

LUCAS RECLA LOMBARDI

**QUALIDADE DA MADEIRA DE EUCALIPTO E *Acacia mangium*  
CONSORCIADAS PARA PRODUÇÃO DE POLPA KRAFT BRANQUEADA**

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

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2013

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

L842q  
2013 Lombardi, Lucas Recla, 1988-  
Qualidade da madeira de eucalipto e *Acacia mangium*  
consociadas para produção de polpa kraft branqueada. / Lucas  
Recla Lombardi. – Viçosa, MG, 2013.  
ix, 115f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Celulose. 2. Papel. 3. Acácia. 4. Eucalipto.  
5. Branqueamento. 6. Madeira. 7. Polpa de madeira. 8. Florestas.  
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia  
Florestal. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal.  
II. Título.

CDO adapt. CDD 634.98611

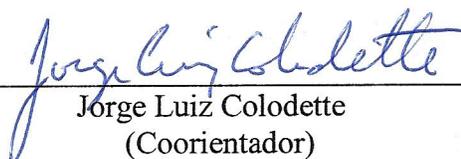
LUCAS RECLA LOMBARDI

**QUALIDADE DA MADEIRA DE EUCALIPTO E *Acacia mangium*  
CONSORCIADAS PARA PRODUÇÃO DE POLPA KRAFT BRANQUEADA**

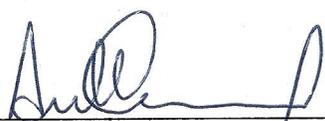
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 25 de julho de 2013.

  
Angélica de Cássia Oliveira Carneiro  
(Coorientadora)

  
Jorge Luiz Colodette  
(Coorientador)

  
Graziela Baptista Vidaurre

  
Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho  
(Orientadora)

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por mais esta conquista.

À minha família, por todo apoio.

À Danielle, pelo companheirismo, paciência e amor.

À minha orientadora, Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho, pela orientação e os conselhos durante todo o período de mestrado.

Ao meu coorientador, Jorge Colodette, e minha coorientadora, Angélica de Cássia Oliveira Carneiro, pelos ensinamentos transmitidos.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Engenharia Florestal e ao Programa de Pós Graduação em Ciência Florestal, pela oportunidade de realização do mestrado.

Ao Laboratório de Celulose e Papel (LCP – DEF/UFV) e Propriedades da Madeira (LPM – DEF/UFV) pela estrutura disponibilizada para realização desta pesquisa.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos professores José Lívio Gomide, Rubens Chaves de Oliveira, e Graziela Baptista Vidaurre, pelas contribuições durante o desenvolvimento do trabalho.

À CENIBRA pela disponibilização do material para realização do estudo.

À Klabin, unidade Monte Alegre – PR, pelo apoio na execução e finalização da dissertação.

Aos amigos, estagiários e funcionários do LCP, pela ajuda, apoio, conselhos e descontração no laboratório.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	vi
ABSTRACT .....	viii
1. INTRODUÇÃO GERAL .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	19
PROPRIEDADES DA MADEIRA DE <i>Acacia mangium</i> CULTIVADA EM CONSÓRCIO COM EUCALIPTO VISANDO A PRODUÇÃO DE PAPEL .....	26
1. Resumo.....	26
2. Introdução .....	26
3. Material e Métodos .....	28
3.1 Caracterização da madeira.....	28
3.2 Análise anatômica das fibras da madeira.....	29
3.3 Composição química da madeira.....	30
3.4 Delineamento experimental .....	30
4. Resultados e Discussão .....	30
4.1 Densidade básica da madeira.....	30
4.2 Parâmetros anatômicos das fibras.....	31
4.3 Composição química da madeira.....	33
5. Conclusões .....	37
6. Referências Bibliográficas .....	38
AVALIAÇÃO DA MADEIRA DE <i>Acacia mangium</i> CULTIVADA EM CONSÓRCIO COM EUCALIPTO NA POLPAÇÃO KRAFT E BRANQUEAMENTO .....	42
1. Resumo.....	42
2. Introdução .....	42

3. Material e Métodos .....	43
3.1 Cozimento kraft .....	43
3.2 Branqueamento da polpa marrom.....	45
3.2.1 Características gerais .....	45
3.2.2 Deslignificação com oxigênio - O .....	46
3.2.3 Branqueamento enzimático com xilanases – X.....	46
3.2.4 Estágio ácido – A.....	47
3.2.5 Oxidação com dióxido de cloro - D.....	47
3.2.6 Extração alcalina com peróxido de hidrogênio - EP .....	47
3.2.7 Branqueamento com dióxido de cloro - D1 .....	48
3.2.8 Branqueamento com peróxido de hidrogênio - P .....	48
3.3 Avaliação das etapas do branqueamento .....	48
3.4 Parâmetros ambientais do efluente .....	50
3.5 Delineamento estatístico .....	50
4. Resultados e Discussão .....	50
4.1 Polpação kraft laboratorial.....	50
4.2 Deslignificação com oxigênio .....	53
4.3 Branqueamento .....	54
4.3.1 Demanda de cloro ativo total - CAT .....	55
4.3.2 Branqueabilidade .....	56
4.3.3 Seletividade e reversão de alvura .....	58
4.3.4 Características ambientais do efluente do branqueamento.....	60
5. Conclusões .....	62
6. Referências Bibliográficas .....	62
PROPRIEDADES DA POLPA CELULÓSICA DE <i>Acacia mangium</i> CULTIVADA EM CONSÓRCIO COM EUCALIPTO .....	66
1. Resumo.....	66

2. Introdução .....	66
3. Material e Métodos .....	68
3.1 Material.....	68
3.2 Refino, formação de folhas e testes físicos do papel .....	69
3.3 Análise estatística .....	70
4. Resultados e Discussão .....	70
4.1 Efeito do plantio misto sobre as propriedades físicas e mecânicas da polpa...71	
4.2 Efeito do pré branqueamento enzimático sobre as propriedades físico mecânicas da polpa celulósica .....	77
5. Conclusões .....	83
6. Referências Bibliográficas .....	84
4. CONCLUSÕES GERAIS .....	87
ANEXOS .....	88

## RESUMO

LOMBARDI, Lucas Recla, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2013. **Qualidade da madeira de eucalipto e *Acacia mangium* consorciadas para produção de polpa kraft branqueada.** Orientadora: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Coorientadores: Jorge Luiz Colodette e Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

Objetivou-se com esse estudo a avaliação da qualidade da madeira de *Acacia mangium* cultivada no Brasil em consórcio com o híbrido *Eucalyptus urophylla* X *Eucalyptus grandis* para a produção de celulose branqueada e papel. Para tanto, avaliou-se efeitos de diferentes proporções de plantio misto, sendo totalizados quatro tratamentos caracterizados pela relação árvores de Acácia e árvores de Eucalipto plantadas no talhão. A qualidade da madeira foi analisada por meio da análise da composição química, densidade básica e parâmetros anatômicos das fibras. O desempenho na polpação kraft foi analisado com base nos rendimentos bruto e depurado, demanda de álcali e propriedades da polpa marrom. Posteriormente analisou-se a branqueabilidade da polpa, de modo que foi realizado o branqueamento ECF convencional e testou-se uma enzima comercial xilanase objetivando a redução da demanda de dióxido de cloro. Também foi avaliada a refinação e propriedades da polpa celulósica, sendo comparadas separadamente as polpas submetidas ao tratamento enzimático de branqueamento. A densidade básica, composição anatômica e química da madeira foram influenciados pelo plantio em consórcio. Os resultados mostraram que a densidade da madeira de Acácia foi significativamente inferior a madeira de Eucalipto, além disso, plantios de menor proporção de Acácia obtiveram maiores densidades básicas. A largura e diâmetro de lume das fibras foram superiores para a madeira de Acácia quando comparada ao eucalipto, sendo também observados maiores diâmetros de lume e largura de fibras para os tratamentos submetidos a um menor percentual de eucalipto plantado em consórcio. Assim como os parâmetros anatômicos das fibras, a composição química mostrou-se diferente para tratamentos de menor percentual de eucalipto, em que, maiores percentuais de hemiceluloses e menor teor de lignina foram observados nesses tratamentos. Outro fato relevante é o maior teor de extrativos e pequena relação Siringil/Guiacil da madeira de Acácia, sendo tais fatores influentes no desempenho da polpação e branqueamento. A polpação kraft dos cavacos de Acácia demandou maior percentual de álcali que o eucalipto, contudo os rendimentos não foram comprometidos,

sendo observados rendimentos superiores que o eucalipto. O rendimento depurado dos tratamentos submetidos ao maior percentual de Acácia plantado obtiveram menores demandas de álcali, sem comprometer o número kappa e rendimento. O branqueamento da polpa de Acácia demandou maior quantidade de agentes químicos que a polpa de eucalipto, contudo a proporção de 50% Acácia e 50% eucalipto obteve bom desempenho no branqueamento, com consumos de químicos próximos aos obtidos para o eucalipto. O tratamento enzimático mostrou-se eficaz na redução da demanda de dióxido de cloro, em que, todos os tratamentos obtiveram reduções na demanda do agente oxidante. Contudo houve maior demanda energética no refino mecânico e a propriedade de bulk foi afetada negativamente. Além disso, o efluente do estágio enzimático apresentou maior carga orgânica e coloração. O plantio em consórcio não foi capaz de afetar significativamente as propriedades físico mecânicas da polpa, não sendo observadas diferenças entre os tratamentos.

## ABSTRACT

LOMBARDI, Lucas Recla, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2013. **Wood quality of eucalyptus and *Acacia mangium* consortium for the production of bleached kraft pulp.** Adviser: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Co-advisers: Jorge Luiz Colodette and Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

The objective of this study was to evaluate the quality of the wood of *Acacia mangium* grown in Brazil in mixed stands with the hybrid *Eucalyptus urophylla* X *Eucalyptus grandis* for the production of bleached pulp and paper. Therefore, was evaluated the effects of different ratios of mixed plantation, and generated four treatments characterized by the relationship Acacia and eucalyptus trees planted in the field. The quality of the wood was analyzed by analysis of the chemical composition, specific gravity and anatomical parameters. The performance in kraft pulping was analyzed based on gross income and debugged, demand for alkali and pulp quality. The bleachability of the pulp was analyzed, so that was carried conventional ECF bleaching test a commercial xylanase enzyme aiming to reduce the demand for chlorine dioxide. Was assessed the refining and paper formation originating from the bleached pulp, The paper made with enzymatic pre treatment pulp was compared separately. The parameters of specific density, anatomical and chemical composition of wood were influenced by planting and intercropping. The results showed that the density of Acacia was significantly lower than eucalyptus, in addition, a smaller proportion of Acacia mixed planted with eucalyptus achieved higher densities. The anatomical parameters of fiber as width and lumen diameter were superior to Acacia wood compared to eucalyptus, were also observed larger lumen diameters and width of fibers for treatments subjected to a lower percentage of eucalyptus in the mixed plantation. As the anatomical parameters, chemical composition showed different treatments for lower percentage of eucalyptus, where higher percentages of hemicelluloses and lower lignin content were achieved by these treatments. Another relevant factor is the higher content of extractives and lower proportion of syringyl/guaiacyl units of Acacia wood, and such influential factors in the performance of pulping and bleaching. The kraft pulping of wood chips Acacia required higher percentage of alkali than eucalyptus, however the yields were not compromised. The screened yield from the treatments undergoing higher proportion of Acacia planted obtained lower alkali demand without

compromising the kappa number and yield. The pulp bleaching Acacia required increased chemical agents that Eucalyptus pulp, yet the proportion of 50% eucalyptus and 50% Acacia obtained good performance in bleaching chemical consumption close to those obtained from eucalyptus. The enzymatic treatment was effective in reducing the demand for chlorine dioxide, in which all treatments obtained reductions in demand from the oxidizing agent. However there was a higher energy demand in refining and mechanical property of bulk was negatively affected. Furthermore, the enzyme stage effluent showed higher organic loading and staining. The mixed plantation of Acacia and eucalyptus was not able to affect significantly the mechanical and physical properties of the paper, and there were no differences between treatments.

## **1. INTRODUÇÃO GERAL**

Face a elevada perspectiva de crescimento do setor florestal nacional, bem como do setor de celulose e papel, o Brasil vem ampliando sua área de florestas plantadas buscando atender os mais diferentes segmentos industriais.

A demanda por produtos de elevada qualidade, o mercado cada vez mais exigente e as pressões ambientais tem forçado o melhoramento contínuo das indústrias de celulose e papel, em que, as mesmas buscam atender as necessidades vigentes, produzindo com melhor qualidade e buscando a maior produtividade.

Dessa forma, o conhecimento acerca da matéria prima utilizada e seu comportamento no processo produtivo, possibilita implementar melhorias. A escolha da matéria prima que venha diferenciar o produto final, acarretando na conquista do mercado é primordial para sustentabilidade de qualquer empresa em que a diferenciação e inovação satisfazem as necessidades dos clientes. Além disso, o custo de produção e a qualidade do produto são afetados pelos processos de polpação, branqueamento e refino da polpa celulósica, sendo estas etapas responsáveis pela qualidade do produto final.

O setor de celulose e papel é o mais organizado e que investe maciçamente em pesquisas florestais, buscando sempre obter melhores resultados industriais e alternativas viáveis para complementação industrial. No ano de 2011, o Brasil produziu cerca de 14 milhões de toneladas de celulose e pouco mais que 9,8 milhões de toneladas de papel (BRACELPA, 2012).

Após o período da crise de 2008/2009, muito se tem discutido no Brasil sobre a retomada dos investimentos, o crescimento e, por consequência, a expansão nos mercados e a produção. Segundo o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social - BNDES (2012), os investimentos no setor de celulose e papel para os próximos três anos são da ordem de R\$ 26 bilhões, com vários projetos já anunciados pelas tradicionais companhias e por novas integrantes nacionais do setor.

De acordo com a Associação Brasileira de Celulose e Papel - Bracelpa (2012), o desempenho de 2010 favorece o novo ciclo de expansão do setor, que prevê investimentos de US\$ 20 bilhões nos próximos dez anos. O objetivo será ampliar a base florestal em 45%, a produção de celulose em 57% e a produção de papel em 30%, chegando, respectivamente, a 3,3 milhões de hectares, 22 milhões de toneladas e a 12,7 milhões de toneladas.

Dessa forma, a busca por fontes de matéria prima passou a ser foco no âmbito laboratorial e industrial, em que, inicialmente surgiu a preocupação com o melhoramento do eucalipto, visto seu elevado potencial já consolidado. Contudo, vem surgindo a busca por espécies alternativas que possibilitem a utilização de sua madeira na polpação química e que proporcionem outros benefícios associados ao seu cultivo.

A madeira de Acácia destaca-se como uma alternativa para a complementação da produção florestal nacional. Além das características já conhecidas desse gênero, como a utilização da casca para extração de taninos (REMADE, 2008), sua madeira vem proporcionando significativos resultados para usos múltiplos, bem como para a produção de celulose.

Na Indonésia, onde se localizam as principais indústrias que utilizam a madeira de Acácia para produção de celulose e papel, existem cerca de dois milhões de hectares de plantios de Acácia destinados exclusivamente a indústria de celulose e papel, de modo que, a partir deste gênero, em 2010, o país produziu 7 milhões de toneladas de celulose e 10,5 milhões de toneladas de papel, com destaque para as duas principais empresas do país: Asia Pulp and Paper e Asia Pacific Resources International Ltda (FOELKEL, 2012).

Estudos relacionados a plantios mistos, utilizando pelo menos uma leguminosa arbórea, estão muito associados à qualidade do sítio florestal e à necessidade de melhora do mesmo. As leguminosas arbóreas são espécies capazes de recuperar a fertilidade dos solos, principalmente em nitrogênio e fósforo. São grande produtoras de serapilheira ou manta orgânica sobre a superfície dos solos, protegendo-os assim contra a erosão e ajudando na melhoria da qualidade nutricional.

O gênero *Acacia* tem como característica a fixação de nitrogênio no solo por meio da simbiose com bactérias do gênero *Rhizobium*. Tal fato motiva grande parte dos estudos relacionados ao gênero Acácia, focados na recuperação de solos, ou seja, pouco é estudado acerca das propriedades tecnológicas dessa madeira e dessa forma é necessária a abordagem desse tema, uma vez que pouco é conhecido sobre a polpação, branqueabilidade e qualidade da polpa oriunda da madeira de *Acacia mangium* plantada no Brasil, podendo essa espécie ser utilizada para suprir a intensa demanda de madeira para polpação química.

O objetivo desse trabalho foi analisar a influência do consórcio silvicultural de Acácia e Eucalipto na qualidade da madeira de *Acacia mangium* para produção de celulose kraft branqueada e papel.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### A acácia

O gênero *Acacia* pertence a família *Fabaceae* conforme classificação taxonômica de Engler, ou a família *Mimosaceae* segundo a classificação de Cronquist (FOELKEL, 2012); envolve cerca de 1200 espécies, originárias da região noroeste da Austrália, Papua Nova Guiné, Ilhas de Java, Molucas, Sula e Aru. Contudo hoje estão difundidas pela Ásia, África e América do Sul, regiões de clima e condições edafoclimáticas favoráveis ao desenvolvimento de indivíduos desse gênero (SEGURA et al., 2010).

As regiões de ocorrência natural do gênero *Acacia* caracterizam-se pelo clima úmido e quente, com temperatura média anual de 19°C e precipitação média anual de 1500 a 3000mm (ROSSI et al. 2003). Sua ocorrência natural predomina em altitudes inferiores a 100 m, entretanto alguns maciços encontram-se em altitudes que vão de 450 até 720m (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1983).

Mundialmente, a distribuição das espécies de Acácias engloba cerca de dois milhões de hectares, sendo que a *Acacia mearnsii* tem cerca de 300.000 hectares plantados na África do Sul, Brasil, China e Vietnã, sendo essa madeira empregada na produção de tanino, carvão e lenha; *Acacia saligna* encontra-se plantada predominantemente na África, Oriente Médio, Ásia Ocidental e Chile, totalizando cerca de 500.000 hectares destinados principalmente a energia, forragem e recuperação do solo; *Acacia mangium* destina-se principalmente a produção de polpa celulósica e madeira serrada, contando com cerca de um milhão de hectares plantados na Indonésia e Malásia; *Acacia crassiparva* é plantada na Indonésia e Vietnã, tendo cerca de 50.000 hectares destinados a produção de polpa celulósica e madeira serrada. Curiosamente as folhas de *Acacia colei* são utilizadas na alimentação humana na Índia e África sub saariana (MASLIN, 2002; FIRMANTI e KAWAI, 2005).

No Brasil, segundo Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas - ABRAF (2011) estima-se que cerca de 127.600 hectares de *Acacia mangium* e *Acacia mearnsii* estão plantados, principalmente nos estado de Roraima e Rio Grande do Sul. Tais plantios destinam-se principalmente a extração de taninos, madeira para energia e cavacos para celulose.

Quanto ao plantio misto de espécies arbóreas, Foelkel (2012) ressalta que o plantio de eucalipto, dependendo das características do local de plantio, pode demandar

onerosas e exigentes fertilizações químicas, e que solos porosos e arenosos propiciam a lixiviação desses nutrientes de elevado custos operacionais. Assim, muitas vezes o desenvolvimento da cultura é lento e exige uma camada inicial de forragem, possibilitando a ciclagem de nutrientes. Nessas situações, o plantio misto de Acácia com eucalipto é adequado e possibilita uma interação entre espécies, de modo que a maior quantidade e qualidade de serrapilheira possibilitará o desenvolvimento de ambas as espécies, estimulando a competição entre elas e aumentando o ritmo de crescimento.

*Acacia mangium* tem potencial para depositar 5 a 12 ton.ha<sup>-1</sup>.ano<sup>-1</sup> de serrapilheira seca, com cerca de 150 a 300 kg de nitrogênio fixado, esse nitrogênio orgânico, na forma de proteínas e aminoácidos, sofrerá mineralização e se disponibilizará às culturas que estiverem vegetando na área (FOELKEL, 2012).

### **Propriedades físicas, químicas e anatômicas da madeira de *Acacia mangium***

A madeira de *Acacia mangium* apresenta distinção entre cerne e alburno, não contém odor característico, tem raios espelhados, fato que gera brilho em seu corte longitudinal. Anatomicamente, tem poros predominantemente solitários, distribuição difusa e de tamanho médio, variando de 67,80 a 155,94µm. O parênquima axial é paratraqueal vasicêntrico escasso, raios homocelulares formados por células procumbentes, com estrutura não estratificada e unisseriados (DUARTE et al., 2010)

A densidade básica da madeira é um parâmetro complexo de qualidade, pois varia radial e longitudinalmente numa mesma árvore, entre árvores da mesma espécie, com o espaçamento, local de plantio e tratos silviculturais (CARPIM et al., 1985). Além disso, é uma propriedade indicativa de qualidade, extremamente útil ao setor de celulose por correlacionar custos de transporte, capacidade produtiva do digestor, fatores de impregnação dos cavacos, espessura de parede celular da fibra e propriedades do papel (VASCONCELOS e SILVA JR., 1985; WEHR e BARRICHELO, 1992, GOMIDE, 2012).

Caracterizando a madeira de *Acacia mangium* de quatro diferentes materiais genéticos, Alencar (2009) observou significativas variações na densidade básica de modo que os indivíduos com menor incremento volumétrico apresentaram maior densidade básica, 462 kg/m<sup>3</sup>, enquanto que o material que apresentou maior ganho volumétrico teve média de 357 kg/m<sup>3</sup>. Contudo, o mesmo autor ressalta que a madeira de *Acacia mangium* obteve menor heterogeneidade no sentido medula-casca quando

comparada a madeira de *Acacia aulacocarpa*, *Acacia auriculiformis* e *Acacia crassicarpa*.

Por outro lado, Antunes (2009) trabalhando com *Acacia mangium* oriunda de plantios comerciais da Indonésia, observou que a espécie apresentou elevada heterogeneidade quanto à densidade no sentido base-topo. Além disso, em sua pesquisa, a média dos valores para densidades dessa espécie foi de 440 kg/m<sup>3</sup>, ressaltando que o material genético, bem como as condições de crescimento influenciaram significativamente nessa propriedade da madeira.

Caracterizando a madeira de *Acacia mangium*, com 4,5 anos, oriunda da região do Vale do Rio Doce, Minas Gerais, Duarte et al. (2010) relataram que os valores de densidade básica da madeira foram de 390 kg/m<sup>3</sup> e associaram esse valor à idade do povoamento, uma vez que Vale et al. (1999) encontraram densidade média de 520 kg/m<sup>3</sup> para mesma espécie aos 7 anos de idade e Antunes (2009) encontrou 490 kg/m<sup>3</sup> para a madeira com 6 anos de idade.

Comparando a influência do local de crescimento nas propriedades físicas da madeira de *Acacia mangium*, Sahri et al. (1993) observaram diferenças significativas na densidade básica dessa espécie, com valores variando de 420 kg/m<sup>3</sup> até 550 kg/m<sup>3</sup>. No mesmo contexto, Moya e Muñoz (2010) relataram a densidade de 450 kg/m<sup>3</sup> para a madeira de Acácia com 9 anos.

Madeiras mais homogêneas, principalmente quanto à densidade básica, proporcionam melhores condições operacionais na indústria de celulose e papel, bem como em outros setores madeireiros.

As dimensões e características das fibras são parâmetros importantes no estudo e qualificação das espécies de madeira destinadas a produção de celulose e papel (FOELKEL, 2008).

Na Tabela 1 podem-se visualizar as características das fibras das madeiras de *Acacia mangium*, *Acacia crassicarpa*, e outras espécies tradicionalmente empregadas na produção de celulose.

Tabela 1. Parâmetros anatômicos das fibras (Antunes, 2009)

Espécie	C (mm)	L (µm)	DI (µm)	E (µm)	FP (%)	IR (%)
<i>Acacia crassicarpa</i>	1,05	17,1	12,0	2,6	30	0,43
<i>Acacia mangium</i>	1,01	16,0	9,6	3,2	40	0,67
<i>Populus tremuloides</i>	1,09	26,6	18,6	4,0	30	0,43
<i>Eucalyptus nitens</i>	0,94	21,6	14,1	3,7	34	0,52
<i>Eucalyptus globulus</i>	0,98	21,3	10,8	5,1	48	0,94

C = comprimento de fibras; L = largura das fibras; DI = diâmetro do lume; E = espessura da parede; FP = fração parede; IR = índice de Runkel.

Também estudando parâmetros anatômicos, Duarte et al. (2010) analisaram diferenças entre cerne e alborno para *Acacia mangium*, em que os resultados estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2. Valores médios dos parâmetros anatômicos analisados relativos ao alborno e ao cerne da madeira de *A. mangium* com 4,5 anos (Duarte et al. 2010).

Espécie	C ( $\mu\text{m}$ )	L ( $\mu\text{m}$ )	DI ( $\mu\text{m}$ )	E ( $\mu\text{m}$ )	Dt ( $\mu\text{m}$ )	Fv (n°/mm <sup>2</sup> )	Fr (n°/mm <sup>2</sup> )	A ( $\mu\text{m}$ )	Lr ( $\mu\text{m}$ )
Alborno	911,8	23,4	13,1	5,1	139,7	8,4	6,6	202,1	11,7
Cerne	768,9	28,9	19,4	4,5	102,0	6,6	7,1	199,8	12,6

C = comprimento de fibras; L = largura das fibras; DI = diâmetro do lume; E = espessura da parede; Dt = diâmetro tangencial do vaso; Fv = frequência de vasos; Fr = frequência de raios; A= altura do raio; Lr = largura do raio.

Os resultados encontrados por Duarte et al. (2010) corroboram com Sahri et al. (1993) nos valores de comprimento médio das fibras, contudo os parâmetros de altura do raio e largura do raio são contraditórios, uma vez que Sahri et al. (1993) relatam a altura variando de 120 -150  $\mu\text{m}$  e a largura de 15 - 30  $\mu\text{m}$ . Além dessas características, os autores descrevem macroscopicamente a madeira, ressaltando uma porosidade difusa, com poros predominantemente solitários, o parênquima axial é paratraqueal, raios unisseriados e presença de cristais de cálcio em suas estruturas. Quanto ao percentual dos elementos fibrosos, vasos e raios, eles perfazem 87%, 8% e 5%, respectivamente.

Em um estudo comparando a madeira de *Acacia auriculiformis*, *Acacia mangium* com um híbrido de *Acacia auriculiformis* X *Acacia mangium*, Yahya et al. (2010) observaram que quimicamente a madeira do híbrido apresentou menor conteúdo de extrativos; 2,9%; fato que desperta significativa relevância para o híbrido, uma vez que a madeira de *Acacia mangium* apresentou elevado teor de extrativos; 5,38%, o que não é desejado para madeiras destinadas a polpação. Além disso, o teor de lignina do híbrido, 30,91%, foi inferior aos 31,3% da madeira de *Acacia mangium* e 34,1% na madeira de *Acacia auriculiformis*.

Ragauskas (2007) obteve elevados conteúdos de extrativos para a madeira *Acacia mangium* aos sete anos, oriunda da Indonésia, ressaltando 1,32% de extrativos solúveis em diclorometano, caracterizados como lipofílicos. Esses tipos de extrativos são responsáveis por problemas de incrustação e acúmulo na polpa celulósica, afetando a qualidade da polpa e do papel.

Analisando a química da madeira de *Acacia mangium* com sete anos de idade, Pinto et al. (2005), encontraram os resultados dispostos na Tabela 3.

Ressalta-se o elevado teor de ácidos urônicos, os quais são elementos formadores dos ácidos hexanurônicos, responsáveis pela reversão de alvura na popa branqueada e por consumo de químicos no branqueamento. Além disso, os elevados teores de lignina e extrativos contribuem para um maior consumo de álcali na polpação química, sendo tais resultados superiores às médias referenciadas para madeira de folhosas.

Tabela 3. Composição química da madeira de *Acacia mangium* com sete anos de idade (Pinto et al. 2005).

Componente químico	Conteúdo (%)
Cinzas	0,22
Extrativos	
Etanol/tolueno	4,46
Lignina	
Insolúvel	27,1
Solúvel	0,54
Celulose	46,5
Hemiceluloses	24,4
Monossacarídeos	
Ramnose	0,3
Arabinose	0,2
Xilose	10,9
Manose	1,0
Galactose	0,6
Glicose	48,0
Ácidos urônicos	7,6
Grupos acetilas	3,8

Os ácidos urônicos estão presentes em algumas hemiceluloses, principalmente nas xilanas, como ácido 4-*O*-metilglicourônico (MeGlcAs) e se modificam em sua estrutura, transformando-se em ácidos hexenurônicos durante o processo de polpação. Esses ácidos são indesejáveis no processo de branqueamento por consumirem reagentes como dióxido de cloro, ozônio ou perácidos, usados no branqueamento e contabilizados no número Kappa das polpas kraft com afinidade por metais de transição (Mn, Cu, Fe, Co etc.), também indesejáveis na polpa. A quantidade de ácidos hexenurônicos na polpa depende da madeira e das condições de polpação. Uma etapa de hidrólise ácida é usada antes do branqueamento para minimizar os efeitos dos ácidos hexenurônicos quando são convertidos em ácido 2-furanocarboxílico, ácido fórmico e 5-carboxi-2-furaldeído e

removidos para não interferirem na qualidade da polpa celulósica (COSTA e COLODETTE, 2000).

Quanto aos elementos que entram no processo de produção de celulose, estes podem ser classificados em processuais e não processuais. Os processuais são Na e S. Entre os não processuais estão Ca, Mg, K, Cl, C, P, Mn, Al, Si, Fe e, em menores quantidades, Zn, Cr, Pb, Hg, Ni e Cd, podendo ainda ocorrer outros elementos. Destes elementos não-processuais, aproximadamente 60% entram via madeira, 35% como forma de produtos químicos processuais ou suas impurezas e 5% com a água de processo (ALBERT, 1996).

A presença dos elementos não processuais é responsável por causar corrosão, incrustação, entupimentos, consumo de reagentes químicos de branqueamento, acarretando numa menor eficiência operacional (ALBERT, 1993). O teor de inorgânicos na madeira varia grandemente de acordo com o local de plantio, espécie e ritmo de crescimento (EDSTROM,1994).

### **Polpa celulósica de acácia**

A demanda por diferentes tipos de polpas no mercado mundial de celulose de fibra curta vem estimulando o estudo de novas espécies como fonte de matéria prima para esta indústria. No Brasil, maior produtor de celulose de fibra curta, espécies do gênero *Eucalyptus* são as mais utilizadas.

Porém, ao redor do mundo, outros gêneros são empregados, como *Acacia*, *Betula* e *Populus*. Dentre esses, o gênero *Acacia* tem se destacado como importante fonte de matéria-prima para a produção de celulose na Ásia, apresentando boa aceitação no mercado global. Além de resultar em polpa celulósica com boas características, o gênero *Acacia* possui também vantagens silviculturais, como o fato de seu ciclo de crescimento ser curto, adaptabilidade às condições ambientais e capacidade de fixar nitrogênio no solo (FOELKEL, 2008; ANTUNES, 2009; SEGURA et al., 2010) Dentre as espécies de Acácia, *Acacia mangium* se destaca como uma das mais utilizadas na polpação química. A indústria asiática de celulose de fibra curta vem utilizando esta espécie como fonte fibrosa, sendo ressaltado o potencial de crescimento em solos degradados e o desconhecimento das características químicas desta madeira (PINTO et al., 2005; MIDGLEY e TURNBULL, 2003).

A polpação Kraft envolve a reação dos componentes químicos do licor branco de cozimento (hidróxido de sódio e sulfeto de sódio) com os constituintes da madeira,

buscando de forma seletiva remover lignina e preservar os carboidratos constituintes da madeira.

Essa deslignificação confere cor a polpa celulósica, a coloração no processo kraft é amarronzada, sendo os principais constituintes cromóforos associados à decomposição da lignina, grupos carbonila, complexos lignina carboidratos, íons metálicos e extrativos (COLODETTE, 2011).

Quanto à polpação Kraft da madeira de *Acacia mangium*, Rosli et al. (2009) analisaram os efeitos das principais variáveis do cozimento na polpa e nas propriedades de resistência das fibras. Após a realização de vinte e seis tratamentos distintos, os autores ressaltaram que o álcali ativo e a temperatura de cozimento foram os fatores mais impactantes em todas as propriedades analisadas. Além disso, eles afirmam que a madeira estudada apresenta características satisfatórias para a produção de papel, principalmente papéis que demandam altos índices de bulk.

Alencar (2009) estudando três espécies de Acácia analisou os parâmetros do cozimento kraft e verificou que a *Acacia mangium* apresentou elevado potencial para utilização na indústria, obtendo rendimentos da ordem de 57%; 0,03% de rejeitos, utilizando álcali ativo de 23% e número kappa de  $18 \pm 0,5$ . Contudo, mesmo apresentando baixos rendimentos, as espécies *Acacia auriculiformis* e *Acacia crassicarpa* obtiveram baixos valores para o consumo específico de madeira. Assim, mesmo apresentando índices satisfatórios de rendimento gravimétrico, a baixa densidade da madeira de *Acacia mangium* pode resultar em maior consumo volumétrico de madeira.

Também comparando diferentes espécies de Acácia, Segura et al. (2010) obtiveram melhores resultados na polpação kraft de *Acacia mearnsii*, quando comparado a *Acacia mangium* e *Acacia crassicarpa*, de forma que maiores rendimentos e menores teores de rejeitos foram relatados, sendo tais fatos associados a melhor deslignificação desta madeira, fato claramente justificado por um teor de lignina 15% inferior.

A madeira de Acácia pode também ser utilizada na polpação química em misturas com eucalipto. No caso da mistura de madeiras de *Acacia mearnsii* e *Eucalyptus saligna* na polpação kraft, é relatado um aumento gradativo nos rendimentos na medida em que a proporção de madeira de *Acacia mearnsii* é aumentada (PETRIK et al., 1984).

Foelkel (2008) ressalta que além de promover a melhora na qualidade do solo, principalmente quanto à aeração, disponibilidade de nitrogênio e teor de carbono orgânico, o cultivo de espécies de Acácia em consórcio com eucalipto promove aceleração no desenvolvimento dos indivíduos, uma vez que com as condições extremamente favoráveis, o eucalipto desponta um rápido crescimento e a Acácia busca acompanhar esse ritmo para não ser dominada.

Quanto os benefícios do *mix* de Acácia com eucalipto, industrialmente Foelkel (2008) aponta vantagens na polpação da madeira de *Acacia mearnsii* junto com eucalipto. O *mix* de fibras dessas espécies proporciona maior facilidade de drenagem e desaguamento durante a formação do papel *tissue*. Essa característica proporciona maior velocidade de operação da máquina de papel, acarretando em maior índice de produtividade.

### **Branqueamento Elementary Chlorine Free - ECF**

O branqueamento da polpa celulósica é um processo químico, que busca remover e/ou modificar quimicamente as fontes de cor na polpa, reduzindo a absorção de luz. Esse processo envolve a ação de reagentes específicos que proporcionam a oxidação, redução ou hidrólise desses constituintes da polpa, possibilitando a solubilização em soluções aquosas (DANILAS, 1988; SIXTA, 2006).

O branqueamento de polpa celulósica química é feito em múltiplos estágios. Cada etapa de branqueamento é constituída de misturadores de vapor e reagentes, de um reator, de um sistema de lavagem e de sistemas de controle de processo. Nos primeiros estágios da sequência de branqueamento, os agentes químicos utilizados têm a função de atacar quimicamente a lignina residual e outros compostos indesejáveis, a fim de fragmentá-los e eliminá-los do processo. Nos estágios finais, os agentes químicos principais têm a função de promover o alvejamento da polpa a níveis desejados de alvura (DENCE e REEVE, 1996).

