

SIMONE CRISTINA SETÚBAL QUEIROZ

**EFEITO DAS CARACTERÍSTICAS ANATÔMICAS E QUÍMICAS NA
DENSIDADE BÁSICA DA MADEIRA E NA QUALIDADE DA POLPA DE
CLONES HÍBRIDOS DE *EUCALYPTUS GRANDIS* x *UROPHYLLA***

Tese 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
2002**

SIMONE CRISTINA SETÚBAL QUEIROZ

**EFEITO DAS CARACTERÍSTICAS ANATÔMICAS E QUÍMICAS NA
DENSIDADE BÁSICA DA MADEIRA E NA QUALIDADE DA POLPA DE
CLONES HÍBRIDOS DE *EUCALYPTUS GRANDIS* x *UROPHYLLA***

**Tese 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: 04 de novembro de 2002

Ana Márcia M. Ladeira Carvalho

Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Conselheiro)

Prof. José Tarcísio da Silva Oliveira

Prof. Benedito Rocha Vital

Prof. José Lívio Gomide
(Orientador)

A Deus

À minha família, José Maria e Fernanda.

Aos meus pais, Queiroz e Catarina.

Aos meus irmãos, Douglas, Ana Paula, Nelma.

Aos meus sobrinhos, Thais, Júlia, Eduardo e Neto.

Aos meus amigos.

" If you measure what you
are speaking about and
express it in number, you
know something about it."

Lord Kelvin

AGRADECIMENTO

Ao professor José Lívio Gomide, pela orientação, pela motivação, pelos ensinamentos, pelo apoio e pela amizade, no decorrer do curso e deste trabalho.

Aos professores Rubens Chaves de Oliveira, Jorge Luiz Colodette e Cláudio Mudado Silva, pela amizade, pelos ensinamentos, pelo incentivo, pelas sugestões, durante o curso e realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade oferecida.

À Jari Celulose S.A., por meio do Sr. Aurélio Wackslavowski, pelo apoio financeiro e fornecimento das madeiras.

À amiga Sílvia Maria Pasquali, pela amizade.

Ao professor Eldo Antônio Monteiro da Silva, pela disponibilidade do laboratório do departamento de Biologia Vegetal, durante o preparo das lâminas permanentes.

Ao José Tarcísio da Silva Oliveira, pela ajuda na montagem das lâminas permanentes.

Aos colegas, Leandro, Arcanjo, Kátia, Eduarda, Rogério, Luciana, Gustavo, Osvaldo, Cassinha, Rodrigo, Humberto, Cassiano, Romildo, Alfredo, pela convivência e amizade.

Aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, Cláudio Bittencourt, Maria Auxiliadora (Dora), Sebastião, Edinho, Cirinho, Wellington, Célio,

Carminha, Odair, Arnaldo, Cássio, Carla, Jesus, Luciano, Juca, Cassiana, Conceição, Carlinhos e Ana Márcia, pela apoio e amizade.

À Ritinha, secretária do programa de pós-graduação do DEF, pela ajuda e amizade.

A todas as pessoas amigas que, direta ou indiretamente, sempre prontas e solidárias, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

SIMONE CRISTINA SETÚBAL QUEIROZ, filha de Raimundo Queiroz Filho e Catarina Maria Setúbal de Queiroz, nasceu em 24 de agosto de 1967, em Belém-PA.

Em 1987, ingressou no Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, graduando-se em novembro de 1992.

De junho de 1994 a maio de 2000, trabalhou na Jari Celulose S.A., tendo exercido as funções de engenheira de processo, no período de junho/1994 a fevereiro/1996, e de coordenadora do laboratório central até maio/2000.

Em agosto de 2000, ingressou no Curso de Pós-graduação em Ciência Florestal, em nível de Mestrado, na área de Tecnologia de Celulose e Papel, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de " Magister Scientiae" em novembro de 2002.

ÍNDICE

RESUMO.	xiii
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Densidade básica	3
2.2 Características químicas	8
2.3 Características anatômicas	8
3. MATERIAIS E MÉTODOS	12
3.1 Amostragem da população de árvores.....	13
3.2 Amostragem das árvores	13
3.2.1 Obtenção do disco de madeira e corpos de prova para análise anatômica.....	13
3.2.2 Montagem de lâminas permanentes	14
3.3 Contagem e mensurações	15
3.4 Determinação das dimensões das fibras	15
3.5 Procedimentos analíticos.....	16

3.5.1	Densidade básica	16
3.5.2	Densidade a granel	16
3.5.3	Análise química da madeira.....	16
3.5.4	Extrato da madeira em álcool/tolueno.....	17
3.5.5	Extrato da madeira em diclorometano.....	17
3.5.6	Lignina insolúvel em ácido	17
3.5.7	Lignina solúvel em ácido	17
3.5.8	Teor de pentosanas	18
3.6	Número de fibras por grama de polpa e " coarseness"	18
3.7	Polpação kraft	18
3.8	Lavagem, depuração e análise das polpas e licor.....	19
3.9	Determinação de célula de parênquima.....	19
3.10	Determinação dos ácidos hexenurônicos	20
3.10.1	Preparo da amostra.....	20
3.10.2	Análise cromatográfica.....	21
3.11	Determinação de açúcares	21
3.11.1	Preparo da amostra madeira.....	21
3.11.2	Preparo de amostra polpa	22
3.11.3	Purificação da amostra e adição do padrão interno.....	22
3.11.4	Análise cromatográfica.....	22
3.12	Deslignificação com oxigênio em um estágio (O)	22
3.13	Branqueamento da polpa	23
3.13.1	Branqueamento com dióxido de cloro (D ₀ ,D ₁ e D ₂).....	23
3.13.2	Extração oxidativa com oxigênio e peróxido (Eop)	24
3.14	Refino e testes físico-mecânicos das polpas	24
3.15	Tratamento estatístico.....	25
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1	Densidade das madeiras	27
4.1.1	Espessura dos cavacos	28
4.2	Características químicas	29
4.2.1	Conteúdo de carboidrato.....	30

4.3	Características anatômicas	31
4.4	Polpação	36
4.4.1	Deslignificação	36
4.4.2	Rendimento depurado	37
4.4.3	Viscosidade	38
4.5	Determinação do teor de células de parênquima	38
4.6	Licor negro	42
4.7	Deslignificação com oxigênio	43
4.8	Branqueamento das polpas	45
4.9	Conteúdo de ácido hexenurônico	47
4.10	Propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas branqueadas	49
4.10.1	Propriedades mecânicas	49
4.10.2	Propriedades estruturais.....	51
4.10.3	Propriedades ópticas	53
4.11	Refino.....	55
5.	CONCLUSÕES.....	57
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
	APÊNDICE.....	67

LISTA DE QUADRO

Quadro 1. Características silviculturais das madeiras estudadas	12
Quadro 2. Condições utilizadas para os cozimentos kraft.....	18
Quadro 3. Métodos utilizados nas análises das amostras de polpa e licor	19
Quadro 4. Procedimentos utilizados nos testes físico-mecânicos e ópticos da polpa.....	25
Quadro 5. Densidade básica das madeiras e a granel dos cavacos de madeiras ..	27
Quadro 6. Características químicas das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)	29
Quadro 7. Teores de carboidratos das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)	30
Quadro 8. Mensurações das fibras das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)	31
Quadro 9. Análise anatômicas das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)	35
Quadro 10. Resultados dos cozimentos das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD) para um número kappa de $18\pm 0,5$	37
Quadro 11. Resultados das frações prosenquimatosa e parenquimatosa das polpas das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)	38

Quadro 12. Análises dos licores residuais dos cozimentos das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)	43
Quadro 13. Deslignificação com oxigênio das polpas das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)	44
Quadro 14. Características das polpas após deslignificação com oxigênio das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)	45
Quadro 15. Característica das polpas após branqueamento	45
Quadro 16. Rendimentos das etapas do branqueamento das polpas das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)	47
Quadro 17. Teores de carboidratos e de ácido hexenurônico das polpas das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)	48
Quadro 18. Análise das fibras das polpas branqueadas das madeiras de baixa e alta densidade	55

LISTA DE FIGURA

Figura 1.	Relação da densidade básica da madeira com as dimensões das fibras e propriedades de resistência da polpa e, ou, papel.	7
Figura 2.	Obtenção de disco e corpo de prova para análise anatômica da madeira de baixa e alta densidade.	14
Figura 3.	Imagens da madeira de baixa densidade nos cortes transversal (A)(escala com 1000 μ m), radial (B)(escala com 100 μ m) e tangencial (C)(escala com 100 μ m).	33
Figura 4.	Imagens da madeira de alta densidade nos cortes transversal (A)(escala com 1000 μ m), radial (B)(escala com 100 μ m) e tangencial (C)(escala com 100 μ m).	34
Figura 5.	Polpas antes da separação das frações parenquimatosa e prosenquimatosa das madeiras de baixa (A1 e A2) e alta (B1 e B2) densidade, escala com 50 μ m.	40
Figura 6.	Fração prosenquimatosa das polpas da madeira de baixa (A1 e A2) e alta (B1 e B2) densidade, escala com 50 μ m.	41
Figura 7.	Fração parenquimatosa das polpas das madeiras de baixa (A1 e A2) e alta (B1 e B2) densidade, escala com 50 μ m.	42
Figura 8.	Efeito das propriedades mecânicas em função do índice de tração das polpas branqueadas.	50
Figura 9.	Efeito das propriedades estruturais em função do índice de tração das polpas branqueadas.	52
Figura 10.	Efeito das propriedades ópticas em função do índice de tração das polpas branqueadas	54

Figura 11. Consumo de energia e drenabilidade em função do índice de tração das polpas branqueadas56

RESUMO

QUEIROZ, Simone Cristina Setúbal, M.S., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2002. **Efeito das características anatômicas e químicas na densidade básica da madeira e na qualidade da polpa de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Urophylla*.** Orientador: José Lívio Gomide. Conselheiros: Jorge Luiz Colodette e Rubens Chaves de Oliveira.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito das características anatômicas e químicas na densidade da madeira, nas características da polpaçãokraft e nas propriedades físico-mecânicas da polpa kraft de eucalipto. Foram estudados dois clones de eucaliptos com densidades básicas de 450 kg/m³ e 550 kg/m³. Em cada clone, foi retirado um disco no tronco a 50% da altura comercial e, neste disco, foi retirada uma amostra à distância de 75% no sentido medula-casca, para estudos anatômicos. Foram determinadas as características dimensionais das fibras das duas madeiras. Foram realizados cozimentos kraft, utilizando-se cargas de álcali diferentes para obtenção de polpas com número kappa 18±0,5. As polpas foram branqueadas pela seqüência ODEopDD, a uma alvura final de 90±1%ISO, sendo, depois, refinadas e testadas suas propriedades físico-mecânicas e ópticas. Verificou-se que, comparativamente, a madeira de mais alta densidade apresentou fibras com paredes mais espessas e menor diâmetro de lúmen, maior freqüência de vasos com menores diâmetros, bem como menor área de espaços vazios (lúmen). A mesma madeira apresentou maior

dificuldade de deslignificação, resultando em menor rendimento e viscosidade. No branqueamento, a madeira de menor densidade requereu menor quantidade de reagente para atingir alvura final de $90\pm 1\%$ ISO. As propriedades mecânicas e estruturais das folhas de celulose não apresentaram diferenças significativas. As propriedades ópticas apresentaram diferenças, mostrando-se mais sensíveis às diferenças de densidades básicas. Neste trabalho, verificou-se que a densidade básica das madeiras estava correlacionada às características anatômicas e não à composição química das madeiras.

ABSTRACT

QUEIROZ, Simone Cristina Setúbal, M.S., Universidade Federal de Viçosa, November 2002. **Effect of chemical and anatomic characteristics on wood basic density and on pulp quality of *Eucalyptus grandis* x *Urophylla* hybrid clones.** Adviser: José Lívio Gomide. Committee members: Jorge Luiz Colodette and Rubens Chaves de Oliveira.

This study aimed to evaluate the effect of the chemical and anatomic characteristics on wood density and on physical-mechanical properties of eucalyptus kraft pulp. Two eucalyptus clones with different basic densities (450 and 550 kg/m³) were studied. For each clone, a disk was removed from the trunk at 50% commercial height and sample was taken from this disk at 75% distance from medulla to bark direction for anatomical studies. Fiber dimensional characteristics were determined for both woods. Kraft cookings were carried out by using different of alkali charges to obtain pulps with kappa number 18±0.5. The pulps were bleached by ODEopDD sequence to get 90±1%ISO, refined and their optical and physical-mechanic properties were tested. The higher wood density showed thicker walls fibers, smaller diameter lumen, higher frequency of smaller diameter vases, as well as a smaller empty spaces area (lumen). This same wood presented greater difficulty for delignification, resulting in lower yield and viscosity. For bleaching, the low density wood presented lower reagent requirement to reach 90±1%ISO final brightness. The mechanical and structural

properties of hand made sheets showed no significant differences. After refining, the optic properties presented some differences, being more sensitive to the differences in the basic densities. In this study it was demonstrated that wood basic density was correlated to the wood anatomical characteristic, but not to its chemical composition.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a utilização da madeira de eucalipto tem sido significativamente ampliada. Ao mesmo tempo, foram acumuladas informações sobre as propriedades da madeira de diferentes espécies. No Brasil, inicialmente, a madeira de eucalipto foi utilizada como combustível (lenha) e na construção de habitações rústicas, mas, nos últimos anos, vem sendo amplamente empregada em construções de alta qualidade, móveis, estruturas, chapas, celulose e papel, além de outras finalidades nobres, como resultado de várias pesquisas desenvolvidas em diversos países.

O eucalipto tem sido plantado em diversas partes do mundo, em razão de seu rápido crescimento. As propriedades das madeiras variam nas diferentes regiões de plantio e em função da idade, taxa de crescimento e presença de madeira juvenil. As variações da qualidade da madeira de eucalipto ocorre a nível de sua estrutura anatômica, composição química e propriedades físicas, podendo ser detectadas significativas diferenças em níveis inter e intraespecíficos (TOMAZELLO FILHO, 1994).

A densidade básica da madeira é um parâmetro importante, dentre suas outras propriedades físicas, pela sua facilidade de determinação e pela excelente relação que apresenta com sua utilização. É uma característica bastante complexa, resultante da combinação de vários fatores químicos (extrativos,

teores de holoceluloses e lignina) e anatômicos (dimensões e porcentagens das células).

A densidade básica tem-se mostrado como um bom índice universal para avaliar a qualidade da madeira (FOELKEL et al., 1990). As características físicas, químicas e anatômicas da madeira são bons parâmetros para avaliação de sua qualidade, além de sua grande utilidade em programas de melhoramento genético florestal (OLIVEIRA, 1990).

Para a indústria de celulose e papel, uma avaliação adequada de densidade básica fornece indicações bastante precisas sobre a impregnação dos cavacos e rendimento do processo, bem como encontra-se intimamente associada às características de qualidade e de resistência físico-mecânica da polpa.

Este estudo foi desenvolvido tendo a densidade como núcleo temático principal, levando em consideração as variações das características da polpa (álcali, número kappa e viscosidade) relacionadas à variação da densidade dos cavacos de madeira. Foi conduzido de modo a analisar o efeito da composição química e da estrutura anatômica da madeira na sua densidade básica e no produto final branqueado. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito das características anatômicas e químicas na densidade da madeira e nas propriedades físico-mecânicas da polpa kraft de eucalipto.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Densidade básica

A densidade básica é uma das propriedades físicas mais revelantes da madeira, fornecendo maiores informações sobre as demais características da mesma (GARCÍA, 1995; MOURA e FIGUEIREDO, 2002).

É um dos parâmetros chave na seleção florestal e nas operações de produção de celulose. Ela tem um alto grau de herdabilidade e pode ser controlada dentro de limites definidos (DEMUNER et al., 1991; MOURA e FIGUEIREDO, 2002).

De acordo com CARPIM e BARRICHELO (1983) e BUSNARDO (1983), a determinação da densidade básica da madeira constitui um dos principais ensaios tecnológicos realizados em madeiras do gênero *Eucalyptus*, sendo reconhecida como um dos mais importantes parâmetros para avaliação da qualidade da madeira, além de ser um importante índice para análise econômica de florestas, podendo, para fins práticos, determinar o uso final da madeira.

A densidade é a relação entre massa e volume, podendo ser expressa como densidade real ou densidade aparente. Na densidade real, só é levada em consideração a parede dos elementos anatômicos, variando para a substância

madeira de 1,53 a 1,55 g/cm³ (VITAL, 1984). Com relação à densidade aparente, são levados em consideração, além da parede, os espaços ocupados pelos lúmens dos elementos celulares, pontoações, perfurações, etc.

A massa específica ou densidade aparente ou, ainda, densidade aparente básica, ou simplesmente densidade básica, é definida como sendo a relação entre o peso absolutamente seco da madeira e seu volume saturado (VITAL, 1984).

Segundo TOMAZELLO FILHO (1994), a densidade da madeira é uma característica complexa, considerando-se que é resultado de diferentes porcentagens de diversos tipos de células que, por sua vez, variam em diâmetro, em espessura da parede e comprimento, contendo teores variáveis de extrativos.

Segundo LELIS e SILVA (1993), a densidade básica é uma propriedade física que retrata a qualidade da madeira, por ser influenciada por diversos fatores inerentes a cada gênero, espécie e árvore, não sendo aconselhável sua utilização isolada como parâmetro de qualidade. Porém, FOELKEL et al. (1990) concluíram que a densidade básica é um índice importante para avaliar a qualidade da madeira de *Eucalyptus sp.*

Segundo PANSIM e ZEEUW (1980) de acordo com os estudos realizados por CARPIM e BARRICHELO (1983), utilizando várias espécies de *Eucalyptus sp.*, a densidade básica pode variar de maneira acentuada entre espécies e dentro de uma mesma espécie, como:

- entre árvores;
- dentro da árvore, tanto no sentido longitudinal (base-topo) quanto radial (medula-casca);
- em função da idade do povoamento; e
- em função da procedência das sementes.

