C - Híbrido	421	51,51	12,73	0,90	0,99	0,10	2,67	6,40	3,1	24,2	3,8	28,0	2,03	0,18	2,47	21,5	50,5	72,0
D - Híbrido	525	52,58	12,66	0,86	0,86	0,11	2,53	6,58	2,8	23,8	3,8	27,6	1,98	0,17	2,62	20,7	51,7	72,4
E - <i>E. grandis</i>	365	50,87	13,10	0,92	1,13	0,20	2,78	6,67	3,1	24,2	3,7	27,9	1,65	0,32	2,73	22,4	49,7	72,1
F - <i>E. grandis</i>	389	53,69	13,53	1,18	0,75	0,11	2,64	6,43	3,0	21,3	3,8	25,1	1,82	0,28	2,87	22,0	52,9	74,9
G - <i>E. grandis</i>	433	52,00	13,39	1,37	0,53	0,21	2,60	6,28	3,1	22,8	4,0	26,8	2,33	0,29	3,20	21,7	51,5	73,2
H - <i>E. grandis</i>	406	52,50	15,40	0,53	0,96	0,11	2,90	6,18	3,5	20,4	3,7	24,1	1,38	0,07	2,90	24,4	51,5	75,9
I - <i>E. urophylla</i>	430	54,99	12,04	0,83	0,93	0,21	2,60	6,88	2,8	22,3	3,3	25,6	2,32	0,22	2,56	20,3	54,1	74,4
J - <i>E. urophylla</i>	544	51,88	13,53	1,02	1,02	0,10	2,65	6,12	3,2	23,6	3,0	26,6	2,66	0,26	2,20	22,5	50,9	73,4
Média	451	50,79	14,36	0,98	0,99	0,19	2,82	6,35	3,3	22,7	3,9	26,6	1,93	0,236	2,96	23,6	49,8	73,4
Desvio-padrão	62	3,93	2,44	0,26	0,26	0,13	0,34	0,31	0,5	1,4	0,6	1,3	0,43	0,08	0,69	3,8	4,1	1,3
Mínimo	365	41,71	12,04	0,53	0,53	0,10	2,53	5,88	2,8	20,4	3,0	24,1	1,28	0,07	2,20	20,3	40,2	72,0
Máximo	544	54,99	19,59	1,38	1,47	0,53	3,56	6,88	4,5	24,2	5,1	28,0	2,66	0,32	4,68	32,0	54,1	75,9

DB = densidade básica aparente; Glic = glicanas; Xil = xilanas; Gal = galactanas; Arab = arabinanas; Gr.Acet = grupos acetila; Ac.Urôn = ácidos urônicos; Alc. Tol = extrativos em álcool/tolueno; DCM = extrativos em diclorometano; Hemi = hemicelulose; cel = celulose; n(CHO) = teor de carboidratos totais.

Características gerais das madeiras estudadas indicadas - Quadro 4.

#### **4.2.1.4. Carboidratos**

Foi feita análise dos carboidratos da madeira livre de extrativos, incluindo os seus teores de glicana, xilana, galactana, manana, arabinana, grupos acetila, ácidos hexenurônicos, celulose, total de hemiceluloses, carboidratos totais e lignina total das madeiras de eucalipto.

Embora os açúcares da madeira sejam medidos como monômeros no hidrolisado, eles são ligados uns aos outros, formando polissacarídeos na madeira, assim como na polpa marrom ou branqueada. Por isso, todos os valores de açúcares relatados estão expressos como açúcares anidros, para refletir a presença deles nos polissacarídeos na madeira ou polpa. Um fator de conversão de 0,88 ( $132/150$  = relação entre pesos moleculares das hexoses e sua forma anidra) foi usado para converter as hexoses (glicose, galactose e manose) em suas formas anidras (glicana, galactana e manana), enquanto o fator de 0,90 ( $162/180$ ) foi usado para converter as pentoses (xilose e arabinose) em suas formas anidras correspondentes (xilanas e arabinanas).

Na hidrólise da madeira livre de extrativos, os polissacarídeos são transformados em seus monômeros (glicoses, xiloses, galactoses, arabinoses e manoses). Estes monômeros são, então, identificados e quantificados por técnica cromatográfica. No entanto, na hidrólise, uma pequena parte dos polissacarídeos é transformada em dímeros, trímeros e/ou oligossacarídeos, não sendo detectada pela técnica analítica. Neste trabalho foi aplicado um fator de recuperação sobre os valores medidos, a fim de contabilizar a fração de monômeros não-detectados e/ou quantificados pela técnica cromatográfica. O cálculo e a aplicação do fator de recuperação aos valores originalmente medidos estão mostrados no Apêndice G, e os valores constantes do Quadro 8 já estão corrigidos.

##### **4.2.1.4.1. Celulose**

No cálculo do teor de celulose foi utilizado o teor de glicose total, descontado do teor de glicose associado às glicomananas. Deve ser mencionado que o teor de amido da madeira não foi levado em consideração na análise de carboidratos. Por ser constituído de monômeros de glicose, o amido pode

afetar os resultados dos teores de glicanas. Estudos realizados com madeiras de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens* indicam teores de amido da ordem de 0,3-0,4 e 1,0-1,4% de amido, respectivamente (WALLIS et al., 1996b).

Após aplicação de fator de correção, o teor médio de celulose das dez madeiras avaliadas foi de 49,8%, sendo o valor máximo de 54,1% para a madeira I (*Eucalyptus urophylla*) e o mínimo de 40,2% para a madeira B (*Eucalyptus nitens*). Portanto, ocorreu considerável variação na composição de carboidratos entre as 10 madeiras estudadas.

A análise de regressão mostrou influência não significativa ( $P > 0,20$ ) das variáveis independentes no teor de celulose das madeiras.

#### **4.2.1.4.2. Hemicelulose**

Os conteúdos totais de hemiceluloses presentes nas madeiras foram calculados pela soma dos grupos acetila, arabinose, galactose, manose e glicose das glicomananas. O teor de ácido 4-O-metilglucurônico, que contabilizaria como hemiceluloses, não foi mensurado, mas estima-se que, para madeira de *Eucalyptus globulus*, este valor seja cerca de 4,0% (WALLIS et al., 1996b) e para as demais madeiras um valor proporcional aos teores de xiloses, galactoses, arabinoses e manoses. A glicose proveniente das glicomananas foi estimada a partir do teor de manose, utilizando-se relações glicose/manose relatadas na literatura especializada. Segundo Sjöström (1993), essa relação varia de 0,5 a 1:1. A relação glicose:manose de 2,1:1 foi determinada para madeira de *Eucalyptus regnans*. Nesse estudo, assumiu-se uma relação glicose:manose de 1:1, tanto para madeira quanto para polpa.

Após aplicação do fator de recuperação, o teor médio de hemiceluloses determinado nas madeiras foi de 23,6%, com teores mais altos das madeiras de *Eucalyptus globulus* e *nitens* (madeiras A e B), com 29,0 e 32,0%, respectivamente. A madeira D (*Eucalyptus urograndis*) apresentou o menor teor de hemiceluloses (20,7%).

Dentre as hemiceluloses, destacam-se as xilanas, com teores médios de 14,36% sendo o máximo de 19,59% para *E. globulus* (madeira A) e o mínimo de 12,04% para *E. urophylla* (madeira I). Às xilanas estão associados os ácidos metilglucurônicos, que durante a polpação sofrem desmetilação, gerando o

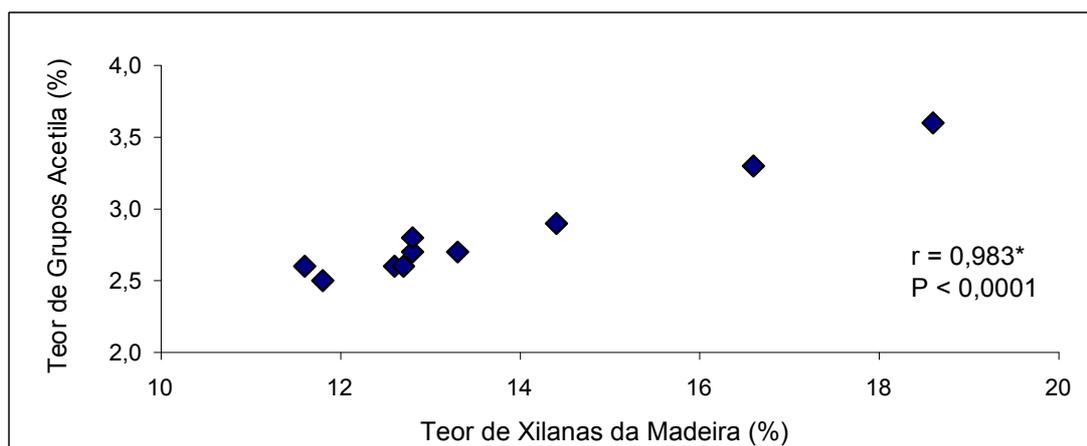
ácido hexenurônico. Este ácido tem o potencial de reagir com os compostos oxigenados do branqueamento, comprometendo a eficiência do processo e aumentando o consumo de agentes alvejantes (VUORINEN et al., 1996; COSTA et al., 2001).

A análise de regressão mostrou influência não significativa ( $P > 0,20$ ) das variáveis independentes (densidade básica e teor de carboidratos totais da madeira) no teor de celulose das madeiras.

#### 4.2.1.4.3. Grupos acetila

Os grupos acetila e metilglicurônicos estão associados com as hemiceluloses da madeira e são removidos durante a hidrólise da madeira moída livre de extrativos, para determinação de carboidratos via cromatografia líquida ou gasosa (WALLIS et al., 1996b). No entanto, esses grupos foram determinados separadamente e incluídos no teor de hemiceluloses.

A Figura 6 mostra que os teores de grupos acetila associados às xilanas apresentaram correlação significativa com o conteúdo de xilanas ( $r = 0,983$  e  $P < 0,01$ ). Os teores medidos nas madeiras variaram de 2,53 a 3,56%, com maior teor em *E. globulus*, *E. nitens* e menor em um híbrido (2,53%).



\*  $p < 0,01$  pelo teste "t"

**Figura 6** - Diagrama de dispersão entre o teor de xilanas e o teor de grupos acetila da madeira.

Em média, cada 10 unidades de anidro-xilose apresentaram 6,35 unidades de grupos acetila. Foi detectada variação relativamente pequena entre madeiras, com valor mínimo de 5,88 para a madeira B (*E. nitens*) e máximo de 6,88 para a madeira I (*E. urophylla*). Esses valores estão de acordo com os reportados por Steward e citados por Wallis et al, 1996b, que sugerem um nível de acetilação de 70% para xilanas de madeira de *Eucalyptus regnans*, e também com números típicos relatados para madeiras de fibra curta (SJÖSTROM, 1993). Em geral, quanto mais elevado for esse valor, maior perda de rendimento ocorrerá no processo, pois o grupo acetila é facilmente eliminado durante o cozimento e, além disso, maior é o consumo de reagentes para neutralização dos produtos da desacetilação (GOMIDE et al., 2000).

#### 4.3. Componentes inorgânicos da madeira

No Quadro 9 estão apresentados os valores médios, máximos, mínimos e o desvio-padrão dos teores de Fe, Cu, Mn, Ca, Mg, Na e K das madeiras de eucalipto.

**Quadro 9** - Teor de inorgânicos da madeira de *Eucalyptus*

Clone	Componentes inorgânicos, mg/kg de madeira seca						
	Fe	Cu	Mn	Ca	Mg	Na	K
A – <i>E. globulus</i>	34,0	0,9	35,1	532,8	111,3	739,0	250,2
B – <i>E. nitens</i>	29,2	ND	88,8	1.036,8	292,2	585,3	292,0
C – Híbrido	27,9	0,4	5,5	390,1	48,4	828,5	332,4
D – Híbrido	26,5	ND	4,9	281,0	36,0	545,0	295,7
E – <i>E. grandis</i>	37,7	0,9	14,7	456,8	51,4	677,3	961,8
F – <i>E. grandis</i>	23,1	1,5	17,3	517,1	61,7	752,2	915,9
G – <i>E. grandis</i>	33,5	0,9	12,4	400,3	75,6	683,4	552,6
H – <i>E. grandis</i>	24,8	2,0	11,8	577,7	103,2	714,3	862,7
I – <i>E. urophylla</i>	22,5	3,1	11,5	422,8	33,5	734,3	389,6
J – <i>E. urophylla</i>	30,0	1,8	33,5	365,1	33,9	696,7	326,1
Média	28,9	1,4	23,5	498,0	84,7	695,6	517,9
Desvio-padrão	5,0	0,8	25,1	208,6	78,0	81,6	285,8
Máximo	37,7	3,1	88,8	1.036,8	292,2	828,5	961,8
Mínimo	22,5	0,4	4,9	281,0	33,5	545,0	250,2

Verifica-se que ocorreu grande variação nos teores de ferro, manganês, cálcio, magnésio, sódio, potássio e cobre nas madeiras de eucalipto

analisadas. Não se caracterizou tendência alguma dos teores de inorgânicos em relação às características das madeiras analisadas, mesmo porque o teor de inorgânicos (metais terrosos e alcalino-terrosos) na madeira é muito influenciado pelas características do solo. Além disso, neste estudo, as madeiras foram amostradas com idades e em locais diferenciados. Entretanto, os teores mínimos e máximos de metais, encontrados neste estudo, estão dentro da faixa de valores extraído dos trabalhos de Ulmgren e Radeström (1997) e Ehtonen et al. (2000).

Dentre os componentes inorgânicos medidos na madeira destacam-se o manganês e ferro, que reagem com os compostos oxigenados usados no branqueamento da polpa (oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio), reduzindo a efetividade e aumentando o consumo desses agentes alvejantes. Para atenuar esse impacto adverso, as modernas seqüências de branqueamento possuem um estágio ácido para solubilização e remoção desses metais (COLODETTE et al, 1999) ou um estágio de quelação para inativação deles. As madeiras A, B e J, respectivamente *Eucalyptus globulus*, *nitens* e *urophylla*, apresentaram elevados teores de manganês (35,1; 88,5 e 33,5 mg/kg) componente que interfere negativamente no desempenho do branqueamento.

#### **4.4. Cozimento kraft convencional**

##### **4.4.1. Polpação**

As condições de polpação das madeiras foram idênticas, com exceção da carga de álcali ativo, que foi ajustada para obtenção de polpa com kappa 18. No Quadro 10 são apresentados os resultados de carga de álcali ativo para obtenção de polpas, bem como os de rendimento gravimétrico e viscosidade da polpa marrom.

Análise de regressão para as variáveis dependentes (carga de álcali, rendimento depurado e viscosidade da polpa marrom) em função das variáveis independentes (densidade básica e teor de carboidratos totais da madeira) mostrou que essas variáveis de resposta dependem em maior ou menor grau da densidade básica e dos carboidratos totais da madeira. No Quadro 11 estão mostradas as equações ajustadas com os respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e testes de significância para os coeficientes de regressão.

**Quadro 10** - Cozimentos kraft das madeiras de *Eucalyptus* sp.

Análise e Resultado	<i>Eucalyptus</i>									
	<i>globulus</i>	<i>nitens</i>	híbrido		<i>grandis</i>				<i>urophylla</i>	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	516	484	421	525	365	389	433	406	430	544
Teor de carboidratos (%)	73,9	72,2	72,0	72,4	72,1	74,9	73,2	75,9	74,4	73,4
Álcali ativo aplicado (%)	16,0	18,5	16,8	16,3	15,3	14,8	15,4	15,7	15,7	16,9
Rendimento depurado* (%)	52,6	48,9	51,0	52,0	53,2	55,6	52,8	53,3	53,5	51,6
Viscosidade, cP	66,3	56,7	51,2	50,4	68,9	79,0	70,3	85,3	71,5	59,1

(\*) O desvio-padrão considerando oito cozimentos por madeira foi de 0,2 a 0,4.

**Quadro 11** - Equações de regressão das propriedades da polpa marrom em função da densidade básica e de teor de carboidratos totais da madeira

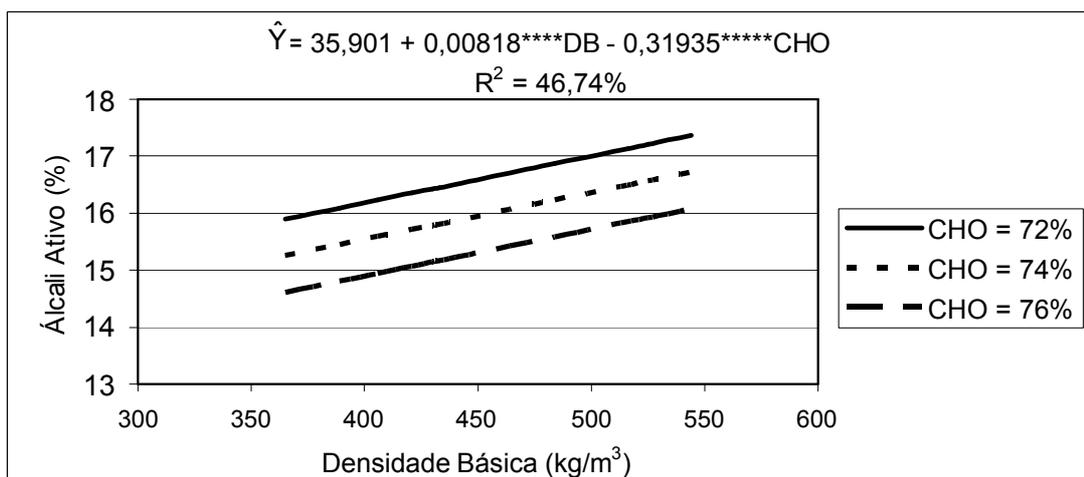
Variável Dependente	Equação	R <sup>2</sup> (%)
Álcali ativo aplicado (%)	$\hat{Y} = 35,901 + 0,00818^{****}DB - 0,319335^{*****}CHO$	46,74
Rendimento depurado (%)	$\hat{Y} = 2,160 - 0,01133^{*****}DB + 0,75438^{***}CHO$	56,99
Viscosidade (cP)	$\hat{Y} = -380,118 - 0,08056^{**}DB + 6,56786^{*}CHO$	89,24

\* P < 0,01; \*\* P < 0,05 ; \*\*\* P < 0,10; \*\*\*\* P < 0,15; \*\*\*\*\* P < 0,20 pelo teste "t"

A influência da densidade básica e do teor de carboidratos totais nos parâmetros do processo de polpação das madeiras testadas pode ser melhor compreendido observado-se as Figuras 7 a 10.

A Figura 7 e o Quadro 11 mostram a influência da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeira no consumo de álcali ativo na polpação. Verifica-se aumento na carga de álcali com o aumento da densidade da madeira. Mais ainda, o gráfico mostra que madeira de mesma densidade apresenta maior consumo de álcali à medida que seu teor de carboidrato diminui. Nesse caso, uma redução do teor de carboidratos implica aumento do teor de lignina total, de extrativos ou de ambos. Paralelamente, foi feita análise para se determinar qual das duas variáveis independentes (DB e CHO) tem maior influência sobre a variável resposta ou dependente (carga de álcali ativo). Foram feitas regressões individuais da variável dependente com cada uma das variáveis independentes. Aquela que resultou em maior valor do coeficiente de determinação R<sup>2</sup> foi tida como a de maior influência na variável

dependente. Assim, a carga de álcali requerida na polpação foi mais fortemente influenciada pela densidade básica (BD com  $R^2 = 31,33\%$ ) do que com o teor de carboidratos totais da madeira (CHO com  $R^2 = 24,82\%$ ). Esses resultados podem ser entendidos em uma análise conjunta com a Figura 8, que trata do rendimento depurado.



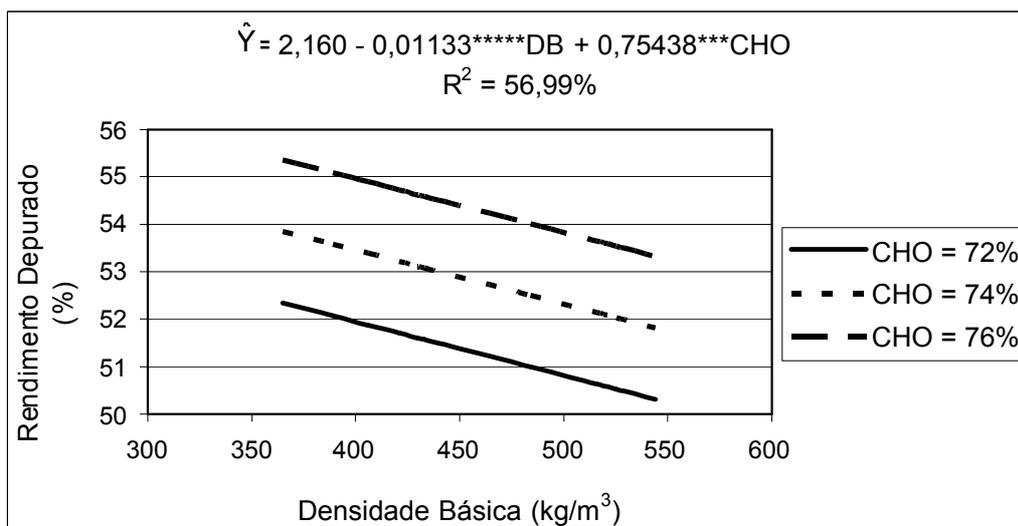
CHO = Carboidratos totais

\*\*\*\*  $P < 0,15$ ; \*\*\*\*\*  $P < 0,20$  pelo teste "t"

**Figura 7** - Álcali ativo aplicado em função da densidade básica (DB) e do teor de carboidratos totais (CHO) da madeira.

A Figura 8 mostra a influência conjunta da densidade básica e do teor de carboidratos da madeira no rendimento gravimétrico da polpa (kg de polpa por kg de madeira seca) no processo de polpação. Nesse caso, verifica-se uma redução no rendimento de polpa à medida que madeiras de maior densidade básica são utilizadas no processo. No entanto, essa redução é atenuada à medida que madeiras com maior teor de carboidratos totais são utilizadas. O teor de carboidratos totais apresentou maior influência sobre a variável dependente ( $R^2$  (CHO) = 41,94% contra  $R^2$  (DB) = 26,17%).

Esses resultados confirmam aqueles publicados anteriormente (WEHR et al., 1992; FOELKEL, 1997), segundo os quais madeiras pesadas apresentam dificuldades de picagem, consomem quantidade elevada de reagentes e podem resultar em baixos rendimentos e elevados teores de rejeitos.



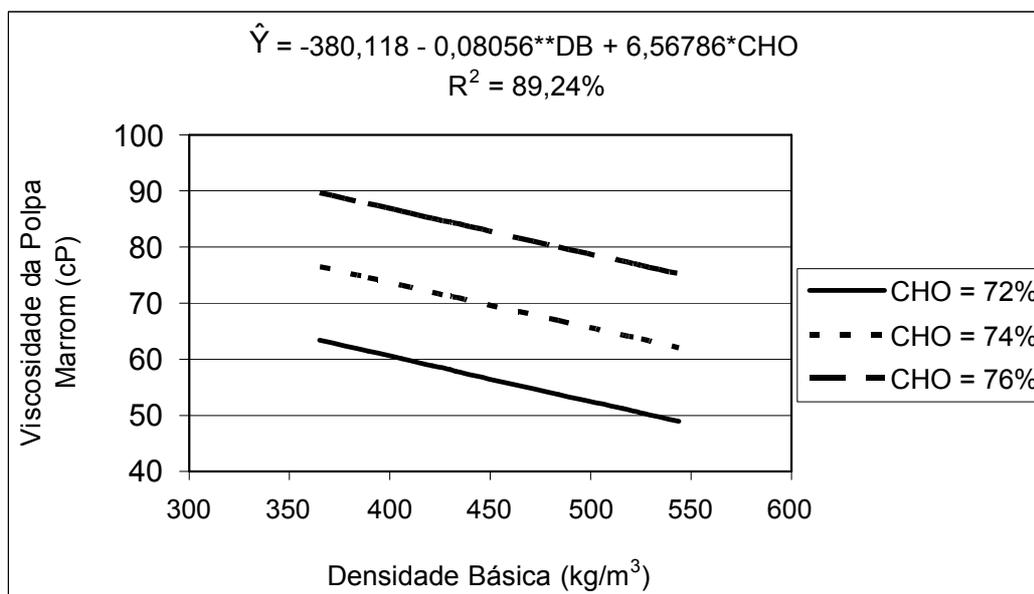
\*\*\*  $P < 0,10$ ; \*\*\*\*\*  $P < 0,20$  pelo teste "t".

**Figura 8** - Rendimento depurado em função da densidade básica (DB) e do teor de carboidratos totais (CHO) da madeira

Os resultados indicam também que um aumento da densidade da madeira, por si só, não deve ser considerado em projetos de melhoramento florestal. O aumento de produtividade florestal, definido pelo incremento médio anual (IMA), deve ser norteado não somente pelas características físicas da madeira (densidade básica, retidão de fuste, ausência de nós, etc.), como também pelo teor de carboidratos totais. Nesse caso, o grande objetivo dos programas de melhoramento florestal seria norteado pelo seu incremento médio anual de celulose por hectare/ano (IMACEL), que resultaria em menor consumo de madeira e menor custo variável de fabricação da polpa.

A Figura 9 mostra a influência conjunta da densidade básica e do teor de carboidratos da madeira na qualidade da polpa marrom representada, nesse caso, pela viscosidade da polpa. Esta viscosidade está relacionada com a integridade ou grau de polimerização dos carboidratos (celulose e hemicelulose) resultantes do processo de polpação. Como resultado da drasticidade da polpação, a qualidade das polpas (viscosidade) de madeiras mais densas e com menor teor de carboidratos foi bastante reduzida. Nesse caso, pela análise dos valores de  $R^2$  individuais das correlações, foi observada uma maior influência do teor de carboidratos totais ( $R^2$  (CHO) = 71,90% contra  $R^2$ (DB) = 34,35%) na viscosidade da polpa marrom. Na polpação, a energia química e

térmica necessária para quebrar as ligações entre as unidades fenilpropanol da lignina de madeiras mais densas impactou adversamente a viscosidade das polpas.



\*  $P < 0,01$ ; \*\*  $P < 0,05$  pelo teste "t".