Usualmente, o branqueamento é dividido em duas etapas, a primeira, em que se denomina pré branqueamento, a etapa posterior a polpação, atuando como uma deslignificação estendida. A segunda etapa, o branqueamento propriamente dito, o qual envolve a utilização de reagentes químicos para atuar na lignina residual e nos constituintes não cromóforos presentes na polpa (SIXTA, 2006).

As propriedades ópticas da polpa são utilizadas como parâmetro para o acompanhamento do branqueamento, sendo a alvura, brancura, opacidade e estabilidade

de alvura as principais propriedades utilizadas. O número kappa é aplicado para mensurar a eficiência da deslignificação, podendo ser empregado como indicador da demanda necessária de reagente químico para o branqueamento. A viscosidade da polpa possibilita o acompanhamento do ataque dos reagentes à cadeia dos carboidratos.

Antes da utilização de sequências de branqueamento livre de cloro elementar, utilizava-se o cloro elementar como agente oxidante, contudo na década de 1980, 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 (SIXTA, 2006; GOMES, 2010).

O branqueamento ECF surgiu como alternativa para atender as legislações ambientais restritivas quanto à minimização dos níveis de AOX dos efluentes de branqueamento das indústrias de celulose. Visando substituir o estágio de cloração, novas tecnologias de branqueamento foram desenvolvidas e implementadas, incluindo estágios tais como A/D, acidificação seguida de oxidação com dióxido de cloro, D\*, oxidação com dióxido de cloro em temperatura elevada, Z, oxidação com ozônio, X, pré branqueamento com xilanases, Paa, oxidação com ácido per-acético. (COLODETTE, 2011).

O branqueamento da polpa de *Acacia mangium* foi estudado por Karim et al., (2011), em que os autores analisaram diferentes pré branqueamentos em uma sequência ECF. Resultados expressivos foram relatados para o pré tratamento ácido a quente seguido de oxidação com dióxido de cloro, com menores teores de ácidos hexanurônicos (53%) e menor número kappa (27,5%), contudo com uma redução na viscosidade final (15,3%). Além disso, o estágio ácido ( $A_{hot}$ ) proporcionou uma economia de 23,4% de dióxido de cloro, quando se comparou à sequência referência ( $D_0$  Eop  $D_1$ ).

Karim et al. (2011) também avaliaram a branqueabilidade da polpa de Acácia e da polpa de *Eucalyptus camaldulensis*, eles ressaltam que não há uma metodologia totalmente aceita para mensurar a branqueabilidade, sendo optada por eles a metodologia do oxigênio equivalente total – OXE. Segundo a metodologia adotada, a *Acacia mangium* apresentou menor branqueabilidade que o eucalipto, sendo tal índice cerca de 10% inferior.

Karim (2011) comparando oito sequências de branqueamento aplicadas em *Eucalyptus camaldulensis* e *Acacia mangium*, relatou maior demanda química de oxigênio e maiores teores de AOX no efluente das polpas de Acácia. Para as oito

seqüências, o teor de AOX variou entre 0,3 – 0,8kg/tas. Quanto a DQO o efluente do branqueamento da polpa de Acácia contribuiu com 0,5 – 1,0kg/tas a mais que o Eucalipto.

### **O papel produzido com madeira de acácia**

O mercado de papéis está sendo constantemente reformulado, tal fato se deve as diferentes características exigidas pelos clientes, associadas a elevados padrões de qualidade. Desta forma, madeiras de fibra curta estão disponíveis no mercado, proporcionando a diferenciação do produto final, com destaque para algumas propriedades do eucalipto, como a opacidade, maciez da superfície do papel e boa resistência ao refino (MOHLIN et al., 2006).

A polpa de Acácia surgiu como uma alternativa para diferentes aplicações na produção de papéis, principalmente no que tange a dimensão de fibras, bem como sua associação com as propriedades do papel. Soini (1999) relata que para o refino de polpas de Acácia e de eucalipto em refinador cônico, a Acácia apresentou maior dificuldade para refino. No mesmo sentido, utilizando discos refinadores, Sepke et al., (2003) relataram um tempo de resposta maior para a Acácia, sendo tal fato também observado para refinadores PFI industriais por Liu e Rertulainen (2003).

As características do refino de *Acacia mangium* são ressaltadas por Foelkel (2012), sendo diretamente relacionadas ao tipo de refinador e características do experimento, de modo geral, o autor relata que uma grande quantidade de finos são gerados no refino desta polpa, a delgada espessura das fibras e o menor teor de hemiceluloses deixam as paredes mais fracas e com capacidade de interligação não tão adequada. Essas fibras se colapsam com facilidade e também se “empacotam” ou se agrupam com facilidade. Isso conduz a folhas mais densas e menos porosas que as dos eucaliptos.

Entretanto, papéis oriundos da polpa de Acácia se destacam pela formação, lisura e opacidade. Curiosamente, a opacidade se mantém em bom nível, mesmo com o colapso das fibras, sendo um indicador que tal propriedade é realmente dependente da população fibrosa da massa.

Quanto à demanda energética para o refino, a madeira de Acácia apresenta menores demandas quando comparadas ao eucalipto, sendo reportado por Mohlin et al. (2006). Tal fato é justificado pelas características da fibra dessa madeira, que apresenta elevada população fibrosa e menores comprimentos de fibra (FOELKEL,2012).

As propriedades do papel produzido com polpa de *Acacia mangium* foram estudadas por Mohlin et al. (2006), tais autores compararam seus resultados com a polpa de eucalipto. Concluíram que, grandes são as diferenças entre as polpas, sendo que o índice de tração foi maior para a polpa de Acácia. Os resultados também mostraram que o papel oriundo da polpa de Acácia apresentou maior densidade aparente, contudo isso não acarretou perda na resistência ao rasgo, ressaltando a qualidade dessa polpa para confecção de papéis de alta qualidade.

A elevada frequência de fibras na polpa de Acácia foi responsável por melhorar as propriedades de resistência a tração e estouro, contudo, o menor comprimento de fibra contribuiu para reduzir os valores de tal propriedade, sendo difícil correlacionar as duas variáveis nas propriedades citadas (MOHLIN et al., 2006).

Analisando a estrutura do papel e propriedades da fibra, Mohlin et al. (2006) ressaltam que a polpa de Acácia proporciona menor rugosidade superficial ao papel. A resistência à passagem de ar também diferenciou do Eucalipto, de modo que a Acácia apresentou maior resistência a passagem de ar, sendo que ambas propriedades se correlacionaram com a densidade aparente do papel.

Hai (2007) afirma que a opacidade é a propriedade do papel que reflete a habilidade para impressão, principalmente para papéis de impressão em dois lados. Comparando o papel de *Acacia mangium* com *Eucalyptus camaldulensis* o autor obteve maiores valores dessa propriedade para o papel de Acácia, com uma redução da opacidade à medida que se aumenta o grau de refino.

A propriedade de dispersão de luz do papel de Acácia e de Eucalipto mostrou-se muito distinta, de modo que para polpa refinada de Acácia o coeficiente foi de 45m<sup>2</sup>/kg, enquanto que o Eucalipto obteve 35m<sup>2</sup>/kg. Mohlin et al. (2006) correlacionam tal fato com a espessura da parede celular e índice de retenção de água.

### **Enzimas xilanolíticas**

O branqueamento de celulose nos últimos 20 anos vem passando por reformulações e melhorias tecnológicas, de modo que equipamentos de alto nível tecnológico associados com controle avançado de processo e reagentes específicos vêm proporcionando satisfatórios avanços industriais.

Pesquisas biotecnológicas têm sido desenvolvidas com intuito de fornecer novas possibilidades para a eliminação de compostos com cloro, dessa forma, enzimas específicas tem sido foco de estudos para a indústria de celulose e papel. Contudo,

alguns fatores dificultam a aplicação industrial, sendo os mais importantes: a quantidade de enzima requerida, as condições de pH e temperatura do processo produtivo e a contaminação por enzimas celulolíticas, que atacam a celulose, prejudicando a viscosidade da polpa (MONTEIRO, 2002).

Enzimas são classificadas de acordo com as reações que elas catalisam. Com base num acordo internacional que permite descrever as propriedades das enzimas, considerando sua classe, subclasse e outras características. As endo-1,4-  $\beta$ -xilanases, ou simplesmente xilanases, são designadas por E.C.3.2.1.8, grupo das glicosil hidrolases, em que 3 é a classe das hidrolases, 2 a sub-classe das glicosilases, 1 se refere as enzimas glicosidases que hidrolisam os compostos O- e S-glicosílicos e 8 é a designação para a endo-1,4 –  $\beta$ -xilanases (VIEIRA, 2007).

Depois da celulose, a xilana é o polissacarídeo mais abundante da natureza, localizando-se na parede celular secundária dos vegetais, formando uma interface lignina, celulose e hemiceluloses (BIELY, 1993). A xilana é um polissacarídeo ramificado, amorfo, formado por unidades de  $\beta$ -D-xilopiranoose, unidas por ligações  $\beta$ -1-4, com um grau de polimerização médio de 150. (ASPINAL, 1985; BIELY, 1993; COLODETTE, 2012)

Enzimas hemicelulolíticas são necessárias na hidrólise completa das xilanas, em que, as exo-1,4  $\beta$ - xilosidades e as endo-1,4  $\beta$ - xilanases atuam diretamente nessas ligações, promovendo a hidrólise do carboidrato em monômeros de xilose. Xilanases são produzidas por vários organismos- bactérias, fungos, algas, protozoários, artrópodes - contudo, bactérias e fungos secretam xilanases que atuam no material hemicelulósico liberando xilose como um produto assimilável, possibilitando o crescimento heterotrófico na xilana (KULKARNI et al., 1999).

A produção de enzimas xilanolíticas pode ocorrer pela encubação de bactérias ou fungos, específicos para xilanas, que em condições ideais de alimentação, temperatura e pH, se desenvolvem por dias e após o período determinado de encubação, as células de crescimento são removidas, restando um produto rico em enzima, o qual usualmente é concentrado por ultra filtração. O produto final é um extrato com uma coloração amarronzada e densidade próxima a da água (SENIOR et al., 1997)

Enzimas xilanolíticas têm sido amplamente estudadas e seu potencial biotecnológico é amplamente utilizado em processos industriais. Beg et al. (2001) ressaltaram as possíveis aplicações das xilanases, sendo: a) pré branqueamento de polpa kraft; b) aumento na eficiência de conversão alimentar para engorda de frango, c)

melhora na qualidade do pão, d) tratamento de resíduos hemicelulósicos, e) clarificação do mosto para produção de vinho e sucos.

### **Xilanases no pré branqueamento de polpa celulósica**

Os mecanismos pelos quais as xilanases atuam na polpa celulósica ainda não foram completamente elucidados. Uma hipótese é que a xilanase catalisa a hidrólise das xilanas redepositadas na superfície das fibras da polpa, abrindo a estrutura da polpa para o acesso dos reagentes químicos de branqueamento as estruturas cromóforas presentes (PAICE et al., 1992; DENCE e REEVE, 1996; MANJI, 2006; KHANDEPARKAR e BHOSLE, 2007).

Outra hipótese é que as xilanases hidrolisam as xilanas presentes nos complexos xilana-lignina não solubilizados durante a polpação (BEG et al., 2001; GOMES et al., 2007; KO et al., 2010). Por fim, Patel et al. (1993) sugerem que as xilanases liberam compostos cromóforos associados a carboidratos, reduzindo o número kappa e aumentando a alvura da polpa.

Uma das primeiras aplicações de enzimas para atuar na polpa celulósica é datada em 1984, em que uma mistura de enzimas foi utilizada em polpa de dissolução para remover xilanas, como resultado observou-se aumento no conteúdo de alfa celulose. Em estudo subsequente, foi observada uma surpreendente redução da demanda química para branquear a polpa, sendo relatada a xilanase como responsável por este fato (SENIOR et al., 1997).

O pré branqueamento é considerado uma etapa importante no branqueamento da polpa, em que o sucesso depende de uma operação e combinação perfeita entre pré branqueamento e a sequência completa (KARIM et al., 2011).

A xilanase não atua como agente branqueador ou deslignificador, seu desempenho proporciona maior facilidade de branqueamento da polpa nos estágios posteriores de branqueamento. A versatilidade das enzimas xilanolíticas proporciona a aplicação em coníferas e folhosas, independente da quantidade de estágios de branqueamento, podendo ser aplicadas na torre de estocagem de polpa marrom lavada ou na torre de estocagem de polpa lavada pós deslignificação com oxigênio (BURGT et al., 2002).

Avanços nos processos de desenvolvimento de enzimas têm proporcionado maior flexibilidade quanto à aplicação das enzimas bem como de seus resultados. Enzimas com resistência à temperatura e pH elevados facilitam testes industriais, além

disso, tempos de reação menores são relatados como característica positiva (BURGT et al., 2002).

A primeira indústria a realizar testes com enzimas foi relatada por Vaheri et al. (1989), em que uma indústria finlandesa, após aplicação enzimática no branqueamento e redução dos reagentes, obteve 50% de redução no teor de halógenos orgânicos adsorvíveis, contudo a polpa foi atacada por celulases presentes no extrato enzimático, acarretando perda de rendimento e viscosidade.

Em 1996, cerca de 6 indústrias de polpa Kraft no Canadá já estavam aplicando continuamente enzimas, enquanto que nos Estados Unidos as fábricas estavam realizando testes de viabilidade. Senior et al. (1997) justificaram tal fato pela maior pressão ambiental no controle de AOX pelas entidades canadenses.

Em 2002, a aplicação de enzimas na América do Norte ampliou consideravelmente, sendo relatadas treze indústrias nos Estados Unidos e sete no Canadá operando continuamente com enzimas no branqueamento; tais números respondem por cerca de 6 milhões de toneladas de polpa kraft branqueada (BURGT et al., 2002).

Os benefícios proporcionados pela adição de xilanase no pré branqueamento são relatados embasados em resultado laboratoriais e industriais. Os principais resultados relatados são melhoras na qualidade do efluente do branqueamento, relacionado à redução de AOX e dioxinas, redução do consumo de dióxido de cloro e outros agentes oxidativos do branqueamento, níveis finais de alvura mais elevados, possível economia de agentes reguladores de pH, redução do conteúdo de lignina residual na polpa, menor reversão de alvura, maior flexibilidade de operação e baixo custo de implementação (VAHERI et al. 1989; BURGT et al., 2002; SALEEM e AKHTAR, 2002).

Kenealy e Jeffries (2003) relataram que ácidos hexenurônicos são formados durante a polpação kraft a partir de resíduos de ácido 4-metil-glucurônico presentes na xilana. A clivagem da xilana permite a remoção desses grupos, possibilitando a redução de químicos que seriam utilizados para o branqueamento desses compostos. Além disso, a remoção de hexenurônico por xilanases reduz a reversão de alvura de polpa kraft branqueada (THAKUR et al., 2012).

Quanto a reversão de alvura devido a utilização de xilanases, reduções da ordem de 2,5% ISO foram relatadas por Shakes e Marandi (2011), resultando em um número de cor posterior – NCP menor. Ressaltando o que foi afirmado pelos autores supracitados,

Kim e Paik (2000) também observaram maior estabilidade da alvura em polpas tratadas com xilanases, associando tal fato a remoção de ácidos carboxílicos pelas enzimas.

Khandeparkar e Bhosle (2007) aplicando xilanase livre de celulase para o branqueamento de polpa kraft de fibra curta, oriunda da Índia, observaram a economia de 29% de compostos clorados de branqueamento, sem afetar significativamente a viscosidade da polpa, com ganho de 9,6% de alvura quando comparado a sequência sem adição de enzimas.

Damiano et al. (2003) testando a ação de xilanases laboratoriais para branqueamento de polpa kraft, observaram a redução de 28,5% da demanda de dióxido de cloro, valor próximo ao relatado por Khandeparkar e Bhosle (2007), sendo superior ao que explicita Tolan e Thibault (2002) em que, comparando a aplicação de xilanases no branqueamento ECF em laboratório, relatou a economia de 20% dos químicos oxidantes no branqueamento, com uma diferença de 2%ISO de alvura final na sequência com tratamento enzimático, conforme Figura 1.

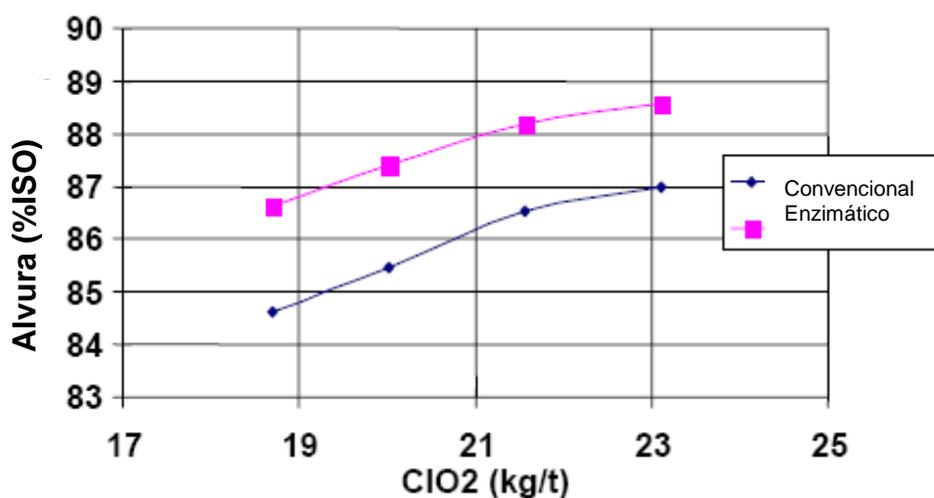


Figura 1. Comparação das alvuras finais do branqueamento enzimático e convencional (Tolan e Thibault, 2002).

Empregando xilanase no branqueamento de polpa industrial, 13,5U/g de polpa seca, Bocchini et al., (1997) relataram a redução de 20% na quantidade de cloro no branqueamento para uma mesma alvura final, com um aumento na viscosidade final da polpa. O aumento na viscosidade é justificado pela redução das hemiceluloses de cadeia curta, aumentando a proporção de açúcares de cadeia longa.

Seguindo os resultados observados pelos autores supracitados, Thakur et al. (2012) relataram bons resultados para a aplicação de xilanase em polpa industrial de

eucalipto. Aplicando 2,5U/g de polpa seca, foi relatada redução de 15% na demanda de químicos clorados e 20% na geração de AOX no efluente do branqueamento.

### **Parâmetros ambientais do branqueamento enzimático**

Conforme ressaltado anteriormente, um dos benefícios da utilização de enzimas é a redução da dosagem de agentes oxidantes com base no cloro, dessa forma, menores impactos ambientais podem ser previstos.

Thakur et al. (2012) ressaltaram que o mais atrativo benefício ambiental associado as xilanases no pré branqueamento é a potencial redução dos níveis de AOX no efluente. Contudo, podem haver efeitos negativos nas características do efluente que requerem um balanço da aplicação das enzimas.

A formação de compostos organoclorados (AOX) ocorre de maneira indireta, quando o dióxido de cloro reage com a lignina residual da polpa. Essa reação produz ácido hipocloroso e clorito simultaneamente. O pH baixo promove a conversão do ácido hipocloroso em cloro e esse cloro é responsável pela formação do AOX (KARIM, 2011).

A demanda química de oxigênio – DQO expressa a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica de uma amostra por meio de um agente químico, como o dicromato de potássio. É um parâmetro muito utilizado no controle da qualidade de efluentes industriais e residenciais (CETESB, 2013; BORGES, 2010).

Para a demanda química e oxigênio – DQO, Yin et al. (2011) observaram um aumento nesse parâmetro ambiental em indústrias que aplicam a mesma enzima em baixa dosagem. Tal fato foi associado as diferentes características da polpa e as perdas de fibra no efluente.

Analisando o efeito da adição de xilanases no branqueamento de celulose de fibra curta, Thakur et al. (2012) observaram reduções nas demandas químicas e bioquímicas de oxigênio, DQO e DBO, respectivamente, conforme Tabela 4.

Tabela 4. Caracterização do efluente do branqueamento enzimático e não-enzimático (Thakur et al. 2012)

Parâmetros	Amostra controle	Branqueamento com xilanase
AOX (kg/tsa)	0,90	0,67
DQO (kg/tsa)	62,48	62,12
DBO (kg/tsa)	39,56	31,01

### **Efeitos da aplicação de xilanases nas propriedades do papel**

A refinabilidade expressa a característica da polpa quando submetida ao refino, sendo esta etapa primordial na confecção e caracterização do papel. Dessa forma, Batalha et al. (2011) relataram que a adição de enzimas xilanases aumentou o consumo específico de energia significativamente, dificultando o refino; sendo tal fato associado ao menor conteúdo de hemiceluloses, fato que também reduziu a retenção de água na polpa.

Os mesmos autores supracitados relataram ainda que, o fato das xilanases atuarem na hidrólise das hemiceluloses superficiais afetou diretamente as propriedades mecânicas do papel, reduzindo os índices de tração e rasgo.

Seguindo os fatos explicitados por Batalha et al. (2011), Shakes e Marandi (2011) relataram pequenas reduções de algumas propriedades de resistência do papel quando a polpa foi submetida ao branqueamento por xilanase, ressaltando reduções de 3% para o índice de tração, 7,31% para o índice de rasgo e 4,73% para o arrebatamento. Contudo, os valores de bulk apresentaram aumento significativo de 5% para a sequência contendo o branqueamento enzimático.

Thakur et al. (2012) comparando o efeito da ação da xilanase em polpa kraft de fibra curta, relataram superior índice de rasgo (2,7%) para polpa tratada com xilanase, com redução do índice de arrebatamento de 3,2%. Além disso, benefícios associados a menor reversão de alvura são relatados pelos autores, em que o número de cor posterior – NCP teve uma redução de 38%, sendo tal fato associado a remoção de ácidos hexanurônicos durante o branqueamento enzimático.

### **3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALBERT, R. J. **Technical and economic feasibility of the effluent-free bleached kraft pulp mill.** In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1993 [s.l.], 1993. 23 p.

ALBERT, R. J. **Current status of TEF bleached kraft pulp mills and future trends.** In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1996 [s.l.], 1996. 38 p.

ALENCAR, G. S. B. **Qualidade da Madeira de espécies do gênero *Acacia* plantadas no Brasil.** Piracicaba. Tese. (Doutorado em Tecnologia de Produtos Florestais). Piracicaba, 2009. 131p.

ANTUNES, F. S. **Avaliação da qualidade da madeira das espécies *Acacia crassicarpa*, *Acacia mangium*, *Eucalyptus nitens*, *Eucalyptus globulus* e *Populus***

*tremuloides*. 2009. 82p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Florestais, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

ASPINAL, G. O. **The polysaccharides**. V. 1, 2 e 3. Academic Press, Londres. 1985.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL – BRACELPA. **Indústria de celulose e papel brasileira anuncia investimentos**. São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/198>>. Acesso em: 5 ago. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL – BRACELPA. **Conjuntura Bracelpa**. N.39. São Paulo, 5p. 2012. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/conjuntura/CB-039.pdf>>. Acesso em: 5 set. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS – ABRAF. **Anuário estatístico da ABRAF, ano base 2010**. Brasília, 130p. 2011.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL – BNDES. **Perspectivas de investimento na indústria: 2012 – 2015**. Visão do Desenvolvimento, n.100. Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <[www.bndes.gov.br/.../export/.../Visao\\_100.pdf](http://www.bndes.gov.br/.../export/.../Visao_100.pdf)>. Acesso em: 5 ago. 2012.

BATALHA, L. R.; SILVA, J.; JARDIM, J.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETTE, J.L. Effect of ultra sound and xylanase treatment on the physical mechanical properties of bleached eucalyptus kraft pulp. **Natural Resources Journal**. V.2, p.125 – 129. 2011.

BEG, Q. K.; KAPPOR, M.; MAHAJAN, L.; HOONDAL, G. S. Microbial xylanases and their industrial applications: a review. **Applied Microbiology and Biotechnology**. Berlin, v. 56, n. 3- 4. P. 326 – 338. 2001.

BIELY, P. **Biochemical aspects of the production of microbial hemicellulases**. In.: Hemicellulose and hemicellulases. Portland Press, Londres, 1993.

BOCCHINI, D. A.; TAVARES, V. B. GOMES, E. DA SILVA, R. **Aplicação de xilanase termoestável de *Bacillus* SP 1 no branqueamento da polpa kraft de eucalipto**. 1997. Disponível em <[http://w.celuloseonline.com.br/dr\\_celulose\\_files/dc141.pdf](http://w.celuloseonline.com.br/dr_celulose_files/dc141.pdf)>. Acesso em: 25 ago. 2012.

BORGES, M. T. **Efeitos da aplicação de xilanase na polpa kraft-o de eucalipto**. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 83p. 2010.

BURGT, T. V.; TOLAN, J. S.; THIBAUT, L. C. **US kraft mills lead in xylanase implementation**. Congresso e exposição anual de celulose e papel. 35. São Paulo, 8p. 2002.

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

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 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL, 18., 1985, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1985. p. 57-68.

COLODETTE, J. C. **Química da Madeira**. Apostila de aula. 70p. 2012.

COLODETTE, J. L. **Notas de aula da disciplina ENF 662 – Tecnologia do branqueamento de Celulose**. Universidade Federal de Viçosa, 2011.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. CESTESB – Águas **superficiais: variáveis químicas – demanda química de oxigênio** São Paulo, 2p. 2013.

COSTA, M. M. COLODETTE, J. L. **Branqueamento ECF de baixo investimento para a produção de um milhão ADT/ano na CENIBRA..** In... Anais do Congresso Iberoamericano de investigação em celulose e papel. Porto Iguazu, Argentina, 2000.

DAMIANO, V. B.; BOCCHINI, D. A.; GOMES, E.; DA SILVA, R. Application of crude xylanase from *Bacillus licheniformis* 77-2 to the bleaching of eucalyptus kraft pulp. **World journal of microbiology e biotechnology**. V.19. p. 139 – 144. 2003.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp Bleaching – principles and practice**. Atlanta, USA. Tappi press. 868p. 1996.

DANILAS, R. M. Branqueamento de pastas celulósicas. In: D’Almeida, M. L. O. **Papel e Celulose I: tecnologia de fabricação de pastas celulósicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. P. 474 – 479. 1988.

DUARTE, A. P. C.; MOTTA, J. P.; BRAZ, R. L.; RODRIGUES, B. P.; MAURI, R.; OLIVEIRA, J. T. S. **Avaliação da densidade básica e anatomia da madeira de *Acacia mangium* proveniente de reflorestamento**. Encontro brasileiro de madeiras e estruturas de madeira, 12. Lavras, 7p. 2010.

EDSTROM, S. The ‘closed’ chemical pulp mill: myth or reality? **Papermaker**, p. 24-27, September, 1994.

FIRMANTI, A.; KAWAI, S. **A series of study on the utilization of *Acacia mangium* timber as structural material**. International Wood Science Symposium. 6ed. Bali. p. 463 – 473. 2005.

FOELKEL, C. **Os eucaliptos e as leguminosas: *Acacia mangium***. Eucalyptus online book. 112p. 2012.

FOELKEL, C. **Os eucaliptos e as leguminosas: *Acacia mearnsii***. Eucalyptus online book. 87p. 2008.

GOMES, E.; GUEZ, M. A. U.; MARTIN, N.; SILVA, R. Enzimas termoestáveis: fontes, produção e aplicação industrial. **Química nova**. V. 30, n.1. p. 136 – 145, 2007.

GOMES, F. J. B. **Aperfeiçoamento do branqueamento de polpa kraft da mistura de madeira de *Pinus spp.* e *Eucalyptus spp.* pela sequência OQD\*(PO)D e OQD\*(PO)DP.** Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel). Viçosa, 147p. 2010.

GOMIDE, J. L. **Tecnologia e Química da Produção de Celulose.** Apostila de aula. 185p. 2012.

HAI, L. **Effect of PFI mill and Valley beater on fiber and paper properties in case of *Acacia Mangium* and *Eucalyptus Camaldulensis*.** Pulp and Paper technology. Asian institute of Technology. 10p. 2007.

JAHAN, M. S.; GUNTER, B. G.; RAHMAN, A. F. M. A. Substituting Wood with Nonwood Fibers in Papermaking: a win-win solution for Bangladesh. **Bangladesh Development Research Working Paper Series.** 18p. 2009.

KARIM, R. Effluent loads from different ECF bleaching sequences used in hardwood kraft pulping bleaching. **Current World Environment.** v.6, n.2 p. 201 – 206. 2011.

KARIM, R; ISLAM, N.; MALINEN, R. O. Response of *Eucalyptus camaldulensis* and *Acacia mangium* kraft pulp in different ECF bleaching options. **Wood Science Technology.** V. 45. P. 473 – 485. 2011.

KENEALY, W.R.; JEFFRIES, T.W. Enzymes processes for pulp and paper: a review of recent developments. In: GOODELL, B.; NICHOLA, D.D.; SHULTZ, T.P. (Ed). **Wood deterioration and preservation: advances in our chagin world.** San Diego: American chemical Society, 2003, p. 210 – 239.

KHANDEPARKAR, R.; BHOSLE, N. B. Application of thermoalkalophilic xylanase from *Arthrobacter* sp. MTCC 5214 in biobleaching of kraft pulp. **Bioresource Technology.** v. 98. n.4. p. 897 – 903. 2007.

KIN, D. H.; PAIK, K. H. Effect of xylanase and post treatment on oxygen bleaching of oak kraft pulp. **Journal of industrial and engineering chemistry.** V.6, n. 3. P.194 – 200. 2000.

KO, C.; LIN, Z.; TU, J.; TSAI, C.; LIU, C.; CHEN, H.; WANG, T. Xylanase production by *Paenibacillus campinasensis* BL11 and its pretreatment of hardwood kraft pulp bleaching. **International Biodeterioration and Biodegradation.** N. 64, p. 13 -19. 2010.

KULKARNI, N.; SHENDYE, A.; RAO, M. **Fems microbiological reviews.** v.23. p. 411. 1999.

LIU, F., RETULAINEN E. **Suitability of Acacia pulp for woodfree coating base paper.** Appita Annual Conference, 57. Melbourne, Austrália, p. 69, 2003.

MANJI, A. H. Extended usage of xylanase enzyme to enhance the bleaching of softwood kraft pulp. **Tappi Journal,** v.5, n.1, p. 23 -26, 2006.

MASLIN, B. R. The role and relevance of taxonomy in the conservation and utilization of Australian acacias. **Conservation Science**. v. 4, n.3, p. 1-9, 2002.

MIDGLEY, S. J.; TURNBULL, J. W. Domestication and use of Australian acacias: case studies of five important species. **Australian Systematic Botany**, v.16. p.89-102, 2003.

MOHLIN, U. B.; BURMAN, A.; SOETANTO, S. **How fibre dimensions influence refining response and paper properties:** using acacia and eucalypt as examples. Tappi Conference Paper, Atlanta , 11p. 2006.

MONTEIRO, M. C. **Estudo da biobranqueabilidade de pastas celulósicas: aspectos de processamento e ambientais.** Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 154p. 2002.

MOYA, R.; MUÑOZ, F. Physical and mechanical properties of eight fast-growing plantation species in Costa Rica. **Journal of Tropical Forest Science**. V.22, n.3, p. 317 – 328. 2010.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Mangium and other fast growing Acacias for the humid tropics.** Washington: National academy press. 1983, 65f.

PAICE, M. G.; GUMAGUL, N.; PAGE, D. H.; JURASEK, L. Mechanism of hemicellulose-direct prebleaching of kraft pulps. **Enzyme and Microbial Technology**, New York, v.14, n. 4. P;272 – 276. 1992.

PATEL, R.N.; GRABSKI, A. C.; JEFFRIES, T. W. Chromophore release from kraft pulp by purified *Streptomyces roseiscleroticus* xylanase. **Aplication microbiological biotechnology**. v. 39. p. 405 – 412. 1993.

PETRIK, A.W.; BUSNARDO, C. A.; GONZAGA, J. V.; MILANEZ, A. F. **Produção de celulose kraft a partir de misturas de madeiras de *Eucalyptus saligna* e *Acacia mearnsii*.** Congresso Anual da ABTCP, v. 17. p.297-324, 1984.

PINTO, P. C.; EVTUGUIN, D. V.; NETO, C. P. Chemical Composition and Structural Features of the Macromolecular Components of Plantation *Acacia mangium* Wood, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53. p.7856-7862, 2005.

RAGAUSKAS, A. **The chemistry and pulping of Acacia.** Technical review. Georgia. 12p. 2007.

REVISTA DA MADEIRA – REMADE. **Reflorestamento de acácia:** nova fonte de renda para o produtor florestal. n.117, 2008.

ROSLI, W. D. W.; MAZLAN, I.; LAW, K. N. Effect of kraft pulping variables on pulp and paper properties of *Acacia mangium* kraft pulp. **Cellulose Chemistry and Technology**. Roma, v.43, n.1-3, p. 9-15, 2009.

ROSSI, L. M. B.; AZEVEDO, C. P.; SOUZA, C. R. *Acacia mangium*. Embrapa Amazônia Ocidental. Documentos, 28. Manaus, 29p. 2003.

SAHRI, M. H.; IBRAHIM, F. H.; SHUKOR, N. A. A. Anatomy of *Acacia mangium* grown in Malaysia. **IAWA Journal**. V.14, n.3, p. 245 – 251. 1993.

SALEEM, M.; AKHTAR, M. S. Biobleaching of kraft pulp by xylanase produced by *Bacillus subtilis*. **International journal of agriculture and biology**. Beijing, v. 4, n.2, p. 242 – 244. 2002.

SEGURA, T. E. S.; ZANÃO, M.; SILVA JR, F. G. **Potencial da madeira de acácia para a produção de polpa celulósica kraft**. Encontro nacional da TECNICELPA, Lisboa, Portugal, 2010, 8p.

SENIOR, D. J.; HAMILTON, J.; BERNHARDT, S. A.; LUNDELL, R. Mill implementation of enzymes in pulp manufacture. **Biological Sciences Symposium**. San Francisco, p. 163 -168. 1997.

SEPKE, P. W., METZER, F. P. SELDER, H. **Refining of acacia**: Scientific and technical advances in refining and mechanical pulping. Pira International Stockholm, Suécia, 16p. 2003.

SHAKES, J.; MARANDI, A. B. **The effects of xylanase and acid pretreatments on ECF bleaching of tobacco stalk soda-AQ pulp**. International pulp bleaching conference. Proceedings TAPPI, 9p. 2011.

SIXTA, H. SÜSS, H. U.; POTTHAST, A.; SCHWANNINGER, M.; KROTSCHECK, A. W. Pulp bleaching. In. **Handbook of pulp**. Ed. SIXTA, H. Wiley-VCH, v.2, p. 609 – 893. 2006.

SOINI, P. - **Refining experiences with *Acacia mangium***. International paper and board industry conference scientific and technical advances in refining, 5, Vienna, Áustria, 9p. 1999.

THAKUR, V. V.; JAIN, R. K.; MATHUR, R. M. Studies on xylanase and laccase enzymatic prebleaching to reduce chlorine based chemicals during CEH and ECF bleaching. **Bioresources**. V. 7, n.2 p. 2220 – 2235. 2012.

TOLAN, J. S.; THIBAUT, L. **Mill scale implementation of enzymes in pulp bleaching**. TAPPI bleaching Committee and SE Region. St. Augustine, Florida, 2002. 8p.

VAHERI, M.; MIKE, K.; JOKELA, V.; KITUNEN, V.; SALKINOJA-SALONEN, M. Bleaching of kraft pulp without formation of dioxin. **International symposium on chlorinated dioxins and related compounds**. 9. Toronto, 1989.