Do ponto de vista tecnológico, tão importante quanto o estudo da variabilidade da densidade entre indivíduos é o diagnóstico dessa variabilidade dentro da árvore, tanto no sentido transversal, ou radial, quanto longitudinal (GARCÍA, 1995).

A densidade básica da madeira de *Eucalyptus sp* pode ser, genericamente, considerada como fator importante e influente nas propriedades de polpação e

fabricação do papel (FONSECA et al., 1996; VASCONCELOS e SILVA, 1985). Deve-se, no entanto, considerar que a estrutura da madeira é que determina sua densidade básica, embora não se possa determinar a priori que a recíproca seja sempre verdadeira (DU POOL, 1980).

Segundo WEHR e BARRICHELO (1992), madeiras muito leves levam à redução do rendimento em celulose (base volúmen da madeira), enquanto madeiras pesadas apresentam dificuldades na picagem e impregnação, requerem quantidades elevadas de reagentes e podem resultar em baixos rendimentos de processo e elevados teores de rejeitos.

Embora afetando a polpação, a qualidade da madeira não deve ser utilizada como explicação e justificativa única da variabilidade das características da polpa (SALVADOR et al., 2001).

Existem vários trabalhos abrangendo a influência da densidade da madeira de eucalipto nas propriedades da polpa e papel (VASCONCELOS e SILVA, 1985 citando Batchelor, 1970 e 1971), sendo que, as conclusões desses trabalhos demonstram que as características anatômicas e químicas têm influência direta nas características de cozimento e nas propriedades do papel.

A densidade é uma propriedade altamente complexa, pois, resulta da combinação dos elementos anatômicos e dos componentes químicos da madeira (SHIMOYAMA e BARRICHELO, 1991; FLORSHEIM, 1992).

Há uma aparente correlação entre as propriedades das fibras e a densidade da madeira (DU POOL, 1980; VASCONCELOS e SILVA, 1985), destacando-se a conformidade transversal das fibras. Esta conformidade depende, em grande parte, da proporção entre o diâmetro da fibra e a espessura da parede celular. Esses autores também afirmam que, para o *Eucalyptus grandis*, a conformidade transversal parece ser altamente correlacionada com a densidade básica, influenciando diretamente a extensão das ligações entre fibras e, conseqüentemente, as propriedades do papel. Existem trabalhos que mostram a correlação da densidade básica com as dimensões das fibras, particularmente a espessura das paredes, com o volume dos vasos, os parênquimas e o arranjo dos

elementos anatômicos (SARDINHA e HUGUES, 1979; FLORSHEIM, 1992; BAMBER, 1985; OLIVEIRA, 1990).

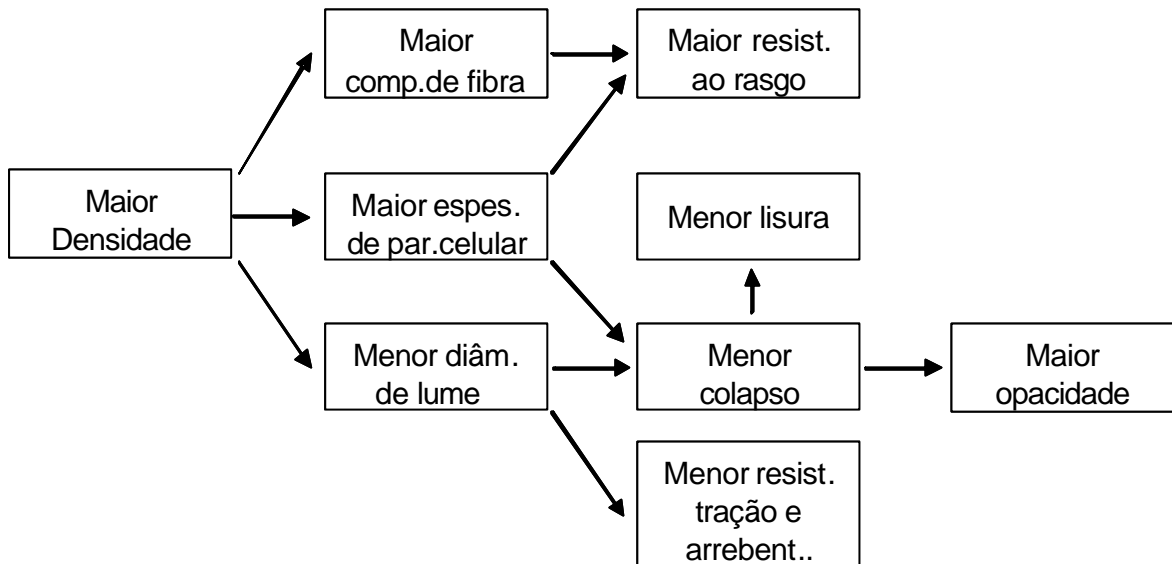
Segundo FERREIRA e FIGUEIREDO (2001) e DEMUNER et al. (1991), existem evidências de que a madeira com maior densidade básica tem fibras menos flexíveis em virtude dos elevados valores do momento de inércia da seção transversal das fibras. A um mesmo nível de refino, as fibras com tais características são mais resistentes à ação de forças de consolidação, durante a formação da folha de papel, resultando em papel menos resistente, com estrutura mais aberta, com maiores volume específico aparente (VEA), porosidade, opacidade e aspereza (rugosidade) da superfície.

VASCONCELOS e SILVA (1985) e SHIMOYAMA e BARRICHELO (1991) sugerem cautela na tentativa de estabelecer correlação entre as propriedades da celulose e densidade da madeira. Argumentam que, embora a densidade básica seja bem correlacionada com a espessura da parede celular, há outros fatores importantíssimos a serem considerados, principalmente para a espécie do gênero *Eucalyptus*, quais sejam: proporção e dimensão dos vasos da madeira, presença de extrativos, alta variabilidade no volume de parênquima na madeira e, ainda, a alta variabilidade das características das próprias fibras entre espécies.

Aumentos da densidade em direção à casca poderia ser consequência do aumento na proporção das fibras, ou na espessura de suas paredes ou ambas. De maneira inversa, o incremento no volume de vasos, com ou sem decréscimo na espessura da parede celular, levaria à redução na densidade (GARCÍA, 1995). No entanto, TOMAZELLO FILHO (1985) observou que a densidade básica aumenta no sentido da medula para a casca para o *E. microcorys* e *E. pilularis*. Verificou-se, ainda, que até os 10 anos de idade não havia tendência de estabilizar o valor da densidade básica.

CARPIM e BARRICHELO (1983), citando Ferreira (1978) e Freitas & Ferreira (1978), mencionam que a densidade básica varia com relação ao incremento médio anual das populações, sendo que menores incrementos médios anuais correspondem a maiores densidades da madeira produzida.

De acordo com BARRICHELO et al. (1983), as análises das características anatômicas e físicas e dos testes físico-mecânicos, na madeira de alta densidade, apresentaram uma relação direta com estas características, conforme Figura 1.



Fonte: BARRICHELO et al., 1983

Figura 1. Relação da densidade básica da madeira com as dimensões das fibras e propriedades de resistência da polpa e, ou, papel.

Segundo FOELKEL et al.(1990), algumas propriedades importantes da celulose de *Eucalyptus sp*, como o volume específico, resistência ao ar e absorção de água mostraram-se muito mais dependentes da densidade da madeira do que da espécie.

A densidade básica é o resultado do conjunto de características anatômicas e químicas da madeira. Entretanto, a influência individual dessas características na densidade básica ainda não foi quantificada (GARCÍA, 1995).

2.2 Características químicas

A madeira é uma substância de composição química bastante variada, pois, é constituída por uma série de compostos orgânicos e inorgânicos. A composição química da madeira apresenta componentes definidos como fundamentais, que são os polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e a lignina, e os acidentais que são os extrativos, minerais, dentre outros (TOMAZELLO FILHO, 1994). Os compostos orgânicos são polímeros de alto peso molecular, de difícil isolamento sem modificações em suas estruturas e propriedades e de difícil remoção, que só é possível por meio de solventes e após degradação da estrutura física da madeira (GARCÍA, 1995).

Segundo SHIMOYAMA, 1990, SHIMOYAMA e BARRICHELO, 1991, LELIS e SILVA, 1993, GARCÍA, 1995 e FLORSHEIM, 1992, a composição química das madeiras é um fator de menor importância para as explicações da densidade básica, quando comparada aos elementos anatômicos.

WEHR e BARRICHELO (1992) afirmam que a composição química da madeira é de grande importância para os resultados de polpação, pois, ocorre uma verifica-se alta correlação entre o teor de holocelulose da madeira e o rendimento em celulose .

OLIVEIRA (1990) e GARLET (1994) relatam uma correlação positiva entre o teor de lignina e a densidade básica da madeira, e negativa em relação ao teor de holocelulose para madeira de eucalipto. Contudo, a quantidade de extrativos na constituição química da madeira é de fundamental importância para a produção de celulose, em razão, de um maior requerimento de reagente químicos, perda de rendimentos, inibições de reações, incrustações de materiais na polpa e nos equipamentos, corrosão, dificuldades no branqueamento e possibilidade de produção de subprodutos valiosos.

2.3 Características anatômicas

No contexto de variação anatômica da madeira, o comprimento e a espessura da parede das fibras são os parâmetros anatômicos mais intensamente

estudados, pois, as variações nas dimensões das fibras pode ter influência na qualidade da madeira e na produção de papel (Silva, 1992, citado por URBINATI, 1998, e FLORSHEIM, 1992).

Os efeitos das interações entre a quantidade, tamanho, espessura e condições em que se encontram influenciam os parâmetros químicos e físicos, bem como as propriedades mecânicas da madeira. A forma como os elementos anatômicos estão distribuídos nos planos longitudinal e transversal, também, influenciam esses parâmetros. Logo, se faz necessário seu conhecimento e mensuração (LELIS e SILVA, 1993).

Muitas investigações sobre a variação anatômica no sentido radial têm mostrado que o comprimento celular próximo à medula é pequeno, tanto para coníferas quanto para folhosas de clima temperado, mas aumenta rapidamente nos primeiros anéis e estabiliza-se após atingir um valor máximo (URBINATI, 1998).

Akachuku (1987) citado por URBINATI (1998) afirma que as dimensões das estruturas anatômicas são importantes para se avaliar a capacidade de movimentação da seiva na planta, pois, pequenas diferenças no diâmetro do lúmen dos elementos de vaso podem corresponder a grandes diferenças na eficiência de condução na planta.

Para SHIMOYAMA e BARRICHELO (1991) e FLORSHEIM (1992), a densidade básica depende do diâmetro de lúmen e da espessura da parede das fibras, pois quanto maior o diâmetro do lúmen mais espaços vazios serão encontrados na madeira e, conseqüentemente, menor será a densidade básica.

FLORSHEIM (1992) e TOMAZELLO FILHO (1985) observaram que o diâmetro do lúmen e a espessura da parede das fibras tendem a aumentar no sentido radial. Verificaram, também, um aumento no diâmetro tangencial dos vasos, uma diminuição no número de vasos/mm² no sentido radial. Esses autores observaram uma estabilidade na freqüência de vasos/mm² a partir da posição de 75% da altura do tronco, para as espécies analisadas. Porém, para espessura da parede das fibras, foi verificado um aumento a partir da posição de 75% da altura do tronco. Verificou-se ainda, um aumento no comprimento das fibras no sentido

medula-casca, atingindo valores acima de 1,0 mm a partir da posição 25-50% do raio da amostra. Literaturas têm relatado valores de comprimento de fibra de eucalipto em torno de 1 mm (TOMAZELLO FILHO, 1994; BARRICHELO, 1983; GONZAGA, 1983).

Em árvores de uma mesma espécie de *Eucalyptus* ocorrem significativas variações dos vasos no sentido radial (medula-casca), com aumento no diâmetro e redução da frequência (TOMAZELLO FILHO, 1994). Essas variações tendem a diminuir, na madeira adulta, com a estabilização da estrutura anatômica da madeira.

FLORSHEIM (1992), trabalhando com madeira de aroeira, verificou que a partir de 50% da altura total da árvore ocorria uma tendência em aumentar a frequência, em mm², e o diâmetro dos vasos. No sentido radial, verificou que o diâmetro dos vasos aumentava no sentido medula-casca e, neste mesmo sentido, decrescia a frequência dos mesmos. O parênquima axial, entretanto, não apresentou tendência padrão no sentido longitudinal, nem no sentido radial.

SHIMOYAMA e BARRICHELO (1991), citando Davidson (1972), Barrichelo (1979), Nichols (1984), Vasconcelos Dias e Silva (1985), e MOURA e FIGUEIREDO (2002) informaram que a espessura da parede das fibras é uma das características que possui relações positivas com a densidade básica da madeira. Já a largura das fibras é uma dimensão que deixa dúvidas quanto a sua relação com a densidade básica.

OLIVEIRA (1990), citando Galvão (1974), Foelkel e Barrichelo (1975), Barrichelo e Brito (1976), informou que a percentagem de fibras no eucalipto é 65%, a de vaso é 17% e a de célula parenquimática é 18%.

Segundo TOMAZELLO FILHO (1994), existem significativas variações na percentagem de vasos no lenho das diferentes espécies de *Eucalyptus*, em relação aos demais elementos. A diferença em comprimento das fibras pode ser encontrada em clones de uma mesma espécie e tem sido verificado que este parâmetro é mais herdável do que a densidade básica.

A variação na percentagem de elementos anatômicos estruturais reflete-se na densidade básica, sendo que os aumentos na percentagem da parede celular

das fibras refletem-se em aumentos na densidade básica e na percentagem de parênquima na madeira, resultando em diminuições na densidade básica (TOMAZELLO FILHO, 1994). Os parênquimas (longitudinal e radial) tem relação com a dureza, densidade e durabilidade natural da madeira das espécies *Eucalyptus*, ou seja, a abundância de parênquima (axial e transversal) confere às madeiras extraordinária leveza, baixa resistência mecânica e pouca durabilidade natural.

TOMAZELLO FILHO (1994) estudou três espécies de *Eucalyptus* e observou que a largura e espessura da parede das fibras aumentavam no sentido medula-casca. Porém, em relação ao diâmetro do lúmen, só foi verificado um aumento para duas das espécies, no mesmo sentido.

Os estudos anatômicos não interessam, apenas, na identificação das espécies. Eles possibilitam, ainda, estabelecer prováveis relações com as características gerais da madeira, resistência mecânica, trababilidade e permeabilidade (GARCÍA, 1995).

VASCONCELOS e SILVA (1985), citando Du Pooy (1980) e Taylor (1973), estudaram algumas árvores de *Eucalyptus grandis* e concluíram que as características anatômicas e químicas tem influência direta nas propriedades de cozimento e do papel.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas madeiras de dois clones híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* com 6 anos de idade, um com densidade básica com 450 kg/m³ e o outro com densidade básica de 550 kg/m³, provenientes de plantios comerciais da Jari Celulose S.A.. Os plantios utilizados para coleta das amostras apresentavam características semelhantes, conforme consta no Quadro 1.

Quadro 1. Características silviculturais das madeiras estudadas

Característica	Unidade	Madeira baixa densidade	Madeira alta densidade
Solo	-	LA3.1*	LA3.1
Espaçamento	m	3,5 x 2,5	3,5 x 2,5
Altura média	m	20,6	20,0
Diâmetro altura do peito-DAP	cm	15,2	15,1
Produtividade-IMA	m ³ /ha/ano	33,6	32,7

*LA3.1: Latosolo Amarelo álico

3.1 Amostragem da população de árvores

Dada a existência de variações nas características tecnológicas, de natureza genética e ambiental, entre árvores, o número de árvores a serem amostradas para representar uma população varia em função das características avaliadas e da variação no meio ambiente onde as árvores estão crescendo (FONSECA et al., 1996). Neste estudo, para representar os clones, foram amostradas três árvores de cada clone, provenientes de um mesmo teste clonal.

3.2 Amostragem das árvores

Em razão da ocorrência de variações nas propriedades da madeira ao longo do tronco, é fundamental que, para caracterização tecnológica da árvore, o procedimento de amostragem leve em consideração essas variações. Considerando as variações da madeira ao longo do tronco, utilizou-se o critério de retirada de toras de 50 cm de comprimento na base, 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial do tronco, para representar a qualidade da madeira da árvore, conforme Figura 2.

3.2.1 Obtenção do disco de madeira e corpos de prova para análise anatômica

Com o auxílio de motosserra, retirou-se um disco de madeira com casca para cada clone, com aproximadamente 5 cm de espessura, na posição de 50% da altura comercial do tronco. Neste disco, a 75% da distância medula-casca, foram retirados corpos de prova com dimensões de aproximadamente 1x1x1 cm, nos planos transversal, tangencial e radial (Figura 2). Os corpos de prova foram utilizados para obtenção de cortes histológicos.

Após a retirada dos discos para análise anatômica, os toretes foram transformados em cavacos, que foram classificados manualmente, sendo selecionada a fração que atravessou a peneira classificadora de 32x32mm e ficou retida em peneira de 16x16mm. Os cavacos defeituosos, cascas, nós e cunhas

foram eliminados. Após classificados, os cavacos foram secos ao ar e armazenados em sacos de polietileno. Após homogeneização, foram determinados os teores de umidade das amostras. Para determinação da espessura dos cavacos, foram medidos cem cavacos de cada madeira.

