**PROCESSOS DE POLPAÇÃO KRAFT CONVENCIONAL
E MODIFICADO COM MADEIRAS DE *E. grandis*
E HÍBRIDO (*E. grandis* x *E. urophylla*)**

ALEXANDRE BASSA

Engenheiro Florestal

Orientador: Prof. Dr. **FRANCIDES G. DA SILVA JÚNIOR**

Dissertação apresentada à Escola Superior de
Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade
de São Paulo, para obtenção do Título Mestre
em Ciências, Área de Concentração: Ciência e
Tecnologia de Madeiras.

PIRACICABA

Estado de São Paulo – Brasil

Julho - 2002

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Bassa, Alexandre

Processos de polpação kraft convencional e modificado com madeiras de *E. grandis* e híbrido (*E. grandis* x *E. urophylla*) / Alexandre Bassa. - - Piracicaba, 2002.
103 p.

Dissertação (mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2002.
Bibliografia.

1. Celulose sulfato 2. Eucalipto 3. Madeira 4. Polpação I. Título

CDD 676.126

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, João e Marta, pelo carinho.

À Ana Gabriela, pelo carinho, dedicação e incentivo.

Às minhas irmãs e sobrinhos.

À minha avó Itália (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

À ESALQ e ao Departamento de Ciências Florestais que permitiram a realização desse estudo.

Ao Professor Francides Gomes da Silva Júnior, pelos ensinamentos, orientação, dedicação, apoio e amizade.

À Votorantim Celulose e Papel pela oportunidade.

Aos amigos do laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da VCP/LA, pela ajuda, incentivo e companheirismo.

À Vera M. Sacon pela oportunidade e amizade.

Aos Professores José Otávio Brito e Luiz Ernesto George Barrichelo pela orientação inicial nesse caminho.

E a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para execução deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	ix
RESUMO.....	xi
SUMMARY.....	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 Cozimento kraft.....	3
2.1.1 Processos kraft/antraquinoá (kraft-AQ).....	5
2.1.2 Processos kraft modificados.....	9
2.2 Carboidratos e suas reações durante a polpação Kraft.....	13
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	21
3.1 Material.....	21
3.2 Métodos.....	21
3.2.1 Delineamento experimental.....	21
3.2.2 Caracterização do material madeira.....	21
3.2.2.1 Classificação granulométrica.....	21
3.2.2.2 Densidade básica da madeira.....	21
3.2.2.3 Análises químicas da madeira.....	22
3.2.2.4 Dimensões das fibras.....	22

3.2.3 Processo kraft.....	23
3.2.3.1 Processo kraft convencional.....	23
3.2.3.2 Processo kraft modificado.....	23
3.2.4 Análise dos cozimentos.....	24
3.2.4.1 Determinação de rendimento.....	24
3.2.4.2 Número Kappa.....	24
3.2.4.3 Viscosidade.....	25
3.2.4.4 Teor de sólidos no licor negro.....	25
3.2.4.5 Teor de matéria orgânica no licor negro.....	25
3.2.4.6 Álcali ativo residual e pH do licor negro.....	25
3.2.4.7 Determinação dos carboidratos da polpa produzida.....	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1 Caracterização do material.....	26
4.1.1 Densidade básica da madeira.....	26
4.1.2 Classificação granulométrica.....	28
4.1.3 Composição química da madeira.....	32
4.1.4 Dimensões das fibras.....	35
4.2 Cozimentos.....	37
4.3 Características dos licores negros.....	61
4.4 Composição química das polpas celulósicas por cromatografia líquida de alto desempenho e teor de pentosanas.....	82
4.5 Estimativa de rendimento de polpa celulósica utilizando balanço de massa e viscosidade.....	85
5 CONCLUSÕES.....	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Distribuições das porcentagens em massa por peneira e acumulada para comprimento médio ponderado dos cavacos de <i>E. grandis</i> e <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	29
2 Distribuições das porcentagens em massa por peneira e acumulada para espessura dos cavacos de <i>E. grandis</i> e <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	32
3 Valores de rendimento depurado, em porcentagem, dos diferentes cozimentos e faixas de número kappa para <i>E. grandis</i>	38
4 Valores de viscosidade, em cP, para polpas celulósicas obtidas em diferentes tipos de cozimentos e faixa de número kappa para <i>E. grandis</i>	39
5 Valores de álcali ativo, em porcentagem como Na ₂ O, para os diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa para <i>E. grandis</i>	40
6 Correlação entre álcali ativo, em porcentagem como Na ₂ O, e rendimento depurado, em porcentagem, para os diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa para <i>E. grandis</i>	41
7 Valores de viscosidade para os diferentes valores de álcali ativo, em porcentagem como Na ₂ O, aplicado para <i>E. grandis</i>	42
8 Valores de rendimento depurado de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> dos diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa.....	44
9 Valores de viscosidade da polpa celulósica obtida a partir de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> nos diferentes tipos de cozimentos e faixas de número	

kappa.....	45
10 Valores de álcali ativo, em porcentagem como Na ₂ O, para os diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa para <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	46
11 Correlação entre álcali ativo, em porcentagem como Na ₂ O, e rendimento depurado, em porcentagem, para os diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa para <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	47
12 Valores de viscosidade para os diferentes valores de álcali ativo, em porcentagem como Na ₂ O, aplicado para <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	48
13 Valores de consumo específico de madeira base peso (ton de madeira/ton de celulose) para os dois materiais genéticos em diferentes cozimentos e faixa de kappa	59
14 Valores de consumo específico de madeira base volume (m ³ de madeira/ton de celulose produzida) para os dois materiais genéticos em diferentes cozimentos e faixas de kappa.....	60
15 Álcali ativo consumido, em porcentagem, pelos materiais genéticos nas diferentes faixas de número kappa e tipos de cozimentos.....	66
16 Carga alcalina consumida, em kg como Na ₂ O, por tonelada de polpa celulósica produzida.....	68
17 Valores de teores de sólidos nas diferentes faixas de número kappa, tipos de cozimentos e materiais genéticos.....	70
18 Valores de teor de sólidos nos diferentes níveis de número kappa dos diferentes para <i>E. grandis</i>	71
19 Valores de teor de sólidos nos diferentes níveis de número kappa dos diferentes para <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	72
20 Valores de tss/odt dos diferentes materiais genéticos e tipos de cozimentos nas diferentes faixas de número kappa.....	74
21 Correlação geral entre álcali ativo e tss/odt para todos os cozimentos.....	80

22	Correlação entre álcali ativo e tss/odt para os cozimentos com <i>E. grandis</i> ..	81
23	Correlação entre álcali ativo e tss/odt para os cozimentos com <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	81
24	Valores de rendimento livre de lignina para <i>E. grandis</i>	87
25	Valores de rendimento livre de lignina para <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	88
26	Curva de calibração de rendimento de celulose para cozimento convencional com <i>E. grandis</i> utilizando $\text{Log}(V)/(G'^2)$	89
27	Curva de calibração de rendimento de celulose para cozimento modificado com <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> utilizando $\text{Log}(V)/(G'^2)$	90

LISTA DE TABELAS

	Página
1 Condições cozimentos kraft modificados.....	24
2 Valores médios das densidades básicas dos cavacos de <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> , desvio padrão e coeficiente de variação.....	27
3 Distribuição granulométrica de comprimento de cavacos, em porcentagem (peso), de <i>E. grandis</i> e <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> , classificados em laboratório.....	28
4 Distribuição em espessura dos cavacos, em porcentagem, para <i>E. grandis</i> e <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> , classificados em laboratório.....	30
5 Composições químicas dos cavacos de <i>E. grandis</i> e <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	33
6 Composição química da madeira de <i>E. grandis</i> e <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	34
7 Dimensões de fibras das madeiras, índice de enfiamento, coeficiente de flexibilidade, fração parede e índice de Runkel de <i>E. grandis</i> e <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	36
8 Parâmetros dos processos de polpações convencional, convencional-AQ, modificado e modificado-AQ e características da polpa celulósica para <i>E. grandis</i>	37
9 Parâmetros dos processos de polpações convencional, convencional-AQ, modificado e modificado-AQ e características da polpa celulósica para <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	43

10	Análise de variância e teste F para o parâmetro álcali ativo (%).....	49
11	Análise de variância e teste F para o parâmetro rendimento depurado (%)..	53
12	Análise de variância e teste F para o parâmetro viscosidade (cP).....	55
13	Análise de variância e teste F para o parâmetro teor de rejeitos (%).....	58
14	Características dos licores negros dos processos de polpações convencional, convencional-AQ, modificado e modificado-AQ e características da polpa celulósica para <i>E. grandis</i>	62
15	Características dos licores negros dos processos de polpações convencional, convencional-AQ, modificado e modificado-AQ e características da polpa celulósica para <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	63
16	Valores de álcali ativo aplicado, consumido e residual, em porcentagem como Na ₂ O, dos cozimentos realizados para <i>E. grandis</i> e <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	65
17	Cargas de álcali necessário, em kg, como Na ₂ O, para produzir uma tonelada de polpa celulósica seca para os cozimentos realizados para <i>E. grandis</i> e <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	67
18	Teor de sólidos por tonelada de celulose.....	73
19	Análise de variância e teste F para o parâmetro teor de sólidos secos/odt....	75
20	Capacidade máxima de produção de celulose em toneladas (2.000 ton sólidos/dia).....	78
21	Composição química das polpas celulósicas determinadas por cromatografia líquida de alto desempenho e dos teores de pentosanas para <i>E. grandis</i>	82
22	Composição química das polpas celulósicas determinadas por cromatografia líquida de alto desempenho e dos teores de pentosanas para <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	83
23	Valores de glucanas corrigidas e os parâmetros calculados a partir desses.....	86

**PROCESSOS DE POLPAÇÃO KRAFT CONVENCIONAL
E MODIFICADO COM MADEIRAS DE *E. grandis*
E HÍBRIDO (*E. grandis* x *E. urophylla*)**

Autor: ALEXANDRE BASSA

Orientador: Prof. Dr. FRANCIDES GOMES DA SILVA JÚNIOR

RESUMO

O Brasil é o maior produtor mundial de polpa celulósica de fibra curta de eucalipto, utilizada na fabricação de papéis para os mais diversos fins. Os números do setor celulósico indicaram no último ano cerca de dois bilhões de dólares em exportação, sendo ainda, enorme o potencial de crescimento. Estudos visando novas tecnologias devem ser incentivados, permitindo ao Brasil a manutenção da posição atual, mesmo porque é observado o aumento da competitividade devido à globalização que se vivência. Os objetivos do presente trabalho consistiram em avaliar processos de polpação kraft convencional e modificado, para as madeiras de *Eucalyptus grandis* e de híbrido (*Eucalyptus grandis* versus *Eucalyptus urophylla*), visando fornecer subsídios de controles para os processos em escala industrial e estudar a qualidade das madeiras. O delineamento experimental adotado foi o inteiramente casualizado. As polpações foram realizadas por processos kraft convencional e modificado, com e sem a adição de antraquinona, em diferentes

níveis de deslignificação (números kappa 14, 16 e 18), avaliando-se na polpa celulósica produzida o rendimento gravimétrico, a qualidade do produto final, os licores negros e a composição polissacarídica das polpas obtidas. Os materiais avaliados de *Eucalyptus grandis* e do híbrido de *Eucalyptus grandis* versus *Eucalyptus urophylla* são diferentes em termos de densidade básica, composição química, dimensão de fibra e rendimento gravimétrico, com nítida superioridade para o material de *Eucalyptus grandis*. O *Eucalyptus grandis* versus *Eucalyptus urophylla* apresentou maior valor de densidade básica que o *Eucalyptus grandis*, respectivamente 0,543 e 0,424 g/cm³. A melhor performance do *Eucalyptus grandis* para composição química (maior teor de holocelulose e menores teores de lignina e extrativos), conduziram a um maior rendimento, além de menores consumos de produtos químicos e energia para obtenção de polpa a um dado número kappa. No que tange as polpações, as diferenças para rendimento gravimétrico entre materiais genéticos, processos de polpação e níveis de deslignificação foram marcantes. Para o parâmetro viscosidade e composição polissacarídica diferenças também foram observadas. O material híbrido apresentou um maior consumo de álcali ativo: Comparando-se os processos de polpação fica evidenciado uma necessidade de carga alcalina maior para os processos modificados, estes permitiram uma manutenção das viscosidades das polpas celulósicas obtidas, para ambos materiais genéticos. Apesar da maior carga alcalina, em porcentagem, aplicada nos cozimentos modificados, observa-se que a demanda em termos de kg/odt de álcali foi menor nesta situação, indicando uma de suas vantagens. Nota-se, que os cozimentos modificados apresentaram valores mais elevados de tss/odt devido às altas cargas alcalinas aplicadas. Valores inferiores para xilanas nas polpas celulósicas obtidas a partir de cozimentos modificados, indicaram uma redução na quantidade destes carboidratos, apesar das maiores viscosidades das polpas celulósicas obtidas neste tipo de processo de polpação. A adição de antraquinona permitiu a redução da carga alcalina aplicada e ganhos em rendimento gravimétrico. Estimativas de rendimento com a utilização da composição polissacarídica (glucanas e xilanas), para os diferentes materiais genéticos, diferentes processos de polpação e níveis de deslignificação foram obtidas.

CONVENTIONAL AND MODIFIED PULPING PROCESS OF
Eucalyptus grandis* AND HIBRID (*Eucalyptus grandis
***VERSUS Eucalyptus urophylla*)**

Author: ALEXANDRE BASSA

Adviser: Prof. Dr. FRANCIDES GOMES DA SILVA JÚNIOR

SUMMARY

Brazil is an important producer of eucalyptus pulp and its importance is still growing due to aspects related to forestry and pulping technologies available. Researches considering different species of *Eucalyptus* as a raw material for pulping are of fundamental importance for the development of the Brazilian pulp and paper industry. The objectives of the present research was the evaluation of the performance of conventional and modified cooking process for the wood of *Eucalyptus grandis* and of hybrid (*Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*), considering the process parameters and wood quality aspects; as process modification were considered the alkali profile and the use of anthraquinone. The pulping processes were performed considering 3 different delignification levels (kappa numbers 14, 16 and 18), after each cooking the yield, kappa number, viscosity and carbohydrate composition were determined for the pulps and the black liquors analyzed in terms of solids content and residual alkali. The results showed a difference between *E. grandis* and of the hybrid of *E. grandis* x *E. urophylla* in terms of basic density, chemical composition, fiber dimensions and pulp yield with better

figures obtained for *E. grandis*. The hybrid of *E. grandis* x *E. urophylla* presented higher value of basic density when compared to *E. grandis*, respectively 0,543 and 0,424 g/cm³. The better performance of the *E. grandis* in terms of pulping (higher yield, lower kappa number and chemical consumption) is related to the lower content of lignin and extractives when compared to the wood of the hybrid of *E. grandis* x *E. urophylla*. In terms of pulping, the differences observed, were related to the raw material, pulping process, anthraquinone and delignification level. The hybrid of *E. grandis* x *E. urophylla* required a higher alkali charge for a targeted delignification level, when compared to *E. grandis*. The modified processes, for both raw materials required a higher initial alkali charge, when compared to conventional cooking, but the alkali consumption was lower, showing a beneficial aspect of the modified cookings. The use of anthraquinone, for both raw materials, pulping process and delignification levels, lead to an increase in yield and a reduction in alkali charge. The differences in raw-materials, pulping process, use of anthraquinone and delignification levels resulted in pulps with different carbohydrate compositions; with those results were possible to define a correlation between carbohydrate composition and yield; those results can be considered as tools for yield determination in industrial scale.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente o Brasil ocupa a primeira posição entre os produtores e exportadores mundiais de polpa celulósica branqueada de eucalipto, o que demonstra a relevância que a indústria de base florestal produtora de celulose assume no panorama econômico brasileiro como grande geradora de divisas. Os números do setor celulósico indicaram no último ano cerca de dois bilhões de dólares em exportação, sendo ainda, enorme o potencial de crescimento.

Vários fatores contribuíram e contribuem para que o Brasil ocupe tal posição e entre eles podem-se destacar: desenvolvimento da silvicultura brasileira, representada, principalmente, pelo eucalipto; e implantação de unidades produtoras de polpa celulósica modernas.

O eucalipto encontrou excelentes condições edáficas para seu crescimento em diversas regiões do território brasileiro. Tal fato se deve, além da posição geográfica do país, a inúmeros estudos conduzidos que abordam desde a escolha do material genético, destacando-se o árduo trabalho desenvolvido na área de melhoramento e hibridação florestal, até a qualidade da madeira, pensando no produto final, sendo nos dias de hoje a silvicultura brasileira uma das mais desenvolvidas do mundo.

As tecnologias empregadas nas plantas industriais brasileiras de polpação que utilizam em sua maior parte o processo kraft ou sulfato, também contribuem para a primeira posição do Brasil no cenário mundial no que diz respeito à celulose de fibra curta de eucalipto.

Numa tentativa de adequação às questões ambientais e econômicas, o processo kraft vem sendo objeto de numerosos estudos visando: aumentar o rendimento do

processo e diminuir o impacto ambiental, causado, principalmente, pelo uso nas seqüências de branqueamento de cloro elementar e elementos clorados.

Estudos visando novas tecnologias silviculturais e de processos de produção de polpa celulósica devem ser incentivados, permitindo ao Brasil a manutenção da posição atual.

Assim sendo, o objetivo geral do presente trabalho é avaliar processos de polpação kraft convencional e modificado (pelo uso de antraquinona, de perfis variados de carga alcalina e simultâneo destas tecnologias), analisando-se rendimentos de polpa celulósica produzida e a dissolução dos carboidratos, em madeira de *Eucalyptus grandis* e em híbrido de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*, buscando-se desenvolver correlações entre composição polissacarídica e rendimento gravimétrico do processo de polpação Kraft.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Cozimentos kraft

Segundo Smook (1987), o desenvolvimento do processo kraft é creditado a Dahl, em 1884, quando o processo foi patenteado. Procurando um substituto para o carbonato de sódio no ciclo de recuperação, Dahl introduziu o sulfato de sódio. O sulfato foi reduzido a sulfeto pela ação da fornalha da caldeira de recuperação e então introduzido no sistema de polpação. Desta forma, Dahl descobriu que o sulfeto no licor de cozimento acelerava de forma significativa as reações de deslignificação e produzia polpa com maiores resistências.

O principal objetivo da polpação kraft é a individualização das fibras pela dissolução da lignina presente, principalmente, na lamela média das madeiras. Para tanto, segundo Gierer (1970) o processo kraft envolve tratamento de cavacos de madeira com solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio num período de uma a duas horas, a cerca de 170 °C. De acordo com Grace et al. (1989) e Smook (1987) para degradar e solubilizar os constituintes não celulósicos da madeira (principalmente a lignina) e separar as fibras, os cavacos são tratados durante o processo kraft com um licor de cozimento, a pressão e temperatura elevadas, dentro de uma unidade denominada digestor, durante 1 a 3 horas.

A duração do cozimento depende do grau de deslignificação que se pretende atingir, sendo este usualmente traduzido pelo número kappa da pasta. Num cozimento retira-se, via de regra, cerca de 90 % da lignina original o que corresponde a um número kappa da polpa entre 14 a 20 para as folhosas.

No licor de cozimento kraft, os principais reagentes químicos, NaOH e Na₂S, em solução aquosa, dissociam-se em íons Na⁺, HS⁻, OH⁻ S⁼. Várias interpretações e

No licor de cozimento kraft, os principais reagentes químicos, NaOH e Na₂S, em solução aquosa, dissociam-se em íons Na⁺, HS⁻, OH⁻ e S⁼. Várias interpretações e cinéticas de deslignificação, propostas em literaturas, referem-se às concentrações de OH⁻ e HS⁻ (Gonthier et al., 1983).

Irvine et al. (1996) cita que na polpação kraft, a madeira que é composta, basicamente, por três classes de substâncias orgânicas (carboidratos, lignina e extrativos) reage com os íons ativos (OH⁻ e HS⁻) presentes no licor de cozimento.

O sulfeto presente no licor de cozimento pode ser hidrolisado, de acordo com as reações:

Assim sendo, a hidrólise afeta tanto a concentração de HS⁻ como de OH⁻. Na polpação kraft, a reação 1 é completa, mas a reação 2 é insignificante. Por essa razão, a quantidade real de álcali disponível para as reações de polpação kraft deve ser expressa como álcali efetivo, ou seja, NaOH + ½ Na₂S, expressos como NaOH ou Na₂O.

Durante a polpação kraft a remoção de hemiceluloses e de lignina favorece a difusão de reagentes para o interior da parede das fibras e conseqüentemente o acesso destes à lamela média, provoca, por outro, alterações estruturais que vão afetar a resistência intrínseca e conformabilidade das fibras. Além disso, as reações dos polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) localizados principalmente na parede secundária das células têm um efeito acentuado no rendimento e nas características da polpa (como na viscosidade e nas propriedades físico-mecânicas), assim como no consumo de reagentes alcalinos. No início do ciclo de cozimento, ou seja, logo após o contato dos cavacos com o licor, verifica-se um consumo acentuado de reagentes, particularmente de OH⁻. Da alcalinidade efetiva consumida, apenas 20 a 25 % é que é realmente utilizada na degradação e posterior dissolução dos fragmentos de lignina, enquanto a restante é utilizada na solubilização de alguns carboidratos mais facilmente

extrativos, na neutralização dos grupos acetilas presentes na madeira e uma pequena parte é adsorvida nas fibras (Grace et al. (1989), Varma & Krishnagolapan (1995) e Pekalla (1989).

Fantuzzi Neto (1997), sumariza as vantagens do processo kraft:

- alta qualidade da polpa;
- eficiência na recuperação de reagentes químicos;
- grande flexibilidade com relação às espécies de madeira;
- auto-suficiência na produção de energia.

Entretanto, o processo kraft, apresenta algumas desvantagens, segundo Assumpção et al. (1988), sendo as principais:

- alto custo de investimento na construção da fábrica;
- problema de odor dos gases produzidos;
- baixo rendimento de polpação;
- alto custo de branqueamento.

2.1.1 Processo kraft-antraquinona (kraft-AQ)

Segundo Gomide (1979), vários aditivos têm sido propostos para a melhoria dos processos convencionais de polpação da madeira. Entre esses aditivos destaca-se a antraquinona, considerada o primeiro aditivo realmente eficaz e de valor prático, tanto industrial como comercial, para polpação alcalina.