VALE, A. T.; BRASIL, M. A. M.; MARTINS, I. S. Variação axial da densidade básica da madeira de *Acacia mangium* Willd aos sete anos de idade. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 9, n. 2, p. 85-92, 1999.

VASCONCELOS, R. L. D.; SILVA JR, C. E. **Pulp and paper properties as influenced by Wood density: same species and age of Eucalyptus.** Aracruz – ES. Centro de tecnologia, Aracruz Celulose, p. 7 – 35, 1985.

VIEIRA, D. S. **Estrutura, termoestabilidade e atividade de xilanases:** um estudo via simulação molecular. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 148p. 2007.

WEHR, T. R.; BARRICHELO, L. E. G. Cozimento kraft com madeiras de Eucalyptus grandis de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos. In: **CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL**, 25, São Paulo, 1992. Anais...São Paulo: ABTCP, 1992, p.161-177. v.25. p.1-17.

YAHYA, R.; SUGIYAMA, J.; GRIL, J. Some anatomical features of an hybrid, *A. mangium* and *A. auriculiformis* grown in Indonesia with regard to pulp yield and paper strength. **Journal of Tropical Forest Science**. Kepong, v.22, n.3, p.343 – 351, 2010.

YIN, C.; GOYAL, G.; TREPOW, A.; KALKA, J. **Effect of low dosage xylanase on pulp in prebleach treatment process.** 2011. Us patent application 20110108222. Disponível em: < <http://www.patentstorm.us/applications/20110108222/fulltext.html>>. Acesso em: 14 ago. 2012.

# PROPRIEDADES DA MADEIRA DE *Acacia mangium* CULTIVADA EM CONSÓRCIO COM EUCALIPTO VISANDO A PRODUÇÃO DE PAPEL

## 1. Resumo

O objetivo desse trabalho foi analisar o efeito do plantio misto do clone do híbrido *Eucalyptus grandis* X *Eucalyptus urophylla* e *Acacia mangium* nas propriedades da madeira de Acácia para produção de polpa branqueada e papel, analisando a densidade básica e propriedades químicas da madeira e parâmetros anatômicos das fibras. Os tratamentos envolveram diferentes proporções de árvores de Acácia e Eucalipto e o espaçamento de plantio entre elas em diferentes talhões. Os resultados da densidade básica da madeira de Acácia são condizentes com os valores referenciados pela literatura, sendo encontrada uma média de 402kg/m<sup>3</sup>. Quanto aos parâmetros anatômicos das fibras, o tratamento 3 (80% árvores de Eucalipto +20% árvores de Acácia, num espaçamento de 9m<sup>2</sup>) diferenciou-se dos demais, apresentando os maiores índices para o comprimento de fibra, espessura de parede celular, largura de fibra e diâmetro de lume. O consórcio referente a 65% árvores de eucalipto + 35% árvores de Acácia, num espaçamento de 9m<sup>2</sup>, esteve bem próximo do tratamento 3, apresentando apenas menor comprimento de fibra. A madeira de Acácia apresentou maior diâmetro de lume e largura de fibra quando comparada a madeira de eucalipto, tal característica pode proporcionar diferenças nas características do papel. Quanto à constituição química, entre os tratamentos, observou-se que o monocultivo de Acácia em área útil por planta de 9 m<sup>2</sup>, obteve maior teor de metais, além de maior teor de extrativos totais. Comparada ao eucalipto, a madeira de Acácia apresentou elevado teor de extrativos, em média 5,1%, maior teor de metais, 0,18%, além de maiores teores de manana. A proporção S/G para a madeira de Acácia foi menor para todos os tratamentos, média de 1,1, comparada ao eucalipto, média 2,6; este fato indica que a lignina da madeira de Acácia é mais condensada e mais complexa de ser fracionada e removida na polpação e posterior branqueamento.

## 2. Introdução

O plantio em consórcio vem se tornando prática comum no Brasil, sendo referenciadas experiências de sucesso com a interação de pastagens, florestas e culturas agrícolas. Os Sistemas Agroflorestais – SAF's são alternativas de baixo custo e interessantes na reestruturação da qualidade do solo e na distribuição da fonte de renda.

Contudo, plantios mistos exclusivamente de espécies arbóreas não são alternativas frequentemente adotadas pelas empresas florestais, predominando o monocultivo. Foelkel (2012) ressalta que em condições precárias do solo, o plantio de espécies leguminosas arbóreas favorece a recomposição das condições nutricionais, possibilitando maior vigor de crescimento às árvores, sendo o plantio misto uma das alternativas de promover o rápido crescimento vegetativo e melhora nas condições do solo.

O comportamento da madeira durante as etapas de produção de celulose e papel está associado às características químicas e estruturais da mesma. O conhecimento dessas propriedades permite a escolha de melhores matérias primas para suprir a elevada demanda das fábricas de celulose, minimizando o impacto da variabilidade de madeira na qualidade final do produto (PASCOAL NETO et al., 2011).

As propriedades anatômicas associadas às fibras da madeira estão diretamente relacionadas com as propriedades do papel, sendo o estudo dessas características fundamental para o conhecimento e qualificação da matéria prima destinada a produção de celulose e papel. Diferentes ritmos de crescimento podem promover formações distintas no tecido lenhoso da madeira, gerando fibras com características específicas.

Além disso, a fibra de *Acacia mangium* possui características específicas, que proporcionam efeitos nas propriedades do papel, com destaque para o menor comprimento, maior largura e diâmetro de lume, favorecendo assim a colapsibilidade durante o refino da polpa celulósica (ANTUNES, 2009; DUARTE et al., 2010).

A densidade básica é um dos fatores mais empregados na qualificação e segregação de matéria prima para indústria de celulose, painéis, carvão. Essa propriedade da madeira está diretamente relacionada às características anatômicas e químicas da madeira.

Fundamentalmente, madeiras de baixa densidade proporcionam uma melhor impregnação dos cavacos durante a polpação, contudo produzem cavacos mais leves e que ocupam um maior espaço no digestor, sub utilizando a capacidade do equipamento. Por outro lado, densidade básica elevada pode aumentar a taxa de rejeito da polpação, inviabilizando o processo de produção de celulose.

A constituição química da madeira está relacionada com diversos fatores inerentes ao crescimento da árvore e aos fatores genéticos carregados pela planta. A quantificação dos principais elementos constituintes da madeira possibilita correlacionar

efeitos genéticos e silviculturais, assim como os possíveis efeitos dessa madeira no processo de polpação, branqueamento e produção do papel.

O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito do plantio em consórcio de *Acacia mangium* com o híbrido *Eucalyptus grandis* X *Eucalyptus urophylla* nas propriedades químicas, densidade básica e parâmetros de fibras da madeira de Acácia, visando à produção de polpa celulósica e papel.

### 3. Material e Métodos

#### 3.1 Caracterização da madeira

Foi utilizada a madeira de *Acacia mangium* e do híbrido *Eucalyptus grandis* X *Eucalyptus urophylla*, com 6 anos de idade, oriundo de plantio florestal da empresa Celulose Nipo Brasileira – CENIBRA. O material é proveniente de dois talhões, os quais foram subdivididos em quatro blocos. Em cada bloco haviam seis parcelas distribuídas sistematicamente, das quais foram coletadas as árvores para execução deste projeto.

As seis parcelas de cada bloco referem-se aos diferentes tratamentos utilizados nesse estudo, assim, para cada tratamento, foram coletadas cinco árvores selecionadas ao acaso nas parcelas pertinentes.

Os tratamentos envolveram diferentes proporções de árvores de Eucalipto e Acácia plantadas num mesmo talhão, onde variou o número de árvores de cada espécie e o espaçamento das mesmas (Tabela 1). Ressalta-se que os tratamentos 1 e 2 foram utilizados como referências para efeito de comparação.

Tabela 1. Caracterização dos tratamentos submetidos ao plantio em consórcio.

Tratamento	Percentual de árvores na parcela (%)		Espaçamento médio de plantio (m <sup>2</sup> )
	Eucalipto	Acácia	
1	0	100	9
2	100	0	9
3	80	20	9
4	65	35	9
5	50	50	9
6	50	50	4

Os plantios situam-se na região de Belo Oriente, Minas Gerais, a 19°18'50" de latitude Sul e 42°23'38" de longitude Oeste, com altitude média de 240 metros. O clima, segundo a classificação de Köepen, é do tipo "Cwa", caracterizado como tropical de

altitude, com precipitação média anual de 1233mm, déficit hídrico anual de 316,9 mm e temperatura média anual de 23°C.

Em todos os tratamentos foram gerados cavacos a partir de cinco árvores com bom estado fitossanitário, correspondendo às classes de diâmetro dominante do povoamento. Para os estudos relacionados à química da madeira, produziu-se serragem, a partir dos cavacos, em moinho Willey (TAPPI T257 om-92) e posterior classificação em peneiras metálicas 40/60 mesh, conforme metodologia SCAN 40: 97.

Para a determinação da densidade básica da madeira seguiu-se o procedimento descrito pela Norma Brasileira de Regulamentação 11941 (ABNT, 2003), utilizando cavacos para mensurar esta propriedade física.

Nas análises anatômicas, foram utilizados os cavacos de cada tratamento, em que os mesmos foram transformados em palitos para posterior individualização das fibras.

Os dados de produtividade do experimento foram fornecidos pela empresa CENIBRA, Figura 1, e estão distribuídos em produtividades por espécie e por tratamento.

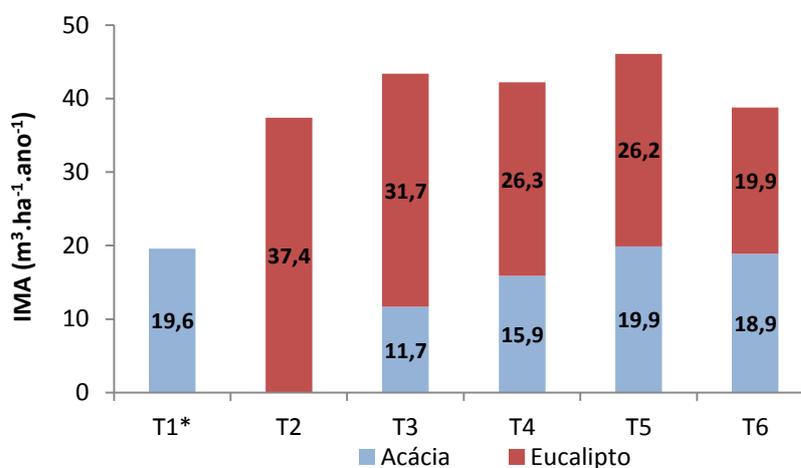


Figura 1. Incremento médio anual dos tratamentos de *Acacia mangium* e eucalipto plantados em consórcio com 6 anos de idade.

\* T1: Tratamento 1, monocultivo de *A. mangium*, espaçamento 3,0 x 3,0m; T2: tratamento 2, monocultivo de eucalipto, espaçamento 3,0 x 3,0m; T3: tratamento 3, Eucalipto (80%) consorciado com *A. mangium* (20%), espaçamento 3,0 x 3,0m; T4: Tratamento 4, Eucalipto (65%) consorciado com *A. mangium* (35%), espaçamento 3,0 x 3,0m; T5: Tratamento 5, Eucalipto (50%) consorciado com *A. mangium* (50%), espaçamento 3,0 x 3,0m; T6: Tratamento 6, Eucalipto (50%) consorciado com *A. mangium* (50%), espaçamento 2,0 x 2,0m.

### 3.2 Análise anatômica das fibras da madeira

Para mensuração das fibras, palitos oriundos dos cavacos foram submetidos ao processo de maceração, em que os palitos foram transferidos para um frasco de 25 ml contendo solução de ácido acético/peróxido de hidrogênio em proporção de 1:1 (v/v),

sendo completamente lacrado e transferido para estufa a 60 °C, durante 48 horas, método este proposto por Dadswel (1972).

Após a reação em estufa, as fibras foram lavadas em água destilada e coradas em azul de astra. Posteriormente, foram montadas lâminas temporárias e mediram-se 30 fibras individualmente, determinando o comprimento, largura, diâmetro do lume e espessura da parede da fibra. Para essas medições utilizou-se um microscópio ótico, com um sistema de aquisição de imagens, através de uma câmera acoplada, possibilitando a visualização das fibras diretamente no monitor e posterior captura da imagem, com o auxílio do software Axio-Vision.

A determinação da espessura da parede celular foi determinada pela metade da diferença entre a largura da fibra e diâmetro do lume.

### **3.3 Composição química da madeira**

As normas/metodologias empregadas para a caracterização química foram: cinzas (TAPPI 211 om-93), metais (TAPPI T266 om-94), extrativos em etanol/tolueno (TAPPI 204 cm-94), extrativos em água quente (TAPPI 207om-93), lignina Klason (TAPPI 222 om-88), lignina ácida insolúvel (TAPPI Um-250), ácidos urônicos totais (SUNDBERG et al. 1996), grupos acetila (SOLAR et al. 1987), lignina siringila/guaicila (S/G) (LIN e DENCE, 1992) e composição de açúcares (HPLC, pós hidrólise ácida, conforme TAPPI 249 om-85).

### **3.4 Delineamento experimental**

Para as propriedades físicas e anatômicas da madeira que foram analisadas nesse trabalho, procedeu-se a análise de variância e quando observada diferença significativa entre os tratamentos, foram aplicados testes de média, Tukey – 5% de probabilidade.

## **4. Resultados e Discussão**

### **4.1 Densidade básica da madeira**

Os valores médios da densidade básica da madeira em função dos tratamentos estão dispostos na Tabela 2. Tratamentos consociados e em condições de maior competição com o eucalipto, favoreceram o aumento da densidade da madeira da Acácia (T3 e T4). Tais valores condizem com os resultados encontrados na bibliografia, caracterizando a madeira de *Acacia mangium* como de média densidade. Contudo

contrasta com os resultados de Vale et al. (1999), uma vez que tais autores relataram densidades superiores ( $520 \text{ kg.m}^{-3}$ ) para a mesma espécie com idade de sete anos.

Tabela 2. Densidade básica média ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) da madeira de *Acacia mangium* e do híbrido *E. urophylla* X *E. grandis* com 6 anos de idade.

Tratamento	Espécie	Composição do consórcio (%)	Densidade básica ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
1 (100A)***	<i>Acacia mangium</i>	100	401 BC*
2 (100E)	<i>E. urophylla</i> X <i>E. grandis</i>	100	533 A
3 (80E/20A)	<i>Acacia mangium</i>	20	417 B
4 (65E/35A)	<i>Acacia mangium</i>	35	426 B
5 (50E/50A)	<i>Acacia mangium</i>	50	377 C
6 (50E/50A)	<i>Acacia mangium</i>	50**	392 BC

\*médias seguidas de uma mesma letra na mesma coluna, não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

\*\*espaçamento médio 2x2m.

\*\*\*refere-se ao percentual de árvores plantadas no talhão, E = eucalipto, A = acácia.

A faixa de densidade encontrada encontra-se abaixo do ideal recomendado para produção de celulose. Foelkel (2012) indica classes de densidade básica entre 500 e 550  $\text{kg.m}^{-3}$ , ressaltando que densidades inferiores proporcionam maiores custos produtivos e subutilização da capacidade do digestor. Tal fato pode ser explicado pela afirmação de Carpin et al. (1985) em que as condições silviculturais, local de crescimento, condições de solo e clima influenciam na densidade da madeira.

Antunes (2009) observou densidades básicas de  $440 \text{ kg.m}^{-3}$ , de modo que nesse trabalho não foram observados valores superiores a  $426 \text{ kg.m}^{-3}$  para a mesma espécie em estudo.

De acordo com Demuner et al. (1991) existem evidências de que madeiras com maior densidade básica têm fibras menos flexíveis, devido aos elevados valores de momento de inércia da seção transversal das fibras, em consequência da maior espessura de parede. A um mesmo nível de refino, fibras com tais características são mais resistentes à ação de forças de consolidação durante a formação da folha de papel, resultado em papel menos resistente, com estrutura mais aberta, com maior volume específico, porosidade, opacidade e aspereza da superfície.

#### 4.2 Parâmetros anatômicos das fibras

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios para os parâmetros anatômicos de comprimento e largura de fibra, espessura de parede celular e diâmetro do lume dos tratamentos envolvendo *Acacia mangium* e do híbrido *Eucalyptus urophylla* X *Eucalyptus grandis*, com 6 anos de idade.

A análise de variância, Anexo 1, Quadros 1 ao 5, mostrou que existe diferença significativa para todos os parâmetros anatômicos em função do plantio em consórcio. O plantio misto de eucalipto com Acácia influenciou na característica da fibra, contudo tais influências não são justificadas apenas pela maior ou menor proporção de Acácia plantada no talhão.

Tabela 3. Valores médios de comprimento, espessura de parede, largura de fibra e diâmetro de lume da madeira de acácia e eucalipto plantados em consórcio, com 6 anos de idade.

Tratamentos	Comprimento	Espessura de parede	Largura		Diâmetro de Lume
			(µm)		
1	1085 BC	4,6 B	21,0 B		11,6 B
2	1113 ABC	4,8 AB	20,0 C		10,2 C
3	1167 A	5,0 A	23,0 A		12,8 A
4	1063 C	5,0 A	23,2 A		13,1 A
5	1130 AB	5,0 A	21,0 B		11,0 BC
6	1098 BC	4,9 AB	21,3 B		11,4 B

Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

O comprimento de fibras é um importante parâmetro das polpas celulósicas quando se comparam polpas de fibra longa e polpas de fibra curta. As polpas de fibra longa são principalmente utilizadas para produção de papéis com elevadas resistências mecânicas. Para as polpas de fibra curta, o comprimento apresenta caráter secundário, sendo as dimensões transversais, espessura e largura de lume, mais importantes (SILVA, 2011).

O comprimento da fibra de Acácia variou entre 1063 e 1167µm, enquanto que o eucalipto obteve média de 1113µm. Estatisticamente, o plantio caracterizado por 80% Eucalipto e 20% Acácia plantados num espaçamento de 9m<sup>2</sup>, apresentou o maior valor para o comprimento de fibra.

A espessura de parede na madeira de Acácia foi maior nos tratamentos 3, 4 e 5, com valores superiores a 5µm. Por outro lado, o tratamento composto pelo monocultivo de Acácia, apresentou a menor espessura de parede celular.

Segundo a classificação da Comisión Panamericana de Normas Técnicas – COPANT (1974) as madeiras de Acácia e de Eucalipto apresentam fibras de paredes delgadas. Segundo Carpim et al. (1987), fibras com maior espessura de parede proporcionam maior volume específico e maior resistência à passagem de luz através da folha de papel (opacidade).

Além disso, Smook (2002) descreve que fibras de maior comprimento exercem influência significativa e positiva sobre a resistência ao rasgo do papel. O autor afirma que fibras com maior espessura de parede também contribuem para o incremento da resistência ao rasgo e se correlacionam de forma negativa com o número de fibras por grama de polpa e de forma positiva com o coarseness e volume específico do papel.

Os tratamentos com maiores proporções de eucalipto em consorcio com Acácia (T3 e T4) proporcionaram maior largura de fibra para a madeira de Acácia. O diâmetro do lume obteve comportamento similar à largura de fibra, em que o eucalipto obteve o menor valor de todos os tratamentos. A largura da fibra de Acácia apresentou valores superiores à fibra de eucalipto, com índices até 13,7% superiores.

Os resultados encontrados para o parâmetro de largura de fibra estão próximos dos relatados por Alencar (2009) ao estudar quatro materiais genéticos de *Acacia mangium*, sendo encontrados valores entre 22,0 e 27,75 $\mu$ m. Contudo, para os demais parâmetros anatômicos, pequenas diferenças existem, sendo observado por Alencar (2009) comprimentos de fibras entre 810 e 980 $\mu$ m, diâmetro de lume entre 15,75 e 21,25 $\mu$ m e espessura de parede celular entre 3,12 e 4,62 $\mu$ m. Essas diferenças podem ser justificadas pela diferença na idade dos materiais estudados, visto que nesse experimento o material tinha 6 anos meses de idade, enquanto que Alencar (2009) trabalhou com material de 5 anos. Contudo, além da influência da idade, o material genético e as características do local de crescimento também podem influenciar os parâmetros anatômicos (SAHRI, 1993).

#### **4.3 Composição química da madeira**

Na Tabela 4 são apresentados os valores médios dos parâmetros químicos da madeira de acácia e eucalipto, referentes aos consórcios silviculturais.

Observa-se que os tratamentos submetidos ao consórcio com 50% acácia e 50% eucalipto obtiveram menores valores médios do teor de hemiceluloses, com valores inferiores para as xilanas.

Os teores de açúcares não foram influenciados pelos consórcios. Somando-se celulose e hemiceluloses, temos um percentual médio de 67,08% para a madeira de Acácia. Antunes (2009) obteve um valor de 66,55% para o índice de holoceluloses, Alencar (2009) relata teores para *Acacia mangium* variando de 63,51 a 68,09%. Teores elevados de holoceluloses tendem a proporcionar maior rendimento na polpação química.

Tabela 4. Composição química da madeira de acácia e eucalipto plantada em consórcio, com 6 anos de idade.

Parâmetro (%)	T1 100A*	T2 100E	T3 20A/80E	T4 35A/65E	T5 50A/50E	T6 50A/50E
<b>Celulose</b>	<b>47,02</b>	<b>48,77</b>	<b>48,16</b>	<b>47,54</b>	<b>48,13</b>	<b>47,80</b>
<b>Hemiceluloses</b>	<b>19,16</b>	<b>19,08</b>	<b>19,63</b>	<b>19,39</b>	<b>18,86</b>	<b>18,85</b>
Xilana	10,5	10,1	10,8	10,9	10,2	10,3
Manana	1,54	0,80	1,60	1,37	1,47	1,40
Galactana	0,67	1,32	0,77	0,67	0,76	0,75
Arabinana	0,18	0,20	0,19	0,19	0,18	0,19
Urônicos	3,17	3,71	3,19	3,12	3,05	3,05
Acetila	3,10	2,95	3,08	3,14	3,2	3,16
<b>Extrativos</b>	<b>5,3</b>	<b>3,4</b>	<b>5,0</b>	<b>4,7</b>	<b>5,1</b>	<b>5,4</b>
<b>Lignina total</b>	<b>28,3</b>	<b>28,3</b>	<b>27,7</b>	<b>27,7</b>	<b>27,8</b>	<b>28,4</b>
Lignina klason	26,6	25,6	25,8	26	26	26,5
Lignina solúvel	1,7	2,7	1,9	1,7	1,9	1,9
Siringil/Guaiacil	1,2	2,7	1,1	1,2	1,2	1,2
<b>Cinzas **</b>	<b>0,25 A</b>	<b>0,15 B</b>	<b>0,19 AB</b>	<b>0,15 B</b>	<b>0,17 AB</b>	<b>0,16 AB</b>

\*proporção de árvores plantadas no talhão, A= acácia; E = eucalipto.

\*\*médias seguidas pela mesma letra na linha não diferem estatisticamente, a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Nesse trabalho, para a madeira de Acácia, observou-se um teor médio de 0,72% de galactanas e 0,19% para as arabinanas. Contudo um maior teor de mananas foi preponderante em todos tratamentos de Acácia, sendo que a média ficou em 1,47% enquanto a literatura traz valores de até 1%. O teor de xilanas para a madeira de eucalipto em monocultura foi inferior a todos os outros tratamentos.

Pinto et al., (2005) encontraram teor médio de 10,9% para xilanas na madeira de *Acacia mangium*, sendo esse número próximo a média de cada tratamento desse trabalho. Para as galactanas e arabinanas, os autores citados relatam teores de 0,6 e 0,2%, respectivamente.

O teor de extrativos para a madeira de acácia não apresentou tendência clara de influência do consórcio. As principais diferenças observadas entre as espécies estão relacionadas ao percentual de extrativos, ácidos urônicos, teor de mananas e galactanas. Além disso, a proporção de lignina siringil/guaiacil e o teor de metais na madeira foram outros fatores que diferiram e interferem diretamente na qualidade da madeira para a produção de celulose e papel.

O maior teor de ácidos urônicos foi encontrado para a madeira oriunda do monocultivo de eucalipto. Magaton et al. (2012) ressaltaram que maiores teores do

ácido metilglucourônico contribuiu positivamente para a retenção de xilanas na polpa, contribuindo para maior rendimento na polpação kraft. No mesmo contexto, Jiang et al. (2000) ressaltaram que maiores rendimentos são obtidos pois os ácidos 4-O-metilglucourônico são convertidos parcialmente em ácidos hexanurônicos, os quais são relativamente estáveis durante o tratamento alcalino, evitando reações de despolimerização terminal dos carboidratos.

Contudo, um maior teor de ácidos urônicos está diretamente correlacionado com o consumo de álcali efetivo na polpação, fato esse explicado por Gomide et al. (2005), sendo que os autores obtiveram uma correlação linear de 77%. A quantidade de ácidos hexanurônicos na polpa depende da madeira e das condições de polpação (COSTA et al., 2000).

O teor de lignina observado para os tratamentos encontra-se na faixa aceitável para a produção de celulose, visto que Gomide et al. (2005) analisando os melhores clones de eucalipto do Brasil encontrou teores de lignina entre 27,5 e 31,7%. Contudo, o teor de lignina na madeira não expressa absolutamente o comportamento na polpação e branqueamento, uma vez que elevados teores de extrativos (FONSECA et al., 1996) e a composição S/G (PEREIRA et al., 1994; GOYAL, 1999); são índices relatados pela literatura como fatores chave na redução de álcali na polpação e de químicos no branqueamento.

Analisando quatro diferentes madeiras de *Acacia mangium*, 5 anos de idade e não cultivadas no Brasil, Alencar (2009) obteve para o teor de lignina total valores entre 24,79 e 26,83%, sendo estes inferiores aos resultados obtidos nesse trabalho.

Não houve diferença significativa entre os tratamentos com Acácia e com Acácia em consórcio para a relação S/G. O valor superior para a madeira de eucalipto (T2) expressa a facilidade da realização do cozimento, bem como o posterior branqueamento da polpa celulósica.

Hinchee et al. (2011) relataram significativa redução da carga alcalina na polpação Kraft devido aumento da relação S/G, obtendo maior rendimento do processo. Nesse estudo, uma alteração genética no gene *cald5H* acarretou no aumento em 36,7% na relação S/G, além de redução na fração de lignina insolúvel e aumento da lignina solúvel. Conseqüentemente isso causou uma redução de 15% na demanda de álcali efetivo na polpação e um ganho de rendimento de 2,8% quando comparado a referência (S/G = 2,32). Pinto et al., (2005) comparando as principais espécies de fibra curta utilizadas para produção industrial de celulose, relataram que além da redução da

demanda de álcali na polpação, a maior relação S/G favorece a economia de dióxido de cloro no branqueamento.

Ressaltando os baixos teores de unidades siringil na lignina da madeira de *Acacia mangium*, para cavacos oriundos de árvores de sete anos de idade utilizadas na produção de celulose na Indonésia, Pinto et al., (2005) relataram uma proporção de 0,98 na relação S/G. Além disso, os autores relataram que a lignina da *Acacia mangium* possui elevado grau de condensação, contribuindo negativamente na polpação e posterior branqueamento.

O teor de extrativos da madeira de *Acacia mangium* é relatado pela literatura como algo crítico, uma vez que o percentual na madeira é superior às demais espécies de fibra curta empregadas industrialmente para a produção de celulose (FOELKEL, 2012; RAGAUSKAS, 2007). Nesse trabalho, numericamente o consórcio não influenciou o teor de extrativos das madeiras de Acácia estudadas. O maior valor encontrado foi 5,4% para a madeira cujo tratamento teria 50% de cada espécie num espaçamento mais adensado, sendo que, a média para os tratamentos envolvendo madeira de Acácia foi de 5,1%. A madeira de eucalipto apresentou teor de extrativo 33% inferior.

Pinto et al. (2005), relataram para a madeira de *Acacia mangium*, com sete anos de idade, um teor médio de extrativos igual a 4,46%, valor esse inferior ao encontrado em todos tratamentos de Acácia desse trabalho, mas ainda assim elevado quando comparado aos diferentes clones de eucalipto utilizados na produção de celulose no Brasil.

A composição de metais na madeira de acácia e eucalipto, Tabela 5. De modo geral, a madeira de Acácia apresentou maiores teores de cobre, ferro, magnésio e potássio. Menores valores foram observados para o manganês. O cálcio não apresentou distinção da madeira de Eucalipto para Acácia.

Tabela 5. Teores médios de metais da madeira de acácia e eucalipto oriunda de plantios em consórcio com 6 anos de idade, em ppm.

<b>Tratamento</b>	<b>Cálcio</b>	<b>Cobre</b>	<b>Ferro</b>	<b>Magnésio</b>	<b>Manganês</b>	<b>Potássio</b>
<b>1</b>	592	4,38	64,7	229	11,6	758
<b>2</b>	465	1,75	42,2	178	15,0	536
<b>3</b>	485	4,11	47,7	233	10,9	644
<b>4</b>	427	4,17	79,5	217	13,2	599
<b>5</b>	538	5,60	80,8	240	14,1	605
<b>6</b>	540	4,80	74,0	216	11,4	566

Entre os tratamentos de Acácia, destaca-se o tratamento 5, plantio misto em 50% de Eucalipto e 50% de Acácia, com espaçamento de 9m<sup>2</sup>, com os maiores valores para cálcio, cobre, ferro, manganês e magnésio.

De acordo com Albert (1995), a presença de elementos minerais não processuais pode causar incrustações, entupimentos e consumo de químicos no branqueamento, acarretando na menor performance do processo de industrialização da madeira à celulose. Outra fonte destes elementos é o desgaste de equipamentos metálicos.

Em fábricas kraft, Bryant e Edwards (1994) compararam o fluxo de elementos minerais, tendo como principal resposta um acompanhamento de 30% de manganês e 60% de ferro da madeira presente na polpa pós polpação. Comparando a madeira de Acácia ao Eucalipto, a Acácia pode contribuir com uma maior quantidade de ferro no sistema e menor de manganês. Menor quantidade de manganês contribui na redução do uso de quelantes no branqueamento, reduzindo a decomposição do reagente de branqueamento.

## 5. Conclusões

A densidade básica encontrada para madeira de *Acacia mangium* se classifica como média densidade. O plantio em consórcio influenciou a densidade básica, de modo que tratamentos submetidos a maior competição com eucalipto obtiveram maiores densidades, destacando-se plantios com 20% e 35% de acácia com densidades de 417 e 426 kg.m<sup>-3</sup>, respectivamente.

O plantio misto de Acácia com eucalipto influenciou nas características das fibras da madeira, sendo observada menor espessura de parede celular para a madeira oriunda da monocultura de Acácia.

As propriedades anatômicas das fibras de *Acacia mangium* caracterizam tal espécie para produção de celulose e papel, sendo dominante maior largura de fibra e diâmetro de lume na madeira de Acácia quando comparada ao Eucalipto.

No monocultivo de Acácia, observou-se maior teor de cinzas, extrativos e lignina, apontando que o plantio misto influencia positivamente na qualidade da madeira de Acácia.

Os parâmetros químicos analisados para a madeira das espécies estudadas apontam diferenças significativas entre o Eucalipto e a Acácia. Maiores valores de

extrativos e menores valores da relação S/G para a madeira de Acácia foram observados.

## 6. Referências Bibliográficas

ALBERT, R. J. **Worldwide status of effluent-free technology for bleached kraft pulp production.** In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1995 [s.l.], 1995. 37 p.

ALENCAR, G. S. B. **Qualidade da Madeira de espécies do gênero *Acacia* plantadas no Brasil.** Piracicaba. Tese. (Doutorado em Tecnologia de Produtos Florestais). Piracicaba, 2009. 131p.

ANTUNES, F. S. **Avaliação da qualidade da madeira das espécies *Acacia crassicarpa*, *Acacia mangium*, *Eucalyptus nitens*, *Eucalyptus globulus* e *Populus tremuloides*.** 2009. 82p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Florestais, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 11941:** madeira: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003. 6 p.

BRYANT, P. S.; EDWARDS, L. L. **Monitoring and control of transition element in kraft mill fiberlines.** [S.l.: s.n.], 1994. 23p.

CARPIM, M. A.; BARRICHELLO, L. E. G.; DA SILVA JUNIOR, C. E.; DIAS, R. L. V. A influência do número de fibras por grama nas propriedades óticas do papel. – XX congresso anual de celulose e papel -ABTCP. **Anais...** São Paulo, 1987, p.183.

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 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL, 18. 1985, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1985. p. 57-68.

COSTA, M. M. COLODETTE, J. L. **Branqueamento ECF de baixo investimento para a produção de um milhão ADT/ano na CENIBRA.** Congresso Iberoamericano de investigação em celulose e papel **Anais....** Porto Iguazu, Argentina, 2000.

COMISIÓN PANAMERICANA DE NORMAS TÉCNICAS – COPANT – Descripción de características generales, macroscópicas de las maderas angiospermas dicotiledóneas. **COPANT**, v.30, p. 1-19, 1974.

DADSWELL, H.E. The anatomy of eucalypt wood. **CSIRO Forest Products Laboratory**, Melbourne, n.66, p.1-28, 1972.

DEMUNER, B. J.; DORIA, E. L. V.; CLAUDIO-DA-SILVA JR., E. & MANFREDI, V. As propriedades do papel e as características da fibra de eucalipto. XXIV Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP. **Anais...**São Paulo: 1991. 621-641.

DUARTE, A. P. C.; MOTTA, J. P.; BRAZ, R. L.; RODRIGUES, B. P.; MAURI, R.; OLIVEIRA, J. T. S. **Avaliação da densidade básica e anatomia da madeira de *Acacia mangium* proveniente de reflorestamento.** Encontro brasileiro de madeiras e estruturas de madeira, 12. Lavras, 7p. 2010.

FOELKEL, C. **Os eucaliptos e as leguminosas: *Acacia mangium*.** Eucalyptus online book. 112p. 2012.

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

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica para produção de celulose da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**. v.29, n.1, p.129-137. 2005.

GOYAL, G. C.; FISHER, J. J.; KROHN, M. J.; PACKOOD, R. E.; OLSON, J. R. Variability in pulping and fiber characteristics of hybrid poplar trees due to their genetic makeup, environmental factors, and tree age. **Tappi Journal**, v82, n.5, p.142- 147, 1999.

HINCHEE, M; BASSA, A.G. M.C; ROTTMANN, W.; CHANG, S ; KWAN, B. 2011. Biotech enhanced levels of syringyl lignin improves *Eucalyptus* pulping efficiency. In. **5th International Colloquium on Eucalyptus Pulp**. Porto Seguro, BA, Brazil.

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

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

MAGATON, A. S.; SILVA, T. C. F.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D.; MILAGRES, F. R. Behavior of xylans from eucalyptus species. Part 1. The influence os structural features of eucalyptus xylans on their retention in Kraft pulp. **Holzforschung**. N.34. p1 – 8. 2012.

MOKFIENSKI, A.; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C. Importância da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira de eucalipto no desempenho da linha de fibra. Colóquio internacional sobre celulose kraft de eucalipto. **Anais...** Viçosa-MG-Brasil, p.15-38. 2003.

PASCOAL NETO, C.; EVTUGUIN, D.; PINTO, P.; SILVESTRE, A.; FREIRE, C. Química da madeira de *Eucalyptus globulus*: especificidades e impactos nos processos de cozimento e branqueamento. 2011. **Tecnicelpa.com**. Disponível em: <[www.tecnicepa.com/files/CozimentoBranqueamento.pdf](http://www.tecnicepa.com/files/CozimentoBranqueamento.pdf)>. Acesso em 11 dez. 2012.