**Figura 9** - Viscosidade da polpa marrom em função da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeira.

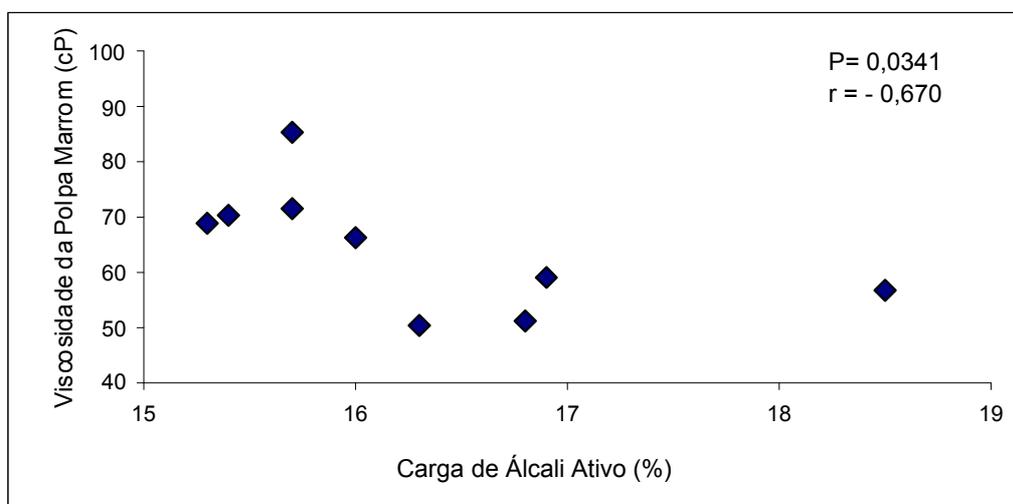
Observando o Quadro 10 e as Figuras 6 a 9, percebe-se que madeiras que necessitaram de cargas de álcali ativo superiores a 16,0% para obtenção de kappa 17-18 foram as que apresentaram os menores rendimentos (madeiras B, C, D e J, respectivamente *E. nitens*, *E. urograndis* e *E. urophylla*). Além da dissolução de lignina e extrativos, maior carga de álcali dissolve mais intensamente os carboidratos, com aumento da carga de sólidos totais enviados para o ciclo de recuperação química do processo kraft. Os melhores rendimentos, superiores a 53,0%, foram obtidos com as madeiras mais leves: E, F, H e I.

Em geral, as madeiras avaliadas apresentaram rendimentos superiores a 50%, com exceção da madeira B (*Eucalyptus nitens*). A madeira F (*Eucalyptus grandis*), com densidade básica de 389 kg/m<sup>3</sup>, proporcionou

elevado rendimento, superior a 55%. No entanto, pela sua baixa densidade básica, esta madeira apresenta grande desvantagem, uma vez que, para atingir determinada produção, o volume de madeira e o custo variável de produção seriam comparativamente mais elevados.

A relação siringila/guaiacila das madeiras também não mostrou correlação significativa ( $P > 0,05$ ) com o rendimento depurado no cozimento, visto que os materiais genéticos estudados apresentaram variações expressivas em outros constituintes químicos da madeira, principalmente os extrativos.

A alta variabilidade das madeiras refletiu, também, na viscosidade das polpas, tendo sido obtidas viscosidades variando de 58,4 a 85,3 mPa.s. As viscosidades mais elevadas foram alcançadas com a aplicação das menores cargas de álcali, em polpação mais branda, conforme mostrado na Figura 10.



**Figura 10** - Diagrama de dispersão entre a carga de álcali aplicada na polpação e a viscosidade da polpa marrom.

De maneira geral, foi possível concluir que as características da polpação, notadamente carga de álcali ativo, o rendimento gravimétrico e o consumo específico de madeira são fortemente influenciados pela densidade básica e pelo teor de carboidratos totais da madeira.

#### **4.4.2. Constituição química da polpa marrom**

##### **4.4.2.1. Constituição orgânica da polpa marrom**

Os resultados das análises de carboidratos das polpas marrons estão apresentados no Quadro 12. A composição da polpa marrom foi determinada via cromatografia gasosa e os valores indicados foram corrigidos por fator de recuperação, para contabilizar a parte dos polissacarídeos que não foram detectados pela técnica cromatográfica. A descrição do cálculo e da aplicação do fator de recuperação encontra-se no Apêndice E. As polpas marrons apresentaram teores médios de celulose de 79,00% e de hemiceluloses de 18,94%, com variações nas faixas de 74,83-82,20% e de 15,76-23,05%, respectivamente, que se situam dentro de faixas determinadas por Ferreira et al. (2003) e Wallis et al. (1996a). As polpas marrons apresentaram, em média, 43,17 mmol de ácidos hexenurônicos por kg de polpa, com variação de 36,9 a 49,6 mmol/kg. Essa variação foi bastante grande entre as madeiras estudadas, considerando-se que as condições gerais de cozimento foram mantidas constantes, exceto pelo álcali ativo, que variou na faixa de 14,8-18,5%. Essa ampla variação se deve, provavelmente, a diferenças nos conteúdos de ácidos 4-O-metilglucurônicos das madeiras. Na literatura especializada (BUCHERT et al., 1995; WALLIS et al., 1996a; COLODETTE et al., 1999, 2000, 2001; JIANG et al., 2000; COSTA et al., 2001; COSTA e COLODETTE, 2002;) são reportados valores de AcHex na faixa de 0,5 a 70 mmol/kg de polpa. Valores muito baixos são típicos de polpas produzidas pelo processo soda e soda-AQ. Polpas de fibra curta, produzidas por processos kraft modificados raramente apresentam valores menores que 30 mmol/kg. Especificamente para polpa kraft de eucalipto, valores típicos são da ordem de 40-60 mmol/kg de polpa (GOMIDE et al., 2000; COLODETTE et al., 2001, 2002; COSTA et al. 2001; COSTA e COLODETE, 2002).

Os resultados de análise de regressão (Quadro 13) mostram que as variáveis independentes densidade básica e teor de carboidratos totais da madeira livre de extrativos não tiveram influência nos teores de celulose, de hemicelulose e na concentração de ácidos hexenurônicos na polpa marrom. Quando não foram observadas influências das variáveis independentes, o valor estimado da variável dependente ( $\hat{Y}$ ) foi a média das determinações.

**Quadro 12** - Composição química de polpa kraft marrom das madeiras de *Eucalyptus* (valores expressos em % da polpa seca)

Polpa Marrom	DB	Glicana	Xilana	Galactana	Manana	Arabinana	Ac.Hex's		Ac.MG	Lig. Res.	Total	Total	n(CHO)
	(kg/m <sup>2</sup> )	(%)					(%)	(mmol/kg)	(%)	Hemicel (%)	Celulose (%)	totais (%)	
A – <i>E. globulus</i>	516	75,26	20,09	0,59	0,43	0,16	0,554	36,90	0,8	2,147	23,05	74,83	97,85
B – <i>E. nitens</i>	484	75,46	19,76	0,47	0,53	0,26	0,693	46,20	0,8	2,007	23,04	74,94	97,99
C – Híbrido	421	82,50	13,15	0,40	0,30	0,15	0,660	44,00	0,8	2,040	15,76	82,20	97,96
D – Híbrido	525	82,01	13,31	0,73	0,37	0,10	0,617	41,10	0,8	2,084	16,29	81,64	97,92
E – <i>E. grandis</i>	365	81,01	14,42	0,46	0,36	0,25	0,692	46,15	0,8	2,008	17,34	80,65	97,99
F – <i>E. grandis</i>	389	77,97	17,40	0,50	0,30	0,30	0,626	41,70	0,8	2,075	20,24	77,66	97,93
G – <i>E. grandis</i>	433	81,67	13,90	0,50	0,30	0,15	0,599	39,90	0,8	2,102	16,54	81,38	97,90
H – <i>E. grandis</i>	406	79,07	16,46	0,41	0,36	0,16	0,675	44,98	0,8	2,025	19,23	78,71	97,97
I – <i>E. urophylla</i>	430	79,99	15,08	0,64	0,43	0,38	0,617	41,14	0,8	2,083	18,37	79,56	97,92
J – <i>E. urophylla</i>	544	78,91	16,33	0,55	0,44	0,27	0,745	49,65	0,8	1,955	19,57	78,47	98,04
Media	451	79,39	15,99	0,53	0,38	0,22	0,648	43,17	0,8	2,053	18,94	79,01	97,95
Desvio-padrão	62	2,57	2,50	0,10	0,07	0,09	0,056	3,72	0,0	0,056	2,62	2,62	0,05
Mínimo	365	75,26	13,15	0,40	0,30	0,10	0,554	36,90	0,8	1,955	15,76	74,83	97,85
Máxima	544	82,50	20,09	0,73	0,53	0,38	0,745	49,65	0,8	2,147	23,05	82,20	98,04

DB = densidade básica aparente; Ac.Hex's = ácidos hexenurônicos; AcMG = ácido metilglicourônico; Lig.Res. = lignina residual da polpa marrom.

**Quadro 13** - Equações de regressão da constituição química da polpa marrom em função da densidade básica e do teor de carboidratos da madeira

Variável Dependente	Equação (*)
Teor de celulose na polpa marrom (%)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 79,01$
Teor de hemicelulose na polpa marrom (%)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 18,94$
Concentração de ácidos hexenurônicos (mmol/kg)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 43,17$

(\*) Nenhum dos modelos testados se ajustou aos dados.

Os teores de hemicelulose das madeiras de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens* foram muito superiores aos das demais madeiras. Provavelmente, por causa dessa discrepância, a análise de regressão mostrou que o teor de hemicelulose da polpa marrom não foi influenciado pela densidade básica ou pelo teor de carboidratos ( $P > 0,20$ ).

Os teores de celulose e de hemiceluloses são muito importantes do ponto de vista de seleção da madeira, sendo desejável conduzir melhoramento de árvores pela seleção de seus componentes individuais. Por exemplo, madeiras com alto teor de celulose são próprias para a fabricação de polpa celulósica destinada à produção de papéis tipo *tissue*. Por outro lado, madeiras ricas em hemiceluloses são favoráveis à produção de polpa celulósica destinada a obtenção de papéis de imprimir e escrever (MILANEZ, et al., 1982).

#### 4.4.2.2. Constituição inorgânica da polpa marrom

No Quadro 18 estão apresentados os resultados experimentais, bem como os valores mínimos, médios, máximos e desvio-padrão dos teores de Fe, Cu, Mn, Ca, Mg, Na e K nas polpas das madeiras de *Eucalyptus* sp. Verifica-se, neste Quadro, que houve variação desses elementos inorgânicos nas polpas. Não foi detectada nenhuma tendência específica dos inorgânicos em relação às características das madeiras analisadas (Quadro 14). Sabe-se que, durante o processo de polpação, parte dos metais é solubilizada e removida com o licor preto. Eventualmente, alguns metais, notadamente cálcio, magnésio e potássio, podem ser introduzidos na polpa com o licor de cozimento.

**Quadro 14** - Componentes inorgânicos nas polpas marrons de *Eucalyptus*

Madeira	Componentes inorgânicos, mg/kg de madeira seca						
	Fe	Cu	Mn	Ca	Mg	Na	K
A – <i>E. globulus</i>	29,2	ND	82,2	3.519,9	422,0	96,5	20,9
B – <i>E. nitens</i>	34,0	ND	13,2	2.265,8	426,2	174,2	72,3
C – Híbrido	27,9	1,5	1,7	1.563,3	344,5	117,3	23,6
D – Híbrido	26,5	ND	3,2	1.964,5	418,1	97,9	26,1
E – <i>E. grandis</i>	37,7	5,4	4,3	2.665,5	410,9	86,4	22,2
F – <i>E. grandis</i>	23,1	7,9	5,4	2.945,8	411,5	120,2	7,8
G – <i>E. grandis</i>	33,5	5,3	4,4	2.437,5	415,0	84,5	27,8
H – <i>E. grandis</i>	24,8	2,1	2,9	2.703,1	416,3	23,3	4,2
I – <i>E. urophylla</i>	22,5	4,5	3,6	2.334,0	393,4	73,1	7,5
J – <i>E. urophylla</i>	30,0	3,8	10,5	2.419,6	419,0	46,7	18,4
Média	28,9	4,4	13,2	2.481,9	407,7	92,0	23,1
Desvio-padrão	4,97	2,2	24,5	533,5	23,9	41,4	19,2
Máximo	37,7	7,9	82,2	3.519,9	426,2	174,2	72,3
Mínimo	22,5	1,5	1,7	1.563,3	344,5	23,3	4,2

Dentre os componentes inorgânicos medidos nas polpas destacaram-se o manganês, ferro e cobre. Esses componentes interferem negativamente no branqueamento das polpas, pois reagem com os compostos oxigenados usados no branqueamento da polpa (oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio), reduzindo, dessa forma, a efetividade e aumentando o consumo desses agentes alvejantes. Os níveis de ferro observados nas polpas oriundas das madeiras A (*Eucalyptus globulus*), B (*Eucalyptus nitens*), D (*Eucalyptus urograndis*), E (*Eucalyptus grandis*), G (*Eucalyptus grandis*) e H (*Eucalyptus grandis*) foram elevados, com potencial de causar impactos adversos no processo de branqueamento e na qualidade da polpa branqueada. Da mesma forma, o teor de manganês da polpa de *Eucalyptus globulus* foi comparativamente elevado, com potencial impacto adverso na pré-deslignificação com oxigênio e no branqueamento da polpa. Conforme mencionado anteriormente, esses impactos podem ser atenuados com a instalação de estágio ácido ou estágio de quelação no branqueamento.

#### 4.4.3. Análise dos licores pretos residuais

No Quadro 15 estão apresentados os teores de sólidos nos licores residuais, a concentração de álcali e o pH. Os cozimentos onde foram empre-

gadas cargas alcalinas menores que 16% de AA apresentaram os menores teores de sólidos, visto que os maiores rendimentos foram obtidos para essas condições.

**Quadro 15** - Teores de sólidos dos licores residuais

Clone	AAa* (%)	Sólidos (Tst/tp)	AAr (g/l)	pH	Sólidos do Licor Residual (%)		
					Totais	Orgânicos	Inorgânicos
A – <i>E. globulus</i>	16,0	1,31	5,0	11,3	13,6	63,1	36,9
B – <i>E. Nitens</i>	18,5	1,55	6,0	11,8	14,8	60,2	39,8
C – Híbrido	16,8	1,40	5,5	12,0	13,9	63,0	37,0
D – Híbrido	16,3	1,35	5,1	11,9	13,7	61,9	38,1
E – <i>E. grandis</i>	15,3	1,28	3,5	11,5	13,3	64,1	35,9
F – <i>E. grandis</i>	14,8	1,17	3,9	11,4	13,0	63,5	36,5
G – <i>E. grandis</i>	15,4	1,29	4,4	11,6	13,6	64,4	35,6
H – <i>E. grandis</i>	15,7	1,28	3,9	11,8	13,4	64,2	35,8
I – <i>E. urophylla</i>	15,7	1,27	4,8	11,8	13,3	64,5	35,5
J – <i>E. urophylla</i>	16,9	1,38	5,3	12,1	14,3	63,7	36,3
Média	16,1	1,33	4,7	11,7	13,7	63,3	36,7
Desvio-padrão	1,06	0,10	0,79	0,3	0,5	1,3	1,3
Máximo	18,5	1,55	6,0	12,1	14,8	64,5	39,8
Mínimo	14,8	1,17	3,5	11,4	13,0	61,9	35,5

\*Aaa = álcali ativo aplicado; Aar = álcali ativo residual.

Normalmente, procura-se manter concentração de álcali residual dos licores na faixa de 5 a 12 gramas de NaOH/L, correspondendo a pH acima de 12, para evitar precipitação de lignina na polpa (GOMES et al., 2002; GRACE et al., 1989). Neste estudo, o pH médio observado foi relativamente baixo, atingindo 11,7, e alguns valores de álcali residual menores que 5,0 g de NaOH/L foram obtidos. O baixo teor de álcali residual e o tempo prolongado utilizado nos cozimentos podem ter favorecido, segundo Colodette et al. (1999), a precipitação de hemiceluloses (xilanas) na polpa, com impacto positivo no rendimento. Os cozimentos onde foram consumidas as menores cargas alcalinas (madeiras E, F, G e H) resultaram em maiores rendimentos, confirmando dados de literatura (COLODETTE et al., 1999).

#### 4.4.4. Consumo específico de madeira para fabricação de celulose

No Quadro 16 é mostrado o consumo específico de madeira, expresso em metro cúbico sólido de madeira por tonelada de celulose seca, calculado

pela densidade básica e pelo rendimento da polpação. Observa-se que os menores consumos específicos foram obtidos com madeiras de maior densidade básica (madeiras A, D e J)

A Figura 11 mostra a influência conjunta da densidade básica e do teor de carboidratos da madeira no consumo específico da madeira, isto é, a quantidade de madeira, em metro cúbico sem casca, para fabricação de uma tonelada de polpa marrom absolutamente seca. Essa dependência foi expressa pela equação  $\hat{Y} = 13,393 - 0,00844DB - 0,07209CHO$  e  $R^2 = 97,41\%$ . A análise dos valores de  $R^2$  individuais das correlações mostrou influência plena da densidade básica da madeira ( $R^2$  (DB) = 94,13% contra  $R^2$ (CHO) = 0,04%). Para que a redução de custo variável seja plenamente justificada, além do aumento da densidade básica da madeira, é necessário aumentar seu teor de carboidratos totais, já que este último também afeta significativamente o consumo específico de madeira.

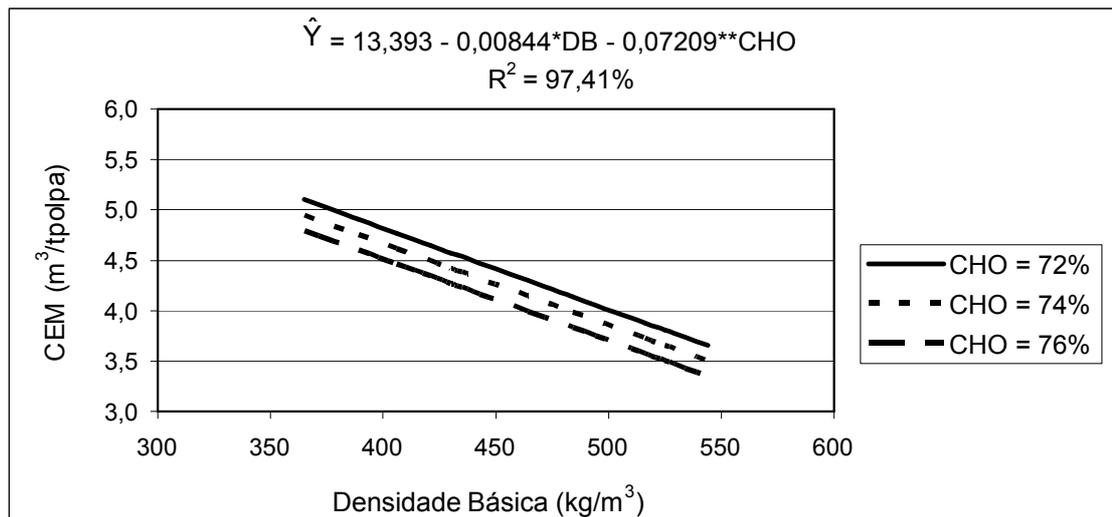
**Quadro 16** - Estimativa do consumo específico de madeira

Característica	Unid.	<i>Eucalyptus</i>									
		<i>globulus</i>	<i>nitens</i>	híbrido		<i>grandis</i>				<i>urophylla</i>	
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Densidade básica	kg/m <sup>3</sup>	516	484	421	525	365	389	433	406	430	544
Rend. Depurado	%	52,6	48,9	51	52	53,2	55,6	52,8	53,3	53,5	51,6
Consumo madeira	Tm/tp	1,90	2,04	1,96	1,92	1,88	1,80	1,89	1,88	1,87	1,94
Consumo madeira	m <sup>3</sup> s/tp	3,68	4,21	4,66	3,66	5,15	4,63	4,36	4,63	4,35	3,57

\* tm = tonelada de madeira seca, tp = tonelada de polpa seca e m<sup>3</sup>s = metro cúbico sólido de madeira.

Os menores consumos específicos de madeira foram obtidos com madeiras mais densas (madeiras A, D e J). Normalmente, a madeira é comprada e transportada em termos de volume. Assim, quanto maior for a densidade básica, maior será o peso seco de madeira por carga e menor será o custo variável da produção de celulose. Dentre as dez madeiras de *Eucalyptus* sp. estudadas, destacaram-se com potencial tecnológico as duas madeiras com densidades básicas mais elevadas, respectivamente *Eucalyptus globulus* (madeira A, com 516 kg/m<sup>3</sup>) e *Eucalyptus urograndis* (madeira D, com 525 kg/m<sup>3</sup>) que, mesmo tendo rendimentos comparativamente menores,

apresentaram maior produtividade por peso de madeira seca. No entanto, os resultados indicam que as madeiras de menor densidade básica proporcionaram maiores rendimentos gravimétricos, confirmando, assim, informações da literatura (FOELKEL, 1997; WEHR et al., 1994).



\* P<0,01; \*\* P<0,05 pelo teste "t".

**Figura 11** - Consumo específico de madeira (CEM) em função da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeira

#### 4.4.5. Geração de sólidos totais para queima na caldeira

No Quadro 17 é mostrada, com base nas densidades básicas das madeiras, nos rendimentos depurados e nas cargas de álcali aplicadas, a geração específica de sólidos totais na polpação, expressa pela relação entre o peso de sólidos secos totais no licor preto e o peso de polpa seca (tst/tpolpa).

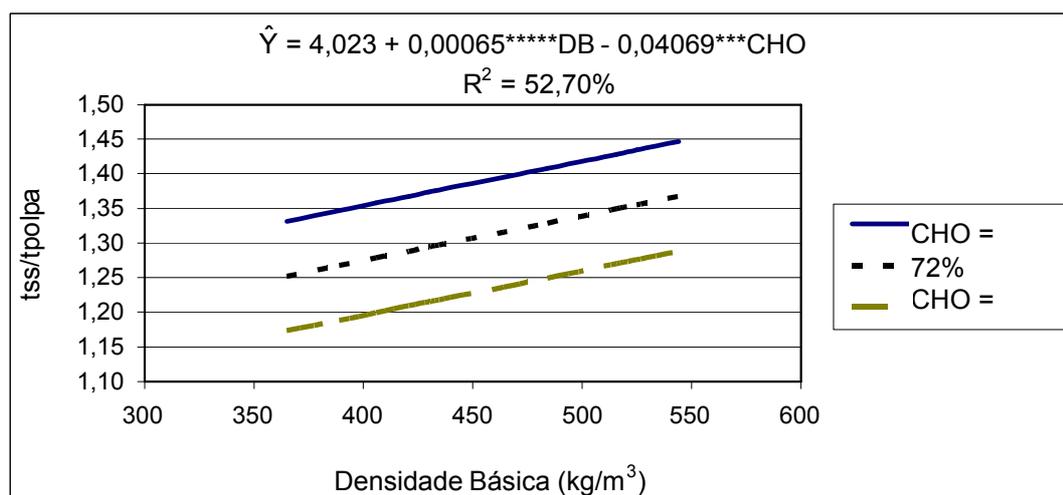
A Figura 12 mostra a influência conjunta da densidade básica e do teor de carboidratos da madeira na geração específica de sólidos secos no licor preto. Essa dependência foi expressa pela equação  $\hat{Y} = 4,023 + 0,00065DB - 0,04069CHO$  e  $R^2 = 52,75\%$ . A análise dos valores do coeficiente de determinação  $R^2$  individuais mostrou influência um pouco maior do teor de carboidratos totais ( $R^2$  (CHO) = 37,70% contra  $R^2$  (DB) = 25,49%).

**Quadro 17** - Estimativa de geração sólidos dissolvidos no licor negro

Madeira	Unid.	Polpas de <i>Eucalyptus</i>									
		<i>globulus</i>	<i>nitens</i>	híbrido		<i>grandis</i>				<i>urophylla</i>	
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Densidade básica	kg/m <sup>3</sup>	516	484	421	525	365	389	433	406	430	544
Carboidratos totais	%	72,6	70,3	70,0	70,4	70,5	73,1	70,9	74,5	72,1	70,7
Rendimento Depurado	%	52,6	48,9	51,0	52,0	53,2	55,6	52,8	53,3	53,5	51,6
Produção	Tp/tm	0,526	0,489	0,51	0,52	0,53	0,56	0,53	0,53	0,53	0,52
Tsólidos totais/tmad.	tst/p	0,47	0,51	0,49	0,48	0,47	0,44	0,47	0,47	0,46	0,48
Álcali consumido	%	14,0	16,1	14,6	14,3	13,9	13,2	13,6	14,1	13,8	14,8
Tsólidos totais do licor/tmad.	tst/tm	0,22	0,25	0,23	0,22	0,21	0,20	0,21	0,22	0,21	0,23
tst/tmad	tst/tm	0,69	0,76	0,72	0,70	0,68	0,65	0,68	0,68	0,68	0,71
tst/tp (*)	tst/tp	1,31	1,55	1,40	1,35	1,28	1,17	1,29	1,28	1,29	1,38

(\*) tst/tp = toneladas de sólidos secos no licor por tonelada de polpa

A geração de sólidos secos aumentou com a densidade básica e diminuiu com o teor de carboidratos totais da madeira. Madeiras mais densas e com maior teor de carboidratos têm o potencial de aumento marginal de produção de polpa sem sobrecarga do ciclo de recuperação química da fábrica.



\*\*\* P<0,15 e \*\*\*\*\* P<0,20 pelo teste "t".

**Figura 12** - Relação de sólidos secos totais do licor por peso de polpa em função da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeiras.

## 4.5. Branqueamento

### 4.5.1. Deslignificação com oxigênio em único estágio

Os resultados da deslignificação com oxigênio estão mostrados no Quadro 18. O número kappa das polpas variou de 8,7 a 10,1, com valor médio de 9,3, que é valor típico de número kappa observado em instalações industriais que operam com polpas de eucalipto.

A influência da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeira nos diversos parâmetros da deslignificação com oxigênio foi analisada e interpretada estatisticamente por meio de análise de regressão.

**Quadro 18** - Resultados da deslignificação com oxigênio

Análise	Polpas de <i>Eucalyptus</i>									
	<i>globulus</i>	<i>nitens</i>	Híbrido		<i>grandis</i>				<i>urophylla</i>	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	516	484	421	525	365	389	433	406	430	544
Carboidratos totais (%)	73,9	72,2	72,0	72,4	72,1	74,9	73,2	75,9	74,4	73,4
Kappa final (B)	8,7	9,8	9,4	9,4	10,1	8,8	9,6	9,3	9,1	9,1
Viscosidade final (mPa.s)	35,9	33,3	36,0	34,5	39,9	45,0	39,8	43,6	42,3	33,2
Taxa de deslignificação (%)	44,8	37,9	43,7	41,7	34,8	43,7	40,7	43,7	44,4	45,5

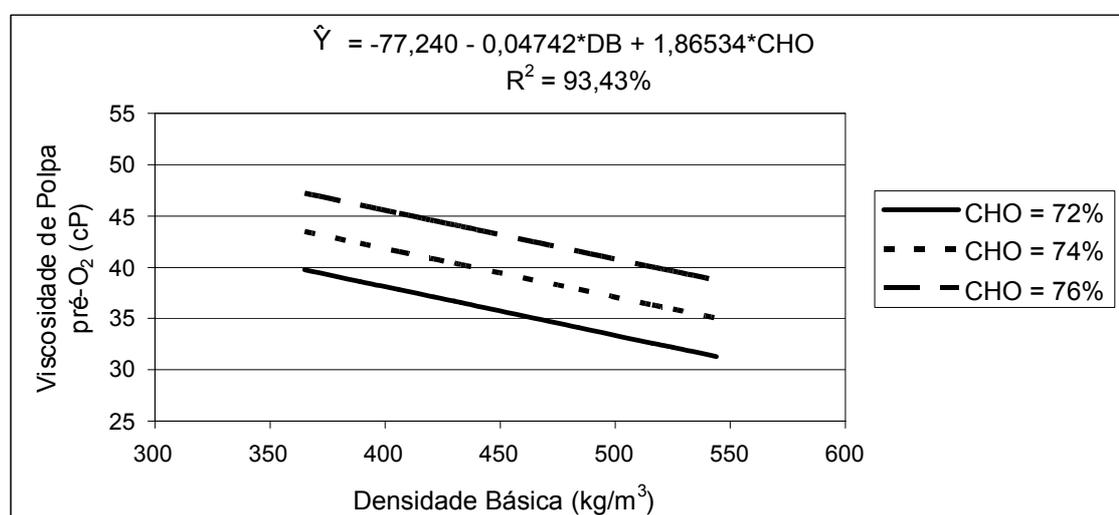
A análise de regressão envolveu, como variáveis dependentes, taxa de deslignificação com oxigênio, alvura, viscosidade da polpa e demanda química de oxigênio no efluente. No Quadro 19 estão mostradas as equações de regressão ajustadas. Dessas variáveis dependentes, a densidade básica e o teor de carboidratos totais da madeira tiveram efeito significativo na viscosidade e na taxa de deslignificação. Quando não foram observadas influências das variáveis independentes, o valor estimado da variável dependente ( $\hat{Y}$ ) foi a média das medições.