Busnardo & Foelkel (1979) comentam que a antraquinona vem sendo utilizada desde o fim do século passado como um produto químico intermediário na fabricação de tintas. A partir de 1970 começou a ser investigada quanto a sua ação como catalisador para fabricação de celulose. Entretanto, por alguns anos, a utilização de antraquinona na indústria de celulose destinada a materiais de embalagem para gêneros alimentícios foi proibida pelo governo americano, que a caracterizava como um produto químico pouco conhecido e de possíveis efeitos maléficos ao homem. Em 1980, foi liberado o emprego da antraquinona com uma pureza mínima de 98 %, como aditivo para a fabricação de celulose destinada a materiais de embalagens de gêneros alimentícios.

A antraquinona é um composto orgânico com massa molecular 208.23 apresentando coloração amarela, cristalino, com temperatura de fusão de 286 °C e de ebulição 379.9 °C (760 mm Hg), sua densidade é de 1.438 (Gomide, 1980).

Segundo Neves et al. (1998), esta configuração em meio alcalino sofre redução, passando para a forma de antrahidroquinona, que reagirá com os sítios ativos da lignina. Para que ocorra esta redução, a antraquinona reage com os grupos terminais da celulose e hemiceluloses oxidando-os.

A antraquinona é reduzida primeiramente no licor de cozimento pelos açúcares existentes no mesmo, e como consequência há a formação de antrahidroquinona que é facilmente solubilizada em condições alcalinas. A antrahidroquinona juntamente com os agentes inorgânicos do licor de cozimento, penetra na estrutura do material lignocelulósico a ser tratado, acelerando a quebra das ligações éter, melhorando a solubilidade dos fragmentos formados e impedindo a sua condensação. Assim, a antrahidroquinona é reoxidada para antraquinona que oxida os grupos terminais redutores da molécula de celulose, estabilizando-os. Desta forma, inicia-se novamente o ciclo de reações de óxido-redução (Busnardo et al., 1982).

Gomide (1980) comenta as vantagens do processo kraft-AQ, sendo elas relacionadas com a aceleração da deslignificação, diminuição no consumo de energia e de reagentes químicos e melhoria do rendimento e da qualidade da polpa.

Foi evidenciado por Kosikova et al. (1980) que o uso de antraquinona e compostos relacionados, estabilizam polissacarídeos e aceleram a deslignificação em polpações alcalinas, vindo assim a melhorar o rendimento e qualidade da polpa, reduzindo o consumo de reagentes químicos e energia.

O efeito da antraquinona em acelerar o processo de deslignificação alcalina mostrou estar relacionado à quebra das ligações β -O-4 (Brunow & Poppius, 1985).

Funaoka & Abe (1985) estudaram o comportamento da antraquinona através da análise estrutural da lignina do licor residual na deslignificação soda e kraft com este aditivo. Este trabalho indicou que tanto antraquinona quanto sulfeto promovem deslignificação, funcionam via lignina intermediária quinona metídeo e, em ambas deslignificações, a quebra de ligações éter β -arila é acompanhada pela formação de

álcool coníferico, que sofre uma complexa série de conversões durante a deslignificação, produzindo estruturas conjugadas como difenil metano. A função da antraquinona na deslignificação soda, teoricamente, é muito similar a do sulfeto na deslignificação kraft.

Para Silva Júnior et al. (1998) a antraquinona tem sido usada como aditivo nos processos kraft e soda de polpação devido à sua alta atividade catalítica no processo de polpação, atuando nas reações de deslignificação e, ainda, protegendo as cadeias de celulose contra as reações de despolimerização terminal.

A antraquinona pode ser caracterizada como um agente flexibilizador de processo, pois apresenta vários efeitos que podem ser explorados, individualmente, em escala industrial, dos quais podemos citar o aumento da qualidade da polpa, aumento do rendimento, redução da carga alcalina, aumento de produção, entre outros (Silva Júnior & Barrichelo, 1995).

Em suas pesquisas, Virkola¹, citado por Silva Júnior (1997) mostra que o uso da antraquinona permite um aumento de produtividade sem contudo aumentar a produção de licor negro; este fato reveste-se de grande importância quando se considera que o sistema de recuperação do licor negro representa um ponto de estrangulamento a diversas indústrias de celulose.

Holton², citado por Gomide et al. (1980) menciona que a adição de 0,025 a 0,05% de antraquinona permite para o processo kraft uma redução de 10 % no álcali ativo e no fator H, além de ocasionar um aumento de 1-2 % no rendimento.

Oliveira & Colodette (1980) demonstraram que a adição de antraquinona no cozimento kraft causa uma ligeira melhoria nas propriedades de resistência, principalmente, à tração e ao arrebentamento em baixos graus de refino (30 °SR) e na resistência ao rasgo em níveis baixos (30 °SR) e médios (40 °SR) de refino. Em níveis

¹ VIRKOLA, N. E. Would anthraquinone be economical in your pulp mill? *TAPPI Journal*, Atlanta, 64(6):51-53. 1981.

² HOLTON, H.H. A major new process: the soda additive pulping of softwoods. *Preprints tech.* v. 63, n. 5, p. 107-112, feb. 1977.

mais altos (60 °SR) verificou-se um decréscimo da resistência ao rasgo, quando a antraquinona foi adicionada ao cozimento.

Investigando a polpação com antraquinona e operações de branqueamento, Manji (1996), conclui que uma pasta obtida por processo kraft-antraquinona é mais fácil de se refinar que pastas obtidas por processo kraft convencional.

Silva Júnior & Tonelli (1996) relatam que a polpa kraft-antraquinona branqueada a partir de *Eucalyptus spp* quando processada para produção de papel, resultou em redução de consumo de energia no processo de refino da ordem de 7% e o papel produzido não apresentou alterações em suas especificações técnicas quando comparado com os obtidos a partir de polpa kraft branqueada convencional.

Em estudos de cinética de deslignificação dos processos kraft e kraft-antraquinona para cavacos do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla* Silva Júnior (1997) observou a presença de duas fases típicas para o processo, ou seja, deslignificação principal e deslignificação residual. Os modelos matemáticos desenvolvidos para a deslignificação kraft e kraft antraquinona apresentaram ajuste com elevado grau de confiabilidade. A intensidade de deslignificação do processo kraft-antraquinona, medida através do número kappa é superior ao do processo kraft, com números Kappa de 16,7 e 18,0 respectivamente .

Os efeitos da adição de antraquinona e polissulfetos, individualmente e em combinação, no rendimento da polpação kraft foram avaliados por Li et al. (1998). Os autores constataram que o efeito sinérgico da polpação kraft com antraquinona e polissulfeto no aumento de rendimento foram confirmados, resultando num ganho adicional de 0,5 a 1 %. Constataram, também, que uma redução no consumo de álcali efetivo pode ser usado para dimensionar a quantidade de carboidratos protegidos da reação de descascamento, indicando, também, a existência da sinergia no ganho de rendimento do cozimento com polissulfeto e antraquinona, devido a maior preservação de glucomanas.

2.1.2 Processos kraft modificados

Segundo Griffin et al.¹, citado por Silva Júnior (1997), os cozimentos modificados tem por objetivo aumentar a deslignificação da polpa.

Segundo Silva Júnior (1997), a necessidade do aumento na deslignificação no processo de polpação levou ao desenvolvimento dos conceitos de polpação atualmente conhecidos como cozimentos modificados. Estes processos estão baseados, entre outros, em uma melhor distribuição de carga alcalina durante o processo de polpação. Os processos de cozimentos modificados apresentam como grande desvantagem um menor rendimento em celulose e, conseqüentemente, uma maior geração de sólidos por tonelada de celulose, impactando economicamente o processo de polpação, visto que se buscam valores baixos de número kappa. Dentro deste panorama, devem ser concentrados esforços no sentido de melhorar a eficiência do processo kraft de polpação, não só no aspecto de deslignificação como, também, de rendimento.

A necessidade de minimizar as desvantagens do cozimento kraft, relativamente aos cozimentos ácidos, sabidamente a maior dificuldade em branquear as pastas (que implica em maior consumo de reagentes e maior número de estágios) e a maior perda de hemiceluloses (que resulta num rendimento global menor), levou ao desenvolvimento de várias modificações do cozimento tradicional, conforme sumarizam Hartler e Varma & Krishnagopalan (1995).

Segundo Hartler (1996) e Herschmiller (1997), adicionalmente, o impacto ambiental da formação de compostos organoclorados durante o branqueamento tornou indispensável à diminuição do teor de lignina residual nas polpas celulósicas não branqueadas. Abaixo são apresentadas algumas das alternativas mais freqüentemente utilizadas (no todo ou em parte) para esse efeito em cozimentos kraft modificados, as quais, como se vê, estão sobretudo relacionadas com alterações de processo:

- impregnação com licor negro;
- baixo teor de sólidos no licor de cozimento;

¹ GRIFFIN, C. W.; GRATZ, J. S.; JAMEEL, H.; RAJAN, P. S. Extending the digester delignification with anthraquinone. In: INTERNATIONAL PULPING CONFERENCE, Boston, 1992. Proceedings. Boston: TAPPI, 1992. v. 3, p. 985-1004.

- perfil alcalino ótimo (distribuição da carga alcalina); e
- processo em co-corrente seguido de contra corrente (cozimento isotérmico).

Varma & Krishnagopalan (1995), citam que a seletividade do cozimento (expressa pela viscosidade intrínseca da pasta de um determinado índice kappa) é também melhorada pela divisão do licor branco em duas correntes: uma com teor elevado de sulfidez, a ser introduzida no início do cozimento para minimizar a degradação dos polissacarídeos, e outra, com elevado teor de íons hidroxilas, mais a abaixo. Adicionalmente, a extração freqüente do licor negro durante o cozimento em paralelo com a introdução de licor proporciona uma redução no teor de sólidos no licor (que contem lignina e polissacarídeos dissolvidos) possibilitando uma maior deslignificação e, conseqüentemente, a utilização de temperaturas mais baixas de cozimento, o que proporciona maiores rendimento e viscosidades. Também, em digestores contínuos, o aproveitamento da zona de lavagem para prosseguir a deslignificação, por utilização de licor em contracorrente a temperaturas próximas da temperatura de cozimento, permite diminuir a temperatura global do digestor sem prejudicar a produtividade.

A utilização do licor negro na etapa de impregnação dos cozimentos modificados permite o aproveitamento da alcalinidade residual deste para a neutralização dos ácidos da madeira e a introdução de um elevado teor de sulfeto nos cavacos com claros benefícios para a velocidade de deslignificação – alguns autores sugerem também a adição de polissulfetos nesta etapa. Simultaneamente, o aproveitamento da entalpia desta corrente contribui para uma maior economia de energia (Lonnberg & Qing e Jiang et al.¹, citados por Carvalho, 1999).

Um fator bastante importante para o sucesso dos cozimentos modificados é a impregnação dos cavacos. Segundo Busnardo & Foelkel (1979), o licor de cozimento contendo os agentes de deslignificação deve estar presente no interior dos cavacos para que ela ocorra. E esta impregnação deve acontecer antes que a temperatura máxima de

¹ LÖNNBERG, B.; QING, S. The effect of kraft liquor lignini on delignification. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM WOOD PULPING CHEM., Québec, 1997. *Proceedings*. Québec: TAPPI, 1997. p. 1-4.

cozimento seja atingida para evitar problemas de auto-hidrólise ácida no centro dos cavacos, refletindo negativamente no rendimento e na resistência da polpa.

Daxkobler & Strobl¹, citados por Fantuzzi Neto (1997), comentam que o objetivo do desenvolvimento dos processos descontínuos modificados foi reduzir o consumo de energia, mas além de se ter alcançado esse objetivo, as seguintes melhorias básicas foram introduzidas aos processos: aquecimento rápido, possibilidade de deslignificação intensiva, rendimento mais alto, polpa mais uniforme, com melhores resistências à tração, ao rasgo e ao estouro, utilização de descarga a frio, concentração mais alto do licor negro para a evaporação, reduzindo o consumo de vapor e menor teor de rejeitos.

Resumidamente os cozimentos modificados viabilizam, assim, a obtenção de polpas com menor teor de lignina com simultânea preservação de seu potencial de resistência e do rendimento, ao contrário do que ocorre quando se aumentam simplesmente a carga de reagentes ou a temperatura ou o tempo de cozimento.

A carga alcalina, a temperatura e o tempo são as variáveis mais importantes na polpação, determinando o conteúdo final de lignina na polpa. Essas variáveis são aplicadas tanto nos processos convencionais como no modificado. Em ambos os casos, existem uma melhor combinação para obtenção de uma polpa com ótimas qualidades para um dado produto final (Abuhasan et al.², citado por Fantuzzi Neto, 1997).

Portanto nos cozimentos modificados procura-se atingir uma degradação, principalmente, da lignina e preservação dos carboidratos.

Para alcançar ou melhorar tal seletividade na deslignificação, Irvine & Clark (1994) citam que é necessária a aplicação de 4 princípios básicos:

1. A concentração de álcali deve ser nivelada, sem excessos, durante o cozimento, em oposição à alta concentração de álcali que gradualmente diminui durante o

¹ DAXKOBLE, G.; STROBL, P. A future kraft pulping technology today. **World Pulp & Paper Technology**, p. 83-85. 1993.

² ABUHASAN, M.J.; SEZGI, U.S.; JAMEEL, H.; et al. The effects of alkali charge and white liquor sulfidity on rapid displacement heating (RDH) kraft pulping. . In: TAPPI PULPING CONFERENCE, Boston, 1992. **Proceedings**. Boston: TAPPI, 1992. v. 2, p. 1023-1027.

cozimento, permitindo que maior teor de álcali fique disponível para as deslignificações principal e residual.

2. A concentração de HS^- deve ser tão alta quanto possível, especialmente no início da fase principal de deslignificação. Isso favorece uma deslignificação mais rápida e mais seletiva durante a fase de deslignificação principal.
3. A concentração de lignina dissolvida e íons sódio no licor deve ser tão baixa quanto possível, especialmente na fase final do cozimento kraft. A diminuição da concentração de lignina e íons sódio aumenta a taxa de deslignificação, mas não afeta a degradação dos carboidratos.
4. A temperatura deve ser baixa, principalmente nas fases inicial e final do cozimento, por causa da baixa seletividade da polpação nessas fases. A taxa de despolimerização final dos polissacarídeos aumenta mais rápido com o aumento da temperatura que a taxa de deslignificação e, assim, uma baixa temperatura de polpação melhora a seletividade da polpação.

Esses princípios, para uma deslignificação seletiva, podem ser colocados em prática no processo contínuo, pela adição de licor de cozimento em duas ou mais posições, pela recirculação do licor no estágio de impregnação e pela realização do estágio final de cozimento em duas ou mais posições num cozimento em contra corrente (Nordén & Teder, 1979).

Com a finalidade de melhorar as condições de deslignificação vários tipos de processo de cozimento têm sido estudados e muitas fábricas têm se modernizado. A maioria dos processos visa um aumento da taxa de deslignificação, um aumento da resistência das polpas celulósicas, diminuição do consumo de químicos, tanto para o cozimento como para o branqueamento. Todos visam a obtenção de um baixo número kappa. No cozimento ITC ("Isothermal Cooking") a característica é a temperatura ser homogênea em todo o digestor, além de uma distribuição especial de álcali nas diversas circulações, garantindo uma polpação mais branda em favor do rendimento e da qualidade (Donato, 1996). Segundo Hobbs (1996), no processo Lo Solids™ (processo desenvolvido e patenteado pela Ahlstron) a principal característica é a diminuição da concentração de álcali e diminuição da temperatura durante a deslignificação inicial

mais intensa e diminuição da lignina dissolvida durante a deslignificação residual. Para Ferreira (1991) o cozimento MMC (“Modified Continuous Cooking”) tem como característica a aplicação fracionada da carga alcalina ao longo de todo o cozimento e o XMCC (“Extended Modified Continuous Cooking”) visa prosseguir com o cozimento até níveis mais baixos de número kappa, sem acarretar prejuízos a celulose.

Comercialmente, já estão disponíveis várias tecnologias para modificação do processo kraft convencional, objetivando uma deslignificação intensiva. Entre elas:

- Contínuo: cozimento contínuo modificado (MCC), cozimento contínuo modificado estendido (EMCC), cozimento isotérmico (ITC) e o cozimento com baixo teor de sólidos (Lo-SolidsTM).
- Descontínuo: o aquecimento rápido por deslocamento (RDH), o SuperBatch e o EnerBatch.

Muitas unidades industriais de polpação já utilizam variantes do processo kraft convencional.

2.2 Carboidratos e suas reações durante a polpação kraft

Os carboidratos dividem-se em celulose e hemiceluloses, perfazendo cerca de 70 % da substância madeira de folhosas, podendo esta porcentagem apresentar pequenas variações entre espécies e dentro de uma mesma espécie, assim como, pode variar dentro de uma mesma árvore.

A celulose representa em torno de 70 % dos carboidratos presentes na substância madeira. É formada por unidades (monômeros) de β -D-anidroglicose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear, cristalino e com alto peso molecular.

As hemiceluloses são polímeros, nos quais participam pelo menos dois tipos de açúcares, de baixo peso molecular, formando uma estrutura ramificada e amorfa. Segundo Gomide (1979) os principais componentes de polímeros carboidratados presentes nas hemiceluloses das madeiras de folhosas são: 4-O-metilglucuronoxilanas, 4-O-metilglucuronarabinosilanas, glucomananas e galactoglucomananas. As

hemiceluloses 4-0-metilglucuronoxilanas e 4-0-metilglucuronoarabino são conhecidas comumente como xilanas.

Wallis et al. (1996a) analisaram a composição polissacarídica em uma série de madeira de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens*, a quantidade de celulose variou de 42-50 a 36-44 % respectivamente, enquanto a quantidade de hemiceluloses variou de 23-29 a 29-33 % respectivamente.

Rydhholm (1965) e Fengel & Wegener (1984) comentam que cada família de polissacarídeos existentes na madeira exibe uma distribuição de polímeros que diferem entre si no grau de polimerização, ramificação e razão entre os açúcares seus constituintes. Para além destes fatores, a ação do licor kraft sobre estes polímeros depende da sua localização, cristalinidade e acessibilidade na parede da fibra, bem como do pH, da concentração e da temperatura do meio, dando origem a reações complexas das quais se salientam:

- A solvatação da parede das células;
- A solubilização de compostos de baixo peso molecular;
- A hidrólise dos grupos acetilas das xilanas;
- A cisão da ligação glicosídica terminal ou reação de descascamento (peeling);
- A reação da estabilização (stopping);
- A hidrólise de ligações glicosídicas (não terminais) – despolimerização;
- A degradação dos diferentes fragmentos dissolvidos.

Simultaneamente à deslignificação a celulose e as hemiceluloses sofrem degradação química durante a polpação alcalina, envolvendo diferentes tipos de reações, que são influenciadas pela concentração de OH^- , mas que independem da presença de íons enxofre (S^- e SH^-) utilizados no processo kraft. As reações dos carboidratos, durante o cozimento alcalino, podem ser agrupadas em oito classes diferentes, a saber:

- inchamento alcalino;
- dissolução alcalina;
- hidrólise alcalina dos grupos acetilas;
- despolimerização terminal ou “reação de descascamento”;

- reação de bloqueio;
- hidrólise alcalina de ligações β -glucosídicas;
- reação de fragmentação alcalina;
- reprecipitação e adsorção (Gomide, 1979).

No contato inicial entre o licor e os cavacos ocorre a solvatação dos grupos hidroxila e carboxila dos polissacarídeos, destruindo-se grande parte das ligações de hidrogênio existentes entre os grupos hidroxila da celulose, principalmente nas regiões amorfas. Assim, a solvatação produz o inchaço da parede celular, favorecendo a penetração e difusão dos componentes presentes no licor (Grace et al., 1989).

Adicionalmente, à temperaturas relativamente baixa as xilanas são rápida e completamente desacetiladas liberando ácido acético (Grace et al., 1989). Isto justifica alguns resultados obtidos nas folhosas onde, mesmo antes de ocorrer qualquer deslignificação, se verificaram consumos até 20% da alcalinidade efetiva, provavelmente gastos na neutralização deste ácido (Ching et al., 1987).

Nos polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) ocorre, ainda, a degradação terminal que consiste no encurtamento da cadeia principal por eliminação sucessiva do monômero redutor terminal, sendo esta reação extensa a temperaturas superiores a 70-80 °C e a valores de pH superiores a 11. A degradação começa com a isomerização do grupo terminal dando lugar a uma cetose. A ligação glucosídica $-O-R$ fica, então na posição β relativamente ao grupo carbonila, tornando-se instável em meio alcalino. Esta ligação é quebrada com a remoção do grupo terminal que sofre posteriores rearranjos, obtendo-se diversos ácidos carboxílicos. Como resultado desta hidrólise formam-se novos grupos terminais redutores que ficam sujeitos às reações referidas (peeling primário). Este processo termina por uma reação de competição, designada por reação de estabilização (stopping) ou bloqueio que converte o grupo terminal redutor em ácido carboxílico, estável em meio alcalino. A molécula de celulose perde cerca de 50 a 70 unidades de glucose neste tipo de hidrólise. Assim, só no período de aquecimento do digestor, quando apenas 5 % da lignina (base madeira) são removidas, perdem-se cerca de 17 % dos restantes componentes da madeira. Quando se atinge a temperatura de cozimento – acima de 150 °C – a hidrólise alcalina aleatória das ligações glicosídicas β

(1→4) não terminais deixa de ser desprezível. Esta reação hidrolítica dá origem a fragmentos de polissacarídeos e, simultaneamente, abre novos pontos para degradação terminal (peeling secundário) (Grace et al., 1989 e Sjöström, 1993).

Para Sjöström (1993), no processo kraft cerca de 20 % dos polissacarídeos da madeira são perdidos. A degradação dos carboidratos se inicia pela redução dos grupos terminais das cadeias (despolimerização terminal primária). Novos grupos redutores são gerados após a hidrólise alcalina das cadeias de polissacarídeos e inicia-se, então a despolimerização terminal secundária. Estas reações de degradação acontecem, principalmente, durante o período de aquecimento do digestor. A degradação dos polissacarídeos leva a formação de uma mistura complexa de ácidos não voláteis, bem como, ácido acético e ácido fórmico.