PINTO, P. C.; EVTUGUIN, D. V.; NETO, C. P. Effect of structural features of wood biopolymers on hardwood pulping and bleaching performance. **Industrial & engineering chemistry research**. V.44, p. 9777 – 9784, 2005.

PEREIRA, D. E. D.; DEMUNER, B. J.; BERTOLUCCI, F. L. G. ; PASQUALI, S. M. A relação guacil/siringila como critério de seleção de árvores e sua importância no processo de deslignificação. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 1. **Anais ...** Vitória: ABTCP, 1994, p. 21 – 31.

RAGAUSKAS, A. **The chemistry and pulping of Acacia**. Technical review. Georgia. 12p. 2007.

SAHRI, M. H.; IBRAHIM, F. H.; SHUKOR, N. A. A. Anatomy of *Acacia mangium* grown in Malaysia. **IAWA Journal**. V.14, n.3, p. 245 – 251. 1993.

SCAN - Scandinavian Pulp, Paper and Board. **Testing committee**. Stockholm: SCAN cm38:96, cm15:99, w9:59, 1989.

SILVA, J. C. **Aplicação de enzimas, extração e adição de hemiceluloses combinadas com ondas ultrassônicas para desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados**. Viçosa. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). 184p. Universidade Federal de Viçosa. 2011.

SILVA JÚNIOR, F.G. **Efeito do ritmo de produção sobre a eficiência de processos modificados de polpação para *Eucalyptus grandis* e *Populus tremuloides***. 2005. 144 p. Tese (Livre-Docência) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SMOOK. G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. Angus Wide Publications. Vancouver. 3ed. 2002. 425p.

SOLAR, R.; KACIK, F.; MELCER, I. Simple semi-micro 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.

SUNDBERG, A. K.; SUNDBERG, C.; LILLANDT. A.; HOLMBOM, B. Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibers by acid methanolysis and gas chromatography. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, n. 11, p.216-220, 1996.

TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**, Atlanta: TAPPI, 1993, 1996 e 2000.

VALE, A. T.; BRASIL, M. A. M.; MARTINS, I. S. Variação axial da densidade básica da madeira de *Acacia mangium* Willd aos sete anos de idade. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 9, n. 2, p. 85-92, 1999.

YAHYA, R.; SUGIYAMA, J.; GRIL, J. Some anatomical features of an acácia hybrid, *A. mangium* and *A. auriculiformis* grown in Indonesia with regard to pulp yield and

paper strength. **Journal of Tropical Forest Science**. Kepong, v.22, n.3, p.343 – 351, 2010.

# AValiação DA MADEIRA DE *Acacia mangium* CULTIVADA EM CONSÓRCIO COM EUCALIPTO NA POLPAÇÃO KRAFT E BRANQUEAMENTO

## 1. Resumo

Este estudo teve como objetivo avaliar o desempenho da madeira de Acácia cultivada em consórcio com eucalipto, na polpação Kraft e branqueamento. Além disso, buscou-se analisar o desempenho de enzimas xilanases no pré branqueamento e o posterior comportamento da polpa celulósica no branqueamento químico. O cozimento laboratorial embasou-se nos parâmetros de rendimento, teor de rejeitos e demanda de álcali para a qualificação dos diferentes tratamentos submetidos a tal etapa química de reação. Os resultados mostraram que o tratamento com 50% árvores de eucalipto + 50% árvores de Acácia, num espaçamento de 9m<sup>2</sup>, obteve maior rendimento depurado. Comparada ao eucalipto, a madeira de Acácia demandou maior álcali efetivo para atingir o número kappa objetivo. O pré branqueamento enzimático, realizado nas condições ótimas de utilização da enzima, mostrou-se eficaz na redução da demanda de cloro ativo total, com reduções da ordem de 21%. O branqueamento ECF das polpas de Acácia demandou maior dosagem de cloro ativo total para alcançar o objetivo de 90%ISO de alvura, contudo, o tratamento 4 (65% árvores de eucalipto + 35% árvores de Acácia, num espaçamento de 9m<sup>2</sup>) apresentou demanda de cloro ativo total de 38,45kg/tas, valor este inferior a média dos outros tratamento de Acácia. Quando aplicado o extrato enzimático no pré branqueamento, os tratamentos apresentaram comportamento similar, com demandas próximas, contudo o Eucalipto em todas as situações apresentou menor demanda de agentes oxidantes.

## 2. Introdução

A qualidade da madeira para produção de celulose é dependente de várias condições intrínsecas ao lenho da árvore, iniciando em sua macroestrutura até a microestrutura da fibrila celulósica. Analisar a qualidade de uma espécie para a produção celulósica envolve estudos multidisciplinares que caracterizam todo o ciclo produtivo da cadeia de celulose e papel.

A polpação química é o início da conversão da madeira em pasta celulósica, nessa etapa a qualidade da madeira é primordial para a estabilidade, desempenho e

qualidade do produto final, assim sua avaliação é fundamental na caracterização e análise de espécies destinadas a produção de celulose.

O plantio misto de diferentes espécies pode afetar todo o processo produtivo, uma vez que alterando a qualidade da madeira, muda-se o cenário da fábrica, principalmente na polpação. Os plantios consorciados são relatados como uma alternativa eficaz para alcançar resultados significativos em ganho de produção, diferenciação e diversificação do produto (VIEIRA et al., 2013).

Ao longo das últimas décadas, grandes avanços vêm sendo observados na área da biotecnologia e sua aplicação nas indústrias de celulose e papel. Muitos estudos foram desenvolvidos com a finalidade de utilizar enzimas nas diversas operações dessas indústrias, sendo relatadas aplicações na polpação química, mecânica, branqueamento e refino de polpa para produção de papel.

Enzimas são substâncias catalisadoras, de natureza proteica, e que não são consumidas durante as reações em que participam. Ressalta-se que as enzimas perdem eficiência quando submetidas a determinadas condições, por exemplo, altas temperaturas, ou podem reagir com algumas substâncias se degradando ou se tornando inativa.

A utilização de enzimas no branqueamento de celulose vem sendo relatada como uma opção para redução da aplicação de agentes oxidantes, possibilitando economia no processo produtivo e além de ganhos em produção.

O branqueamento *Elementary Chlorine Free* – ECF é atualmente o estado da arte para o branqueamento de polpa de mercado de fibra curta. A ausência do cloro elementar é a chave fundamental na diferenciação de mercado, possibilitando as polpas branqueadas ECF alcançar os mercados mais exigentes.

O objetivo desse estudo foi analisar o desempenho da madeira de *Acacia mangium* oriunda do plantio misto com eucalipto, perante a polpação Kraft. Buscou-se também verificar a aplicação de uma enzima comercial xilanase no pré branqueamento e o posterior comportamento da polpa celulósica no branqueamento químico.

### **3. Material e Métodos**

#### **3.1 Cozimento kraft**

O material empregado na polpação foram cavacos oriundos de 5 árvores coletadas nos talhões de cada tratamento (Tabela 1). Os cavacos foram secos ao ar até

uniformização e estabilização da umidade. Posteriormente foram classificados em laboratório, sendo removidos manualmente nós e cavacos com defeitos de corte. A homogeneização dos cavacos foi realizada em misturador esférico mecânico com capacidade de 260 litros. Os cavacos classificados foram acondicionados em sacos de polietileno.

Tabela 1. Caracterização dos tratamentos submetidos ao plantio em consórcio

Tratamento	Percentual de árvores na parcela (%)		Espaçamento médio de plantio (m <sup>2</sup> )
	Eucalipto	Acácia	
1	0	100	9
2	100	0	9
3	80	20	9
4	65	35	9
5	50	50	9
6	50	50	4

Os cozimentos kraft foram reproduzidos seguindo as condições industriais fornecidas pela empresa CENIBRA, como mostra a Tabela 2, utilizando para isso um digestor Regmed com capacidade de 4 litros, em que as variáveis de processo eram controladas por computador. Em cada cozimento foram utilizados mil gramas de cavaco (absolutamente seco).

Tabela 2. Condições de cozimento kraft

Item de controle	Valor de referência
Kappa	16 ± 0,5
Licor/madeira (m <sup>3</sup> /t)	4:1
Temperatura (°C)	170
Tempo até 170°C	90min
Tempo à 170°C	90min
Sulfidez (%)	26
Álcali efetivo (%)	Variável

Para alcançar o número kappa 16, descrito na Tabela 2, foram realizados testes prévios com 250g a.s. de cavacos, obtendo-se uma curva de álcali X kappa, a qual possibilitou estimar o valor ideal de álcali para o kappa objetivo.

Determinados os parâmetros de álcali efetivo necessários para o objetivo de número kappa, o cozimento foi repetido quatro vezes para atender à demanda de polpa.

Ao final de cada cozimento coletaram-se amostras do licor negro a fim de determinar o residual de álcali (Tappi T625 cm-85). Os cavacos cozidos foram lavados em água, e a individualização das fibras foi efetuada em *hydrapulper*. A depuração da polpa foi realizada em depurador laboratorial dotado de peneira com fendas de 0,2 mm.

Os rejeitos da depuração, quando existentes, foram coletados e secos em estufa a  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  a fim de contabilizar o rendimento do processo de polpação. A polpa depurada foi desaguada em centrífuga e armazenada em sacos de polietileno.

Para cada cozimento realizado foi determinado o número kappa (TAPPI T236cm-85) e por método gravimétrico mensurado o teor de rejeitos, rendimento bruto, rendimento depurado.

## **3.2 Branqueamento da polpa marrom**

### **3.2.1 Características gerais**

O branqueamento das polpas celulósicas foi comparativo entre duas sequências estabelecidas, de modo que uma seguiu o branqueamento convencional e a outra teve um estágio enzimático de pré branqueamento.

A sequência convencional utilizada foi OA/D(EP)DP. A sequência enzimática foi OXA/D(EP)DP. O branqueamento das polpas celulósicas de todos os tratamentos foi desenvolvido em duplicata para as duas sequências, assim, considerando os seis tratamentos, com duas repetições, foram realizadas vinte e quatro sequências de branqueamento de celulose, sendo que cada uma foi iniciada com 270g a.s. de polpa marrom.

Em cada etapa de branqueamento testes prévios utilizando amostras com 10g a.s de polpa possibilitaram o ajuste e determinação das cargas de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio necessárias para a reação no pH ideal.

Além disso, após execução de cada etapa da sequência de branqueamento, folhas com 10g a.s. foram confeccionadas para a realização de testes referentes a caracterização do branqueamento (TAPPI T218 sp-97). Cerca de 300ml de filtrado foram coletados ao final de todos estágios de branqueamento para as análises ambientais de cor, halógenos orgânicos adsorvíveis (AOX), demanda química de oxigênio (DQO), consumo específico de reagente e pH final. Exceto o estágio de deslignificação com oxigênio, todas as demais etapas de branqueamento foram realizadas em sacos de polietileno, utilizando banho termostático para promover a temperatura de reação.

As condições gerais do branqueamento da polpa estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Condições do branqueamento químico ECF aplicado a polpa celulósica oriunda da polpação Kraft de madeira de acácia e eucalipto.

<b>Condições</b>	<b>Estágios de Branqueamento</b>
------------------	----------------------------------

	<b>O</b>	<b>X</b>	<b>A / D</b>	<b>EP</b>	<b>D</b>	<b>P</b>
Consistência (%)	10	10	10 10	10	10	10
Tempo (min)	90	60	120 15	120	120	120
Temperatura (°C)	100	60**	90 78	85	75	75
Pressão (atm)	5	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	0,25	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/tas)	-	-	-	-	8 - 16	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/tas)	-	-	-	3	-	2
O <sub>2</sub> (kg/tas)	20	-	-	-	-	-
NaOH (kg/tas)	20	-	*	*	*	*
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/tas)	-	-	*	*	*	*
Xilanase (g/tas)	-	45	-	-	-	-

\* Dosagem de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio necessária para ajustar o pH determinada em teste prévio e variável para cada tratamento.

\*\*A temperatura do pré branqueamento enzimático foi definida em teste prévio.

Legenda: O = deslignificação com oxigênio; X = estágio enzimático com xilanase; A/D= estágio ácido seguido de oxidação com dióxido de cloro sem lavagem intermediária; EP = extração alcalina com peróxido de hidrogênio; D = oxidação com dióxido de cloro; P= alvejamento com peróxido de hidrogênio.

### 3.2.2 Deslignificação com oxigênio - O

A deslignificação com oxigênio foi realizada na polpa marrom, de modo que possibilitasse a reprodução da quantidade de polpa necessária para o branqueamento posterior, assim, as condições de tempo, temperatura, carga de álcali, carga de oxigênio e pressão de operação foram iguais para todos os tratamentos.

Esta etapa foi efetuada num reator/misturador modelo Mark V (Quantum Technologies Inc.) com amostras de 270 gramas de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas na Tabela 3. A polpa foi depositada no reator na consistência adequada e aquecida até a temperatura determinada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, injetou-se as cargas preestabelecidas de NaOH ao sistema, elevando-se a pressão de reação com oxigênio até o valor desejado. Finalizado o tempo de reação, coletou-se amostra do licor residual, para análises de pH e teor de sólidos. A polpa foi transferida para o descarregador de polpa e então lavada com 9 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca.

### 3.2.3 Branqueamento enzimático com xilanases – X

O branqueamento enzimático utilizou a enzima comercial *Verenium Luminase PB-200*, a qual foi aplicada seguindo as recomendações de dosagem, temperatura e pH do fabricante. Os tratamentos enzimáticos foram efetuados com cerca de 260 gramas de polpa absolutamente secas (a.s), nas condições experimentais apresentadas na Tabela 3. O licor enzimático contendo enzima, H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH foi adicionado à polpa em

temperatura ambiente. Após mistura manual, o material foi aquecido até a temperatura determinada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde se manteve pelo tempo pré estabelecido.

Terminada a reação, amostras de licor residual foram coletadas e a polpa foi desaguada, sem ocorrer lavagem da mesma.

#### **3.2.4 Estágio ácido – A**

O estágio ácido foi efetuado com cerca 260 gramas de polpa absolutamente seca para a sequência convencional e 250 gramas (a.s.) para a sequência enzimática, conforme as condições da Tabela 3. Após aquecimento da amostra e adição da quantidade necessária de ácido, o saco plástico foi fechado e depositado em banho de vapor na temperatura desejada. Finalizado o tempo de reação, mensurou-se o pH. Nessa etapa de branqueamento não houve lavagem da polpa, pois se seguiu de oxidação com dióxido de cloro.

#### **3.2.5 Oxidação com dióxido de cloro - D**

Este estágio foi realizado com amostra de polpa advinda do estágio ácido, sob as condições apresentadas na Tabela 3. A amostra recebeu a adição do dióxido de cloro e corrigiu-se o pH com hidróxido de sódio para otimizar o processo de reação e branqueamento. Após completa homogeneização da polpa com os reagentes, o saco foi fechado e colocado em banho de vapor na temperatura desejada.

Ao finalizar o tempo de reação, foi coletado licor e a polpa lavada com o equivalente a 9 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca.

#### **3.2.6 Extração alcalina com peróxido de hidrogênio - EP**

Esta etapa de branqueamento foi efetuada com amostras de 250 gramas de polpa absolutamente secas para a sequência convencional e 240g (a.s.) para a sequência enzimática, seguindo as condições apresentadas na Tabela 3.

Após o ajuste do pH e da consistência, adicionou-se peróxido de hidrogênio e homogeneizou-se a polpa, sendo os sacos de polietileno posteriormente depositados em banho termostático. Ao fim do tempo total de reação, foi coletada amostra de licor residual e a polpa lavada com o equivalente a 9 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca.

### **3.2.7 Branqueamento com dióxido de cloro - D1**

Nos dois últimos estágios de branqueamento realizou-se a otimização dos reagentes aplicados. Assim, 25g (a.s.) de polpa de cada tratamento foram destinadas a aplicação de três cargas de dióxido de cloro, variando de 8 a 16 kg/tonelada (a.s.), buscando atingir o objetivo final de 90 %ISO de alvura.

De posse dos resultados desse estágio de oxidação, procedeu-se o branqueamento com peróxido nos 15 gramas (a.s.) restantes, empregando as condições da Tabela 3.

Com os resultados dos testes preliminares, foi executado o branqueamento com a carga maior restante, cerca de 150g (a.s.), sob as condições apresentadas na Tabela 3, onde a carga de dióxido de cloro utilizada foi resultado da otimização nos testes preliminares.

As amostras de polpa foram homogeneizadas com água destilada, dióxido de cloro e hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico, para o controle do pH, e em seguida os sacos foram lacrados hermeticamente, pré-aquecidos à temperatura desejada em forno microondas e colocados em banho de vapor à temperatura constante.

Ao fim do tempo de reação, foi coletado licor para as análises pertinentes, sendo a polpa lavada com o equivalente a 9 m<sup>3</sup> da água destilada por tonelada de polpa seca.

### **3.2.8 Branqueamento com peróxido de hidrogênio - P**

O branqueamento com peróxido de hidrogênio foi executado com amostras de aproximadamente 140g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas na Tabela 3. O licor de branqueamento contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi adicionado à polpa, homogeneizado e aquecido até a temperatura desejada. O material foi mantido aquecido em banho termostático pelo tempo pré-estabelecido de reação, posteriormente, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de peróxido de hidrogênio. Ao fim, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca.

## **3.3 Avaliação das etapas do branqueamento**

Em cada etapa de branqueamento foram realizadas análises ópticas, físicas e químicas. A alvura da polpa foi mensurada conforme metodologia Tappi T525, a viscosidade seguiu o procedimento Scan CM 15:99, o número kappa seguiu a Tappi T236cm-85 e a reversão de alvura da polpa branqueada foi executada conforme

determina a Tappi UM 200.

De posse dos dados referentes ao consumo de reagentes, alvura final, kappa final e teor de sólidos do filtrado das diferentes sequências analisadas, foram estimados os índices de cloro ativo total (CAT) e eficiência da pré O<sub>2</sub>.

O índice de cloro ativo total foi expresso por:

$$CAT = (2,63 \times ClO_2) + (2,09 \times H_2O_2) \quad (1)$$

A demanda de dióxido de cloro para alvura de 90%ISO foi mensurada pela interpolação dos resultados obtidos nos testes.

A branqueabilidade foi determinada pela razão entre redução do número kappa no branqueamento e o consumo de cloro ativo total para alcançar a alvura de 90%ISO.

O valor de eficiência de deslignificação foi determinado por meio da Equação 2.

$$E (\%) = \frac{(Ki - Kf)}{Ki} \times 100 \quad (2)$$

onde:

$E$  = eficiência de deslignificação, %

$Ki$  = número kappa inicial;

$Kf$  = número kappa final.

Os rendimentos das etapas de deslignificação com oxigênio foram obtidos de forma indireta (Equação 3), pela medição do teor de sólidos nos filtrados.

$$Rendimento da Pré O_2 (\%) = -4,315 \times Sol + 101,2 \quad (3)$$

onde:

$Sol$  = Sólidos dissolvidos no licor, %.

A instabilidade de alvura foi expressa pela reversão de alvura e pelo número de cor posterior -NCP. O NCP foi obtido comparando-se as relações entre os coeficientes de absorção e de dispersão da luz, antes e após a reversão da alvura (Equação 4), calculado conforme Tappi TIS 017-10.

$$NCP = \left( \frac{K}{S} \text{ depois} - \frac{K}{S} \text{ antes} \right) \times 100 \quad (4)$$

onde:

$K/S = (1-R)^2/2R$

R = alvura

K= coeficiente de absorção de luz

S = coeficiente de dispersão de luz.

NCP = número de cor posterior.

### 3.4 Parâmetros ambientais do efluente

Foram avaliados os parâmetros ambientais de cor, AOX – *Adsorbable Organic Halogen* e DQO – Demanda Química de Oxigênio dos efluentes oriundos das duas seqüências de branqueamento, de modo que foi feito um *mix* do efluente coletado em cada etapa de branqueamento, simulando a mistura dos efluentes em uma indústria.

A análise de cor do efluente foi realizada conforme CPPA H1, a análise de AOX seguiu a SCAN W9:89 e a análise de DQO seguiu a CPPA H3.

### 3.5 Delineamento estatístico

A polpação Kraft laboratorial foi analisada estatisticamente por teste de análise de variância. Quando constatado diferença significativa entre os tratamentos, foi aplicado teste de média, Tukey – 5% de probabilidade.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Polpação kraft laboratorial

O objetivo da polpação kraft foi produzir a polpa para posterior estudos de branqueamento e propriedades da polpa. Os resultados da polpação da madeira de acácia e de eucalipto, cultivados em consórcio, e análise de variância encontram-se no Anexo 2, Quadros 1 ao 6. Os resultados médios do cozimento kraft referentes a cada tratamento são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Polpação kraft da madeira de Acacia e Eucalipto cultivados em consórcio, com 6 anos de idade.

Tratamento	Álcali efetivo (%)	Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	Rendimento depurado (%)	Kappa
1 (100A)**	17,3	896 C*	53,88 BC	16,14 BC
2 (100E)	14,1	1044 A	53,49 C	15,90 CD
3 (80E/20A)	17,1	815 E	54,04 B	16,33 AB
4 (65E/35A)	17,4	828 D	53,98 B	15,67 D
5 (50E/50A)	16,3	908 B	54,93 A	16,43 A
6 (50E/50A)	16,7	830 D	54,32 B	15,55 D

\*médias seguidas pela mesma letra em uma mesma coluna, não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

\*\*refere-se ao percentual de árvores plantadas no talhão, E = eucalipto, A = acácia.

A madeira de *Acacia mangium* demandou maior percentual de álcali efetivo que a madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* X *Eucalyptus urophylla*, sendo tal índice justificado pela composição química da madeira, conforme explicitam Cotterill e Macrae (1997) e Gomide et al. (2010). O maior teor de extrativos e principalmente a baixa relação siringil/guaiacil dessa madeira tornam sua deslignificação mais complexa, exigindo condições mais drásticas na polpação e tendendo a degradar mais os carboidratos da polpa. Este fato foi observado pela menor viscosidade das polpas da madeira de Acácia frente o eucalipto, além disso, observa-se que o tratamento com 50% de ambas espécies em consórcio (T5) demandou menos álcali, possibilitando a maior viscosidade entre polpas de Acácia (908 dm<sup>3</sup>/kg).

Gomide et al. (2005) correlacionaram a demanda de álcali na polpação kraft com o teor de ácidos urônicos na madeira de eucalipto, obtendo um índice satisfatório de 77%. Nesse trabalho, observa-se que para a madeira de Acácia, menores demandas de álcali para a polpação foram observadas nos tratamentos submetidos a menor proporção de eucalipto no plantio (50%), tal fato é justificado pelo menor teor de ácidos urônicos desses tratamentos (ver capítulo 1, Tabela 3).

Segundo Chang et al. (1973), citado por Goyal et al. (1999), existe forte correlação linear entre a taxa de deslignificação e a relação siringila/guaiacila (S/G). Pereira et al. (1994) relataram que as unidades siringilas, mais frequentes em madeiras de folhosas, facilitam as reações de hidrólise alcalina de fragmentação da lignina, mesmo em temperatura inferiores a 150°C. As estruturas de ligninas siringilas, por não possuírem o carbono reativo C5 disponível para reação na etapa de polimerização da biossíntese da lignina, apresentam estrutura química menos condensada e, conseqüentemente, são mais favoráveis à deslignificação pelo licor de cozimento kraft.

O rendimento depurado apresentou valores muito próximos, indicando que, para o parâmetro em análise, a madeira de Acácia, plantada em consórcio com eucalipto ou não, pode atender a demanda de produção celulósica. Estatisticamente, o tratamento 5 diferenciou-se dos demais tratamentos, apresentando o maior rendimento. O menor rendimento foi observado para a madeira de eucalipto.

Conforme relatado por Fantuzzi Neto (2012) madeiras com baixa densidade proporcionam maior facilidade de impregnação dos cavacos e maior facilidade

operacional na polpação, exigindo menor carga de álcali para um mesmo grau de deslignificação, em determinada temperatura e tempo de reação. Isso justifica, em parte, o maior rendimento depurado obtido pelo tratamento 5, pois a madeira proveniente desse tratamento tem densidade básica média de  $377\text{kg.m}^{-3}$ , demandando menor percentual de álcali efetivo, obtendo também viscosidade maior.

É conhecido que a densidade básica da madeira afeta diretamente as características dos cavacos, o consumo específico de madeira na polpação, a área florestal para abastecimento da fábrica, a produção diária da fábrica e o custo de produção da celulose. Assim, na Tabela 6 são apresentadas as demandas de madeira com base nos resultados desse estudo.

Tabela 6. Características da demanda de madeira para produção de celulose, por tratamento.

<b>Características</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>	<b>T5</b>	<b>T6</b>
	<b>(100 A)**</b>	<b>(100 E)</b>	<b>(80A/20E)</b>	<b>(65A/35E)</b>	<b>(50A/50E)</b>	<b>(50A/50E)</b>
Densidade básica ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	401	533	417	426	377	392
Rendimento depurado (%)	53,88	53,49	54,04	53,98	54,93	54,32
Consumo específico de madeira ( $\text{m}^3/\text{ton}$ celulose)	4,63	3,5	4,43	4,34	4,82	4,70
IMACel (ton celulose/ha floresta*)	38,39	67,00	12,63	19,77	26,01	23,65

\*considerando corte aos 6 anos.

\*\* refere-se ao percentual de árvores plantadas no talhão, E = eucalipto, A = acácia.

A densidade básica da madeira e o rendimento da polpação determinam o consumo específico de madeira, em metros cúbicos, sem casca, para produção de uma tonelada de celulose. O consumo específico de madeira é, normalmente, o fator de maior impacto no custo de produção de celulose, visto que a madeira é a matéria prima de maior custo no processo, o que demonstra sua importância na matriz de custos de produção numa fábrica de celulose.

Comparando o tratamento 2, onde se estudou apenas a madeira de eucalipto, com o melhor resultado para a madeira de Acácia, tratamento 4 (65% de Eucalipto e 35% de Acácia), o eucalipto proporcionou um consumo específico 26,5% inferior.

Estes dados demonstram a grande importância da densidade básica da madeira no desempenho de uma fábrica de celulose, tanto nos aspectos de qualidade da celulose como no desempenho financeiro da fábrica. A busca por clones de bom desempenho e com densidade acima de  $500\text{kg.m}^{-3}$  tem sido, de modo geral, o objetivo dos programas

de melhoramento florestal das empresas brasileiras de celulose de eucalipto, como citado por Foelkel (2012) e Gomide et al. (2005).

#### 4.2 Deslignificação com oxigênio

Os resultados médios para a deslignificação com oxigênio estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7. Propriedades da polpa celulósica pós deslignificação com oxigênio

<b>Propriedades</b>	<b>T1</b> (100 A)*	<b>T2</b> (100 E)	<b>T3</b> (80A/20E)	<b>T4</b> (65A/35E)	<b>T5</b> (50A/50E)	<b>T6</b> (50A/50E)**
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	744	823	727	705	735	709
Kappa	8,7	8,2	8,7	8,1	8,8	8,5
pH final	11,2	11,3	11,1	11,3	11,3	11,4
Alvura (%ISO)	49,7	50,5	52,4	51,3	50,5	50,8
Ácidos hexanurônicos (mmol/kg)	37,2	49,0	38,9	34,6	41,4	38,0
Eficiência (%)	47,5C	49,9A	47,4C	48,8B	45,6D	45,9D

\*refere-se ao percentual de árvores plantadas no talhão, E = eucalipto, A = acácia.

. \*\*plantio com espaçamento 2x2m.

\*\*\*médias seguidas pela mesma letra em uma mesma liha, não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

O rendimento da deslignificação, foi mensurado indiretamente, a partir do teor de sólidos do filtrado. A média para os tratamento foi de 99,4% de rendimento. Não foi observada diferença significativa a 5% de probabilidade, (Anexo 1, Quadro 3).

A pequena perda de rendimento da deslignificação com oxigênio é característica desse processo de oxidação, contudo a redução de viscosidade é notória (Tabela 7), uma vez que a deslignificação envolve reações radicalares e iônicas, o oxigênio é um biradical, que em meio alcalino libera grande quantidade do radical ânion superóxido, sendo este responsável por atacar as cadeias dos carboidratos, fragmentando-as. Contudo, durante essa quebra, o oxigênio oxida os grupos terminais redutores (GTR) gerados no processo, isso evita a solubilização dos carboidratos, reduzindo as perdas de rendimento na deslignificação.

Para a madeira de Acácia, o tratamento 4 (65% de Eucalipto e 35% de Acácia) obteve melhor eficiência na deslignificação, proporcionando melhor aproveitamento das reações de oxidação dos compostos cromóforos. Quanto a eficiência da deslignificação com oxigênio, mostrado na Tabela 7, o tratamento envolvendo apenas madeira de eucalipto (T2) obteve o maior índice entre os tratamentos, indicando que esta madeira tem melhor desempenho na deslignificação com oxigênio.

Os principais constituintes que compõe o número kappa da polpa de fibra curta são os ácidos hexanurônicos e a lignina (COSTA e COLODETTE, 2002). Quanto à lignina, após o processo de polpação, ela se divide em fração lixiviável em álcali e fração não-lixiviável de maior peso molecular. A fração lixiviável contém menor peso molecular e grupos fenólicos livres, possibilitando reações radiculares (EIRAS et al., 2003).

Estudos indicam que a eficiência na deslignificação com oxigênio aumenta com o aumento do teor de lignina lixiviável da polpa e diminui com o aumento do teor de ácidos hexanurônicos (EIRAS et al., 2003). Nesse estudo, foi possível observar que, para as polpas de Acácia, o aumento da eficiência da deslignificação seguiu a tendência para polpas marrom de menor teor de ácido hexanurônico, concordando com a afirmação de Eiras et al. (2003).

Quanto ao eucalipto, a diferença na estrutura da lignina não possibilita comparar a eficiência na deslignificação com teor de ácido hexanurônico, uma vez que o fracionamento da lignina do eucalipto na polpação se comporta diferente da madeira de *Acacia mangium*. A elevada eficiência na deslignificação com oxigênio aponta a possibilidade de maior fração de lignina lixiviável na polpa.

### **4.3 Branqueamento**

Para cada tratamento foram realizadas duas sequências de branqueamento, assim além de analisar o efeito dos tratamentos silviculturais, observou-se também o comportamento das polpas perante a atuação enzimática, bem como a eficiência da enzima comercial no branqueamento.

O efeito da aplicação de enzima no branqueamento foi avaliado por meio da redução da demanda de cloro ativo total. Assim, seguindo os parâmetros de tempo, temperatura, pH e dosagem de 45g.tas<sup>-1</sup> recomendada pelo fabricante (Luminase, 2004), procedeu-se o pré branqueamento enzimático e posteriormente as polpas foram branqueadas até 90,0 ± 1,0%ISO pelas sequências A/D (EP) D P e X A/D (EP) D P, de modo que o desempenho de cada branqueamento foi avaliado com base nos parâmetros de reversão de alvura, branqueabilidade e demanda de cloro ativo total.

No Anexo 3 encontram-se as tabelas com parâmetros e resultados referentes a todos os branqueamentos realizados nesse experimento.

### 4.3.1 Demanda de cloro ativo total - CAT

Na Figura 2 constam os resultados da demanda de cloro ativo total para atingir o objetivo proposto de 90%ISO de alvura final. Observa-se que para o branqueamento convencional a polpa celulósica oriunda do tratamento 4 (65% de Eucalipto e 35% de Acácia), obteve resultado de 38,45kg/ta.s., valor próximo a referência da polpa da madeira de Eucalipto, 37,46kg/ta.s. Além disso, o tratamento 1, polpa oriunda do monocultivo de Acácia, foi o que obteve a maior demanda de CAT, evidenciando que o cultivo de Acácia e eucalipto num mesmo talhão influencia na qualidade da madeira, bem como nas características do branqueamento.

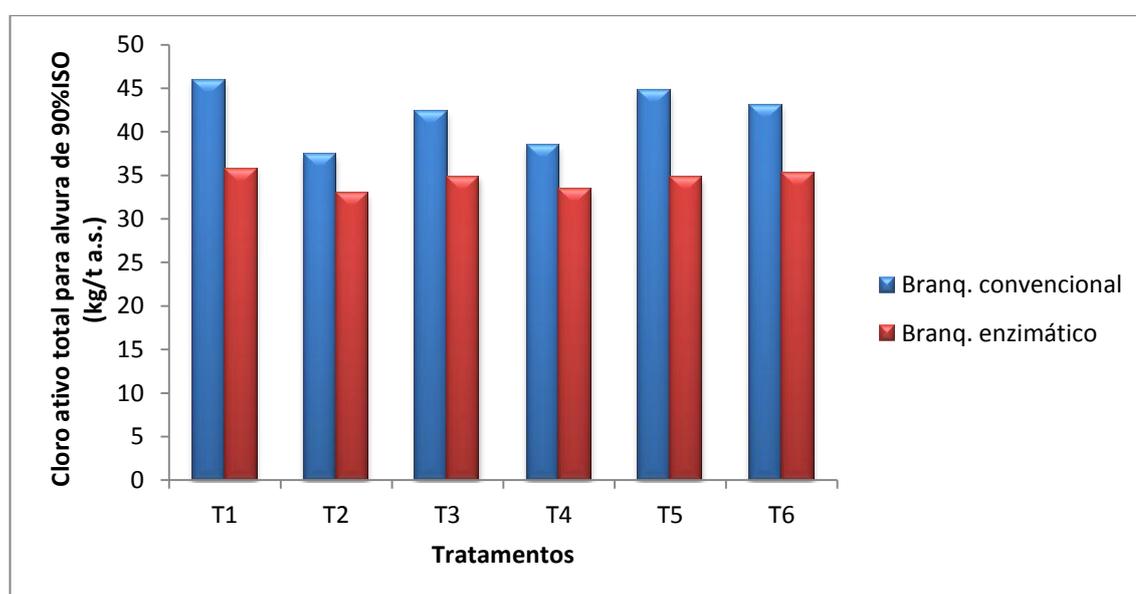


Figura 2. Demanda de cloro ativo total (kg/t a.s.) para o branqueamento a 90%ISO nas sequências de branqueamento A/D (EP) D P (convencional) e X A/D (EP) D P (enzimático) da polpa marrom oriunda da madeira de acácia e de eucalipto.

Analisando apenas o branqueamento convencional, ou seja, focando no efeito dos tratamentos, observa-se que o tratamento submetido ao consórcio de Acácia e Eucalipto na proporção 65% Eucalipto e 35% Acácia obteve a menor demanda de cloro ativo total quando comparado aos demais tratamentos também submetidos ao plantio em consórcio, contudo ressalta-se que esse tratamento apresentou o menor número kappa inicial. Favorecendo a economia de reagentes químicos.

Foelkel (2012) ressaltou que para a madeira de *Acacia mangium* se estabelecer no mercado internacional de celulose e papel é fundamental a evolução genética da espécie, a fim de melhorar as condições de branqueamento, reduzindo a demanda de cloro ativo total.

Tabela 8. Demanda de cloro ativo total (kg/t a.s.) para alvura de 90% ISO nas sequências de branqueamento convencional e enzimática aplicadas a polpa celulósica oriunda da madeira de eucalipto e da madeira de acácia cultivados em consórcio com idade de 6 anos.

Tratamento	CAT – Branq. Convencional (kg/tas)	CAT – Branq. Enzimático (kg/tas)	Redução de CAT (%)
1 (100A)*	46,0	35,8	22,2
2 (100E)	37,5	33,0	11,8
3 (80E/20A)	42,3	34,9	17,5
4 (65E/35A)	38,4	33,4	13,0
5 (50E/50A)	44,8	34,8	22,2
6 (50E/50A)	43,1	35,3	18,2

\*refere-se ao percentual de árvores plantadas no talhão, E = eucalipto, A = acácia.