Um melhor entendimento da influência da densidade básica e do teor de carboidratos totais nas propriedades tecnológicas da deslignificação com oxigênio pode ser obtido nas Figuras 13 e 14.

**Quadro 19** - Equações de regressão da pré-O<sub>2</sub> em função da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira

Variável Dependente	Equação	R <sup>2</sup> (%)
Viscosidade após oxigênio (cP)	$\hat{Y} = -77.240 - 0,04742*DB + 1,8634*CHO$	93,43
Alvura após oxigênio (% ISO)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 48,85$	-
Taxa de deslignificação (%)	$\hat{Y} = -98.611 + 0,02726***DB + 1,7474*CHO$	55,12
Seletividade (var. kappa/var visc.)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 0,27$	-
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (kg O <sub>2</sub> /t polpa)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 14,88$	-

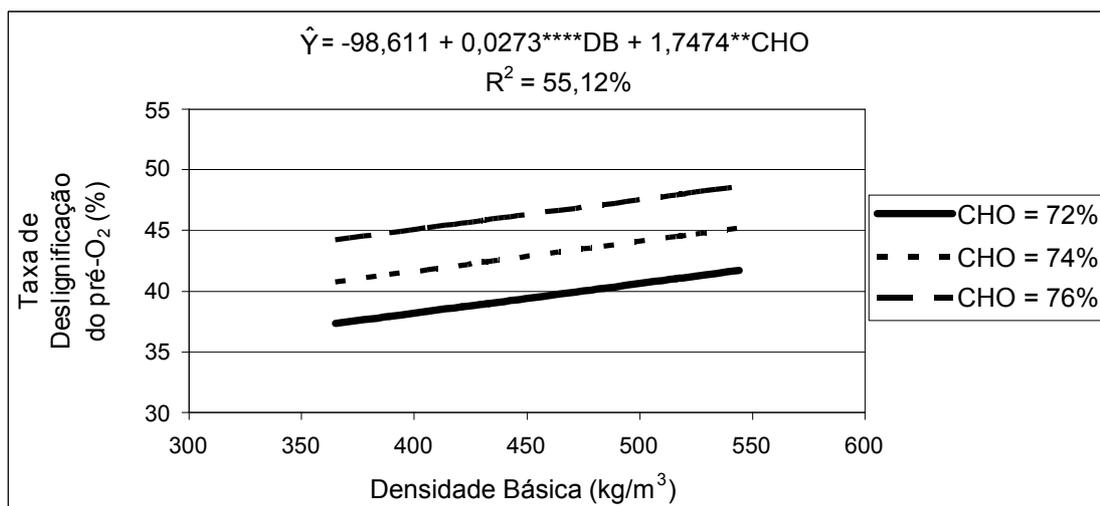
\* P < 0,01; \*\*\* P < 0,10; \*\*\*\* pelo teste "t".



\* P < 0,01 pelo teste "t".

**Figura 13** - Viscosidade da polpa pré-O<sub>2</sub> em função da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeira.

A Figura 13 ilustra a influência conjunta da densidade básica e do teor de carboidratos da madeira na qualidade da polpa, representada pela viscosidade da polpa pré-O<sub>2</sub>. A viscosidade da polpa está relacionada com a integridade do grau de polimerização dos carboidratos (celulose e hemiceluloses) resultantes do processo de deslignificação com oxigênio. Como resultado das condições de processo, a viscosidade das polpas de madeiras mais densas e providas de menor teor de carboidratos foi mais baixa. A análise dos valores de R<sup>2</sup> individuais mostrou maior influência do teor de carboidratos totais do que densidade básica (R<sup>2</sup> (CHO) = 71,90% contra R<sup>2</sup>(DB) = 34,35%).



\*\* P<0,05; \*\*\*\* P<0,15 pelo teste "t".

**Figura 14** - Taxa de deslignificação na pré-O<sub>2</sub> em função da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeira.

Na Figura 14 é mostrada a influência da densidade básica e do teor de carboidratos da madeira na taxa de deslignificação com oxigênio, com a significância dos coeficientes de regressão e R<sup>2</sup> indicados no Quadro 19. Verificou-se leve aumento na taxa de deslignificação com oxigênio com o aumento da densidade básica da madeira. Além disso, o gráfico indica que essa taxa de deslignificação aumentou com o teor de carboidratos totais das madeiras. A análise dos valores de R<sup>2</sup> individuais das correlações mostrou maior influência do teor de carboidratos totais (R<sup>2</sup> (CHO) = 32,50% contra R<sup>2</sup>(DB) = 12,24%).

#### 4.5.2. Branqueamento ECF (D-PO-D)

As condições de processo em todos os estágios da seqüência D-PO-D foram idênticas para todas as polpas, com exceção da carga de dióxido de cloro no estágio D. Neste estágio, foi feita uma otimização da carga de ClO<sub>2</sub> para obtenção de polpa branqueada com alvura de 90% ISO.

Os resultados de branqueamento estão mostrados no Quadro 20. O rendimento total da transformação da madeira em polpa branqueada foi calculado com base nos rendimentos parciais da polpação, da deslignificação com oxigênio e do branqueamento. Houve redução marginal média de 2,0% na

desdesignação com oxigênio e branqueamento, sem, entretanto, alterar a classificação das madeiras, quanto ao consumo específico, estabelecida na polpação.

**Quadro 20** - Resultados do branqueamento ECF (D-PO-D)

Análise	Polpa de <i>Eucalyptus</i>									
	<i>globulus</i>	<i>nitens</i>	Híbrido		<i>grandis</i>				<i>urophylla</i>	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	516	484	421	525	365	389	433	406	430	544
Carboidratos totais (%)	73,9	72,2	72,0	72,4	72,1	74,9	73,2	75,9	74,4	73,4
Reversão de alvura (% ISO)	2,8	1,6	1,6	2,1	1,7	1,5	2,4	2,0	1,8	2,2
Visc. Final (mPa.s)	19,3	22,1	17,4	19,4	20,3	23,7	17,8	22,3	20,6	20,5
Consumo de ClO <sub>2</sub> * (kg/t)	47,8	35,4	33,9	35,1	35,7	32,1	37,9	33,6	33,6	36,8

\* Como Cl<sub>2</sub>.

Com exceção da polpa de *Eucalyptus globulus*, as polpas consumiram 32-38 kg de ClO<sub>2</sub> como Cl<sub>2</sub>/tonelada de polpa. O desempenho da polpa de *Eucalyptus globulus* foi bem inferior ao das demais polpas. Além do maior consumo de ClO<sub>2</sub> para obtenção de 90% ISO (48 kg de ClO<sub>2</sub>/T), a alvura da polpa de *E. globulus* foi sempre inferior nos estágios de branqueamento e a reversão de alvura foi bem superior (2,8% ISO) à das demais polpas. Esse fraco desempenho de alvura pode normalmente ser creditado aos elevados teores de metais na polpa, principalmente quando o branqueamento é com reagentes oxigenados (COLODETTE et al., 1999; GOMIDE et al., 2000), notadamente oxigênio e peróxido de hidrogênio. Neste estudo, foram observados teores comparativamente elevados de manganês e ferro na madeira e na polpa marrom desta espécie.

A influência da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeira nos diversos parâmetros do branqueamento das polpas foi analisada e interpretada estatisticamente, como mostrado no Quadro 21. A densidade básica e o teor de carboidratos totais da madeira não tiveram efeito significativo (P<0,20) no consumo de cloro, na reversão de alvura e na viscosidade final das polpas. Nesses casos, os dados estimados foram iguais às médias dos resultados das medições.

**Quadro 21** - Equações de regressão das propriedades das polpa branqueada com densidade básica e teor de carboidratos da madeira)

Variável Dependente	Equação*
Consumo específico de dióxido de cloro (kg ClO <sub>2</sub> /t polpa)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 36,19$
Reversão de alvura (% ISO)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 1,97$
Viscosidade final da polpa (cP)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 20,34$

\* Nenhum dos modelos testados se ajustou aos dados.

#### 4.6. Análise morfológica das fibras de polpa branqueada

Foram utilizadas duas técnicas de mensuração das características morfológicas das fibras: o videomicroscópio computadorizado e o Galai-CIS-100. A mensuração das dimensões de fibras branqueadas (comprimento, largura, diâmetro de lúmen e espessura de parede) foi feita com o videomicroscópio. Nesse caso, foram feitas mensurações das fibras inteiras. As medições de *coarseness*, fibras por grama e teor de finos foram feitas com o equipamento computadorizado Galai CIS-100, que mede e contabiliza indistintamente comprimentos do material fibroso e de finos.

Nos Quadros 22 e 23 são mostrados os resultados de mensuração das dimensões das fibras de polpas branqueadas, determinadas em videomicroscópio computadorizado e em equipamento automático Galai-CIS-100. As médias dos comprimentos de fibras mensuradas com o GALAI CIS-100 foi menor que as do videomicroscópio. Na técnica GALAI, a contagem de grande número de fibras, de pedaços de fibras e de finos reduzem a média do comprimento das fibras.

Os resultados de análise de regressão das dimensões das fibras, número de fibras por grama e peso por comprimento das fibras (*coarseness*) em função das variáveis independentes (densidade básica e teor de carboidratos totais da madeira) estão indicados no Quadro 24 onde estão mostradas as equações de regressão ajustadas. Quando não foram observadas influências das variáveis independentes, o valor estimado da variável dependente ( $\hat{Y}$ ) foi a média das medições.

**Quadro 22** - Análises morfológicas das fibras de polpa branqueada em videomicroscópio

Madeiras	DB (kg/m <sup>3</sup> )	Compr. (mm)	Larg. (μm)	Dia. Lúmen (μm)	Espes. (μm)	Coef. de Flexibil.	Fração Parede
A – <i>E. globulus</i>	516	0,77	21,00	11,64	4,68	0,55	0,45
B – <i>E. nitens</i>	484	0,75	20,15	11,51	4,32	0,57	0,43
C – Híbrido	421	0,97	20,19	10,96	4,62	0,54	0,46
D – Híbrido	525	0,96	19,05	8,71	5,17	0,46	0,54
E – <i>E. grandis</i>	365	0,98	22,10	13,32	4,39	0,60	0,40
F – <i>E. grandis</i>	389	0,93	21,67	12,22	4,73	0,56	0,44
G – <i>E. grandis</i>	433	0,89	21,62	11,67	4,97	0,54	0,46
H – <i>E. grandis</i>	406	0,89	20,83	10,88	4,98	0,52	0,48
I – <i>E. urophylla</i>	430	0,97	20,81	10,78	5,02	0,52	0,48
J – <i>E. urophylla</i>	544	0,91	17,73	7,75	4,99	0,44	0,56
Média	451	0,90	20,52	10,94	4,79	0,53	0,47
Desvio-padrão	61,8	0,08	1,32	1,63	0,29	0,05	0,05
Máximo	544	0,98	22,10	13,32	5,17	0,60	0,56
Mínimo	365	0,75	17,73	7,75	4,32	0,44	0,40

**Quadro 23** - Análises morfológicas das fibras de polpa branqueada determinadas no Galai CIS-100

Madeira	DB (kg/m <sup>3</sup> )	Compr. (mm)	Coarseness (mg/100 m)	Fibras/g X 10 <sup>6</sup>	Teor de finos (%)
A – <i>E. globulus</i>	516	0,59	6,67	25,41	7,87
B – <i>E. nitens</i>	484	0,53	4,99	38,03	7,84
C – Híbrido	421	0,61	5,21	31,48	8,05
D – Híbrido	525	0,62	6,20	26,15	7,27
E – <i>E. grandis</i>	365	0,65	4,58	33,78	8,56
F – <i>E. grandis</i>	389	0,63	5,65	28,09	8,56
G – <i>E. grandis</i>	433	0,63	5,57	28,50	7,27
H – <i>E. grandis</i>	406	0,63	4,93	32,21	6,34
I – <i>E. urophylla</i>	430	0,64	6,09	25,51	8,56
J – <i>E. urophylla</i>	544	0,61	6,52	25,15	7,65
Média	451	0,61	5,6	29,4	7,8
Desvio-padrão	61,8	0,03	0,7	4,3	0,7
Máximo	544	0,65	6,7	38,0	8,6
Mínimo	365	0,53	4,6	25,2	6,3

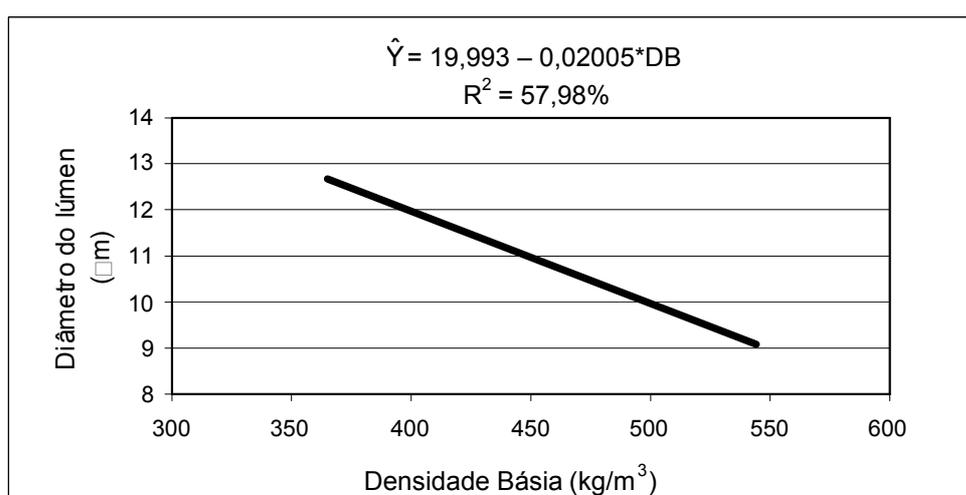
**Quadro 24** - Equações de regressão das propriedades morfológicas das fibras das madeiras em função da densidade básica e da composição química da madeira

Variável Dependente	Equação	R <sup>2</sup> (%)
Comprimento da fibra (mm)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 0,902$	
Diâmetro do lúmen da fibra (µm)	$\hat{Y} = 19,993 - 0,02005*DB$	57,98
Largura da Fibra (µm)	$\hat{Y} = 28,215 - 0,01706*DB$	64,00
Espessura da parede da fibra (µm)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 4,787$	-
Fibras x 10 <sup>6</sup> /grama de fibra	$\hat{Y} = \bar{Y} = 29,420$	-
Coarseness (mg/100 m de fibra)	$\hat{Y} = -11,994 + 0,00967*DB + 0,18082*****CHO$	67,17

\* P< 0,01; \*\*\*\*\* P<0,20 pelo teste “t”.

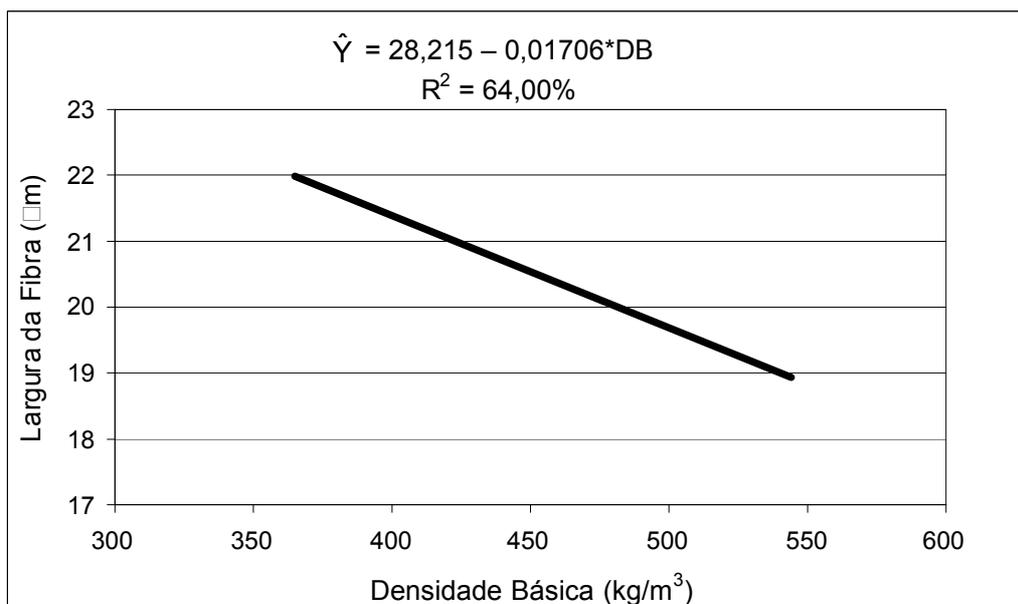
O comprimento das fibras variou de 0,75 mm a 0,98 enquanto que a espessura de parede variou de 4,32 a 5,17µm não tendo sido observado influência significativa (P > 0,20) da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeira. Normalmente, as mensurações realizadas com o vídeo microscópio são mais representativas, pois são feitas através de observações diretas de material isento de finos.

As equações para diâmetro de lúmen e largura de fibra do Quadro 24 e as Figuras 15 e 16 mostram que os diâmetros da fibra e do lúmen são influenciados significativamente (P < 0,01) apenas pela densidade da madeira. As madeiras mais leves apresentam maiores diâmetros de fibra e de lúmen.



\* P<0,01 pelo teste “t”.

**Figura 15** - Diâmetro do lúmen da fibra em função da densidade básica da madeira.



\*  $P < 0,01$  pelo teste "t".

**Figura 16** - Largura da fibra em função da densidade básica (kg/m<sup>2</sup>).

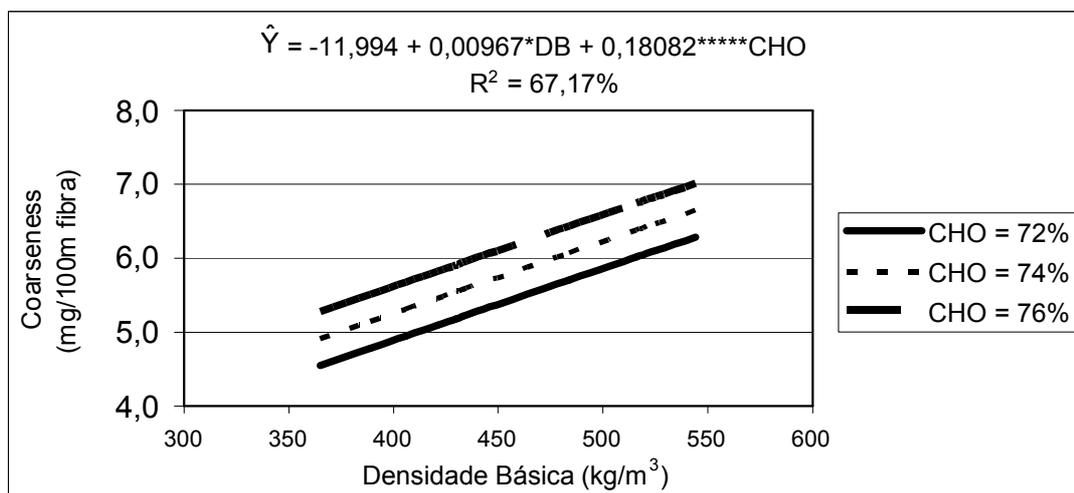
Fibras com maiores larguras e diâmetro de lúmen e menor espessura de parede têm maior potencial de colapso e de facilidade de refino, maior área de contato entre fibras na formação da folha de papel e, portanto, maior resistência da folha de papel. A resistência mecânica, associada à opacidade, constitui o principal atributo de qualidade de papéis de escrita e impressão. Por outro lado, fibras de madeiras mais densas, com maior espessura de parede e mais rígidas, são indicadas para a fabricação de papéis absorventes (papéis pouco ou não-refinados), de alto volume específico, de alta capacidade de retenção de água, de maciez e de menor lisura.

As madeiras *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens* apresentaram densidades básicas comparativamente elevadas (515 e 484 kg/m<sup>3</sup>). No entanto, o comprimento e o diâmetro de lúmen e a espessura de parede de suas fibras foram, em geral, menores que os das demais madeiras. O *Eucalyptus nitens* (madeira B) apresentou o maior número de fibras por grama de polpa. Essas constatações tendem a associar essas madeiras ao segmento de papéis refinados (papéis de imprimir e escrever).

As duas madeiras com maior densidade básica (D e J) apresentaram maior espessura de parede de fibras. As madeiras que mostraram maior fração de parede e menor coeficiente de flexibilidade possuem maior potencial de

resistência das fibras. Entretanto, se a fração parede aumentar demasiadamente, poderá ocorrer deficiência de ligações interfibras na formação do papel, diminuindo a resistência mecânica. Nesses casos, notadamente as madeiras D, E e J são mais apropriadas para confecção de papel *tissue*. As madeiras que apresentaram menor fração parede e maior coeficiente de flexibilidade têm maior potencial de colapsamento durante a formação do papel, o que resulta em propriedades desejáveis para papéis de imprimir e escrever.

O *coarseness* das polpas, expresso como peso em miligramas de polpa por 100m de comprimento de fibras, mostrou dependência da densidade e do teor de carboidratos na equação ( $\hat{Y} = -11,994 + 0,00967DB + 0,18082CHO$ ), com valor  $P < 0,01$  (DB) e valor de  $P < 0,20$  (CHO) e  $R^2 = 67,17$  (Figura 17). A maior influência se deve à densidade básica, isto é, para um mesmo comprimento de fibra, madeiras mais densas terão maior *coarseness*, o que confirma dados de literatura (CARPIM et al., 1985). No entanto, contrariamente ao que se esperava, a espessura de parede de fibras não mostrou dependência da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeira. O aumento do peso de fibra por unidade de comprimento da fibra deveria estar associado com o aumento de densidade.



\*  $P < 0,01$ ; \*\*\*\*\*  $P < 0,20$  pelo teste "t".

**Figura 17** - *Coarseness* em função da densidade básica e de teor de carboidratos totais da madeira.

#### 4.7. Propriedades físico-mecânicas das polpas

Foram realizados refinamentos das polpas branqueadas, confecção de folhas de papéis em laboratório e testes físico-mecânicos das folhas. Os resultados globais de refinabilidade e testes físico-mecânicos estão apresentados no Apêndice G.

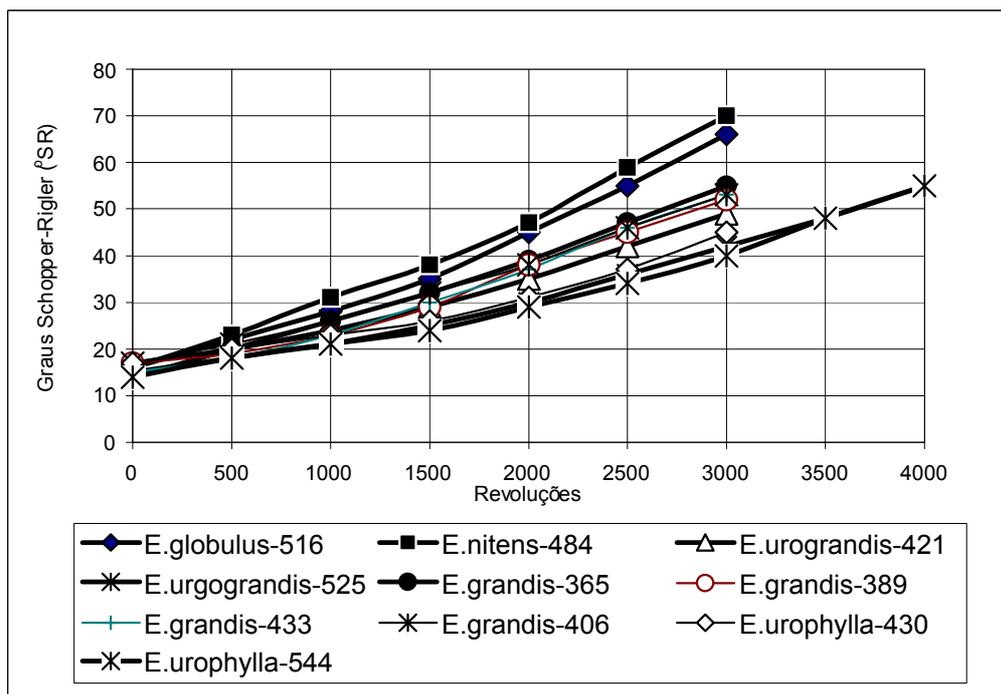
##### 4.7.1. Refinabilidade das polpas

No Quadro 25 são mostrados os resultados de densidade básica, teor de hemicelulose da polpa marrom e consumo de energia de refino das polpas branqueadas refinadas até 30 graus Schopper-Rigler (considerado normal para papéis com resistência à tração equivalente a 70 mN/g).

Nas Figuras 18 e 19 são apresentados o desenvolvimento do refino ( $^{\circ}$ SR) em função do número de revoluções do moinho PFI e o consumo específico de energia em função do grau de resistência à drenagem da polpa, representado pelo seu grau de Schopper-Riegler ( $^{\circ}$ SR). A análise desses gráficos demonstra que as polpas das madeiras mais densas (A, B, D e J, respectivamente *E. globulus*, *E. nitens*, *E. urograndis* e *E. urophylla*) apresentaram comportamentos diferenciados durante o refino. Dentre estas polpas, as das madeiras A e B (*E. globulus* e *E. nitens*) apresentaram os menores consumos de energia de refino num mesmo grau de refino, enquanto as outras duas (*E. urograndis* e *E. urophylla*) tiveram os maiores consumos de energia.