A remoção de xilanas e glucanas depende, principalmente da alcalinidade, ao passo que a dissolução das mananas é menos dependente, sendo que esta dependência está relacionada com a velocidade das reações de degradação que são influenciadas pela concentração de álcali. A remoção das mananas é relativamente lenta até uma temperatura de 100°C, mas entre 100 e 125°C, cerca de 50% das mananas da madeira são dissolvidas, permanecendo uma fração resistente à degradação (Rydholm, 1965).

A hidrólise das ligações glucosídicas resulta no fracionamento das cadeias de polissacarídeos, exercendo desta forma, forte influência sobre o grau de polimerização dos carboidratos. Ressalta-se que as reações de hidrólise das ligações glucosídicas ocorrem, principalmente, nas temperaturas máximas de cozimento, ou seja, entre 160 e 180 °C (Gomide, 1979).

A degradação glicosídica é altamente dependente da concentração de hidroxila e apresenta uma energia de ativação de 180 KJ/mol. A equação a seguir é proposta para explicar cineticamente a perda de viscosidade (Johansson, 1996).

$$\frac{1}{(\eta_t)} - \frac{1}{(\eta_o)} = K. e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot [OH^-]$$

Em que

o = viscosidade intrínseca no tempo 0;

t = viscosidade intrínseca no tempo t;

K = constante; e

Ea = energia de ativação, KJ/mol.

As hemiceluloses apresentam dois tipos de comportamento durante a polpação. As xilanas, que são as principais hemiceluloses nas madeiras de folhosas, apresentam uma curva de degradação semelhante à da lignina, com três fases distintas. Essas hemiceluloses são dissolvidas em sua maior parte na fase residual do processo, apresentando um fenômeno interessante para o rendimento do processo, que é a redeposição na fibra, quando o pH do meio atinge valores de aproximadamente 13. Isto ocorre basicamente em razão da perda de suas ramificações, deixando-as mais lineares e aptas a formarem pontes de hidrogênio com as cadeias de celulose. As xilanas são mais estáveis que as outras hemiceluloses, isto é, elas não são degradadas, mas sim solubilizadas, permitindo que ocorra a redeposição provocada pela diminuição da solubilidade quando o pH do cozimento diminui (Gomide, 1979).

Outros autores comentam que as hemiceluloses são degradadas em maior extensão em virtude do menor grau de polimerização e do seu estado predominantemente amorfo; Por exemplo, as glucomananos são quase totalmente degradadas e dissolvidas no licor; com relação as xilanas, mais resistentes à degradação, cerca de 50 % da sua quantidade original é retida, embora com grau de polimerização mais reduzido e total ou parcial ausência dos grupos laterais, consoante a alcalinidade do licor. Além desta degradação, as unidades de ácido 4-O-metilglucurônico remanescentes nas xilanas são transformadas, em grande extensão, em unidades não saturadas – ácido hexenurônico -, por perda do grupo O-metil. A formação e a estabilidade do ácido hexenurônico é muito influenciada pelas condições de cozimento, em especial pela temperatura e pela carga alcalina (Buchert et al., 1995). Após um cozimento kraft

normal 80-90% dos ácidos urônicos remanescentes na pasta são ácidos hexenurônicos (Buchert et al., 1995). Embora a sua formação tenha sido detectada nas décadas de 60-70, só recentemente o estudo deste composto suscitou o interesse de numerosos investigadores, por motivos que se prendem essencialmente com sua contribuição para o número kappa da pasta, visto apresentar uma ligação dupla (Vuorinen et al., 1996 e Li & Gellerstedt, 1997) e pela elevada reatividade desta ligação com os reagentes de branqueamento como o dióxido de cloro ou o ozônio, originando um maior consumo destes (Vuorinen et al., 1996). Por outro lado, dado que os ácidos urônico e hexenurônico se comportam de forma distinta quer no cozimento quer no branqueamento, as pastas marrons e branqueadas obtidas em diferentes condições apresentarão diferenças não só no conteúdo, mas também no tipo de ácido carboxílico e, conseqüentemente, exibirão comportamento diverso ao nível das propriedades físico-mecânicas, bem como da estabilidade da brancura (Buchert et al., 1995).

Segundo Rydholm (1985), Grace (1989) e Sjöström (1993), (Buchert et al., 1995), retenção das xilanas tem sido imputada à:

- estabilização da cadeia pelo ácido glucurônico lateral e pelo ácido galacturônico, após a hidrólise da unidade de xilose terminal a baixas temperaturas (inferiores a 100 °C);
- eliminação total ou parcial dos ácidos urônicos laterais, a temperaturas mais elevadas (superiores a 100 °C), conferindo às cadeias a necessária linearidade para se reorientarem ordenadamente sobre as moléculas de celulose com a formação, ou não de ligações glicosídicas menos susceptíveis à ação degradativa do licor;
- à adsorção, na superfície das microfibrilas de celulose, de xilanas previamente dissolvidas, por diminuição do pH do licor no final do cozimento.

A dissolução dos carboidratos de baixo peso molecular (as hemiceluloses) provoca perda de rendimento. A extensão da dissolução depende da concentração do álcali (Olm & Tistad¹, citado por Fantuzzi Neto, 1997).

¹ OLM, L.; TISTAD, G. Kinetics of the initial stage of pulping. *Svensk Papperstidning*, v. 82, n. 15, p. 458-464, oct. 1979.

Segundo Blythe & Schroeder¹, citados por Carvalho (1999) embora a presença de HS⁻ possa influenciar o tipo de produtos de reação obtidos, esta espécie química não participa nos passos determinantes da velocidade de clivagem da ligação glicosídica. As reações dos polissacarídeos em meio alcalino, acima descritas, são independentes da presença de sulfeto, pois, segundo dados de literatura, este não participa nos passos determinantes da reação de clivagem da ligação glicosídica.

Carvalho (1999) cita que normalmente, no cozimento kraft, as perdas de celulose são relativamente baixas em virtude do seu elevado grau de polimerização e da baixa acessibilidade dos reagentes às suas zonas cristalinas.

Com efeito, os perfis de dissolução dos componentes que não a lignina são praticamente coincidentes com e sem sulfeto. Isto indica que o sulfeto não exerce proteção direta sobre os polissacarídeos sendo o seu papel principal o de acelerar a velocidade de deslignificação, reduzindo assim o tempo durante o qual os polissacarídeos estão expostos ao licor alcalina de cozimento, o que permite obter maiores rendimentos em polissacarídeos para menores teores de lignina residual (maior seletividade) (Rydholm, 1985; Grace, 1989 e Sjöström, 1993).

Vários métodos têm sido propostos para minimizar a degradação dos carboidratos durante o cozimento: conversão do grupo terminal redutor em glucosídeo, redução do grupo terminal dos carboidratos e oxidação do grupo terminal dos carboidratos (Kawasaki Kase Chemicals LTDA, 1978).

Axegard & Wiken (1981) observaram que a degradação dos carboidratos é expressa, na maioria dos trabalhos, pela perda de viscosidade e perda de rendimento. Dados mais precisos sobre o comportamento dos polissacarídeos, durante a polpação, são escassos.

Sjöström (1977) menciona que para madeiras de folhosas, durante a polpação kraft, foram dissolvidos 30 % dos carboidratos, sendo que a celulose sofreu uma dissolução de 15%, as glucomananas de 67 % e as xilanas 47%. Uma apreciável

¹ BLYTHE, D.A.; SCHROEDER, L.R. Degradation of a nonreducing cellulose model, 1,5 – anhydro-4-O-β-D-glucopyranosyl-D-glucitol, under kraft pulping conditions. *Journal Wood Chem. Technol.*, v..5, n.3, p. 313-334. 1985.

quantidade de xilanas foi solubilizada pelo licor de cozimento, na forma de polissacarídeos, especialmente no período médio do tempo de cozimento, possibilitando, assim a adsorção de parte das xilanas pelas cadeias de celulose.

Fantuzzi Neto (1997) analisou o comportamento da madeira de *Eucalyptus grandis* nos processos de polpação kraft convencional e modificado, considerando-se o consumo de reagentes químicos, a degradação e a dissolução da lignina e dos carboidratos. No cozimento convencional foi utilizada uma carga de álcali efetivo de 15% com sulfidez de 25 % e, no cozimento modificado, uma carga de álcali efetivo de 19,5 % e sulfidez de 30 %. No cozimento convencional, a carga de álcali foi em sua totalidade adicionada no início do cozimento, já no modificado a carga alcalina foi dividida em três injeções (52 %, 26% e 22 %), ao longo do cozimento. Apesar de ter sido utilizada uma carga de álcali mais elevada no cozimento modificado, o consumo de álcali efetivo, base madeira, foi semelhante nos dois processos, com cerca de 12%. A dissolução dos constituintes da madeira, durante a polpação, foi semelhante nos dois processos, ocorrendo a dissolução de cerca de 44% das hemiceluloses, 13% da celulose e 97 % da lignina, obtendo-se polpa celulósica com número kappa cerca de 16 e rendimento de 53 %, para ambos os cozimentos. No entanto, o cozimento convencional foi realizado, utilizando-se fator H de 1270, e o modificado utilizando-se fator H de 440, demonstrando, este, maior eficiência de deslignificação, em comparação com o convencional. A viscosidade da polpa do cozimento convencional foi de 39,2 cP e da polpa do cozimento modificado foi de 72,2 cP. Essa elevada viscosidade para o processo modificado é uma indicação de que o número kappa poderia ser reduzido a níveis mais baixos, sem comprometer a qualidade da polpa, em comparação com o processo convencional. Uma vantagem da elevada viscosidade do cozimento modificado é tornar a etapa de branqueamento mais flexível, obtendo-se, no final, uma polpa com a qualidade desejável.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Foram utilizados cavacos obtidos industrialmente de árvores de *Eucalyptus grandis* (coletadas no Vale do Paraíba com produtividade de 70 m³/ha/ano) e híbrido de *E. grandis* x *E. urophylla* (coletadas na região de Ribeirão Preto com produtividade de 40 m³/ha/ano), com 7 anos de idade e fornecidos pela Votorantim Celulose e Papel.

3.2 Métodos

3.2.1 Delineamento experimental

O delineamento experimental adotado foi o inteiramente casualizado em experimento fatorial.

As análises estatísticas foram realizadas com auxílio do programa de análise estatística denominado de SAS (Statistical Analysis System).

3.2.2 Caracterização do material madeira

3.2.2.1 Classificação granulométrica

Os cavacos picados industrialmente foram classificados em um conjunto de peneiras, sendo descartados os que ficaram retidos na peneira de 1 1/8 e os que ultrapassaram a peneira de 3/16 polegadas, respectivamente, “oversizes” e finos.

3.2.2.2 Densidade Básica da madeira

Para determinação da densidade básica da madeira utilizou-se o método do máximo teor de umidade (Foelkel et al., 1971).

3.2.2.3 Análises químicas da madeira

Nos materiais foram quantificados os teores de extrativos totais e os teores de lignina, sendo os teores de holocelulose dados por diferença, conforme a metodologia utilizada no Laboratório de Química, Celulose e Energia (LQCE) do Departamento de Ciências Florestais da ESALQ/USP.

Determinou-se, também, por análise de cromatografia líquida de alto desempenho os carboidratos presentes, consoante com metodologia descrita a seguir : alíquotas de 0.3 g de serragem livre de extrativos foram hidrolisadas em 3 ml de H_2SO_4 72 % por uma hora, a 30 °C. Após esse período, adicionaram-se 79 ml de água e as amostras foram colocadas em uma autoclave a 125 °C, por uma hora. Filtrou-se a mistura, coletando-se o filtrado e as águas de lavagem em um balão de 250 ml.

A amostra hidrolisada foi analisada por cromatografia líquida de alto desempenho, utilizando-se uma coluna Bio Rard Aminex HPX 87H (4.8x300 mm) aquecida a 65°C. A amostra foi eluída com água, num fluxo de 0,6 ml/min, e as concentrações dos açúcares (glucanas, xilanas, arabinanas, ácido glucorônico e grupos acetilas) foram determinadas pelo método do padrão externo, utilizando-se padrões analíticos comerciais. Para detecção dos monossacarídeos utilizou-se um detector de refração diferencial. A integração dos picos foi realizada por um programa de computador (LC 10 – SHIMADZU).

Realizou-se, ainda, na madeira o teor de pentosanas, conforme metodologia TAPPI T 223 cm-84.

3.2.2.4 Dimensões das fibras

Dos cavacos foram retiradas, para cada material, lascas para maceração pelo processo nítrico acético e determinadas as dimensões fundamentais das fibras, a saber: comprimento, largura, diâmetro do lume e espessura das fibras. As leituras das dimensões foram realizadas a partir de lâminas histológicas com auxílio de microscópio óptico.

3.2.3 Processo kraft

3.2.3.1 Processo kraft convencional

Os cozimentos, em duas repetições, foram efetuados em um digestor modelo M&K, com circulação forçada, dotados de dois reatores individuais de 7 litros cada. Utilizou-se uma massa absolutamente seca de 500 g de cavacos por cozimento.

As condições adotadas foram as seguintes:

- álcali ativo (% como Na_2O): variável, para faixas de números Kappa 14, 16 e $18 \pm 0,5$;
- sulfidez: 25 %,
- tempo de subida: 60 minutos,
- tempo à temperatura máxima: 120 minutos,
- temperatura máxima: 166 °C,
- relação licor/madeira: 4:1.

3.2.3.2 Processo kraft modificado

Os cozimentos modificados foram realizados pela adição de antraquinona (kraft-AQ), de utilização de perfis variados de tempo/temperatura/álcali e simultâneo destas duas tecnologias. Utilizou-se uma massa absolutamente seca de 500 g de cavacos por cozimento.

Para o processo kraft-AQ, com duas repetições, adicionou-se ao convencional uma carga de 0,05 % de antraquinona base madeira absolutamente seca, e mantiveram-se as condições de cozimento citadas, anteriormente, para o processo convencional, objetivando as seguintes faixas de número Kappa: 14, 16 e $18 \pm 0,5$.

Os cozimentos modificados pela utilização de perfil variado de álcali foram realizados num digestor M&K, adaptado para simulação dos princípios básicos das técnicas de cozimentos modificados.

Os cozimentos kraft modificados foram realizados com uma carga de álcali ativo variável, para atingir faixas de números Kappa 14, 16 e $18 \pm 0,5$, sulfidez de 25 %, expressos como Na_2O , com e sem a adição de antraquinona (0,05 % base madeira seca),

adicionada, quando do seu uso, no início do processo de cozimento. Observa-se que os cozimentos modificados, também foram realizados em duplicata.

Na Tabela 1, têm-se as condições que foram adotadas nos cozimentos modificados.

Tabela 1. Condições cozimentos kraft modificados.

Injeção	Temperatura (°C)	Retenção (minutos)	Carga do Álcali Ativo (%)	Relação licor:madeira	Fator H
1 ^a	135	30	56,0	3:1	20
2 ^a	160	45	10,5	3:1	300
3 ^a	160	60	23,0	3:1	400
4 ^a	140	40	10,5	4:1	40

3.2.4 Análise dos cozimentos

3.2.4.1 Determinação de rendimento

Para cada cozimento foi determinada a quantidade de celulose absolutamente seca produzida. A relação percentual entre a massa de celulose absolutamente seca produzida e a massa de madeira absolutamente seca forneceu o rendimento bruto.

Em seguida, por meio da depuração em depurador laboratorial com fenda de 0.2 mm, os rejeitos foram separados da polpa celulósica produzida. Estes rejeitos foram secos em estufa a 105 ± 2 °C. A relação percentual entre a massa seca de rejeitos e a massa seca de madeira forneceu o teor de rejeitos. A determinação do rendimento depurado foi obtida pela diferença entre o rendimento bruto e o teor de rejeitos.

Determinou-se ainda o rendimento livre de lignina utilizando-se da seguinte fórmula:

$$\text{Rendimento livre de lignina (\%)} = \text{rendimento} - (\text{número kappa} \times 0,147)$$

3.2.4.2 Número kappa

O número kappa foi determinado pela norma TAPPI 236 cm-85.

3.2.4.3 Viscosidade

A determinação da viscosidade de cada amostra de polpa celulósica foi realizada de acordo com a norma TAPPI T230 om-94.

3.2.4.4 Teor de sólidos no licor negro

O teor de sólidos do licor negro coletado em cada cozimento foi determinado pela norma TAPPI T650.

3.2.4.5 Teor de matéria orgânica do licor negro

Determinou-se pela norma TAPPI T625 cm-85 o teor de matéria orgânica do licor de cozimento coletado em cada cozimento

3.2.4.6 Álcali ativo residual e pH do licor negro

Da amostra de licor negro coletada ao final de cada cozimento foram determinados os valores do álcali ativo residual e pH pela norma TAPPI T625 cm-85.

3.2.4.7 Determinação dos carboidratos da polpa produzida

Determinaram-se os carboidratos presentes na polpa celulósica produzida por cromatografia líquida de alto desempenho, conforme metodologia já descrita anteriormente para serragem de madeira (item 3.2.2.3), sendo substituída a serragem por polpa celulósica.

Obteve-se o valor da quantidade corrigida de glucanas na polpa marrom, que representa um a estimativa da fração de celulose na polpa livre de lignina pela fórmula:

$$G' (\%) = (G-X/10-M/1,7)*(1-X/2,12)$$

Onde: G'= valores de glucanas corrigidos, G = glucanas, X = xilanas e M = mananas. V= viscosidade, em cP.

Também, foram determinadas as pentosanas presentes na polpa celulósica produzida, consoante com a norma TAPPI T 223-cm84.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do material

As madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla* foram avaliadas quanto as seguintes variáveis: dimensões de cavacos, densidade básica, dimensões de fibras e composição química.

4.1.1 Densidade básica da madeira

A facilidade de determinação e as excelentes relações que mostra com outras características e processos de transformação fazem com que a densidade básica constitua-se em um índice universal para avaliar a qualidade da madeira. Isto tem sido bastante demonstrado, principalmente quando do seu emprego na área de celulose e papel.

Para a indústria de celulose e papel a adequada avaliação de densidade básica proporciona uma indicação do rendimento do processo a um determinado grau de deslignificação, bem como pode indicar o comportamento de algumas propriedades físico-mecânicas da polpa celulósica produzida.

As densidades básicas das madeiras estudadas são demonstradas na Tabela 2. Os resultados apresentados são médias de 5 repetições.

Tabela 2. Valores médios das densidades básicas dos cavacos de *Eucalyptus grandis* e *E. grandis* x *E. urophylla*, desvio padrão e coeficiente de variação.

Amostra	Densidade Básica (g/cm ³)	Desvio Padrão (g/cm ³)	Coef. de Variação (%)
<i>E. grandis</i>	0,424	0,0089	2,12
<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	0,543	0,096	1,77

A densidade básica dos cavacos de *E. grandis* demonstrou ser inferior ao material híbrido, respectivamente 0,424 e 0,543 g/cm³. Para ambos materiais o coeficiente de variação foram baixos (Tabela 2).

Observa-se que há uma diferença significativa nas densidades das matérias-primas empregadas. A densidade da madeira do *E. grandis* x *E. urophylla* é 28% maior que a densidade da madeira do *E. grandis* confirmando as observações encontradas na literatura (Couto, 1979; Brigatti et al., 1983; Jurado-Blanco & Lambeth, 1992; Bertolucci et al., 1993; Oda et al., 1995; Rosales & Stock, 1995; Rosales et al., 1997; Silva Jr. et al, 1997).

O efeito do ritmo de crescimento sobre a densidade básica da madeira é relatado por diversos autores. Panshin et al. (1962) citam a redução da densidade com o aumento da taxa de crescimento.

Ressalta-se que o material de *E. grandis* é proveniente de plantios comerciais da região do Vale do Rio Paraíba, onde não ocorre déficit hídrico e os solos são ricos em nutrientes (podzólicos), implicando tais fatores em uma alta produtividade florestal, acarretando numa baixa densidade básica em função do maior ritmo de crescimento da floresta.

O material genético híbrido de *E. grandis* x *E. urophylla* foi coletado em plantios comerciais da região de Luiz Antônio-SP; edafoclimaticamente, esta região se caracteriza pela existência de déficit hídrico e solos arenosos. Nestas condições a madeira tende a apresentar valores altos de densidade básica, em função do reduzido ritmo de crescimento da floresta.

O fator material genético também tem grande contribuição para variação de densidade básica da madeira. De acordo com Souza et al. (1979), para o gênero

Eucalyptus, a densidade básica varia com a espécie, com o local de plantio, com a idade e com a taxa de crescimento.

Os valores de 0,543 e 0,424 g/cm³ confirmam as afirmações anteriores sobre as regiões de plantios, respectivamente, Luiz Antônio e Vale do rio Paraíba e fator genético dos materiais.

4.1.2 Classificação granulométrica

Os cavacos gerados em picador industrial foram classificados, laboratorialmente, quanto: comprimento e espessura.

Para o comprimento dos cavacos, após a classificação granulométrica laboratorial, obteve-se, para os dois materiais, a seguinte distribuição por peneira, consoante com a Tabela 3.

Tabela 3. Distribuição granulométrica de comprimento de cavacos, em porcentagem (peso), de *E. grandis* e *E. grandis* x *E. urophylla*, classificados em laboratório.

Tamanho Médio Ponderado (mm)	Tamanho Médio Ponderado (%)	
	<i>E. grandis</i>	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>
0	0,6	0,3
5	8,0	4,1
10	31,3	19,3
16	34,6	22,3
22	17,0	45,0
29	8,50	9,0

Descartou-se da classificação de comprimento as frações dos cavacos retidos na peneira de 29 mm e os que ultrapassaram a peneira de 5 mm de diâmetro de furo. As quantidades descartadas 9,1 e 9,3 % para o *E. grandis* e híbrido, respectivamente, foram próximas.

Na Figura 1 são apresentadas as distribuições de porcentagem em massa e acumulada para comprimento de cavacos para ambos materiais.

Figura 1 - Distribuições das porcentagens em massa por peneira e acumulada para comprimento médio ponderado dos cavacos de *E. grandis* e *E. grandis* x *E. urophylla*.