Comparando as duas sequências de branqueamento dentro do mesmo tratamento, observa-se que para tratamentos que demandaram maior CAT na sequência convencional, o efeito da enzima foi maior, ou seja, a redução da demanda de CAT foi mais significativa, mostrando que a enzima tendeu a nivelar as demandas dos diferentes tratamentos.

Os valores encontrados estão dentro das referências internacionais. Khandeparkar e Bhosle (2007) aplicando xilanase para o branqueamento de polpa kraft de fibra curta, relatou a economia de 29% de compostos clorados de branqueamento. Damiano et al. (2003), observou a redução de 28,5% da demanda de dióxido de cloro para aplicação em polpa de eucalipto. Mais próximos dos resultados descritos nesse trabalho estão os resultados encontrados por Tolan e Thibault (2002), com reduções da ordem de 20%, assim como Thakur et al. (2012), em que aplicando apenas 2,5U/g de polpa seca de eucalipto, obteve 15% de redução na demanda de químicos clorados.

#### 4.3.2 Branqueabilidade

Na figura 3 está representada a branqueabilidade das polpas em função dos tratamentos. Seguindo a tendência explicitada pela Figura 2, observa-se a diferença do tratamento apenas com madeira de Eucalipto (T2) quando comparado aos demais tratamentos da madeira de Acácia.

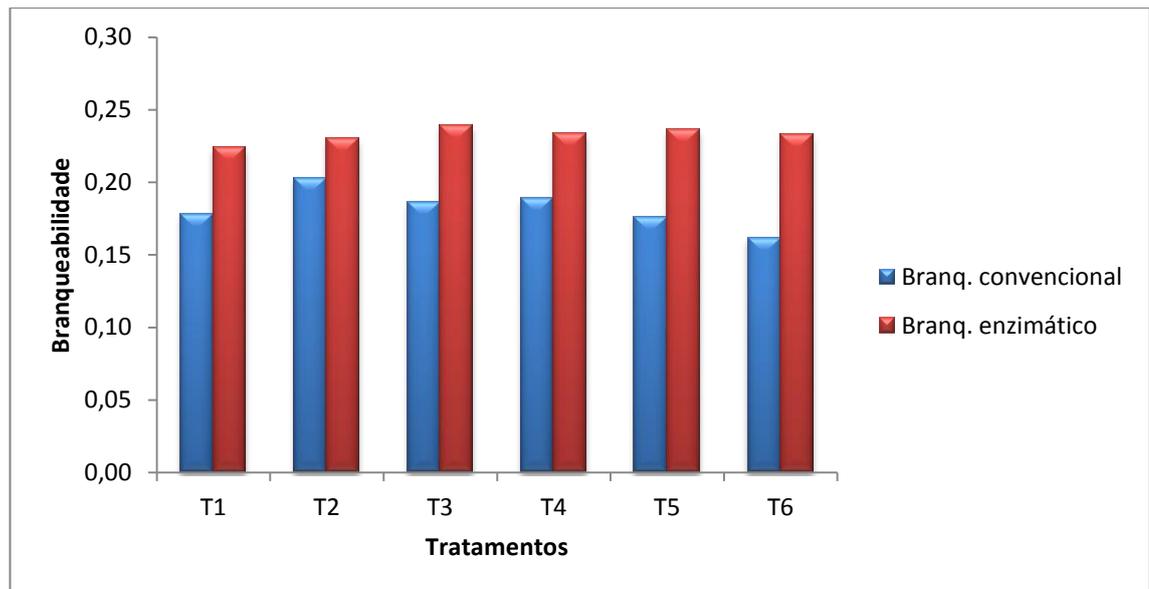


Figura 3. Branqueabilidade das polpas celulósicas oriundas da madeira de eucalipto e acácia branqueadas pelas sequências A/D (EP) D P e X A/D (EP) D P.

A branqueabilidade depende da composição química da madeira, da extensão da deslignificação, das condições e do tipo de processo de polpação e das diferentes sequências e condições operacionais de branqueamento.

Observa-se que para o branqueamento convencional a polpa de eucalipto apresenta maior branqueabilidade. Pequenas diferenças foram observadas para a branqueabilidade das polpas de acácia, sendo que para o tratamento envolvendo 50% de cada espécie em um espaçamento de 4m<sup>2</sup> por planta (T6) a menor branqueabilidade.

De modo geral, os resultados obtidos para o branqueamento sem aplicação de enzimas concordam com Karim et al. (2011), em que os autores observaram uma diferença de 10% na branqueabilidade da *Acacia mangium* quando comparada ao *Eucalyptus camaldulensis*.

Outro aspecto importante e que define a branqueabilidade da polpa é a tecnologia de polpação associada às condições de processo. As condições de polpação afetam a natureza da lignina residual, a composição dos carboidratos da polpa e o conteúdo de lignina lixiviável em álcali, o que por sua vez está relacionado ao complexo lignina-carboidratos e teor de ácidos hexanurônicos presentes em polpas kraft de folhosas. Todos estes fatores afetam a branqueabilidade e a estabilidade de alvura de polpas branqueadas (COLODETTE et al., 2002).

Cabe ressaltar que nesse trabalho o objetivo foi um mesmo kappa após o cozimento, contudo isso não significa que a estrutura da lignina, a formação de

complexos lignina carboidrato e o conteúdo de ácidos hexanurônicos foram iguais para todas as polpas.

Quanto a composição do número kappa, Costa e Colodette (2002) ressaltaram que a concentração de HexA's de 9,94mmol/kg representam uma unidade do número kappa. Na Tabela 9 são apresentadas as concentrações dos ácidos hexanurônicos na polpa marrom e a branqueabilidade da sequência de branqueamento convencional para dos tratamentos estudados.

Tabela 9. Branqueabilidade e concentração de ácido hexanurônico (mmol/kg) da polpa marrom oriunda da polpação da madeira de acácia e eucalipto plantadas em consórcio com 6 anos de idade.

Tratamentos	Branqueabilidade*	Ácido hexanurônico (mmol/kg)
1 (100A)**	0,18	37,2
2 (100E)	0,20	49,0
3 (80E/20A)	0,19	38,9
4 (65E/35A)	0,19	34,6
5 (50E/50A)	0,18	41,4
6 (50E/50A)	0,16	38,0

\*branqueabilidade para a sequência convencional.

\*\*refere-se ao percentual de árvores plantadas no talhão, E = eucalipto, A = acácia.

Observa-se que o tratamento envolvendo apenas madeira de eucalipto contém a maior concentração de ácido hexanurônico na polpa, 49mmol/kg. Contudo esse tratamento foi o que obteve melhor desempenho no branqueamento, tal fato ressalta que a composição da fração de lignina presente na polpa apresenta características distintas da polpa oriunda da madeira de Acácia, assim um possível maior percentual de lignina lixiviável favoreceu a eficiência na deslignificação, conseqüentemente obtendo a maior branqueabilidade.

#### 4.3.3 Seletividade e reversão de alvura

A seletividade do branqueamento enzimático foi superior quando comparado ao branqueamento convencional, ou seja, a aplicação da enzima favoreceu a remoção de unidades de lignina das polpas analisadas, contribuindo para a redução do kappa (Figura 4). Tal fato também foi relatado Patel et al. (1993), ressaltando o princípio de atuação da enzima na polpa.

Quanto ao branqueamento sem aplicação de enzima, na Figura 4, observa-se que para a polpa de eucalipto a seletividade foi menor que as demais situações. Tal fato é plausível pelo fato de a madeira de eucalipto ter maior relação S/G, que favorece a

fragmentação da estrutura durante a polpação. Posteriormente, após deslignificação com oxigênio observa-se um kappa inferior para a polpa de eucalipto quando comparada aos demais tratamentos, assim a seletividade será menor visto que a disponibilidade de agentes cromóforos oxidáveis é menor.

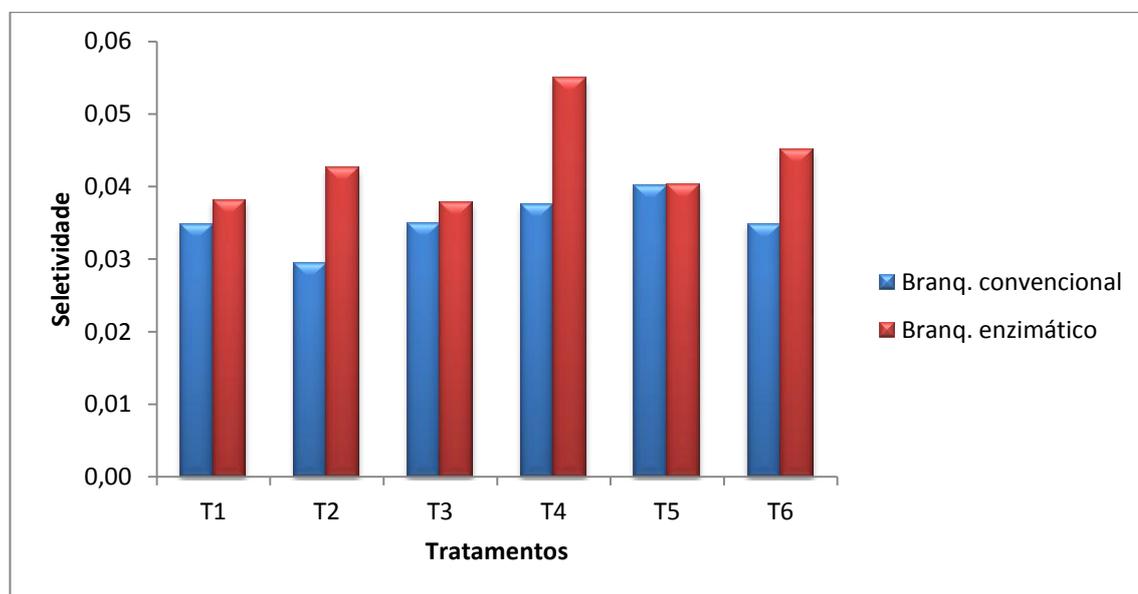


Figura 4. Seletividade das sequências de branqueamento A/D (EP) D P e X A/D (EP) D P aplicadas a polpa celulósica de acácia de eucalipto, plantados em consórcio, com 6 anos de idade.

A reversão de alvura foi expressa como número de cor posterior, assim a Figura 5 retrata a significativa diferença entre as polpas de Eucalipto e de Acácia, em que as polpas de Acácia apresentaram número de cor posterior - NCP superiores, sendo essa informação preocupante visto o elevado controle de reversão empregado em alguns tipos de papéis.

A reversão de alvura ainda não é um parâmetro totalmente elucidado no meio industrial e acadêmico, de forma que, diversos fatores podem afetar a polpa para atingir elevados níveis de reversão. Contudo, a literatura destaca o teor de ácidos hexanurônicos na polpa (VUORINEN et al. 1996; BUCHERT et al. 1997), o teor de grupos carbonilas (SJÖSTRÖM e ERIKSSON, 1968; RAPSON e SPINNER, 1979) , o teor de extrativos, em diclorometano, na polpa (FORSSKAHL, 2000) e o teor de metais (JANSON e FORSSKAHL, 1989) como os principais fatores causadores de tal índice de qualidade.

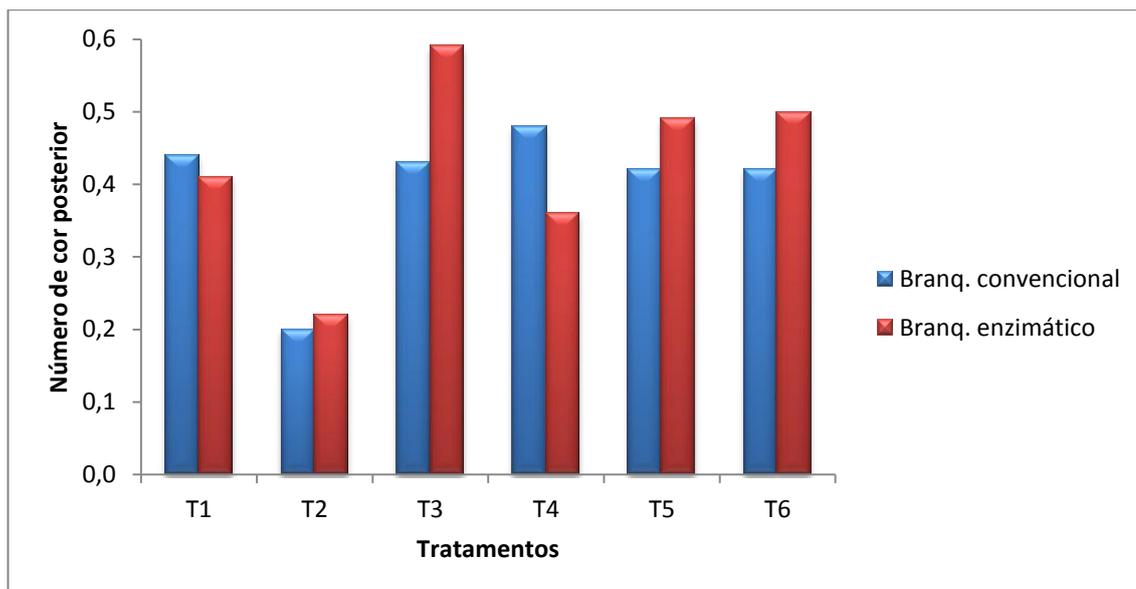


Figura 5. Número de cor posterior das polpas branqueadas pelas sequências A/D (EP) D P e X A/D (EP) D P.

Quanto a ação enzimática, Thakur et al. (2012) relataram uma redução na reversão de alvura de 38% para polpa branqueada de eucalipto, contudo nesse estudo não foi observado efeito do pré branqueamento enzimático na reversão de alvura. Colodette et al. (2002) ressaltaram que a polpação em altas temperaturas e com elevadas cargas alcalinas contribuem na redução do conteúdo de xilana e ácido hexanurônico na polpa marrom. Assim, o cozimento adotado nesse trabalho gerou polpa com menores teores dos ácidos hexanurônicos, mas isso não evitou os elevados parâmetros de reversão de alvura observados na polpa de Acácia.

Além disso, o estágio ácido presente na sequência de branqueamento favoreceu significativamente a remoção de hexA's e metais da polpa, reduzindo os efeitos desses compostos na reversão de alvura.

#### 4.3.4 Características ambientais do efluente do branqueamento

Na Tabela 11 são apresentados os resultados comparativos das características do efluente proveniente da sequência convencional A/D(EP)DP e da sequência enzimática X A/D(EP)DP. Nota-se que o efluente da sequência convencional apresentou menores valores de DQO e cor quando comparado o da sequência enzimática. Por outro lado, o teor de AOX foi menor para a sequência enzimática, resultado de uma menor carga de dióxido de cloro aplicada, proporcionada pela aplicação da enzima.

Tabela 11. Parâmetros ambientais de cor, demanda química de oxigênio (DQO) e compostos orgânicos halogenados (AOX) do efluente do branqueamento oriundo das sequências convencional e enzimática.

Tratamento	Cor (mg Pt/L)		DQO (mg/L)		AOX (mg/L)	
	Conv.	Enzim.	Conv.	Enzim.	Conv.	Enzim.
1 (100A) *	244	246	458	1052	2,1	2,5
2 (100E)	186	199	607	1227	2,2	1,8
3 (80E/20A)	197	259	534	840	2,1	1,7
4 (65E/35A)	208	225	483	852	2,0	1,7
5 (50E/50A)	281	285	475	902	1,9	1,8
6 (50E/50A)	161	262	440	890	2,2	1,7

\*refere-se ao percentual de árvores plantadas no talhão, E = eucalipto, A = acácia.

Borges (2010) utilizando enzimas no pré branqueamento, também relatou significativo aumento na concentração de DQO e cor do efluente gerado. Comparando a referência com uma dosagem de  $200\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$  de xilanase, houve aumento de até cinco vezes para a DQO e quatro vezes para a cor.

A perda de xilanas, lignina e ácidos hexanurônicos ocasiona o aumento da DQO, fato esse ressaltado por Hart e Harry (2006). Roncero et al. (2005) afirmaram que o aumento da DQO no filtrado de sequências enzimáticas está associado a perda significativa de xilanas. Borges (2010) encontrou elevada correlação para a perda de rendimento, remoção de xilanas e DQO do filtrado.

Para uma sequência de branqueamento com apenas três estágios, Gomes (2010) encontrou teores de AOX superiores ao observado nesse trabalho. A média relatada foi de  $4,35\text{mg/L}$ .

Níveis de AOX no efluente de plantas de branqueamento ECF ficam em torno de  $0,9$  a  $1,7\text{kg/tsa}$  (McKAGUE e CARLBERG, 1996). Em sequências de branqueamento D(EO)DD os níveis de AOX ficam abaixo de  $0,5\text{kg/tsa}$  e em modernas plantas de branqueamento esse valor pode ficar abaixo de  $0,1\text{kg/tsa}$  após tratamento biológico (RAGNAR et al, 2005).

Sabe-se que a quantidade de AOX formada é função do número kappa de entrada da polpa. Bjorklund e Germgard (2002) e Bjorklund et al. (2004) relataram que os ácidos hexanurônicos também são responsáveis pela formação dos compostos colorados, contudo a estabilidade desses compostos é baixa, ou seja, o AOX presente no efluente é em grande parte oriundo das reações do dióxido de cloro com a lignina. Embora pequenas diferenças foram observadas no kappa de entrada da polpa no branqueamento (Tabela 5) não foi observada diferença significativa entre os tratamentos para a geração de AOX.

Comparando os teores de AOX do branqueamento convencional e enzimático, observa-se uma redução máxima de 22,7% - tratamento 6. Em média os valores ficaram em torno de 15% na redução da geração de AOX.

Os valores observados estão próximos do relatado por Thakur et al. (2012), em que os autores observaram redução de 20% na geração de AOX.

## **5. Conclusões**

O plantio caracterizado por 50% árvores de eucalipto + 50% árvores de Acácia, num espaçamento de 9m<sup>2</sup>, apresentou maior rendimento para a polpação Kraft. A polpação e branqueamento do eucalipto foram realizados com menor demanda química que a madeira de Acácia.

O plantio caracterizado por 65% árvores de eucalipto + 35% árvores de Acácia, num espaçamento de 9m<sup>2</sup>, diferenciou-se no branqueamento químico sem a utilização de enzimas, demandando menor carga de cloro ativo total.

O uso de enzima no pré branqueamento reduziu em média 15,8% a demanda de cloro ativo total, com resultados superiores para as polpas de acácia oriundas de plantios com consórcios na proporção de 50% de Acácia.

O branqueamento das polpas submetidas a ação enzimática apresentou parâmetros de controle similares para todos os tratamentos.

A ação enzimática acarretou numa maior carga orgânica no efluente, aumentando significativamente a demanda química de oxigênio e a cor do efluente. Tal fato pode ser visto como um problema, principalmente quando maximizado a aplicação para escala industrial. Contudo a teor de AOX no efluente foi significativamente menor para os tratamentos submetidos a ação enzimática.

## **6. Referências Bibliográficas**

BJORKLUND, M., GERMGARD, U., JOUR, P.; FORSSTROM, A. **Tappi Journal**. v.1, n.7, 2002.

BJORKLUND, M.; GERMGARD, U.; BASTA, J. **Tappi Journal**, v.3, n.8. 2004.

BORGES, M. T. **Efeitos da aplicação de xilanase na polpa kraft-o de eucalipto**. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 83p. 2010.

BUCHERT, J.; BERGNOR, E.; LINDBLAD, G.; VIKARI, L. Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. **Tappi Journal**, v. 80, n. 6, p. 165-170, 1997.

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

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; GIRARD, R.; JAASKELAINEN, A. S.; ARGYROPOULOS, D. Influence of pulping conditions on *Eucalyptus* Kraft pulp yield, quality and bleachability. **Tappi Journal**, v.1, p. 12 – 24. 2002.

COSTA, M.M.; COLODETTE, J.L. **The effect of kraft pulp composition on its bleachability**. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2002, Portland. **Anais...** Portland: The Hilton Portland, 2002. p.195-213.

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

DAMIANO, V. B.; BOCCHINI, D. A.; GOMES, E.; DA SILVA, R. Application of crude xylanase from *Bacillus licheniformis* 77-2 to the bleaching of eucalyptus kraft pulp. **World journal of microbiology e biotechnology**. v.19. p. 139 – 144. 2003.

DUARTE, A. P.; BAPTISTA, C. Influence of pulping conditions on the bleachability of softwood kraft pulp. **Keynote lectures**. WPP. p.49-55. 2003.

EIRAS, K. M. M.; MOUNTEER, A.H.; VENTORIM, G.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L. Efecto del contenido de hexasy de lignina lixiviable en la performance de la fase-O de uma pasta. **El Papel**, Palafrugell, v.107, n.10, 2003.

FANTUZZI NETO, H. **Qualidade da Madeira de eucalipto para produção de celulose Kraft**. Tese (Doutorado em Ciência florestal), Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 105p. 2012.

FORSSKAHL, I. **Papermaking Science and Technology**. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. (Ed). Atlanta-USA: Tappi Press, 2000. p. 277-350.

GOMES, F. J. B. **Aprefeiçoamento do branqueamento de polpa kraft da mistura de madeira de *Pinus spp.* e *Eucalyptus spp.* pela sequência OQD\*(PO)D e OQD\*(PO)DP**. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel). Viçosa, 147p. 2010.

GOMIDE, J.L., COLODETTE, J.L., OLIVEIRA, R.C. e SILVA, C.M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, v.29, n.1, p.129-137, 2005.

GOMIDE, J.L.; FANTUZZI NETO, H.; REGAZZI, A. J. Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft. **Revista Árvore**, v.34, n.2, p.339-344. 2010.

GOYAL, G. C.; FISHER, J. J.; KROHN, M. J.; PACKOOD, R. E.; OLSON, J. R. Variability in pulping and fiber characteristics of hybrid poplar trees due to their genetic makeup, environmental factors, and tree age. **Tappi Journal**, v82, n.5, p.142-147, 1999.

HART, P. W., HARRY, S.F. Statistical determination of the effects of enzymes on bleached pulp yield. **Tappi Journal Source**, v. 4, n. 8, p. 1-6. 2006.

JANSON, J.; FORSSKAHL, I. Color changes in lignin-rich pulps on irradiation by light. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**. v. 4, n. 3, p. 197, 1989.

KARIM, R. Effluent loads from different ECF bleaching sequences used in hardwood kraft pulping bleaching. **Current World Environment**. v.6, n.2 p. 201 – 206. 2011.

KARIM, R; ISLAM, N.; MALINEN, R. O. Response of *Eucalyptus camaldulensis* and *Acacia mangium* kraft pulp in different ECF bleaching options. **Wood Science Technology**. V. 45. P. 473 – 485. 2011.

KHANDEPARKAR, R.; BHOSLE, N. B. Application of thermoalkalophilic xylanase from *Arthrobacter* sp. MTCC 5214 in biobleaching of kraft pulp. **Bioresource Technology**. v. 98. n.4. p. 897 – 903. 2007.

LUMINASE. **Luminase PB-200**: a high temperature bleach boosting enzyme for chemical pulp. San Diego. 2p. 2004.

McILVAINE, T.C. A buffer solution for colorimetric comparasions. **Journal Biology Chemistry**, v.49, p.185-186, 1921.

McKAGUE, A. B.; CARLBERG, G., Effluent characteristics and composition. In: Pulp Bleaching, Principles and Practice. Eds. C.W. Dence and D.W. Reeve. **TAPPI Press**, Atlanta. p.749, 1996.

MILLER, G.L. The use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**. v.31, 426-428. 1959.

PATEL, R.N.; GRABSKI, A. C.; JEFFRIES, T. W. Chromophore release from kraft pulp by purified *Streptomyces roseiscleroticus* xylanase. **Application microbiological biotechnology**. v. 39. p. 405 – 412. 1993.

PEREIRA, D. E. D.; DEMUNER, B. J.; BERTOLUCCI, F. L. G. ; PASQUALI, S. M. A relação guacil/siringila como critério de seleção de árvores e sua importância no processo de deslignificação. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 1. **Anais ...** Vitória: ABTCP, 1994, p . 21 – 31.

RAGNAR, R., DAHLLOF, H.; LUNDGREN, S. Towards Environmentally Sustainable Bleaching of Kraft Pulp - Evaluating the Possible Role of Ozone **Appita Journal**. v.58, n.6, 2005.

RAPSON, W. H.; SPINNER, I. H. Brightness reversion in bleached pulp. In: **The Bleaching of pulp**. Atlanta-USA: Tappi Press, 1979. p. 357-391.

SCAN - Scandinavian Pulp, Paper and Board. **Testing committee**. Stockholm: SCAN cm38:96, cm15:99, w9:59, 1989.

SJÖSTRÖM, E.; ERIKSSON, E. The influence of carboxyl and carbonyl groups on the brightness stability of bleached pulps. **Tappi Journal**, v. 51, n. 1, p. 16-19, 1968.

TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**, Atlanta: TAPPI, 1993, 1996 e 2000.

THAKUR, V. V.; JAIN, R. K.; MATHUR, R. M. Studies on xylanase and laccase enzymatic prebleaching to reduce chlorine based chemicals during CEH and ECF bleaching. **Bioresources**. V. 7, n.2 p. 2220 – 2235. 2012.

TOLAN, J. S.; THIBAUT, I. **Mill scale implementation of enzymes in pulp bleaching**. TAPPI bleaching Committee and SE Region. St. Augustine, Florida, 2002. 8p.

VIEIRA, M; SCHUMACHER, M. V.; LIBERALESSO, E.; CALDEIRA, M. V. W.; WATZLAVICK, L. F. Plantio misto de Eucalyptus spp. com leguminosas arbóreas fixadoras de nitrogênio. **Floresta e Ambiente**. V.20, n.1. p. 16-25 . 2013.

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.

# PROPRIEDADES DA POLPA CELULÓSICA DE *Acacia mangium* CULTIVADA EM CONSÓRCIO COM EUCALIPTO

## 1. Resumo

Neste estudo foi avaliada a influência do plantio misto de Acácia e Eucalipto nas propriedades físicas e mecânicas da polpa de *Acacia mangium*. Foi realizada também análise comparativa entre as propriedades da polpa celulósica submetida ao branqueamento enzimático e o branqueamento convencional. As polpas utilizadas nesse estudo foram branqueadas a 90%ISO pela sequência A/D Ep D P, e para o tratamento enzimático, a sequência utilizada foi X A/D Ep D P. Variou-se as intensidades de refino, 1000, 2000, 3000 e 4000 revoluções, possibilitando analisar as diferentes características das polpas no consumo de energia para refinação e propriedades do papel. Os resultados indicaram que as propriedades de índice de tração, índice de rasgo, consumo de energia no refino, alongação, ligações interfibrilares e TEA não sofreram influência dos plantios mistos. Além disso, comparando as propriedades da polpa de Eucalipto com a de Acácia, as propriedades de ligações interfibrilares, TEA e alongação não diferiram. Quanto às características da polpa branqueada com adição de enzimas, houve maior demanda de energia no refino, de modo que apenas a polpa do T5 (50% de ambas espécies) não apresentou diferença nesse parâmetro. A principal propriedade afetada negativamente pela ação enzimática foi o bulk, sendo necessária maior demanda energética para a evolução dessa propriedade. As polpas celulósicas oriundas do plantio caracterizado por 65% de Eucalipto e 35% de Acácia e do plantio de 50% de ambas espécies em um espaçamento de 4m<sup>2</sup> entre plantas, apresentaram menor resistência ao rasgo, sendo tal redução oriunda da remoção das hemiceluloses e menor quantidade de ligações interfibrilares. Demais propriedades apresentaram variações pontuais, não podendo ser explicadas apenas pela ação enzimática no branqueamento e/ou pelos tratamentos silviculturais.

## 2. Introdução

Os plantios florestais estão em constante crescimento no Brasil, sendo o eucalipto a principal fonte de madeira para a indústria de celulose. Estima-se que o cultivo de eucalipto ocupe sete milhões de hectares no mundo, dos quais mais da metade está plantada no Brasil (FAO, 2009).

A intensa utilização do eucalipto deve-se ao seu excelente desempenho em crescimento, bem como sua rusticidade para desenvolvimento em condições desfavoráveis, otimizando a utilização de nutrientes do solo (REIS et al., 1989). Contudo os exaustivos ciclos de monocultura do eucalipto, como qualquer outra monocultura, contribuem para a redução da fertilidade do solo e do crescimento vegetativo.

O plantio misto de eucalipto e leguminosas arbóreas vem sendo estudado buscando respostas para as diferentes interações entre espécies. Os principais resultados apontam ganhos de produtividade para ambas as espécies cultivadas, além de benefícios ambientais como a recuperação de áreas degradadas e conservação da biodiversidade.

Viera et al. (2013) afirmaram que o plantio misto de eucalipto com leguminosas arbóreas influencia no crescimento em altura, diâmetro de tronco, produção de biomassa e sistema radicular, de modo que tais influências proporcionam madeiras com diferentes parâmetros de qualidade.

Alterações no lenho são amplamente capazes de proporcionar fibras com características distintas, assim o ritmo de crescimento, incremento de madeira, proporção de cerne e alburno são fatores diretamente ligados ao beneficiamento da madeira e a qualidade desse material para qualquer uso final.

Na produção de celulose, busca-se a homogeneidade da madeira que abastece a fábrica, de modo que pesquisas florestais são desenvolvidas há décadas, buscando clones de elevado desempenho no campo e na fábrica.

Focando na produção de papel, o material fibroso é a chave para produção de produtos com elevada qualidade e principalmente com baixo custo produtivo, visto que a madeira é o insumo de maior custo no processo produtivo de celulose e papel.

O papel é um produto tridimensional produzido a partir de uma suspensão aquosa de fibras, que são entrelaçadas e desaguadas por processos mecânicos e térmicos. É comum no processo produtivo a adição de componentes orgânicos e minerais que focam no desempenho da produção e na melhora das propriedades do papel.

Para a avaliação da qualidade da polpa celulósica e do papel, algumas de suas características estruturais devem ser consideradas, sendo essas: espessura, gramatura, uniformidade de formação, orientação das fibras, densidade aparente, porosidade e textura (SCOTT et al.,1995). Algumas podem ser observadas ou medidas diretamente

sobre a folha, já outras, precisam ser testadas por meio de corpos de prova com dimensões e características específicas.

Testes físico-mecânicos permitem verificar propriedades do papel e podem ser convenientemente divididos em grupos, por exemplo, segundo sua característica de força a ser exercida sobre o papel. 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 arrebentamento (IA) e índice de rasgo (IR); e ópticas - opacidade, refletância e espalhamento de luz. Os ensaios mecânicos permitem a observação de propriedades a partir das reações a esforços a que as folhas de papel são submetidas. Segundo CIT (2007), as ligações entre fibras geram a coesão interna do papel. As interações mecânicas entre as fibras durante a fabricação e uso do papel se dão por meio das ligações entre elas, notadamente através de ligações de hidrogênio e entrelaçamento físico.

Existem diversas propriedades que podem ser mensuradas laboratorialmente, sendo que a escolha dos padrões de qualidade e dos testes a serem executados depende exclusivamente da finalidade do uso do papel.

O objetivo desse trabalho foi avaliar a influência do plantio em consórcio de eucalipto e Acácia nas propriedades da polpa branqueada de *Acacia mangium*. Além disso, foi analisada a influência do pré branqueamento enzimático com xilanase no desenvolvimento das propriedades físicas e mecânicas da polpa celulósica.

### **3. Material e Métodos**

#### **3.1 Material**

Os tratamentos envolvidos nesse estudo são detalhados na Tabela 1. Ressalta-se que os tratamentos 1 e 2, são monocultivos de *Acacia mangium* e do híbrido *Eucalyptus urophylla* X *Eucalyptus grandis*, respectivamente. Os demais tratamentos envolvem a variação no percentual de árvores plantadas no talhão.

Para os tratamentos 3, 4, 5 e 6 foi utilizada apenas a madeira de Acácia, a qual foi convertida em cavacos para posterior polpação, branqueamento, refino e formação do papel.

Tabela 1. Caracterização dos tratamentos submetidos ao plantio em consórcio.

Tratamento	Percentual de árvores na parcela (%)		Espaçamento médio (m <sup>2</sup> )
	Eucalipto	Acácia	
1	0	100	9
2	100	0	9
3	80	20	9
4	65	35	9
5	50	50	9
6	50	50	4

Os cavacos referentes aos seis tratamentos analisados nesse estudo foram submetidos à polpação kraft, sendo obtida a polpa marrom, conforme descrito no Capítulo 2. A polpa marrom foi branqueada utilizando uma sequência convencional de branqueamento ECF, sendo que parte da polpa foi submetida ao pré branqueamento enzimático, gerando outro material para análise das propriedades da polpa celulósica.

### 3.2 Refino, formação de folhas e testes físicos do papel

As polpas foram refinadas em moinho PFI, conforme a norma TAPPI 248 om-00. A intensidade de refino é expressa em graus Schopper-Riegler (°SR), segundo a norma TAPPI 200 sp-01. O número de revoluções foi variável, objetivando obter quatro níveis de refino, que permitiram o desenvolvimento de curvas de refinação na faixa de 15 a 60°SR. Os quatro níveis de refino para as polpas variaram de 0 a 10.000 revoluções PFI, conforme o tipo de polpa. Para esse procedimento, utilizou-se o equivalente a 30 g de polpa absolutamente seca para cada nível de refino.

As folhas para a realização dos testes físicos foram formadas em formador tipo TAPPI, com gramatura de aproximadamente 60 g/m<sup>2</sup>, de acordo com a norma TAPPI 205 sp-02, e acondicionadas em ambiente climatizado, com temperatura de 23 ± 1°C e umidade relativa do ar de 50 ± 2%, para realização de testes físico-mecânicos e ópticos.

A opacidade das folhas foi mensurada em espectrofotômetro Datacolor, modelo Elrepho 450X, em três pontos da mesma folha, tomando-se as médias das leituras em cada nível de refino, conforme norma ISO 2471:98. Na avaliação das propriedades físico mecânicas dos papéis foram utilizadas as análises descritas na Tabela 2. As propriedades dos papéis foram relacionadas e avaliadas em função do consumo de energia requerida no refino das polpas. Os testes de resistência à tração, alongação e TEA -Tensile Energy Absorption, foram realizados em aparelho de testes L&W Tensile Tester, com célula de carga de 1000N e velocidade de teste variável de 3 – 100mm/min.

Os testes de resistência ao rasgo, ao arrebentamento e à passagem de ar foram executados nos aparelhos Elmendorf, Mullen e porosímetro Gurley, respectivamente. O teste de ligações interfibrilares foi realizado no equipamento Scott Internal Bond Tester, modelo B, do fabricante Precision Scientific Inc.

Tabela 2. Análises físico-mecânicas das polpas branqueadas.

<b>Análises</b>	<b>Metodologia</b>
Gramatura	TAPPI 410 om-08
Espessura	TAPPI 411 om-10
Índice de arrebentamento	TAPPI 403 om-02
Índice de rasgo	TAPPI 414 om-04
Índice de tração	TAPPI 494 om-01
Peso específico aparente	TAPPI 220 sp-10
Volume específico aparente	TAPPI 220 sp-10
Resistência à passagem de ar	TAPPI 536 om-07
Elongamento	TAPPI 494 om-01

### 3.3 Análise estatística

As análises estatísticas dos resultados dos testes físico-mecânicos das polpas branqueadas foram feitas com auxílio dos softwares Statistica 6.0 e Microsoft Excel 2010. Os resultados obtidos com a realização dos tratamentos foram analisados estatisticamente por meio de análise de regressão. As equações ajustadas foram comparadas pelo teste F, utilizando-se o teste de identidade de modelos e adotando-se um nível de significância de 5% de probabilidade, conforme metodologia apresentada por Regazzi (2003) e Regazzi e Silva (2004).