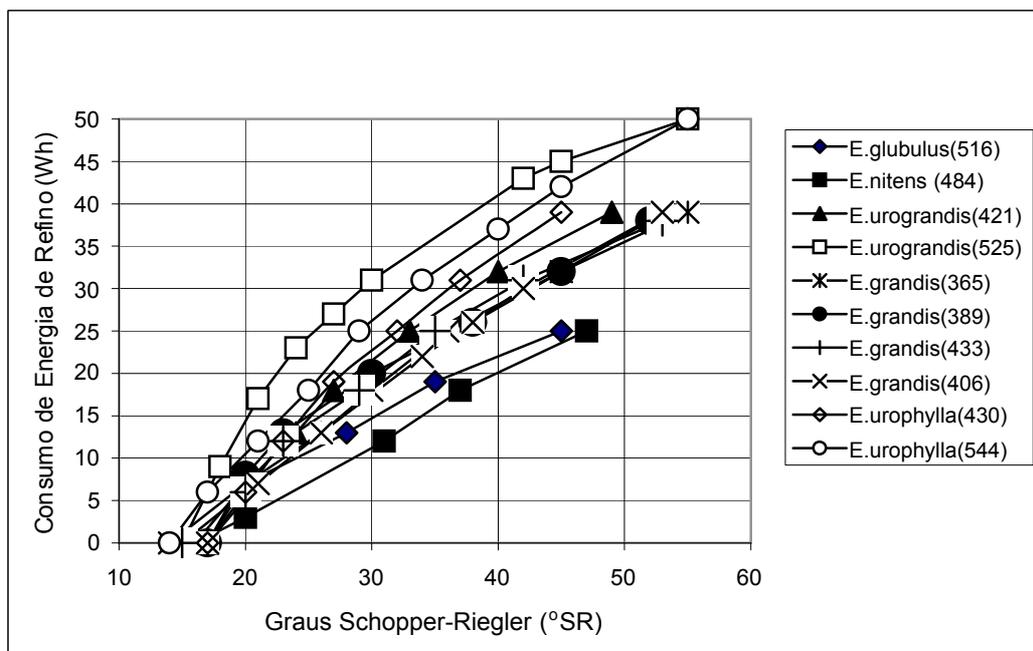
**Quadro 25** - Consumo de energia de refino das polpas branqueadas em função da densidade básica de madeira e do teor de hemiceluloses da polpa marrom

Característica	<i>Eucalyptus</i>									
	<i>globulus</i>	<i>nitens</i>	Híbrido		<i>grandis</i>				<i>urophylla</i>	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	516	484	421	525	365	389	433	406	430	544
Hemicelulose (% polpa marrom)	23,05	23,04	15,76	16,29	17,34	20,24	16,54	19,23	18,37	19,57
Consumo de energia de refino (Wh)	15,0	11,2	20,0	27,5	16,2	20,0	21,00	18,0	23,7	26,2



\* o número após identificação da madeira refere-se à sua densidade básica.

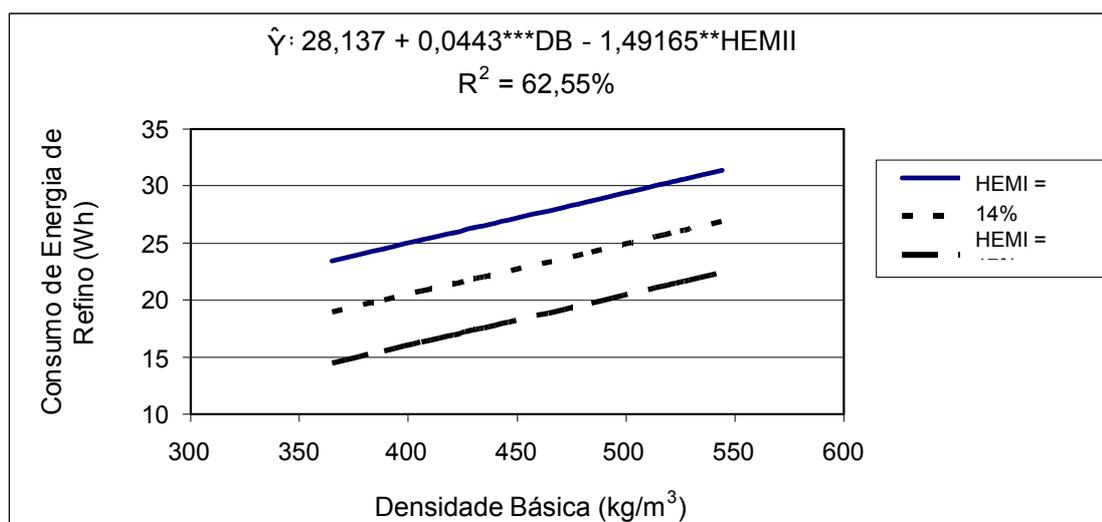
**Figura 18** - Características de refino das polpa de *Eucalyptus*.



**Figura 19** - Influência do grau de refino no consumo específico de energia de refino.

A análise de regressão não indicou efeito significativo da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira no consumo de energia de refino da polpa branqueada refinada a 30 °SR. No entanto, foi observada influência conjunta da densidade e do teor de hemiceluloses da polpa marrom. Essa dependência foi expressa pela equação  $\hat{Y} = 28,137 + 0,0443DB - 1,4916HEMI$  com  $R^2 = 62,55\%$ .

Na Figura 20 pode ser observada a influência da densidade básica da madeira e do teor de hemicelulose da polpa marrom no consumo específico de energia de refino. As polpas de madeiras mais densas consumiram mais energia para atingir uma desejada resistência à tração do papel (por exemplo, 70 Nm/g). Além disso, a Figura 20 mostra, ainda, que o consumo de energia diminui com o teor de hemicelulose na polpa marrom, confirmando dados de literatura (MILANEZ et al., 1982). Esse fato é de grande importância, pois o consumo de energia no refino da polpa tem alto impacto no custo variável de fabricação de papéis. Esse resultado mostra o potencial de diferenciação de madeiras para diferentes produtos, notadamente papéis absorventes e de escrita. As madeiras mais densas e de menor teor de carboidratos (principalmente hemiceluloses) podem ser destinadas a papéis absorventes (*tissue*) não-refinados, e as polpas de madeiras mais leves e de maior teor de hemicelulose, para o segmento de papéis de escrita, no qual o consumo de energia de refino é mais intenso.



\*\*  $P < 0,05$  \*\*\*  $P < 0,10$  pelo teste "t".

**Figura 20** - Consumo de energia de refino em função da densidade básica da madeira e do teor de hemicelulose da polpa marrom.

## **4.7.2. Propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas**

### **4.7.2.1. Propriedades de resistência mecânica**

As principais propriedades físico-mecânicas das polpas estão apresentadas nos Quadros 26 e 27. As propriedades foram comparadas nos níveis zero de refino (segmento de papéis não-refinados), típico de papéis absorventes, e 30 °SR, com resistência à tração na faixa de 60-70 Nm/g, usado na fabricação de papéis de escrita e impressão (papéis refinados).

Os resultados de testes físico-mecânicos das folhas foram analisados e interpretados estatisticamente, por meio de análise de regressão de dados observados.

A análise de regressão envolveu as principais variáveis dependentes, como peso específico aparente da folha, resistência a tração, resistência ao rasgo, módulo de elasticidade, resistência à passagem do ar, maciez, capilaridade Klemm e índice de retenção de água. Os resultados desta análise estão mostrados no Quadro 28.

Alternativamente, fez-se uma análise de regressão dessas variáveis dependentes em função da densidade básica da madeira e do teor de hemicelulose da polpa marrom, conforme mostrado separadamente no Quadro 29.

Quando não foi observada influência das variáveis independentes, o valor estimado da variável dependente ( $\hat{Y}$ ) foi a média das determinações.

#### **4.7.2.1.1. Características físicas do papel**

A gramatura e a espessura são propriedades importantes na distribuição e no comércio de papéis, principalmente do segmento de papéis de escrita. A associação da gramatura e espessura da folha resulta no peso específico aparente (PEA) e no volume específico aparente (VEA) do papel.

A análise de regressão mostrou influência da densidade básica e do teor de hemiceluloses da polpa marrom no peso específico aparente do papel, confirmando dados de Milanez et al. (1982). Segundo esses autores, as hemiceluloses auxiliam no inchamento das fibras, no refino e nas ligações interfibras.

**Quadro 26** - Propriedades de resistências mecânicas e óticas das polpas branqueadas com e sem refino (30°SR)

Polpa	Densidade Básica	Teor de Carboidratos	Teor de HEMI	PEA		VEA		IT		IR		MOE		Maciez		OPAC		CEL	
	(kg/m <sup>3</sup> )	(%)	(%)	(kg/m <sup>3</sup> )		(cm <sup>3</sup> /g)		(Nm/g)		(mN.m <sup>2</sup> /g)		(mN.m/kg)		(s/50cc)		(% ISO)		(m <sup>2</sup> /kg)	
	Madeira	Madeira	Polpa marrom	s/r	c/r	s/r	c/r	s/r	c/r	s/r	c/r	s/r	c/r	s/r	c/r	s/r	c/r	s/r	c/r
A – <i>E. globulus</i>	516	73,9	23,05	525	740	1,9	1,35	31,2	69	4,7	8,5	4,17	6,5	74,2	21,5	77,7	71,0	42,6	28,0
B – <i>E. nitens</i>	484	72,2	23,04	665	820	1,5	1,23	39,8	74	6,4	7,2	4,54	6,8	35,4	24,4	80,1	71,5	44,8	29,3
C – Híbrido	421	72,0	15,76	533	775	1,9	1,27	30,0	80	6,0	10,3	4,05	6,8	96,8	22,3	80,7	71,5	46,0	26,8
D – Híbrido	525	72,4	16,29	430	710	2,3	1,39	22,4	74	3,4	10,3	3,55	6,9	76,3	23,3	78,9	70,3	42,3	28,5
E – <i>E. grandis</i>	365	72,1	17,34	615	825	1,6	1,20	35,5	86	8,1	9,8	4,36	7,3	74,4	22,3	81,7	72,0	47,1	27,3
F – <i>E. grandis</i>	389	74,9	20,24	546	760	1,8	1,32	27,1	66	7,2	10,5	3,90	6,8	90,7	21,7	76,6	69,0	43,9	29,3
G – <i>E. grandis</i>	433	73,2	16,54	521	740	1,9	1,35	31,1	78	5,5	10,5	4,34	7,1	87,0	22,3	78,9	72,0	43,8	28,3
H – <i>E. grandis</i>	406	75,9	19,23	606	800	1,6	1,25	32,4	70	7,0	11,0	4,36	6,6	69,8	23,2	78,0	69,0	41,5	27,0
I – <i>E. urophylla</i>	430	74,4	18,37	518	740	1,9	1,37	28,8	82	6,0	11,7	4,05	7,0	79,4	21,5	80,0	73,0	46,1	29,8
J – <i>E. urophylla</i>	544	73,4	19,57	461	675	2,2	1,50	26,7	64	4,6	10,7	4,07	6,4	80,7	27,5	78,8	73,5	43,6	31,8
Média	451	73,4	18,94	542	759	1,9	1,32	30,5	74	5,9	10,1	4,14	6,8	76,5	23,0	79,1	71,3	44,2	28,8
Desvio Padrão	62	1,3	2,62	71	48	0,3	0,09	4,8	7	1,4	1,3	0,28	0,3	16,6	1,8	1,5	1,5	1,8	1,5
Mínimo	365	72,0	15,76	430	675	1,5	1,20	22,4	64	3,4	7,2	3,55	6,4	35,4	21,5	76,6	69,0	41,5	26,8
Máximo	544	75,9	23,05	665	825	2,3	1,50	39,8	86	8,1	11,7	4,54	7,3	96,8	27,5	81,7	73,5	47,1	31,8

DB = densidade básica da madeira; n(CHO) = carboidratos totais da madeira livre de extrativos, HEMI = hemiceluloses da polpa marrom; s/r = sem refino; c/r = com refino (valores a 30 °SR); PEA = peso específico aparente, VEA = volume específico aparente; IT = índice de tração; IR = índice de rasgo; MOE = módulo de elasticidade; OPAC = opacidade; CEL = coeficiente de espalhamento de luz.

**Quadro 27** - Propriedades de permeância e de higroscopicidade das polpas (30 °SR)

Polpa	Densidade Básica	Teor de Carboidratos	Teor de HEMI	PEA		VEA		RPA (*)		IRA		Cap. Klemm	
	(kg/m <sup>3</sup> )	(%)	(%)	(kg/m <sup>3</sup> )		(cm <sup>3</sup> /g)		(S/100cc)		(%)		(cm)	
	(Madeira)	(Madeira)	Polpa marrom	s/r	c/r	s/r	c/r	s/r	c/r	s/r	c/r	s/r	c/r
A – <i>E. globulus</i>	516	73,9	23,05	525	740	1,90	1,35	0,7	13,0	172,4	---	9,5	4,5
B – <i>E. nitens</i>	484	72,2	23,04	665	820	1,50	1,23	4,2	42,0	197,2	---	5,7	2,7
C – Híbrido	421	72,0	15,76	533	775	1,88	1,27	1,4	30,0	177,6	---	7,8	3,0
D – Híbrido	525	72,4	16,29	430	710	2,33	1,39	0,4	13,0	153,3	---	11,7	3,5
E – <i>E. grandis</i>	365	72,1	17,34	615	825	1,63	1,20	2,8	60,0	211,1	---	6,1	2,7
F – <i>E. grandis</i>	389	74,9	20,24	546	760	1,84	1,32	1,0	18,0	197,2	---	8,9	3,5
G – <i>E. grandis</i>	433	73,2	16,54	521	740	1,92	1,35	1,0	22,0	187,9	---	9,5	3,7
H – <i>E. grandis</i>	406	75,9	19,23	606	800	1,64	1,25	1,6	34,0	209,6	---	7,4	2,7
I – <i>E. urophylla</i>	430	74,4	18,37	518	740	1,93	1,37	1,1	22,0	196,9	---	8,6	3,2
J – <i>E. urophylla</i>	544	73,4	19,57	461	675	2,18	1,50	0,4	8,0	172,8	---	12,1	4,5
Média	451	73,4	18,94	542	759	1,88	1,32	1,5	26,2	187,6	---	8,7	3,4
Desvio-padrão	62	1,3	2,62	71	48	0,25	0,09	1,2	16,0	18,4	---	2,1	0,7
Mínimo	365	72,0	15,76	430	675	1,50	1,20	0,4	8,0	153,3	---	5,7	2,7
Máximo	544	75,9	23,05	665	825	2,33	1,50	4,2	60,0	211,1	---	12,1	4,5

DB = densidade básica da madeira; n(CHO) = carboidratos totais da madeira livre de extrativos; HEMI = hemiceluloses da polpa marrom; s/r = sem refino; c/r = com refino (valores a 30°SR); PEA = peso específico aparente; VEA = volume específico aparente; RPA = resistência à passagem do ar; IRA = índice de retenção de água; Cap. Klemm = capilaridade Klemm.

**Quadro 28** - Equações de regressão das propriedades do papel em função da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira

Variável dependente	Equação	R <sup>2</sup> (%)
Peso específico aparente (PEA) do papel - sem refino (g/m <sup>2</sup> ) - com refino (g/m <sup>2</sup> )	$\hat{Y} = \bar{Y} = 542$ $\hat{Y} = \bar{Y} = 994,6085 - 0,52317^{**}DB$	- 45,77
Índice de tração da folha - sem refino (Nm/g) - com refino (Nm/g)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 30,5$ $\hat{Y} = 350,47056 - 0,07359^{**}DB - 3,30826^{**}CHO$	- 61,75
Índice de rasgo - sem refino (mN.m <sup>2</sup> /g) - com refino (mN.m <sup>2</sup> /g)	$\hat{Y} = 14,87934 - 0,01992^{*}DB$ $\hat{Y} = \bar{Y} = 10,05$	77,70 -
Módulo de elasticidade da folha - sem refino (mN.m/kg) - com refino (mN.m/kg)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 4,14$ $\hat{Y} = \bar{Y} = 6,82$	- -
Maciez da folha - sem refino (seg/100cm <sup>3</sup> ) - com refino(seg/100cm <sup>3</sup> )	$\hat{Y} = 82,88503 + 0,00956^{*}DB$ $\hat{Y} = \bar{Y} = 23,0$	59,06 -
Opacidade da folha - sem refino (% ISO) - com refino (% ISO)	$\hat{Y} = 149,47547 - 0,00927^{****}DB - 0,90076^{**}CHO$ $\hat{Y} = \bar{Y} = 73,5$	64,31 -
Coefficiente de espalhamento de luz - sem refino (m <sup>2</sup> /kg) - com refino (m <sup>2</sup> /kg)	$\hat{Y} = 115,90090 - 0,01766^{**}DB - 0,86819^{**}CHO$ $\hat{Y} = \bar{Y} = 28,6$	60,88 -
Resistência à passagem do ar da folha - sem refino (seg/100cm <sup>3</sup> ) - com refino (seg/100cm <sup>3</sup> )	$\hat{Y} = \bar{Y} = 1,46$ $\hat{Y} = 555,7754 - 0,2108^{*}DB - 5,9294^{**}CHO$	- 65,63
Capilaridade Klemm da folha - sem refino (cm) - com refino (cm)	$\hat{Y} = -1,45350 + 0,02256^{**}DB$ $\hat{Y} = 0,059381 + 0,007402^{**}DB$	43,59 44,84
Índice de retenção de água em polpa sem refino (%)	$\hat{Y} = 294,51293 - 0,23690^{*}DB$	63,02

\* P < 0,01; \*\* P < 0,05; \*\*\*\* p < 0,15 pelo teste "t".

O Quadro 30 e as Figuras 21 e 22 mostram a influência da densidade básica da madeira e do teor de hemicelulose da polpa marrom no peso específico aparente do papel com e sem refino.

Madeiras mais densas, conforme visto anteriormente, são dotadas de fibras de menor diâmetro, bem como de menor diâmetro de lúmen. Essas fibras são mais rígidas mesmo quando refinadas, produzindo papéis menos densos destinados ao segmento de papéis absorventes. A Figura 21 mostra, para

papeis não-refinados, que a variável (PEA) aumenta com o incremento do teor de hemiceluloses. No entanto, a Figura 22 mostra que, para papeis refinados, a variável PEA aumenta até um certo teor de hemicelulose (19%). Para madeira de mesma densidade básica, teores mais elevados de hemiceluloses causam uma redução na variável. As hemiceluloses, segundo Milanez et al. (1982), possibilitam maior intensidade de ligações interfibras, resultando numa folha mais consolidada e densa.

**Quadro 29** - Equações de regressão das propriedades do papel em função da densidade básica da madeira e do teor de hemiceluloses da polpa marrom

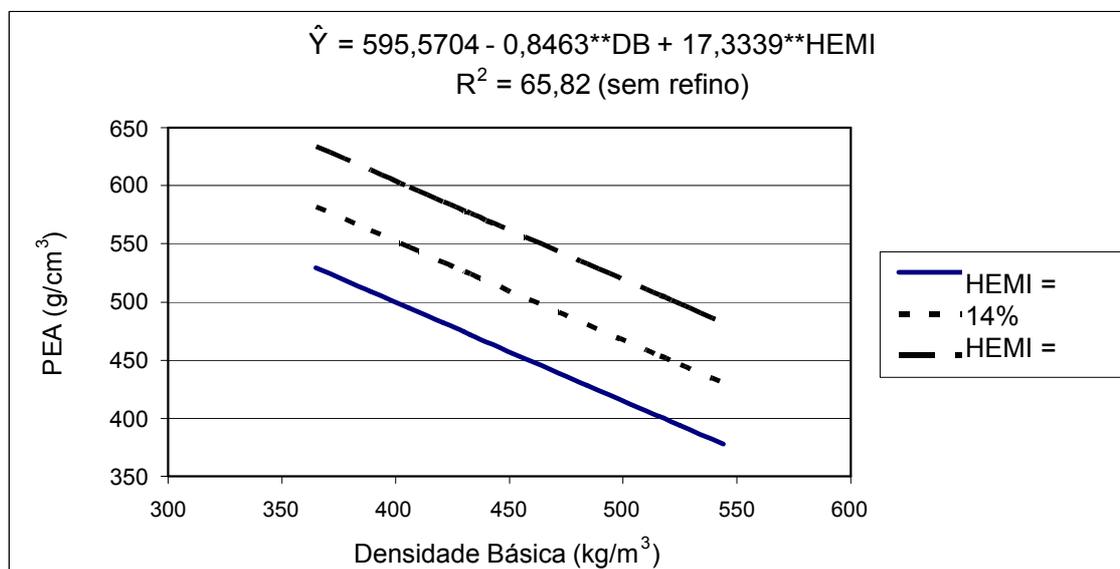
Variável dependente	Equação	R <sup>2</sup> (%)
Peso específico aparente (PEA) do papel - sem refino (g/m <sup>2</sup> ) - com refino (g/m <sup>2</sup> )	$\hat{Y} = 595,5704 - 0,8463^{**}DB + 17,3339^{**}HEMI$	65,82
	$\hat{Y} = 2250,84 - 0,7239^{*}DB - 129,3082^{*****}HEMI + 3,5174^{**}HEMI^2$	76,33
Índice de tração da folha - sem refino (Nm/g) - com refino (Nm/g)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 30,5$	-
	$\hat{Y} = \bar{Y} = 74,3$	-
Índice de rasgo - sem refino (mN.m <sup>2</sup> /g) - com refino (mN.m <sup>2</sup> /g)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 12,286 - 0,0226^{*}DB + 0,2009^{**}HEMI$	90,46
	$\hat{Y} = -37,897 + 5,3113^{*}HEMI - 0,1443^{*}HEMI^2$	83,21
Módulo de elasticidade da folha - sem refino (mN.m/kg) - com refino (mN.m/kg)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 4,1$	-
	$\hat{Y} = \bar{Y} = 6,8$	-
Maciez da folha - sem refino (seg/100cm <sup>3</sup> ) - com refino(seg/100cm <sup>3</sup> )	$\hat{Y} = \bar{Y} = 76,5$	-
	$\hat{Y} = \bar{Y} = 23,0$	-
Opacidade da folha - sem refino (% ISO) - com refino (% ISO)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 79,1$	-
	$\hat{Y} = \bar{Y} = 71,3$	-
Coeficiente de espalhamento de luz - sem refino (m <sup>2</sup> /kg) - com refino (m <sup>2</sup> /kg)	$\hat{Y} = \bar{Y} = 44,2$	-
	$\hat{Y} = \bar{Y} = 28,6$	-
Resistência à passagem do ar da folha - sem refino (seg/100cm <sup>3</sup> ) - com refino (seg/100cm <sup>3</sup> )	$\hat{Y} = \bar{Y} = 1,5$	-
	$\hat{Y} = \bar{Y} = 26,2$	-
Capilaridade Klemm da folha - sem refino (cm) - com refino (cm)	$\hat{Y} = 3,232 + 0,0274^{*}DB - 0,3629^{***}HEMI$	61,81
	$\hat{Y} = \bar{Y} = 3,40$	-
Índice de retenção de água em polpa sem refino (%)	$\hat{Y} = 253,475 - 0,27730^{*}DB + 3,12887^{**}HEMI$	80,73

\* P < 0,01; \*\* P < 0,05; \*\*\* P < 0,10; \*\*\*\* P < 0,15; \*\*\*\*\* P < 0,20 pelo teste "t".

**Quadro 30** - Equações de regressão mostrando o peso específico aparente da folha em função da densidade básica, do teor de carboidratos totais da madeira e do teor de hemicelulose da polpa marrom

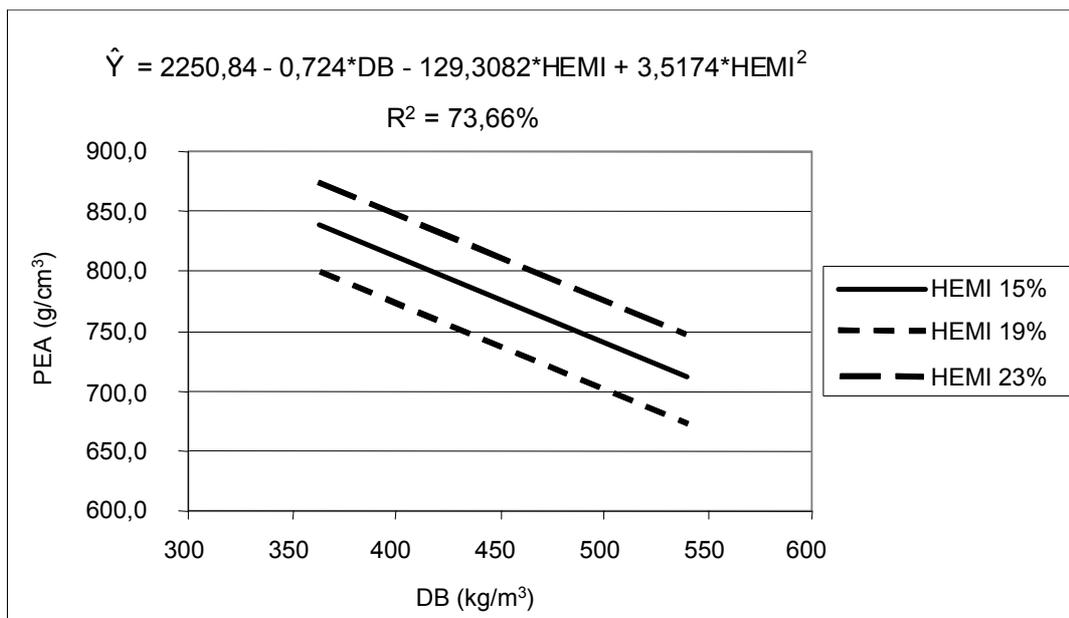
Variável dependente	Equação	R <sup>2</sup> (%)	
Peso específico aparente da folha (considerando influência de DB e CHO)	- sem refino (g/m <sup>2</sup> )	$\hat{Y} = \bar{Y} = 542,000$	-
	- com refino (g/m <sup>2</sup> )	$\hat{Y} = 994,6085 - 0,52317^{**}DB$	45,77
Peso específico aparente da folha (considerando influência de DB e hemicelulose)	- sem refino (g/m <sup>2</sup> )	$\hat{Y} = 595,57039 - 0,8463^{**}DB + 17,3339^{**}HEMI$	65,84
	- com refino (g/m <sup>2</sup> )	$\hat{Y} = 2250,84 - 0,724^{*}DB - 129,3082^{****}HEMI + 3.5174^{***}HEMI^2$	76,33

\*\* P<0,05 e \*\*\*\* P<0,20 pelo teste "t".



\*\* P<0,05 pelo teste "t".

**Figura 21** - Peso específico aparente (PEA) da folha de papel (sem refino) em função da densidade básica da madeira e do teor de hemicelulose da polpa marrom.



\*\* P<0,05) e \*\*\*\* P<0,20 pelo teste "t".

**Figura 22** - Peso específico aparente (PEA) da folha de papel (com refino – 30 °SR) em função da densidade básica da madeira e do teor de hemicelulose da polpa marrom.