3.2.2 Montagem de lâminas permanentes

Para obter os cortes histológicos, os corpos de prova foram fervidos em água por, aproximadamente, duas horas para amolecimento e aparo das bordas. Com um micrótomo de deslize, foram obtidos cortes histológicos com espessura de aproximadamente 18 a 20 μm , no plano transversal, e 20 a 25 μm nos planos longitudinal tangencial e longitudinal radial. A confecção dos cortes histológicos foram feitos, posicionando-se os corpos de prova de tal forma que o parênquima radial, nos planos transversal, longitudinal e tangencial, estivesse perpendicular ao operador.

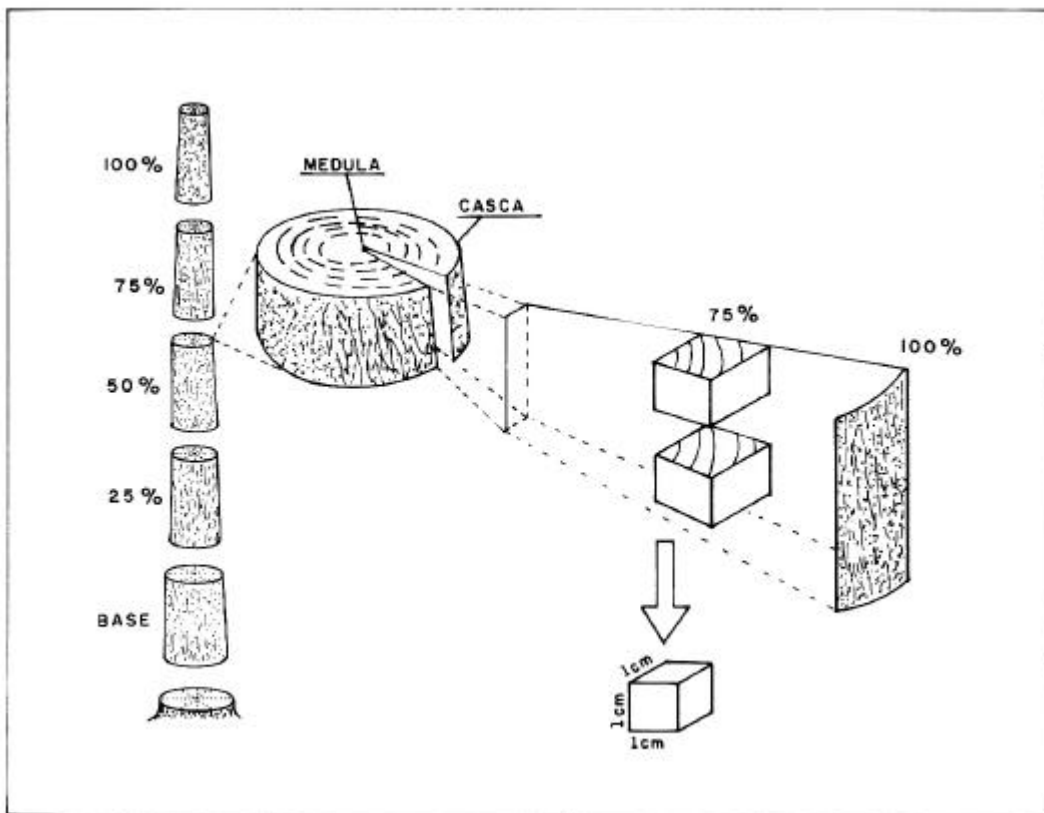


Figura 2. Obtenção de disco e corpo de prova para análise anatômica da madeira de baixa e alta densidade.

Antes da coloração, os cortes foram clarificados com hipoclorito de sódio a 50% e, em seguida, lavados com água corrente. Os cortes foram coloridos com safranina 3% e, a seguir, submetidos à desidratação com uma série etílica, segundo JOHANSEN (1940), utilizando 30%, 50%, 70% e 100% de álcool absoluto. Após a coloração e sucessivas lavagens em álcool, mergulharam-se os cortes em xilol e apararam-se as bordas com bisturi para transferir os cortes para lâmina, que já tinha o bálsamo do Canadá. A lamínula foi colocada sobre os cortes de modo a evitar bolhas de ar.

3.3 Contagem e mensurações

Para descrição das estruturas anatômicas da madeira, foram utilizados os métodos tradicionais, conforme Normas e Procedimentos em Estudos de Anatomia da Madeira -IBAMA (1992).

As contagens e mensurações dos vasos e parênquima radial, feitas nos cortes histológicos na seção transversal e tangencial, foram obtidas com auxílio de um vídeo microscópio acoplado a um microcomputador, sendo utilizado o programa Pro-Image 3.2.

3.4 Determinação das dimensões das fibras

Utilizando a técnica de quarteamento, foram retiradas amostras de cavacos de cada clone. De cada cavaco amostrado, foi retirado um 'palito' até obter um total de ± 5 g absolutamente secas para cada clone. Os 'palitos' foram colocados em tubos de ensaio, juntamente com uma solução nítrico-acética 1:5 (uma parte de ácido nítrico concentrado para cinco partes de ácido acético concentrado) em quantidade suficiente para cobrir a amostra. A amostra foi aquecida em banho-maria (ebulição) até que os 'palitos' adquirissem coloração branca. Após maceração, a mistura foi filtrada em cadinho de vidro sinterizado e média porosidade, o macerado foi lavado com água em excesso à temperatura ambiente e, em seguida, as fibras foram transferidas para um frasco contendo 70 mL de água destilada. Com auxílio de um agitador magnético, promoveu-se a

individualização das fibras. A partir dessa suspensão, montaram-se lâminas as quais foram levadas a um microscópio ótico que, acoplado a um projetor, gerava a imagem das fibras em uma tela fixa na qual a imagem era capturada e enviada ao computador, onde foi utilizado um programa Pro-Imagem 3.2, sendo medidos o comprimento (objetiva 70x), a largura e diâmetro de lúmen das fibras (objetiva 1000x). Foram determinadas as dimensões de 100 fibras inteiras de cada clone e, a cada 25 fibras medidas, era calculado o coeficiente de variação. A espessura média das paredes das fibras foram obtidas como sendo a metade da diferença da largura da fibra e seu diâmetro de lúmen.

Foram realizados testes para comparação de médias através de Tukey, para um nível de significância de 5% de probabilidade, para as variáveis estudadas.

3.5 Procedimentos analíticos

3.5.1 Densidade básica

A densidade básica dos cavacos foi determinada em triplicata, pela relação entre a massa anidra e o volume saturado dos cavacos, utilizando-se o método da balança hidrostática estabelecido na norma TAPPI T 258 om-94 (Basic density and moisture content of pulpwood).

3.5.2 Densidade a granel

A densidade a granel foi determinada em triplicata, pela relação entre a massa absolutamente seca e um volúmen fixo de cavacos, conforme a norma TAPPI um-23 (Bulk density of wood chips).

3.5.3 Análise química da madeira

Os cavacos foram transformados em serragem, utilizando-se o moinho laboratorial Wiley, conforme a norma TAPPI T 257 om-92 (Sampling and

preparing wood for analysis). As análises foram efetuadas na fração de serragem, que passou pela peneira com malha de 40 mesh e que ficou retida na peneira de malha de 60 mesh (ASTM). Após classificação, a serragem foi acondicionada em ambiente climatizado e, em seguida, armazenada em frasco hermeticamente fechado. A determinação do teor absolutamente seco foi realizada de acordo com a norma TAPPI 264 om-88 (Preparation of wood for chemical analysis).

3.5.4 Extrativo da madeira em álcool/tolueno

Os teores de extrativos nas madeiras foram determinados em duplicata, de acordo com a norma TAPPI 264 om-88 (Preparation of wood for chemical analysis), com a seguinte alteração: a extração com etanol-benzeno 1:2 foi substituída por etanol-tolueno 1:2, uma vez que o benzeno é nocivo à saúde humana.

3.5.5 Extrativo da madeira em diclorometano

Os teores de extrativos solúveis em diclorometano foram determinados em duplicata, de acordo com a norma TAPPI 204 om-88 (Solvent extractives of wood and pulp).

3.5.6 Lignina insolúvel em ácido

A lignina insolúvel em ácido foi determinada em duplicata pelo método Klason, modificado de acordo com o procedimento proposto por GOMIDE e DEMUNER (1986), derivado da norma TAPPI T 222 om-88 (Acid-insoluble lignin in wood and pulp).

3.5.7 Lignina solúvel em ácido

A lignina solúvel em ácido foi determinada em duplicata, por espectrometria, conforme GOLDSCHIMID (1971).

3.5.8 Teor de pentosanas

O teor de pentosanas foi determinado em duplicata pela norma TAPPI T 223 cm-84 (Pentosans in wood and pulp).

3.6 Número de fibras por grama de polpa e " coarseness"

O número de fibras por grama de polpa foi determinado em duplicata pela norma TAPPI T 271 pm-91 (Fiber length of pulp and paper by automated optical analyzer). A análise de "coarseness" foi derivada a partir do número de fibras por grama de polpa e comprimento médio de fibra, expresso em mg/100 m de fibra.

3.7 Polpação kraft

Os cozimentos kraft foram realizados em autoclave rotativo de 20 litros, aquecido eletricamente, dotado de tampa com quatro reatores individuais de dois litros cada um, além de termômetro e manômetro, possibilitando a realização de quatro cozimentos simultâneos e independentes para alcançar níveis de número kappa de $18 \pm 0,5$. Os parâmetros utilizados para a polpação kraft são apresentados no Quadro 2. Os reagentes foram expressos como hidróxido de sódio (NaOH), base madeira absolutamente seca.

Quadro 2. Condições utilizadas para os cozimentos kraft

Cavacos	300 gramas a.s
Sulfidez (S).....	30%
Relação licor/madeira	4/1
Temperatura final.....	170°C
Tempo até temperatura máxima	90 minutos
Tempo à temperatura máxima	60 minutos

3.8 Lavagem, depuração e análise das polpas e licor

Após os cozimentos, os cavacos foram descarregados em caixa de aço inox, com fundo de tela de malha 150 mesh e lavados com água em excesso à temperatura ambiente para garantir a remoção máxima do licor residual e, em seguida, desfibrados em "hidrapulper" laboratorial de 25 litros. A depuração foi realizada em depurador laboratorial Voith, dotado de placa com fendas de 0,2mm de largura. A polpa foi desaguada e centrifugada até consistência de 35%, sendo, em seguida, desintegrada e armazenada em saco de polietileno. Foram determinados os rendimentos total e depurado, bem como o teor de rejeito. Após determinação de rendimento e do número kappa, as polpas foram misturadas e armazenadas.

Dos cozimentos, foram retirados 100 mL de licor residual para determinação do álcali ativo consumido, base madeira absolutamente seca. As análises das polpas e licores residuais foram feitas, conforme Quadro 3. Os resultados dos licores foram expressos como NaOH base madeira absolutamente seca.

Quadro 3. Métodos utilizados nas análises das amostras de polpa e licor

Análise	Normas
Nº Kappa	TAPPI T236 om-85
Viscosidade	TAPPI T230 om-94
Alvura A.D.	TAPPI T525 om-92
Análise do licor residual	TAPPI T625 cm-85

3.9 Determinação de célula de parênquima

Foram realizados cozimentos, conforme descrito no item 3.7. Após os cozimentos, estes foram descarregados em baldes plásticos, de modo a não haver nenhuma perda de material. Em seguida, o material foi desintegrado em "hidrapulper" por três minutos. Após a individualização das fibras

(desintegração), a polpa de celulose foi recolhida em sacola de tecido de nylon para reter todo o material, inclusive células de parênquima. A polpa foi lavada, exaustivamente, até remoção total da espuma, sempre utilizando sacola de tecido de nylon. As polpas foram, então, desaguadas e centrifugadas até consistência de 35% e, em seguida, desintegradas e armazenadas em sacos de polietileno para determinação do rendimento total.

Tomaram-se 50 g absolutamente secas de cada polpa, que foram classificadas no depurador Voith, dotado com uma tela de 150 mesh, por dez minutos. Na saída do depurador, foi colocada uma sacola de tecido de nylon, onde foi retida a fração de 'finos' constituída pelas células de parênquima. Ao final de dez minutos, foi retirado o material que não passou na tela de 150 mesh. Em seguida, foram desaguados, centrifugados e desintegrados para determinação da fração prosenquimatosa e da fração parenquimatosa das polpas.

3.10 Determinação dos ácidos hexenurônicos

3.10.1 Preparo da amostra

As amostras de polpas foram moídas em moinho de tipo Wiley, equipado com tela de 40 mesh e, em seguida, acondicionadas em sala climatizada à temperatura de $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $50\pm 2\%$, até atingir um teor de umidade de aproximadamente 10%. A pesagem das amostras para determinação do teor de umidade e para realização da análise foi realizada no mesmo ambiente acondicionado, para maior precisão dos resultados.

Foram pesadas, duas amostras, de $300 \pm 0,1$ mg absolutamente seca. Essas amostras foram transferidas para tubo de ensaio de 60mm de comprimento e 15 mm de diâmetro e adicionaram-se 4,0 mL de H_2SO_4 72%, aquecendo-as a 30°C por uma hora e misturando-as, freqüentemente, com bastão de vidro (130 x 4 mm). Após esse período, a mistura foi transferida para um frasco com capacidade de 100 mL e foram adicionados 84 mL de água, sendo este frasco fechado, em seguida, com uma tampa de borracha e lacre de alumínio. As amostras foram

colocadas em uma autoclave (20L) a 121°C e 27 psi, por uma hora. Após resfriamento, a mistura foi filtrada em membrana filtrante de celulose regenerada de porosidade 0,45µm (Sartorius). O filtrado foi transferido, quantitativamente, para um balão volumétrico de 250 mL e aferido.

3.10.2 Análise cromatográfica

As amostras foram analisadas por cromatografia de fase líquida, utilizando-se um cromatógrafo SHIMADZU, modelo SCL-10A, equipado com detector de UV-Visível, modelo SPDA-10A e coluna SCR 102H(8 x 300mm), aquecidas a 70°C. As amostras foram eluídas com H₂SO₄ a 5 mmol/L, com fluxo de 1,5 mL/min e tempo de corrida de 40 minutos. Utilizou-se o padrão comercial de ácido 2-furanocarboxílico, para construção da curva de calibração e quantificação dos ácidos hexenurônicos.

3.11 Determinação de açúcares

3.11.1 Preparo da amostra madeira

Os cavacos de madeira foram transformados em serragem, conforme descrito no item 3.5.2, para então extrair os extrativos das madeiras de baixa e alta densidade, conforme itens 3.5.3 e 3.5.4.

Duas amostras de serragem livre de extrativos, de 300 ± 0,1 mg absolutamente secas, foram tomadas e transferidas para tubo de ensaio de 60 mm de comprimento e 15mm de diâmetro, às quais foram adicionadas 4,0 mL de H₂SO₄ 72%, sendo as mesmas aquecidas a 30°C por uma hora e misturadas, freqüentemente, com bastão de vidro (130 x 4mm). Após esse período, a mistura foi transferida para um frasco de 100 mL de capacidade e foram adicionados 84 mL de água. O frasco foi fechado com tampa de borracha e lacre de alumínio. As amostras foram colocadas em uma autoclave a 121°C e 27 psi, onde ficaram durante uma hora. Após resfriamento, a mistura foi filtrada em membrana

filtrante de celulose regenerada de porosidade 0,45 μ m (Sartorius). O filtrado foi transferido, quantitativamente, para um balão volumétrico de 250mL e aferido.

3.11.2 Preparo de amostra polpa

Foi usado o mesmo procedimento descrito no item 3.10.1.

3.11.3 Purificação da amostra e adição do padrão interno

Em um béquer, foram adicionados 50 mL da solução da amostra preparada (conforme itens 3.10.1 e 3.10.2) e 10 mL de solução de 1g/L de eritritol. Neutralizou-se o hidrolisado com hidróxido de bário em pH 5,2-5,4. As amostras foram centrifugadas a 5000 rpm, por três minutos. Após centrifugação, a amostra foi filtrada em membrana filtrante de celulose regenerada de porosidade 0,45 μ m (Sartorius) para posterior análise cromatográfica.

3.11.4 Análise cromatográfica

As amostras hidrolisadas foram analisadas por cromatografia de fase líquida, utilizando-se um cromatógrafo SHIMADZU, modelo SCL-10A, equipado com detector de índice de refração, RID-10A, colunas HPX-87P (7,8 x 300 mm) e SCR-101P (7,9 x 300 mm) aquecidas a 80°C. As amostras foram eluídas com água deionizada, com fluxo de 0,6 mL/minuto e tempo de corrida de 70 minutos. As análises dos cromatogramas foram efetuadas, utilizando-se padrões externos como referência, enquanto as concentrações dos vários açúcares foram determinadas pelo teor de cada componente na amostra

3.12 Deslignificação com oxigênio em um estágio (O)

A deslignificação com oxigênio em um estágio foi realizada em reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, com amostra de 300g de polpa absolutamente secas, nas condições descritas no Quadro 6A (Apêndice). Após o tempo de reação estabelecido, a pressão foi aliviada e a

amostra do licor residual foi extraída para análise de pH. Em seguida, a polpa foi lavada com água destilada, 9 m³/t absolutamente seca. Após a lavagem, as polpas foram centrifugadas, desagregadas manualmente e acondicionadas em sacos de polietileno. Foram determinados o número kappa, a alvura e a viscosidade da polpa (conforme Quadro 3) e o rendimento, por diferença de pesos absolutamente seca inicial e final. Este estágio foi realizado com repetição.