As equações foram comparadas, a fim de se verificar igualdade entre elas. Em caso afirmativo, as equações foram reduzidas a uma equação única. Caso fosse confirmada diferença significativa entre as equações, foram testadas quais se diferiam. As equações de regressão constam nos Quadros 1 ao 16 do Anexo 5. As hipóteses testadas foram: H0: todas as equações são iguais e podem ser representadas por uma equação reduzida comum; e H1: as equações são estatisticamente diferentes e não podem ser reduzidas a uma equação comum.

## 4. Resultados e Discussão

Os resultados das análises das polpas celulósicas em função dos tratamentos estão apresentados nas Figuras 1 a 8. No Anexo 4, Quadros 1 a 12 constam os resultados médios das propriedades físicas, mecânicas e ópticas das polpas celulósicas branqueadas.

#### 4.1 Efeito do plantio misto sobre as propriedades físicas e mecânicas da polpa

As equações de regressão ajustadas para as curvas das propriedades físicas e mecânicas das polpas estão dispostas no Anexo 5, Quadros 1 ao 8.

A polpa celulósica oriunda da madeira de Acácia apresentou menor demanda energética no refino para graus de Schopper Riegler até 32. Sem aplicação de refino, polpas de Acácia obtiveram maiores valores de Schopper Riegler. Contudo, para maiores intensidades de refino, a demanda energética foi maior que para polpas de eucalipto.

Entre os tratamentos analisados nesse trabalho, para a relação consumo de energia X Schopper Riegler, não foram observadas diferenças estatísticas significativas, de modo que, são apresentadas na Figura 1 duas curvas para evolução do refino, sendo que T2 refere-se a polpa de eucalipto e os demais tratamentos as polpas de Acácia.

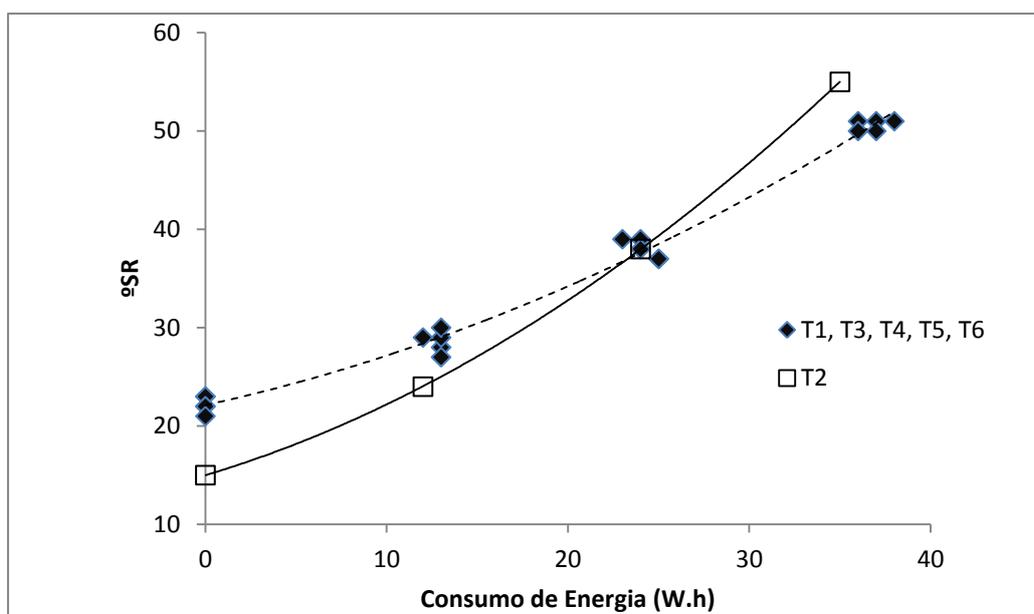


Figura 1. Curvas ajustadas para graus Schopper Riegler em função do consumo de energia no refino das polpas celulósicas de acácia e eucalipto branqueadas pela sequência convencional.

Mohlin et al. (2006) também relataram menor demanda de energia para o refino da polpa de Acácia quando comparado ao Eucalipto. Nesse estudo, essa afirmação é verdadeira até níveis de refino com Schopper Riegler próximos a 32. Foelkel (2012) explica o menor consumo de energia da polpa de Acácia devido elevada população fibrosa e menor comprimento de fibra.

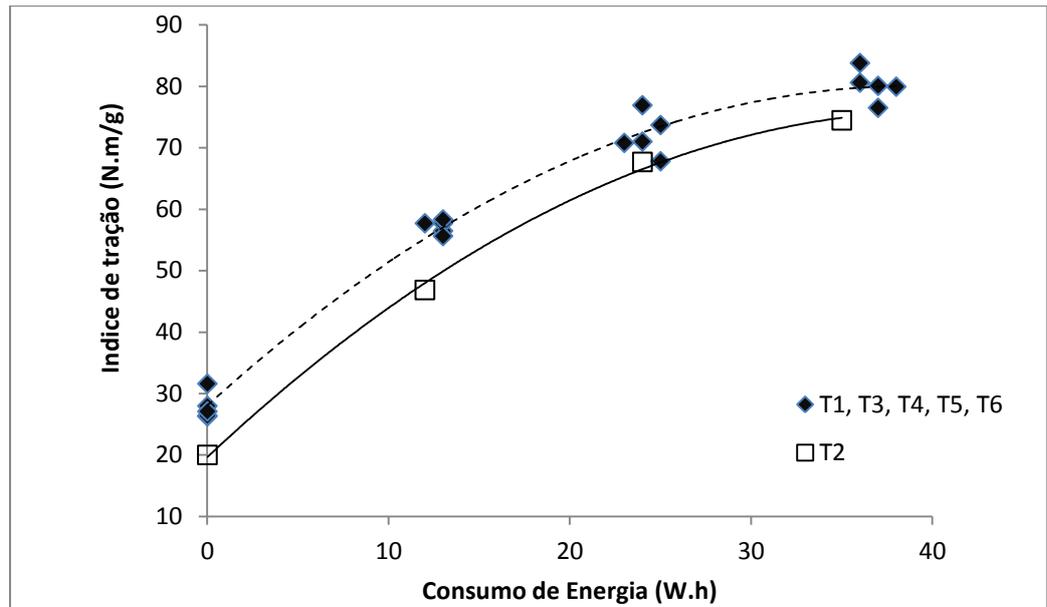


Figura 2. Índice de tração médio em função do consumo de energia no refino das polpas celulósicas oriundas da madeira de eucalipto e acácia, branqueadas pela sequência convencional

O plantio em consórcio de Eucalipto com Acácia não influenciou na propriedade do índice de tração da polpa celulósica. Apenas a polpa de Eucalipto se diferenciou, apresentando maior demanda energética para alcançar os mesmos índices de tração da polpa de Acácia. Mohlin et al. (2006) também relataram maiores índices de tração para a polpa de Acácia frente ao Eucalipto.

Miyanishi e Watanabe (2004) comparando o índice de tração do papel de *Acacia mangium* com o híbrido *Eucalyptus grandis X Eucalyptus urophylla* obtiveram valores superiores em 5,6% para a polpa Acácia. Os autores ainda relatam que o coarseness baixo da fibra de Acácia proporciona paredes de fibras finas, aumentando a fibrilação durante o refino da polpa, tal fato associado ao menor comprimento da fibra proporciona a formação de papéis de elevada densidade e com excelente formação, aumentando o índice de tração devido a maior frequência de ligações interfibras.

O índice de rasgo se comportou de maneira similar à evolução do grau de refino Schopper Riegler. A polpa de Eucalipto diferenciou-se dos demais tratamentos, apresentando maior demanda energética para o aumento da propriedade de rasgo, sendo tal afirmação válida para consumo energético próximo a 18wh. Após esse índice, essa polpa desenvolveu maiores índices de rasgo para um mesmo gasto energético.

A Figura 3 mostra duas curvas para o índice de rasgo, de modo que não foi observada diferença significativa entre os tratamentos 1, 3, 4, 5 e 6, sendo esses representados por uma curva comum.

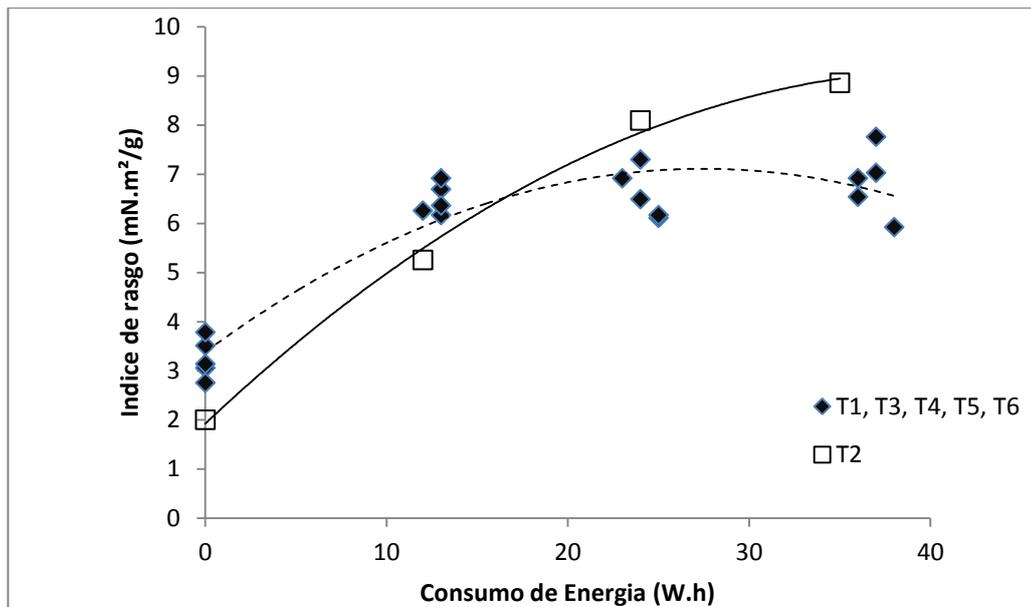


Figura 3. Índice de rasgo em função do consumo de energia no refino das polpas celulósicas de acácia e eucalipto branqueadas pela sequência convencional.

Carvalho e Oliveira (1998) afirmaram que fibras rígidas, com maior espessura de parede e menor diâmetro de lúmen desenvolvem melhor a propriedade de rasgo do papel, fato esse observado com a polpa de Eucalipto nesse estudo. Além disso, a evolução da intensidade do refino mecânico afeta negativamente a resistência ao rasgo (HARTLER, 1997; SILVA e OLIVEIRA, 2002), mostrando que a fibra de Acácia sofre fibrilação em baixas intensidades de refino visto o declínio da evolução da resistência ao rasgo quando o consumo de energia foi superior a 23w.h.

Para a propriedade de índice de arremontamento, Figura 4, têm-se quatro curvas ajustadas, de modo que apenas os tratamentos 3, 4, e 5 não diferiram entre si. Por outro lado, os tratamentos 1, 2 e 6 não apresentaram similaridade estatística com os demais tratamentos.

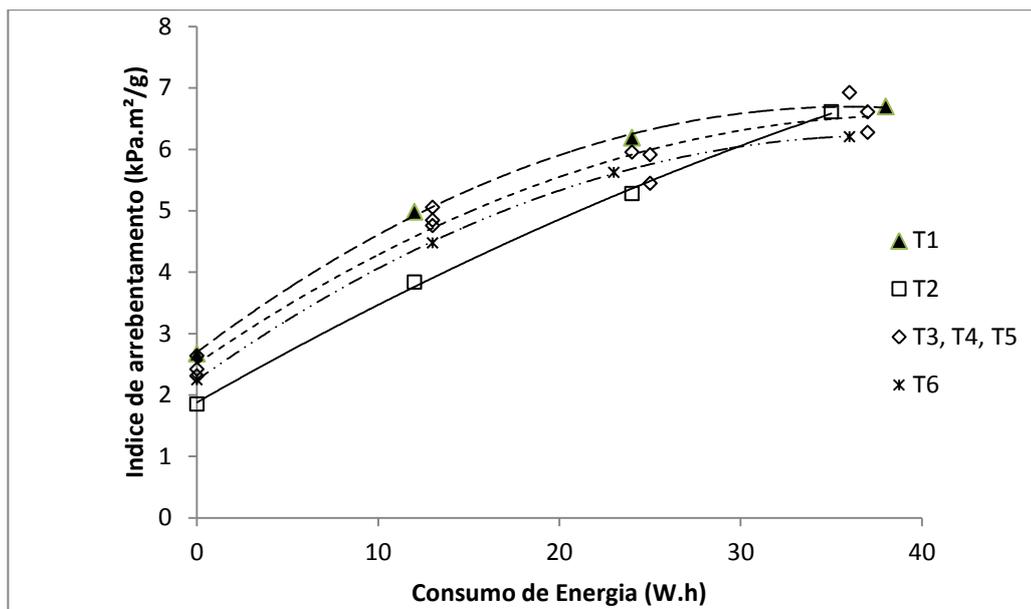


Figura 4. Índice de arrebentamento em função do consumo de energia no refino das polpas celulósicas de acácia e eucalipto branqueadas pela sequência convencional.

Esses resultados apontam que o plantio em consórcio de Eucalipto e Acácia influenciou significativamente na propriedade analisada, de modo que quando a *Acacia mangium* foi cultivada num mesmo espaçamento (3x3m) os resultados não diferiram, ou seja, além da influência do plantio misto, o plantio com menor espaçamento (T6) apresentou menores valores para o índice de arrebentamento, demandando maior quantidade de energia no refino.

Outro fato observado é que a polpa oriunda do monocultivo de acácia, apresentou menor demanda de energia no refino para a evolução da propriedade de arrebentamento, ou seja, o plantio misto contribuiu para reduzir tal propriedade na polpa de Acácia.

Miyanishi e Watanabe (2004) também relataram valores de índice de arrebentamento inferiores para o papel produzido com polpa de *Eucalyptus grandis* X *Eucalyptus urophylla*, sendo tais índices 9% inferiores.

As ligações interfibrilares não apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos, sendo essa propriedade representada por uma curva comum (Figura 5).

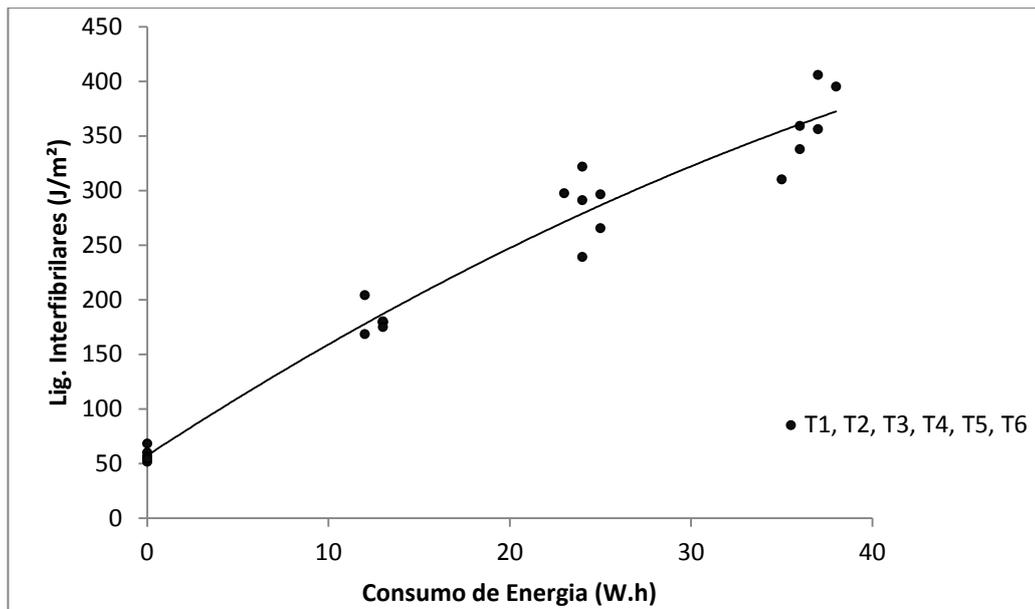


Figura 5. Ligações interfibrilares em função do consumo de energia no refino das polpas celulósicas de acácia e eucalipto branqueadas pela sequência convencional.

Dessa forma, observa-se que não houve influência do plantio misto de Acácia e Eucalipto. Além disso, as polpas de *Acacia mangium* e do híbrido *Eucalyptus grandis* X *Eucalyptus urophylla* não mostraram diferença quanto as ligações interfibrilares do papel.

Assim como as ligações interfibrilares, a propriedade TEA e alongação não apresentaram diferença entre os tratamentos, sendo apresentadas nas Figuras 6 e 7 uma curva comum para todos os tratamentos.

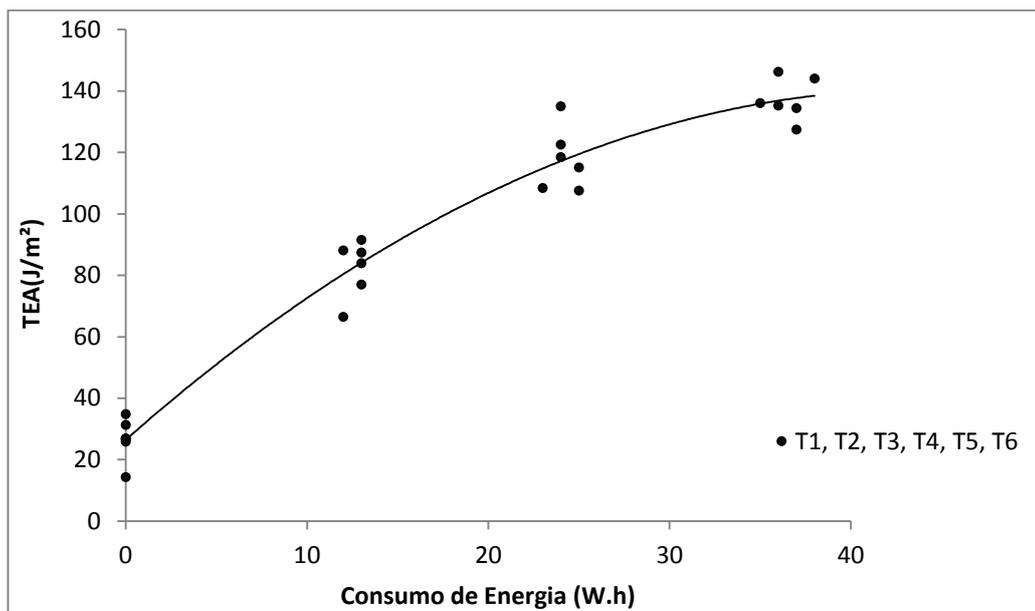


Figura 6. *Tensile Energy Absorption* em função do consumo de energia no refino das polpas de acácia e eucalipto branqueadas pela sequência convencional.

Da mesma forma, não houve diferença entre os tratamentos quanto as propriedades de TEA e alongação.

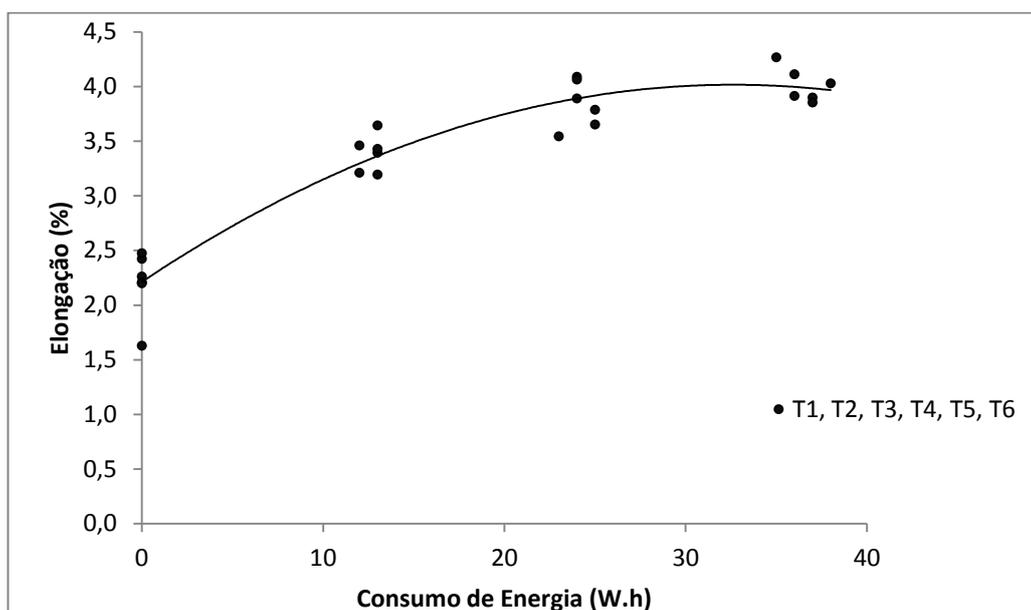


Figura 7. Alongação em função do consumo de energia no refino das polpas celulósicas de acácia e eucalipto branqueadas pela sequência convencional.

O volume específico aparente, bulk, apresentou diferença entre os tratamentos, como mostrado na Figura 8. A polpa de Eucalipto, tratamento 2, apresentou maior bulk para um mesmo consumo de energia no refino. Nas polpas de Acácia, não foram observadas diferenças significativas, não existindo influência do plantio em consórcio no volume específico aparente.

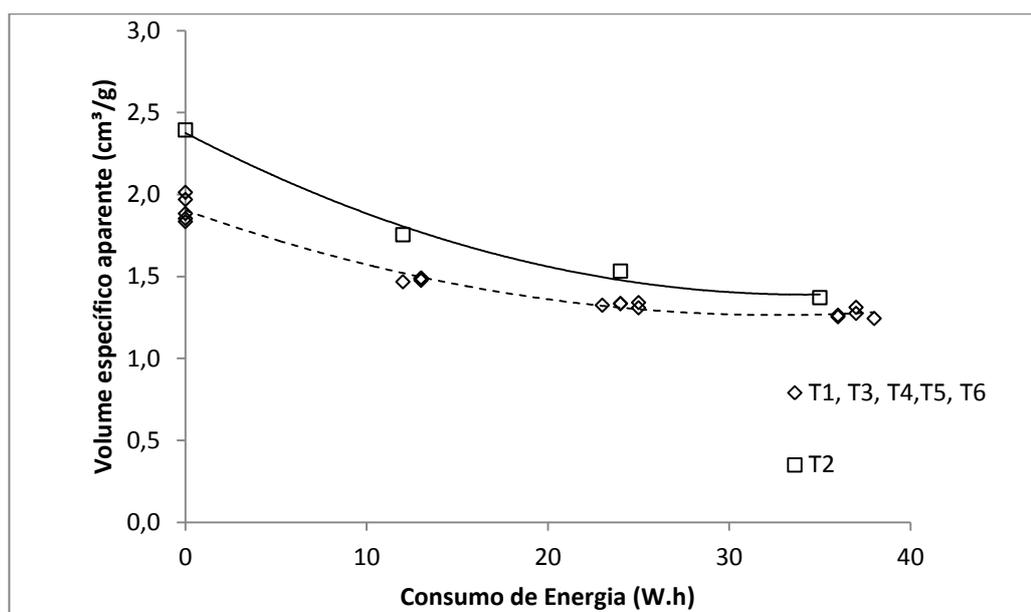


Figura 8. Volume específico aparente em função do consumo de energia no refino das polpas celulósicas de acácia e eucalipto branqueadas pela sequência convencional.

Os volumes específicos aparentes estão diretamente relacionado ao grau de colapsamento das fibras e da conformabilidade da rede fibrosa, de modo que o refino mecânico promove o colapsamento e afeta a flexibilidade das fibras, aumentando a superfície de contato e promovendo maiores ligações interfibrilares. Observa-se que para a fibra de Acácia o colapsamento foi maior, promovendo uma formação de menor volume específico aparente que o Eucalipto.

#### **4.2 Efeito do pré branqueamento enzimático sobre as propriedades físico mecânicas da polpa celulósica**

As equações de regressão ajustadas para as curvas das propriedades físico mecânicas estão dispostas no Anexo 5, Quadros 9 ao 16.

O branqueamento enzimático foi capaz de promover a redução da dosagem de dióxido de cloro no branqueamento, conforme discutido no Capítulo 2. No entanto, sabe-se que a ação da xilanase provoca alterações na cadeia das hemiceluloses, as quais estão diretamente ligadas a formação e propriedades do papel.

De modo geral, observou-se que a ação enzimática provocou alterações em algumas propriedades físico – mecânicas, sendo seu efeito mais pronunciado na propriedade do volume específico aparente.

A drenabilidade da polpa é diretamente relacionada com o consumo de energia na refinação, sendo tal propriedade um meio de caracterizar a intensidade do refino. O refino é um meio de aumentar a resistência à drenagem, proporcionando o aumento da fibrilação interna e externa das fibras.

A Figura 9 mostra que para um mesmo grau Schopper Riegler, o tratamento enzimático demandou maior quantidade de energia, ou seja, a ação enzimática no pré branqueamento dificultou o refino da polpa.

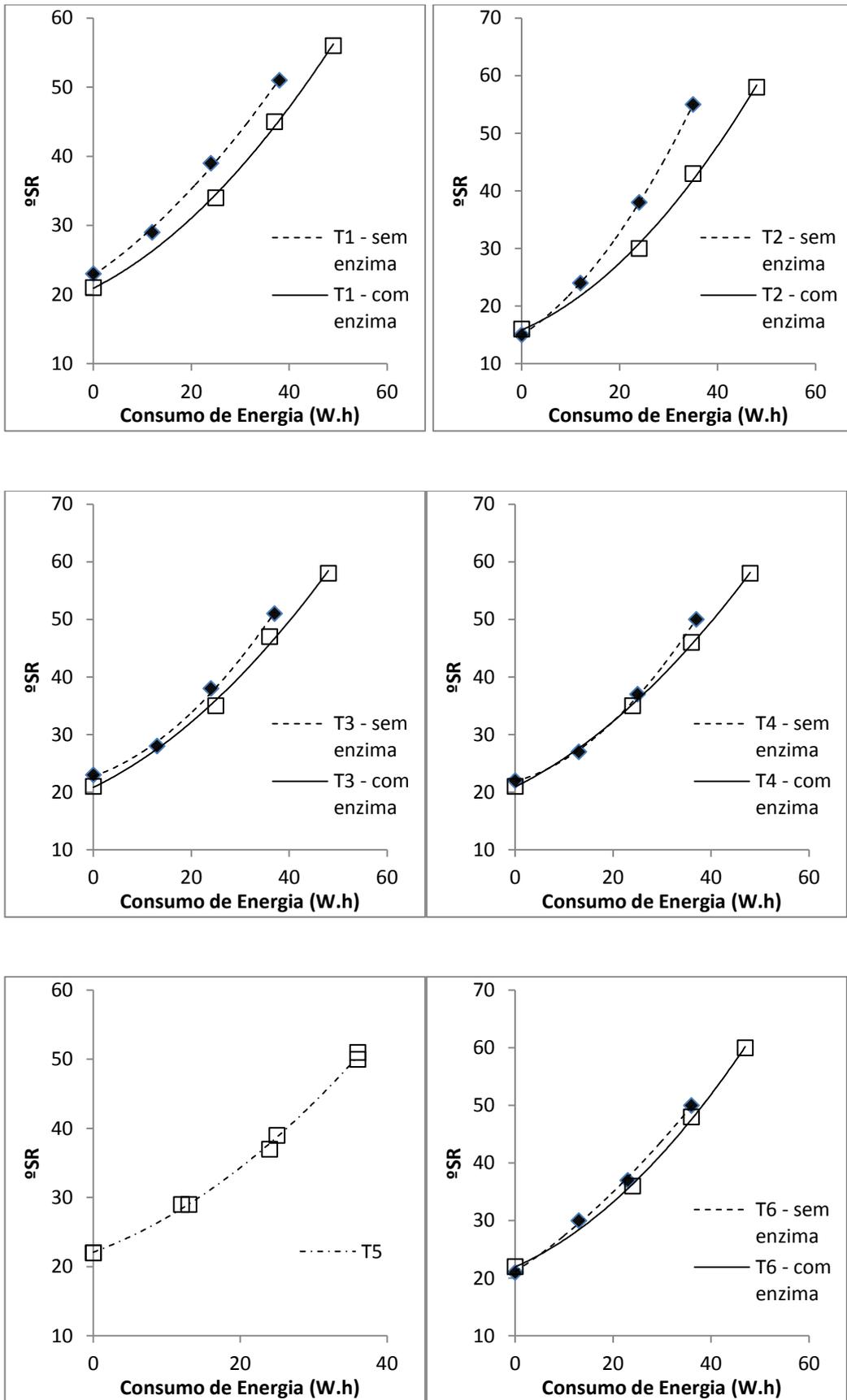


Figura 9. Resistência média a drenagem (°SR) em função do consumo de energia (w.h) no refino das polpas celulósicas de acácia e eucalipto.

Roncero et al. (2005) destacam que a ação enzimática atua sobre as cadeias de xilanas, acarretando numa menor concentração das hemiceluloses na polpa branqueada. Essa redução dificulta o refino, necessitando mais energia para refinar a polpa, visto que as hemiceluloses são conhecidas por favorecer a refinabilidade, fato esse relatado por Foelkel (2009), Silva (2011) e Batalha et al. (2011). Dentre os tratamentos enzimáticos, apenas no tratamento 5 (50% de cada espécie) o gasto energético não diferiu significativamente da referência (Figura 9). Possivelmente, as diferenças nas porcentagens de xilanas das polpas não foram suficientes para dificultar o refino, visto que esse tratamento foi o que obteve maior redução de cloro ativo total no branqueamento (22,25% - Tabela 9, Cap. 2), indicando que a remoção de hemiceluloses tende a ser maior com a melhor eficiência da enzima.

Os demais tratamentos enzimáticos apresentaram gastos energéticos estatisticamente superiores quando comparados a polpa sem pré branqueamento enzimático (Figura 9). Roncero et al. (2005) também obtiveram maior dificuldade para o refino após o branqueamento enzimático.

Sabendo-se que quanto maior o grau Schopper Riegler, maior a resistência à drenagem, nota-se que o tratamento enzimático foi benéfico para esse parâmetro (Figura 9). Pelo grau Schopper, nota-se que as polpas submetidas ao pré-branqueamento enzimático apresentaram maior facilidade de drenagem da massa, o que beneficia processos de drenagem e secagem do papel.

Outros autores também relataram diminuição no Schopper Riegler para amostras submetidas à dosagem enzimática (OKSANEN et al., 1997; SAVITHA et al., 2009).

O volume específico aparente, conhecido como bulk, é uma propriedade relacionada às características estruturais das fibras, onde o colapsamento das fibras, teor de hemicelulose e finos afetam seu valor (HOWARD e BICHARD, 1992; ROST, 2004).

O teste estatístico de comparação de modelos indicou que para o volume específico aparente, apenas o tratamento 5 não se diferenciou do branqueamento sem ação enzimática. Os outros tratamentos foram influenciados negativamente. A Figura 10 apresenta os resultados para o bulk ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) em função do consumo de energia (w.h) para o refino de todos os tratamentos envolvidos, ressaltando o menor bulk para a polpa submetida ao pré branqueamento com enzimas.

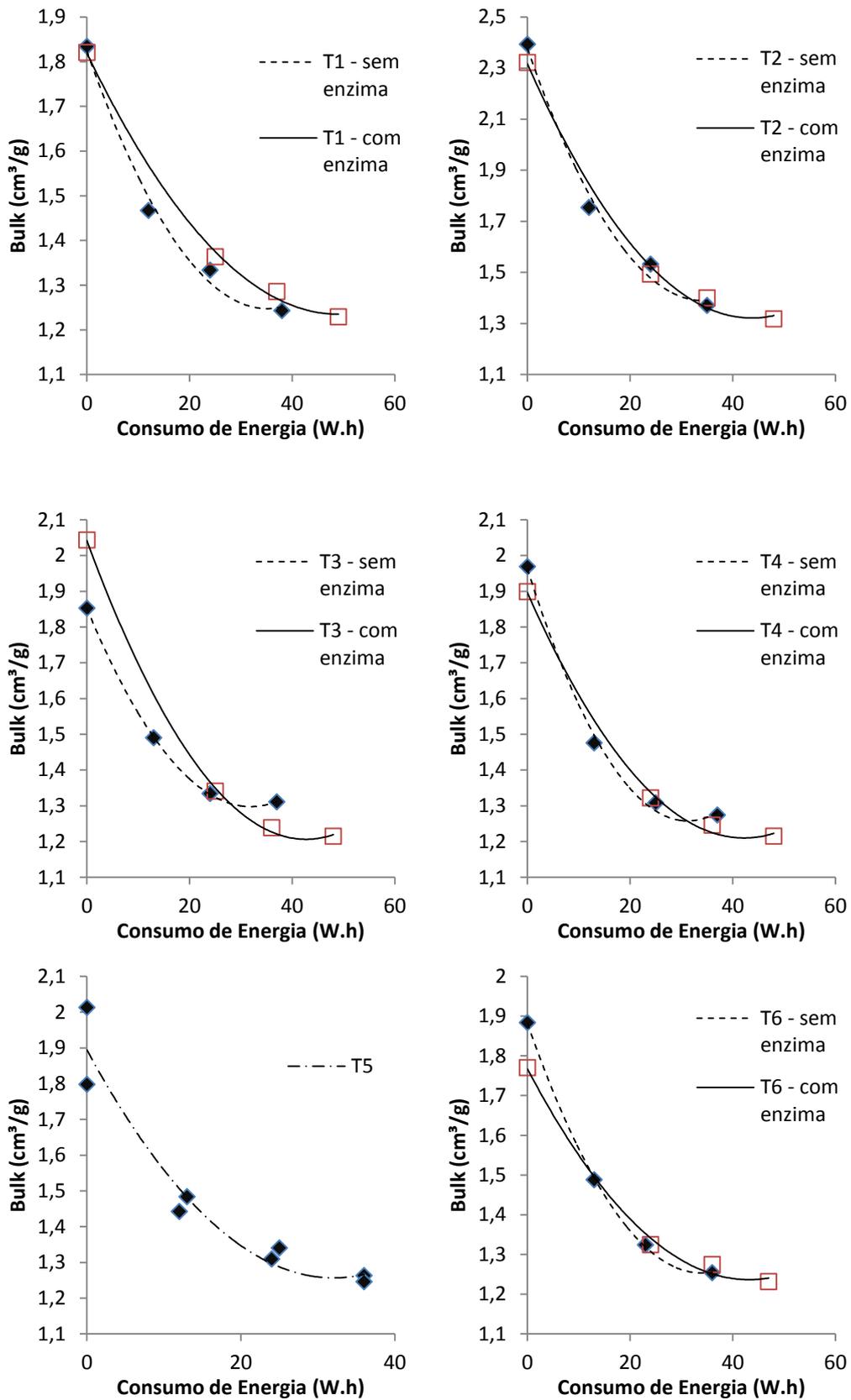


Figura 10. Bulk (cm<sup>3</sup>/g) em função do consumo de energia (w.h) para o refino das polpas celulósicas de acácia e eucalipto. .

A redução mais significativa do bulk foi para o tratamento caracterizado pelo plantio de 80% de Eucalipto e 20% de Acácia, sendo observadas médias até 6% inferiores. A literatura traz diferentes resultados para as propriedades do papel em que a polpa foi submetida ao pré branqueamento enzimático. Shakes e Marandi (2011) relatam pequenas reduções de algumas propriedades de resistência do papel, ressaltando reduções de 3% para o índice de tração, 7,31% para o índice de rasgo e 4,73% para o arrebentamento. Thakur et al. (2012) comparando o efeito da ação da xilanase em polpa kraft de fibra curta, relatou superior índice de rasgo (2,7%) para polpa tratada com xilanase, com redução do índice de arrebentamento de 3,2%. Nesse trabalho, o comportamento também não foi o mesmo para todos tratamentos.