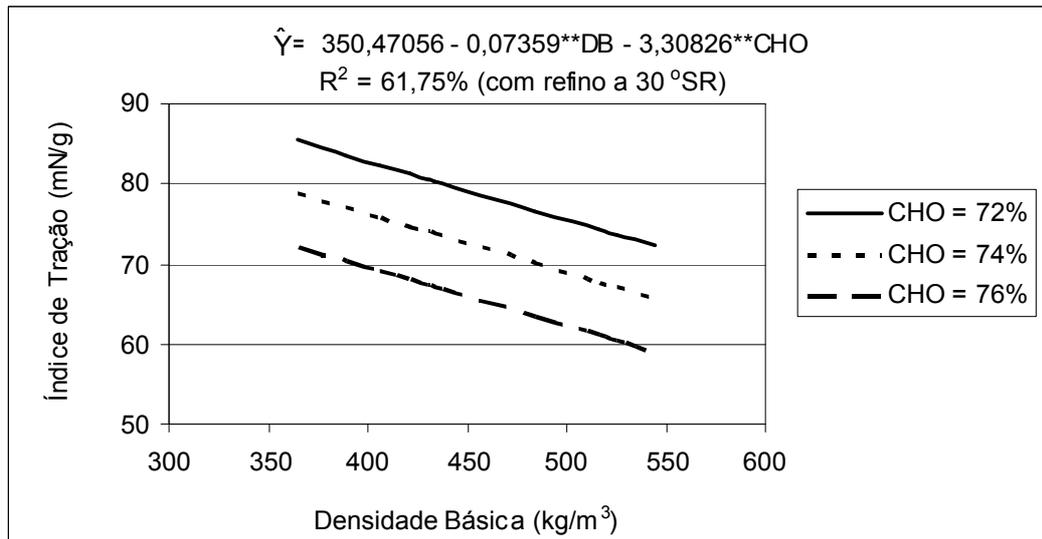
#### 4.7.2.1.2. Resistência à tração

A resistência à tração é um dos mais importantes atributos de qualidade dos papéis de escrita mas de menor importância no segmento de papéis absorventes (*tissue*). Essa propriedade dos papéis de escrita é desenvolvida através de refino. As madeiras mais leves, por possuírem fibras mais delgadas, são mais facilmente refinadas e fibrilam e colapsam mais facilmente, formando folha mais densa e resistente. Essa propriedade, em polpas refinadas, mostrou-se mais fortemente dependente da densidade básica (P<0,05) e do teor de carboidratos totais da madeira (P<0,05) (Figura 23) mas não do teor de hemiceluloses, contrariamente ao encontrado por Milanez et al. (1982). Este autor mostrou que as hemiceluloses contribuem fortemente para as ligações intra e interfibras, resultando em papéis refinados mais resistentes à tração.

#### 4.7.2.1.3. Resistência ao rasgo

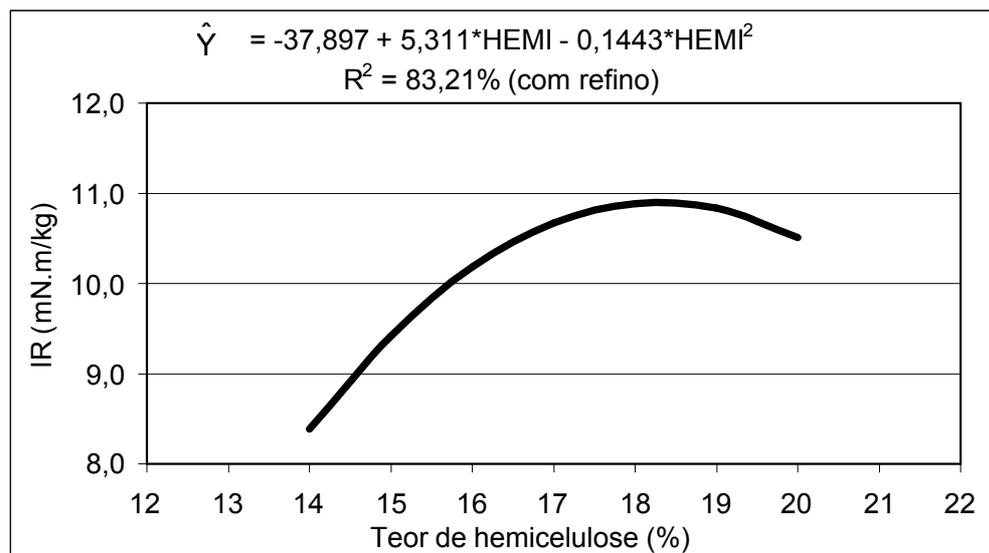
A resistência ao rasgo das polpas refinadas foi influenciada significativamente apenas pelo teor de hemiceluloses da polpa marrom (P<0,01). Essa

dependência está representada pela equação  $\hat{Y} = -37,897 + 5,3113 \cdot \text{HEMI} - 0,1443 \cdot \text{HEMI}^2$  com  $R^2 = 83,21\%$ . Na Figura 24 é mostrado o desenvolvimento da resistência ao rasgo das polpas refinadas, que atingiu valor máximo quando o teor de hemiceluloses da polpa marrom foi da ordem de 18-19%.



\*\* P<0,05 pelo teste "t".

**Figura 23** - Resistência à tração da folha de papel refinado em função da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeira.



\* P<0,01 pelo teste "t".

**Figura 24** - Resistência ao rasgo (IR) da folha de papel refinado em função da densidade básica (DB) e do teor de hemiceluloses da polpa marrom (HEMI).

Em geral, as polpas oriundas de madeiras mais leves desenvolveram mais rapidamente a resistência à tração e ao rasgo, sendo indicadas para papéis de escrita (madeiras E, F, I e C).

#### **4.7.2.1.4. Módulo de elasticidade**

A análise de regressão mostrou que o módulo de elasticidade das polpas não foi influenciado significativamente ( $P > 0,20$ ) pela densidade básica e pelo teor carboidratos totais da madeira nem pelo teor de hemiceluloses da polpa marrom.

Quando não foram observadas influências das variáveis independentes, o valor estimado da variável dependente ( $\hat{Y}$ ) foi a média das determinações.

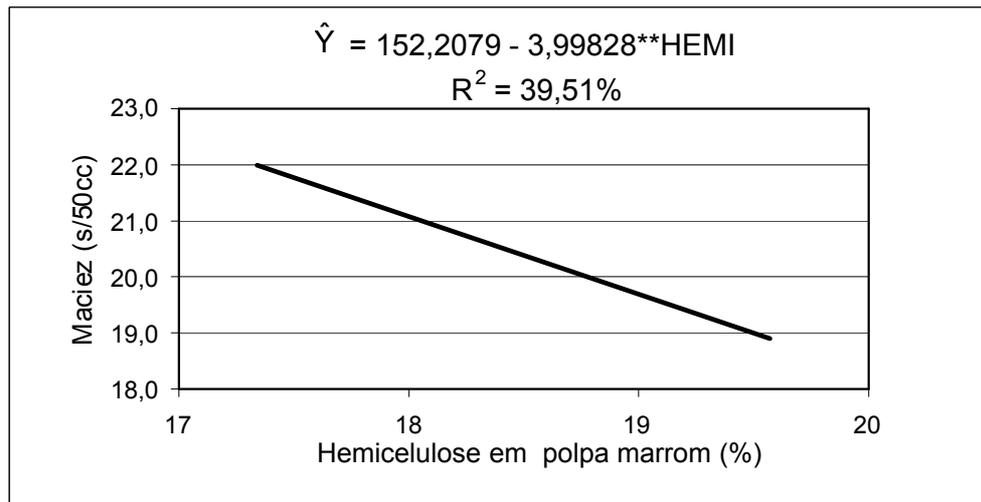
#### **4.7.2.1.5. Maciez**

A maciez dos papéis de polpas refinadas não foi influenciada pela densidade e pelo teor de carboidratos totais da madeira nem pelo teor de hemicelulose da polpa marrom. No entanto, a análise de regressão mostrou influência apenas da densidade básica na maciez dos papéis não-refinados, típicos do segmento de papéis absorventes.

Os resultados do Quadro 28 mostram que as madeiras mais densas (A, D e J), com fibras mais rígidas, resultaram em papéis comparativamente mais aveludados e macios. A maciez da superfície do papel é determinada pelo tempo necessário para que 50 ml de ar atravessarem a interface formada entre as superfícies, quando se empilham as folhas do material testado. A Figura 25 mostra que as hemiceluloses, pelas suas ligações intra e interfibras, tornam a superfície do papel mais lisa e de menor maciez.

#### **4.7.2.2. Propriedades óticas das polpas**

Nas análises de regressão da opacidade e do coeficiente de espalhamento de luz das polpas refinadas não foram notadas influências significativas ( $P > 0,20$ ) da densidade das madeiras e da sua composição química (teor de carboidratos ou teor de hemicelulose). Os valores estimados foram as médias dos resultados dos testes indicados no Quadro 26.



\*\* P<0,10.

**Figura 25** - Maciez da folha de papel refinado em função do teor de hemicelulose da polpa marrom (HEMI).

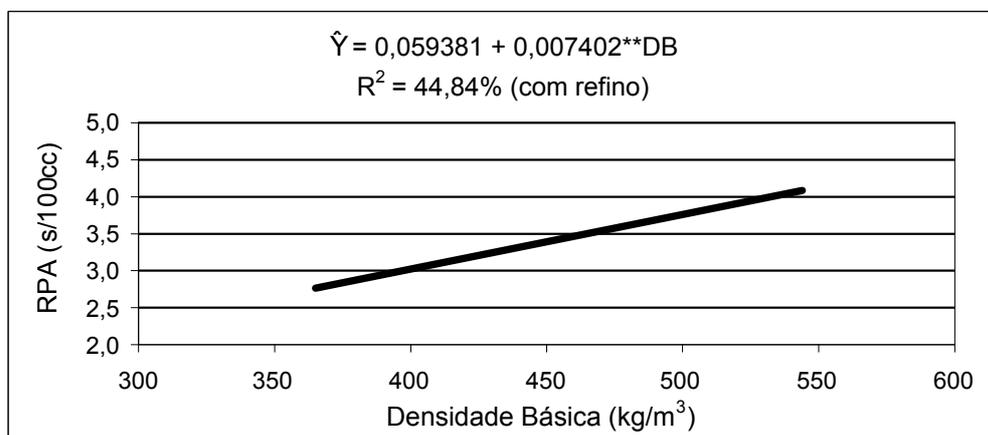
Papéis densos (maior PEA) têm maior resistência à tração e menor opacidade. Normalmente, a opacidade pode ser controlada pelo uso de cargas minerais adicionadas na fabricação do papel. As polpas sem refino, que resultaram em papéis menos densos (maior volume específico), são indicadas para o segmento de papéis absorventes (madeiras A, D e J).

A opacidade é uma propriedade importante para os papéis de escrita. Como resultado do refino, as fibras colapsam mais facilmente na consolidação da folha e reduzem as interfaces fibras-ar que refletem e espalham a luz (CEL). Fibras de paredes mais espessas são mais resistentes ao colapso, resultando em papéis mais abertos e opacos (madeiras J e I). Os resultados mostram que esta propriedade do papel foi pouco influenciada pela densidade e pelo teor de carboidratos da madeira ou pela associação da densidade básica com o teor de hemicelulose da polpa marrom. Normalmente, madeiras mais densas resultam em papéis mais opacos, em razão da menor densidade de ligações e do maior número de interfaces entre fibras que refratam e refletem a luz.

#### 4.7.2.3. Propriedades de permeância e higroscopicidade

As comparações das propriedades de permeância ao ar e higroscopicidade das polpas estão apresentadas nos Quadros 27 e 29. A análise de

regressão mostrou que apenas a resistência a passagem do ar na folha de papel com refino foi influenciada significativamente ( $P < 0,20$ ) pela densidade básica da madeira. Na Figura 26 observa-se que a resistência à passagem do ar aumenta com o incremento da densidade da madeira nas polpas com refino.



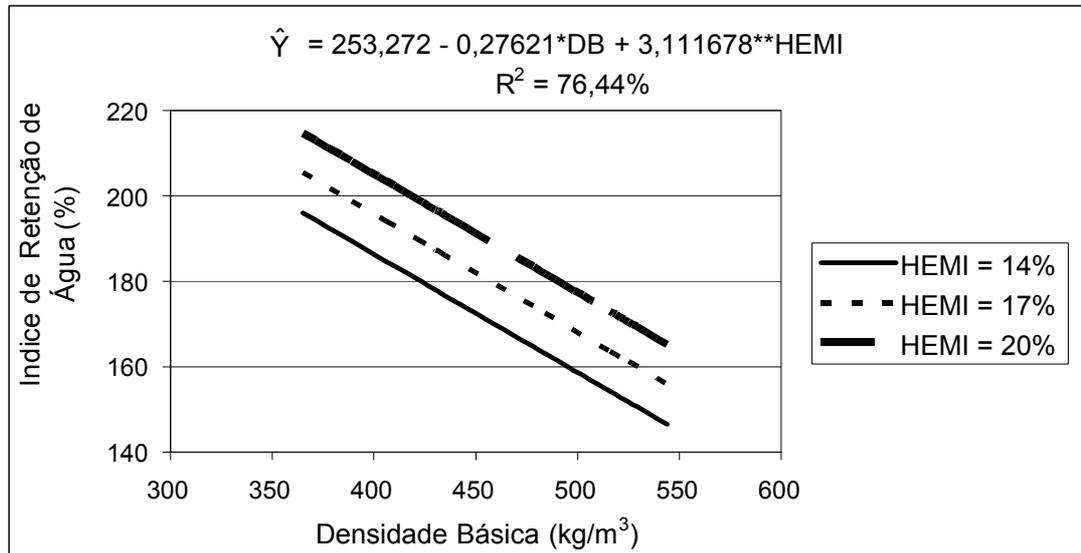
\*\*  $P < 0,10$  pelo teste "t".

**Figura 26** - Resistência à passagem do ar de polpa com refino em função da densidade básica da madeira.

Polpas refinadas oriundas de madeiras com alto número de fibras por grama (Quadro 23) normalmente formam papéis mais fechados e com alta resistência à passagem do ar, o que foi confirmado para as polpas B (*E. nitens*), C (*E. urograndis*) e J (*E. urophylla*), mas não se expressou na polpa E (*E. grandis*), que possuía  $33,78 \times 10^6$  fibras/grama.

Com respeito à capacidade das polpas de reter água, a análise de regressão (Quadros 28 e 29 e Figura 27) mostrou que esta propriedade foi influenciada significativamente pela densidade básica da madeira ( $P < 0,05$ ) e pelo teor de hemicelulose da polpa marrom ( $P < 0,10$ ). O índice de retenção de água diminuiu com o aumento da densidade básica, porém, para uma mesma densidade básica, aumentou com o teor de hemicelulose. Os resultados mostraram que as polpas oriundas das madeiras de menor densidade (E, H e I) apresentaram índices de retenção de água maiores que as oriundas de madeiras de densidades mais altas. Madeiras mais densas possuem fibras mais rígidas, que formam papéis de maior volume específico e consequentemente, com capilares de maior diâmetro médio, que reduz o efeito de capilaridade.

Por outro lado, o maior teor de hemiceluloses torna as polpas mais hidrofílicas e com maior capacidade de retenção de água.



\* P<0,01; \*\*\* P<0,10 pelo teste "t".

**Figura 27** - Índice de retenção de água (IRA) em função da densidade básica da madeira e do teor de hemicelulose da polpa marrom.

Com o refino, a estrutura do papel torna-se mais densa, reduzindo o número e o diâmetro aparente médio de capilares no papel. Conseqüentemente, a mobilidade ascendente do filme de água é reduzida, diminuindo a capilaridade Klemm. Nas polpas de madeiras mais densas com fibras mais rígidas – o efeito do refino foi mais brando.

## 5. RESUMO E CONCLUSÕES

Dez madeiras do gênero *Eucalyptus*, de espécies, idades, espaçamentos e procedências diversas, foram transformadas em polpa celulósica kraft marrom de kappa 18 e branqueadas até alvura de 90% ISO, empregando a seqüência ECF de branqueamento O-D-PO-D. As características físicas e químicas das madeiras, polpas marrons e polpas branqueadas foram medidas e avaliadas. As dimensões das fibras foram medidas opticamente, utilizando as fibras branqueadas. As polpas foram refinadas em moinho PFI e transformadas em folhas. Os parâmetros de qualidade das polpas (propriedades ópticas, higroscópicas e mecânicas) foram avaliados e comparados entre si.

A análise global dos resultados obtidos possibilitou uma análise comparativa da qualidade tecnológica das dez madeiras de *Eucalyptus* sp. Os resultados mostraram que:

- Quanto às características físicas e químicas das madeiras
  - a. A densidade básica das madeiras avaliadas variou de 365 a 544 kg/m<sup>3</sup> e os teores de carboidratos totais de 72,0 a 75,9%. Não foi observada associação significativa ( $P > 0,05$ ) entre a densidade básica e o teor de carboidratos totais da madeira.
  - b. Não foi observada influência significativa ( $P > 0,20$ ) da densidade básica e do teor de carboidratos totais da madeira nos seus teores de carboidratos (glucanas, xilanas, arabinanas, galactanas

e arabinanas). Observou-se que, em média, mais de 60% das hemiceluloses da madeira são xilanas, às quais estão associados os grupos acetila e os ácidos urônicos.

- Quanto ao desempenho das madeiras na polpação
  - a. A carga de álcali requerida para produção de polpa kraft de kappa 17-18, o rendimento gravimétrico, a viscosidade da polpa marrom, o consumo de madeira e a quantidade de sólidos secos no licor preto foram influenciados significativamente ( $P < 0,20$ ) pela densidade básica e pelo teor de carboidratos das madeiras. Madeiras mais densas requereram maiores cargas de álcali e resultaram em cozimentos mais drásticos, que influenciaram o rendimento e a viscosidade da polpa. No entanto, o consumo foi significativamente maior quando madeiras mais leves foram usadas na polpação.
  - b. O consumo de álcali, o rendimento, a viscosidade da polpa e a geração de sólidos no licor preto foram mais fortemente influenciados pelo teor de carboidrato e menos pela densidade básica da madeira. Apenas o consumo de madeira foi fortemente influenciado pela sua densidade básica.
  - c. A relação de estruturas siringila/guaiacila presentes na lignina não teve influência significativa no desempenho da polpação.
  - d. A constituição inorgânica das madeiras não foi influenciada pela densidade básica ou pelo teor de carboidratos totais das madeiras.
- Quanto às características químicas da polpa marrom
  - a. Apenas o teor de celulose da polpa marrom foi influenciado pela densidade básica e pelo teor de carboidratos totais da madeira.
  - b. O teor de celulose, hemiceluloses e a concentração de ácidos hexenurônicos não foram influenciados por essas variáveis independentes.
- Quanto ao desempenho das polpas no branqueamento
  - a. Apenas a taxa de deslignificação e a viscosidade da polpa pré-deslignificada com oxigênio foram influenciadas significativamente pela densidade básica e pelo teor de carboidratos da madeira. A

taxa de deslignificação aumentou com a densidade da madeira e com o seu teor de carboidratos totais, enquanto a viscosidade da polpa decresceu com a densidade, porém aumentou com o teor de carboidratos totais da madeira.

- b. Não foram observadas influências significativas ( $P > 0,20$ ) das variáveis independentes no consumo específico de dióxido de cloro no branqueamento ECF, na reversão de alvura e na viscosidade da polpa branqueada.
- Quanto às características morfológicas das fibras de polpa branqueada.
  - c. As variáveis independentes tiveram influência significativa apenas no *coarseness* da polpa (mg/100 metros de fibra).
  - d. O diâmetro de lúmen e da largura da fibra foi influenciado significativamente apenas pela densidade básica das madeiras.
- Quanto à refinabilidade das polpas branqueadas
  - a. A análise estatística mostrou que apenas a densidade básica da madeira e o teor de hemiceluloses da polpa marrom tiveram influência no consumo específico de energia de refino.
  - b. Polpas de madeiras mais densas consumiram mais energia de refino para fabricação de papéis de escrita. Esse fato indica uma maior aplicabilidade de madeiras mais densas para papéis absorventes onde se almeja maior volume específico e maciez dos papéis.
- Quanto às propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas.

Algumas propriedades das polpas branqueadas, sem refino, foram influenciadas significativamente apenas pela densidade básica da madeira, como por exemplo, índice de rasgo, maciez e capilaridade Klemm. Outras, como opacidade e coeficiente de espalhamento de luz, foram influenciadas significativamente tanto pela densidade básica quanto pelo teor de carboidratos totais.

  - b. O índice de tração e a resistência ao ar de polpas branqueadas refinadas foram influenciados pelas duas variáveis independentes.

- c. O peso específico aparente, o índice de rasgo e a maciez das polpas branqueadas refinadas foram influenciadas significativamente pelos teores de hemiceluloses das polpas marrons.

Os resultados demonstraram a necessidade de considerar alguns importantes parâmetros no processo de seleção de clones para o fim específico de fabricar celulose branqueada de eucalipto, entre os quais a densidade básica da madeira, o teor de carboidratos totais, o rendimento da polpação e os teores de celulose e hemiceluloses.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL – ABTCP.  
**Normas Técnicas.** São Paulo: ABTCP, s/d.

ASSOCIAÇÃO DOS FABRICANTES DE CELULOSE E PAPEL – BRACELPA.  
Disponível em : <[www.bracelpa.com.br](http://www.bracelpa.com.br)>. Acesso em: Abr. 2003.

ALMEIDA, J. M. **Estudos de maximização de rendimento e monitoramento da degradação dos constituintes da madeira de *Eucalyptus* em processo kraft contínuo.** 1999. 140 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1999.

ALMEIDA, J. M.; SILVA, D. J. Inclusão de um novo e importante parâmetro potencial de seleção de eucalipto para produção de polpa Kraft. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SILVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTO, 1997, Salvador. **Anais...** Salvador: IUFRO, 1997. v. 3. p. 228-233.

BARRICHELLO, L. E. J.; BRITO, J. O.; BAZANELLI, A. V. **Densidade básica e características das fibras de madeira de *Eucalyptus grandis*.** In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 3., 1983, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1983. p. 113-125.

BARRICHELLO, L. E. G.; BRITO, J. O. **Variabilidade longitudinal e radial da madeira de *Eucalyptus grandis*.** In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 17., 1984, São Paulo. **Anais ...** São Paulo: ABTCP, 1984. p. 403-409.

BARRICHELLO, L. E. G.; BRITO, J. O.; MIGLIORINI, A. J. Estudo da variação longitudinal da densidade básica de *Eucalyptus* sp. **Silvicultura**, v. 8, n. 28, p. 726-731, 1983.

BERTOLUCCI, F. L.; PENCHEL, R. M. Clonagem do eucalipto: efeitos sobre a produtividade e qualidade da madeira. **Ciência Hoje**, v.16, n. 91, p.16-21,1993.

BRASIL, M. A.; FERREIRA, M. Variação da densidade básica nas seções transversais do caule da base do tronco para a copa de eucalipto. **IPEF**, v. 15, n. 12, p. 73-82, 1977.

BRASIL, M. A. A.; FERREIRA, M. Variação de densidade básica da madeira de *Eucalyptus alba* Reinw, *E. saligna* Smith e *E. grandis*, Hill ex-Maiden aos cinco anos de idade, função do local e do espaçamento. **IPEF**, n. 2/3, p. 129-149, 1971.

BROWNING, B. L. **Methods of wood chemistry**. New York: Interscience Publishers, v. 2, 1967. 518 p.

BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; HARJUNPAA, V.; TENKANEN, M.; VIKARI, L.; VUORINEN, T. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. **Tappi Journal**, v. 78, n. 11, p. 125-130, 1995.

BUGAGER, S; CAHEN, R; LIMA, A. F. E.; PINHO, M. R. R. Faot H – parâmetro válido para polpação de eucalipto? **Revista O Papel**, p. 45-59, 1979.

BURGER, M. L.; RICHTER, H. G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Ed. Nobel, 1991, cap. 7.

CAMPINHOS JUNIOR, E.; CLÁUDIO-DA-SILVA JR., E. **Silvicultura e melhoramento genético florestal**. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 6., 1990, Campos do Jordão. **Resumos...** São Paulo: SBEF, 1990. p. 83

CANADIAN PULP & PAPER TECHNICAL ASSOCIATION – CPPA. **Standard Methods**, 1984.

CARNEIRO, C. J. G.; AMARAL, C. A. S. S. Caracterização da variabilidade longitudinal da árvore visando a produção de celulose. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 30., 1997, São Paulo. **Resumos...** São Paulo: ABTCP, 1997. p. 271.

CARPIM, M. A.; BARRICHELO, L. E. G. Variabilidade da densidade de madeira de *Eucalyptus* sp. – In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3., 1983, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 1983, p. 127-137..

CARPIM, M. A.; SOUZA, V. R.; BARRICHELO, L. E. G. Comparação das características da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna* de diferentes procedências. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 18., 1985, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1985. p. 57-68.

CARPIM, M. A.; BARRICHELO, L. E. G.; CLÁUDIO-DA-SILVA JR., E.; DIAS, R. L. V. **A influência do número de fibras por grama nas propriedades óticas do papel.** In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 20., 1987, São Paulo. **Resumos...** São Paulo: ABTCP, 1987. p.183-205.

CARVALHO, A. G. M. **Relação siringila/guaiacila na lignina e suas implicações.** 2002. 40 f. Monografia (Tecnologia de Celulose e Papel – *Lato sensu*) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Viçosa, 2002.

CARVALHO, H. G.; OLIVEIRA, R. C.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L. Efeito da idade de corte da madeira e de variáveis de refino nas propriedades da celulose branqueada de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 31., 1998, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1998. p. 367-381.

CARVALHO, M. G.; FERREIRA, P.J.; MARTINS, A. A.; FIGUEIREDO, M. M. A comparative study of two automated techniques for measuring fiber length. **TAPPI Journal**, v. 80, n. 2, p. 137-142, 1997.

CLARK, N. B. **Longitudinal density variation in irrigated hardwoods.** **Appita**, v. 54, n. 1, p. 56-61, 2001.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; SALLES, D. V. C. Factors affecting kraft pulp bleachability with oxygen derived chemicals. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1996, Orlando. **Proceedings...** Orlando: FL, USA, TAPPI, 1996. p. 1-20.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; GLEYSYS, K.; KOGA, J.; JAASKELAINEN, A. S.; ARGYROPOULOS, D. Yield and bleachability of hardwood and softwood kraft/polysulphide pulps. **Pulp & Paper Canada**, v. 102, n. 9, p. 269-272, 2001.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; ROBLES, Y. A. M.; ALMEIDA, J. M.; JAASKELAINEN, A. S.; ARGYROPOULOS, D. Effect of pulping processes on bleachability with ECF, Z-ECF and TCF sequences. **Appita Journal**, v. 52, n. 5, p. 368-374, 1999.

COPANT – Description de características generales, macroscópicas de las maderas angiospermas dicotiledóneas. COPANT, v. 30, p. 1-19, 1974.

CORREIA, F. M. **Designificação com oxigênio.** 2002. Monografia (Tecnologia de Celulose e Papel – *Lato sensu*) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.

COSTA, M. M., MOUNTEER, A. H.; COLODETTE, J. L. Ácidos hexenuronicos; Parte 1: Origem, quantificação, reatividade e comportamento durante a polpação Kraft. **O Papel**, p. 75-85, 2001.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. Efeito da composição química da polpa kraft-O2 na sua branqueabilidade. **O Papel**, p. 93-103, 2002.

COTTERILL, P. P.; BROLIN, A. Improving *Eucalyptus* wood, pulp and paper quality by genetic selection. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SILVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTO, 1997, Salvador. **Anais...** Salvador: IUFRO, 1997. v. 1. p. 1-13.

COTTERILL, P., MACRAE, S. Improving *Eucalyptus* pulp and paper quality using genetic selection and good organization. **Tappi**, v. 80, n. 6, p. 82-89, 1997.

COTTERILL, P.; MACRAE, S.; BROLIN, A. **Growing eucalypt for high-quality papermaking fibres**. In: ANNUAL GENERAL CONFERENCE, 52, 1998, Brisbane. **Proceedings**, Brisbane: Appita, 1998. p.46-50

D'ALMEIDA, M. L. O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: Celulose e Papel – Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica. São Paulo: IPT, v.1. 1988, p. 45-106.

DAHLMAN, O. Effects of hardwood xylan dissolution/sorption on fibre charge and yield. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 2003, Viçosa. **Anais...** Viçosa: LCP/UFV, 2003, p. 59-74.