Os cavacos demonstraram, entre eles, diferença quanto à distribuição de comprimento. Para a amostra de híbrido observa-se um acúmulo nas peneiras de 22 e 16 (67,3 %). Já para o *E. grandis* uma distribuição mais homogênea pode ser observada.

Seguido ao descarte dos cavacos, procedeu-se à classificação de espessura das amostras. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Distribuição em espessura dos cavacos, em porcentagem, para *E. grandis* e *E. grandis* x *E. urophylla*, classificados em laboratório.

Classe de Espessura (mm)	Distribuição em Espessura (%)	
	<i>E. grandis</i>	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>
0	2,0	7,5
2	17,6	8,8
4	50,9	21,7
6	20,9	41,7
8	4,5	18,9
10	4,1	1,4

Após a esta classificação descartou-se os cavacos retidos na peneira de 10 mm e os que ultrapassaram a peneira de 2 mm. Portanto 6,1 e 8,9 % do *E. grandis* e do híbrido, respectivamente, foram eliminados.

Miranda & Barrichelo, 1990, comentam que durante muito tempo o comprimento dos cavacos foi considerado a dimensão mais importante na produção de celulose. Porém recentemente, constatou-se que a espessura é a dimensão responsável pela maior homogeneidade da polpa, quando o processo de polpação é o kraft.

A impregnação dos cavacos se dá por difusão e penetração. Segundo Silva (1997), a impregnação do cavaco com o licor de cozimento é de fundamental importância para o desempenho do processo de polpação. Na direção transversal a impregnação se dá por meio da difusão uma vez que as membranas das pontuações não são permeáveis e impedem a passagem de líquidos. Por esta razão a espessura dos cavacos é um parâmetro restritivo ao processo de impregnação.

As maiores porcentagens para ambas amostras são notadas nas peneiras com espessuras de 6 e 4 mm. Assim sendo a grande quantidade de cavacos com espessura acima de 4 mm, 80,3 % e 79,7%, respectivamente para *E. grandis* e *E. grandis* x *E. urophylla*, pode prejudicar o processo de impregnação dos cavacos no sentido transversal através da difusão. Para o híbrido tal fato é agravado pela maior densidade básica da madeira.

Wehr (1991), estudando 4 diferentes qualidades de madeira de *E. grandis*, cita que em picador de disco industrial os tipos de madeira de maior densidade básica geraram maiores quantidades de cavacos de maior espessura. Cavacos de diferentes espessuras mostraram diferenças na densidade básica, na composição química e conseqüentemente nos resultados, quando processados simultaneamente. Os cavacos com espessura entre 2 e 6 milímetros sempre conduziram aos melhores resultados, independente do tipo de madeira.

As variações que ocorrem na densidade básica e no teor de umidade da madeira são características que apresentam alta correlação com as resistências mecânicas da madeira, contribuem para as variações nas dimensões dos cavacos. Comentam Carvalho et al. (1998), que a maior densidade básica geralmente está relacionada com a maior dificuldade no processo de picagem da madeira, que leva a uma maior heterogeneidade nas dimensões dos cavacos, com influência nos processos de impregnação e penetração dos licores de cozimento e reflexos no rendimento depurado de polpa.

O híbrido apresentou nas peneiras de 10 e 8 mm uma maior retenção de cavacos, provavelmente devido a sua maior densidade básica da madeira, consoante com citação anterior.

Na Figura 2 são apresentadas as distribuições de porcentagem em massa e acumulada para espessura de cavacos para ambos materiais.

Figura 2 - Distribuições das porcentagens em massa por peneira e acumulada para espessura dos cavacos de *E. grandis* e *E. grandis* x *E. urophylla*.

Pela Figura 2 observa-se um comportamento similar para os materiais avaliados quanto à distribuição por espessura não mostrando diferenças significativas, mesmo com a densidade básica diferentes entre os materiais.

4.1.3 Composição química da madeira

O processo de polpação é fortemente influenciado pela composição química da madeira, a qual é de grande importância para a eficiência do processo de polpação, influenciando no consumo de reagentes, no rendimento em celulose e na quantidade de sólidos gerados. Os extrativos e a lignina são constituintes considerados como indesejáveis no processo de produção de polpas celulósicas químicas, sendo suas corretas determinações indicativos que podem propiciar, indiretamente, estimativas sobre rendimento de processo e consumo de reagentes durante a polpação.

Os resultados dos teores de holocelulose, lignina klason e extrativos totais dos cavacos de *E. grandis* e *E. grandis* x *E. urophylla* são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Composições químicas dos cavacos de *E. grandis* e *E. grandis* x *E. urophylla*.

Parâmetro	<i>E. grandis</i>		<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	
	Média	Coef. de variação (%)	Média	Coef. de variação (%)
Holocelulose (%)	71,66	8,70	69,21	3,20
Lignina insolúvel (%)	24,63	1,93	26,42	0,46
Lignina solúvel (%)	2,67	1,06	2,31	0,58
Extrativos totais (%)	1,04	0,57	2,06	0,08

Ambos materiais, quanto à composição química, podem ser indicados para utilização como matéria-prima para produção de celulose, porém características superiores são observadas para o *E. grandis*. Segundo Carvalho et al. (1998), em geral maiores teores de lignina presentes na madeira podem exigir maiores cargas de reagentes químicos durante o processo de cozimento, assim como maiores teores de extrativos, que também colaboram para tal, além de possuírem maior potencial para formação de depósitos de “pitch” em equipamentos, principalmente, telas e feltros, e, ainda, afetarem o potencial de absorção de líquidos no papel.

Carneiro et al. (1997), estudando madeira de *E. grandis* comenta que o consumo de reagentes (carga alcalina) para produzir celulose não branqueada com o mesmo número kappa, variou ao longo do tronco de forma similar à composição química das madeiras, sendo maior nas regiões com maiores teores de lignina e de extrativos, confirmando o efeito significativo desses constituintes da madeira na demanda de reagentes.

Os resultados obtidos na análise de composição química podem ser considerados consoantes com resultados apresentados por Barrichelo & Foelkel (1975 a, 1975 b) e Barrichelo & Brito (1977) para madeiras de *Eucalyptus* spp.

Associando-se a densidade básica da madeira (Tabela 2) e o teor de lignina que pode ser visto na Tabela 5, é provável que a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla* necessite de condições mais drásticas para obtenção de polpa com mesmo grau de deslignificação, expresso pelo número kappa.

O hidrolisado, de ambos materiais genéticos, obtido a partir da determinação da lignina klason foi coletado e utilizado para determinações de glucanas, xilanas (somatória de xilose, manose e galactose), ácido glicourônico, arabinanas e grupos acetis via cromatografia líquida de alto desempenho. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Composição química da madeira de *E. grandis* e *E. grandis* x *E. urophylla*.

Parâmetro	<i>E. grandis</i>	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>
Extrativos totais (%)	1,03	2,06
Lignina solúvel (%)	2,67	2,31
Lignina insolúvel (%)	24,63	26,42
Grupos acetis (%)	3,37	3,48
Ácido glicourônico (%)	1,81	1,87
Carboidratos (%)*	62,81	62,68
Glucanas	49,80	48,50
Xilanas	12,73	13,92
Arabinanas	0,28	0,26

* somatório dos polímeros de glucanas, xilanas e arabinanas.

Os somatórios dos constituintes químicos das madeiras analisadas foram 96,32 e 98,82 % para o *E. grandis* e para o híbrido, respectivamente. Valores podem ser considerados aceitáveis uma vez que não foram levados em consideração os compostos voláteis e as cinzas. Além disso, os constituintes da madeira formam uma matriz o que torna difícil o isolamento de um componente, sem afetar um outro.

Em termos de carboidratos, observa-se que uma maior presença de hemiceluloses é observada para o material híbrido. Já o *E. grandis* apresentou maior quantidade de hexoses 49,80 contra 48,50 % do híbrido.

Os teores de holocelulose foram 62,81 e 62,68 %, respectivamente para o *E. grandis* e híbrido. Em termos de hemiceluloses, calculou-se para o *E. grandis* um total de 20,27 % da massa total de madeira, sendo que para a de *E. grandis* x *E. urophylla* este valor foi de 22,21 % da massa total.

Wallis et al. (1996a) estudando madeira de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens* determinaram, na composição química por cromatografia de troca aniônica de alto desempenho, valores de celulose da ordem de $44,7 \pm 0,5 \%$ e $41,2 \pm 0,7 \%$ respectivamente. Em termos de hemiceluloses para *Eucalyptus globulus* foi de $27,3 \pm 0,9 \%$ e para *Eucalyptus nitens* $29,4 \pm 0,8 \%$. Se comparados aos valores apresentados na Tabela 6, composição química por cromatografia líquida de alto desempenho, observa-se uma diferença nos teores de celulose e hemiceluloses.

Já a composição química por cromatografia líquida de alto desempenho para madeira de *E. grandis*, determinada por Fantuzzi Neto (1997), em termos de carboidratos, foi de $64,6 \%$, próximos aos valores apresentados na Tabela 6 para madeira de *E. grandis* e também de *E. grandis* x *E. urophylla*.

4.1.4 Dimensões das fibras

As dimensões das fibras, comprimento, largura, diâmetro do lume e espessura de parede são importantes, pois as propriedades físico-mecânicas da polpa celulósica relacionam-se, fundamentalmente com estas características .

Na Tabela 7 são apresentados os resultados da análise de dimensão de fibras de *E. grandis* e *E. grandis* x *E. urophylla*.

Tabela 7. Dimensões de fibras das madeiras, índice de enfiamento, coeficiente de flexibilidade, fração parede e índice de Runkel de *E. grandis* e *E. grandis* x *E. urophylla*.

Parâmetro	<i>E. grandis</i>	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>
Comprimento de fibra (mm)	1,17	1,18
Largura da fibra (µm)	18,90	19,10
Diâmetro do lume (µm)	11,20	10,20
Espessura da parede (µm)	3,85	4,45
Índice de enfiamento (%)	62	61
Coeficiente de flexibilidade (%)	59	53
Fração parede (%)	40	46
Índice de Runkel	0,688	0,873

Pela Tabela 7 observa-se para as dimensões das fibras, que ambas as matérias-primas apresentam valores bastante semelhantes com exceção esperada para a espessura da parede, determinando reflexos sobre o coeficiente de flexibilidade, fração parede e índice de Runkel. Isso permite inferir que a polpa de *E. grandis* x *E. urophylla* produzirá papel mais rígido, mais volumoso (“bulk”) e mais opaco. Como as ligações interfibras serão menores, provavelmente os papéis apresentarão menores resistências à tração a ao arrebentamento, porém maiores resistências ao rasgo para um mesmo grau de deslignificação (Foelkel et al., 1976; Foelkel, 1977; Cláudio-da-Silva Júnior, 1983; Carpim et al., 1987; Chiang et al., 1988; Oliveira et al., 1990; Ataíde & Figueiredo, 1992).

Os resultados apresentados e discutidos de classificação granulométrica, densidade básica, composição química e dimensões de fibras indicam uma grande variação entre as matérias-primas com relação à qualidade da madeira, sendo, portanto os materiais distintos para produção de polpa celulósica.

4.2 Cozimentos

Na Tabela 8 são apresentados os resultados médios (2 repetições) relacionados aos parâmetros dos tipos de processos de polpações e características das polpas obtidas nos tratamentos para material de *E. grandis*.

Tabela 8. Parâmetros dos processos de polpações convencional, convencional-AQ, modificado e modificado-AQ e características da polpa celulósica para *E. grandis*.

	Faixa de kappa	Álcali Ativo*	RB	RD	Rejeitos	Viscosidade	kappa
Cozimento		(%)	(%)	(%)	(%)	(cP)	
Convencional	18	12,0	56,00	54,92	1,11	54,8	18,5
	16	13,0	55,36	55,06	0,30	42,5	16,2
	14	14,5	54,11	54,06	0,05	29,6	13,9
Convencional-AQ	18	11,5	56,09	54,49	1,60	51,6	18,3
	16	12,5	55,50	55,17	0,33	48,6	15,7
	14	13,0	54,59	54,47	0,12	33,8	14,5
Modificado	18	21,0	54,41	54,34	0,07	59,5	17,7
	16	22,5	53,74	53,72	0,02	67,6	15,5
	14	24,0	53,56	53,54	0,02	73,1	14,5
Modificado-AQ	18	17,5	54,87	54,78	0,09	78,0	18,0
	16	19,0	54,32	54,26	0,06	79,0	15,7
	14	20,5	54,04	54,01	0,03	72,6	14,2

Onde, RB = rendimento bruto, RD = rendimento depurado. *Álcali ativo como Na₂O.

Pelos resultados dos cozimentos experimentais com *E. grandis* apresentados na Tabela 8 observa-se que dentro de cada tipo de cozimento para as diferentes faixas de kappa (18, 16 e 14) os valores de rendimento bruto e depurado apresentaram variação.

Na Figura 3 são apresentados os valores de rendimento depurado de *E. grandis* dos diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa.

Figura 3 - Valores de rendimento depurado, em porcentagem, dos diferentes cozimentos e faixas de número kappa para *E. grandis*.

Pela Figura 3 pode ser observada a variação de rendimento depurado entre os tipos de cozimentos para a mesma faixa de número kappa.

Em termos de rejeitos, pela Tabela 7, observa-se uma menor variação para os cozimentos modificados, os quais inclusive apresentaram pequena porcentagem de rejeitos, enquanto os cozimentos convencionais, com e sem antraquinona, demonstraram uma variação entre as faixas de kappa, diminuindo com o aumento da carga alcalina. O menor teor de rejeitos, observado para os cozimentos modificados, indica uma maior uniformidade do cozimento e que está relacionado com uma melhor impregnação, mostrando-se assim umas das vantagens dos cozimentos modificados.

A Figura 4 apresenta os valores de viscosidade da polpa celulósica obtida a partir de *E. grandis* nos diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa.

Figura 4 - Valores de viscosidade, em cP, para polpas celulósicas obtidas em diferentes tipos de cozimentos e faixa de número kappa para *E. grandis*.

Na Figura 4 observa-se para viscosidade diferenças entre os cozimentos convencionais com e sem aplicação de antraquinona e, ainda, para o modificado sem aplicação de antraquinona, quando se variou a faixa de número kappa. Depende-se ainda da Figura 4 que os cozimentos modificados são mais seletivos que os convencionais, ou seja, para um mesmo número kappa maior viscosidade, sendo essa mais uma vantagem do processo modificado, implicando que o processo de branqueamento poderá ser mais agressivo, se necessário.

A Figura 5 mostra os valores de álcali ativo aplicado nos diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa.

Figura 5 - Valores de álcali ativo, em porcentagem como Na_2O , para os diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa para *E. grandis*.

Pela Figura 5 diferenças são observadas, em termos de álcali ativo, principalmente, entre cozimentos modificados e convencionais. Os cozimentos modificados necessitaram de uma maior aplicação de carga alcalina, o que não necessariamente implica em maior consumo. A adição de antraquinona permitiu a redução do álcali aplicado, para ambos tipos de cozimentos, mas principalmente para o cozimento modificado, nos quais a redução para as três faixas de número kappa foi de 3,5 pontos percentuais, representando uma redução de 16,7 %, 15,9 % e 14,6 %, respectivamente para faixa de número kappa 18, 16 e 14.

A Figura 6 traz os valores de rendimento depurado para os diferentes valores de álcali ativo aplicado para *E. grandis*.

Figura 6 - Correlação entre álcali ativo, em porcentagem como Na_2O , e rendimento depurado, em porcentagem, para os diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa para *E. grandis*.

Pela Figura 6 observam-se, basicamente dois grupos de dados de rendimento depurado, para madeira de *E. grandis*, cuja separação pode ser notada tomando como ponto de referência o valor 16 do eixo de álcali ativo, ou seja, valores acima e abaixo de 16 para álcali ativo. Estes dois grupos permitem distinguir os tipos de cozimentos (convencional e modificado). Tal Figura permite inferir, de maneira geral, que os cozimentos convencionais propiciaram um rendimento depurado maior, a linha de tendência pode auxiliar na visualização.

A Figura 7 traz os valores de viscosidade para os diferentes valores de álcali ativo aplicado para *E. grandis*.

Figura 7 - Valores de viscosidade para os diferentes valores de álcali ativo, em porcentagem como Na_2O , aplicado para *E. grandis*.

A Figura 7 permite visualizar claramente dois agrupamentos de pontos, sendo estes agrupamentos os cozimentos modificados e os convencionais. Os modificados são os valores de viscosidade superiores a 60 cP e relativos a dosagens mais elevadas de álcali ativo (acima de 17 %). Já os cozimentos convencionais são os que apresentam valores de carga alcalina inferiores a 14,5 % e viscosidades abaixo de 55 cP. Evidencia-se por essa Figura a preservação dos carboidratos e a seletividade na deslignificação do cozimento modificado, no quais encontram-se valores superiores de viscosidade, consoante com Varma & Krishnagopalan (1995) comentando que a seletividade do cozimento (expressa pela viscosidade intrínseca da pasta de um determinado número kappa) é também melhorada pela divisão do licor branco, minimizando a degradação dos polissacarídeos.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados médios (2 repetições) relacionados aos parâmetros dos processos de polpações e características das polpas obtidas nos tratamentos para material de *E. grandis* x *E. urophylla*.

Tabela 9. Parâmetros dos processos de polpações convencional, convencional-AQ, modificado e modificado-AQ e características da polpa celulósica para *E. grandis* x *E. urophylla*.

	Faixa de kappa	Álcali Ativo (%)	RB (%)	RD (%)	Rejeitos (%)	Viscosidade (cP)	kappa
Cozimento		(%)	(%)	(%)	(%)	(cP)	
Convencional	18	14,0	52,82	52,12	0,70	37,2	18,2
	16	15,5	52,37	52,15	0,23	31,3	16,5
	14	17,0	50,25	50,20	0,05	27,4	14,3
Convencional-AQ	18	13,0	54,73	53,80	0,93	40,8	18,4
	16	14,5	51,30	50,99	0,31	40,0	16,5
	14	15,5	50,84	50,55	0,29	30,6	14,5
Modificado	18	21,0	51,79	51,79	0,05	60,5	18,5
	16	23,5	51,41	51,39	0,02	65,8	15,9
	14	26,5	50,52	50,51	0,01	62,6	14,3
Modificado-AQ	18	18,5	52,72	52,65	0,07	72,0	18,4
	16	20,5	51,52	51,50	0,02	68,8	16,2
	14	23,0	51,02	50,95	0,06	61,2	14,1

Onde, RB = rendimento bruto, RD = rendimento depurado. *Álcali ativo como Na₂O.

Pelos resultados dos cozimentos experimentais com *E. grandis* x *E. urophylla* apresentados na Tabela 9, observa-se que dentro de cada tipo de cozimento para as diferentes faixas de kappa os valores de rendimentos bruto e depurado apresentaram variações.

A Figura 8 apresenta os valores de rendimento depurado de *E. grandis* x *E. urophylla* dos diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa.

Figura 8 - Valores de rendimento depurado de *E. grandis* x *E. urophylla* dos diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa.

A Figura 8 demonstra a variação de rendimento depurado entre os tipos de cozimentos para a mesma faixa de número kappa para a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*, sendo observados valores de diferença acima de 2 pontos percentuais como para a faixa de número kappa 18.

Em termos de rejeitos, pela Tabela 9, observa-se uma menor variação para os cozimentos modificados, os quais inclusive apresentaram pequena porcentagem de rejeitos; enquanto que os cozimentos convencionais, com e sem antraquinona, demonstraram uma variação entre as faixas de kappa, diminuindo com o aumento da carga alcalina. Esse fato demonstra um aspecto vantajoso do cozimento modificado, mesmo ressaltando-se o fato de que o híbrido apresentou maior densidade básica e teor de lignina.

A Figura 9 traz os valores de viscosidade da polpa celulósica obtida a partir de *E. grandis* x *E. urophylla* nos diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa.

Figura 9 - Valores de viscosidade da polpa celulósica obtida a partir de *E. grandis* x *E. urophylla* nos diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa.

Na Figura 9 observa-se diferenças para viscosidade das polpas celulósicas de *E. grandis* x *E. urophylla* entre os cozimentos convencionais com e sem aplicação de antraquinona e, ainda, para o modificado com aplicação de antraquinona. Com a redução do número kappa, apresentou-se queda da viscosidade. Para o cozimento modificado sem adição de antraquinona da mesma madeira uma maior manutenção da viscosidade pode ser observada, quando se variou a faixa de kappa.

Numa avaliação entre tipos de cozimentos para *E. grandis* x *E. urophylla*, numa mesma faixa de kappa, pelas Figuras 8 e 9 e pela Tabela 9, observou-se que para a faixa de número kappa 18 os valores de rendimento bruto e depurado e viscosidade apresentaram diferenças entre cozimentos. Já para o parâmetro de teor de rejeitos diferenças não foram observadas. Para a faixa de número kappa 16 diferenças foram observadas para os valores de rendimento depurado e viscosidade, não ocorrendo para os teores de rejeitos e rendimento bruto. A faixa de número kappa 14 apresentou entre os tipos de cozimentos diferenças para os parâmetros viscosidade e teor de rejeitos.

A Figura 10 mostra os valores de álcali ativo aplicado nos diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa para o *E. grandis* x *E. urophylla*.

Figura 10 - Valores de álcali ativo, em porcentagem como Na_2O , para os diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa para *E. grandis* x *E. urophylla*.

Pela Figura 10 e Tabela 9 diferenças são observadas, em termos de álcali ativo, principalmente, entre cozimentos modificados e convencionais para o material híbrido. Os cozimentos modificados necessitaram de uma maior aplicação de carga alcalina, mas que não significa necessariamente maior consumo. A adição de antraquinona permitiu a redução do álcali aplicado, para ambos tipos de cozimentos, mas principalmente para o cozimento modificado, nos quais a redução para as três faixas de número kappa variou de 2,5 a 3,5 pontos percentuais, consoante com informação de Silva Júnior & Barrichelo (1995) que comentam que a antraquinona pode ser caracterizada como um agente flexibilizador de processo, pois apresenta vários efeitos que podem ser explorados, individualmente, em escala industrial, dos quais podemos citar o

A Figura 10 mostra os valores de álcali ativo aplicado nos diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa para o *E. grandis* x *E. urophylla*.