As demais propriedades analisadas não apresentaram diferenças estatísticas significativas para a maioria dos tratamentos, de modo que não permite afirmar que tal redução ou aumento da propriedade foi influência direta da ação enzimática, mas sim alterações pontuais que podem ser justificadas pela formação do papel, morfologia das fibras, composição de hemiceluloses na polpa.

Comparando o índice de tração, apenas os tratamentos 1 (monocultura de Acácia) e 4 (65% de Eucalipto e 35% de Acácia) apresentaram diferenças significativas. A Figura 11 traz o resultados para o índice de tração (N.m/g) em função do consumo de energia (W.h) no refino.

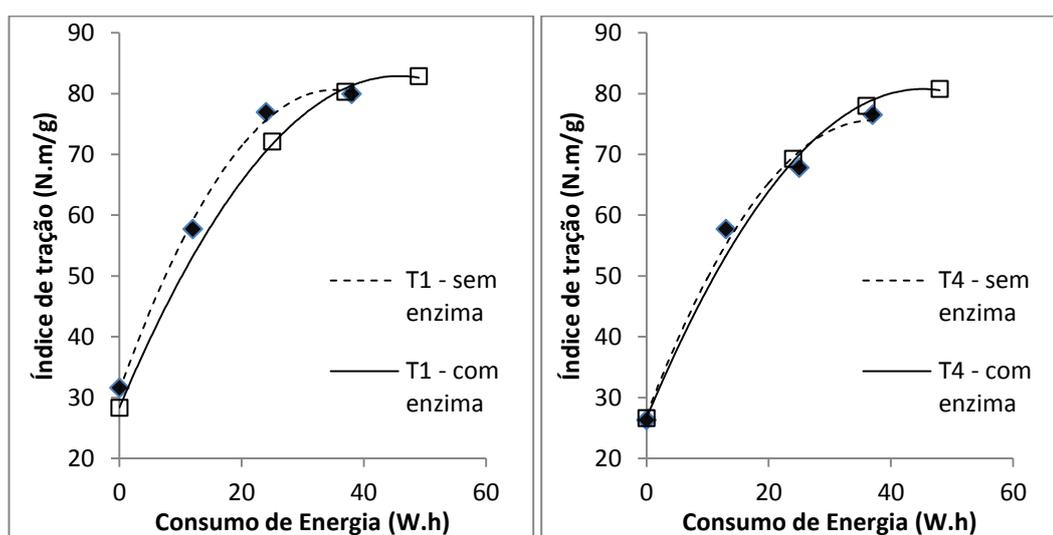


Figura 11. Índice de tração médio (N.m/g) em função do consumo de energia (W.h) no refino de polpas celulósicas de acácia, tratamentos 1 e 4.

Observa-se que para um mesmo consumo de energia, as polpas sem pré branqueamento enzimático obtiveram maiores índices de tração. Tal fato foi mais pronunciado no tratamento 1, sendo observadas reduções de até 11% nessa propriedade.

Para o índice de rasgo, o tratamento 3 (65% de Eucalipto e 35% de Acácia) e o tratamento 6 (50% de cada espécie com 4m<sup>2</sup> de espaçamento entre plantas) diferiram estatisticamente quanto as polpas com aplicação de enzimas e sem aplicação. A Figura 12 apresenta os resultados de índice de rasgo em função dos tratamentos.

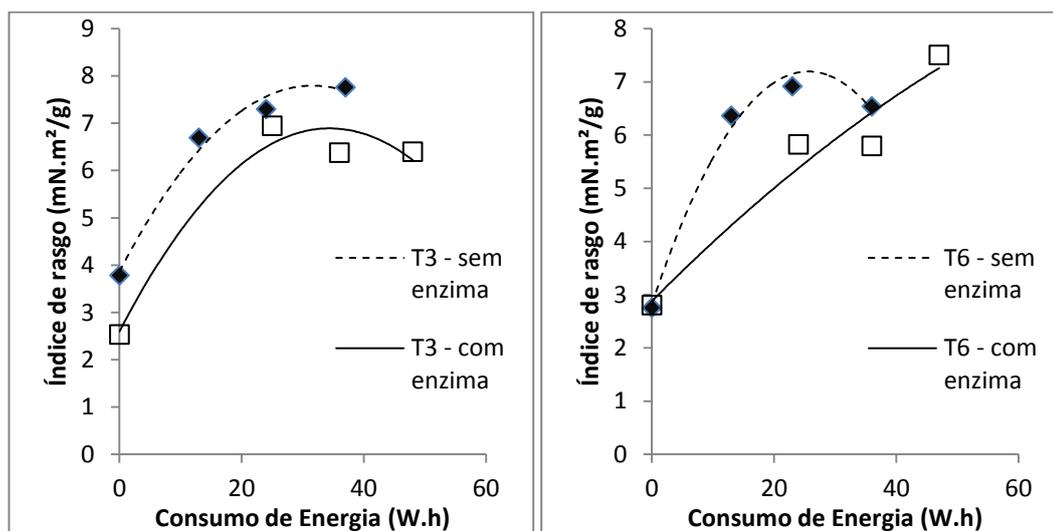


Figura 12. Resultados para o índice de rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g) em função do consumo de energia (w.h) no refino, tratamentos 3 e 6.

A ação da enzima nos tratamentos 3 e 6 proporcionou menores índices de rasgo para um mesmo consumo de energia. A literatura trata que a propriedade do rasgo é influenciada, principalmente, pelo comprimento das fibras (SMOOK, 2002). Contudo, Batalha et al. (2011) também relataram redução no índice de rasgo para polpas tratadas com xilanase, de modo que a redução da resistência intrínseca interfibrilar é reduzida devido a remoção das hemiceluloses superficiais.

O índice de arrebatamento (Figura 13) diferenciou-se estatisticamente apenas para o tratamento 1, ressaltando novamente que as alterações nas propriedades da polpa variaram conforme a característica do tratamento e não exclusivamente devido a ação enzimática.

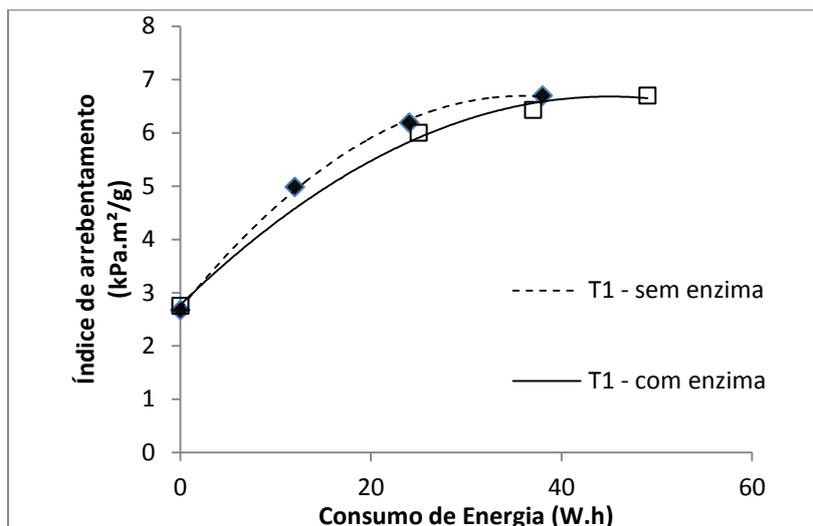


Figura 13. Resultados do índice de arrebetamento ( $\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ ) para o tratamento 1.

Os resultados para as demais propriedades que foram analisadas pelo teste estatístico de comparação de modelos estão no Anexo 2.

Os tratamentos 1 e 4 apresentaram diferença significativa para a propriedade de ligações interfibrilares, de modo que, em ambos os casos, as polpas submetidas ao tratamento enzimático apresentaram menores índices para a propriedade analisada.

Para a propriedade de *Tensile Energy Absortion*, apenas o tratamento 2 diferenciou-se estatisticamente. Houve uma redução média de 10% no TEA das polpas branqueadas com auxílio de enzimas.

Para a alongação, todos os tratamentos analisados não diferiram estatisticamente, apontando que a enzima não interferiu significativamente no desenvolvimento dessa propriedade na medida em que o refino aumentou sua intensidade.

## 5. Conclusões

De modo geral, o efeito silvicultural sob o qual os tratamentos foram submetidos não foi capaz de alterar significativamente as propriedades das polpas celulósicas.

Apenas o bulk, para os tratamentos 1 e 6, e o índice de arrebetamento, para o tratamento 5, sofreram influências devido o efeito silvicultural.

O pré branqueamento enzimático afetou negativamente a propriedade de bulk das polpas celulósicas analisadas. Além disso, houve aumento na demanda de energia de refino para um mesmo grau Schopper Riegler.

## 6. Referências Bibliográficas

BATALHA, L. R.; SILVA, J.; JARDIM, J.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETTE, J.L. Effect of ultra sound and xylanase treatment on the physical mechanical properties of bleached eucalyptus kraft pulp. **Natural Resources Journal**. V.2, p.125 – 129. 2011.

CARVALHO, H. G.; OLIVEIRA, R. C. **Efeito da idade de corte da madeira e de variáveis de refino nas propriedades da celulose kraft branqueada de eucalipto**. In: 31º Congresso Anual de Celulose e Papel, São Paulo, 1998.

CIT, E. J. **Qualidades da folha de polpa kraft em diferentes proporções de *Pinus taeda* L. e *Eucalyptus dunnii* M.** Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

FOELKEL, C. **Os eucaliptos e as leguminosas: *Acacia mangium***. Eucalyptus online book. 112p. 2012.

FOELKEL, C. **Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos**. Eucalyptus online book. 111p. 2009.

Food and Agriculture Organization of the United Nations - FAO. **State of the world's forests**. Roma: FAO; 2009.

HARTLER, N. Present and future of kraft pulping. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 12, n. 2, p. 115-118, 1997.

HOWARD, R.C.; BICHARD, W. The basic effects of recycling on pulp properties. **Journal of Pulp and Paper Science**. Montreal, v.18, n.4, p.151 – 159. 1992.

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

MIYANISHI, T. WATANABE, K. **Kaft pulping of *Acacia mangium***. Tappi conference, Atlanta, 15p. 2004.

MOHLIN, U. B.; BURMAN, A.; SOETANTO, S. **How fibre dimensions influence refining response and paper properties: using acacia and eucalypt as examples**. Tappi Conference Paper, Atlanta , 11p. 2006.

OKSANEN, T.; PERE J.; BUCHERT, J.; VIKARI, L. The effect of *Trichoderma reesei* cellulases and hemicellulases on the paper technical properties of never-dried bleached kraft pulp. **Cellulose**, n. 4, p. 329-339. 1997.

REGAZZI, A. Teste para identificar a identidade de modelos de regressão e igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal. **Revista Ceres**. Viçosa, v. 40, n. 228, p. 176-195, 2003.

REGAZZI, A. J.; SILVA, C. H. Teste para verificar a igualdade de parâmetros e a identidade de modelos de regressão não-linear. I. Dados no delineamento

inteiramente casualizado. **Revista de Matemática e Estatística**, São Paulo, v. 22, n. 3, p.33-45, 2004.

REIS, G. G.; REIS, M. G.F.; MAESTRI, M.; XAVIER, A.; OLIVEIRA, L. M. Crescimento de *Eucalyptus camaldulensis*, *E. grandis* e *E. cloeziana* sob diferentes níveis de restrição radicular. **Revista Árvore**. v. 13, n.1 p.1 -18. 1989.

RONCERO, M.B.; TORRES, A.L.; COLOM, J.F.; VIDAL, T. The effect of xylanase on lignocellulosic components during the bleaching of wood pulps. **Bioresource Technology**. n. 96: 21-30, 2005.

ROST, E. M. **Propriedades da pasta celulósica, efeitos do refino na evolução das propriedades da polpa, preparação de massa e as propriedades do papel**. Monografia apresentada à Universidade Federal de Viçosa – Programa de Pós-Graduação Lato Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel. Viçosa, MG. 61p. 2004.

SAVITHA, S.; SADHASIVAM, S.; SWAMINATHAN, K. Modification of paper properties by the pretreatment of wastepaper pulp with *Graphium putredinis*, *Trichoderma harzianum* and fusant xylanases. **Bioresource Technology**, n. 100, p. 883–889. 2009.

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

SHAKES, J.; MARANDI, A. B. **The effects of xylanase and acid pretreatments on ECF bleaching of tobacco stalk soda-AQ pulp**. International pulp bleaching conference. Proceedings TAPPI, 9p. 2011.

SILVA, J. C. **Aplicação de enzimas, extração e adição de hemiceluloses combinadas com ondas ultrassônicas para desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados**. Viçosa. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). 184p. Universidade Federal de Viçosa. 2011.

SILVA, R. P. ; OLIVEIRA, R. C. . **Vibrações Ultra-Sônicas: uma Alternativa Tecnológica ao Refino da Celulose Kraft de Eucalipto**. In: 35º Congresso e Exposição Anual da ABTCP, 2002, São Paulo.

SMOOK. G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. Angus Wide Publications. Vancouver. 3ed. 2002. 425p.

TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi Standard Methods**, Atlanta: TAPPI, 1993, 1996 e 2000.

THAKUR, V. V.; JAIN, R. K.; MATHUR, R. M. Studies on xylanase and laccase enzymatic prebleaching to reduce chlorine based chemicals during CEH and ECF bleaching. **Bioresources**. V. 7, n.2 p. 2220 – 2235. 2012.

VIERA, M; SCHUMACHER, M. V.; LIBERALESSO, E.; CALDEIRA, M. V. W.; WATZLAVICK, L. F. Plantio misto de *Eucalyptus* spp. com leguminosas arbóreas fixadoras de nitrogênio. **Floresta e Ambiente**. V.20, n.1. p. 16-25 . 2013.



#### 4. CONCLUSÕES GERAIS

O plantio em consórcio influenciou na qualidade da madeira de *Acacia mangium*.

A madeira de *Acacia mangium* apresenta boas características que permitem sua utilização na indústria de celulose e papel.

As principais alterações da interação silvicultural entre eucalipto e acácia foram observadas para nas propriedades físicas, químicas da madeira e no desempenho no branqueamento da polpa celulósica.

O plantio em consórcio influenciou na espessura da parede celular da fibra, em que o monocultivo de acácia apresentou menores espessuras quando comparado aos demais tratamentos. Além disso, o monocultivo de acácia proporcionou características químicas inferiores a madeira, sendo observado maior teor de cinzas, extrativos e lignina.

A polpação kraft da madeira de acácia demandou maior álcali efetivo aplicado, fato esse justificado pela composição química diferenciada dessa madeira, maior teor de extrativos e menor relação Siringil/Guaiacil.

O plantio em consórcio proporcionou maior rendimento depurado na polpação, sendo observado maior rendimento para o tratamento submetido ao plantio de 50% de cada espécie.

O tratamento submetido ao plantio de 65% de árvores de eucalipto e 35% de árvores de acácia (T4) obteve o melhor desempenho no branqueamento, demandando uma carga de cloro ativo total de 38,45kg/tas, número esse próximo a referência do eucalipto (T2 – 37,46kg/tas).

O pré branqueamento enzimático promoveu a redução da demanda de dióxido de cloro em todos tratamentos. Contudo, o efluente do branqueamento enzimático apresentou maior carga orgânica, o que elevou os parâmetros de cor e demanda química de oxigênio.

O efeito silvicultural não influenciou significativamente a qualidade da polpa celulósicas, sendo que apenas a propriedade de arrebetamento se diferiu dos demais tratamentos submetidos ao consórcio silvicultural.

A ação enzimática no pré branqueamento promoveu maior demanda energética no refino da polpa celulósica. Além disso, o volume específico aparente foi afetado negativamente pela ação enzimática.

## ANEXOS

### Anexo 1

Análise de variância para os parâmetros de rendimento depurado, kappa do cozimento Kraft, rendimento gravimétrico da deslignificação com oxigênio e parâmetros anatômicos.

#### 1- Kappa

Fonte de variação	Grau de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F calc	F tab
Tratamento	5	7,7053	1,5411	16,34**	2,38
Resíduo	54	5,092	0,0943		
Total	59	12,7973			

\*\*significativo a 5% de probabilidade pelo teste F.

#### 2- Rendimento depurado

Fonte de variação	Grau de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F calc	F tab
Tratamento	5	11,755	2,351	18,94**	2,38
Resíduo	54	6,702	0,124		
Total	59	18,457			

\*\*significativo a 5% de probabilidade pelo teste F.

#### 3- Rendimento gravimétrico – Pré O2

Fonte de variação	Grau de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F calc	F tab
Tratamento	5	0,1462	0,02924	3,28 <sup>ns</sup>	
Resíduo	18	0,16034	0,00891		
Total	23	0,30654			

<sup>ns</sup>não significativo a 5% de probabilidade pelo teste F.

#### 4- Parâmetros anatômicos – comprimento de fibra

Fonte de variação	Grau de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F calc	F tab
Tratamento	5	0,2005	0,040	5,26**	2,26
Resíduo	174	1,3268	0,0076		
Total	179	1,5273			

\*\*significativo a 5% de probabilidade pelo teste F.

#### 5- Parâmetros anatômicos – largura de fibra

Fonte de variação	Grau de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F calc	F tab
Tratamento	5	235,7239	47,1447	28,97**	2,26
Resíduo	174	283,1915	1,6275		

Total	179	518,9155
-------	-----	----------

\*\*significativo a 5% de probabilidade pelo teste F.

#### 6- Parâmetros anatômicos – diâmetro do lume

Fonte de variação	Grau de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F calc	F tab
Tratamento	5	179,8771	35,9754	31,13**	2,26
Resíduo	174	201,0611	1,1554		
Total	179	380,9382			

\*\*significativo a 5% de probabilidade pelo teste F.

#### 7- Parâmetros anatômicos – espessura de parede

Fonte de variação	Grau de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F calc	F tab
Tratamento	5	3,6096	0,7219	3,38**	2,26
Resíduo	174	37,1342	0,2134		
Total	179	40,7438			

\*\*significativo a 5% de probabilidade pelo teste F.

#### 8- Densidade básica

Fonte de variação	Grau de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F calc	F tab
Tratamento	5	160,6	32,15	3,18**	2,77
Resíduo	18	181,99	10,11		
Total	23	342,59			

\*\*significativo a 5% de probabilidade pelo teste F.

#### 9- Viscosidade da polpa marrom

Fonte de variação	Grau de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F calc	F tab
Tratamento	5	111212,4	22242,5	2599,7**	2,89
Resíduo	12	102,7	8,6		
Total	17	111315,1			

\*\*significativo a 5% de probabilidade pelo teste F.

## Anexo 2

Quadro 1. Resultados dos cozimentos Kraft para a madeira de *Acacia mangium*, tratamento 1.

Amostras	AE (%)	Kappa	Rendimentos, %		Licor Negro Residual	
			Depurado	Rejeitos	AEr, g/l	pH
T1 Acácia	17,3	16,3	54,3	0,1	5,3	12,5
		16,6	53,6	0,1	5	12,6
		16,2	53,8	0,2	5,6	12,7
		16,5	54,1	0,1	5,9	12,6
T1 Acácia	17,3	16,2	53,8	0,1	5,3	12,5
		16,4	53,9	0,1	5,1	12,5
		15,8	53,6	0,1	5,4	12,5
		15,8	53,9	0	5,9	12,6
T1 Acácia	17,3	15,8	53,9	0,1	5,6	12,5
T1 Acácia	17,3	15,8	53,9	0	5	12,5

Quadro 2. Resultados dos cozimentos Kraft para a madeira de eucalipto tratamento 2.

Amostras	AE (%)	Kappa	Rendimentos, %		Licor Negro Residual	
			Depurado	Rejeitos	AEr, g/l	pH
T2 Eucalipto	14,1	16,3	53,5	0,2	0,4	11,6
		16,2	53,3	0,1	0,4	11,7
		15,8	53,3	0,2	0	11,6
		15,9	53,6	0,1	0,2	11,6
T2 Eucalipto	14,1	16,1	53,9	0,1	0,5	11,8
		15,7	54	0,1	0,4	11,7
		15,8	53,6	0,2	0,4	11,7
		15,7	53,3	0,1	0,3	11,7
T2 Eucalipto	14,1	15,7	53,1	0,1	0,2	11,7
T2 Eucalipto	14,1	15,8	53,5	0,1	0,4	11,7

--	--	--	--	--	--	--

Quadro 3. Resultados dos cozimentos Kraft para a madeira de *Acacia mangium*, tratamento 3.

Amostras	AE (%)	Kappa	Rendimentos, %		Licor Negro Residual	
			Depurado	Rejeitos	AEr, g/l	pH
T3 Acácia	17,1	16,6	54,2	0	4,6	12,6
		16,2	54	0	4,6	12,6
		16	54	0	4,6	12,5
		16,1	53,2	0	4,8	12,6
T3 Acácia	17,1	16,9	54,7	0	4,8	12,6
		16,6	53,9	0	4,9	12,5
		16,2	54,3	0	4,8	12,5
		16,3	53,8	0	5,3	12,5
T3 Acácia	17,1	16,4	54,2	0	4,7	12,5
T3 Acácia	17,1	16	54,1	0	4,8	12,5

Quadro 4. Resultados dos cozimentos Kraft para a madeira de *Acacia mangium*, tratamento 4.

Amostras	AE (%)	Kappa	Rendimentos, %		Licor Negro Residual	
			Depurado	Rejeitos	AEr, g/l	pH
T4 Acácia	17,4	15,4	54,2	0,1	4,6	12,5
		16,1	54,2	0	4,6	12,5
		16,1	53,8	0,3	4,4	12,5
		15,9	54,4	0	4,6	12,5
T4 Acácia	17,4	15,4	54,6	0,1	4,7	12,6
		15,8	53,6	0,1	4,6	12,5
		15,5	54,1	0	4,4	12,5
		15,4	53,1	0,1	4,1	12,6
T4 Acácia	17,4	15,6	53,7	0	4,4	12,5
T4 Acácia	17,4	15,5	54,1	0	4,7	12,5

Quadro 5. Resultados dos cozimentos Kraft para a madeira de *Acacia mangium*, tratamento 5.

Amostras	AE (%)	Kappa	Rendimentos, %		Licor Negro Residual	
			Depurado	Rejeitos	AEr, g/l	pH
T5 Acácia	16,3	16,1	54,9	0	3,1	12,3
		16,2	54,6	0	3,2	12,3
		16,1	54,6	0	3,1	12,3
		16	54,3	0,1	3,4	12,3
T5 Acácia	16,3	17,2	55,1	0,1	3,7	12,4
		16,9	55,4	0	3,7	12,4
		16,8	55	0,1	3,5	12,4
		17,1	55,4	0	3,7	12,4
T5 Acácia	16,3	16,9	54,8	0	4	12,5
		17	54,6	0	4	12,5
		16,7	55	0,1	4	12,5
		16,8	54,5	0	4,1	12,5
T5 Acácia	16,3	16,9	55,5	0	3,5	12,4
		16,5	55,2	0,1	3,5	12,4
		16,4	55,3	0	3,5	12,4
		16,5	55,4	0,1	3,7	12,5

Quadro 6. Resultados dos cozimentos Kraft para a madeira de *Acacia mangium*, tratamento 6.

Amostras	AE (%)	Kappa	Rendimentos, %		Licor Negro Residual	
			Depurado	Rejeitos	AEr, g/l	pH
T6 Acácia	16,7	15,9	54,1	0,1	4,1	12,4
		15,6	54	0	4,2	12,5
		15,7	54,1	0	4,3	12,5
		15,4	54,2	0	4,6	12,5
T6 Acácia	16,7	15,4	54,2	0	4	12,4
		15,6	54,2	0	4,2	12,4
		15,2	54,2	0	4,3	12,5
		15,3	54,2	0	4,4	12,5
T6 Acácia	16,7	15,8	55,1	0	4	12,5
T6 Acácia	16,7	15,6	54,9	0	3,8	12,5



### Anexo 3

Quadro 1. Resultado médio do branqueamento convencional do tratamento 1 com otimização do estágio D1.

Condições	O	A/	D	EP	D1	D1	D1	P	P	P
Consistência (%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	100	90	78	85	75	75	75	75	75	75
Tempo (min)	90	120	15	120	120	120	120	120	120	120
Pressão (kPa)	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t como Cl <sub>2</sub> )	-	-	21,83	-	9	12	14	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	3	-	-	-	2	2	2
NaOH (kg/t)	20	-	3	10	-	-	1,5	5,25	5,25	5,25
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	-	9	-	-	0,5	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Resultados</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Consumo de Reagente (%)	-	-	100	100	100	98,2	92,2	100	86,8	90,8
Kappa	8,73	-	-	1,65	-	-	-	0,2	0,44	0,49
Alvura (%ISO)	48,1	-	66,54	77,17	88,06	88,9	89,2	89,16	89,7	90,05
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	747	-	680	570	-	-	550	-	-	510
pH	-	-	3	10,54	4,44	4,35	4,88	11,00	11,02	11,03
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	-	-	-	-	-	2,52	2,90	3,08
NCP	-	-	-	-	-	-	-	0,38	0,43	0,44
CAT (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	41,28	44,28	46,28
Branqueabilidade	-	-	-	-	-	-	-	0,206	0,1872	0,17805
Cloro Total (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	30,83	33,83	35,83
Dióxido de cloro para 90% ISO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	35,549		
CAT para 90% ISSO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	45,999		

Quadro 2. Resultado médio do branqueamento convencional do tratamento 2 com otimização do estágio D1.

<b>Condições</b>	<b>O</b>	<b>A/</b>	<b>D</b>	<b>EP</b>	<b>D1</b>	<b>D1</b>	<b>D1</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
Consistência (%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	100	90	78	85	75	75	75	75	75	75
Tempo (min)	90	120	15	120	120	120	120	120	120	120
Pressão (kPa)	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t como Cl <sub>2</sub> )	-	-	20	-	8	10	13	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	3	-	-	-	2	2	2
NaOH (kg/t)	20	-	4,5	10,5	0,5	1	1,5	4,5	4,5	4,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	-	14	-	-	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Resultados</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Consumo de Reagente (%)	-	-	100	100	97,3	96,17	95,78	92,62	100	100
Kappa	7,96	-	-	0,82	-	-	-	0,15	0,25	0,6
Alvura (% ISO)	51,98	-	72,81	83,55	88,62	90,2	90,58	90,1	90,26	90,7
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	815	-	720	665	638	637	650	600	604	563
pH	11,3	3,1	2,85	10,9	4,9	4,8	4,9	10,72	10,78	10,75
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	-	-	-	-	-	1,65	1,65	1,05
NCP	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,13	0,19
CAT (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	38,45	40,45	43,45
Branqueabilidade	-	-	-	-	-	-	-	0,2032	0,1906	0,1694
Cloro Total (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	28	30	33
Dióxido de cloro para 90% ISO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	27,014		
CAT para 90% ISSO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	37,464		

Quadro 3. Resultado médio do branqueamento convencional do tratamento 3 com otimização do estágio D1.

<b>Condições</b>	<b>O</b>	<b>A/</b>	<b>D</b>	<b>EP</b>	<b>D1</b>	<b>D1</b>	<b>D1</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
Consistência (%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Temperatura (°C)	100	90	78	85	75	75	75	75	75	75
Tempo (min)	90	120	15	120	120	120	120	120	120	120
Pressão (kPa)	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t como Cl <sub>2</sub> )	-	-	21,45	-	12	14	16	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	3	-	-	-	2	2	2
NaOH (kg/t)	20	-	5	10,5	0,4	0,6	1	4	4	4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	-	11,7	-	-	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Resultados</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Consumo de Reagente (%)	-	-	100	100	99,04	98,36	98	85,92	63,28	76,74
Kappa	8,58	-	*	1,6	-	-	-	0,4	0,72	0,9
Alvura (%ISO)	53,25	-	70,2	79,08	89,45	90,5	90,23	90,2	90,6	90,7
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	726	-	700	571	550	-	-	492	-	-
pH	11,06	2,97	2,5	10,61	4,9	4,7	4,75	10,45	10,25	10,14
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	-	-	-	-	-	3,14	4,1	3,57
NCP	-	-	-	-	-	-	-	0,43	0,55	0,46
CAT (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	43,9	45,9	47,9
Branqueabilidade	-	-	-	-	-	-	-	0,18633	0,17124	0,16033
Cloro Total (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	33,45	35,45	37,45
Dióxido de cloro para 90% ISO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	31,85		
CAT para 90% ISSO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	42,3		

Quadro 4. Resultado médio do branqueamento convencional do tratamento 4 com otimização do estágio D1.

Condições	O	A/	D	EP	D1	D1	D1	P	P	P
Consistência (%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	100	90	78	85	75	75	75	75	75	75

Tempo (min)	90	120	15	120	120	120	120	120	120	120
Pressão (kPa)	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t como Cl <sub>2</sub> )	-	-	20	-	10	12	14	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	3	-	-	-	2	2	2
NaOH (kg/t)	20	-	5	10,5	-	0,4	0,7	4	4	4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)		10	-	-	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Resultados</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Consumo de Reagente (%)	-	-	100	100	-	98,08	97,81	-	77,36	78,89
Kappa	8,01	-	-	1,8	-	-	-	0,36	1,2	0,6
Alvura (%ISO)	51,98	-	69,95	79,33	89,9	90,2	90,38	90,2	90,6	90,66
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	707	-	625	535	-	525	-	503	490	-
pH	11,3	3,3	2,5	10,57	4,7	4,7	4,64	10,6	10,35	10,32
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	-	-	-	-	-	3,5	4	3,58
NCP	-	-	-	-	-	-	-	0,48	0,53	0,48
CAT (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	40,45	42,45	44,45
Branqueabilidade	-	-	-	-	-	-	-	0,1891	0,1604	0,1667
Cloro Total (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	30	32	34
Dióxido de cloro para 90% ISO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	28,00		
CAT para 90% ISSO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	38,45		

Quadro 5. Resultado médio do branqueamento convencional do tratamento 5 com otimização do estágio D1.

Condições	O	A/	D	EP	D1	D1	D1	P	P	P
Consistência (%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	100	90	78	85	75	75	75	75	75	75
Tempo (min)	90	120	15	120	120	120	120	120	120	120
Pressão (kPa)	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Fator kappa	-	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t como Cl <sub>2</sub> )	-	-	22,35	-	12	14	16	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	3	-	-	-	2	2	2
NaOH (kg/t)	20	-	5	10,5	0,2	1	1,4	4	4	4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	-	10,5	-	-	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Resultados</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Consumo de Reagente (%)	-	-	100	100	99,36	98,17	98,2	89,6	93,88	92,66
Kappa	8,94	-	-	2,3	-	-	-	1,07	0,7	0,7
Alvura (%ISO)	51,98	-	69,43	79	89,3	89,6	89,55	90	90,27	90,3
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	714	-	618	582	550	-	-	518	-	-
pH	11,3	2,9	2,45	10,58	4,6	4,78	4,8	10,53	10,3	10,3
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	-	-	-	-	-	3,01	3,41	2,16
NCP	-	-	-	-	-	-	-	0,42	0,41	0,28
CAT (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	44,8	46,8	48,8
Branqueabilidade	-	-	-	-	-	-	-	0,175	0,176	0,168
Cloro Total (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	34,35	36,35	38,35
Dióxido de cloro para 90% ISO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	34,35		
CAT para 90% ISSO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	44,8		

Quadro 6. Resultado médio do branqueamento convencional do tratamento 6 com otimização do estágio D1.

Condições	O	A/	D	EP	D1	D1	D1	P	P	P
Consistência (%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	100	90	78	85	75	75	75	75	75	75
Tempo (min)	90	120	15	120	120	120	120	120	120	120
Pressão (kPa)	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t como Cl <sub>2</sub> )	-	-	21	-	12	14	16	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	3	-	-	-	2	2	2

NaOH (kg/t)	20		5	10,5	0,4	0,7	1,4	4	4	4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)		10,5	-	-	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Resultados</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Consumo de Reagente (%)	-	-	100	100	97,23	97,72	96,81	87,76	84,7	88,98
Kappa	8,41	-	-	2,1	-	-	-	1,4	0,55	0,5
Alvura (%ISO)	51,98	-	69,65	78,52	89,12	89,98	89,8	90,04	90,33	90,51
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	715	-	640	557	533	-	-	514	-	-
pH	11,3	3,1	2,5	10,42	4,6	4,5	4,7	10,48	10,25	10,05
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	-	-	-	-	-	3,09	3,81	3,23
NCP	-	-	-	-	-	-	-	0,42	0,55	0,42
CAT (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	43,45	45,45	47,45
Branqueabilidade	-	-	-	-	-	-	-	0,16133	0,17294	0,1667
Cloro Total (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	33	35	37
Dióxido de cloro para 90% ISO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	32,65957447		
CAT para 90% ISSO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	43,10957447		

Quadro 7. Resultado médio do branqueamento enzimático do tratamento 1 com otimização do estágio D1.

Condições	O	X	A/	D	EP	D1	D1	D1	P	P	P
Consistência (%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	100	60	90	78	85	75	75	75	75	75	75
Tempo (min)	90	60	120	15	120	120	120	120	120	120	120
Pressão (kPa)	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	-	0,21	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t como Cl <sub>2</sub> )	-	-	-	18,75	-	4	8	10	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	-	3	-	-	-	2	2	2
NaOH (kg/t)	20	-	-	1	10,5	-	0	0,3	4,5	4,5	4,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	-	6	5	-	-	0,9	-	-	-	-	-

O <sub>2</sub> (kg/t)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xilanase (g/t)	-	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Resultados</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Consumo de Reagente (%)	-	-	-	100	100	82,45	90,42	91,69	75,04	72,27	75,78
Kappa	8,74	7,25	-	-	1,56	-	-	-	0,54	0,42	0,39
Alvura (%ISO)	51,29	56,14	-	70,49	81,49	88,4	90,2	90,73	89,1	90,9	91,5
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	741	732	-	673	571	-	566	-	-	523	-
pH	11,3	5,6	3,1	2,6	10,03	5,3	5,1	5	10,65	10,72	10,52
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	-	-	-	-	-	-	2,37	3,37	3,05
NCP	-	-	-	-	-	-	-	-	0,35	0,41	0,36
CAT (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	33,2	37,2	39,2
Branqueabilidade	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2470	0,2236	0,2130
Cloro Total (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	22,75	26,75	28,75
Dióxido de cloro para 90% ISO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	25,321		
CAT para 90% ISSO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	35,771		

Quadro 8. Resultado médio do branqueamento enzimático do tratamento 2 com otimização do estágio D1.

<b>Condições</b>	<b>O</b>	<b>X</b>	<b>A/</b>	<b>D</b>	<b>EP</b>	<b>D1</b>	<b>D1</b>	<b>D1</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
Consistência (%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	100	60	90	78	85	75	75	75	75	75	75
Tempo (min)	90	60	120	15	120	120	120	120	120	120	120
Pressão (kPa)	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t como Cl <sub>2</sub> )	-	-	-	21,12	-	1	4	6	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	-	3	-	-	-	2	2	2
NaOH (kg/t)	20	-	-	1	10,5	-	-	-	4,5	4,5	4,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	-	6	6	-	-	1	0,5	-	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Xilanase (g/t)	-	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Resultados</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Consumo de Reagente (%)	-	-	-	100	100	100	94,57	95,31	77,5	86,84	89,9
Kappa	8,53	7,29	-	-	1,07	-	-	-	0,62	0,35	0,27
Alvura (%ISO)	49,07	56,43	-	75,8	85,54	87,7	90,7	91,4	89,8	91,9	92,33
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	831	845	-	764	704	-	694	-	-	639	-
pH	11,23	5,8	3,1	2,6	10,41	5,4	5	5	10,5	10,7	10,71
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	-	-	-	-	-	-	3,09	2,17	2,28
NCP	-	-	-	-	-	-	-	-	0,44	0,22	0,22
CAT (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	32,57	35,57	37,57
Branqueabilidade	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2428	0,2299	0,2198
Cloro Total (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	22,12	25,12	27,12
Dióxido de cloro para 90% ISO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	22,5716		
CAT para 90% ISO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	33,0216		

Quadro 9. Resultado médio do branqueamento enzimático do tratamento 3 com otimização do estágio D1.