DA SILVA, D. **Impacto da qualidade da madeira na deslignificação, no branqueamento e nas propriedades físico-mecânicas da polpa de eucalipto**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Novembro, 1996.

DE ALENCAR, G. S. B.; BARRICHELLO, L. E. J.; DA SILVA JUNIOR, F. G., Qualidade da madeira de híbrido de *E. grandis* x *E. urophylla* e seleção precoce. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 34., São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2002.

DEMUNER, B. J.; VIANA DORIA, E. L.; CLAUDIO-DA-SILVA, JR., E.; MANFREDI, V. As propriedades do papel e as características das fibras de Eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 24., São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1991, p.601-641.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: principles and practice**. Atlanta: Tappi Press. 1996. 800 p.

DIAS, V. R. L., CLAUDIO-DA-SILVA JR., E. A influência da densidade básica da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* em suas características químicas e propriedades de polpação e do Papel. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 18., 1985, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1985. p. 31-56.

DIAS, V. R. L.; CLAUDIO-DA-SILVA JR., E. Pulp and paper properties as influenced by wood density – Same species and age of *Eucalyptus*. In: INTERNATIONAL PAPER PHYSICS CONFERENCE, 1991. **Proceedings...** 1991.

EHTONEN, P.; GOLAM, S.; HURME, M. Studies on the ecologically balanced ECF pulp mill. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2000, Halifax. Poster Sessions. p. 205-208. CD-ROM.

EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L. *Eucalyptus* kraft pulp bleaching with chlorine dioxide at hightemperature. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 29, n. 2, p. 64-69, 2000.

FENGEL, D.; WENEGER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**, Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FERREIRA, C.; FANTINI JUNIOR, N.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. Critérios de seleção de clones para maximizar rendimento e qualidade da celulose. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 2003, Viçosa. **Anais...** Viçosa: LCP/UFV, 2003. p. 39-58.

FERREIRA, M. Variação da densidade básica da madeira de povoamentos comerciais de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex-Maiden nas idades de 11, 12, 13, 14 e 16 anos. **IPEF**, v. 4, p. 65-89, 1972.

FERREIRA, M.; SANTOS, P. E. T. **Melhoramento genético florestal dos *Eucalyptus* no Brasil**: Breve histórico e perspectivas. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SILVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTO, 1997, Salvador. **Anais...** Salvador: IUFRO, 1997. v. 1. p. 15-34.

FOELKEL, C. E. B.; ZVINAKEVICIUS, C. Hardwood pulping in Brazil. **Tappi J.**, v. 63, n. 3, p. 39-42, 1980.

FOELKEL, C. E. B.; MORA, E.; MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 6., 1990, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão: 1990. p. 719-728.

FOELKEL, C. E. B.; BARRICHELLO, L. E. G. Avaliação das madeiras para produção de celulose, através de suas características estruturais: uma referência especial para o gênero *Eucalyptus* – Material de Curso realizado na Cenibra – 2001.

FOELKEL, C. E. B. Qualidade da madeira de eucalipto para atendimento das exigências do mercado de celulose e papel. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SILVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTO, 1997, Salvador. **Anais...** Salvador: IUFRO, 1997. v. 1. p. 1.

FOELKEL, C.E.B.; BUSNARDO, C. A.; DIAS, C. E. C.; SCHIMIDT, R. M. R.; SILVA, E.; VESZ, J. B. V. Variabilidade radial da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Silvicultura**, v. 8, n. 28, p. 726-731, 1983.

FONSECA, S. M.; FERNANDES, D. E.; BORGES, J. F.; MARTINI, S. L.; SILVEIRA, P. N. Efeitos do espaçamento e da idade de corte sobre a produtividade e qualidade da madeira e o custo da celulose kraft de eucalipto. **O Papel**, 1997, p. 61-69.

FONSECA, S. M.; OLIVEIRA, R. C.; SILVEIRA, P. N. Seleção da árvore industrial – procedimentos, riscos, custos e benefícios. **Revista Árvore**, v. 20, n. 1, 1996, p. 69-85.

GARLET, N. V. **Influência do espaçamento das árvores de *Eucalyptus grandis* na qualidade da madeira para a produção de polpa celulósica Kraft**. 1995. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: John Wiley & Sons, 1971. p. 241-266.

GOMES, C. M.; MOKFIENSKI, A.; MOUNTEER, A. H.; COLODETTE, J. L. Can lignin precipitate during kraft pulping and washing? In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 11., 2002, Nice. **Proceedings...** France, v. 3., 2002.

GOMES, I. M. B.; PEREIRA, A. M.; YODOVAL, P. Mix de madeira: A busca do melhor desempenho global. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 31., 1998. **Anais...** São Paulo, 1998. p. 19-23.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; GIRARD, R.; ARGYROPOULOS, D. Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas kraft de *Eucalyptus*. Parte 2: Influência de parâmetros da polpação. **O papel**, p. 61-70, 2000.

GOMIDE, J. L. **Polpa de celulose – Química dos processos alcalinos de polpação**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1979. 50 p.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. **O Papel**, v. 47, p. 8, p. 36-38, 1986.

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI NETTO, H.; LEITE, H. G. Técnica para estabelecimento da qualidade tecnológica de madeira de eucalipto visando produção de celulose Kraft. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT, 2003, Viçosa. **Anais...** Viçosa: LCP/UFV, 2003, p. 75-90.

GOMINHO, J.; RODRIGUES, J.; ALMEIDA, M. H.; LEAL, A.; COTTERILL, P.; PEREIRA, H. Assessment of pulp yield and lignin content in a first generation clonal testing of *Eucalyptus globulus* in Portugal. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SILVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTO, 1997, Salvador. **Anais...** Salvador: IUFRO, 1997. v. 1. p. 84-89.

GONZAGA, J. V. **Qualidade da madeira e da celulose Kraft branqueada de treze espécies de *Eucalyptus***. 1983. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1983.

GRACE, et al. Kraft liquors. In: **Pulp and paper manufacture**. v. 5, Alkaline pulping. Atlanta: Tappi, 1989. p. 15-22.

HILLIS, W. E. **Wood extractives and their significance o the pulp and paper industry**. New York: Academic Press, 1962. 513p.

JIANG, Z.; VAN LIEROP, B. V.; BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. **Tappi J.**, v. 83, n. 1, p. 167-175, 2000.

JIANG, Z.; VAN LIEROP, B.; NOLIN, A.; BERRY, R. A new insight into the bleachability of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2000, Halifax. **Proceedings...** Halifax: 2000. p. 163-168.

KIBBLEWHITE, R. P.; RIDELL, M. J. C.; SHELBOURNE, C. J. A. Kraft fibre and pulp qualities of 29 of New Zealand grown *Eucalyptus nitens*. **Appita**, v. 51, n. 2, p. 114-121, 1998.

KIBBLEWIHTE, R. P.; MCKENZIE, C. J. Kraft fibre property variation among 29 trees of 15 years old *Eucalyptus fastigata* and comparison with *Eucalyptus nitens*. **Appita**, v. 52, n. 3, p. 218-225, 1999.

KOGA, M. E. T. Celulose e Papel. In: PHILIPP, P.; M. L. O. (Eds.). IPT/SENAI, v. 1, 2.ed., São Paulo, 1988.

KRAMER, J. D. Bleaching *Eucalyptus* pulp – a review. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 32., 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1999.

KRÄSSIG, H. A. **Cellulose** – structure, accessibility and reactivity. Switzerland: Gordon and Breach Science Publishers, 1993. p.12.

KUAN, G. S. S. **Matérias-primas**. In: CELULOSE E PAPEL – Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica. IPT, v. 2, 1988, p. 561-581.

LEWIN, M.; GOLDSTWEIN, I. S. **Wood structure and composition**. New York: Marcel Dekker, 1991, p. 488.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 578 p.

MANFREDI, V.; BARRICHELO, L. E. G. Variação do rendimento em celulose sulfato ao longo do troco do eucalipto, In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 18., 1985, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABCP, 1985, p. 5-29.

MARTON, J. **Reaction in alkaline pulping**. In: SARKANEN, K. V.; LUDVIG, C. H. (Eds.) **Lignins** – Occurrence, formation, structure and ractions. New York: J. Wiley and Sons, 1971. p. 639-694.

MILANEZ, A. P.; BARTH, P. P. O.; PINHO, N. C.; VESZ, J. B. V. Influência das hemiceluloses nas propriedades óticas e físico-mecânicas da polpa. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 15., 1982, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABCP, 1982. p. 155-170.

MIMMS, A.; KOCUREK, M. J.; PYATTE, J. A.; WRIGHT, E. E. **Kraft Pulping** – A compilation o Notes. Atlanta: Tappi Press, USA, 1990. 181 p.

MORAIS, S. A . L. **Contribuição ao estudo químico e espectroscópico da lignina de madeira do *Eucalyptus grandis*: solamento, quantificação e análise estrutural.** 1992. 260 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1992.

MOREIRA, W. S. **Relações entre propriedades físico-mecânicas e características anatômicas e químicas da madeira.** 1999. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1999.

O'NEILL, P.; MOHIDDIN, S.; MITCHELL, A. J. Exploring data for relationship between wood, fibre e paper properties. **Appita**, v. 51, n. 5, p. 278-283, 1996.

PANSHIN, A. J.; DE ZEEUW, C. **Textbook of wood technology: structure, identification, properties, and uses of the commercial woods of the United States and Canada.** 4.ed. United States. 1980. 472 p.

PEREIRA, D. E. D.; DEMUNER, B. J.; BERTOLUCCI, F. L. G.; PASQUALI, S. M. A relação quaicil/siringil como critério de seleção de árvores e sua importância no processo de deslignificação. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 1994, Vitória. **Anais...** Vitória: ABTCP, 1994. p. 21-31.

PESSOTI, J. P. **Otimização de um processo industrial de branqueamento pela seqüência O/ODED(PO)D.** 1999. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1999.

RIBEIRO, J. C. **Autocautificação utilizando borato de sódio e seus efeitos no ciclo kraft de recuperação de produtos químicos.** 2002. Monografia (Tecnologia de Celulose e Papel – *Lato Sensu*) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.

RIDHOLM, S. A. **Pulping process.** New York: John Willey & Sons, 1965, 1269p.

ROCHA, M. G. B.; FONSECA, M. J. O.; CAMPOS, W. O.; ZVINAKEVICIUS, C. Estratégia para melhoramento das características tecnológicas de *Eucalyptus* sp. na Cenibra. In: WORKSHOP SOBRE QUALIDADE DO PRODUTTO FINAL: Estratégias para melhoramento das características tecnológicas de *Eucalyptus* sp. Belo Horizonte: SIF, 1995.

RODRIGUES, J.; GRAÇA, J.; PEREIRA, M. Influence of extractives and particle size on the FTIR lignin content determination in eucalypt wood. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SILVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTO, 1997, Salvador. **Anais...** Salvador: IUFRO, 1997. v. 3. p. 242-245.

SALMÉM, L.; OLSON, A. M. Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose: Structure-property relationships. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 24, n. 3, p. 99-103, 1998.

SALVADOR, E.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas kraft. **O Papel**, p. 75-95, 2001.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD TESTING COMMITTEE. **Scan Test Methods**, 1993.

SCHIMLECK, L. R.; MITCHELL, A. Determination of within-tree variation of kraft pulp yield using near-infrared spectroscopy. **Tappi J.**, v. 81, n. 5, p. 229-236, 1998.

SCOTT, E. W.; ABBOTT, J. C. **Properties of paper** – an introduction. Atlanta: Tappi Press, 1995. 136 p.

SHIMOYAMA, V. R. S.; BARRICHELLO, L. E. G. Influência de características anatômicas e químicas sobre a densidade básica de madeira de *Eucalyptus* sp. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 24., 1991, São Paulo. **Anais ...** São Paulo: ABTCP, 1991. p.23-36.

SHIMOYAMA, V. R. S.; BARICHELLO, L. E. G. Densidade básica da madeira, melhoramento e manejo florestal. **IPEF**, v. 6; n. 20, p. 1-22, 1994.

SILVA JR., F. G.; DO VALLE, C. F.; MUNER, J. C. G. Programa de qualidade da madeira da Votorantim Celulose e Papel – VCP”. **O Papel**, p. 35-43, 1996.

SJOBERG, J.; DAHLMAN, O.; JANSSON, P. O.; LARSSON, P. O. Effect of acidic xylan on kraft pulp fiber surfaces. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 11., 2001, Nice. **Proceedings...** Nice: Association Technique de L'Industrie Papeteriere, 2001. p. 301.

SJÖSTROM, E. **Wood chemistry, fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1993. 293 p.

SOLAR, R.; KACIK, F.; MELCER, I. Simple semimicro method for the Determination of O-Acetyl Groups in Wood and Related Materials. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, n. 4, p. 139-141, 1987.

SOUZA, A. P.; DELLALUCIA, R. M.; RESENDE, G. C. Estudo da densidade básica da madeira de *Eucalyptus microcorys* F. Muell cultivado na região de Dionísio, MG. **Revista Árvore**, v. 3, n. 1, p. 16-27, 1979.

SUNDBERG, A. et al. Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibres by acid methanolysis and gas chromatography. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, n. 4, p. 216-220, 1996.

TAPPI TECHNICAL DIVISIONS AND COMMITTEES. **TAPPI Test Methods**, Atlanta: Tappi Press, 1998.

THIERSCH, C. R. **O uso do pilodyn na estimativa da densidade básica da madeira em plantios de *Eucalyptus* sp.** 2001. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2001.

TOMAZELLO FILHO, M. Estrutura anatômica de oito espécies de eucalipto cultivadas no Brasil. **IPEF**, p. 25-31, 1985.

TOMAZELLO FILHO, M. Variação radial da densidade básica e da estrutura anatômica da madeira do *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus grandis*. **IPEF**, p. 37-45, 1985.

TRUGILHO, P. F. **Aplicação de algumas técnicas multivariadas na avaliação da qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus***. 1995. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.

TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M.; SILVA, J. R. M.; LIMA, J. T. **Influência da idade nas características físicas, químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus grandis***. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SILVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTO, 1997, Salvador. **Anais...** Salvador: IUFRO, 1997. v. 3. p. 269-275.

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood: structure, properties , utilization**. New York: Van Nostrand Reinold, 1991. 494 p.

TURQUETTI, A. Parâmetros de controle da deslignificação com oxigênio. In: SEMINÁRIO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 2., 1999, Ribeirão Preto. **Anais...** Ribeirão Preto: ABTCP, 1999, 11p.

ULMGREN, P.; RADESTRÖM, R. The build-up of phosphorus in a kraft pulp mill and the precipitation of calcium phosphate from green and white liquors. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 23, n. 2, p. J52-J57, 1997.

VALENTE, C. A.; DE SOUSA, A. P. M.; FURTADO F. P.; DE CARVALHO, A. P. Improvement program for *Eucalyptus globulus* at Portucel: technological component. **Appita**, v. 45, n. 6, p. 403- 407, 1992.

VITAL, R. B. Método de determinação da densidade básica da madeira. Viçosa: SIF, 1984. 21 p. (Boletim Técnico, 1)

VUORINEN, T.; TELEMAN, A.; FAGERSTRÖM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington. **Proceedings...** Washington, 1996, p. 43-51.

WALLIS, A. F. A.; WEARNE, R. H.; WRIGHT, P. J. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. **Appita J.**, v. 49, n. 4, p. 258-262, 1996a.

WALLIS, A.; WEARNE, R.; WRIGHT, P. Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to kraft pulp yields. **Appita J.**, v. 49, n. 5, p. 427-432, 1996b.

WEHR, T. R.; BARRICHELLO, L. E. G. Cozimentos kraft com madeira de *Eucalyptus grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 25., 1992, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP. 1992. p. 161-177.

YLLNER, S.; ENSTRÖM, B. **Svensk Papperstid**, v. 60, p. 549, 1957.

ZOBEL, B.; TALBERT, J. **Applied forest tree improvement – general concepts of tree improvement**. New York: John Wiley & Sons, 1984, p. 6.

ZOU, H.; GENCO, J. M.; HEINIGEN, A. van; COLE, B.; FORT, R. Effect of hemicellulose content in Kraft brown stock and Oxygen Delignification. In: TAPPI FALL CONFERENCE TRADE FAIR. 2002, 17p.

## APÊNDICE A

### Procedimento para mensurações das dimensões das fibras de madeiras de *Eucalyptus* sp.

#### 1. Introdução

As polpas de fibras curtas são comumente utilizadas para papéis de imprimir/escrever e *tissue*, em razão de suas características peculiares que contribuem favoravelmente com alguns parâmetros exigidos nesses tipos de papel. Entre outros fatores, a qualidade do papel é influenciada pelas características morfológicas das fibras, pela quantidade de fibras por unidade de massa e pela proporção e características dimensionais dos elementos de vasos presentes na polpa. Outro parâmetro importante para os papéis de imprimir consiste na resistência superficial ao arrancamento – problema comumente encontrado em máquinas de impressão de alta velocidade. Assim, polpas com maior proporção de fibras em relação aos elementos de vasos possuem menor potencial para produzir *picking* no papel.

Uma característica importante das fibras que pode ser utilizada para papéis *high bulk* e *tissue* é a espessura de parede celular, que também pode ser correlacionada ao *coarseness* da polpa. Em geral, polpas produzidas de uma mesma espécie florestal e que apresentam fibras com maior espessuras de parede tendem a produzir papéis com maior volume específico aparente. Estas características podem contribuir favoravelmente para maciez em papéis *tissues* e com opacidade em papéis de imprimir/escrever. A opacidade pode ser favorecida com a utilização de polpas com maior número de fibras por grama, em razão do maior número de superfícies ópticas de espalhamento de luz na estrutura do papel.

As fibras curtas contribuem para a boa formação de folha, e as fibras mais longas favorecem a resistência ao rasgo. Polpas com maior teor de finos indicam tendência de maior resistência à passagem de ar e maior lisura de superfície.

Como se pode observar, o acompanhamento da qualidade da polpa é um procedimento importante, pois podem ser previstas as possíveis indicações

de propriedades de papéis, as quais já se sabe que são influenciadas pelas características dimensionais dos elementos celulares que a constituem.

## **2. Objetivo**

Analisar morfologicamente e determinar o comprimento, a largura, o diâmetro de lúmen e a espessura de parede das fibras de madeiras de *Eucalyptus* sp.

## **3. Material e Métodos**

Foram analisadas dez amostras de madeiras, caracterizadas e identificadas como: A, B, C, D, E, F, G, H, I e J.

### **3.1. Caracterização morfológica das fibras**

#### **3.1.1. Mensurações microscópicas**

Uma amostra com cerca de dez gramas de polpa foi hidratada por 24 horas e, em seguida, submetida à agitação para completa individualização das fibras, sendo, finalmente, colorida. Com auxílio de um videomicroscópio computadorizado (analisador de imagens), foram mensuradas 100 fibras para cada amostra de polpa. Na mensuração das fibras, determinaram-se o comprimento, o diâmetro da fibra e do lúmen e a espessura da parede celular.

As mensurações determinadas em microscópio foram feitas em fibras inteiras. As fibras quebradas ou com defeitos em sua estrutura não foram consideradas para efeito de suas dimensões.

As análises estatísticas dos resultados foram realizadas com o auxílio do software Excel versão 2000 e SAS versão 9.1..

#### **3.1.2. Mensurações automáticas com GALAI CIS-100**

Para realização destas análises foram preparadas amostras de suspensões do material fibroso em água, na consistência de 0,001%, após hidratação por, no mínimo, quatro horas. A preparação das suspensões foi feita utilizando-se balão volumétrico, água destilada e dispersante (2,0% base polpa). Após a hidratação do material fibroso, as análises de comprimento

médio, do número de fibras por grama, de *coarseness* e do teor de finos das polpas foram feitas em equipamento Galai CIS-100.

Diferentemente da análise microscópica, o Galai CIS-100 mensura todo o material fibroso, incluindo fibras inteiras e quebradas, resultando em comprimento médio das fibras mais baixo.

A suspensão da amostra, equivalente a 700 ml, foi inserida no referido equipamento. O sistema computadorizado realiza circulação da suspensão fibrosa através de uma cubeta de quartzo, numa velocidade constante, ocorrendo incidência de um feixe de *laser*, que gera imagens coletadas por uma videocâmera, as quais são armazenadas e analisadas com ajuda de um software apropriado para análise de material fibroso (Wshape – versão 1.31). Os resultados das análises fornecidas pelo próprio software (Wshape) foram transferidos para o programa Excel versão 2003, utilizado na tabulação dos dados e confecção gráfica.

As análises estatísticas foram feitas com auxílio do software Excel versão 2003 e SAS versão 9.1..

## APÊNDICE B

### Procedimento para determinação da relação siringila /guaiacila das madeiras de *Eucalyptus* sp.

#### 1. Introdução

O papel biológico da lignina nas plantas vivas é formar, juntamente com a celulose e outros carboidratos da parede celular, um tecido de excelente resistência e durabilidade. Além disso, a lignina reduz a permeabilidade da parede celular à água, o que facilita seu transporte longitudinal na planta. A concentração de lignina na planta varia de 15 a 36%. Além do teor de lignina na madeira, sua composição é um importante parâmetro para produção de celulose no que se refere à taxa de deslignificação, ao consumo de químicos e ao rendimento de polpa. Nesse enfoque, ocorre uma divisão para ligninas em função da sua estrutura, em duas classes principais: lignina guaiacil e lignina guaiacil-siringil. A lignina siringil apresenta uma estrutura mais reativa, sendo esta mais fácil de ser dissolvida durante o processo de polpação kraft; logo, acredita-se que madeiras com alta relação siringil/guaiacil sejam mais fáceis de deslignificar. No entanto, essa é uma questão ainda controversa, pois, enquanto alguns pesquisadores encontram boas correlações da relação S/G de algumas espécies com menor consumo de álcali e aumento de rendimento de polpa celulósica, outros questionam esses resultados. Isso se deve à heterogeneidade da madeira dentro da mesma espécie e também ao fato de alguns autores considerarem o rendimento de polpa diretamente relacionado com a composição polissacarídica da madeira, atribuindo à estrutura da lignina um efeito secundário. Considerando esses fatos, não se pode surpreender ao se encontrar tamanha variação entre a relação S /G em espécies arbóreas nem diante do fato de que nem sempre essa relação apresenta correlação com rendimento de polpa. Entretanto, acredita-se que benefícios econômicos e ambientais podem ser alcançados através da utilização de madeiras modificadas geneticamente para facilitar a deslignificação durante o processo de polpação. Com esse objetivo, a lignina tem sido alvo da engenharia genética; como resultado, tem havido incentivo ao desenvolvimento de árvores

que acumulam menos lignina e/ou daquelas que acumulam a lignina que é extraída mais facilmente durante a polpação.

## **2. Material e Métodos**

### **2.1. Material**

Serragem de madeira, fração 40/60 ou 40, previamente extraída com a seqüência etanol/tolueno/água quente.

### **2.2. Método**

#### **2.2.1. Equipamentos**

- 1) Balança analítica com precisão de 0,1 mg
- 2) Cromatógrafo HPLC
- 3) Banho de óleo (170°C)
- 4) Reatores de aço inox
- 5) Funil de separação
- 6) Béquer de 250 ml
- 7) Balão volumétrico de 50 ml
- 8) Sistema de filtração

#### **2.2.2. Reagentes**

- 1) Acetonitrila
- 2) NaOH 2 mol/L
- 3) Clorofórmio
- 4) HCl 4N
- 5) Nitrobenzeno
- 6) Água deionizada

## **3. Amostragem**

Pesar 200 mg de serragem de madeira livre de extrativo, absolutamente seca.

## **4. Procedimento**

- 1) Colocar a amostra de madeira (200 mg) em reatores de aço inox, adicionar 7 ml de NaOH 2 mol/L e 0,5 ml de nitrobenzeno. Levar ao banho de óleo (glicerina) por 2,5 horas a 170 °C.

- 2) A amostra oxidada é transferida para um funil de separação e extraída com clorofórmio. Essa extração é realizada em seis tempos de dois minutos cada, utilizando-se 30 ml de clorofórmio. Após a primeira extração adicionar 2,5 ml de HCl 4N.
- 3) Após extração, evaporar totalmente o clorofórmio. Depois disso a amostra é transferida a um balão volumétrico de 50 ml com acetonitrila / água (1:1 v/v). Completar o volume com a mesma solução. Filtrar em membrana de 0,45 µm de celulose regenerada. Injetar.
- 4) Condições cromatográficas: HPLC, coluna: LC-18, fase móvel: acetonitrila / água (1:6 v/v), pH 2,6 com TFA, detecção: UV, 280 nm, T = 40 °C, fluxo: 1,5 ml/minuto. Padrão cromatográfico: vanilina para guaiacil e siringaldeído para siringil.

## **5. Resultados**

Os resultados são expressos em concentração de siringaldeído (siringil) e vanilina (guaiacil) em mol/mol. A relação lignina siringil/guaiacil é representada pela concentração de siringil/concentração de guaiacil.

## APÊNDICE C

### Procedimento de análise dos carboidratos de madeira de *Eucalyptus* sp. por cromatografia líquida (HPLC)

#### 1. Preparação das Amostras

- Acondicionar a polpa em sala com temperatura e umidade relativa constantes, para atingir uma consistência de aproximadamente 90%. Moer a amostra em moinho do tipo Willey e selecionar o material retido em peneira ASTM com tela de 60 mesh.
- Acondicionar o material moído em sala com temperatura e umidade relativa constantes. A pesagem das amostras para determinação do teor de umidade e para realização da análise deverá ser efetuada em sala climatizada, para maior precisão dos resultados.
- Pesar aproximadamente 300 mg de polpa, com precisão de 0,1 mg, e transferir, quantitativamente, para um tubo de ensaio de cerca de 60 mm de comprimento e 15 mm de diâmetro. Adicionar, por meio de pipeta, 3 ml de ácido sulfúrico 72% (resfriado a 10-15 °C) e manter o conjunto a  $30 \pm 0,2$  °C, em banho-maria, por 60 minutos, misturando freqüentemente com bastão de vidro (130x4 mm). Após exatamente 60 minutos, transferir quantitativamente a mistura para um frasco fechado hermeticamente, com tampa de borracha e lacre de alumínio, utilizando um alicate apropriado para o fechamento. Colocar os frascos numa autoclave calibrada para 118 °C e 27 psi (essa autoclave poderá ser uma panela de pressão doméstica). Para uma panela de pressão de 6 litros, deverão ser colocados cerca de 2,8 litros de água, podendo trabalhar com até 12 amostras de cada vez. Aquecer a autoclave, mantendo-a na temperatura máxima por 60 minutos. Filtrar a mistura em cadinho de vidro sinterizado e previamente preparado com uma camada (2-3 mm) de amianto lavado com ácido.

## 2. Análise da Composição de Carboidratos

- Transferir o filtrado quantitativamente para um balão volumétrico de 250 ml e aferir. Tomar uma alíquota de 125 ml do hidrolisado, adicionar 4,8 g de  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (mais 10 ml de uma solução de eritritol 10 mg/kg) e ajustar o pH para 5,3 com solução saturada de  $\text{Ba(OH)}_2$ . A solução saturada de hidróxido de bário tem a função de precipitar o sulfato como sulfato de bário, o qual é eliminado por centrifugação seguida de filtração. A seguir, a amostra é concentrada em evaporador rotativo e passada através de uma resina de octadecil-sílica, para eliminação de componentes indesejáveis. Em seguida, centrifugar a amostra por 3 minutos a 5000 rpm e filtrar em membrana filtrante de celulose regenerada com porosidade 0,45  $\mu\text{m}$ . Concentrar para 10 ml e filtrar em coluna Sep-Pack C18 Plus.
- Injetar amostra no HPLC Shimadzu Class-VP V 5.02, utilizando coluna Aminex HPX-87P. A análise dos cromatogramas é efetuada utilizando-se padrões externos como referência, e a concentração dos vários açúcares é obtida pela integração dos picos.