Figura 10 - Valores de álcali ativo, em porcentagem como Na_2O , para os diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa para *E. grandis* x *E. urophylla*.

Pela Figura 10 e Tabela 9 diferenças são observadas, em termos de álcali ativo, principalmente, entre cozimentos modificados e convencionais para o material híbrido. Os cozimentos modificados necessitaram de uma maior aplicação de carga alcalina, mas que não significa necessariamente maior consumo. A adição de antraquinona permitiu a redução do álcali aplicado, para ambos tipos de cozimentos, mas principalmente para o cozimento modificado, nos quais a redução para as três faixas de número kappa variou de 2,5 a 3,5 pontos percentuais, consoante com informação de Silva Júnior & Barrichelo (1995) que comentam que a antraquinona pode ser caracterizada como um agente flexibilizador de processo, pois apresenta vários efeitos que podem ser explorados, individualmente, em escala industrial, dos quais podemos citar o

aumento da qualidade da polpa, aumento do rendimento, redução da carga alcalina, aumento de produção, entre outros.

A Figura 11 traz os valores de rendimento depurado para os diferentes valores de álcali ativo aplicado para *E. grandis* x *E. urophylla*.

Figura 11 - Correlação entre álcali ativo, em porcentagem como Na_2O , e rendimento depurado, em porcentagem, para os diferentes tipos de cozimentos e faixas de número kappa para *E. grandis* x *E. urophylla*.

Pela Figura 11 observam-se, basicamente dois grupos de dados de rendimento depurado, para madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*. Estes dois grupos permitem distinguir os tipos de cozimentos (convencional e modificado). Nota-se uma boa correlação entre álcali ativo e rendimento depurado para os cozimentos modificados.

A Figura 12 traz os valores de viscosidade para os diferentes valores de álcali ativo aplicado para *E. grandis* x *E. urophylla*.

Figura 12 - Valores de viscosidade para os diferentes valores de álcali ativo, em porcentagem como Na_2O , aplicado para *E. grandis* x *E. urophylla*.

A Figura 12 permite visualizar claramente dois agrupamentos de pontos, sendo estes agrupamentos os cozimentos modificados e os convencionais. Os modificados são os valores de viscosidade superiores a 50 cP e relativos a dosagens mais elevadas de álcali ativo (acima de 18,5 %). Já os cozimentos convencionais são os que apresentam valores de carga alcalina inferiores a 17 % e viscosidades abaixo de 40 cP. Evidencia-se por essa Figura a preservação dos carboidratos e a seletividade na deslignificação do cozimento modificado, no quais encontram-se valores bem superiores de viscosidade

Com o objetivo de avaliar estatisticamente os fatores definidos neste trabalho - materiais genéticos, a intensidade de deslignificação (número kappa), processos de polpação e eficiência da antraquinona e suas possíveis interações realizaram-se análises de variância para os seguintes parâmetros: álcali ativo, rendimento depurado, teor de rejeitos, teor de sólidos secos/odt e viscosidade. À análise de variância aplicou-se um teste F para determinar a existência de diferença estatística significativa para os fatores e para as interações duplas dos fatores, consoante com os parâmetros escolhidos. Deve-se

Figura 12 - Valores de viscosidade para os diferentes valores de álcali ativo, em porcentagem como Na_2O , aplicado para *E. grandis* x *E. urophylla*.

A Figura 12 permite visualizar claramente dois agrupamentos de pontos, sendo estes agrupamentos os cozimentos modificados e os convencionais. Os modificados são os valores de viscosidade superiores a 50 cP e relativos a dosagens mais elevadas de álcali ativo (acima de 18,5 %). Já os cozimentos convencionais são os que apresentam valores de carga alcalina inferiores a 17 % e viscosidades abaixo de 40 cP. Evidencia-se por essa Figura a preservação dos carboidratos e a seletividade na deslignificação do cozimento modificado, no quais encontram-se valores bem superiores de viscosidade

Com o objetivo de avaliar estatisticamente os fatores definidos neste trabalho - materiais genéticos, a intensidade de deslignificação (número kappa), processos de polpação e eficiência da antraquinona e suas possíveis interações realizaram-se análises de variância para os seguintes parâmetros: álcali ativo, rendimento depurado, teor de rejeitos, teor de sólidos secos/odt e viscosidade. À análise de variância aplicou-se um teste F para determinar a existência de diferença estatística significativa para os fatores e para as interações duplas dos fatores, consoante com os parâmetros escolhidos. Deve-se

destacar que antes da aplicação da análise de variâncias os dados foram testados quanto à homogeneidade de variância para verificar se era realmente possível aplicação da estatística comentada.

O álcali ativo é um dos principais parâmetros dos processos de polpação, pois está diretamente relacionado com a intensidade das reações de deslignificação e com a degradação dos carboidratos. Pelas Tabelas 8 e 9 observa-se a variação da carga alcalina aplicada. A queda de rendimento, com a redução do número kappa, é observada para os tratamentos realizados nesse estudo, independente do material genético. A carga alcalina utilizada, para uma mesma faixa de kappa, foi menor, independente do tipo de cozimento, para o material de *E. grandis*, conforme demonstram as Figuras 5 e 10. As maiores cargas alcalinas utilizadas foram 26,5 e 24 %, respectivamente para o híbrido e *E. grandis*, em cozimentos modificados sem adição de antraquinona. Já as menores cargas alcalinas utilizadas foram 13 e 11,5 %, respectivamente para o híbrido e *E. grandis*, em cozimentos convencionais com adição de antraquinona.

Na Tabela 10 apresenta-se a análise de variância para álcali ativo.

Tabela 10. Análise de variância e teste F para o parâmetro álcali ativo (%).

C V	G L	S Q	Q M	F	α
MG	1	0,1464	0,1464	809,31 **	< 0,0001
Cozimento	1	2,3104	2,3104	12776,3 **	< 0,0001
Kappa	2	0,2536	0,2536	701,21 **	< 0,0001
AQ	1	0,1492	0,14922	825,18 **	< 0,0001
MG*cozimento	1	0,0249	0,0249	137,79 **	< 0,0001
MG*kappa	2	0,0003	0,0059	16,25 **	< 0,0001
MG x antraquinona	1	0,0003	0,0003	1,76 n.s.	0,1933
Kappa x cozimento	2	0,0007	0,0007	1,92 n.s.	0,1621
Cozimento x AQ	1	0,0200	0,0200	110,58 **	< 0,0001
Kappa x AQ	2	0,0012	0,0006	3,18 n.s.	0,0544
Resíduo	33	0,0060	0,0002		
Total	47	2,9185			

Os valores do teste F seguidos de ** demonstram efeito significativo ao nível de $\alpha < 0,01$ de significância. Observações: MG = materiais genéticos; AQ = antraquinona e n.s. = não significativo.

Os resultados apresentados na Tabela 10 devem ser criteriosamente analisados, não apenas pela ótica estatística, mas fundamentalmente sob a ótica tecnológica.

Os materiais genéticos considerados neste trabalho apresentaram diferença significativa em termos de consumo de álcali ativo no processo de polpação conforme apresentado na Tabela 10. Esta diferença detectada estatisticamente tem como possível explicação as características químicas e anatômicas das espécies em questão. Nas Tabelas 2 e 5, respectivamente, observa-se que a madeira de *E. grandis* apresenta densidade básica e teores de lignina inferiores ao da madeira de híbrido; estas características justificam a diferença em relação ao álcali ativo.

Os processos modernos de polpação estão baseados na uniformidade de temperatura e de distribuição da carga alcalina. Alguns autores afirmam que um aumento na carga alcalina acarreta em perda de rendimento na polpação, como por exemplo, Gomide (1979), que observou que esses aumentos proporcionam perdas de rendimento em torno de 4%, em função dos mecanismos de dissolução dos carboidratos da madeira, e Rydholm (1965) que observou que o aumento na carga alcalina tende a diminuir o teor de hemiceluloses, com conseqüente redução de rendimento. Os processos modificados de polpação exigem maior aplicação de carga alcalina quando comparados aos processos convencionais. Neste trabalho, comparou-se processo convencional e processo modificado com distribuição de carga alcalina (conforme Tabela 1). A diferença significativa observada na Tabela 10 para tipos de processos de polpação tem como justificativa o fato de que em cozimentos com distribuição de carga alcalina, faz-se necessário uma maior aplicação de álcali visando a manutenção de condições favoráveis para as reações de deslignificação. Deve-se destacar que este resultado está em consonância com a literatura técnica disponível.

Os resultados apresentados na Tabela 10 mostram que existe diferença significativa entre os níveis de deslignificação (número kappa); considerando-se que o delineamento experimental deste trabalho está baseado em níveis de números kappa definidos (14, 16 e $18 \pm 0,5$), e que a estratégia adotada para obtenção destes níveis foi a variação da carga alcalina, a diferença significativa observada para número kappa na Tabela 10 torna-se óbvia.

A análise dos resultados apresentados na Tabela 10 mostra que a adição de antraquinona apresenta um efeito significativo sobre a carga alcalina. A antraquinona é um aditivo que intensifica as reações de deslignificação e contribui para a preservação dos carboidratos na madeira. Vários autores têm demonstrado que a adição de antraquinona permite a redução da carga alcalina visando a obtenção de um determinado nível de deslignificação (número kappa).

A análise isolada dos fatores considerados neste trabalho, material genético, tipo de processo de polpação, grau de deslignificação e adição de antraquinona, é bastante restrita, uma vez que estes estão interligados; considerando-se este aspecto é importante se analisar as interações entre os fatores.

Para o parâmetro álcali ativo, analisando a Tabela 10, as seguintes interações significativas foram encontradas: material genético e tipo de processo de polpação, material genético e grau de deslignificação e, ainda, tipo de processo de polpação e eficiência da antraquinona.

Conforme apresentado, anteriormente, os materiais genéticos considerados neste trabalho apresentam características de madeira bastante distintas, o que proporciona diferentes respostas frente ao processo kraft de polpação, como foi observado na Tabela 10 para álcali ativo. O mesmo acontece quando se consideram isoladamente os tipos de processos de polpação considerados nesta pesquisa. A análise dos resultados apresentados na Tabela 10 mostra que existe uma interação entre os materiais genéticos e processos de polpação adotados neste trabalho, sendo evidenciado um melhor desempenho para o *E. grandis*.

Outra interação encontrada, conforme a Tabela 10, foi entre os materiais genéticos e níveis de deslignificação, fato que era esperado, visto que a estratégia de se alcançar os níveis de deslignificação desejados foi com a variação do álcali ativo, e ainda, conforme já comentado os materiais genéticos apresentam características distintas, como por exemplo, a composição química. Pelos resultados anteriores observa-se que para um mesmo nível de deslignificação o material híbrido precisou de uma maior carga alcalina.

A interação entre os processos de polpação e a eficiência da antraquinona, somente foi observada para o parâmetro álcali ativo (%). Essa interação indica que a adição de antraquinona provocou diferenças significativas comprovando-se que esse aditivo reduz a carga alcalina do cozimento, consoante com resultados anteriormente apresentados. Holton¹, citado por Gomide et al. (1980) menciona que a adição de 0,025 a 0,05% de antraquinona permite para o processo kraft uma redução de 10 % no álcali ativo. Ressalta-se que os seus resultados mostram que a antraquinona é um aditivo eficiente com relação à redução da carga alcalina tanto para os convencionais, assim como para os modificados.

O rendimento depurado é um parâmetro fortemente influenciado pela qualidade da madeira, pela intensidade de deslignificação (número kappa) e pelo processo de polpação. Tal parâmetro tem um enorme impacto econômico, pois se correlaciona, por exemplo, com a área florestal a ser plantada e com a capacidade produtiva de uma planta de polpa celulósica. Na Tabela 11 é apresentada a análise de variância e teste F para o parâmetro rendimento depurado.

¹ HOLTON, H.H. A major new process: the soda additive pulping of softwoods. **Preprints tech.** v. 63, n. 5, p. 107-112, feb. 1977.

Tabela 11. Análise de variância e teste F para o parâmetro rendimento depurado (%).

C V	G L	S Q	Q M	F	α
MG	1	103,6350	103,6350	332,24 **	< 0,0001
Cozimento	1	2,5994	2,5994	8,33 **	0,0068
Kappa	2	16,8727	8,4363	27,05 **	< 0,0001
AQ	1	1,9724	1,9724	6,32 *	0,0170
MG*cozimento	1	0,1716	0,1716	0,55 n.s.	0,4635
MG*kappa	2	5,6138	2,9069	9,00 **	0,0008
MG x antraquinona	1	0,2715	0,2715	0,87 n.s.	0,3576
Kappa x cozimento	2	0,1849	0,0925	0,30 n.s.	0,7455
Cozimento x AQ	1	0,7326	0,7326	2,35 n.s.	0,1349
Kappa x AQ	2	1,5409	0,7704	2,47 n.s.	0,1001
Resíduo	33	10,2936	0,3119		
Total	47	143,8883			

Os valores do teste F seguidos de ** demonstram efeito significativo ao nível de $\alpha < 0,01$ de significância e * demonstram efeito significativo ao nível de $\alpha < 0,05$ de significância.

Observações: MG = materiais genéticos; AQ = antraquinona e n.s. = não significativo.

Analisando-se, do ponto de vista estatístico, pela Tabela 11 notam-se diferenças significativas para os fatores materiais genéticos, níveis de deslignificação, tipos de processo de polpação e eficiência da antraquinona quando se avalia o parâmetro rendimento depurado.

A diferença entre os materiais genéticos, apresentada na Tabela 11, quando se avalia o rendimento depurado está intimamente ligada a composição química e a densidade básica destes materiais. O *E. grandis* apresentou melhor desempenho tecnológico para rendimento depurado.

Pela Tabela 11, infere-se que os níveis de deslignificação também influenciam sobremaneira o rendimento depurado. Segundo Leite & Carvalho (1994), um aumento de 12 para 18 no número kappa de polpas não-branqueadas pode aumentar o rendimento em até 3 %. De acordo com Agarwal & Gustafson (1995) a deslignificação durante a polpação kraft é acompanhada por degradação dos carboidratos constituintes da madeira. Pelo menos três maneiras distintas de perda de carboidratos ocorrem no processo kraft: dissolução rápida de hemiceluloses de baixo peso molecular, reação de despolimerização

terminal e hidrólise alcalina de ligações glucosídicas. De maneira geral, quanto menor o número kappa menor o rendimento depurado, quando se raciocina em sistemas de polpação similares.

O cozimento modificado difere do cozimento convencional para rendimento depurado, conforme resultados apresentados na Tabela 11. Varma & Krishnagolpalan (1995), citam que a seletividade do cozimento (expressa pela viscosidade intrínseca da pasta de um determinado número kappa) é também melhorada pela divisão do licor branco. Adicionalmente, a extração freqüente do licor negro durante o cozimento em paralelo com a introdução de licor baixa o teor de sólidos no licor (que contem lignina e polissacarídeos dissolvidos) possibilitando uma maior deslignificação e, conseqüentemente, a utilização de temperaturas mais baixas de cozimento, o que proporciona maiores viscosidades e rendimentos. Neste estudo os resultados de viscosidade (Tabela 8 e 9) corroboram para a citação anterior, porém não fica evidenciado de forma clara que os resultados de rendimento depurado apresentados nas mesmas Tabelas para os cozimentos modificados sejam superiores. Otimizações nas condições experimentais dos cozimentos modificados são necessárias e faz parte de um próximo estudo a ser desenvolvido.

A eficiência da antraquinona também influenciou os resultados de rendimento depurado. É sabido que a antraquinona age na preservação dos carboidratos, aumentando o rendimento. Entre outros autores, Holton, numa publicação de Hanson & Michaels (1978), menciona que a adição de 0,025 – 0,050% de antraquinona permite um aumento de 1-2% no rendimento, o que pode justificar a diferença estatística encontrada quando se utiliza antraquinona. Segundo Silva Júnior et al. (1998) a antraquinona tem sido usada como aditivo nos processos kraft e soda de polpação devido à sua alta atividade catalítica no processo de polpação atuando nas reações de deslignificação e, ainda, protegendo as cadeias de celulose contra reações de despolimerização terminal. Confirma-se o efeito positivo da adição da antraquinona pelo fato de permitir a redução do teor de álcali ativo para obtenção de rendimentos e números kappa equivalentes.

A viscosidade é uma variável associada à qualidade da polpa celulósica produzida, podendo, dentro de certos limites, estar correlacionada com resistências

físico-mecânicas e rendimento de processo de polpação. Axegard & Wiken (1981) observam que a degradação dos carboidratos é expressa, na maioria dos trabalhos, pela perda de viscosidade e perda de rendimento. Generalizando-se, pelas Tabelas 8 e 9, observa-se que o *E. grandis* apresentou valores superiores de viscosidade para os tratamentos testados quando comparado ao híbrido, fato que pode estar ligado à variação da carga alcalina aplicada para atingir os diferentes níveis de deslignificação. Para os cozimentos convencionais (com ou sem adição de antraquinona), tanto para o *E. grandis* como para o *E. grandis* x *E. urophylla* são observados diminuições da viscosidade com o aumento do teor de álcali ativo. Isso se explica, pois a maior carga de álcali, além de reduzir a lignina, também ataca os polissacarídeos da madeira, reduzindo seus pesos moleculares e, conseqüentemente, a viscosidade da polpa.

Na Tabela 12 é apresentada a análise de variância e teste F para o parâmetro viscosidade.

Tabela 12. Análise de variância e teste F para o parâmetro viscosidade (cP).

C V	G L	S Q	Q M	F	α
MG	1	867,0000	867,0000	23,39 **	< 0,0001
Cozimento	1	9752,70001	9752,7001	263,09 **	<0,0001
Kappa	2	794,3004	397,1502	10,71 **	0,0003
AQ	1	248,4300	248,4300	6,70 *	0,0142
MG*cozimento	1	1,5408	1,5408	0,04 n.s.	0,8397
MG*kappa	2	4,2088	2,1044	0,06 n.s.	0,9449
MG x antraquinona	1	28,8300	28,8300	0,78 n.s.	0,3842
Kappa x cozimento	2	359,1629	179,5815	4,84 *	0,0143
Cozimento x AQ	1	9,5408	9,5408	0,26 n.s.	0,6153
Kappa x AQ	2	193,2788	96,6394	2,61 n.s.	0,0889
Resíduo	33	1223,3133	37,0701		
Total	47	13482,3067			

Os valores do teste F seguidos de ** demonstram efeito significativo ao nível de $\alpha < 0,01$ de significância e * demonstram efeito significativo ao nível de $\alpha < 0,05$ de significância.

Observações: MG = materiais genéticos; AQ = antraquinona e n.s. = não significativo.

Quanto ao parâmetro viscosidade observam-se, pela Tabela 12, diferenças significativas para os fatores materiais genéticos, níveis de deslignificação, tipos de processo de polpação e para a eficiência de antraquinona.

Pela Tabela 12 infere-se, para o parâmetro viscosidade, que o *E. grandis* difere do *E. grandis* x *E. urophylla*. Novamente ressalta-se que as características químicas e físicas colaboram para resultados diferentes de viscosidade entre os materiais genéticos. Associando-se a densidade básica da madeira (Tabela 2) e o teor de lignina que pode ser visto na Tabela 5, observa-se que a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla* necessita de condições mais drásticas para obtenção de polpa com mesmo grau de deslignificação, expresso pelo número kappa, contribuindo dessa forma para a maior degradação dos carboidratos no material híbrido.

Como esperado os níveis de deslignificação apresentam diferenças para viscosidade. O parâmetro viscosidade é fortemente influenciado por condições de cozimento, como carga alcalina. Portanto, diferenças estatísticas significativas eram esperadas. A redução do número kappa conduz a queda de viscosidade. Segundo Park & Pinto (1990), além da deslignificação, durante a polpação ocorre a degradação de carboidratos, isto é, de celulose e de hemiceluloses, principalmente devido às reações de “descascamento” (“peeling”) que acarreta em queda do rendimento da polpação e devido à hidrólise alcalina das ligações glicosídicas que conduz a redução viscosidade da pasta celulósica.

Os tipos de processo de polpação também diferem entre si para a viscosidade. Observa-se uma maior viscosidade para os cozimentos modificados. Fantuzzi Neto (1997) analisou o comportamento da madeira de *E. grandis* nos processos de polpação kraft convencional e modificado, considerando-se o consumo de reagentes químicos, a degradação e a dissolução da lignina e dos carboidratos para este experimento a viscosidade da polpa do cozimento convencional foi de 39,2 cP e da polpa do cozimento modificado foi de 72,2 cP. Essa elevada viscosidade para o processo modificado é uma indicação de que o número kappa poderia ser reduzido à níveis mais baixos, sem comprometer a qualidade da polpa, em comparação com o processo convencional. Uma vantagem da elevada viscosidade do cozimento modificado é tornar a etapa de

branqueamento mais flexível, obtendo-se, no final, uma polpa com a qualidade desejável.

Este fato pode estar relacionado a maior degradação de hemiceluloses que foi observada (Tabelas 20 e 21), visto que os rendimentos dos processos modificados não foram superiores ao cozimento convencional. A eficiência da antraquinona também influenciou o parâmetro viscosidade. Observa-se que valores maiores de rendimento são observados para os tratamentos com antraquinona adicionada na polpação. O efeito benéfico da adição de antraquinona em licores de polpação sobre a taxa de deslignificação e sobre a estabilização de polissacarídeos tem sido assunto de vários trabalhos. Kosikova et al. (1980) citam que o uso de antraquinona estabiliza polissacarídeos e acelera a deslignificação em polpações alcalinas, melhorando a qualidade da polpa, expressa pela viscosidade.

Ainda pela Tabela 12 infere-se que os tipos de processo de polpação são diferentes para pelo menos um nível de deslignificação para o parâmetro viscosidade (cP). Dessa maneira as faixas de número kappa geram diferentes valores de viscosidade. Silva (1996) apresentou que polpas kraft de eucalipto provenientes de madeira de mais fácil deslignificação apresentaram maiores valores de viscosidade quando comparadas às de deslignificação mais difícil, pois necessitam de uma quantidade de carga alcalina menor, para se atingir um mesmo número kappa.

Na Tabela 13 é apresentada a análise de variância e teste F para o parâmetro teor de rejeitos.