<b>Condições</b>	<b>O</b>	<b>X</b>	<b>A/</b>	<b>D</b>	<b>EP</b>	<b>D1</b>	<b>D1</b>	<b>D1</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
Consistência (%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	100	60	90	78	85	75	75	75	75	75	75
Tempo (min)	90	60	120	15	120	120	120	120	120	120	120
Pressão (kPa)	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	-	0,21	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t como Cl <sub>2</sub> )	-	-	-	18,82	-	4	6	8	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	-	3	-	-	-	2	2	2
NaOH (kg/t)	20	-	-	1	10,5	-	-	0	4,5	4,5	4,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	-	6	5	-	-	0,9	0,5	-	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xilanase (g/t)	-	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-

<b>Resultados</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Consumo de Reagente (%)	-	-	-	100	100	89,78	92,33	92,81	94,8	89,29	87,15
Kappa	8,84	6,7	-	*	1,88	-	-	-	1	0,41	0,32
Alvura (%ISO)	51,6	55,47	-	69,71	79,64	88,34	89,09	89,4	89,8	90,13	90,3
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	728	689	-	653	550	-	546	-	-	505	-
pH	11,37	5,6	3,1	2,58	10,3	5,08	4,97	5,05	10,75	10,65	10,5
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	-	-	-	-	-	-	3,59	4,05	3,27
NCP	-	-	-	-	-	-	-	-	0,56	0,59	0,45
CAT (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	33,27	35,27	37,27
Branqueabilidade	-	-	-	-	-	-	-	-	0,235648	0,239013	0,228602
Cloro Total (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	22,82	24,82	26,82
Dióxido de cloro para 90% ISO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	24,42		
CAT para 90% ISO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	34,87		

Quadro 10. Resultado médio do branqueamento enzimático do tratamento 4 com otimização do estágio D1.

<b>Condições</b>	<b>O</b>	<b>X</b>	<b>A/</b>	<b>D</b>	<b>EP</b>	<b>D1</b>	<b>D1</b>	<b>D1</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
Consistência (%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	100	60	90	78	85	75	75	75	75	75	75
Tempo (min)	90	60	120	15	120	120	120	120	120	120	120
Pressão (kPa)	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	-	0,23	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t como Cl <sub>2</sub> )	-	-	-	19,43	-	4	6	8	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	-	3	-	-	-	2	2	2
NaOH (kg/t)	20	-	-	1	10,5	-	-	-	4,5	4,5	4,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	-	6	5	-	-	0,75	0,55	0,2	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xilanase (g/t)	-	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Resultados</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Consumo de Reagente (%)	-	-	-	100	100	96,81	89,35	94,57	92,66	85,31	84,7
Kappa	8,29	7,14	-	-	1,73	-	-	-	0,37	0,79	0,24
Alvura (%ISO)	50,69	56,02	-	69,96	80,48	89,1	89,37	89,76	90,08	90,5	90,9
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	702	740	-	679	597	575	-	-	558	-	-
pH	11,23	5,6	3,1	2,59	10,1	5,5	5	4,9	10,6	10,5	10,4
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	-	-	-	-	-	-	2,79	3,32	2,88
NCP	-	-	-	-	-	-	-	-	0,36	0,45	0,37
CAT (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	33,88	35,88	37,88
Branqueabilidade	-	-	-	-	-	-	-	-	0,233766	0,20903	0,212513
Cloro Total (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	23,43	25,43	27,43
Dióxido de cloro para 90% ISO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	22,9855		
CAT para 90% ISO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	33,4355		

Quadro 11. Resultado médio do branqueamento enzimático do tratamento 5 com otimização do estágio D1.

Condições	O	X	A/	D	EP	D1	D1	D1	P	P	P
Consistência (%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	100	60	90	78	85	75	75	75	75	75	75
Tempo (min)	90	60	120	15	120	120	120	120	120	120	120
Pressão (kPa)	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	-	0,21	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t como Cl <sub>2</sub> )	-	-	-	18,3	-	4	6	8	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	-	3	-	-	-	2	2	2
NaOH (kg/t)	20	-	-	1	10,5	-	-	0	4,5	4,5	4,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	-	6	5,5	-	-	0,9	0,5	-	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xilanase (g/t)	-	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Resultados</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Consumo de Reagente (%)	-	-	-	100	100	88,5	92,76	94,89	80,11	70,93	61,75

Kappa	8,62	8,14	-	-	1,93	-	-	-	0,75	0,4	0,38
Alvura (%ISO)	49,03	55,44	-	67,59	80	88,12	88,8	89,57	89,24	90,02	90,7
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	755	750	-	702	608	-	594	-	-	551	-
pH	11,34	5,6	3,1	2,69	10,2	5,1	5,03	4,94	10,79	10,67	10,67
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	-	-	-	-	-	-	3,54	3,44	3,44
NCP	-	-	-	-	-	-	-	-	0,56	0,49	0,45
CAT (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	32,75	34,75	36,75
Branqueabilidade	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2403	0,2365	0,2242
Cloro Total (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	22,3	24,3	26,3
Dióxido de cloro para 90% ISO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	24,382		
CAT para 90% ISO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	34,832		

Quadro 12. Resultado médio do branqueamento enzimático do tratamento 6 com otimização do estágio D1.

Condições	O	X	A/	D	EP	D1	D1	D1	P1	P	P
Consistência (%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	100	60	90	78	85	75	75	75	75	75	75
Tempo (min)	90	60	120	15	120	120	120	120	120	120	120
Pressão (kPa)	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fator kappa	-	-	-	0,21	-	-	-	-	-	-	-
ClO <sub>2</sub> (kg/t como Cl <sub>2</sub> )	-	-	-	18,2	-	4	6	8	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	-	-	-	-	3	-	-	-	2	2	2
NaOH (kg/t)	20	-	-	1	10,5	-	-	0	4,5	4,5	4,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	-	6	5	-	-	0,9	0,5	-	-	-	-
O <sub>2</sub> (kg/t)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xilanase (g/t)	-	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Resultados</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Consumo de Reagente (%)	-	-	-	100	100	91,05	92,12	94,41	77,36	75,52	74,46
Kappa	8,52	7,44	-	-	1,91	-	-	-	0,63	0,45	0,39

Alvura (%ISO)	49,64	54,96	-	69,16	78,9	87,76	88,47	89,3	89,15	89,8	90,45
Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	713	723	-	673	584	-	576	-	-	534	-
pH	11,4	5,5	3,1	2,56	10,2	4,97	4,88	4,85	10,9	10,83	10,83
Reversão de Alvura (%ISO)	-	-	-	-	-	-	-	-	3,12	3,46	3,52
NCP	-	-	-	-	-	-	-	-	0,48	0,5	0,49
CAT (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	32,65	34,65	36,65
Branqueabilidade	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2416	0,2329	0,2218
Cloro Total (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	22,2	24,2	26,2
Dióxido de cloro para 90% ISO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	24,8153		
CAT para 90% ISO (kg/tas)	-	-	-	-	-	-	-	-	35,2653		

#### Anexo 4

Quadro 1: Resultados dos testes físicos, mecânicos e óticos para a polpa branqueada do tratamento 1.

	T1			
	0	1000	2000	3000
<b>Número de revoluções</b>	0	1000	2000	3000
<b>Consumo de energia (Wh)</b>	0	12	24	38
<b>°SR</b>	23	29	39	51
<b>Gramatura (g/m<sup>2</sup>)</b>	66	65,66	63,23	64,09
<b>Índice de tração (N.m/g)</b>	31,60	57,71	76,92	79,93
<b>Índice de arrebentamento (Kpa.m<sup>2</sup>/g)</b>	2,67	4,98	6,19	6,70
<b>Índice de rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g)</b>	3,51	6,26	6,49	5,92
<b>Espessura (µm)</b>	121	96,33	84,33	79,67
<b>PEA (kg/cm<sup>3</sup>)</b>	550	680	750	800
<b>VEA (cm<sup>3</sup>/g)</b>	1,83	1,47	1,33	1,24
<b>Tensile Energy Absorption (J/m<sup>2</sup>)</b>	34,81	88,09	134,98	144,03
<b>Elongação (%)</b>	2,42	3,46	4,09	4,03
<b>Porosidade Gurley (s/100cm<sup>3</sup>)</b>	2,67	11,67	45,67	123,33
<b>Ligações interfibrilares (J/m<sup>2</sup>)</b>	68,43	204,33	322,00	395,33
<b>Opacidade (%)</b>	82,12	77,91	73,38	69,71

Quadro 2: Resultados dos testes físicos, mecânicos e óticos para a polpa branqueada do tratamento 2.

	T2			
	0	1000	2000	3000
<b>Número de revoluções</b>	0	1000	2000	3000
<b>Consumo de energia (Wh)</b>	0	12	24	35
<b>°SR</b>	15	24	38	55
<b>Gramatura (g/m<sup>2</sup>)</b>	63,71	63,85	64,07	63,61
<b>Índice de tração (N.m/g)</b>	20,01	46,85	67,69	74,46
<b>Índice de arrebentamento (Kpa.m<sup>2</sup>/g)</b>	1,85	3,84	5,28	6,61
<b>Índice de rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g)</b>	2,00	5,26	8,09	8,86
<b>Espessura (µm)</b>	152,5	112	98,17	87,17
<b>PEA (kg/cm<sup>3</sup>)</b>	420	570	650	730
<b>VEA (cm<sup>3</sup>/g)</b>	2,39	1,75	1,53	1,37
<b>Tensile Energy Absorption (J/m<sup>2</sup>)</b>	14,29	66,46	118,45	136,03
<b>Elongação (%)</b>	1,63	3,21	4,07	4,27
<b>Porosidade Gurley (s/100cm<sup>3</sup>)</b>	1,13	2,33	10,83	65,33
<b>Ligações interfibrilares (J/m<sup>2</sup>)</b>	51,8	168,67	239,33	310,33
<b>Opacidade (%)</b>	78,36	75,90	73,55	68,96

Quadro 3: Resultados dos testes físicos, mecânicos e óticos para a polpa branqueada do tratamento 3.

	<b>T3</b>			
<b>Número de revoluções</b>	0	1000	2000	3000
<b>Consumo de energia (Wh)</b>	0	13	24	37
<b>°SR</b>	23	28	38	51
<b>Gramatura (g/m<sup>2</sup>)</b>	64,04	63,75	64,83	62,68
<b>Índice de tração (N.m/g)</b>	27,98	56,47	71,00	80,07
<b>Índice de arrebatamento (Kpa.m<sup>2</sup>/g)</b>	2,64	4,76	5,96	6,61
<b>Índice de rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g)</b>	3,79	6,69	7,3	7,76
<b>Espessura (µm)</b>	118,67	95,00	86,50	82,17
<b>PEA (kg/cm<sup>3</sup>)</b>	540	670	750	760
<b>VEA (cm<sup>3</sup>/g)</b>	1,85	1,49	1,33	1,31
<b>Tensile Energy Absorption (J/m<sup>2</sup>)</b>	31,29	83,92	122,53	134,39
<b>Elongação (%)</b>	2,48	3,40	3,89	3,90
<b>Porosidade Gurley (s/100cm<sup>3</sup>)</b>	2	9,67	36,67	102,67
<b>Ligações interfibrilares (J/m<sup>2</sup>)</b>	55,33	179,00	291,33	356,33
<b>Opacidade (%)</b>	81,87	77,25	74,81	71,71

Quadro 4: Resultados dos testes físicos, mecânicos e óticos para a polpa branqueada do tratamento 4.

	<b>T4</b>			
<b>Número de revoluções</b>	0	1000	2000	3000
<b>Consumo de energia (Wh)</b>	0	13	25	37
<b>°SR</b>	22	27	37	50
<b>Gramatura (g/m<sup>2</sup>)</b>	63,07	63,37	62,55	63,96
<b>Índice de tração (N.m/g)</b>	26,30	57,71	71,63	76,50
<b>Índice de arrebatamento (Kpa.m<sup>2</sup>/g)</b>	2,31	4,85	5,76	6,28
<b>Índice de rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g)</b>	3,06	6,17	6,45	7,03
<b>Espessura (µm)</b>	124,17	93,5	86,50	81,5
<b>PEA (kg/cm<sup>3</sup>)</b>	510	680	720	780
<b>VEA (cm<sup>3</sup>/g)</b>	1,97	1,48	1,38	1,27
<b>Tensile Energy Absorption (J/m<sup>2</sup>)</b>	26,73	91,51	116,16	127,41
<b>Elongação (%)</b>	2,26	3,65	3,79	3,86
<b>Porosidade Gurley (s/100cm<sup>3</sup>)</b>	2	8,17	34,33	113,00
<b>Ligações interfibrilares (J/m<sup>2</sup>)</b>	60,20	180,33	265,67	406,00
<b>Opacidade (%)</b>	82,23	76,30	72,71	70,69

Quadro 5: Resultados dos testes físicos, mecânicos e óticos para a polpa branqueada do tratamento 5.

	<b>T5</b>			
<b>Número de revoluções</b>	0	1000	2000	3000
<b>Consumo de energia (Wh)</b>	0	13	25	36
<b>°SR</b>	22	29	39	51
<b>Gramatura (g/m<sup>2</sup>)</b>	63,18	63,47	63,30	62,82
<b>Índice de tração (N.m/g)</b>	26,40	58,33	73,69	83,78
<b>Índice de arrebatamento (Kpa.m<sup>2</sup>/g)</b>	2,42	5,06	5,91	6,93
<b>Índice de rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g)</b>	3,14	6,92	6,17	6,92
<b>Espessura (µm)</b>	127,17	94,17	84,33	79,33
<b>PEA (kg/cm<sup>3</sup>)</b>	500	670	750	790
<b>VEA (cm<sup>3</sup>/g)</b>	2,01	1,48	1,34	1,26
<b>Tensile Energy Absorption (J/m<sup>2</sup>)</b>	25,84	87,41	115,07	146,22
<b>Elongação (%)</b>	2,21	3,43	3,65	4,11
<b>Porosidade Gurley (s/100cm<sup>3</sup>)</b>	2	12,17	41,67	167,5
<b>Ligações interfibrilares (J/m<sup>2</sup>)</b>	56,7	180	296,67	338
<b>Opacidade (%)</b>	81,91	76,95	74,4	69,82

Quadro 6: Resultados dos testes físicos, mecânicos e óticos para a polpa branqueada do tratamento 6.

	<b>T6</b>			
<b>Número de revoluções</b>	0	1000	2000	3000
<b>Consumo de energia (Wh)</b>	0	13	23	36
<b>°SR</b>	21	30	37	50
<b>Gramatura (g/m<sup>2</sup>)</b>	63,36	62,95	62,44	63,67
<b>Índice de tração (N.m/g)</b>	27,1	55,63	70,79	80,60
<b>Índice de arrebatamento (Kpa.m<sup>2</sup>/g)</b>	2,25	4,48	5,62	6,21
<b>Índice de rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g)</b>	2,76	6,37	6,92	6,54
<b>Espessura (µm)</b>	119,33	93,67	82,67	79,83
<b>PEA (kg/cm<sup>3</sup>)</b>	530	670	760	800
<b>VEA (cm<sup>3</sup>/g)</b>	1,88	1,49	1,32	1,25
<b>Tensile Energy Absorption (J/m<sup>2</sup>)</b>	26,90	76,98	108,40	135,22
<b>Elongação (%)</b>	2,20	3,20	3,55	3,92
<b>Porosidade Gurley (s/100cm<sup>3</sup>)</b>	2,17	10,67	40,33	144,67
<b>Ligações interfibrilares (J/m<sup>2</sup>)</b>	54,60	175,17	297,67	359,33
<b>Opacidade (%)</b>	82,05	77,91	74,55	70,22

Quadro 7: Resultados dos testes físicos, mecânicos e óticos para a polpa branqueada do tratamento 1, utilizando enzima no pré branqueamento.

	<b>T1 - X</b>			
<b>Número de revoluções</b>	0	2000	3000	4000
<b>Consumo de energia (Wh)</b>	0	25	37	49
<b>°SR</b>	21	34	45	56
<b>Gramatura (g/m<sup>2</sup>)</b>	62,89	62,58	62,22	62,38
<b>Índice de tração (N.m/g)</b>	28,31	72,09	80,27	82,85
<b>Índice de arrebatamento (Kpa.m<sup>2</sup>/g)</b>	2,75	6,00	6,43	6,70
<b>Índice de rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g)</b>	3,1	7,02	6,81	5,67
<b>Espessura (µm)</b>	114,5	85,33	80,00	76,67
<b>PEA (kg/cm<sup>3</sup>)</b>	550	730	780	810
<b>VEA (cm<sup>3</sup>/g)</b>	1,82	1,36	1,29	1,23
<b>Tensile Energy Absorption (J/m<sup>2</sup>)</b>	29,08	123,91	145,66	148,24
<b>Elongação (%)</b>	2,29	4,02	4,28	4,17
<b>Porosidade Gurley (s/100cm<sup>3</sup>)</b>	2,17	33,67	90,33	209
<b>Ligações interfibrilares (J/m<sup>2</sup>)</b>	69,87	242,67	249,33	342,33
<b>Opacidade (%)</b>	81,37	73,96	71,12	70,05

Quadro 8: Resultados dos testes físicos, mecânicos e óticos para a polpa branqueada do tratamento 2, utilizando enzima no pré branqueamento.

	<b>T2 - X</b>			
<b>Número de revoluções</b>	0	2000	3000	4000
<b>Consumo de energia (Wh)</b>	0	24	35	48
<b>°SR</b>	16	30	43	58
<b>Gramatura (g/m<sup>2</sup>)</b>	63,10	63,84	62,89	62,74
<b>Índice de tração (N.m/g)</b>	21,28	65,21	72,05	78,51
<b>Índice de arrebatamento (Kpa.m<sup>2</sup>/g)</b>	1,86	5,23	6,14	6,82
<b>Índice de rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g)</b>	2,23	7,01	8,60	10,34
<b>Espessura (µm)</b>	146,5	95,33	88,33	82,67
<b>PEA (kg/cm<sup>3</sup>)</b>	430	670	710	760
<b>VEA (cm<sup>3</sup>/g)</b>	2,32	1,49	1,40	1,32
<b>Tensile Energy Absorption (J/m<sup>2</sup>)</b>	15,45	98,52	125,45	148,69
<b>Elongação (%)</b>	1,65	3,57	4,08	4,43
<b>Porosidade Gurley (s/100cm<sup>3</sup>)</b>	2,13	7,33	15,33	101,67
<b>Ligações interfibrilares (J/m<sup>2</sup>)</b>	42,00	227,33	255,67	349,78
<b>Opacidade (%)</b>	77,94	71,54	71,39	69,34

Quadro 9: Resultados dos testes físicos, mecânicos e óticos para a polpa branqueada do tratamento 3, utilizando enzima no pré branqueamento.

	<b>T3 - X</b>			
<b>Número de revoluções</b>	0	2000	3000	4000
<b>Consumo de energia (Wh)</b>	0	25	36	48
<b>°SR</b>	21	35	47	58
<b>Gramatura (g/m<sup>2</sup>)</b>	62,64	62,89	62,83	62,56
<b>Índice de tração (N.m/g)</b>	25,25	71,11	79,34	82,02
<b>Índice de arrebatamento (Kpa.m<sup>2</sup>/g)</b>	2,46	5,88	6,52	6,92
<b>Índice de rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g)</b>	2,54	6,95	6,38	6,40
<b>Espessura (µm)</b>	128,00	84,33	77,83	76,00
<b>PEA (kg/cm<sup>3</sup>)</b>	490	750	810	820
<b>VEA (cm<sup>3</sup>/g)</b>	2,04	1,34	1,24	1,21
<b>Tensile Energy Absorption (J/m<sup>2</sup>)</b>	24,15	119,15	138,27	141,83
<b>Elongação (%)</b>	2,16	3,90	4,10	4,05
<b>Porosidade Gurley (s/100cm<sup>3</sup>)</b>	1,80	31,33	105,00	214,00
<b>Ligações interfibrilares (J/m<sup>2</sup>)</b>	58,07	251,00	311,67	384,67
<b>Opacidade (%)</b>	81,65	73,32	70,71	69,92

Quadro 10: Resultados dos testes físicos, mecânicos e óticos para a polpa branqueada do tratamento 4, utilizando enzima no pré branqueamento.

	<b>T4 - X</b>			
<b>Número de revoluções</b>	0	2000	3000	4000
<b>Consumo de energia (Wh)</b>	0	24	36	48
<b>°SR</b>	21	35	46	58
<b>Gramatura (g/m<sup>2</sup>)</b>	62,94	62,90	62,21	62,69
<b>Índice de tração (N.m/g)</b>	26,61	69,26	77,96	80,75
<b>Índice de arrebatamento (Kpa.m<sup>2</sup>/g)</b>	2,59	5,65	6,44	6,38
<b>Índice de rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g)</b>	2,94	7,07	5,93	6,22
<b>Espessura (µm)</b>	119,5	83,17	77,50	76,17
<b>PEA (kg/cm<sup>3</sup>)</b>	530	760	800	820
<b>VEA (cm<sup>3</sup>/g)</b>	1,90	1,32	1,25	1,22
<b>Tensile Energy Absorption (J/m<sup>2</sup>)</b>	26,95	114,53	135,96	135,9
<b>Elongação (%)</b>	2,28	3,89	4,10	4,01
<b>Porosidade Gurley (s/100cm<sup>3</sup>)</b>	2	25,50	80,00	191,33
<b>Ligações interfibrilares (J/m<sup>2</sup>)</b>	46,33	232,67	281,67	315,00
<b>Opacidade (%)</b>	81,32	74,34	71,33	68,42

Quadro 11: Resultados dos testes físicos, mecânicos e óticos para a polpa branqueada do tratamento 5, utilizando enzima no pré branqueamento.

	<b>T5 - X</b>			
<b>Número de revoluções</b>	0	1000	2000	3000
<b>Consumo de energia (Wh)</b>	0	12	24	36
<b>°SR</b>	22	29	37	50
<b>Gramatura (g/m<sup>2</sup>)</b>	63,78	65,17	63,78	63,54
<b>Índice de tração (N.m/g)</b>	29,16	57,81	75,41	82,19
<b>Índice de arrebatamento (Kpa.m<sup>2</sup>/g)</b>	2,74	5,00	6,23	7,00
<b>Índice de rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g)</b>	2,90	5,60	6,85	6,30
<b>Espessura (µm)</b>	114,67	94,00	83,50	79,17
<b>PEA (kg/cm<sup>3</sup>)</b>	560	690	760	800
<b>VEA (cm<sup>3</sup>/g)</b>	1,80	1,44	1,31	1,25
<b>Tensile Energy Absorption (J/m<sup>2</sup>)</b>	31,10	88,26	129,45	142,28
<b>Elongação (%)</b>	2,41	3,53	4,04	4,09
<b>Porosidade Gurley (s/100cm<sup>3</sup>)</b>	3,17	13,67	48,17	164,33
<b>Ligações interfibrilares (J/m<sup>2</sup>)</b>	66,33	194,67	290,00	329,33
<b>Opacidade (%)</b>	82,15	78,28	73,59	70,21

Quadro 12: Resultados dos testes físicos, mecânicos e óticos para a polpa branqueada do tratamento 6, utilizando enzima no pré branqueamento.

	<b>T6 - X</b>			
<b>Número de revoluções</b>	0	2000	3000	4000
<b>Consumo de energia (Wh)</b>	0	24	36	47
<b>°SR</b>	22	36	48	60
<b>Gramatura (g/m<sup>2</sup>)</b>	62,23	63,42	63,29	62,66
<b>Índice de tração (N.m/g)</b>	28,79	70,16	76,32	76,63
<b>Índice de arrebatamento (Kpa.m<sup>2</sup>/g)</b>	2,74	5,64	6,29	6,36
<b>Índice de rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g)</b>	2,81	5,83	5,80	7,51
<b>Espessura (µm)</b>	110,17	84,00	80,67	77,17
<b>PEA (kg/cm<sup>3</sup>)</b>	570	760	780	810
<b>VEA (cm<sup>3</sup>/g)</b>	1,77	1,32	1,27	1,23
<b>Tensile Energy Absorption (J/m<sup>2</sup>)</b>	28,10	113,39	125,30	119,48
<b>Elongação (%)</b>	2,21	3,76	3,81	3,60
<b>Porosidade Gurley (s/100cm<sup>3</sup>)</b>	3	41,00	107,33	168
<b>Ligações interfibrilares (J/m<sup>2</sup>)</b>	78,40	275,33	340,33	403,33
<b>Opacidade (%)</b>	82,17	72,9	71,50	67,94

## Anexo 5

Quadro 1. Equações de regressão ajustadas para o Schopper Riegler (°SR), em função do consumo de energia (Wh).

Amostra	Equação ajustada	R <sup>2</sup> (%)
T1, T3, T4, T5, T6	$Y = 22,1107 + 0,4004x + 0,0101x^2$	99,23
T2	$Y = 14,9882 + 0,5507x + 0,0169x^2$	99,98

Quadro 2. Equações de regressão ajustadas para o Índice de Tração (N.m/g), em função do consumo de energia (Wh).

Amostra	Equação ajustada	R <sup>2</sup> (%)
T1, T3, T4, T5, T6	$Y = 28,0377 + 2,6806x - 0,0346x^2$	94,60
T2	$Y = 19,6410 + 2,7698x - 0,034x^2$	97,54

Quadro 3. Equações de regressão ajustadas para o Índice de Rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g), em função do consumo de energia (Wh).

Amostra	Equação ajustada	R <sup>2</sup> (%)
T1, T3, T4, T5, T6	$Y = 3,3848 + 2,7158x - 0,0049x^2$	66,56
T2	$Y = 1,9265 + 0,3473x - 0,0042x^2$	96,60

Quadro 4. Equações de regressão ajustadas para o Índice de Arrebentamento (kPa.m<sup>2</sup>/g), em função do consumo de energia (Wh).

Amostra	Equação ajustada	R <sup>2</sup> (%)
T1	$Y = 2,6969 + 0,2222x - 0,0031x^2$	97,60
T2	$Y = 2,2429 + 0,2094x - 0,0028x^2$	96,27
T3, T4, T5	$Y = 2,5031 + 0,2029x - 0,0025x^2$	93,90
T6	$Y = 2,2429 + 0,2094x - 0,0028x^2$	97,66

Quadro 5. Equações de regressão ajustadas para Ligações Interfibrilares (J/m<sup>2</sup>), em função do consumo de energia (Wh).

Amostra	Equação ajustada	R <sup>2</sup> (%)
T1, T2 T3, T4, T5, T6	$Y = 57,4223 + 10,9668x - 0,0737x^2$	92,42

Quadro 6. Equações de regressão ajustadas para o Volume Específico Aparente (cm<sup>3</sup>/g), em função do consumo de energia (Wh).

Amostra	Equação ajustada	R <sup>2</sup> (%)
T1, T3, T4, T5, T6	$Y = 1,8798 - 0,0373x + 0,0005x^2$	93,08
T2	$Y = 2,3765 - 0,0576x + 0,0008x^2$	96,60

Quadro 7. Equações de regressão ajustadas para a *Tensile Energy Absortion* (J/m<sup>2</sup>) em função do consumo de energia (Wh).

Amostra	Equação ajustada	R <sup>2</sup> (%)
T1, T2 T3, T4, T5, T6	$Y = 28,2148 + 5,5414x - 0,0632x^2$	88,31

Quadro 8. Equações de regressão ajustadas para a Elongação (%) em função do consumo de energia (Wh).

Amostra	Equação ajustada	R <sup>2</sup> (%)
T1, T2 T3, T4, T5, T6	$Y = 2,2132 + 0,1106x - 0,0017x^2$	77,14

### Análise do efeito da enzima nas propriedades do papel.

Quadro 9. Equações de regressão ajustadas para o Schopper Riegler (°SR), em função do consumo de energia (Wh).

Amostra	Equação ajustada	R <sup>2</sup> (%)
X1	$Y = -50,8881 + 2,8407x - 0,0190x^2$	99,68
T1	$Y = -48,4476 + 2,4990x - 0,0158x^2$	99,22
X2	$Y = -31,2124 + 2,2292x - 0,0150x^2$	99,38
T2	$Y = -21,7549 + 1,6415x - 0,0111x^2$	98,84
X3	$Y = -45,3772 + 2,5167x - 0,0158x^2$	99,40
T3	$Y = -58,7120 + 3,2154x - 0,0263x^2$	98,74
X4	$Y = -45,4274 + 2,4971x - 0,0153x^2$	99,86
T4	$Y = -60,7316 + 3,4871x - 0,0307x^2$	99,10
X5, T5	$Y = -53,9803 + 2,9566x - 0,0231x^2$	99,94
X6	$Y = -48,3434 + 2,5758x - 0,0165x^2$	99,76
T6	$Y = -40,2409 + 2,1867x - 0,0132x^2$	99,97

Quadro10. Equações de regressão ajustadas para o Índice de Tração (N.m/g), em função do consumo de energia (Wh).

Amostra	Equação ajustada	R <sup>2</sup> (%)
T1	$Y = 28,3809 + 2,3799x - 0,0259x^2$	
X1	$Y = 31,1181 + 2,8128x - 0,0399x^2$	
T2, X2	$Y = 20,8094 + 2,5161x - 0,0278x^2$	99,59
T3, X3	$Y = 26,9846 + 2,5117x - 0,0287x^2$	99,76
T4	$Y = 26,6783 + 2,3920 - 0,02645x^2$	99,97
X4	$Y = 27,0963 + 2,6170x - 0,0235x^2$	98,95
T5, X5	$Y = 28,0789 + 2,7633x - 0,0346x^2$	98,71
T6, X6	$Y = 27,8898 + 2,5833x - 0,0328x^2$	99,62

Quadro 11. Equações de regressão ajustadas para o Índice de Rasgo (mN.m<sup>2</sup>/g), em função do consumo de energia (Wh).

Amostra	Equação ajustada	R <sup>2</sup> (%)
T1, X1	$Y = 3,4468 + 0,2336x - 0,0039x^2$	92,52
T2, X2	$Y = 2,1748 + 0,2701x - 0,0021x^2$	98,71
X3	$Y = 2,5953 + 0,2498x - 0,0036x^2$	96,52
T3	$Y = 3,8678 + 0,2477x - 0,0039x^2$	98,43
T4, X4	$Y = 3,1480 + 0,2296x - 0,0035x^2$	90,08
T5, X5	$Y = 3,1319 + 0,2877x - 0,0054x^2$	90,36
X6	$Y = 2,8831 + 0,1155x - 0,0004x^2$	94,25
T6	$Y = 2,8244 + 0,3416x - 0,0066x^2$	98,97

Quadro 12. Equações de regressão ajustadas para o Índice de Arrebetamento (kPa.m<sup>2</sup>/g), em função do consumo de energia (Wh).

Amostra	Equação ajustada	R <sup>2</sup> (%)
X1	$Y = 2,7649 + 0,1738x - 0,0019x^2$	99,72
T1	$Y = 2,6920 + 0,2223x - 0,0030x^2$	99,91
X2, T2	$Y = 1,8452 + 0,1856x - 0,0016x^2$	99,47
X3, T3	$Y = 2,5814 + 0,1844x - 0,0019x^2$	99,67
T4, X4	$Y = 2,5039 + 0,1831x - 0,0021x^2$	98,66
T5, X5	$Y = 2,6363 + 0,2096x - 0,0025x^2$	98,71
T6, X6	$Y = 2,4957 + 0,1822x - 0,0021x^2$	99,30

Quadro 13. Equações de regressão ajustadas para Ligações Interfibrilares (J/m<sup>2</sup>), em função do consumo de energia (Wh).

Amostra	Equação ajustada	R <sup>2</sup> (%)
X1	$Y = 78,8398 + 5,3048x$	95,52
T1	$Y = 87,2860 + 8,6614x$	97,24
X2, T2	$Y = 51,2704 + 9,0863x - 0,0632x^2$	97,51
X3, T3	$Y = 57,0586 + 10,5008x - 0,0774x^2$	98,27
X4	$Y = 46,7057 + 9,7431x - 0,0870x^2$	99,96
T4	$Y = 63,9787 + 7,4141x - 0,0463x^2$	99,46
T5, X5	$Y = 59,3974 + 12,4940x - 0,1333x^2$	99,29
T6, X6	$Y = 64,3706 + 10,8898x - 0,0789x^2$	98,78

Quadro 14. Equações de regressão ajustadas para o Volume Específico Aparente (cm<sup>3</sup>/g), em função do consumo de energia (Wh).

Amostra	Equação ajustada	R <sup>2</sup> (%)
X1	$Y = 1,8177 - 0,0238x + 0,0002x^2$	99,70
T1	$Y = 1,8207 - 0,0324x + 0,0004x^2$	99,25
X2	$Y = 2,3104 - 0,0456x + 0,0005x^2$	99,56
T2	$Y = 2,3728 - 0,0576x + 0,0008x^2$	98,75
X3	$Y = 2,0384 - 0,0387x + 0,0004x^2$	99,92
T3	$Y = 1,8499 - 0,0347x + 0,0005x^2$	99,98
X4	$Y = 1,8970 - 0,0327x + 0,0003x^2$	99,69
T4	$Y = 1,9632 - 0,0447x + 0,0007x^2$	98,65
X5, T5	$Y = 1,8930 - 0,0399x + 0,0006x^2$	94,40
X6	$Y = 1,7673 - 0,0249x + 0,0003x^2$	99,53
T6	$Y = 1,8793 - 0,0367x + 0,0005x^2$	99,97

Quadro 15. Equações de regressão ajustadas para a *Tensile Energy Absortion* (J/m<sup>2</sup>) em função do consumo de energia (Wh).

Amostra	Equação ajustada	R <sup>2</sup> (%)
X1, T1	$Y = 32,2011 + 5,4662x - 0,0640x^2$	99,24
X2	$Y = 15,4605 + 4,1410x - 0,0284x^2$	99,98
T2	$Y = 12,7192 + 5,5563x - 0,0566x^2$	98,40
X3, T3	$Y = 27,7638 + 5,1721x - 0,0588x^2$	99,57
X4, T4	$Y = 28,4901 + 4,8727x - 0,0557x^2$	98,59
X5, T5	$Y = 29,0198 + 5,3467x - 0,0601x^2$	98,80
X6, T6	$Y = 26,1749 + 5,1843x - 0,0664x^2$	99,03

Quadro 16. Equações de regressão ajustadas para a Elongação (%) em função do consumo de energia (Wh).

Amostra	Equação ajustada	R <sup>2</sup> (%)
X1, T1	$Y = 2,3820 + 0,0991x - 0,0013x^2$	98,21
X2, T2	$Y = 1,7249 + 0,0923x - 0,0007x^2$	93,51
X3, T3	$Y = 2,3420 + 0,0915x - 0,0012x^2$	97,47
X4, T4	$Y = 2,3317 + 0,0960x - 0,0013x^2$	95,84
X5, T5	$Y = 2,3421 + 0,1029x - 0,0015x^2$	95,79
X6, T6	$Y = 2,2000 + 0,0955x - 0,0013x^2$	99,26