A eliminação do sulfato, oriundo da hidrólise, bem como de componentes fenólicos e macromoléculas, se faz necessária porque a presença deles diminui a resolução e danifica a coluna cromatográfica. Devido à concentração baixa de certos monômeros das hemiceluloses, a amostra deve ser concentrada até que atinja o limite inferior para detecção e quantificação dos mesmos. O detector RID detecta diferenças entre os diferentes índices de refração dos componentes de interesse.

A separação dos açúcares ocorre pelo mecanismo de troca de ligante, no qual as moléculas de água da fase móvel inicialmente ligadas ao chumbo (fase estacionária) são substituídas pelos componentes da amostra. São as cargas parciais negativas (-OH) da fase móvel e dos açúcares que se ligam aos átomos de chumbo. Antes da injeção da amostra, todos os átomos de chumbo estão saturados com moléculas de água. Ao ser injetada, a amostra é carregada pela fase móvel através da coluna, onde ocorre concorrência entre as moléculas de açúcares e as moléculas de água pelos átomos de chumbo. As moléculas de água e dos açúcares se substituem continuamente, estabelecendo um equilíbrio dinâmico ao longo da coluna cromatográfica. Os

componentes da amostra que tiverem maior afinidade com a fase móvel e menor com a fase estacionária se deslocam com maior velocidade, permitindo a separação gradativa deles.

**Nota:** As seguintes condições cromatográficas são geralmente utilizadas:

Fase estacionária: coluna Aminex HPX-87P (copolímero de estireno-divirilbenzeno, tendo chumbo como trocador)

Fase móvel: água ultrapura Fluxo: 0,4 ml/min; temperatura da coluna de 80 °C; detector = índice de refração (RID)

### 3. Cálculo das percentagens dos componentes:

$$=(C \cdot F \cdot 8,333E-3)/R$$

em que

Porcentagem do componente de carboidrato na amostra, na sua forma polimérica, base peso da polpa absolutamente seca;

C= concentração, em mg/kg, de cada componente na amostra, determinada pelo método;

F = fator de correção das massas dos monômeros (açúcares) para as suas correspondentes formas poliméricas: F (hexoses) 0,900 e F(pentoses) = **0,8875**;

R = fator para a correção da perda de parte dos componentes, nas várias etapas de preparo da amostra (R= concentração do eritritol determinada pelo cromatógrafo/1.000)

$$8,333E-3 = (1/100^* \times 2,5/300) \times 100^{**}$$

sendo

100\* = transformação da concentração em mg/kg obtida pelo método em massa de CH<sub>2</sub>O nos 10 ml finais (após a concentração);

2,5 = correção da massa contida no volume tomado para análise para a massa contida no volume total (250 ml);

300 = massa da amostra (mg);

1 00\*\* = transformação em percentagem.

## APÊNDICE D

### **Análises de Carboidratos na Madeira e Polpa por Cromatografia a Gás TAPPI e BANGJI, C.**

#### **1. A análise**

Este método é utilizado para determinar os cinco principais monossacarídeos que constituem a madeira ou polpa celulósica (glicose, xilose, manose, galactose e arabinose).

#### **2. Resumo**

A amostra de madeira livre de extrativos ou polpa celulósica é hidrolisada com ácido sulfúrico em duas etapas. Parte do hidrolisado é neutralizada e os açúcares são reduzidos a alditol com boroidreto de sódio. Os alditóis são acetilados com anidrido acético e os acetatos de alditol são analisados por cromatografia a gás.

#### **3. Calibração**

Apesar de as condições utilizadas nas reações de hidrólises e derivatização terem sido selecionadas para minimizar perdas de monossacarídeos, alguma perda ocorre. Para compensar essas perdas, monossacarídeos padrões internos são submetidos às mesmas condições de reação, para calibração.

#### **4. Equipamentos e Materiais**

Cromatógrafo a gás, com coluna Supelco SP 2330 de 30 m de comprimento e 0,75 mm de diâmetro interno.

Estufa  $105 \pm 3$  °C

Banho-maria a  $30 \pm 0,5$  °C

Banho-maria a 40 °C

Autoclave (panela de pressão)

Agitador de tubo de ensaio

Pipeta volumétrica de 10 ml

Pipetas volumétricas de 2 ml  
Pipetas graduadas de 5 ml  
Provetas de 200, 100 e 20 ml  
Cadinho filtrante, de vidro sinterizado, porosidade média, 40 ml  
Frasco erlenmeyer de 125 ml  
Funil de separação de 250 ml.

## 5. Reagentes

Monossacarídeos: B-D(+)glicose, D(+)manose, L-arabinose, D(+)galactose e D(+)xilose

Mio- inositol, para padrão interno. Preparar solução contendo 2,500 gramas de mio-inositol em 250,0 ml de água destilada.

Ácido sulfúrico 72%. Em 300 ml de água, num balão volumétrico de 1.000 ml, adicionar lentamente 665 ml de ácido sulfúrico concentrado (densidade 1,84). Resfriar o balão, com água corrente, durante a adição do ácido. Completar o volume para 1000 ml e ajustar a concentração.

Solução de hidróxido de amônio (28-30% amônia)

Ácido acético glacial

1-metil-imidazol

Anidrido acético

Diclorometano

## 6. Amostragem

Preparar cerca de 5 gramas de serragem de madeira livre de extrativo ou de polpa. Utilizar moinho Wiley e, a seguir, moinho ciclone para obter serragem que passe pela tela de 40-mesh. Acondicionar o material em sala climatizada e pesar duas amostras de a  $35 \pm 0,01$  grama, com precisão de 0,1 mg. Determinar o teor de umidade em amostra de 2,0 gramas.

## 7. Procedimentos

O hidrolisado neutralizado não é estável, mas os alditóis são bastante estáveis. Assim, as operações de hidrólise (7.1), neutralização (7.2) e redução (7.3) têm de ser completadas sem interrupção.

### 7.1- Hidrólise.

- a) Colocar a amostra de madeira livre de extrativos ou polpa em minitubo de ensaio e adicionar exatamente 3 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72%, utilizando pipeta. Misturar com bastonete de vidro até obter uma mistura homogênea e a amostra começar a dissolver. Colocar o minitubo de ensaio em banho-maria a 30±0,5°C, por uma hora. Misturar esporadicamente, sem remover o minitubo do banho-maria.
- b) Transferir o conteúdo do minitubo de ensaio para frasco de 100 ml, utilizando 84 ml de água destilada. Esta transferência tem de ser completa, sem perdas. Caso ocorra alguma perda, reiniciar todo o procedimento.
- c) Vedar o frasco com tampa de borracha e lacre de alumínio e colocá-lo em autoclave (panela de pressão) a 103±7 kPa (121 °C) por hora.

### 7.2. Neutralização

- a) Pipetar 10 ml da solução de padrão interno (mio-inositol) na solução, após misturar, esfriar.
- b) Filtrar o resíduo de lignina em cadinho de vidro sinterizado de 40 ml, porosidade média, aplicando ligeiro vácuo.
- c) Ajustar o volume final do filtrado para 140 ml.
- d) Adicionar 11 ml de solução de hidróxido de amônia (28,0-30,0% amônia) ao filtrado para obter uma solução 1M com relação à amônia.

### 7.3. Redução

- a) Transferir uma alíquota de 2 ml da solução neutralizada para um frasco erlenmeyer de 125 ml e adicionar 35±1 mg de boroidreto de sódio.
- b) Aquecer em banho-maria a 40 °C, por 90 minutos, misturando ocasionalmente.
- c) Após a redução, decompor o excesso de boroidreto de sódio pela adição de uma gota de 1 ml de ácido acético glacial.

#### 7.4. Acetilação

- a) Adicionar 2 ml de 1-metilimidazol em uma barra magnética e, imediatamente após, 20 ml de anidrido acético à mistura de monossacarídeos reduzidos.
- b) Agitar a mistura, continuamente, com um agitador magnético à temperatura ambiente, por 20 minutos. O calor gerado irá completar a acetilação.
- c) Após 20 minutos, adicionar 30 gramas de gelo moído e 70 gramas de água destilada ao frasco e continuar misturando por, pelo menos, mais 20 minutos.
- d) Transferir a mistura para um funil de separação de 250 ml e extrair, sucessivamente, com porções de 10, 5, e 5 ml de diclorometano, combinado num béquer de 250 ml.
- e) Colocar o béquer numa panela bem ventilada por, pelo menos, uma hora.
- f) Adicionar 2 ml de diclorometano à mistura seca dos acetatos de alditol.
- g) Transferir a solução para recipiente hermeticamente fechado de 4 ml e armazenar em temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$ .

#### 7.5. Cromatografia

Diluir 0,2 ml da solução de acetatos de alditol com 1 ml de diclorometano. Injetar  $1\mu\text{l}$  da solução diluída de acetatos de alditol no cromatógrafo a gás e determinar as áreas dos picos de cada um dos cinco monossacarídeos e do padrão interno.

### 8. Cálculos

A composição percentual de cada um dos componentes polissacarídeos é calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Porcentagem} = \frac{A \times P_p \times C \times 1000}{A_p \times P \times K}$$

em que

A = área cromatográfica do pico componente;

$A_p$  = área cromatográfica do pico do padrão interno;

$P_p$  = peso do padrão interno, mg (100 mg);

$P$  = peso absolutamente seco da amostra de madeira ou polpa, mg;

$C$  = fator de conversão de monossacarídeo para polissacarídeo (0,88 para pentose e 0,90 para hexoses); e

$K$  = fator de calibração para cada componente individual.

## 9. Calibração

9.1. Padrões de monossacarídeos, em quantidades aplicáveis à madeira e polpa, são processados por todas as etapas descritas anteriormente, para estabelecer fatores de respostas cromatográficos e para compensar pela sobrevivência à hidrólise de cada um dos componentes. Um conjunto de amostras para uma calibração típica é apresentado no Quadro 1D.

**Quadro 1D** – Composição das misturas para calibração

Açúcares (mg)	Número da Mistura					
	1	2	3	4	5	6
Glicose	270,0	255,0	240,0	225,0	215,0	180,0
Xilose	17,5	22,0	26,0	32,0	36,0	55,0
Manose	9,0	12,5	23,0	27,5	32,0	46,0
Arabinose	1,7	3,2	6,4	9,0	15,0	20,0
Galactose	1,0	1,5	2,8	3,5	4,5	5,5
Açúcar total	299,2	294,2	298,2	297,0	302,5	306,5

9.2. Processar as misturas de calibração conforme as etapas 7.1 a 7.5. Calcular a constante de calibração,  $K$ , para cada monossacarídeo, utilizando a seguinte fórmula:

$$K = \frac{A_c \times P_p}{A_p \times P_c}$$

em que

$A_c$  = área cromatográfica do pico do componente;

$P_p$  = peso do padrão interno, mg (100 mg);

$A_p$  = área cromatográfica do pico do padrão interno; e

$P_c$  = peso do componente, mg.

## **10. Relatório**

Relatar a média das determinação em duplicata, de cada componente, com precisão de 0,1%, base peso seco da amostra de madeira.

## APÊNDICE E

### Aplicação do fator de recuperação na determinação dos carboidratos da Madeira e da Polpa Marrom

#### APENDICE E1

Aplicação do fator de recuperação na determinação dos carboidratos da madeira.

#### 1. Introdução

Foi realizada hidrólise da madeira livre de extrativos e determinação da composição química por cromatografia (teor de glicana, xilana, manana, galactana e arabinana). Paralelamente foram determinados os teores de lignina total e de grupos acetila.

Neste trabalho, foi assumido um teor de 4,0 % de ácidos urônicos na madeira de *Eucalyptus glóbulus* (de maior teor de xilanas). O teor de ácidos urônicos das demais madeiras foi obtida por regra de três simples tomando por base os teores de xilana (16,60%) e de ácidos urônicos (4,00%) do *Eucalyptus globulus*.

Na hidrólise da madeira livre de extrativos, objetiva-se inicialmente transformar os polissacarídeos em seus monômeros (glicoses, xiloses, galactoses, arabinoses e manoses). Estes são então medidos pela técnica cromatográfica em fase líquida (HPLC).

No entanto, na hidrólise da madeira livre de extrativos, uma pequena parte dos polissacarídeos é transformada em dímeros, trímeros e/ou oligossacarídeos dos polissacarídeos da madeira e não é detectada pela técnica analítica.

Neste trabalho foi aplicado uma técnica de recuperação para contabilizar a fração de monômeros não-detectados e/ou quantificados pela técnica cromatográfica. A correção da composição química da madeira pelo fator de recuperação foi feita obedecendo-se às seguintes etapas.

## 2. Cromatografia

Os resultados de medição do teor de glicanas, glicana, xilana, manana, galactana e arabinana, lignina total e grupos acetila bem como os valores de ácidos urônicos estão indicados na Tabela E1, e os valores corrigidos pelo fator de correção estão apresentados na Tabela E2.

**Tabela E1** - Composição química da madeira livre de extrativos, obtida experimentalmente

#	DB	GLIC	XIL	GAL	MAN	ARAB	ACETIL	URON	LT	Teor Carb. Totais		Fator
										100-(AU+GA+LR)	n(CHO)	
<b>1A</b>	<b>516</b>	<b>43,60</b>	<b>16,60</b>	<b>1,30</b>	<b>1,20</b>	<b>0,20</b>	<b>3,27</b>	<b>4,00</b>	<b>26,1</b>	<b>66,63</b>	<b>62,90</b>	<b>1,0593</b>
B2	484	39,60	18,60	0,80	1,40	0,50	3,56	4,48	27,8	64,14	60,90	1,0535
3C	421	51,80	12,80	0,90	1,00	0,10	2,67	3,08	28,0	66,23	66,60	0,9947
4D	525	49,00	11,80	0,80	0,80	0,10	2,53	2,84	27,6	67,07	62,50	1,0725
5E	365	49,70	12,80	0,90	1,10	0,20	2,78	3,08	27,9	66,22	64,70	1,0238
6F	389	50,00	12,60	1,10	0,70	0,10	2,64	3,04	25,1	69,26	64,50	1,0732
7G	433	49,30	12,70	1,30	0,50	0,20	2,60	3,06	26,8	67,50	64,00	1,0553
8H	406	49,10	14,40	0,50	0,90	0,10	2,90	3,47	24,1	69,50	65,00	1,0697
9I	430	53,00	11,60	0,80	0,90	0,20	2,60	2,80	25,6	69,00	66,50	1,0376
10J	544	51,00	13,30	1,00	1,00	0,10	2,65	3,20	26,6	67,55	66,40	1,0173

**Tabela E2** - Composição química da madeira livre de extrativos, corrigida pelo fator de correção

#	DB	GLIC	XIL	GAL	MAN	ARAB	ACET	URON	LT	CEL	HEMI	n(CHO)	TOTAL
<b>1A</b>	<b>516</b>	<b>46,185</b>	<b>17,584</b>	<b>1,377</b>	<b>1,271</b>	<b>0,212</b>	<b>3,464</b>	<b>4,237</b>	<b>26,1</b>	<b>44,914</b>	<b>28,985</b>	<b>73,899</b>	<b>100,00</b>
B2	484	41,720	19,596	0,843	1,475	0,527	3,75	4,74	27,8	40,245	31,956	72,201	100,00
3C	421	51,528	12,733	0,895	0,995	0,099	2,66	3,08	28,0	50,533	21,467	72,000	100,00
4D	525	52,552	12,655	0,858	0,858	0,107	2,71	3,00	27,6	51,694	20,706	72,400	100,00
5E	365	50,883	13,105	0,921	1,126	0,205	2,85	3,17	27,9	49,757	22,343	72,100	100,00
6F	389	53,659	13,522	1,180	0,751	0,107	2,83	3,22	25,1	52,908	21,991	74,899	100,00
7G	433	52,027	13,402	1,372	0,528	0,211	2,74	3,27	26,8	51,499	21,701	73,200	100,00
8H	406	52,522	15,404	0,535	0,963	0,107	3,10	3,74	24,1	51,559	24,342	75,901	100,00
9I	430	54,992	12,036	0,830	0,934	0,208	2,70	2,91	25,6	54,058	20,342	74,400	100,00
10J	544	51,883	13,530	1,017	1,017	0,102	2,70	3,26	26,6	50,866	22,533	73,399	100,00

### Obsevações

1) CEL = GLIC - MAN

2) HEMI = XIL + GAL + 2xMAN + ACET + URON.

3) ACET E URON foram determinados separadamente e não foram corrigidos.

4) Presença de Glico-mananas nos carboidratos. No cálculo do teor de hemiceluloses há que se somar 2 x MAN.

Roteiro dos cálculos do fator de correção e ajustes gerais

Base:Tabela E1 - Madeira A - *Eucalyptus globulus*

### **2.1. Teor de carboidratos totais calculado**

Teor de carboidratos n(CHO) = 100 – teores de (ácidos urônicos + grupos acetila + lignina total).

Exemplo:

$$n(\text{CHO}) = 100 - (4,00 + 3,27 + 26,1) = 66,63\%$$

### **2.2. Teor de carboidratos totais lido**

n(CHO) lido = teores de (glicana + xilana + galactana + manana)

Exemplo:

$$n(\text{CHO}) = 43,60 + 16,60 + 1,30 + 1,20 + 0,20 = 62,90\%$$

### **2.3. Cálculo do fator de recuperação**

F = n(CHO) calculado / n(CHO) lido

Exemplo:

$$F = 66,63/62,90 = 1,0593$$

### **2.4. Cálculo do teor de carboidratos corrigidos pelo fator de correção**

n(CHO)= GLIC x FATOR + XIL x FATOR + GAL x FATOR x MAN X FATOR + ARAB x FATOR

Exemplo:

$$n(\text{CHO}) = 43,6 \times 1,0593 + 16,6 \times 1,0593 + 1,3 \times 1,0593 + 1,2 \times 1,0593 + 0,2 \times 1,0593$$

$$n(\text{CHO}) = 46,185 + 17,584 + 1,377 + 1,271 + 0,212 = 63,629\%$$

## 2.5. Cálculo do teor de celulose corrigido

Teor de celulose = GLIC x FATOR + MAN x FATOR

Exemplo:

Teor de celulose =  $43,6 \times 1,0593 - 1,2 \times 1,0593$

Teor de celulose =  $46,185 - 1,271$

Teor de celulose =  $44,914\%$

## 2.6. Cálculo do teor de hemicelulose corrigido.

Teor de hemiceluloses = XIL x FATOR + GAL x FATOR + 2 x MAN X FATOR + ARAB x FATOR + ACET + URON

Observação: Os teores de grupos acetila e Ácidos Urônicos incluídos mas sem fator de correção específico para a Madeira.

Exemplo:

Teor de hemiceluloses =  $16,6 \times 1,0593 + 1,3 \times 1,0593 + 2 \times 1,2 \times 1,0593 + 0,2 \times 1,0593 + 3,27 + 4,00$

Teor de hemiceluloses =  $17,584 + 1,377 + 2,542 + 0,212 + (3,27 + 4,00)$

Teor de hemiceluloses =  $28,985 \%$

## 2.7. Cálculo do teor de carboidratos totais

n(CHO) = teor de celulose + teor de hemiceluloses

Exemplo:

n(CHO) =  $44,914 + 28,985 \%$

n(CHO) =  $73,899 \%$

## 2.8. Calculo da Composição total da madeira

Composição total = teor de carboidratos + teor de lignina total

Exemplo:

Composição total =  $73,899 + 26,1$

Composição total =  $99,999 = 100,00$

## **APENDICE E2**

Aplicação do fator de recuperação na determinação dos carboidratos em polpa marrom

### **1. Introdução**

Na hidrólise da polpa marrom, objetiva-se inicialmente transformar os polissacarídeos em seus monômeros (glicoses, xiloses, galactoses, arabinoses e manoses). Estes são então medidos pela técnica da cromatografia gasosa.

No entanto, na hidrólise, uma pequena parte dos polissacarídeos é transformada em dímeros, trímeros e/ou oligossacarídeos dos polissacarídeos e não é detectada pela técnica analítica.

Neste trabalho foi aplicada uma técnica de recuperação para contabilizar a fração de monômeros não-detectados e/ou quantificados pela técnica cromatográfica. A correção da composição química da madeira pelo fator de recuperação seguiu as seguintes etapas.

### **2. Cromatografia**

Foi realizada hidrólise da polpa marrom e determinação da composição química por cromatografia (teor de glicana, xilana, manana, galactana e arabinana). Paralelamente foi determinada a concentração de ácidos hexenurônicos. Neste trabalho, assumiu-se que:

- teor de 0,8 % de ácido metil-glucorônico residual em todas as polpas marrom.
- 60 mmol AcHex/kg polpa equivale a 0,9 % de AcHex (ácido Hexenurônico).
- 10 mmol AcHex equivale a 1 unidade de número kappa.
- Teor de lignina residual = 0,15 x número kappa.
- Número kappa das polpas marrom = 18.

Os resultados das medições da composição química das polpas marrom estão indicados na Tabela E3, abaixo.

Os resultados da composição das polpas corrigidas pelo fator de recuperação estão indicados na Tabela E4, abaixo.

**Tabela E3 - Resultados de medições em polpas marron**

#	DB	GLIC	XIL	GAL	MAN	ARAB	ACHEX	ACHEX	AMGL	kappa	LR	n(CHO), %		Fator
		%	%	%	%	%	mmol/kg	%	%	(ACHEX)	%	Medido	Lido	
<b>1A</b>	<b>516</b>	<b>70,60</b>	<b>18,85</b>	<b>0,55</b>	<b>0,40</b>	<b>0,15</b>	<b>36,90</b>	<b>0,554</b>	<b>0,80</b>	<b>3,690</b>	<b>2,147</b>	<b>96,50</b>	<b>90,55</b>	<b>1,066</b>
2B	484	71,80	18,80	0,45	0,50	0,25	46,20	0,693	0,80	4,620	2,007	96,50	91,80	1,051
3C	421	82,50	13,15	0,40	0,30	0,15	44,00	0,660	0,80	4,400	2,040	96,50	96,50	1,000
4D	525	78,55	12,75	0,70	0,35	0,10	41,10	0,617	0,80	4,110	2,084	96,50	92,45	1,044
5E	365	79,50	14,15	0,45	0,35	0,25	46,15	0,692	0,80	4,615	2,008	96,50	94,70	1,019
6F	389	77,50	17,30	0,50	0,30	0,30	41,70	0,626	0,80	4,170	2,075	96,50	95,90	1,006
7G	433	82,25	14,00	0,50	0,30	0,15	39,90	0,599	0,80	3,990	2,102	96,50	97,20	0,993
8H	406	76,40	15,90	0,40	0,35	0,15	44,98	0,675	0,80	4,498	2,025	96,50	93,20	1,035
9I	430	74,55	14,05	0,60	0,40	0,35	41,15	0,617	0,80	4,115	2,083	96,50	89,95	1,073
10J	544	72,00	14,90	0,50	0,40	0,25	49,65	0,745	0,80	4,965	1,955	96,50	88,05	1,096

**Tabela E4 - Dados corrigidos pelo fator de correção**

#	DB	%							LR	CEL	HEMI	N(CHO)	TOTAL
		GLIC	XIL	GAL	MAN	ARAB	ACHEX	AMGL					
<b>1A</b>	<b>516</b>	<b>75,24</b>	<b>20,09</b>	<b>0,59</b>	<b>0,43</b>	<b>0,16</b>	<b>0,554</b>	<b>0,80</b>	<b>2,147</b>	<b>74,81</b>	<b>21,69</b>	<b>96,50</b>	<b>98,647</b>
2B	484	75,48	19,76	0,47	0,53	0,26	0,693	0,80	2,007	74,95	21,55	96,50	98,507
3C	421	82,50	13,15	0,40	0,30	0,15	0,660	0,80	2,040	82,20	14,30	96,50	98,540
4D	525	81,99	13,31	0,73	0,37	0,10	0,617	0,80	2,084	81,63	14,87	96,50	98,584
5E	365	81,01	14,42	0,46	0,36	0,25	0,692	0,80	2,008	80,65	15,85	96,50	98,508
6F	389	77,98	17,41	0,50	0,30	0,30	0,626	0,80	2,075	77,68	18,82	96,50	98,575
7G	433	81,66	13,90	0,50	0,30	0,15	0,599	0,80	2,102	81,36	15,14	96,50	98,602
8H	406	79,11	16,46	0,41	0,36	0,16	0,675	0,80	2,025	78,74	17,76	96,50	98,525
9I	430	79,98	15,07	0,64	0,43	0,38	0,617	0,80	2,083	79,55	16,95	96,50	98,583
10J	544	78,91	16,33	0,55	0,44	0,27	0,745	0,80	1,955	78,47	18,03	96,50	98,455

**Roteiro dos cálculos do fator de correção e ajustes gerais****Base: Tabela E3 - Madeira A - *Eucalyptus globulus*****2.1. Cálculo do teor de ácidos hexenurônicos (ACHEX) da polpa marron a partir da concentração desses ácidos obtidos em mmol/kg polpa.**

60 mmol AHEx/kg polpa  $\Rightarrow$  0,9% de ACHEX's

K(medido) mmol/kg  $\Rightarrow$  x

$$x = K \times 0,9/60$$

Exemplo:

Foi medido o seguinte valor de AchEx na polpa marron = 36,9 mmol/kg polpa

x = 36,9 x 0,9/60 = 0,55% de achEx (ácidos hexenurônicos) na polpa marron.

## 2.2. Cálculo da lignina residual da polpa marrom (LR)

Lignina residual = kappa inicial da polpa – kappa devido ao AcHex.