3.13 Branqueamento da polpa

Após a deslignificação com oxigênio, as polpas foram branqueadas por uma seqüência ECF (D₀EopD₁D₂) para atingir uma alvura-objetivo de 90±1% ISO.

3.13.1 Branqueamento com dióxido de cloro (D₀,D₁ e D₂)

Os branqueamentos com dióxido de cloro foram realizados com aproximadamente 250 g (D₀) e 150 g de polpa absolutamente secas (D₁ e D₂), nas condições apresentadas no Quadro 6A (Apêndice). O licor de branqueamento contendo ClO₂, NaOH/H₂SO₄ e H₂O foi adicionado à polpa, em temperatura ambiente. O requerimento de H₂SO₄ ou NaOH para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com mini amostras de polpa. Após mistura manual, em saco plástico de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até à temperatura desejada e transferido para um banho de vapor termostaticado, onde a temperatura foi mantida durante um tempo preestabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análise de pH e residual de dióxido de cloro. A polpa foi lavada com 9m³/t absolutamente secas de água destilada. Após a lavagem, as polpas foram centrifugadas, desagregadas manualmente e acondicionadas em sacos de polietileno. Foram determinadas a alvura e a viscosidade da polpa, conforme Quadro 3, além do rendimento, por diferença de pesos absolutamente seca inicial e final. Este estágio foi realizado com repetição.

3.13.2 Extração oxidativa com oxigênio e peróxido (Eop)

Esta etapa foi realizada num reator/misturador Mark V fabricado pela Quantum Technologies, com amostra de 250g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas no Quadro 6A (Apêndice). Após atingir a temperatura, cargas de NaOH e O₂ foram injetados ao sistema, aplicando-se a pressão de reação até o valor desejado. Após a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de peróxido de hidrogênio, sendo a polpa lavada com 9m³/t absolutamente seca de água destilada. Após a lavagem, as polpas, foram centrifugadas, desagregadas manualmente e acondicionadas em sacos de polietileno. Foram determinados o número kappa, a alvura e a viscosidade da polpa (conforme Quadro 3) além do rendimento, por diferença de pesos absolutamente seca inicial e final.

3.14 Refino e testes físico-mecânicos das polpas

Após branqueamento, as polpas foram refinadas em consistência de 10%, em cinco níveis de revoluções (zero, 750, 1500, 3000 e 5000), utilizando-se moinho laboratorial PFI. A intensidade do refino da polpa foi expressa em graus Schopper-Riegler (°SR). Após o refino, foram confeccionadas folhas manuais em formadora Tappi, com gramatura aproximada de 60 g/m², as quais que foram climatizadas à temperatura de 23±1°C e umidade relativa de 50±2% para realização dos testes físico-mecânicos. Todos os testes foram realizados, conforme os procedimentos descritos no Quadro 4, com no mínimo cinco repetições. Foram confeccionadas 11 folhas para cada nível de refino.

Quadro 4. Procedimentos utilizados nos testes físico-mecânicos e ópticos da polpa

Teste	Método
Gramatura	TAPPI T 410 om-93
Espessura	TAPPI T 411 om-89
Índice de rasgo	TAPPI T 414 om-88
Índice de arrebentamento	TAPPI T 403 om-91
Índice de tração*, Módulo de elasticidade específico, Alongamento	TAPPI T 494 om-92
Alvura **	TAPPI T 452 om-96
Opacidade e Coeficiente de dispersão de luz	TAPPI T 519 om-96
Resistência a passagem ao Ar	TAPPI T 460 om-96
Lisura de Gurley	ABTCP P35/76
Volume específico aparente	TAPPI T 500 om-90
Peso específico aparente	TAPPI T 220 sp-96
Número de fibras/grama ***	TAPPI T 271 pm-91

* Realizado no aparelho Instron modelo 4204 com sistema computadorizado de aquisição, análise e saída de dados, com distância entre as garras de 100mm, velocidade de teste de 25 mm/minuto e capacidade da célula de carga de 1.000N.

** Teste realizado no aparelho Datacolor E2000.

*** O número de fibras por grama de polpa foi determinado no aparelho Galai Cis- 100.

3.15 Tratamento estatístico

A análise dos resultados para as polpas das duas madeiras foi realizado por meio de comparação de comportamento nas etapas de cozimento, branqueamento e testes físico-mecânicos e óticos.

As polpas foram avaliadas considerando-se o desenvolvimento das propriedades com o decorrer do refino, a um índice de tração (IT) fixado de 60 N.m/g, já que a partir deste valor o índice de rasgo começa a ter um efeito negativo para esta propriedade.

Com auxílio do software SAEG (Sistema de análise estatística e genética), foram testados modelos de regressão que melhor se ajustassem aos dados. Para cada variável, escolheu-se um modelo único para madeira de baixa densidade e de alta densidade. O melhor modelo foi escolhido com base nas significâncias (5 e 1 %) de seus coeficientes e nos valores de R^2 .

A fim de verificar se houve efeito de densidade da madeira, ou seja, se as duas equações de regressão ajustadas eram iguais, procedeu-se ao teste de identidade de modelos, conforme REGAZZI (1993). Quando o teste de identidade de modelos não forem significativos, significa que os dois modelos comparados são estatisticamente iguais. Neste caso, ajustou-se um modelo único para representar o fenômeno, utilizando todos os pares de dados. Nos casos em que o teste foi significativo, indicando que os dois modelos comparados eram estatisticamente diferentes, ajustaram-se os modelos separadamente para cada caso.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Densidade das madeiras

A densidades básica e a densidade a granel dos cavacos das duas madeiras, utilizadas neste estudo, são apresentadas no Quadro 5. Segundo o Quadro 5, as duas madeiras apresentaram diferenças significativas tanto para a densidade a granel quanto para a densidade básica.

Quadro 5. Densidade básica das madeiras e a granel dos cavacos de madeiras

Madeira	Densidade a granel (Kg/m ³)	Densidade básica (Kg/m ³)
Baixa densidade - BD	278 ^a	447 ^a
Alta densidade - AD	352 ^b	552 ^b

As médias, comparadas em coluna, sobrescritas pelas mesmas letras são iguais entre si, pelo teste de turkey, a 5% de probabilidade.

Quanto à densidade básica, a diferença entre as duas madeiras foi em torno de 20%, enquanto , em relação à densidade a granel dos cavacos, foi 26,8%.

Na indústria de celulose, convive-se com uma variabilidade intensa da madeira, mesmo quando se consome madeira de uma mesma espécie. Portanto, para o aprimoramento do processo produtivo com uma homogeneidade cada vez maior na qualidade da celulose, os conhecimentos mais aprofundados sobre a madeira usada na produção da celulose, são fundamentais.

Para produção de polpa celulósica, é considerada como desejável uma densidade básica da madeira de *Eucalyptus* variando de 450 a 550 Kg/m³, a qual foi também sugerida por WEHR e BARRICHELO (1992). As madeiras selecionadas para este estudo apresentaram densidade básica nos limites desta variação e foram, portanto, classificadas como madeiras de Baixa Densidade (447 Kg/m³) e madeira de Alta Densidade (552 kg/m³).

4.1.1 Espessura dos cavacos

Dentre as dimensões dos cavacos (comprimento, largura e espessura), a espessura é a mais importante. BUSNARDO e FOELKEL (1979) citam Gugin e Litsman (1972), afirmando que a espessura dos cavacos determina a velocidade de penetração e a uniformidade de distribuição do licor.

Para alguns autores, a melhor espessura dos cavacos deveria estar entre 2 e 4 mm. Outros autores citam que uma ótima espessura é 3 mm. Entretanto, os autores Hartler e Ostberg (1959) citados por BUSNARDO e FOELKEL (1979), recomendam uma espessura de cavaco de $3 \pm 0,5$ mm. Na produção industrial de celulose, normalmente, são usados cavacos com espessura entre 2 a 8mm.

Na madeira de alta densidade, a espessura média dos cavacos foi de 3,52 mm, enquanto, na madeira de baixa densidade esta espessura foi de 3,12 mm. A madeira mais densa apresentou maior resistência mecânica ao corte e variabilidade nas dimensões dos cavacos, gerando cavacos com maior espessura durante a picagem, o que poderia ser eliminado por um ajuste no picador de

modo a produzir cavacos mais homogêneos. Esta prática, porém, não simularia uma condição fabril.

4.2 Características químicas

A composição química das madeiras estudadas é apresentada no Quadro 6. Neste quadro, pode-se observar que o teor de lignina insolúvel foi igual, mas, os teores de lignina solúvel e lignina total foram praticamente iguais nas duas madeiras. Quanto aos extrativos, foram maiores para a madeira de alta densidade, que apresentou 42,4% maior teor de extrativo em diclorometano e 26,4% maior de álcool/tolueno em relação à madeira de baixa densidade.

Quadro 6. Características químicas das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Madeira	Lignina, %			Pentosanas	Extrativos, %	
	Insolúvel	Solúvel	Total	%	Álcool / tolueno	DCM
BD	23,7	3,5	27,13	13,8	2,73	0,33
AD	23,7	3,0	26,65	15,0	3,45	0,47

Apesar das madeiras de baixa e alta densidade apresentarem diferenças nos teores de extrativos, esta não justifica a diferença na densidade básica das madeiras estudadas. Vários autores (VASCONCELOS e SILVA, 1985; WEHR e BARRICHELO, 1992; SILVA, 1996) relatam que os extrativos contribuem para o requerimento de carga de álcali.

O teor de pentosana foi maior na madeira de alta densidade (15%) do que na de baixa densidade (13,8%). Segundo MILANEZ et al. (1982), quanto maior o teor de pentosanas maior será a capacidade de ligação interfibras, devido as hemiceluloses proporcionarem uma maior disponibilidade de ligações de hidrogênio pelo fato de atraírem água para o interior das fibras e, conseqüentemente, ocasionar zonas de fragilidade que tornam as fibras mais susceptíveis a rachaduras e fibrilações durante o refino.

4.2.1 Conteúdo de carboidrato

O Quadro 7 apresenta os teores de carboidratos das madeiras de baixa e alta densidade.

Quadro 7. Teores de carboidratos das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Constituintes Químicos	Madeira BD	Madeira AD
Carboidratos (%)	53,26	55,90
Glucanas (%)	43,16	43,75
Xilanas (%)	10,10	12,14

O teor de holocelulose (celulose e hemicelulose) da madeira de baixa densidade foi de 53,26%, enquanto da madeira de alta densidade foi de 55,90%. A glucana (celulose) representou 81% da holocelulose na madeira de baixa densidade e de 78% na madeira de alta densidade. Em contrapartida, a madeira de baixa densidade apresentou 19% de xilanas e a de alta densidade 22% de xilanas do total de carboidratos.

As principais hemiceluloses dos *Eucalyptus sp* são as xilanas, que representam 70 a 85% das hemiceluloses, predominando as 4-O-metilglucuronoxilanas. Alguns autores (GOMIDE e FANTUZZI, 2000; GOMIDE e ALMEIDA, 1999) encontraram, além das xilanas, também mananas, arabinanas e galactanas, estas três últimas representando cerca de 6% do restante das hemiceluloses, bem como grupos acetil (1,7%) e ácido urônico (2,5%).

O somatório dos constituintes químicos das madeiras de baixa densidade foi de 80,4% enquanto o da madeira de alta densidade foi 82,5% (Quadros 6 e 7). Neste estudo, para efeito de cálculo, não foram considerados os grupos acetil, ácidos glucurônicos, extrativos e os materiais inorgânicos.

4.3 Características anatômicas

As características anatômicas das madeiras analisadas são apresentadas no Quadro 8. Neste quadro, observa-se que as duas madeiras apresentaram diferenças significativas entre si.

Os resultados referentes ao comprimento das fibras estão de acordo com aqueles citados por TOMAZELLO FILHO (1985) e BAMBER (1985). Para a madeira de alta densidade, a média foi de 1,02 mm, enquanto para a madeira de baixa densidade foi 0,90 mm. A largura das fibras não apresentou diferenças significativas para as duas madeiras e, portanto, não teve efeito na diferença de densidade básica .

A madeira de alta densidade apresentou uma espessura da parede celular 33,4% maior e um diâmetro de lúmen 45,2% menor do que a madeira de baixa densidade. As fibras com maiores espessuras de parede e menores diâmetro do lúmen são menos flexíveis, pois, apresentam menores graus de colapsamento e menores números de ligações interfibras, conforme SILVA (1996) e FERREIRA e FIGUEIREDO (2001).

Quadro 8. Mensurações das fibras das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Análise dimensional das fibras		
Parâmetros	BD	AD
Comprimento, (mm)	0,90a	1,02b
Largura, (μm)	19,14a	18,13a
Diâmetro lúmen, (μm)	11,47a	7,90b
Espessura parede, (μm)	3,83a	5,11b

As médias, comparadas em linha, seguida pelas mesmas letras são iguais entre si, pelo teste de turkey, a 5% de probabilidade.

Nos dois clones, a influência sobre a densidade básica foi exercida pela espessura da parede celular e pelo diâmetro do lúmen da fibra. Estes resultados estão coerentes com os encontrados por BARRICHELO et al.(1983), BAMBER

(1985); SHIMOYAMA e BARRICHELO (1991); MOURA e FIGUEIREDO, (2002).

A madeira de alta densidade apresentou frequência de vasos 61,9% maior do que a de baixa densidade, contrariamente aos resultados encontrados por GONZAGA (1983), BAMBER (1985) e SHIMOYAMA e BARRICHELO (1991). Deve, entretanto, ser notado que o diâmetro médio dos elementos de vaso da madeira de alta densidade (116 μ m) foi menor do que os da madeira de baixa densidade (124 μ m), conforme Quadro 9.

A frequência de vasos e suas dimensões têm importância na utilização da madeira para produção de celulose, pois, a grande quantidade de vasos é indesejável na fabricação de papéis de impressão, considerando que os elementos de vasos tendem a ser arrancados da superfície da folha durante a operação de impressão.

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os cortes das seções transversais, radiais e tangenciais das madeiras de baixa densidade e alta densidade, obtidos na posição de 50% da altura comercial e a 75% no sentido medula-casca.

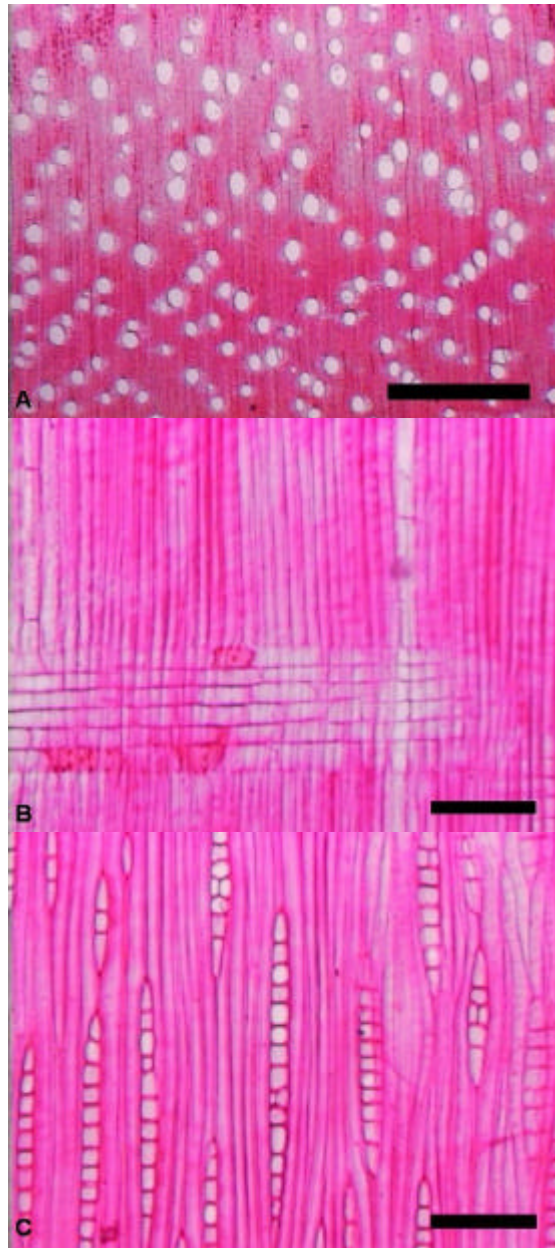


Figura 3. Imagens da madeira de baixa densidade nos cortes transversal (A)(escala com 1000 μ m), radial (B)(escala com 100 μ m) e tangencial (C)(escala com 100 μ m).

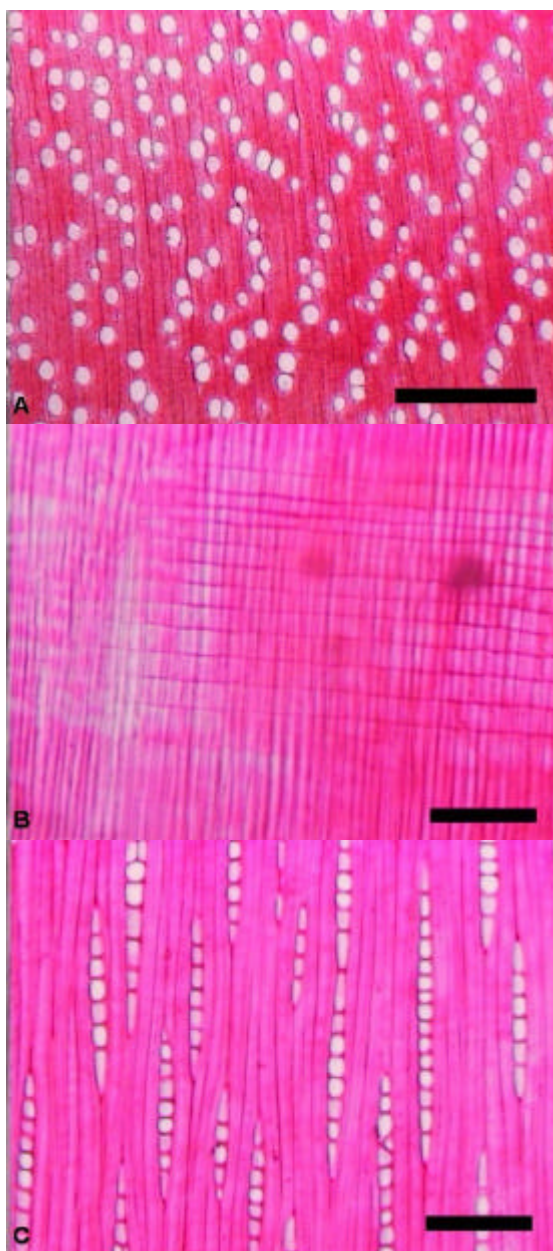


Figura 4. Imagens da madeira de alta densidade nos cortes transversal (A)(escala com 1000 μ m), radial (B)(escala com 100 μ m) e tangencial (C)(escala com 100 μ m).