Tabela 13. Análise de variância e teste F para o parâmetro teor de rejeitos (%).

C V	G L	S Q	Q M	F	α
MG	1	0,0524	0,0524	2,51 n.s.	0,1227
Cozimento	1	3,0701	3,0701	146,99**	<0,0001
Kappa	2	2,4880	1,2440	59,56 **	<0,0001
AQ	1	0,1817	0,1817	8,70 **	0,0058
MG*cozimento	1	0,0311	0,0311	1,49 n.s.	0,2311
MG*kappa	2	0,1053	0,0526	2,52 n.s.	0,0958
MG x antraquinona	1	0,00001	0,00001	0,00 n.s.	0,9461
Kappa x cozimento	2	1,1933	1,1933	28,57 **.	<0,0001
Cozimento x AQ	1	0,0720	0,0720	3,45 n.s.	0,0723
Kappa x AQ	2	0,0033	0,0016	0,08 n.s.	0,9245
Resíduo	33	0,6892	0,02088		
Total	47	7,8865			

Os valores do teste F seguidos de ** demonstram efeito significativo ao nível de $\alpha < 0,01$ de significância e * demonstram efeito significativo ao nível de $\alpha < 0,05$ de significância.

Observações: MG = materiais genéticos; AQ = antraquinona e n.s. = não significativo.

Em termos de teor de rejeitos (%), pela Tabela 13, observam-se diferenças significativas para os níveis de deslignificação, tipos de processo de polpação e eficiência de antraquinona.

Para teor de rejeitos entre os tipos de processos de polpação, quantidades inferiores foram observadas para os cozimentos modificados. Segundo Busnardo & Foelkel (1979), o licor de cozimento contendo os agentes de deslignificação deve estar presente no interior dos cavacos para que ela ocorra. E esta impregnação deve acontecer antes que a temperatura máxima de cozimento seja atingida para evitar problemas como, por exemplo, aumento no teor de rejeitos. Nesse contexto os cozimentos modificados podem contribuir positivamente.

Com relação aos níveis de deslignificação, o aumento da carga alcalina, estratégia utilizada para atingir os kappas 14, 16 e 18, reduz o teor de rejeitos, conduzindo a diferença que foi observada.

A eficiência da antraquinona afeta positivamente o teor de rejeitos levando a uma diminuição; diferença estatística foi observada entre os tratamentos com e sem adição de antraquinona.

As diferenças das densidades básicas e composição química entre as madeiras, confirmam que o *E. grandis*, além de requerer menores quantidades de álcali apresenta a vantagem de produzir polpa celulósica com maiores rendimentos depurados para um mesmo número kappa e tipo de cozimento equivalente. Auxiliando a interpretação, a Figura 13 apresenta os valores de consumo específico de madeira por tonelada de celulose produzida para os dois materiais genéticos em diferentes cozimentos e faixa de

kappa.

Figura 13 - Valores de consumo específico de madeira base peso (ton de madeira/ton de celulose) para os dois materiais genéticos em diferentes cozimentos e faixa de kappa.

Pela Figura 13 observa-se um menor consumo de madeira para os cozimentos com *E. grandis* e de maneira geral, para ambos materiais, um aumento no consumo específico com a queda do número kappa. Porém o consumo específico é menor para o material híbrido, consoante com a Figura 14.

Figura 14 - Valores de consumo específico de madeira base volume (m^3 de madeira/ ton de celulose produzida) para os dois materiais genéticos em diferentes cozimentos e faixas de kappa.

Os consumos específicos de madeira base peso e volume, apresentados nas Figuras 13 e 14, também devem ser observados quando se comparam os dois materiais genéticos. Segundo Foelkel (1974), a dependência entre a densidade básica da madeira e o rendimento em cozimento kraft deve ser considerado com cautela. Embora sejam apresentadas relações bem definidas em alguns trabalhos, estas relações não deveriam ser generalizadas, quando se considera o rendimento baseado no peso da madeira. Já quando se considera como base o volume de madeira, pode-se afirmar que densidades básicas mais elevadas conduzem a maiores rendimentos em celulose. Foelkel (1978) comenta que madeiras muito leves levam à redução do rendimento volumétrico em celulose, enquanto madeiras pesadas apresentam dificuldades na picagem e impregnação, consomem quantidades elevadas de reagentes, levam a baixos rendimentos gravimétricos e elevados teores de rejeitos. Neste contexto infere-se que a madeira de *E. grandis* apresenta um desempenho melhor para o consumo específico base peso, devido

ao maior rendimento gravimétrico, enquanto o material híbrido tem um comportamento melhor para o consumo específico base volume.

4.3 Características dos licores negros

Na Tabela 14 encontram-se os resultados obtidos das análises dos licores negros dos tratamentos envolvendo madeira de *E. grandis*. Os valores apresentados são médios de duas repetições para cada tratamento.

Tabela 14. Características dos licores negros dos processos de polpações convencional, convencional-AQ, modificado e modificado-AQ e características da polpa celulósica para *E. grandis*.

Faixa de kappa		pH	AAR	AT	TS	MO	MI
Cozimento			g/l	g/l	(%)	(%)	(%)
Convencional	18	11,9	7,10	20,69	14,95	73,40	26,60
	16	11,3	5,68	24,13	17,70	73,51	26,49
	14	12,8	8,87	29,61	16,40	71,26	28,74
Convencional-AQ	18	11,5	5,27	17,44	12,70	73,81	26,19
	16	12,4	5,88	19,40	13,60	71,88	28,12
	14	11,8	6,08	20,48	15,60	72,35	29,97
Modificado	18	1 ^a inj.	13,3	20,88	29,11	10,97	40,80
		2 ^a inj.	12,9	8,03	14,66	8,53	28,12
		3 ^a inj.	13,1	10,84	15,66	7,01	34,22
		4 ^a inj.	13,1	8,03	9,84	3,22	46,94
Modificado	16	1 ^a inj.	13,4	23,49	31,32	10,77	45,39
		2 ^a inj.	13,0	9,64	16,66	9,28	27,75
		3 ^a inj.	13,2	12,65	19,47	7,26	35,13
		4 ^a inj.	13,2	10,24	12,45	3,27	51,22
Modificado	14	1 ^a inj.	13,4	24,69	33,33	11,24	43,50
		2 ^a inj.	13,1	10,84	18,27	9,34	30,06
		3 ^a inj.	13,2	15,26	20,28	7,10	38,93
		4 ^a inj.	13,2	11,44	13,85	3,35	55,95
Modificado-AQ	18	1 ^a inj.	13,2	14,93	23,31	9,42	40,99
		2 ^a inj.	12,4	5,52	12,47	8,08	24,81
		3 ^a inj.	12,9	8,18	12,88	6,46	31,73
		4 ^a inj.	13,0	7,57	9,00	2,78	44,12
Modificado-AQ	16	1 ^a inj.	13,2	14,93	28,01	11,25	38,25
		2 ^a inj.	12,6	7,77	14,31	8,54	25,72
		3 ^a inj.	13,0	10,84	14,93	6,41	32,60
		4 ^a inj.	13,0	9,00	10,22	2,88	47,23
Modificado-AQ	14	1 ^a inj.	13,2	17,58	26,38	11,57	38,50
		2 ^a inj.	12,7	7,97	15,33	9,31	26,20
		3 ^a inj.	13,1	11,25	15,74	6,78	33,80
		4 ^a inj.	13,0	9,61	10,84	3,02	48,10

Onde, AAR = álcali ativo residual, AT = álcali total residual. TS = teor de sólidos, MO = matéria orgânica, MI = matéria inorgânica, AQ = antraquinona.

Na Tabela 15 encontram-se os resultados obtidos das análises dos licores negros dos tratamentos envolvendo madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*. Os valores apresentados são médios de duas repetições para cada tratamento

Tabela 15. Características dos licores negros dos processos de polpações convencional, convencional-AQ, modificado e modificado-AQ e características da polpa celulósica para *E. grandis* x *E. urophylla*.

Faixa de kappa		pH	AAR	AT	TS	MO	MI
Cozimento			g/l	g/l	(%)	(%)	(%)
Convencional	18	12,2	11,15	29,20	16,05	78,86	21,14
	16	12,6	13,18	39,14	15,10	71,24	29,86
	14	13,1	12,98	36,30	18,05	69,13	30,87
Convencional-AQ	18	11,7	6,29	21,29	13,95	71,70	28,30
	16	12,4	7,91	23,73	14,65	70,62	29,38
	14	13,0	10,55	25,35	14,95	72,35	27,65
Modificado	18	1 ^a inj.	13,3	17,87	27,30	11,36	37,39
		2 ^a inj.	12,7	5,62	12,85	8,24	27,06
		3 ^a inj.	13,1	10,04	15,26	6,88	33,26
		4 ^a inj.	13,1	9,03	11,44	2,70	53,50
Modificado	16	1 ^a inj.	13,3	20,48	30,31	11,90	40,11
		2 ^a inj.	12,9	6,83	14,86	9,06	27,11
		3 ^a inj.	13,2	14,45	20,28	7,22	35,60
		4 ^a inj.	13,1	9,84	12,65	2,99	52,1
Modificado	14	1 ^a inj.	13,4	22,49	40,75	12,06	47,77
		2 ^a inj.	13,1	9,84	17,67	10,15	28,68
		3 ^a inj.	13,3	16,06	21,28	7,44	41,19
		4 ^a inj.	13,2	11,24	13,85	3,58	52,73
Modificado-AQ	18	1 ^a inj.	13,2	14,45	24,29	10,74	36,71
		2 ^a inj.	12,2	3,81	11,24	7,85	24,27
		3 ^a inj.	13,0	9,03	13,45	6,63	29,85
		4 ^a inj.	13,0	7,03	8,83	2,64	45,33
Modificado-AQ	16	1 ^a inj.	13,3	20,48	30,72	11,8	40,11
		2 ^a inj.	12,6	4,82	12,65	8,58	25,80
		3 ^a inj.	13,1	9,64	14,86	6,81	33,85
		4 ^a inj.	13,1	7,43	10,04	2,81	48,86
Modificado-AQ	14	1 ^a inj.	13,3	21,26	32,30	11,54	41,86
		2 ^a inj.	12,7	7,36	14,72	9,71	24,48
		3 ^a inj.	13,2	12,68	17,58	6,93	36,29
		4 ^a inj.	13,0	8,59	9,81	3,11	49,60

Onde, AAR = álcali ativo residual, AT = álcali total residual. TS = teor de sólidos, MO = matéria orgânica, MI = matéria inorgânica, AQ = antraquinona.

Pelas Tabelas 14 e 15 os valores de pH final do licor negro, para ambos materiais genéticos, foram inferiores para os cozimentos convencionais, independente da adição de antraquinona no cozimento. Ressalta-se, porém, que para todos os tratamentos os valores são superiores a pH 11, estando, portanto em patamares normais, indicando que a redução da carga alcalina para obter polpas celulósicas com números kappa mais elevados ou mesmo a adição de antraquinona, não influenciou negativamente a alcalinidade do sistema de polpação. Deve-se destacar que a redução do pH final do licor de cozimento pode implicar na reprecipitação da lignina com consequências negativas para a etapa de branqueamento. As maiores cargas alcalinas utilizadas nos cozimentos modificados, com e sem antraquinona, juntamente com sua distribuição durante o processo de polpação permitem a este tipo de cozimento um melhor controle e manutenção do pH numa faixa próxima a 13, evitando-se grandes oscilações de pH que podem vir a prejudicar a branqueabilidade e qualidade da polpa produzida. O mesmo não ocorre com o cozimento convencional, pois, este se inicia com um valor de pH elevado (todo álcali é adicionado no início do cozimento) e vai decaindo com a evolução do tempo da polpação.

De uma maneira geral, com a necessidade de uma maior carga alcalina para se atingir níveis inferiores de número kappa, observa-se, um aumento nos valores de pH nos licores negros residuais dos cozimentos convencional, convencional-AQ, modificado e modificado-AQ.

Os álcalis residuais, ativo e total, em g/l, como Na_2O , confirmam os valores de pH indicando uma quantidade restante de álcali que não permitiu a reprecipitação de lignina. Como era de se esperar os valores de álcalis residuais (ativo e total) dos licores negros, para ambos materiais genéticos, foram inferiores para o cozimento convencional, independente da adição de antraquinona no cozimento, mas sem comprometimento da branqueabilidade. Nos cozimentos modificados com a utilização de antraquinona, em ambos materiais genéticos, independente da faixa de número kappa desejada, observa-se uma redução nos valores dos álcalis residuais, fato que se deve, principalmente, a redução de álcali que o aditivo propiciou.

A Tabela 16 apresenta os valores de álcali ativo aplicado, consumido e residual para os cozimentos realizados com os materiais nas diferentes faixas de número kappa.

Tabela 16. Valores de álcali ativo aplicado, consumido e residual, em porcentagem como Na_2O , dos cozimentos realizados para *E. grandis* e *E. grandis* x *E. urophylla*.

Material Genético	Cozimento	Kappa	Aplicado	Álcali (%)	
				Consumido	Residual
<i>E. grandis</i>	Convencional	18	12,0	9,80	2,20
		16	13,0	11,24	1,76
		14	14,5	11,99	2,51
	Convencional-AQ	18	11,5	9,87	1,63
		16	12,5	10,68	1,82
		14	13,0	11,11	1,89
	Modificado	18	21,0	9,64	11,36
		16	22,5	9,62	12,88
		14	24,0	9,72	14,28
	Modificado-AQ	18	17,5	8,98	8,52
		16	19,0	8,32	10,68
		14	20,5	9,79	10,71
<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	Convencional	18	14,0	10,54	3,46
		16	15,5	11,41	4,09
		14	17,0	12,35	4,65
	Convencional-AQ	18	13,0	11,05	1,95
		16	14,5	12,05	2,45
		14	15,5	12,23	3,27
	Modificado	18	21,0	10,76	10,24
		16	23,5	10,89	12,61
		14	26,5	11,08	15,42
	Modificado-AQ	18	18,5	9,84	8,66
		16	20,5	10,04	10,46
		14	23,0	10,95	12,05

Pela Tabela 16 e Figura 15, de uma maneira geral para os materiais genéticos, observa-se um menor consumo de carga alcalina para o *E. grandis*, devido as menores porcentagens de lignina e extrativos totais presentes nesta madeira, consoante com informações de composição química. Quando se comparam os tipos de cozimentos nota-se um menor consumo para o modificado. Ainda os cozimentos com adição de antraquinona exigiram uma menor quantidade de álcali quando comparados ao seu correspondente convencional ou modificado. Como esperado a redução do número kappa levou à um maior consumo de álcali, porém tal fato é menos acentuado nos cozimentos modificados.

Figura 15 - Álcali ativo consumido, em porcentagem, pelos materiais genéticos nas diferentes faixas de número kappa e tipos de cozimentos.

Em termos de álcali ativo residual nota-se pela Tabela 16 residuais de carga alcalinas bem inferiores para os cozimentos convencionais. Os residuais para os cozimentos modificados foram elevados devido à alta carga alcalina inicial.

Com base nos parâmetros dos processos de polpação e nos resultados da análise de licor negro, determinou-se a carga alcalina necessária para produzir uma

tonelada de polpa celulósica nas diferentes faixas de número kappa; estes resultados encontram-se apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Cargas de álcali necessário, em kg, como Na_2O , para produzir uma tonelada de polpa celulósica seca para os cozimentos realizados para *E. grandis* e *E. grandis* x *E. urophylla*.

Material Genético	Cozimento	Kappa	Carga alcalina kg/odt
<i>E. grandis</i>	Convencional	18	98,0
		16	112,4
		14	119,9
	Convencional-AQ	18	98,7
		16	106,8
		14	111,1
	Modificado	18	93,4
		16	96,2
		14	97,2
	Modificado-AQ	18	89,8
		16	93,2
		14	97,9
	Convencional	18	105,4
		16	114,1
		14	123,5
<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	Convencional-AQ	18	110,5
		16	120,5
		14	122,3
	Modificado	18	107,6
		16	108,9
		14	110,8
	Modificado-AQ	18	98,4
		16	100,4
		14	105,6

Na Tabela 17 e Figura 16, observa-se uma necessidade maior de carga alcalina por tonelada de polpa celulósica produzida para o material híbrido, independente de tipo de cozimento e faixa de número kappa; novamente tal fato pode estar relacionado com a composição química deste material, pois apresentou maiores teores de lignina e extrativos. Os cozimentos modificados, consoante com a Tabela 18, necessitam uma menor carga alcalina para produção de uma unidade de tonelada de polpa celulósica. Segundo Jerônimo (1997), com a finalidade de melhorar as condições de deslignificação vários tipos de processo de cozimento têm sido estudados e muitas fábricas têm se modernizado, a maioria dos processos visam um aumento da taxa de deslignificação, um aumento da resistência das polpas celulósicas, diminuição do consumo de químicos, tanto para o cozimento como para o branqueamento. A adição de antraquinona parece permitir uma redução significativa da carga de álcali por unidade de polpa celulósica produzida.

Figura 16 - Carga alcalina consumida, em kg como Na_2O , por tonelada de polpa celulósica produzida.

As diferentes faixas de número kappa exigiram diferentes cargas de álcali, sendo evidenciado uma maior necessidade com a redução do número kappa desejado.

A análise dos licores após o processo de polpação permite avaliar o desempenho do processo. Entre os parâmetros importantes estão o pH, anteriormente discutido, e o teor de matéria orgânica e inorgânica.

Na avaliação de processos de polpação deve-se considerar os teores de matéria-orgânica e inorgânica. Este fato está diretamente relacionado com o balanço energético de uma unidade industrial, pois da queima da matéria-orgânica na caldeira de recuperação obtém-se grande quantidade de energia utilizada no processo industrial. A redução do teor de matéria-orgânica e o conseqüente aumento do teor de matéria inorgânica pode levar a uma alteração do balanço energético da unidade industrial tornando necessário à utilização de combustíveis auxiliares que contribuem para o aumento do custo de produção bem como para o aumento do impacto ambiental.

Nas Tabelas 14 a 15 observa-se que as mudanças relacionadas a número kappa, espécie e processos de polpação não alteraram significativamente a relação entre matéria orgânica e inorgânica. Isto pode significar que a adoção de diferentes níveis de deslignificação e uso de antraquinona não devem afetar significativamente o balanço energético de unidades industriais

Os resultados apresentados nas Tabelas 14 e 15 permitem a determinação da geração de sólidos durante o processo de polpação. Por sólidos se entendem o material inorgânico, eminentemente proveniente da carga alcalina aplicada e o material orgânico oriundo dos componentes da madeira dissolvidos durante o processo de polpação. O teor de sólidos gerados durante o processo de polpação está diretamente relacionado com a capacidade de produção de celulose de uma unidade industrial; isto se deve ao fato de que para viabilizar o processo kraft de polpação torna-se necessário à recuperação dos produtos químicos utilizados para utilização em novo ciclo de cozimento. A recuperação é obtida fundamentalmente através da queima dos sólidos orgânicos em caldeira de recuperação e posterior processamento do fundido. A caldeira de recuperação possui uma capacidade fixa de queima de sólidos e geralmente limita a produção de celulose. Por esta razão, quanto menor o teor de sólidos secos gerados por tonelada de celulose produzida, maior a capacidade de produção de celulose de uma unidade industrial.

Os teores de sólidos nos licores negros, encontrados nas Tabelas 14 e 15, de uma maneira geral, demonstram numa comparação para a mesma faixa de kappa e tipo de cozimento entre os diferentes materiais genéticos que os teores encontrados para o *E. grandis* foi inferior ao *E. grandis* x *E. urophylla*, fato que pode ser explicado pelo maior rendimento e menor carga alcalina de polpação do *E. grandis*, sendo, portanto superior ao outro material, para este parâmetro. A Figura 17 auxilia na visualização.

Figura 17 - Valores de teores de sólidos nas diferentes faixas de número kappa, tipos de cozimentos e materiais genéticos.

Ainda pela Tabelas 14 e 15 e pela Figura 17 para todos os tipos de cozimentos observa-se um aumento do teor de sólidos com a redução do número kappa, ou seja, da faixa 18 para a 14.

A Figura 17 evidencia dois grupos de valores em termos de teor de sólidos, indicando uma diferença entre os cozimentos convencionais e os modificados. De uma maneira geral, entre 10 e 20 % de teor de sólidos têm-se os cozimentos convencionais, com e sem antraquinona, e entre 25 e 35 % têm-se os cozimentos modificados, com e sem antraquinona.

A análise das Tabelas 14 e 15 permite observar uma redução significativa nos teores de sólidos nos cozimentos em que foi empregado a antraquinona, fato que provavelmente tem sua explicação no ganho em rendimento e redução de carga alcalina. As Figuras 18 e 19 apresentam os valores de teor de sólidos nos diferentes níveis de número kappa dos diferentes materiais genéticos.

Figura 18 - Valores de teor de sólidos nos diferentes níveis de número kappa dos diferentes para *E. grandis*.

Figura 19 - Valores de teor de sólidos nos diferentes níveis de número kappa dos diferentes para *E. grandis* x *E. urophylla*.

Evidencia-se pelas Figuras 18 e 19 a ação benéfica da antraquinona, permitindo uma redução nos valores de teores de sólidos para ambos materiais genéticos níveis de kappa e tipos de cozimento. Virkola¹, citado por Silva Júnior (1997), demonstrou que a antraquinona permite um aumento de produtividade sem, contudo aumentar a produção de licor negro, este fato reveste-se de grande importância quando se considera que o sistema de recuperação do licor negro representa um ponto de estrangulamento a diversas fábricas de celulose.

Observa-se, ainda, pelas Tabelas 14 e 15, em termos de teores de sólidos, para os cozimentos modificados e modificados-AQ, uma diminuição no teor de sólidos da primeira para quarta injeção, num mesmo cozimento.

Considerando-se os resultados de rendimento e álcali ativo, calculou-se o teor de sólidos gerados por tonelada de celulose produzida, considerando-se os processos

¹ VIRKOLA, N. E. Would anthraquinone be economical in your pulp mill? *TAPPI Journal*, Atlanta, 64(6):51-53. 1981.

convencional, convencional-AQ, modificado e modificado-AQ, para os dois materiais genéticos; estes resultados encontram-se apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Teor de sólidos por tonelada de celulose.