### 2.2.1. Cálculo do kappa relativo ao ACHEX

10 mmol de ACHEX  $\Rightarrow$  1 unidade de kappa

K mmol/kg polpa  $\Rightarrow$  x

$$x = k/10$$

Exemplo:

Foi medido o seguinte valor de ACHEX na polpa marrom = 36,9 mmol/kg, logo

$$X = 36,9/10 = 3,7 \text{ unidades de kappa}$$

### 2.2.2. Cálculo do kappa referente à lignina

Para polpa com kappa inicial de 18 (por exemplo)

$$\text{Kappa lignina} = 18 - \text{kappa ACHEX}$$

Exemplo:

Para polpa com 36,9 mmol/kg de ACHEX = 3,7 unidade de kappa, logo

$$\text{Kappa lignina} = 18 - 3,7 = 14,3 \text{ unidades de kappa}$$

### 2.2.3. Cálculo da lignina residual

$$\text{Teor de lignina residual} = \text{kappa} \times 0,15$$

Exemplo:

Para polpa com 36,9 mmol ACHEX/kg polpa

$$\% \text{ lignina residual} = 14,3 \times 0,15 = 2,14\%$$

## 2.3. Cálculo do teor de carboidrato calculado

$$n(\text{CHO}) = 100 - \text{teores de (ACHEX + lignina total + AMGL)}$$

Exemplo:

$$N(\text{CHO}) = 100 - (0,55 + 2,14 + 0,8)$$

$$N(\text{CHO}) = 96,51\%$$

#### **2.4. Cálculo do teor de carboidratos totais lidos**

$$n(\text{CHO}) = \text{Teores (GLIC + XIL + MAN + ARAB + GAL)}$$

Exemplo:

$$n(\text{CHO}) = 70,60 + 18,85 + 0,55 + 0,40 + 0,15$$

$$n(\text{CHO}) = 90,55\%$$

#### **2.5. Cálculo do fator de recuperação**

$$F = n(\text{CHO}) \text{ calculado} / n(\text{CHO}) \text{ lido}$$

Exemplo:

$$F = 96,51/90,55 = 1,066$$

#### **2.6. Cálculo do teor de celulose**

$$\text{Teor de celulose} = \text{GLIC} \times \text{FATOR} - \text{MAN} \times \text{FATOR}$$

Exemplo

$$\text{Teor de celulose} = 70,60 \times 1,066 - 0,40 \times 1,066$$

$$\text{Teor de celulose} = 74,81\%$$

#### **2.7. Cálculo do teor de hemicelulose**

$$\text{Teor de hemiceluloses} = \text{XIL} \times \text{FATOR} + \text{GAL} \times \text{FATOR} + 2 \times \text{MAN} \times \text{FATOR} + \text{ARAB} \times \text{FATOR} + \text{ACXEX} + \text{AMGL}$$

Observação: Os teores de grupos acetila (AMGL) e Ácidos Urônicos (ACHEX) incluídos mas sem fator de correção específico para a Madeira.

Exemplo:

$$\text{Teor de Hemicelulose} = 18,85 \times 1,066 + 0,55 \times 1,066 + 2 \times 0,4 \times 1,066 + 0,15 \times 1,066 + 0,554 + 0,8$$

$$\text{Teor de hemicelulose} = 20,094 + 0,5863 + 0,8528 + 0,1599 + 0,554 + 0,8$$

$$\text{Teor de hemicelulose} = 23,047\%$$

## **2.8. Cálculo do teor de carboidratos totais**

$n(\text{CHO}) = \text{Teor de celulose} + \text{teor de hemicelulose}$

Exemplo

$n(\text{CHO}) = 74,81 + 23,047$

$n(\text{CHO}) = 97,857\%$

## **2.9. Somatória dos constituintes químicos da polpa marrom**

$\text{Total} = n\text{CHO} + \text{Lignina Residual}$

Exemplo

$\text{Total} = 97,757 + 2,15 =$

$\text{Total} = 100,00 \%$

## APÊNDICE F

### Resultados de Caracterização de Madeira, Polpação e Branqueamento

Variável	Madeira: <i>Eucalyptus</i>									
	<i>globulus</i>	<i>nitens</i>	<i>Urograndis</i>		<i>grandis</i>				<i>urophylla</i>	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	516	484	421	525	365	389	433	406	430	544
Carboidratos totais (%)	72,6	70,3	70,0	70,4	70,5	73,1	70,9	74,5	72,1	70,7
<b>Madeira</b>										
Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	516	484	421	525	365	389	433	406	430	544
Lignina Insolúvel. (%)	21,0	23,2	24,2	23,8	24,2	21,3	22,8	20,4	22,3	23,6
Lignina Solúvel (%)	5,1	4,6	3,8	3,8	3,7	3,8	4,0	3,7	3,3	3,0
Lignina total (%)	26,1	27,8	28,0	27,6	27,9	25,1	26,8	24,1	25,6	26,6
Extrato alcool-tolueno (%)	1,28	1,87	2,03	1,98	1,65	1,82	2,33	1,38	2,32	2,66
Oxidáveis total (%)	27,4	29,7	30,0	29,6	29,6	26,9	29,1	25,5	27,9	29,3
Carboidratos totais (%)	72,6	70,3	70,0	70,4	70,5	73,1	70,9	74,5	72,1	70,7
Pentosanas (%)	18,6	18,5	14,5	14,2	15,5	15,1	14,1	14,9	13,5	16,1
Extrativos DCM (%)	0,28	0,29	0,18	0,17	0,32	0,28	0,29	0,07	0,22	0,26
Relação siringila/guaiacila	4,68	3,32	2,47	2,62	2,73	2,87	3,20	2,90	2,56	2,20
Teor de grupos acetila (%)	3,30	3,60	2,70	2,50	2,80	2,60	2,60	2,90	2,60	2,70
Teor de arabinanas (%)	0,20	0,50	0,10	0,10	0,20	0,10	0,20	0,10	0,20	0,10
Teor de xilanas (%)	16,6	18,6	12,8	11,8	12,8	12,6	12,7	14,4	11,6	13,3
Teor de mananas (%)	1,2	1,4	1,0	0,8	121,0	0,7	0,5	0,9	0,9	1,0
Teor de galactanas (%)	1,30	0,80	0,90	0,80	0,90	1,10	1,30	0,50	0,80	1,00
Teor de glicanas (%)	43,6	39,6	51,8	49,0	49,7	50,0	49,3	49,1	53,0	51,0
Teor de celulose (%)	42,4	38,2	50,8	48,2	48,6	49,3	48,8	48,2	52,1	50,0
Teor de hemiceluloses (%)	23,6	26,3	18,5	16,8	18,9	17,8	17,8	19,7	17,0	19,1
Teor de carboidratos (%)	23,8	64,5	69,3	65,0	67,5	67,1	66,6	67,9	69,1	69,1
Acetila/10 x xilanas	6,1	5,9	6,4	6,6	6,7	6,4	6,3	6,2	6,9	6,1
Comprimento da fibra, mm	0,77	0,75	0,97	0,96	0,98	0,93	0,89	0,89	0,97	0,91
Largura da fibra (μ)	21,0	20,1	20,2	19,0	22,1	21,7	21,6	20,8	20,8	17,7
Diâmetro do lúmen, u	11,64	11,51	11,00	8,71	13,32	12,22	11,67	10,88	10,78	7,75
Espessura da parede, u	4,68	4,32	4,62	5,17	4,39	4,73	4,97	4,98	5,02	4,99
Fibras x 1000000/grama	25,4	38,0	31,5	26,1	33,8	28,1	28,5	32,2	25,5	25,1
mg/100m de fibras	6,67	4,99	5,21	6,20	4,58	5,65	5,57	4,93	6,09	6,62
Teor de finos (%)	7,87	7,84	8,05	7,27	8,56	8,56	7,27	6,34	8,56	7,65
<b>Polpa marrom</b>										
Kappa	17,4	17,7	18,0	17,9	17,3	17,3	17,6	17,4	17,4	17,4
Álcali Ativo Aplic. (%)AA	16,0	18,5	16,8	16,3	15,3	14,8	15,4	15,7	15,7	16,9
Álcali Ativo Cons. (%)AA	14,0	16,1	14,6	14,3	13,9	13,2	13,6	14,1	13,8	14,8
Álcali Ativo residual	5,0	6,0	5,4	5,1	3,5	3,9	4,4	3,9	4,8	5,3
Rend. Depurado (%)	52,6	48,9	51,0	52,0	53,2	55,6	52,8	53,3	53,5	51,6
Rejeito (%)	1,2	0,9	0,2	0,3	0,0	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1
Rendimento total (%)	53,8	49,7	51,2	52,3	53,2	55,9	53,1	53,5	53,6	51,7
Viscosidade, cP	66,3	56,7	51,2	50,4	68,9	79,0	70,3	85,3	71,5	59,1
Alvura (%) ISSO	28,7	34,6	31,9	32,8	33,7	29,5	29,2	30,9	30,9	30,6
Teor de arabinana (%)	0,2	0,3	0,2	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2	0,4	0,3
Teor de xilanas (%)	18,9	18,8	13,2	12,8	14,2	17,3	14,0	15,9	14,1	14,9
Teor de manana (%)	0,4	0,5	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4
Teor de galactana (%)	0,1	0,5	0,4	0,7	0,5	0,5	0,5	0,4	0,6	0,5
Teor de glucana (%)	70,6	71,8	82,5	78,6	79,5	77,5	82,3	76,4	74,6	72,0
Teor de hemicelulose (%)	20,4	20,5	14,3	14,3	15,6	18,7	15,3	17,2	15,8	16,5
Teor de celulose (%)	80,2	71,3	82,2	78,2	79,2	77,2	82,0	76,1	74,2	71,6
Teor de carboidratos (%)	90,6	91,8	96,5	92,5	94,7	95,9	97,2	93,2	90,0	88,1
Teor de AcHex's (mmol/kg)	36,9	46,2	44,0	41,1	46,1	41,7	39,9	45,0	41,1	49,6

Variável	Madeira: <i>Eucalyptus</i>									
	<i>globulus</i>	<i>nitens</i>	<i>Urograndis</i>		<i>grandis</i>				<i>urophylla</i>	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
<b>Polpa pré-branqueada com oxigênio (Pré-O<sub>2</sub>)</b>										
Kappa inicial no Pré-O <sub>2</sub>	15,7	15,7	16,7	16,1	15,5	15,7	16,1	16,5	16,4	16,7
Kappa final do Pré-O <sub>2</sub>	8,7	9,8	9,4	9,4	10,1	8,8	9,6	9,3	9,1	9,1
Viscosidade Polpa Pré-O <sub>2</sub>	35,9	33,3	36	34,5	39,9	45	39,8	43,6	42,3	33,2
Alvura polpa Pré-O <sub>2</sub>	43,3	48,6	51,3	48,4	49,1	49,0	47,8	50,7	50,7	49,6
DELTA (Kappa) Pré-O <sub>2</sub>	7	5,9	7,3	6,7	5,4	6,9	6,5	7,2	7,3	7,6
DELTA (Visc.) Pré-O <sub>2</sub>	30,4	23,4	15,2	15,9	29,0	34,0	30,5	41,7	29,2	25,9
DELTA (ALVURA) Pré-O <sub>2</sub>	14,6	14,0	19,4	15,6	15,4	19,5	18,6	19,8	19,8	19,0
Taxa de Designificação (%)	44,8	37,9	43,7	41,7	34,8	43,7	40,7	43,7	44,4	45,5
Seletividade (visc./kappa)	4,3	3,9	2,1	2,6	5,4	4,9	4,7	5,8	4,1	3,4
Rendimento (%) - Pré-O <sub>2</sub>	98,1	98,3	98,5	98,0	98,2	97,9	98,1	97,9	98,7	98,4
COT (kg/t) - licor Pré-O <sub>2</sub>	16	15,8	14,9	14,5	13,9	14,6	14,3	16,9	14,4	13,5
<b>Polpa branqueada</b>										
Kappa após PO	2,58	2,79	2,22	2,30	2,01	2,20	2,16	2,70	2,60	3,00
Consumo de ClO <sub>2</sub> (kg/t)	47,8	35,4	33,9	35,1	35,7	32,1	37,9	33,6	33,6	36,8
Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Consumo de NaOH (kg/t)	13,5	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	8,5	10,0	10,0	9,5	9,5	9,5	9,0	10,0	10,0	9,5
Consumo de O <sub>2</sub> (kg/t)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Rendimento (%)	97	96,7	97	97,3	96,7	96,6	96,7	96,9	96,7	96,3
Alvura após Do (%) ISO	72,5	76,6	75,6	73,9	76,5	73,6	74,3	76,5	78,2	74,9
Alvura após PO (%) ISO	78,7	85,6	86,5	87,2	86,8	87,6	85,9	87,8	88,8	86,9
Alvura após D Final (%) ISO	90,0	90,0	90,1	90,2	90,0	90,0	90,0	90,1	90,1	90,2
DELTA (Alvura)	46,70	41,40	38,75	41,75	40,90	41,00	42,20	39,40	39,35	40,55
Reversão de alvura	2,8	1,6	1,6	2,1	1,7	1,5	2,4	2,0	1,8	2,2
Viscosidade após PO (cP)	18,9	21,5	18,2	20,4	19,6	24,2	18,7	25,8	22,9	21,8
Viscosidade final (cP)	19,3	22,1	17,4	19,4	20,3	23,7	17,8	22,3	20,6	20,5
NPC final	0,15	0,25	0,15	0,15	0,15	0,1	0,35	0,25	0,3	0,25
OX (g/t)	181	286	262	295	331	227	204	166	246	237
Rendimento total (tp/tmad)	50,1	46,5	50,6	49,6	50,5	52,6	50,1	50,6	51,1	48,9
Consumo madeira (m <sup>3</sup> /tp)	4,30	4,94	5,41	4,27	6,03	5,43	5,12	5,41	5,06	4,17
<b>Metais na madeira e polpas</b>										
Cu (mg/kg) – madeira	ND	0,9	0,4	ND	0,9	1,5	0,9	2,0	3,1	1,8
Polpa marrom	ND	ND	1,5	ND	5,4	7,9	5,3	2,1	4,5	3,8
Polpa Branqueada	1,9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,3	ND	0,8
Fe (mg/kg) – madeira	29,2	34,0	27,9	26,5	37,7	23,1	33,5	24,8	22,5	30,0
Polpa marrom	50,2	103,8	27,8	69,2	25,2	28,1	29,3	24,8	21,6	27,4
Polpa Branqueada	59,9	31,9	27,2	27,1	27,9	27,3	29,0	33,9	28,6	25,5
Mn (mg/kg) – madeira	88,8	35,1	5,5	4,9	14,7	17,3	12,4	11,8	11,5	33,5
Polpa marrom	82,2	13,2	1,7	3,2	4,3	5,4	4,4	2,9	3,6	10,5
Polpa Branqueada	9,6	0,6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ca (mg/kg) – madeira	1037	533	390	281	457	517	400	578	423	365
Polpa marrom	3520	2266	1563	1965	2665	2946	2437	2703	2334	2420
Polpa Branqueada	389	206	154	56	283	204	221	382	314	155
Mg (mg/kg) – madeira	292	111	48	36	51	62	76	103	34	34
Polpa marrom	422	426	344	418	411	412	415	416	393	419
Polpa Branqueada	3,7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,8	ND
Na (mg/kg) – madeira	585,3	739	829	545	677	752	683	714	734	697
Polpa marrom	96,5	174	117	98	86	120	84	23	73	47
Polpa Branqueada	344,7	316	363	197	376	435	260	646	775	146
K (mg/kg) – madeira	292,0	250	332	296	962	916	553	863	390	326
Polpa marrom	20,9	72,3	23,6	26,1	22,2	7,8	27,8	4,2	7,5	18,4
Polpa Branqueada	48,8	22,0	14,4	33,3	11,7	42,3	15,8	45,7	26,7	6,7

Variável	Madeira: <i>Eucalyptus</i>									
	<i>globulus</i>	<i>nitens</i>	<i>Urograndis</i>		<i>grandis</i>				<i>urophylla</i>	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
<b>Licor Preto</b>										
Sólidos totais (%)	13,6	14,8	13,9	13,7	13,3	13,0	13,6	13,4	13,3	14,3
Sólidos Inorgânicos (%)	36,9	39,8	37,0	38,1	35,9	36,5	35,6	35,9	35,5	36,3
PH do licor	11,3	11,8	12,0	11,9	11,5	11,4	11,6	11,8	11,8	12,1
TST/tpolpa	1,31	1,55	1,40	1,35	1,28	1,17	1,29	1,28	1,29	1,38
PCI (kcal/kg)	ND	ND	ND	ND	4030	4077	4107	3974	3961	3922
<b>Efluentes do branqueamento</b>										
DQO (kg/t)	23,0	23,4	22,5	20,6	22,9	23,1	23,3	24,2	22,2	22,4
AOX (kg Cl/t)	0,57	0,50	0,41	0,46	0,45	0,53	0,47	0,50	0,48	0,50
COT (kg/t)	12,48	12,74	11,81	11,12	12,17	11,92	12,26	11,00	10,80	11,10
COR (kgP/t)	13,8	9,6	10,2	8,9	9,7	10,4	10,9	9,3	9,9	9,5
PH	8,6	8,8	8,8	8,0	8,2	9,1	8,9	7,3	8,3	7,5
<b>Qualidade do Papel</b>										
Energia de refino, Wh	15,0	11,2	20,0	27,5	16,2	20,0	21,0	18,0	23,7	26,2
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )										
> sem refino	525	665	533	430	615	546	521	606	518	461
> com refino	740	820	775	710	825	760	740	800	740	675
Índice de tração (Nm/g)										
> sem refino	31,2	39,8	30,0	22,4	35,5	27,1	31,1	32,4	28,8	26,7
> com refino	69,0	74,0	80,0	74,0	86,0	66,0	78,0	70,0	82,0	64,0
Índice de rasgo (mN.m <sup>2</sup> /g)										
> sem refino	4,7	6,4	6,0	3,4	8,1	7,2	5,5	7,0	6,0	4,6
> com refino	8,5	7,2	10,3	10,3	9,8	10,5	10,5	11,0	11,7	10,7
Módulo de elast. (mN.m/kg)										
> sem refino	4,2	4,5	4,1	3,6	4,4	3,9	4,3	4,4	4,1	4,1
> com refino	6,5	6,8	6,8	6,9	7,3	6,8	7,1	6,6	7,0	6,4
Lisura (seg/50 cm <sup>3</sup> )										
> sem refino	74,2	35,4	96,8	76,3	74,4	90,7	87,0	69,8	79,4	80,7
> com refino	21,5	24,4	22,3	23,3	22,3	21,7	22,3	23,2	21,5	27,5
Opacidade (%) ISSO										
> sem refino	77,7	80,1	80,7	78,9	81,7	76,6	78,9	78,0	80,0	78,8
> com refino	71,0	71,5	71,5	70,3	72,0	69,0	72,0	69,0	73,0	73,5
Coef. de espalh. de luz (m <sup>2</sup> kg)										
> sem refino	42,6	44,8	46,0	42,3	47,1	43,9	43,8	41,5	46,1	43,6
> com refino	28,0	29,3	26,8	28,5	27,3	29,3	28,3	27,0	29,8	31,8
Alvura (%) ISSO										
> sem refino	86,2	86,1	87,8	86,9	86,5	87,1	87,8	86,3	87,8	87,6
> com refino	84,1	83,9	86,9	83,9	82,2	83,2	83,9	83,7	84,2	84,3
Resist. Passagem ar (seg/100cm <sup>3</sup> )										
> sem refino	0,7	4,2	1,4	0,4	2,8	1,0	1,0	1,6	1,1	0,4
> com refino	3,0	42,0	30,0	13,0	60,0	18,0	22,0	34,0	22,0	8,0
Capilaridade Klemm (cm)										
> sem refino	9,5	5,7	7,8	11,7	6,1	8,9	9,5	7,4	8,6	12,1
> com refino	4,50	2,70	3,00	3,50	2,70	3,50	3,70	2,70	3,20	4,50
Índice retenção de água (%)										
> sem refino	172	197	178	153	211	197	188	210	197	173

## APÊNDICE G

### Propriedades Físico-Mecânicas de Dez Polpas de Madeiras de *Eucalyptus* sp.

Amostra	PFI	Con Ener	oSR	Espes,	DensApar,	VolApar	TEA	MOE	IT	IA	IR	Elong	Opac,	CEL	Alvura	Res,Ar	Cap.Klemm	IRA(WRV)	Lisura	Alvura
	Revs,	(Vh)		(µm)	(kg/m <sup>3</sup> )	(cm <sup>3</sup> /g)	(J/m <sup>2</sup> )	(MNm/kg)	N (m/g)	kPa (m <sup>2</sup> /g)	mN (m <sup>2</sup> /g)	(%)	(%)	(m <sup>2</sup> /kg)	(%ISO)	(s/100 cm <sup>3</sup> )		(%)	(s/50ml)	(%ISO)
1 <i>E. globulus</i> DB = 516	0	0	16	122	525	1,90	35,3	4,17	31,2	1,00	4,69	2,34	77,7	<b>42,64</b>	86,2	0,7	9,50	172,00	74,2	86,2
	1000	13	28	90	718	1,39	118,4	6,27	64,8	3,70	8,21	3,88	71,8	<b>29,43</b>	84,5	10,2	4,15		23,8	84,5
	1500	19	35	83	775	1,30	142,7	6,85	74,7	4,40	8,45	4,09	68,7	<b>26,1</b>	83,6	31,4	3,20		20,8	83,6
	2000	25	45	80	812	1,23	141,4	6,85	75,0	4,40	7,74	4,02	66,2	<b>23,27</b>	85,0	134,2	1,85		18,4	85,0
2 <i>E. nitens</i> DB = 484	0	0	16	96	665	1,50	74,1	4,54	39,9	2,20	6,36	3,75	80,1	<b>44,78</b>	86,1	4,2	5,70	197,00	35,4	86,1
	1000	12	31	77	831	1,20	163,8	6,69	75,5	4,50	7,13	4,64	70,5	<b>28,24</b>	83,7	45,9	2,50		20,8	83,7
	1500	18	37	73	879	1,14	150,0	7,11	78,3	5,10	6,71	4,37	66,8	<b>24,6</b>	82,0	128,2	2,15		18,0	82,0
	2000	25	47	71	898	1,11	157,7	7,12	79,1	5,30	6,30	4,24	61,4	<b>20,17</b>	84,4	296,8	1,55		16,2	84,4
3 <i>E. Urograndis</i> DB = 421	0	0	17	120	533	1,88	37,9	4,05	30,0	1,40	5,99	2,57	80,7	<b>46,04</b>	87,8	1,4	7,85	178,00	96,8	87,8
	1000	13	24	90	725	1,37	144,2	6,53	70,8	3,90	10,18	4,29	74,3	<b>14,46</b>	85,6	11,7	3,95		25,7	85,6
	2000	25	35	80	805	1,24	199,5	7,03	84,3	5,10	9,83	5,03	69,3	<b>28,27</b>	84,5	63,2	2,45		22,1	84,5
	3000	39	49	74	878	1,14	217,6	7,57	96,6	5,90	9,31	4,83	65,2	<b>21,85</b>	84,7	295,0	1,15		18,2	84,7
4 <i>E. urograndis</i> DB = 525	0	0	15	150	430	2,33	16,3	3,55	22,4	0,70	3,41	1,53	78,9	<b>42,9</b>	86,9	0,4	11,70	153,00	76,3	86,9
	2000	25	28	94	687	1,45	135,0	6,73	69,6	3,70	9,91	4,10	71,4	<b>29,72</b>	84,2	10,2	3,90		23,4	84,2
	3000	38	42	85	755	1,33	161,3	7,14	83,5	4,30	10,05	4,94	70,1	<b>26,52</b>	83,1	50,0	2,30		20,5	83,1
	4000	50	55	82	782	1,28	195,4	6,98	85,2	4,80	10,18	4,28	68,3	<b>24,21</b>	81,1	151,5	1,75		19,7	81,1
5 <i>E. grandis</i> DB = 365	0	0	14	104	615	1,63	58,3	4,36	35,5	1,90	8,11	3,26	81,7	<b>47,1</b>	86,5	2,8	6,15	211,00	74,4	86,5
	1000	13	26	82	792	1,26	173,2	6,87	78,1	4,70	9,88	4,69	73,9	<b>30,14</b>	83,2	30,9	3,30		23,6	83,2
	2000	25	39	74	871	1,15	214,0	7,60	94,3	5,90	9,30	4,90	68,1	<b>23,38</b>	80,8	191,8	1,90		19,5	80,8
	3000	39	55	72	905	1,10	240,3	7,93	103,1	6,20	8,39	5,03	63,3	<b>19,52</b>	81,3	1070,0	1,15		18,5	81,3
6 <i>E. grandis</i> DB = 389	0	0	17	116	546	1,84	27,7	3,90	27,1	1,40	7,20	2,11	76,6	<b>43,94</b>	87,1	1,0	8,95	197,00	90,7	87,1
	1000	13	23	91	714	1,40	94,0	6,25	56,9	3,50	10,33	3,40	70,0	<b>32,25</b>	84,1	7,2	4,60		26,3	84,1
	2000	27	38	81	783	1,28	128,9	7,09	71,9	5,10	10,56	3,83	68,1	<b>26,99</b>	82,6	66,7	2,50		20,0	82,6
	3000	38	52	76	838	1,19	173,4	7,33	84,6	5,90	9,58	4,39	63,5	<b>21,24</b>	82,1	369,2	1,40		18,8	82,1
7 <i>E. grandis</i> DB = 433	0	0	15	120	521	1,92	33,7	4,34	31,1	1,40	5,47	2,27	78,9	<b>43,82</b>	87,8	1,0	9,50	188,00	87,0	87,8
	1000	12	23	94	678	1,47	91,9	6,31	58,8	3,40	9,93	3,34	73,2	<b>31,08</b>	85,4	5,2	4,95		31,3	85,4
	2000	26	35	83	771	1,29	165,0	7,45	86,8	4,80	10,37	4,18	71,0	<b>27,1</b>	83,6	41,2	2,70		22,0	83,6
	3000	38	53	78	813	1,23	218,8	7,19	95,1	5,60	9,36	5,19	66,5	<b>23,92</b>	83,0	203,0	1,80		19,6	83,0
8 <i>E. grandis</i> DB = 406	0	0	17	106	606	1,64	41,0	4,36	32,5	1,70	7,01	2,56	78,0	<b>41,53</b>	86,3	1,6	7,40	210,00	69,8	86,3
	1000	13	26	85	762	1,32	110,7	6,29	61,9	4,10	11,11	3,73	70,9	<b>30,22</b>	84,6	12,9	3,65		24,8	84,6
	2000	26	38	76	851	1,17	166,5	6,95	79,8	5,60	9,63	4,41	65,6	<b>22,22</b>	82,5	116,1	1,70		18,5	82,5
	3000	39	53	73	891	1,12	131,0	7,72	79,6	6,10	8,94	3,44	57,9	<b>17,99</b>	84,3	949,0	1,05		17,2	84,3
9 <i>E. urophylla</i> DB = 430	0	0	17	124	518	1,93	27,8	4,05	28,8	1,40	5,97	2,01	80,0	<b>46,12</b>	87,8	1,1	8,60	197,00	79,4	87,8
	1000	12	23	102	638	1,57	97,4	6,12	59,3	3,30	11,39	3,61	75,8	<b>38,43</b>	85,8	3,6	6,20		42,2	85,8
	2000	25	31	87	747	1,34	166,2	7,05	83,0	4,60	11,74	4,48	72,7	<b>29,25</b>	84,1	26,4	2,85		22,3	84,1
	3000	39	45	82	782	1,28	167,4	7,12	82,5	5,10	10,84	4,35	67,9	<b>25,64</b>	84,2	103,0	1,80		19,5	84,2
10 <i>E. urophylla</i> DB = 544	0	0	14	139	461	2,18	21,7	4,07	26,7	0,90	4,57	1,72	78,8	<b>43,55</b>	87,6	0,4	12,10	173,00	80,7	87,6
	1000	12	21	107	603	1,66	65,4	5,91	51,1	2,40	8,57	2,72	75,9	<b>36,37</b>	85,6	1,7	7,55		39,9	85,6
	2000	25	29	98	657	1,51	101,4	6,34	62,3	3,50	10,70	3,46	74,0	<b>32,14</b>	84,3	5,9	4,75		28,5	84,3
	3000	37	40	87	736	1,36	135,1	6,67	73,7	4,60	11,00	3,97	70,7	<b>28,85</b>	84,2	30,9	2,40		21,8	84,2
4000	50	55	82	783	1,28	142,4	7,00	78,6	5,20	10,52	3,90	67,8	<b>25,64</b>	84,6	114,6	1,88		22,0	84,6	