Nos cortes das Figuras 3 e 4, foram realizadas determinações da constituição dos diferentes componentes das duas madeiras, como frequência de vasos, diâmetro de vasos, largura e altura de parênquima radial, conforme Quadro 3A (Apêndice).

A madeira de baixa densidade apresentou uma área 20% maior de parênquimas radiais do que a madeira de alta densidade (Quadro 9).

A madeira de baixa densidade apresentou maior área ocupada por fibras (69,29%), em relação à madeira de alta densidade (66,5%), conforme Quadro 9.

A área ocupada pelo lúmen foi de 24,9% (Quadro 9), para a madeira de baixa densidade, e de 12,6% para a madeira de alta densidade, em relação à área total da fibra. A madeira de alta densidade apresentou maior frequência de vasos, mas a área total de vazios nesta madeira (31,8%) foi menor do que a de madeira de baixa densidade (38,5%), ou seja, a maior frequência de vasos foi compensada pelo menor diâmetro do lúmen dos vasos e das fibras.

A área ocupada por parênquima axial foi contabilizada junto com as fibras, devido à sua presença ser pequena e de difícil identificação.

Quadro 9. Análise anatômica das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Análise anatômica das madeiras		
Parâmetros	BD	AD
Frequência de vasos, (nº/mm ²)	11,22	18,17
Diâmetro de vasos, (µm)	124	116
Área ocupada por fibras, (%)	69,3	66,5
Área ocupada por lúmen fibra, (%)	24,9	12,6
Área ocupada por vasos, (%)	13,6	19,2
Área ocupada parênquima radial, (%)	17,1	14,3

Os resultados da constituição química das madeiras, apresentados no Quadro 6, mostram que as características químicas apresentaram menor importância, do que as características anatômicas quanto à qualidade das madeiras para produção de polpa celulósica. Resultados semelhantes foram observados por SHIMOYAMA (1990); LELIS e SILVA (1993); GARCÍA (1995) e FLORSHEIM (1992).

4.4 Polpação

4.4.1 Deslignificação

Foram realizados cozimentos kraft a fim de obter polpas com um mesmo grau de deslignificação, número kappa $18 \pm 0,5$, para análise comparativa entre as madeiras de baixa e alta densidade básica. O número kappa médio, obtido para ambas as madeiras, foi 18,2, tendo sido necessário, entretanto, utilizar cargas de álcali ativo diferentes para as duas madeiras, conforme consta no Quadro 10. Para a madeira de alta densidade foi necessário utilizar carga de álcali de 19,6%, substancialmente mais elevada que para a madeira de baixa densidade (17,7%). Esta diferença (2%) em carga de álcali, para obter o mesmo número kappa, pode ser explicada pela dificuldade de impregnação do licor de cozimento na madeira de alta densidade. A dificuldade foi devida à maior densidade básica, que resultou em maior espessura dos cavacos, sendo a espessura do cavaco a responsável pela velocidade de penetração e distribuição do licor no interior dos mesmos (BUSNARDO e FOELKEL, 1979).

Segundo MIMMS et al. (1990), a impregnação do licor ocorre através de dois processos diferentes: penetração (gradiente de pressão hidrostática) e difusão (gradiente de concentração) do licor no interior da madeira. A penetração do licor no interior da madeira ocorre, quando esta apresenta poros livres, ocupados por ar, o licor ali penetra num processo físico de ocupação de espaço. Na difusão, os íons deslocam-se de uma região de alta concentração para região de menor concentração a fim de equilibrar as diferenças.

Nas folhosas, a penetração do licor ocorre, preferencialmente, através dos elementos de vasos e das células de parênquima por penetração intercelular e por difusão na parede celular, a partir do lúmen da fibra, sendo a seqüência a parede secundária, parede primária, lamela média e cantos de células (BUSNARDO e FOELKEL, 1979).

4.4.2 Rendimento depurado

Sabe-se que cerca de um terço do sulfeto de sódio e dois terços do álcali ativo aplicado são consumidos durante o cozimento kraft, o que é decorrente de os íons hidróxilas (OH^-) reagirem tanto com a lignina quanto com os carboidratos. Os íons sulfeto (S^{2-}) e hidrossulfeto (HS^-), entretanto, reagem somente com a lignina (BUSNARDO, 1983; COSTA et al., 2001).

Um dos parâmetros de cozimento que afeta, significativamente, a qualidade da polpa é a carga de álcali aplicada. Altas cargas de álcali ativo, em contato com a madeira, resultam em degradação e perdas de resistência da fibra (GOMIDE e FANTUZZI, 2000; GOMIDE et al., 2000; CORREIA et al., 2001; EK et al., 2001).

Quadro 10. Resultado dos cozimentos das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD) para um número kappa de $18 \pm 0,5$

Madeira	Álcali ativo aplicado, (%)	Número kappa	Rendimento depurado, (%)	Teor de rejeito, (%)	Viscosidade, (cP)
BD	17,7a	18,2a	51,2a	0,18a	68,1a
AD	19,6b	18,2a	48,6b	0,10a	58,8b

As médias, comparadas em coluna, seguidas pelas mesmas letras são iguais entre si, pelo teste de turkey, a 5% de probabilidade.

Para a madeira de alta densidade, utilizou-se uma carga de álcali ativo 11% maior do que para a madeira de baixa densidade, considerando-se a maior dificuldade de impregnação do licor em função de apresentar maior espessura dos cavacos, resultando em perda de rendimento da ordem de 5%. Os teores de rejeito das madeiras estudadas não apresentaram diferenças significativas.

4.4.3 Viscosidade

A concentração alcalina (OH^-) no licor de cozimento promove perdas em rendimento e viscosidade. Durante o cozimento, os íons OH^- são consumidos em reações de degradação dos carboidratos, principalmente hemicelulose, resultando em redução da viscosidade.

A viscosidade da polpa da madeira de alta densidade foi 13,5% menor do a polpa da madeira de baixa densidade (Quadro 10), o que pode ser explicado pela concentração alcalina mais elevada, utilizada para promover deslignificação da madeira de alta densidade.

4.5 Determinação do teor de células de parênquima

Após a realização dos cozimentos kraft, a polpa de celulose foi classificada em tela de 150 mesh para separação das frações prosenquimatosa e parenquimatosa.

Como fração prosenquimatosa, foram consideradas as fibras libriformes, elementos de vasos e fibrotraqueídeos. A fração parenquimatosa, que atravessou a tela de 150mesh, era constituída por parênquima longitudinal e do raio.

O Quadro 11 apresenta os resultados da classificação do material prosenquimatoso e parenquimatoso das polpas das madeiras de baixa e alta densidade.

Quadro 11. Resultados das frações prosenquimatosa e parenquimatosa das polpas das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Madeira	Fração prosenquimatosa, (%)	Fração parenquimatosa, (%)
BD	91,9	8,1
AD	93,6	6,4

A polpa da madeira de baixa densidade apresentou uma maior fração parenquimatosa (8,1%) do que a de alta densidade (6,4%). Conforme apresentado

no Quadro 9, madeira de baixa densidade apresentou uma maior área ocupada por parênquima, o que é confirmado no Quadro 11, por um teor mais elevado de parênquima na polpa desta madeira.

Antes e após a separação das frações parenquimatosa e prosenquimatosa, os materiais foram observados em microscópio ótico (objetiva de 1000x), conforme Figuras 5, 6 e 7. A Figura 5 mostra o material, antes da separação das frações, enquanto, a Figura 6 mostra a fração prosenquimatosa e a Figura 7 a fração parenquimatosa.

Na Figura 5, pode ser observada uma mistura de material fibroso, elemento de vasos e parênquima. Na fração prosenquimatosa, apresentada na Figura 6, predominam as fibras, mas os elementos de vasos também constituem esta fração. A fração parenquimatosa, apresentada na Figura 7, é constituída predominantemente por células de parênquima, bem como, pedaços de fibras. Nas Figuras 5 e 6, pode-se constatar a maior largura das fibras da madeira de baixa densidade, como apresentado no Quadro 8.

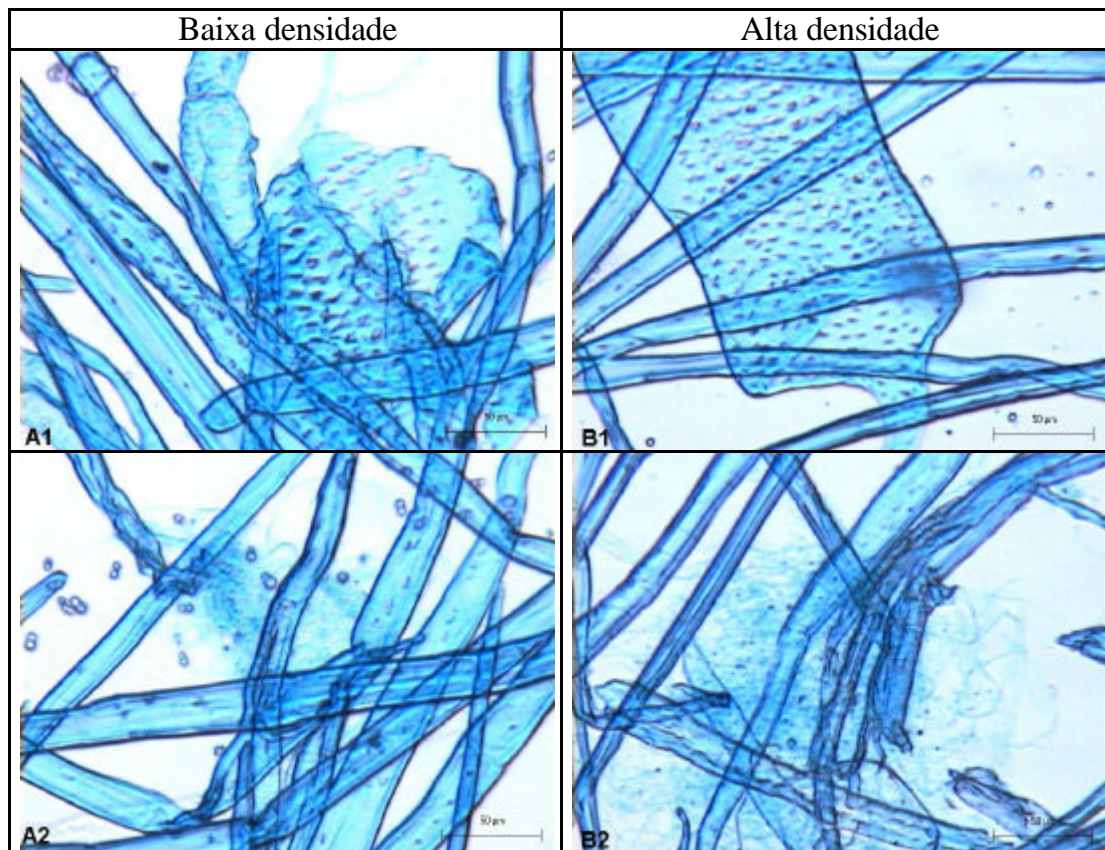


Figura 5. Polpas antes da separação das frações parenquimatosa e prosenquimatosa das madeiras de baixa (A1 e A2) e alta (B1 e B2) densidade, escala com 50 μ m.

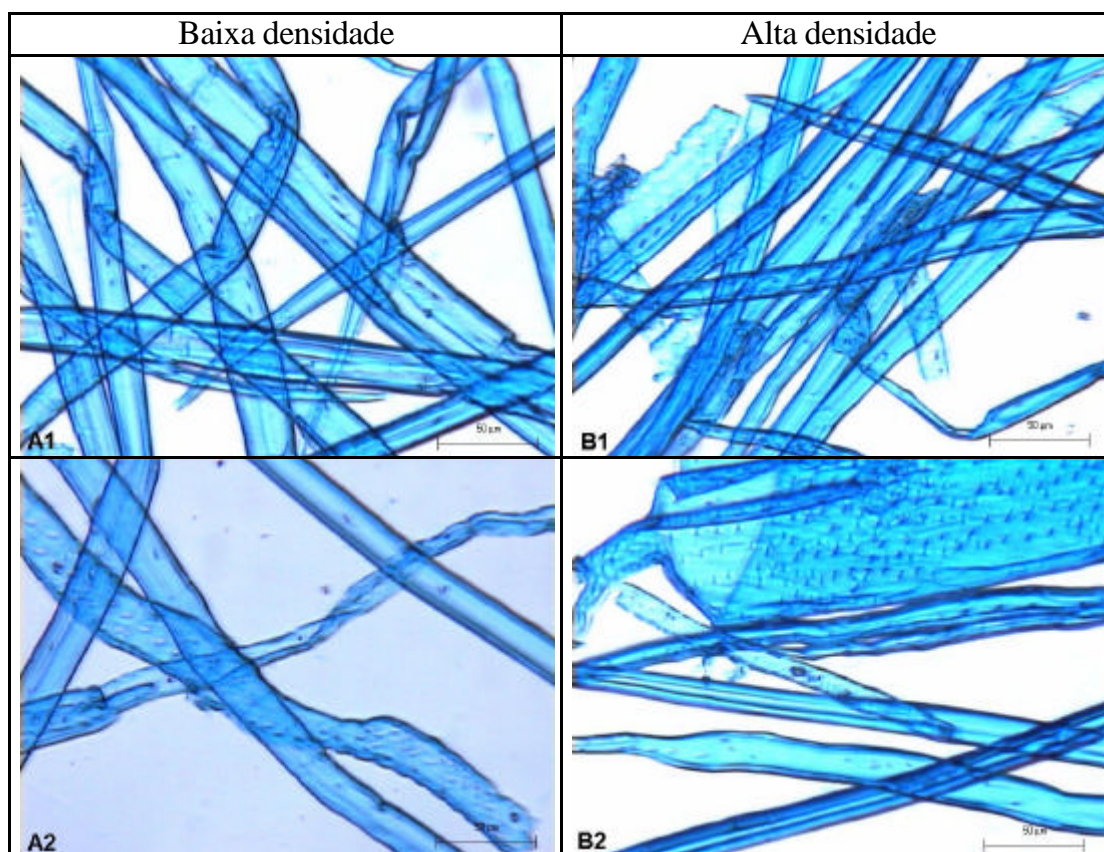


Figura 6. Fração prosenquimatosa das polpas da madeira de baixa (A1 e A2) e alta (B1 e B2) densidade, escala com 50µm.

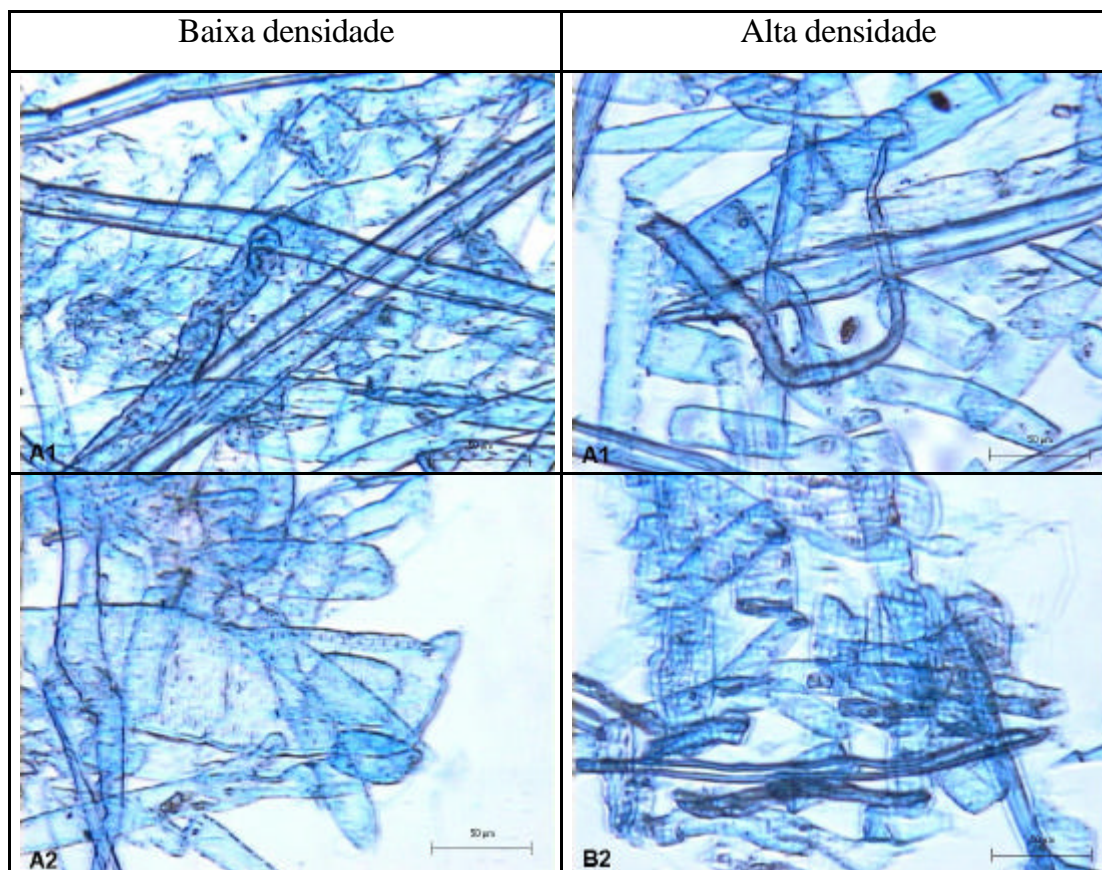


Figura 7. Fração parenquimatosa das polpas das madeiras de baixa (A1 e A2) e alta (B1 e B2) densidade, escala com 50µm.