COZIMENTO	Número Kappa	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>
CONVENCIONAL	18	1,02	1,17
	16	1,05	1,21
	14	1,12	1,33
CONVENCIONAL-AQ	18	1,02	1,07
	16	1,03	1,21
	14	1,07	1,24
MODIFICADO	18	1,23	1,34
	16	1,28	1,40
	14	1,32	1,50
MODIFICADO-AQ	18	1,14	1,24
	16	1,19	1,31
	14	1,23	1,41

Pela Tabela 18 observa-se que os resultados de teor de sólidos gerados aumentam com a redução do kappa e isto está diretamente relacionado com a necessidade de aumento da carga alcalina.

Na Figura 20 são apresentados os valores de tss/odt dos diferentes materiais genéticos e tipos de cozimentos nas diferentes faixas de número kappa, confirmando o anteriormente comentado.

Figura 20 - Valores de tss/odt dos diferentes materiais genéticos e tipos de cozimentos nas diferentes faixas de número kappa.

A Tabela 18 e a Figura 20 mostram também que o uso de antraquinona contribui significativamente para redução do tss/odt. Outro ponto bastante relevante diz respeito à diferença entre as espécies consideradas – o *E. grandis* x *E. urophylla* apresenta um tss/odt significativamente superior ao *E. grandis* para mesmos níveis de número kappa. Quando se comparam tipos de cozimentos é notado um tss/odt maior para os cozimentos modificados. Esta diferença é devida à maior carga alcalina (maior teor de inorgânicos), pois o rendimento do modificado é melhor ou semelhante ao convencional, sendo o nível de deslignificação igual (números kappas são iguais).

Na Tabela 19 é apresentada a análise de variância e teste F para o parâmetro teor de sólidos secos/odt. Por sólidos se entendem o material inorgânico, eminentemente proveniente da carga alcalina aplicada e o material orgânico oriundo dos componentes da madeira dissolvidos durante o processo de polpação. O teor de sólidos gerados durante o processo de polpação está diretamente relacionado com a capacidade de produção de celulose de uma unidade industrial; isto se deve ao fato de que para

viabilizar o processo kraft de polpação torna-se necessário à recuperação dos produtos químicos para utilização em novo ciclo de cozimento. Essa recuperação química, na maioria, das vezes é limitada pela capacidade de queima de licor negro da caldeira de recuperação. O licor proveniente da polpação é queimado, gerando o fundido (“smelt”) que segue para a área de recuperação onde passa por algumas etapas até seu reaproveitamento como licor branco. Já o material orgânico por meio de sua queima gera, indiretamente, grande parte de energia consumida pela planta de polpa celulósica.

Tabela 19. Análise de variância e teste F para o parâmetro teor de sólidos secos/odt.

C V	G L	S Q	Q M	F	α
MG	1	0,3056	0,3056	588,25 **	<0,001
Cozimento	1	0,3554	0,3554	684,02 **	<0,001
Kappa	2	0,1407	0,0703	135,37 **	<0,001
AQ	1	0,0426	0,0426	82,00 **	<0,001
MG*cozimento	1	0,0009	0,0009	1,77 n.s.	0,1927
MG*kappa	2	0,0200	0,0100	19,25 **	<0,001
MG x antraquinona	1	0,0009	0,0009	1,77 n.s.	0,1927
Kappa x cozimento	2	0,00032	0,00016	0,32 n.s.	0,7307
Cozimento x AQ	1	0,0117	0,0117	22,56 **	<0,001
Kappa x AQ	2	0,0048	0,0024	4,62 *	0,0170
Resíduo	33	0,0171	0,0005		
Total	47	0,9000			

Os valores do teste F seguidos de ** demonstram efeito significativo ao nível de $\alpha < 0,01$ de significância e * demonstram efeito significativo ao nível de $\alpha < 0,05$ de significância.

Observações: MG = materiais genéticos; AQ = antraquinona, n.s. = não significativo e odt = oven dry ton.

Os materiais genéticos considerados neste trabalho apresentaram diferença significativa em termos de geração de teor de sólidos secos/odt no processo de polpação conforme apresentado na Tabela 19. Esta diferença estatística tem como possível explicação as características química e anatômicas das espécies em questão.

Os processos modernos de polpação estão baseados, entre outros fatores, na distribuição da carga alcalina. Tem-se relatado que processos modificados de polpação

exigem maior aplicação de carga alcalina quando comparados aos processos convencionais. A diferença significativa, em termos de teor de sólidos secos/odt, observada na Tabela 19 para tipos de processos de polpação tem como justificativa o fato de que em cozimentos com distribuição de carga alcalina, faz-se necessário uma maior aplicação de álcali visando a manutenção de condições favoráveis para as reações de deslignificação, provocando um aumento na geração de sólidos secos/odt.

Continuando na Tabela 19 observa-se que existe diferença significativa entre os níveis de deslignificação (número kappa); considerando-se que o delineamento experimental deste trabalho está baseado em níveis de números kappa definidos (14, 16 e $18 \pm 0,5$), e que a estratégia adotada para obtenção destes níveis foi a variação da carga alcalina a qual influi diretamente na quantidade do teor de sólidos secos/odt, a diferença significativa observada para níveis de deslignificação na Tabela 19 era esperada.

A antraquinona é um aditivo que intensifica as reações de deslignificação e contribui para a preservação dos carboidratos na madeira. Vários autores têm demonstrado que a adição de antraquinona permite a redução da carga alcalina visando a obtenção de um determinado nível de deslignificação (número kappa). Em suas pesquisas, Virkola¹, citado por Silva Júnior (1997) mostra que o uso da antraquinona permite um aumento de produtividade sem contudo aumentar a produção de licor negro, o qual está relacionado com o teor de sólidos secos/odt; este fato reveste-se de grande importância quando se considera que o sistema de recuperação do licor negro representa um ponto de estrangulamento a diversas indústrias de celulose. A análise dos resultados apresentados na Tabela 19 mostra que a adição de antraquinona apresenta um efeito significativo sobre a geração de teor de sólidos secos/odt, reduzindo-o.

Novamente ressalta-se que a análise isolada dos fatores considerados neste trabalho, material genético, tipo de processo de polpação, grau de deslignificação e adição de antraquinona, é bastante restrita, uma vez que estes estão interligados; considerando-se este aspecto é importante se analisar as interações entre os fatores.

¹ VIRKOLA, N. E. Would anthraquinone be economical in your pulp mill? **TAPPI Journal**, Atlanta, 64(6):51-53. 1981.

Para o parâmetro teor de sólidos secos/odt, analisando a Tabela 19, as seguintes interações significativas foram encontradas: material genético e grau de deslignificação, tipo de processo de polpação e eficiência da antraquinona e níveis de deslignificação e eficiência da antraquinona.

Conforme apresentados anteriormente os materiais genéticos considerados neste trabalho apresentam características de madeira bastante distintas, como para o parâmetro composição química, o que proporciona diferentes respostas frente aos níveis de deslignificação, como foi observado na Tabela 18 para teor de sólidos secos/odt. O mesmo acontece quando se consideram isoladamente os níveis de deslignificação abordados neste trabalho. A análise dos resultados apresentados na Tabela 19 mostra que existe uma interação entre os materiais genéticos e níveis de deslignificação adotados neste trabalho. Nota-se que quando se compara uma faixa de número kappa, conseqüentemente diferente material genético, os valores de teor de sólidos secos/odt gerados são diferentes. Observa-se ainda numa comparação entre os materiais genéticos uma menor geração de teor de sólidos secos/odt para o *E. grandis*.

Ainda consoante com a Tabela 19, interação significativa foi notada para tipo de processo de polpação e eficiência da antraquinona. Independente do tipo de processo de cozimento, a adição de antraquinona reduz a geração de teor de sólidos secos/odt. Em contrapartida, o uso da tecnologia de cozimentos modificados exige uma maior adição de carga álcali, contribuindo para o aumento da geração de sólidos secos/odt, mais da fração inorgânica.

A interação entre os níveis de deslignificação e a eficiência da antraquinona, somente foi observada para o parâmetro teor de sólidos secos/odt. Essa interação indica que a adição de antraquinona provocou diferenças significativas comprovando-se que esse aditivo reduz a geração do teor de sólidos secos/odt pela menor necessidade de carga alcalina e pelo aumento no rendimento do processo de polpação, consoante com resultados anteriormente apresentados, independente dos níveis de deslignificação. E ainda uma menor geração de sólidos é conseguida com aumento do número kappa. Gomide (1980) comenta as vantagens do processo kraft-AQ, estando entre elas a melhoria rendimento, conseqüentemente menor produção de teor de sólidos secos/odt.

Kosikova et al. (1980) comentam que o uso de antraquinona e compostos relacionados, estabilizam polissacarídeos e aceleram a deslignificação em polpações alcalinas, vindo assim a melhorar o rendimento e qualidade da polpa, reduzindo o consumo de reagentes químicos.

Com o objetivo de melhor visualizar o efeito da geração de sólidos sobre a capacidade de produção de celulose de uma unidade industrial, na Tabela 20 seguir apresenta-se a capacidade máxima de produção de celulose de uma unidade industrial com caldeira de recuperação com capacidade de queima de sólidos de 2000 t/dia.

Tabela 20. Capacidade máxima de produção de celulose em toneladas (2.000 ton sólidos/dia).

COZIMENTO	kappa	<i>E. grandis</i> (ton cel/dia)	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> (ton cel/dia)
CONVENCIONAL	18	1961	1709
	16	1905	1653
	14	1786	1504
CONVENCIONAL-AQ	18	1961	1869
	16	1942	1653
	14	1869	1613
MODIFICADO	18	1626	1493
	16	1563	1429
	14	1515	1333
MODIFICADO-AQ	18	1754	1613
	16	1681	1527
	14	1626	1418

Os resultados apresentados na Tabela 20 mostram claramente o efeito do número kappa sobre a capacidade de produção de celulose de uma unidade industrial. Este tipo de análise tem fundamentado decisões industriais relativas ao número kappa que deve ser obtido após o processo de polpação. Fica também evidente que a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla* representa uma limitação significativa em termos de capacidade de produção de celulose. Ainda nesta Tabela observa-se também o efeito

benéfico da antraquinona em termos de produção de celulose. Considerando-se a composição de custos das unidades de produção de celulose brasileira, o incremento na capacidade produtiva de celulose devido à utilização de antraquinona tem movido várias empresas a utilização deste insumo.

O mesmo padrão se observa para o processo modificado. Deve-se destacar, no entanto que o processo modificado requer um sistema de recuperação de maior capacidade, pois a carga alcalina aplicada é substancialmente mais elevada. Isto se deve ao fato de haver divisão da carga alcalina aplicada em estágios, havendo necessidade da manutenção da alcalinidade durante o processo de polpação para evitar a reprecipitação de lignina. Deve-se ressaltar também que apesar da carga alcalina aplicada ser mais elevada nos processos modificados, os residuais também são mais elevados e a carga alcalina efetivamente consumida é igual ou inferior aos cozimentos convencionais.

Correlações envolvendo álcali ativo aplicado x tss/odt foram realizadas e são apresentadas nas Figuras 21, 22 e 23.

Na Figura 21 realizou-se uma correlação geral, ou seja, não foram separados materiais genéticos, faixa de número kappa e tipo de cozimento.

Figura 21 - Correlação geral entre álcali ativo e tss/odt para todos os cozimentos.

Uma boa correlação foi conseguida entre os valores gerais de álcali ativo aplicado e tss/odt. Porém correlações melhores foram conseguidas individualizando os materiais genéticos.

As Figuras 22 e 23 mostram correlações entre álcali ativo aplicado e tss/odt, porém individualizando os materiais genéticos.

Figura 22 - Correlação entre álcali ativo e tss/odt para os cozimentos com *E. grandis*.

Figura 23 - Correlação entre álcali ativo e tss/odt para os cozimentos com *E. grandis* x *E. urophylla*.

Pelas Figuras 22 e 23 nota-se que a separação dos materiais genéticos levou a um melhor ajuste das correlações entre álcali ativo (%) x tss/odt. Essas correlações são úteis no dia-a-dia das plantas de produção de polpa celulósica, pois como colocado anteriormente o tss/odt tem relação direta com a produtividade de uma unidade fabril. Portanto essas correlações podem contribuir na estimativa de produção e ainda como ferramenta de operação industrial.

4.4 Composições químicas das polpas celulósicas por cromatografia líquida de alto desempenho e teor de pentosanas

Na Tabela 21 encontram-se os valores das composições químicas das polpas celulósicas determinados por cromatografia líquida de alto desempenho e dos teores de pentosanas dos tratamentos envolvendo madeira de *E. grandis*. Os valores apresentados são médios de duas repetições.

Tabela 21. Composição química das polpas celulósicas determinadas por cromatografia líquida de alto desempenho e dos teores de pentosanas para *E. grandis*.

	Faixa de kappa	Gluc	Xil	Glu-coronil	Arab	Lig Total	Balanço	Pent
Cozimento		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Convencional	18	79,70	13,58	1,35	0,02	2,06	96,71	16,69
	16	80,5	13,31	1,39	0,01	1,69	96,90	15,57
	14	80,55	13,78	0,83	0,02	1,49	96,66	16,09
Convencional-AQ	18	78,95	13,64	1,30	0,02	2,48	96,38	15,70
	16	80,90	14,10	1,37	0,01	1,55	97,93	16,65
	14	81,30	13,77	1,16	0,03	1,43	97,66	15,41
Modificado	18	82,05	12,47	0,56	0,13	2,84	98,09	12,91
	16	82,90	12,01	1,06	0,14	2,58	98,67	11,98
	14	80,75	11,57	0,72	0,10	2,49	95,75	12,09
Modificado-AQ	18	81,30	12,25	1,01	0,20	3,20	97,96	13,27
	16	80,55	11,95	0,86	0,20	2,30	95,85	13,13
	14	79,95	11,70	0,92	0,15	2,09	94,80	12,85

Onde, gluc = glucanas, xil. = xilanas (xiloses + manoses + galactoses), arab = arabinanas, lig = lignina, Pent = pentosanas.

Na Tabela 22 encontram-se os valores das composições químicas das polpas celulósicas determinados por cromatografia líquida de alto desempenho e dos teores de pentosanas dos tratamentos envolvendo madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*. Os valores apresentados são médios de duas repetições.

Tabela 22. Composição química das polpas celulósicas determinadas por cromatografia líquida de alto desempenho e dos teores de pentosanas para *E. grandis* x *E. urophylla*.

	Faixa de kappa	Gluc	Xil	Glu- coronil	Arab	Lig Total	Balanço	Pent
Cozimento		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Convencional	18	77,10	14,78	0,76	0,09	1,80	94,63	16,61
	16	77,90	14,68	0,58	0,13	1,75	95,03	16,05
	14	80,15	14,85	0,45	0,07	1,49	97,00	15,37
Convencional-AQ	18	79,10	14,80	0,90	0,34	1,88	97,02	15,57
	16	80,27	15,46	0,71	0,07	1,62	98,12	15,46
	14	80,79	15,55	0,79	0,04	1,33	98,49	15,83
Modificado	18	79,05	13,30	0,90	0,26	2,65	96,15	12,74
	16	80,70	12,80	0,67	0,07	2,06	96,30	11,92
	14	81,60	12,60	0,82	0,06	1,86	96,64	11,36
Modificado-AQ	18	78,30	12,80	1,00	0,07	2,60	94,76	12,79
	16	79,20	13,05	0,71	0,09	1,78	94,82	13,71
	14	80,50	13,10	0,83	0,27	1,76	94,46	13,05

Onde, gluc = glucanas, xil = xilanas (xiloses + manoses + galactoses), arab = arabinanas, lig = lignina, Pent = pentosanas.

Uma análise geral das Tabelas 21 e 22, para *E. grandis* observa-se uma variação de glucanas de 82,9 a 79,7 % e de xilanas de 14,7 a 11,6 %; para o híbrido a variação para glucanas de 81,6 a 77,1 % e xilanas entre 15,6 e 12,6 %. Wallis et (1996b) estudando polpas celulósicas obtidas a partir de *Eucalyptus globulus* encontraram valores de glucanas entre 77,2 a 64,0 % e valores de xilanas entre 21,0 e 15,2 %. Nota-se que praticamente a composição química dos hidrolisados das polpas celulósicas é basicamente formada por glucanas e xilanas, numa proporção aproximada variada de 8,3-7,7:1,5-1,2 respectivamente.

Fantuzzi Neto (1997) analisou o comportamento da madeira de *E. grandis* nos processos de polpação kraft convencional e modificado, considerando-se o consumo de reagentes químicos, a degradação e a dissolução da lignina e dos carboidratos, sendo que a dissolução dos constituintes da madeira, durante a polpação, foi semelhante nos dois processos, ocorrendo a dissolução de cerca de 44% das hemiceluloses, 13% da celulose e 97 % da lignina, obtendo-se polpa celulósica com número kappa cerca de 16 e rendimento de 53 %, para ambos os cozimento. Os valores de pentosanas, obtida por colorimetria, foram maiores que os determinados das xiloses via cromatografia líquida de alto desempenho, independente do tipo de cozimento e faixa de número kappa. Ambas determinações apesar de resultados diferentes demonstraram valores inferiores para pentoses nos cozimentos modificados, com e sem antraquinona, independente da faixa de número kappa. A variação das faixas de números kappa considerada, dentro de um mesmo tipo de cozimento, para os dois materiais genéticos não conduziu a um comportamento que poderia ser esperado, ou seja, a redução do número kappa necessariamente não levou a valores menores de pentosanas.

Comparando-se os dois materiais genéticos observa-se para as porcentagens de arabinoses uma quantidade maior para *E. grandis* nos cozimentos modificados, enquanto que para os demais cozimentos independentes da faixa de número kappa apresentaram valores baixos. Observam-se, ainda, valores superiores de hemiceluloses no material híbrido.

Em termos de composição química da polpa celulósica, realizada por cromatografia líquida de alto desempenho, para as faixas de número kappa e tipos de cozimentos estudados, ficam praticamente impossíveis distinguir diferenças entre os materiais genéticos.

4.5 Estimativa de rendimento de polpa celulósica utilizando balanço de massa e viscosidade

A otimização do processo kraft de polpação em função do rendimento é possível através das modificações dos principais parâmetros de processo tais como carga alcalina, tempo e temperatura de polpação, perfis de álcali e temperatura, entre outros. Contudo, em escala industrial é difícil precisar um ganho processual advindo de otimizações, pois as dificuldades práticas associadas com a medição de rendimento, normalmente o parâmetro avaliado, são conhecidas, sendo elas: medições indiretas de quantidade de madeira que entra no digestor e quantidade de polpa celulósica efetivamente produzida, controle de níveis de torre que envolvem consistência, variação matéria-prima madeira, entre outras.

Nesse contexto, visando buscar ferramentas para auxiliar em tentativas de otimizações e precisar seus efeitos, Marcoccia et al. (1998) descreveu um método para estimativa de rendimento de polpação alcalina.

O método apresenta que o balanço de massa de celulose pode ser ajustado de modo a expressar rendimento de polpa celulósica marrom como uma função linear de um único parâmetro, o qual é baseado na massa da fração de celulose da polpa e no grau de polimerização da celulose, medido indiretamente pela viscosidade.

Com os dados de rendimento de polpa celulósica livre de lignina, glucanas corrigidas (G') e suas indiretas relações entre rendimento de celulose e viscosidade da polpa estimaram-se correlações, ou melhor, curvas de calibrações para estimativa de rendimento de celulose livre de lignina.

A variável G' , comentada, refere-se a quantidade de glucanas corrigidas da polpa marrom e representa um estimativa da fração de celulose na polpa livre de lignina, conforme expressão descrita no tópico Materiais e Métodos.

Na Tabela 23 e nas Figuras 25 e 26 são apresentados os dados obtidos e utilizados nas análises, segundo a metodologia apresentada e proposta por Marcoccia et al. (1998).

Tabela 23. Valores de glucanas corrigidas e os parâmetros calculados a partir desses.

Material Genético	Cozimento	kappa	G' (%)	1/G' (%)	Log (V)/G' (%)	Log (V)/(G' ¹²) (%)
<i>E. grandis</i>	CONV	18	0,78	1,28	2,22	2,84
	CONV	16	0,79	1,27	2,06	2,61
	CONV	14	0,78	1,28	1,88	2,41
	CONV+AQ	18	0,78	1,28	2,20	2,82
	CONV+AQ	16	0,78	1,29	2,17	2,79
	CONV+AQ	14	0,78	1,28	1,95	2,49
	MOD	18	0,80	1,25	2,21	2,76
	MOD	16	0,81	1,24	2,26	2,79
	MOD	14	0,81	1,23	2,30	2,83
	MOD+AQ	18	0,80	1,25	2,36	2,93
	MOD+AQ	16	0,81	1,24	2,36	2,92
	MOD+AQ	14	0,81	1,24	2,30	2,85
	CONV	18	0,76	1,31	2,07	2,72
	CONV	16	0,76	1,31	1,96	2,56
	CONV	14	0,77	1,30	1,87	2,44
<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	CONV+AQ	18	0,77	1,31	2,10	2,75
	CONV+AQ	16	0,76	1,32	2,11	2,77
	CONV+AQ	14	0,76	1,32	1,95	2,57
	MOD	18	0,78	1,27	2,27	2,90
	MOD	16	0,79	1,26	2,29	2,88
	MOD	14	0,80	1,25	2,25	2,81
	MOD+AQ	18	0,79	1,27	2,35	2,98
	MOD+AQ	16	0,79	1,27	2,33	2,96
	MOD+AQ	14	0,79	1,27	2,26	2,86

Onde, $G' \text{ (\%)} = (G-X/10-M/1,7) \cdot (1-X/2,12)$, G' = valores de glucanas corrigidos, G = glucanas, X = xilanas e M = mananas. V = viscosidade, em cP.

Pelas Figuras 24 e 25 observam-se os valores de rendimento livre de lignina, em porcentagem. Portanto diferentes rendimentos foram conseguidos por diferentes meios. Os dados representam uma faixa ampla de condições de processo, sendo essa uma das premissas para aplicação da metodologia acima citada. Nas Figuras 24 e 25 são apresentados os valores de rendimento livre de lignina, respectivamente, para *E. grandis* e para *E. grandis* x *E. urophylla*.