4.6 Licor negro

As densidades dos licores residuais da polpação das madeiras de baixa e alta densidade não apresentaram diferenças (Quadro 12). A madeira de alta densidade resultou em teor de sólidos maior (15,1%) do que o licor da madeira de baixa densidade (14,6%), em função de ter sido aplicada maior carga de álcali no cozimento e, conseqüentemente, apresentou menor rendimento.

O teor de matéria orgânica, expresso em percentagem, foi maior para o licor da madeira de baixa densidade, conforme apresentado no Quadro 12. A menor carga de álcali, utilizada para a madeira de baixa densidade, resultou em maior rendimento, menor teor de sólidos totais por tonelada de pasta e maior quantidade de material orgânico no licor.

Não houve diferenças no pH (11,9) nos licores negros residuais dos cozimentos das duas madeiras.

A concentração do álcali ativo residual foi, relativamente, baixa para as duas madeiras, embora dentro de uma faixa aceitável industrialmente.

Quadro 12. Análise dos licores residuais dos cozimentos das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Análise	BD	AD
Densidade, (g/cm ³)	1,061	1,068
Teor de sólidos, (%)	14,6	15,1
Teor mat.orgânico, (%)	62,7	60,1
Teor mat.inorgânico, (%)	37,3	39,9
NaOH, g/l (como NaOH)	1,1	1,8
Na ₂ S, g/l (como NaOH)	1,4	0,8
PH	11,9	11,9
AA g/l (como NaOH)	2,5	2,6
Sulfidez(%)	56,0	34,4

A sulfidez do licor residual da madeira de baixa densidade foi superior à da madeira de alta densidade, o que pode ser explicado pelo maior consumo de íons OH⁻, durante o cozimento, e concentração mais elevada de sulfeto de sódio no licor residual da madeira de baixa densidade.

4.7 Deslignificação com oxigênio

A deslignificação com oxigênio tem como finalidade alvejar a polpa, remover extrativos saponificáveis em meio alcalino e, principalmente, degradar e dissolver fragmentos de lignina residual presentes na polpa após a polpação kraft, (GELLERSTEDT, 2001). Segundo Parsad et al. (1994), citados por

SALVADOR et al. (2001) e McDONOUGH (1986), a remoção da lignina na etapa de deslignificação com oxigênio é mais seletiva do que na polpação convencional.

O Quadro 13 apresenta um resumo dos resultados da etapa de deslignificação com oxigênio das polpas da madeira de baixa e alta densidade.

Quadro 13. Deslignificação com oxigênio das polpas das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Madeira	Número kappa		Alvura, (%ISO)		Viscosidade, (cP)	
	Polpa marrom	Polpa O ₂	Polpa marrom	Polpa O ₂	Polpa marrom	Polpa O ₂
BD	18,2	10,7	26,8	40,4	68,1	41,9
AD	18,2	11,2	28,0	39,8	58,9	40,0

Após a deslignificação com oxigênio, a polpa da madeira de baixa densidade apresentou menor número kappa (10,7) do que a madeira de alta densidade (11,2). A queda do kappa foi de 41,2%, para madeira de baixa densidade, e de 38,5% para a polpa da madeira de alta densidade, ou seja, houve maior remoção de lignina na polpa da madeira de baixa densidade. Como consequência, a polpa da madeira de baixa densidade apresentou um maior ganho de alvura (Quadro14).

O Quadro 14 apresenta as características das polpas, após a deslignificação com oxigênio.

Quadro 14. Características das polpas após deslignificação com oxigênio das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Madeira	Seletividade	Eficiência, (%)	Ganho de Alvura, (%ISO)
BD	3,83a	40,66a	13,8a
AD	3,58a	38,46a	11,9b

As médias, comparadas em coluna, seguidas pelas mesmas letras são iguais entre si, pelo teste de turkey, a 5% de probabilidade.

No Quadro 14, as seletividades foram determinadas pela razão entre a queda de viscosidade e a queda do número kappa. Como se pode observar neste quadro, as duas madeiras não apresentaram diferenças significativas em relação à seletividade. Do mesmo modo, as duas polpas também não apresentaram diferenças significativas em relação à eficiência de deslignificação.

4.8 Branqueamento das polpas

As polpas foram submetidas a uma seqüência de branqueamento do tipo ECF, D₀EopD₁D₂. Nesta etapa, o objetivo era branquear as polpas a um nível de alvura final de 90±1%ISO.

Os resultados obtidos no decorrer da etapa de branqueamento são apresentados no Quadro 7A (Apêndice). O Quadro 15 apresenta as características das polpas, ao final do branqueamento.

Quadro 15. Característica das polpas após branqueamento

Madeira	Consumo de reagente (TAC)*,	Viscosidade, (cP)	Alvura O.D., (%ISO)	Branqueabilidade
BD	39,3a	20,4a	2,3a	3,67 ^a
AD	42,2b	20,4a	2,3a	3,77a

As médias, comparadas em coluna, seguidas pelas mesmas letras são iguais entre si, pelo teste de turkey, a 5% de probabilidade.

*TAC: Totaly Active Chlorine, Kg/t absolutamente seca

As polpas das madeiras de baixa e alta densidade apresentaram diferenças significativas, quanto ao consumo de dióxido de cloro. A polpa da madeira de baixa densidade apresentou menor consumo de dióxido de cloro (7,39%) do que a madeira de alta densidade, para atingir a alvura final estabelecida. A polpa marrom da madeira de alta densidade apresentou maior teor de ácido hexenurônico, o que poderia explicar o maior consumo de dióxido de cloro, no branqueamento, para atingir a alvura-objetivo de $90\pm 1\%$ ISO, como já descrito por GELLERSTEDT (2001).

As polpas das madeiras não apresentaram diferenças significativas quanto à viscosidade, reversão de alvura e branqueabilidade, conforme Quadro 15. Porém, alguns autores (JIANG et al., 2000; GELLERSTEDT, 2001; COSTA et al., 2001) afirmam que os ácidos hexenurônicos, quando presentes nas polpas, são potencialmente responsáveis pelo aumento de reversão de alvura, em razão da dupla ligação em sua estrutura química.

Segundo COLODETTE et al. (1996) e GELLERSTEDT (2001), o tipo de madeira, o grau de deslignificação após o cozimento e a seqüência de branqueamento são os principais fatores, que afetam a branqueabilidade da polpa kraft.

A branqueabilidade das polpas foi similar, porém a madeira de baixa densidade apresentou maior ganho de alvura em relação à madeira de alta densidade. A branqueabilidade é definida como sendo a razão entre o número kappa, após a deslignificação com oxigênio, e o consumo total de dióxido de cloro usado no branqueamento

No Quadro 16 estão apresentados os rendimentos das etapas de deslignificação (Pré-O), branqueamento ($DEopD_1D_2$) e o rendimento final das polpas das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD).

Quadro 16. Rendimento das etapas do branqueamento das polpas das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Madeira	Pré-O	DEopD ₁ D ₂	Total do branq	Total linha de fibra
BD	98,9a	98,4a	97,3a	49,8a
AD	98,3a	98,1a	96,4a	46,8b

As médias, comparadas em coluna, seguidas pelas mesmas letras são iguais entre si, pelo teste de turkey, a 5% de probabilidade.

As polpas das madeiras de baixa e alta densidade não apresentaram diferenças significativas de rendimento nas etapas de deslignificação (Pré-O) e de branqueamento (DEopD₁D₂) e no rendimento total do branqueamento (Quadro 16).

A madeira de baixa densidade apresentou (3%) maior rendimento total da linha de fibra, decorrente de menor carga de álcali usada no cozimento, implicando em menor degradação dos carboidratos, em relação à madeira de alta densidade. Nas etapas de deslignificação (Pré-O), de branqueamento (DEopD₁D₂) não ocorreram diferenças em rendimento.

4.9 Conteúdo de ácido hexenurônico

No Quadro 17, são apresentados os teores de carboidrato e ácido hexenurônico nas polpas marrom e branqueada.

Quadro 17. Teores de carboidratos e de ácido hexenurônico das polpas das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Parâmetro	BD		AD	
	Polpa marrom*	Polpa branca*	Polpa marrom*	Polpa branca*
Ahex, (mmol/kg)	45,31	14,22	61,20	14,40
Glucana, (%)	73,19	76,96	76,00	76,91
Xilanas, (%)	12,76	11,88	12,01	14,49

* b.p = base polpa

Os ácidos hexenurônicos são formados, durante a polpação alcalina, pela modificação de ácidos 4-O-metilglicurônicos, presentes nas xilanas durante o cozimento (JIANG et al, 2000; COSTA et al., 2001; GELLERSTEDT, 2001; EK et al, 2001).

A polpa marrom (61,20 mmol/kg) da madeira de alta densidade apresentou redução de 76,5%, em relação à polpa branca (14,40 mmol/kg) de ácido hexenurônico. A polpa marrom (45,31 mmol/kg) da madeira de baixa densidade apresentou apenas 68,6%, quando comparada à polpa branca (14,22 mmol/kg). Esta diferença de ácido hexenurônico na polpa marrom pode ser explicada pelo uso de carga de álcali mais elevada para a madeira de alta densidade, resultando em maior eficiência de transformação dos ácidos 4-O-metilglicurônicos em ácido hexenurônicos, o que foi encontrado, também, por LANA et al. (2001) .

Ao final do branqueamento, o teor de ácido hexenurônico das polpas brancas eram praticamente iguais, em relação às polpas das duas madeiras (14,22 e 14,40 mmol/kg). Conforme VUORINEN et al. (1999) e EK et al. (2001) os ácidos hexenurônicos possuem dupla ligação entre seus carbonos 4 e 5 e reagem com oxidantes (permanganato de potássio, cloro, dióxido de cloro, ozônio e perácidos), causando maior consumo de dióxido de cloro no branqueamento.

4.10 Propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas branqueadas

As análises das polpas foram avaliadas, considerando-se o desenvolvimento das propriedades no decorrer do refino, e comparadas em função da evolução do índice de tração, especificamente no índice de tração previamente fixado de 60N.m/g. O índice de tração foi escolhido para relacionar, graficamente, com as demais propriedades, por se tratar de uma das propriedades mais exigidas para a produção de papéis destinados a diversas finalidades. Além disso, esta propriedade é influenciada pelas variáveis dos processos usados na produção do papel, as quais podem alterar, o número de ligações interfibras, a resistência das ligações e outras características importantes da estrutura dos papéis, que dependem da composição química e física das polpas. Os gráficos (Figuras 8 a 11) são apresentados de acordo com as propriedades mecânicas, estruturais e ópticas.

No Quadro 8A do Apêndice são apresentados os resultados de todos os testes das propriedades físico-mecânicas e óptica das polpas sem e com refino.

4.10.1 Propriedades mecânicas

A Figura 8 apresenta as propriedades mecânicas em relação ao índice de tração (IT) com a evolução do refino. É apresentado o comportamento das seguintes propriedades: Índice de rasgo, Índice de arrebentamento, Módulo de elasticidade específico e Alongamento.

O índice de rasgo, Figura 8(a), é uma propriedade influenciada pelo número de ligações interfibras e pela resistência individual da fibra. Fibras cuja parede celular é mais espessas tendem a apresentar maior índice de rasgo, após o refino, (SILVA, 1996). A polpas das duas madeiras não apresentaram diferenças significativas, em relação ao índice de rasgo, que foi representado por uma única curva gerada por apenas uma equação em relação ao índice de tração. Os valores máximos de índice de rasgo foram obtidos no índice de tração de 60N.m/g, e, a partir, deste ponto, houve um efeito negativo do refino no índice de rasgo.

O índice de arrebatamento, Figura 8(b), é influenciado pelo número de ligações interfibras e pelas forças dessas ligações. Com a evolução do refino, ocorre um colapso das fibras, favorecendo o número e as forças das ligações entre as fibras, resultando em maior compactação e maior área de contato das mesmas e, conseqüentemente, em aumento no índice de arrebatamento. Alto índice de arrebatamento confere maior flexibilidade e melhor conformidade às fibras. As polpas das madeiras de baixa e alta densidade não apresentaram diferenças no índice de arrebatamento, tendo uma única equação (curva) representando a evolução desta propriedade com o refino.

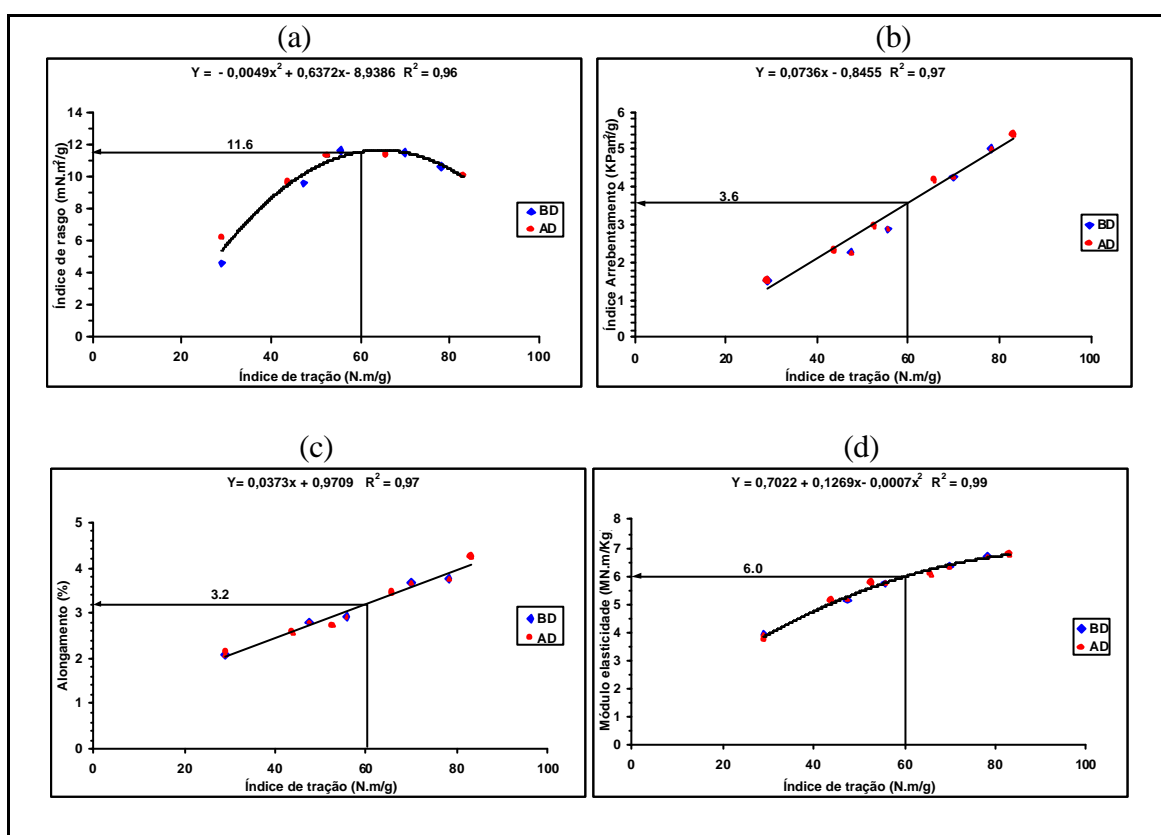


Figura 8. Efeito das propriedades mecânicas em função do índice de tração das polpas branqueadas.

A propriedade de alongamento das polpas expressa a capacidade de deformação máxima do papel medido no ponto de ruptura. O refino apresenta uma influência positiva, em relação ao alongamento. Na Figura 8(c), é apresentado o comportamento do alongamento em relação ao índice de tração, com a evolução do refino, para as polpas das duas madeiras. Não houve

diferenças significativas entre as duas polpas, resultando numa única equação (curva) para representar as duas polpas.

O módulo de elasticidade específico é uma propriedade, que expressa a capacidade do material em resistir à deformação, quando sobre este é aplicado uma força, sem que ele sofra deformação permanente. Na Figura 8(d), é apresentado o comportamento do módulo de elasticidade específico com a evolução do refino, em relação ao índice de tração. Verifica-se que o módulo de elasticidade específico não apresentou diferenças significativas para as polpas das duas madeiras, dando origem a uma única equação.

4.10.2 Propriedades estruturais

As propriedades estruturais, tais como peso específico aparente (PEA) e volume específico aparente (VEA), estão associadas à habilidade de consolidação da estrutura do papel. O PEA tende a aumentar com a intensidade do refino, devido ao colapsamento das fibras e produção de finos. O VEA, entretanto, apresenta comportamento contrário, o que é desejável para papéis de imprimir e escrever, pois, há um aumento da opacidade, característica esta muito importante para tais papéis. Para os papéis absorventes, é desejável um alto volume específico aparente que expressa, indiretamente, a quantidade de espaço vazios presente na estrutura da folha.