Figura 24 - Valores de rendimento livre de lignina para *E. grandis*.

Pela Figura 24, dentro da faixa de número kappa considerada, da adição de antraquinona e do tipo de cozimento, observa-se para o *E. grandis* uma variação de até cerca de 2 pontos percentuais para o rendimento livre de lignina.

Figura 25 - Valores de rendimento livre de lignina para *E. grandis* x *E. urophylla*.

Na Figura 25 observa-se, para o material híbrido, uma variação de aproximadamente 4 pontos percentuais para os rendimentos de celulose livre de lignina.

Analisando-se de forma simultânea as Figuras 24 e 25 observam-se os rendimentos livres de lignina com um range de variação de 48,2 a 53,4 %, para uma variação de número kappa de 14 a 18, de material genético, de aplicação de antraquinona e tipo de cozimento.

Considerando-se os dados de rendimento de celulose livre de lignina e os valores apresentados na Tabela 23, avaliou-se primeiramente a existência de correlações gerais (universais), ou seja, sem separar materiais genéticos, tipo de cozimento, faixa de número kappa e adição de antraquinona.

Essa análise conjunta dos dados não permitiu a obtenção de boas correlações, ou seja, de curvas de calibração com bom ajuste para estimativa de rendimento de celulose livre de lignina.

A correlação considerada válida e aceita (pelo valor de R^2) para *E. grandis* é apresentadas nas Figuras 26.

Figura 26 - Curva de calibração de rendimento de celulose para cozimento convencional com *E. grandis* utilizando $\text{Log}(V)/(G^2)$.

Conforme demonstrada pela Figura 26 a estimativa de rendimento livre de lignina para *E. grandis* apresentou uma correlação significativa, sendo o R^2 encontrado de 0,93 quando se avaliou o tipo de cozimento convencional. Entre todas as correlações testadas para estimativa de rendimento de celulose livre de lignina a apresentada na Figura 26 foi a de maior valor de R^2 .

Esse fato é um avanço significativo e de grande importância no desenvolvimento de uma ferramenta que possibilite um melhor controle na operação de um digestor, possibilitando avaliações de otimizações que possam conduzir a ganhos de produtividade e qualidade. Vale ressaltar que este é um estudo pioneiro para madeira de eucalipto, assim sendo aprimoramentos deverão ocorrer.

Na Figura 27 é apresentada a correlação mais significativa para o material híbrido de *E. grandis* x *E. urophylla*.

Figura 27 - Curva de calibração de rendimento de celulose para cozimento modificado com *E. grandis* x *E. urophylla* utilizando $\text{Log}(V)/(G^{12})$.

A Figura 27 apresenta um valor de $R^2 = 0,77$ quando se utiliza a estimativa de rendimento de celulose livre de lignina pela metodologia proposta por Marcoccia et al. (1998), ou seja, utilizando-se a viscosidade e os valores de glucanas corrigidas. O valor da correlação ($R^2 = 0,77$) é um bom indicativo para aplicabilidade dessa metodologia como ferramenta em controle e otimização do processo, confirmando afirmações anteriores.

Generalizando-se é observado que a utilização da metodologia proposta por Marcoccia et al. (1998) para estimativa de rendimento de celulose livre de lignina, combinando as análises de viscosidade da solução e de composição da polpa celulósica, apresentou uma aplicabilidade restrita, pois, o objetivo maior que seria a obtenção de uma correlação universal não se aplicou aos dados gerados e avaliados neste trabalho. Ressalta-se que pelo menos no Brasil, as empresas de base florestal estão buscando maior homogeneidade em termos de qualidade de madeira, portanto o fato da relação não ser universal não é um impedimento para o uso da metodologia.

Para alguns casos a curva de calibração foi estabelecida. Então a medição em tempo real para rendimento no processo industrial pode ser realizada pela simples medição de viscosidade e ou de G' de uma amostra de polpa celulósica. Ressalta-se que cada medição deve ser realizada com bastante critério e precisão, permitindo desta maneira otimizações processuais, bem como, um melhor controle do processo.

Uma das hipóteses para o sucesso da validação e aplicação do método testado e proposto ter sido apenas parcial pode estar vinculada as condições empregadas para a realização dos cozimentos modificados que serão objetos de estudos num próximo trabalho, principalmente quanto ao parâmetro viscosidade.

Outra hipótese para o parcial sucesso do método relaciona-se a influência do material genético na obtenção das curvas de calibração para estimativa de rendimento de celulose livre de lignina, lembrando que os resultados apresentados anteriormente de densidade básica e composição química da madeira, para os materiais genéticos estudados, reforçam essa suposição.

5 CONCLUSÕES

Os materiais genéticos avaliados de *E. grandis* e do híbrido de *E. grandis* x *E. urophylla* são diferentes em termos de qualidade da madeira para os parâmetros densidade básica e composição química.

O *E. grandis*, em termos de polpação, demonstrou um desempenho superior ao material híbrido para os processos de polpação convencional e modificado, apresentando maior rendimento de polpação, menor necessidade de carga alcalina para atingir um mesmo número kappa e menor geração de teor de sólidos secos/odt.

O cozimento modificado permitiu a produção de polpa celulósica com maior viscosidade e menor teor de rejeitos, considerando-se uma mesma intensidade de deslignificação (kappa), demonstrando sua maior seletividade. A demanda em termos de kg/odt de álcali foi menor para os cozimentos modificados, apesar da maior dosagem aplicada.

O uso da antraquinona permitiu aumento no rendimento de polpação e reduções na carga alcalina aplicada e nos valores de teor de sólidos secos/odt, independente de material genético e tipo de processo de polpação, sendo uma alternativa para plantas de polpação.

A utilização da metodologia para estimativa de rendimento foi aplicável ao cozimento modificado para *E. grandis* x *E. urophylla* e ao cozimento convencional para *E. grandis*. Para estas condições a quantificação do rendimento no processo industrial pode ser executada pela determinação da viscosidade e do valor de glucanas corrigido (G') de uma amostra de polpa celulósica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, N.; GUSTAFSON, R. Effect of carbohydrate degradation on zero-span tensile strength. **Tappi Journal**, v. 78, n. 1, p. 97-100, Jan. 1995.

ASSUMPÇÃO, R.M.V.; PINHO, M. R.R.; CAHEN, R. et al. Polpação química. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2.ed. São Paulo: SENAI; IPT, 1988. v. 1, p. 169-312.

ATAIDE, M.R.; FIGUEIREDO, M.M.L. Algumas considerações sobre a caracterização de fibras celulósicas. **Pasta e Papel**, v.4, p.55-58, set.1992.

AXEGARD, P.; WIKEN, J.E. Kinetics of kraft pulping including the final phase. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, Stockholm, 1981. **Proceedings**. Stockholm: TAPPI, 1981. v. 2, p. 22-25.

AXEGARD, P.; WIKEN, J. Delignification studies-factors affecting the amount of "residual lignin". **Svensk Papperstidning**, v.86, n.15, p.R178-R184,1983.

BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. A madeira das espécies de eucalipto como matéria-prima para indústria de celulose e papel. **PRODEPEF. Série Divulgação**, n.13, p. 1-45, 1976.

- BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. Variações nas características da madeira de *Eucalyptus grandis* e suas correlações com a produção de celulose. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP, São Paulo, 1977. **Anais.** São Paulo: ABTCP, 1977. p. 41-46.
- BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O.; BAZANELLI, A.V. Densidade básica e características das fibras de madeira de *Eucalyptus grandis*. In: CONGRESSO LATINO- AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3., São Paulo, 1983. **Anais.** São Paulo: ABTCP, 1983. p.113-125.
- BERTOLUCCI, F.; REZENDE, G.; PENCHEL, R. Produção e utilização de híbridos de eucalipto. **Silvicultura**, v.13, n.51, p.12-18, set./out.1993.
- BRIGATTI, R.A.; FREITAS, M.; BEIG, O. et al. Teste de progênie de meios irmãos de *Eucalyptus urophylla* em área da Champion Papel e Celulose S.A. **Silvicultura**, v.8, n.28, p.209-212, 1983.
- BRUNOW, G.; POPPIUS, K. A kinetic study on the mechanism of β -O-4 ether cleavage in soda-anthraquinone pulping. **Paperi ja Puu**, v.63, n.12, p.783-785, 1985.
- BUCHERT, J; TELEMAN, A.; HARJUNPAA, V. et al. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. **TAPPI Journal**, v. 78, n. 11, p. 125-130, 1995.
- BUSNARDO, C.A. Estudos sobre a deslignificação da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, pelo processo kraft, para produção de celulose. Viçosa, 1981. 196p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

- BUSNARDO, C.A.; FOELKEL, C.E.B. Impregnação dos cavacos de *E. urophylla* pelo licor alcalino kraft durante o cozimento: I. Penetração. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP, 1979. São Paulo, 1979. **Anais.** São Paulo: ABCP, 1979. p. 75-82.
- BUSNARDO, C.A.; GONZAGA, J.V.; PEREIRA, J.C. **Antraquinona:** características e testes para a obtenção de uma dispersão estável. Guaíba: Riocell, 1982. 21 p. (Relatório Técnico).
- CARPIM, M.A.; BARRICHELO, L.E.G.; SILVA JÚNIOR, E.C. da. A influência do número de fibras por grama nas propriedades óticas do papel. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 20, São Paulo, 1987. **Anais.** São Paulo: ABTCP, 1987. p. 183-205.
- CARNEIRO, A.M.O. Modificação do processo kraft convencional para deslignificação intensiva da madeira de eucalipto. Viçosa, 1992. 66p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
- CARNEIRO, C.J.G.; SANTOS, C.A.S.A.; MANFREDI, V. Caracterização da variabilidade longitudinal da árvore visando à produção de celulose. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 30., São Paulo, 1997. **Anais.** São Paulo: ABTCP, 1997. p.271-280.
- CARVALHO, A.M.M.L.; VITAL, B.R.; GOMIDE, J.L. et al. Efeito da impregnação da madeira de *Eucalyptus grandis* com sais ignífugos na produção e na qualidade do carvão. **Revista Árvore**, v.22, n.2, p.253-262, abr./jun.1998.
- CARVALHO, M.G.V.S. Efeitos das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus*. Coimbra, 1999. 256 p. Tese (Doutorado) – Universidade de Coimbra.

- CASEY, J.P. **Pulp and paper: chemistry and chemical technology**. 2.ed. New York: Interscience , 1960. v 2, 136 p.
- CHIANG, V.L.; CHO, H.J.; PUUMALA, R.J. et al. Alkali consumption during kraft pulping of Douglas-fir, western hemlock and red alder. **Tappi Journal**, v. 70, n. 2, p. 101-104, 1987.
- COUTO, L.C. Influência da morfologia dos cavacos de madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida na qualidade da celulose Kraft. Viçosa, 1979. 118 p. Tese (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa.
- DONATO, E.M. O uso de dióxido de cloro de cloro na expansão da Cenibra. **O Papel**, n. 7, p. 54, 1996.
- FANTUZZI NETO, H. Dissolução de constituintes químicos da madeira de *E. grandis* durante a polpação Kraft convencional e modificada. Viçosa, 1997. 54 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984. 613 p.
- FERREIRA, A.G.; DON, J.V.D. Cozimento modificado, deslignificação por oxigênio, branqueamento e efluentes: Polpas de *Eucalyptus*. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 24, São Paulo, 1991. **Anais**. São Paulo: ABTCP, 1991, p. 125-136.
- FOELKEL, C.E.B. Rendimentos em celulose sulfato de *Eucalyptus spp* em função do grau de deslignificação e da densidade da madeira. **IPEF**, v.9, p. 61-77, dez 1977.
- FOELKEL, C.E.B.; BARRICHELO, L.E.G. **Tecnologia de celulose e papel**. Piracicaba: CALQ, 1975. 207p.

- FOELKEL, C.E.B.; MORA, E.; MENOCELLI, S. Densidade Básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. **O Papel**, v.53, n.5, p.35-40, maio, 1992.
- FOELKEL, C.E.B.; BARRICHELO, L.E.G.; MANFREDI, V. et al. Análise quantitativa de fibras celulósicas. **O Papel**, v.37, n.9, p.59-64, set.1976.
- FUNAOKA, M.; ABE, I. Properties of lignins from alkaline cookings with anthraquinone. **Holzforschung**, v.39, n.4, p.223-230, 1985.
- GIERER, J. Chemical aspects of Kraft pulping. **Wood Science and Technology**, v. 14. p.241-266, 1980.
- GOMIDE, J.L. **Polpa de celulose: química dos processos alcalinos de polpação**. Viçosa: UFV, 1979. 50p.
- GOMIDE, J.L. Antraquinona – um eficiente aditivo para a polpação alcalina de madeira. **Revista Árvore**, v. 3, n. 2, p. 39-48, 1980.
- GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R.C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de Eucalipto. **Revista Árvore**, v. 3, n. 2, p.208-220, 1979.
- GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; COLODETTE, J.L. Utilização de compostos quinona na produção de polpa celulósica de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13, São Paulo, 1980. **Anais**. São Paulo: ABCP, 1980. p.19-30.
- GONTHIER, Y.; MARCHAND, D.; RENAUD, M. On the dissociation constant of HS ions. **Svensk Papperstidning**, v. 86, n. 2, p. 113-114, Feb. 1983.

- GRACE, T. M.; LEOPOLD, B.; MALCOLM, E. W. Chemical reactions of wood constituents. In: GRACE, T. M.; LEOPOLD, B.; MALCOLM, E. W. (Ed.) **Pulp and paper manufacture**. 3.ed. Atlanta: TAPPI, CPPA, 1989. v. 5, p. 23-44.
- HARTLER, N. Modified kraft cooking – present and future. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEW AVAILABLE TECHNIQUES, 5., Stockholm, 1996. **Proceedings**. Stockholm: Walter de Gruyter, 1996. p. 424-435.
- HERSCHMILLER, D.W. A new process for pulping with high initial hydrosulfide concentration. **Tappi Journal**, v. 80, n. 3, p. 112-121, 1997.
- HOBBS, A. Turning weakness into strength. **American Papermaker**, Atlanta, v.59, n.10, p.22, 1996.
- HOLTON, H. ; CHAPMAN, F. L. Kraft pulping with anthraquinone. **TAPPI Journal**, v. 60, n.11, p.19-24, 1977.
- HOLTON, H. Better cooking with anthraquinone. **Pulp and Paper International**, v.20, n.8, p. 49-52, 1978.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2.ed. São Paulo: SENAI, 1988. 559p.
- IRVINE, M.G.; CLARK, N.B. Extended delignification of mature and plantation eucalypt wood. In: INTERNATIONAL PAN PACIFIC CONFERENCE, San Diego, 1994. **Proceedings**. San Diego: TAPPI, 1994. v. 1, p. 61-71.
- JERÔNIMO, L.H. Adição de antraquinona na polpação alcalina e sua influência na branqueabilidade de celulose de *Eucalyptus saligna*. Santa Maria, 1997. 63 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria.

- JIANG, J.E. Extended delignification of southern pine with anthraquinone and polysulfide. **Tappi Journal**, v. 78, n. 2, p. 126-132, Feb. 1995.
- JURADO-BLANCO, J.B.; LAMBETH, C.C. Crecimiento del híbrido *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla* fuentes desemilla y familias mejoradas de *E. grandis* en Venezuela. **Informe de Investigacion Smurfit**, v.1, p.1-26, out.1992.
- KOSIKOVA, B.; JANSON, J.; PEKKALA, O. et al.. The effect of anthraquinone on the reactivity of pulp components. **Paperi ja Puu**, v.62, n.4, p.229-236, 1980.
- LI, J.; GELLERSTEDT, G. On the structural significance of kappa number measurement. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM WOOD PULPING CHEMICAL, 9., Montreal, 1997. **Proceedings**. Montreal: TAPPI, 1997. p. 56-71.
- MACIEL. P.S.G. Estudos sobre otimização da deslignificação intensiva da madeira de eucalipto em digestor descontínuo. Viçosa, 1996. 85 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa.
- MANJI, A.H. Kraft pulping of coastal softwood from British Columbia using AQ and a digester additive. **Tappi Journal**, v.79, n. 10, p. 82-90. 1995.
- MARCOCCIA, B.; STROMBERG, B.; PROUGH, J.R. A novel method for real-time measurement of alkaline pulping yield. In: INTERNATIONAL TAPPI PULPING CONFERENCE, Montreal, 1998. **Proceedings**. Montreal: TAPPI, 1998. p. 60-75.
- MIRANDA, C.R.; BARRICHELO, L.E.G. Celulose de madeira de *E. citriodora*: influência do tamanho de cavacos. **O Papel**, n. 12, p.119-139, dez.1991.
- NEVES, F.L.; SANSÍGOLO, C.A.; NEVES, J.M. A química da polpação com antraquinona: uma revisão. **O Papel**, v. 59, n.7, p. 54-57, jul. 1998.

NORDÉN, S.; TEDER, A. Modified Kraft process for softwood bleached-grade pulp. **Tappi Journal**, v. 62, n. 7, p. 49-51, July 1979.

ODA, S.; MENCK, A.L.M.; FEDDERSEN JR., A. Correlação entre variação morfológica e densidade básica em híbridos de *Eucalyptus spp.* **IPEF**, n.48/49, p.77-86, jun./dez.1995.

PANSHIN, A.J.; HARRAR, E.S.; BETHEL, J.S. et al. **Forest products: their sources, production, and utilization**. 2.ed. New York: McGraw-Hill, 1962. 538p.

PARK, S. W.; PINTO, J. M. Cinética da polpação: parte 2. Estimacão de parâmetros cinéticos. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, 24., São Paulo, 1991. **Anais**. São Paulo: ABCP, 1991. p. 153-177.

PARTASARATHY, R.; SMITH, G.C.; RUDIE, G.F. et al. Application of anthraquinone en extending the delignification of kraft and polysulfide pulps. **Tappi Journal**, v. 78, n.2, p. 113-125, Feb. 1995.

PEKALLA, O. Effects of prolonged cooking on delignification and pulp properties studies by flow-through kraft cooking and its modifications. In INTERNATIONAL SYMPOSIUM WOOD PULPING CHEMISTRY, Raleigh, 1989. **Proceedings**. Raleigh: TAPPI, 1989. p. 255-261.

PENALBER, A.M.C. Estudos tecnológicos da polpação de *Eucalyptus grandis*, pelo processo sulfito neutro, com e sem a adição de antraquinona. Viçosa, 983. 114p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa.

- ROSALES, L.; STOCK, J. Resultados de 9 ensayos clonales del híbrido *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* de dos y tres años en el estado Portuguesa. **Informe Investigacion Smurfit**, v.15, p.1-16, set.1995.
- ROSALES, L.; WHITE, T.; WRIGHT, J. et al. **Plan de mejoramiento genetico para *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus grandis* y el híbrido *E. grandis* x *E. Urophylla*.** Caracas: SMURFIT, 1997. 6p.
- RYDHOLM, A.S. **Pulping processes.** New York: John Wiley, 1965. 1269p.
- SHIMOYAMA, V.R.S. Variações da densidade básica e características anatômicas e químicas da madeira de *Eucalyptus* spp. Piracicaba, 1990. 101 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- SILVA JÚNIOR, F.G. Conversão do processo Kraft em soda-DDA (sal disódico de 1,4-dihidro-9,10-dihidroxi antraceno) para madeira de eucalipto. Piracicaba, 1994. 172p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- SILVA JÚNIOR, F.G. Polpação Kraft do eucalipto com adição de antraquinona, polissulfetos e surfactante. Campinas, 1997. 117p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
- SILVA JÚNIOR., F.G.; BARRICHELO, L.E.G. Conservação do processo kraft em soda-DDA (Sal Di-Sódico de 1,4 -Dihidro-9, 10-Dihidroxi Antraceno) para madeira de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 28., São Paulo, 1995. **Anais.** São Paulo: ABTCP, 1995. p.211-225.

- SILVA JÚNIOR, F.G., DURAN, N; MEI, L.I. Avaliação do efeito da antraquinona e surfactante sobre a polpação Kraft de *Eucalyptus spp.* **O Papel**, v. 59, n. 05, p. 60-65, maio 1998.
- SJÖNSTRÖM, E. The behavior of wood polysaccharides during alkaline pulping process. **Tappi Journal**., v. 60, n. 9, p. 151-154, Sept. 1977.
- SJÖNSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2.ed. San Diego: Academic Press, 1993. 293p.
- SMOOK, G.A. **Handbook for pulp and paper technologists**. 2.ed. New York: Joint Textbook Committee, TAPPI/CPPA, 1987. 274p.
- SOUZA MA.P.; DELLA LUCIA, R.M.; RESENDE, G.C. Estudo da densidade básica da madeira de *Eucalyptus microcorys* F. Muell cultivado na região de Dionísio, MG. **Revista Árvore**, v. 3, n. 1, p. 16-27, 1979.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – CD- ROM. 1998-1999 TAPPI Test Methods (compact disc). Atlanta, TAPPI , 1999.
- VAN ALLEN, N. J.; HATTON, J. V.; GEE, W. Y. Effect of sulfidity in alkaline pulping of white spruce with anthraquinone. **Tappi Journal**, v. 64, n. 6, p.64-66, June 1981.
- VARMA, V.; KRISHNAGOPALAN, G. Selectivity studies on extended delignification using alkali profiling techniques. In: INTERNATIONAL TAPPI PULPING CONFERENCE, Chicago, 1995. **Proceedings**. Chicago: TAPPI, 1995. 1195p.

VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMAN, A. et al. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL TAPPI PULP BLEACHING CONFERENCE, Washington, 1996. **Proceedings**. Washington: TAPPI, 1996. 1196p.

WALLIS, A.F.A.; WEARNE, R.H.; WRIGHT, P.J. Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to kraft pulp yields. **Appita Journal**, v. 49, n.6, p. 427-432, Nov. 1996a.

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

WEHR, T. R. Variações nas características da Madeira de *Eucalyptus grandis* hill ex maiden e suas influências na qualidade de cavacos em cozimento kraft. Piracicaba, 1991. 84 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

WRIGHT, P.J.; WALLIS, A.F.A. Rapid determinations of cellulose in plantations eucalypt woods to predict kraft pulps yields. **Tappi Journal**, v. 81, n. 2, p 129-130, Feb. 1998.