Nas Figuras 9(a) e 9(b), são apresentados, respectivamente, os comportamentos do peso específico aparente e volume específico aparente com a evolução do refino, para as madeiras de baixa e alta densidade. Estas duas propriedades não apresentaram diferenças significativas e estão, portanto, representadas por uma única equação.

Outra propriedade estrutural é a resistência à passagem de ar, que aumenta com o refino da polpa. Esta é também, influenciada pelas características morfológicas da fibra, principalmente a espessura da parede, pelo número de elementos celulares e pelo número de fibras por grama presente na polpa. É uma propriedade importante para papéis revestidos, pois, a quantidade de

revestimento gasto é proporcional à porosidade interna do papel e à sua rugosidade superficial. A resistência à passagem de ar está, ainda, relacionada à quantidade de espaços vazios do papel, à porosidade do material e à formação de finos no decorrer do refino, o que provoca uma maior fragilidade da fibra. Apesar da madeira de alta densidade ter apresentado maior (6,23%) número de fibras por gramas (Quadro 18) e, também, maiores dimensões das fibras, em relação à madeira de baixa densidade (Quadro 8), as resistências à passagem de ar das duas polpas não apresentaram diferenças significativas. Assim, conforme apresentado na Figura 9(c), uma única equação representou as duas polpas.

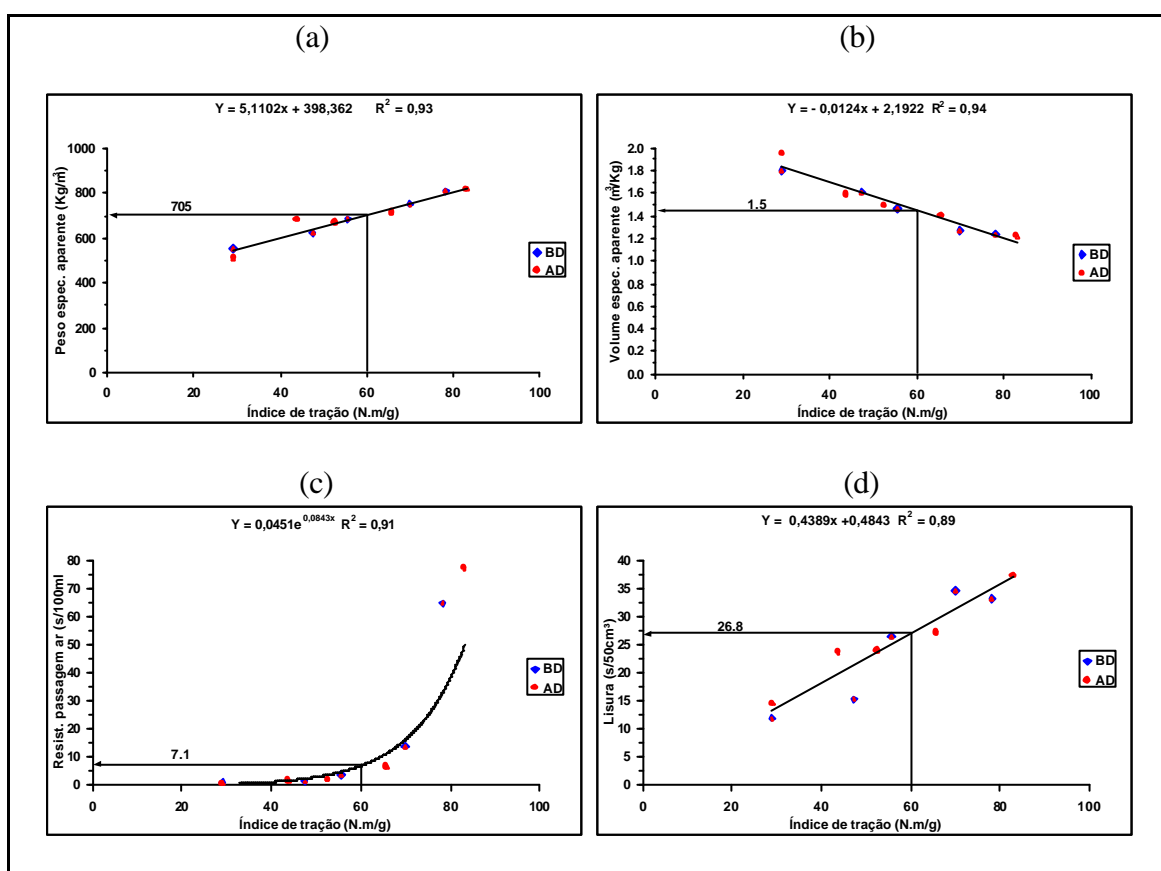


Figura 9. Efeito das propriedades estruturais em função do índice de tração das polpas branqueadas.

A lisura é outra propriedade estrutural importante em papéis para impressão e revestidos. Quanto mais lisa e uniforme for a superfície desses papéis, menor será o consumo de produtos químicos e melhor a qualidade do revestimento e de impressão desses papéis.

A Figura 9(d) apresenta o comportamento da lisura Gurley, em relação ao índice de tração, com a evolução do refino. As polpas das duas madeiras são representadas por uma única equação, pois não houve diferenças significativas entre as mesmas.

A similaridade de comportamento das duas polpas, quanto às propriedades mecânicas e estruturais, pode estar associada ao teor de carboidratos (Quadro17), principalmente xilanas. As duas polpas, após branqueamento, não apresentaram diferenças significativas nos teores de carboidratos.

4.10.3 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas, representadas por opacidade e coeficiente de dispersão de luz, dependem das características das fibras que constituem a folha do papel. As características das fibras são fundamentais, uma vez que o papel caracteriza-se como um material poroso e não homogêneo, com estruturas internas constituídas por vários elementos que formam interfaces entre si e com o ar, causando fenômenos óticos de reflexão, dispersão e absorção de luz. A opacidade e o coeficiente de dispersão de luz são parâmetros importantes para papéis utilizados para imprimir e escrever, pois, são indicadores que determinam a habilidade da folha de papel em obstruir a passagem da luz.

As diferenças de intensidade de ligações interfibras, do número de superfícies óticas de refração e de partícula com potenciais de dispersão de luz são as causas das grandes diferenças entre as propriedades óticas do papel, (SALVADOR et al., 2001). As propriedades óticas do papel dependem, também, do arranjo espacial da área superficial e espessura da parede dessas fibras (FERREIRA e FIGUEIREDO, 2001). SILVA (1996) relata que a dispersão da luz no papel é proporcional ao número de interfaces fibra-ar, que a luz incidente encontra ao atravessar sua estrutura e que polpas com maior número de fibras por grama contribuem para aumento no coeficiente de dispersão de luz e para maior opacidade do papel.

Na Figura 10(a), observa-se que a polpa da madeira de alta densidade apresentou, em geral, opacidade superior à da madeira de baixa densidade e que a opacidade diminui com o aumento no índice de tração, para ambas as polpas. A diminuição da opacidade pode ser explicada pelo aumento na compactação da estrutura da folha de teste, o que reduz o número de interfaces fibra-ar. O mesmo ocorreu com o coeficiente de dispersão de luz (Figura 10(b)), para as duas madeiras. No tempo zero do refino, a polpa da madeira de baixa densidade apresentou coeficiente de dispersão de luz superior ($39,61\text{m}^2/\text{kg}$) àquela, da madeira de alta densidade ($38,26\text{m}^2/\text{kg}$); entretanto com a evolução do refino, houve uma inversão nos valores. Os valores estimados da opacidade e do coeficiente de dispersão de luz para o índice de tração de 60 N.m/g , conforme mostrado nas Figuras 10(a) e (b), foram superiores para a madeira de alta densidade.

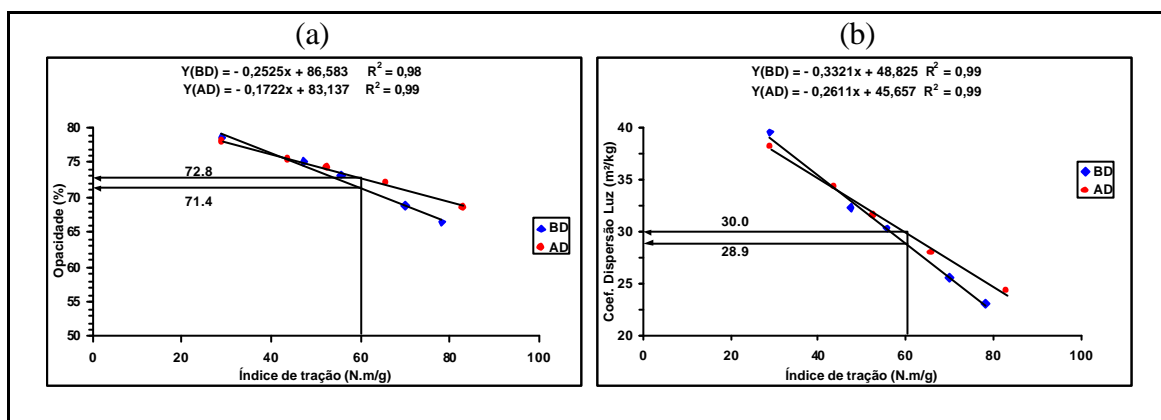


Figura 10. Efeito das propriedades ópticas em função do índice de tração das polpas branqueadas

No Quadro 18, observa-se que tanto a polpa proveniente da madeira de baixa densidade quanto da madeira de alta densidade apresentaram pequenas diferenças, relativamente ao número de fibras por grama, "coarseness", comprimento de fibra e teor de finos, o que pode explicar o fato de as duas madeiras mostrarem comportamento similar quanto às propriedades mecânicas (Figura 8).

Quadro 18. Análise das fibras das polpas branqueadas das madeiras de baixa e alta densidade

Madeira	Comprimento médio, (mm)	Nº de fibra/g, (milhões)	"Coarseness", (mg/100m)	Finos*, (%)
BD	0,66	28,07	5,37	6,72
AD	0,70	26,32	5,40	8,10

* Finos: abaixo de 0,07mm

As diferenças quanto à quantidade de ligações interfibras, bem como o número de superfície ótica de refração e de partículas com potenciais de dispersão de luz são as causas das grandes diferenças entre as propriedades ópticas dos papéis.

4.11 Refino

O consumo de energia no refino é parâmetro importante, pois, impacta o custo operacional do fabricante de papel. Uma maior demanda de energia para atingir determinado nível de refino resulta em custo mais elevado, para a indústria papeleira.

As Figuras 11(a) e (b) apresentam o consumo de energia no refino e a drenabilidade no desenvolvimento da resistência à tração, assim como a evolução do índice de tração para as duas polpas. Tanto o consumo de energia quanto a drenabilidade não apresentaram diferenças significativas e estão representados por uma única equação.

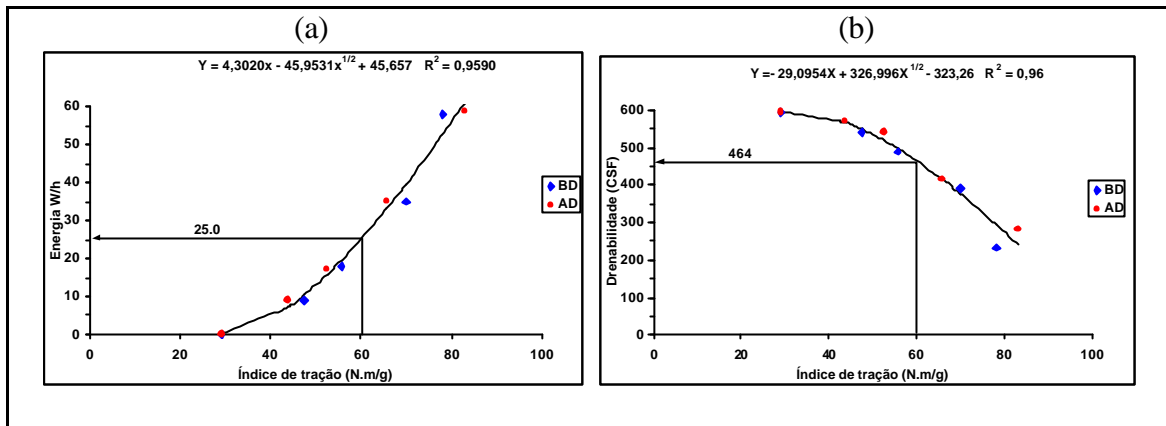


Figura 11. Consumo de energia e drenabilidade em função do índice de tração das polpas branqueadas

5. CONCLUSÕES

No presente estudo, foram avaliados os efeitos das características anatômicas e químicas da madeira sobre a densidade básica e a qualidade da polpa kraft branqueada. Foram usados dois clones de *Eucalyptus* com densidades básicas, 450kg/m³ e 550kg/m³. As madeiras foram analisadas quanto às características físicas, químicas e anatômicas. As polpas foram produzidas com número kappa 18±0,5 e foram branqueadas pela seqüência ECF (ODEopDD) a alvura de 90±1 %ISO. Após branqueadas, as polpas foram refinadas e analisadas suas propriedades físico-mecânicas e ópticas.

Os resultados obtidos permitiram concluir que:

- A madeira de densidade mais alta, por apresentar maior resistência mecânica, durante a picagem dos cavacos, proporcionou cavacos com maior espessura, além de maior variabilidade nas dimensões dos cavacos.
- A densidade básica foi influenciada pela espessura da parede e diâmetro do lúmen das fibras. Entretanto, a largura e o comprimento das fibras não tiveram efeito sobre a densidade básica.
- A madeira de alta densidade apresentou maior frequência de vasos com menor diâmetro e menor área de espaços vazios.

- Os teores de extrativos, embora apresentando diferenças tanto em álcool/tolueno quanto em diclorometano, não afetaram a densidade básica.
- A madeira de baixa densidade utilizou menor carga de álcali para atingir número kappa $18 \pm 0,5$ e, conseqüentemente, proporcionou maior rendimento depurado e maior viscosidade do que a madeira de alta densidade.
- A madeira de baixa densidade deverá sobrecarregar menos a área de recuperação química, devido o licor residual ter apresentado menor teor de sólidos.
- O teor de ácido hexenurônico na polpa marrom da madeira de baixa densidade foi inferior ao da polpa marrom da madeira de alta densidade, possivelmente devido à menor carga de álcali utilizada.
- Após o branqueamento, as polpas das duas madeiras não apresentaram diferenças quanto ao teor de ácido hexenurônico, possivelmente devido à diferença em dosagens de dióxido de cloro utilizado para branqueamento das polpas.
- A polpa da madeira de baixa densidade respondeu melhor à deslignificação com oxigênio quanto ao ganho de alvura e queda do número kappa.
- A diferença de densidade das madeiras não teve influência sobre as propriedades mecânicas e estruturais, consumo de energia e drenabilidade das polpas.
- A madeira de alta densidade proporcionou polpa com melhores características de opacidade e de coeficiente de dispersão de luz, quando refinada.

- A madeira de baixa densidade apresentou-se como sendo a mais recomendável para produção de celulose, pois, teve maior rendimento depurado e maior viscosidade, requerendo menor carga de álcali, ter proporcionado menor teor de sólidos no licor residual e menor consumo de reagentes químicos no branqueamento.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL - ABTCP. Normas técnicas ABTCP. São Paulo, 1996. 1v.

BAMBER, R.K. The wood anatomy of *eucalyptus* and papermaking. *Appita* v. 38, n. 3, p. 210-216, 1985.

BARRICHELO, L.E.G. et al. Densidade básica, teor de holocelulose e rendimento em celulose de madeira de *Eucalyptus grandis*. *Silvicultura*, São Paulo, v. 82, n.32, p. 802-808, 1983.

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

BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O.; BAZANELLI, A. V. Densidade básica e característica das fibras de madeira de *Eucalyptus grandis*. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3, 1983, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 1983.V.1 p. 113-125.

BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. Anatomia da madeira. São Paulo: Nobel, 1991, 154p.

BUSNARDO, C. A. et al. Em busca da qualidade ideal da madeira do eucalipto para a produção de celulose e papel II- Inter-relação entre propriedade das árvores e de suas madeiras. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3, 1983, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 1983.V.1 p. 31-47.

BUSNARDO, C. A.; FOELKEL, C. E. B. Impregnação dos cavacos de *Eucalyptus urophylla* pelo licor alcalino kraft durante o cozimento: I Penetração. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 12, 1979, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 1979.V.1 p. 75-82.

CARPIM, M. A.; BARRICHELO, L. G. Variabilidade da densidade de madeira de *Eucalyptus spp.* In: III CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3, 1983, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 1983.V.1 p. 31-47.

COLODETTE, J.L. et al. Factors affecting Kraft pulp bleachability with oxygen derived chemicals. In: INTERNACIONAL NON-CHLORINE BLEANCHING CONFERENCE, 1996, Orland. Anais... Orlando: TAPPI, 1996. P. 1-20.

CORREIA, F. M. et al. . New concept of cooking in retrofit of digester: CENIBRA mill experience. IN: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 7, Belo Horizonte. Oral Presentation... , Belo Horizonte, 2001,p. 135-140.

COSTA, M.M.; MOUNTEER, A. H.; COLODETTE, J.L. Origem, quantificação, reatividade e comportamento durante a polpação Kraft. O Papel, v.62, n.5, p. 75-85, 2001.

DEMUNER, B.J. et al. As propriedades do papel e as características das fibras de eucaliptos. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 24, 1991, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 1991. p. 621-641.

DU POOL, A. B. J. - The relationship between wood and pulp properties of *E. grandis* (Hill ex-Maiden) grow in South Africa. *Appita*, v. 33, n. 4, p. 257-264, 1980.

EK, M. et al. Formation and dissolution/degradation of hexenuronic acids during kraft pulping of *EUCALYPTUS globulus*. IN: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 7, Belo Horizonte. Oral Presentation... , Belo Horizonte, 2001,p.99-106.

FERREIRA, P. J., FIGUEIREDO, M. M. Efeito do cozimento e da refinação nas dimensões transversais de fibras de *E.globulus*. *O Papel*, v. 62, n. 1, p. 73-80, 2001.

FLORSHEIM, S. M. B. Variações da estrutura anatômica e densidade básica da madeira de árvore de aroeira *Myracrodruon urundeuva* F.F. & M.F. Allemão (ANACARDIACEAE). 1992, 252f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)-Escola Superior de Agricultura " Luiz de Queiroz"- Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

FOELKEL, C.E.; MORA, E.; MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. In: Congresso Florestal Brasileiro, 6, Campos do Jordão - São Paulo, 1990, p. 719-728.

FONSECA, S. M. et al.. Seleção da árvore industrial: procedimentos, risco, custo e benefícios. *Revista árvore*, v. 20, n. 1, p. 69-85, 1996.

GARCÍA, C. B. Anatomia, composição e propriedade de cinco madeiras paraguaias. 1995. N° de folhas 126f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal)- Departamento de Engenharia Florestal. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG.

GARLET, V.N. Influência do espaçamento das árvores de *EUCALYPTUS grandis* na qualidade da madeira para a produção de polpa celulósica Kraft. 1994.

Nºde folhas 80f. Dissertação (Mestrados em Ciência Florestal) - Departamento de Engenharia Florestal, Viçosa, MG.

GELLERSTEDT, G. The pulping of wood . A chemical challenge. IN: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 7, Belo Horizonte. Oral Presentation... , Belo Horizonte, 2001,p.79-89.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K.V., LUDWIG, C. H. (Ed.) Lignins. New York: Wiley Interscience, 1971. p.241-66.

GOMIDE, J. L. et al.. Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas Kraft de Eucalyptus 2: Influência de parâmetros. O Papel, v. 61, n. 12, p. 61-69, 2000.

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

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI, H. N Aspectos fundamentais da polpação Kraft de madeira de Eucalyptus. O Papel, v.61, n. 3, p. 62-68, 2000.

GOMIDE, J.L.; ALMEIDA, J.M. Carbohydrates and lignin degradation during continuous kraft pulping of eucalyptus wood. BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS. 6, Guaratinguetá. Proceedings ...Volúmen VII (2001), Presentations, Brazil, 1999. p. 156-167.

GONZAGA, J. V. Qualidade da Madeira e da Celulose Kraft de Treze Espécies de Eucalytus. Viçosa, MG: UFV, 1983, 119p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 1983.

HILLIS, W. Properties of eucalyptus wood of importance the to the pulp and paper industry. Appita, v.26, n. 2, p. 117, 1972.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS-IBAMA. Normas para procedimentos em estudos

de anatomia de madeira : I. angiospermae, II. Gimnospermae. Brasília: 1992. 19p.(Série Técnica, 15).

JIANG, Z-H.; VAN LIEROP, B., BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. Tappi Journal. v. 83, n. 1, p. 167-174, 2000.

JOHANSEN, D. A. Plant microtechnique. New York: McGraw-Hill, 1940. 523p.

LANA, A. E. et al.. Maximizing pulp yield potential of Cenibra's wood supply. BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 7, Belo Horizonte, Oral Presentations... , Belo Horizonte, 2001, p. 156-167.

LELIS, A.; SILVA, D. J. Análise comparativa entre três métodos de determinação de densidade básica da madeira: medição direta de volúmen, medição indireta de volúmen - balança hidrostática e máximo teor de umidade, 1993, nº de folhas 20f , Relatório técnico à disciplina ENF-353- Tecnologia a madeira I. Departamento de Engenharia Floresta, Universidade Federal de Viçosa. Não publicado.

McDONOUGH, T. J. Oxygen bleaching processes. Tappi Journal, v. 69, n. 6, p. 46-52, 1986.

MILANEZ, A. F. et al.. Influência das hemiceluloses nas propriedades óticas e físico-mecânicas da polpa. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 15, São Paulo, 1982. Anais... São Paulo, ABTCP, 1982, p. 155-170.

MIMMS, A. et al.. Kraft pulping. Atlanta: TAPPI PRESS, 1990, p.183.

MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. Estudos de variabilidade numa árvore de *Eucalyptus globulus*. O Papel, v. 63, n. 6, p. 71-79, 2002.

OLIVEIRA, E.de. Correlações entre parâmetros de qualidade da madeira e do carvão de *Eucalyptus grandis* (W.Hill ex- Maiden). Boletim técnico, Viçosa n. 2, p. 1-9, 1990.

PANSHIN, A. J.; ZEEUW, C. Textbook of wood technology. 4. Ed. New York: McGraw-Hill, 1980. 404p.

REGAZZI, A. J. Teste para verificar a identidade de modelos de regressão e a igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal. Revista Ceres, v. 40, n. 228, p.176-195, 1993.

SALVADOR, E. et al.. Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas kraft. O Papel, v. 62, n. 2, p. 75-96, 2001.

SARDINHA, R. M. de A; HUGUES, J. F. Wood properties variation of *Eucalyptus saligna* from Angola. Anais do Inst. Sup. De Agron..., n. 38, p. 105-124, 1978/1979.

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

SHIMOYAMA, V.R.S. Variações da densidade básica e características anatômicas e químicas da madeira em *EUCALYPTUS spp.* Piracicaba, 1990. 93p. (Mestrado- Escola Superior de Agricultura " Luiz de Queiroz").

SILVA, D. J. Impacto da qualidade da madeira na deslignificação, no branqueamento e nas propriedades físico-mecânicas da polpa kraft de Eucalipto. 1996. n° de folhas 103f. Dissertação (Mestrado Ciência Florestal)- Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. Tappi test methods: 1992-1993. Atlanta, 1992.

TOMAZELLO FILHO, M, Estrutura anatômica da madeira de oito espécie de *Eucalyptus* no Brasil. Revista IPEF, n. 29, p. 25-346, 1985.

TOMAZELLO FILHO, M, Formação e caracterização da estrutura anatômica da madeira de *Eucalyptus*. Curso processamento mecânico e secagem da madeira de *Eucalyptus* IPEF, Piracicaba, 1994.

TRUGILHO, F. P. et al. Influência da idade nas características físico-mecânicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. Rer. Cerne, v. 2, n. 1, p. 94--11, 1996.

URBINATI, C. V. Variação estrutural no lenho de *Terminalia ivorensis* A.Chev. - Combretaceae. 1998, nº de folhas 70f. Dissertação (Mestrado em Botânica)- Departamento de Biologia Vegetal, Universidade Federal de Viçosa, MG.

VASCONCELOS, R. L.D.; SILVA C. Jr., E. A influência da densidade básica da madeira de híbrido de *E.grandis* em suas características químicas, e propriedades de polpação e do papel. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 18, 1985, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 1985. p. 31-56.

VITAL, B.R. Métodos de determinação da densidade Básica. Viçosa, SIF, 1984, 21p (Boletim técnico, 01).

VUORINEN, T.; FAGERSTROM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M.; TELEMAN, A. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in TCF and ECF bleaching of kraft pulps. Journal Pulp and Paper Science, 25 (5):155-162. 1999.

WEHR, T. R.; BARRICHELO. L. E. G. Cozimentos kraft com madeira de *EUCALYPTUS grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavaco. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 25, São Paulo, 1992. Anais... São Paulo, ABTCP, 1992, p. 161-177.

APÊNDICE

Quadro 1A. Densidade básica e a granel dos cavacos das madeiras estudadas

NºRepetição	Densidade a granel 0% (kg/m ³)		Densidade Básica (kg/m ³)	
	Baixa densidade - BD	Alta densidade - AD	Baixa densidade - BD	Alta densidade - AD
1	281,52	359,75	449,0	551,4
2	280,21	347,55	443,0	547,0
3	276,28	347,55	447,0	552,9
4	274,98	356,39	451,0	557,6
Média	278,25	352,81	447,0	552,2
Desvio	3,1	6,2	3,4	4,3

Quadro 2A. Análise das características químicas das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Madeira	Lig.insol., %	Lig. sol., %	Lig.total, %	Pentosanas, %	Ext. A/T, %	Ext. DCM, %
BD	23,8	3,4	27,18	13,8	2,57	0,33
	23,6	3,5	27,07	13,8	2,88	0,33
Média	23,7	3,5	27,13	13,8	2,73	0,33
AD	24,0	2,9	26,9	15,0	3,1	0,46
	23,4	3,0	26,4	14,9	3,8	0,47
Média	23,7	3,0	26,65	15,0	3,45	0,47

Quadro 3A. Mensuração das fibras de madeira e anatômica das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Elementos Anatômicos	Unidade de medida	Número de medições	Valores determinados							
			Máximo		Mínimo		Médias		CV**	
			BD	AD	BD	AD	BD	AD	BD	AD
Fibra										
Comprimento	mm	100	1,33	1,46	0,58	0,55	0,90	1,02	15,31	17,12
Largura da fibra	µm	100	27,84	26,20	11,54	12,94	19,14	18,13	16,73	14,02
Lúmen	µm	100	19,80	18,65	2,87	3,61	11,47	7,90	27,10	31,39
Espessura das paredes	µm	100	6,78	7,23	2,33	3,28	3,83	5,11	20,17	18,74
Área ocupada por fibra*	%	--	--	--	--	--	69,29	66,50	--	--
Área ocupada por lúmen	%	--	--	--	--	--	24,9	12,6	--	--
Vasos										
Frequência	nº/mm²	10	13,65	19,48	8,52	17,21	11,22	18,17	1,3	0,7
Diâmetro	mm	100	0,165	0,164	0,044	0,065	0,124	0,116	21,7	19,1
Área ocupada por Vaso	%	--	--	--	--	--	13,6	19,2	--	--
Parênquima radial (raios)										
Altura	µm	50	274,96	321,81	73,75	49,88	148,96	141,77	30,59	14,93
Largura	µm	50	19,55	15,29	8,97	9,66	14,08	12,19	1,13	0,80
Área ocupada por raio	%	--	--	--	--	--	17,16	14,30	--	--

* Área ocupada por fibra + parênquima axial; ** Coeficiente de variação= CV

Quadro 4A. Teores dos ácidos hexenurônicos (polpas) e açúcares (serragem e polpa) das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

	Repetição	BD			AD		
		Serragem	M.Marrom	M.Branca	Serragem	M.Marrom	M.Branca
AHex, mmol/kg	A	-	45,73	14,02	-	61,24	14,72
	B	-	44,90	14,42	-	61,17	14,07
	Média	-	45,31	14,22	-	61,20	14,40
Glucose, % b.p*	A	43,40	72,73	76,11	43,94	72,00	77,02
	B	42,92	73,66	77,81	43,56	80,00	76,80
	Média	43,16	73,19	76,96	43,75	76,00	76,91
Xilana, % b.p*	A	9,60	11,67	12,00	13,85	12,74	14,74
	B	10,63	13,85	11,76	10,44	11,29	14,25
	Média	10,10	12,76	11,88	12,14	12,01	14,49

* b.p= base polpa

Quadro 5A. Resultados das análises de licores residuais da polpação das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Amostra	Repetição	Densidade, g/cm ³	Sólidos, %	Material orgânico, %	Material inorgânico, %	NaOH g/l como NaOH	Na ₂ S g/l como NaOH	AA g/l como NaOH	AE g/l como NaOH	% S
BD	1	1,065	14,73	62,48	37,52	1,0	1,6	2,6	1,8	61,54
	2	1,058	14,45	62,92	37,08	1,2	1,2	2,4	1,6	50,00
	Média	1,061	14,59	62,70	37,30	1,1	1,4	2,5	1,7	56,00
AD	1	1,071	15,05	59,60	40,40	1,8	0,8	2,6	2,2	30,77
	2	1,064	15,08	60,60	39,40	1,7	0,8	2,5	2,1	38,09
	Média	1,068	15,07	60,10	39,90	1,8	0,8	2,6	2,2	34,43

Quadro 6A. Condições do branqueamento, sequência ODEopDD, para as polpas das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Condições e resultados	Estágio de branqueamento									
	O		Do		Eop		D1		D2	
	BD	AD	BD	AD	BD	AD	BD	AD	BD	AD
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	95	60	60	85	85	70	70	70	70
Tempo, minutos	60	60	30	30	15+60	15+60	180	180	180	180
Pressão inicial,kpa	400	400	-	-	200+0	200+0	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , Kg/t.a.s.	-	-	-	-	3,0	3,0	-	-	-	-
O ₂ , Kg/t.a.s.	20	20	-	-	-	-	-	-	-	-
NaOH, Kg/t.a.s.	18,0	18,0	-	-	10,0	10,0	-	-	0,3	0,5
H ₂ SO ₄ , Kg/t.a.s.	-	-	10,0	10,0	-	-	0,5	0,5	-	-

Quadro 7A. Resultados, média, da sequência ODEopDD para as polpas das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Condições e resultados	Estágio de branqueamento									
	O		Do		Eop		D1		D2	
	BD	AD	BD	AD	BD	AD	BD	AD	BD	AD
ClO ₂ como Cl ₂ ,Kg/t.a.s.	-	-	19,26	20,16	-	-	15,0	15,0	5,0	7,0
pH final	11,6	11,9	2,8	2,8	10,6	10,9	4,0	3,9	3,9	3,9
Rendimento, %	98,9	98,3	99,2	99,2	98,8	98,7	99,5	99,6	99,6	99,6
Consumo, % ClO ₂	-	-	100	100	-	-	100	100	100	100
Consumo, % H ₂ O ₂	-	-	-	-	100	100	-	-	-	-
Alvura, A.D.%ISO	40,4	39,8	64,4	67,4	79,8	79,1	87,1	87,1	90,2	90,4
Número kappa	10,7	11,2	-	-	3,8	4,8	-	-	-	-
Viscosidade, Cp	41,0	40,0	-	-	24,2	24,7	-	-	20,4	20,4

Quadro 8A. Resultados dos testes físico-mecânicos e ótica das madeiras de baixa (BD) e alta densidade (AD)

Propriedade		0		750		1500		3000		5000	
		BD	AD	BD	AD	BD	AD	BD	AD	BD	AD
°SR		19	19	22	20,5	25	22	33	31	49	44
Consumo de energia, Wh		0	0	9	9	18	17	35	35	58	59
Índice tração N.m/Kg	média	29,05	29,14	47,42	43,83	55,62	52,95	69,94	65,77	78,18	83,08
	CV, %	5,28	6,78	6,77	6,27	7,44	7,8	6,86	8,31	3,07	3,45
Índice rasgo mN.m²/g	média	7,48	10,2	17,58	14,6	17,3	18,5	18,52	19,3	17,1	16,2
	CV, %	21,1	10,7	11,72	15,7	14,3	8,1	9,5	6,7	6,67	3,1
Índice arrebitamento Kpa.m²/g	média	1,52	1,51	2,28	2,31	2,88	2,97	4,26	4,19	5,02	5,4
	CV, %	5,9	13,39	6,58	7,37	10,87	11,99	6,28	6,59	5,52	3,5
Módulo elasticidade específico, MN.m/kg	média	3,9	3,74	5,15	5,13	5,74	5,75	6,35	6,07	6,7	6,78
	CV, %	2,44	5,36	3,35	5,19	3,08	3,59	3,85	4,33	4,3	2,66
Alongamento %	média	2,09	2,16	2,81	2,58	2,91	2,73	3,66	3,45	3,75	4,25
	CV, %	14,4	17,08	13	8,57	16,86	10,43	10,89	8,55	7,75	6,29
Energia deformação J/m²	média	29,03	29,61	62,32	51,79	74,81	66,08	115,97	102,7	131,25	157,7
	CV, %	20,58	25,03	20,3	14,59	23,05	17,13	17,13	15,04	9,37	8,81
Peso espec. aparente kg/m³	média	555	512	621	625	684	669	752	714	809	818
	CV, %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Continua...

...Continuação.

Propriedade		0		750		1500		3000		5000	
		BD	AD	BD	AD	BD	AD	BD	AD	BD	AD
Volúmen espec. aparente cm ³ /g	média	1,8	1,95	1,61	1,59	1,46	1,49	1,27	1,4	1,24	1,22
	CV, %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Resist. passagem ar s/100cm ³	média	1,22	0,6	1,48	1,7	3,83	2,16	13,99	6,61	64,55	77,11
	CV, %	17,2	6,67	4,73	8,23	6,27	7,87	9,22	19,06	12,18	23,31
Opacidade %	média	78,62	78,04	75,18	75,41	73,19	74,25	68,75	72,15	66,42	68,57
	CV, %	0	0,9	0,9	1,18	0,7	0,72	0,8	1,5	0,9	0,23
Maciez s/100cm	média	158,29	156,95	79,56	67,72	54,26	53,16	42,18	41,09	33,18	42,37
	CV, %	4,9	13,0	7,21	3,2	13,14	4,51	4,2	4,65	7,26	4,6
Lisura Gurley s/50cm	média	11,98	14,59	15,33	23,69	26,53	23,92	34,6	27,13	33,69	37,33
	CV, %	2,25	2,26	0,26	0,67	0,45	0,67	12,14	1,07	0,51	0,56
Coeficiente dispersão luz, m ² /kg	média	39,61	38,26	32,37	34,37	30,37	31,61	25,64	28	23,09	24,38
	CV, %	4,97	2,33	4,77	3,06	2,43	3,04	1,95	4,11	1,99	1,15