

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e
Acacia mearnsii para a produção de celulose kraft pelos processos
convencional e Lo-Solids[®]**

Tiago Edson Simkunas Segura

**Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências, Programa: Recursos Florestais.
Opção em: Tecnologia de Produtos Florestais**

**Piracicaba
2012**

Tiago Edson Simkunas Segura
Engenheiro Florestal

**Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Acacia mearnsii*
para a produção de celulose kraft pelos processos convencional e Lo-Solids®**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 5890 de 2010

Orientador:
Prof. Dr. **FRANCIDES GOMES DA SILVA JUNIOR**

**Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências, Programa: Recursos Florestais.
Opção em: Tecnologia de Produtos Florestais**

Piracicaba
2012

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - ESALQ/USP**

Segura, Tiago Edson Simkunas

Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Acacia mearnsii* para a produção de celulose kraft pelos processos convencional e Lo-Solids® / Tiago Edson Simkunas Segura. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 5890 de 2010. - - Piracicaba, 2012.
99 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2012.

1. Acácia 2. Branqueamento 3. Celulose Kraft - Produção 4. Eucalipto 5. Madeira - Propriedades físico-mecânicas 6. Polpação I. Título

CDD 676.126
S456a

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

Aos meus pais, Edson e Helena, pela amizade, amor e apoio aos meus estudos.

AGRADECIMENTOS

À Juliana, pela ajuda, apoio e companheirismo.

À minha família, pelo apoio.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” e ao Departamento de Ciências Florestais por terem me acolhido desde a graduação.

Ao Professor Francides Gomes da Silva Junior pela amizade, orientação e confiança depositada durante todos esses anos.

Ao Engenheiro Alexandre Bassa e à Vera Sacon pela confiança e oportunidade.

À amiga de pós-graduação e companheira de laboratório Camila Sarto pela amizade e discussões dos últimos anos.

A Ana Lucia A. Polizel, Denis Zago Costa e Maria Regina Buch pela ajuda nas análises e amizade.

A toda equipe do Laboratório de Química, Celulose e Energia (LQCE), em especial: Marileide, Livia, Miguel, Fernanda, Oscar, Marina, Flávia, Eraldo, Magnos, José Martins, Leifi, Raphael, Beatriz, Mariane, Christie, Adriana, Vilson, Guilherme, Marcela e Camila.

À Fibria Celulose pelo fornecimento da madeira de eucalipto e da estrutura para a realização de parte deste trabalho.

À TANAC S/A pelo fornecimento da madeira de acácia.

Ao Laboratório de Anatomia da Madeira da ESALQ e sua equipe pela colaboração.

Ao técnico Udemilson Ceribelli pela análise de cinzas da madeira.

A equipe do laboratório do CT/TSO da Fibria – Jacareí, em especial: Francismara, João, Leopoldo, Michele, Carina, Carolina e Patrícia pela ajuda.

Aos amigos Rogério, Sérgio e Valter pela receptividade e convivência em Jacareí.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	11
1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 Madeira de folhosas para a produção de polpa celulósica.....	15
2.2 <i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus urophylla</i>	16
2.3 <i>Acacia mearnsii</i>	18
2.4 Processo kraft de polpação.....	21
2.5 Processo modificado contínuo – Lo-Solids®	23
3 MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1 Material	25
3.2 Métodos	25
3.2.1 Classificação granulométrica.....	25
3.2.2 Densidade básica e aparente da madeira	25
3.2.3 Composição química da madeira.....	26
3.2.4 Morfologia das fibras	26
3.2.5 Polpação	27
3.2.6 Pré-deslignificação com oxigênio e branqueamento da polpa	30
3.2.7 Refino das polpas branqueadas.....	33
3.2.8 Morfologia das fibras das polpas branqueadas e refinadas	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Caracterização dos materiais	37
4.1.1 Densidade básica e aparente da madeira	37
4.1.2 Composição química da madeira.....	37
4.1.3 Morfologia das fibras	39
4.2 Polpação.....	39
4.2.1 Resultados dos cozimentos.....	39
4.2.2 Análise do licor negro ao longo do processo de polpação	43
4.3 Pré-deslignificação com oxigênio e branqueamento da polpa.....	53
4.4 Refino e testes físico-mecânicos das polpas branqueadas	58
4.5 Morfologia das fibras das polpas branqueadas e refinadas.....	83

5 CONCLUSÕES	87
REFERÊNCIAS	89
APÊNDICES	95

RESUMO

Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Acacia mearnsii* para a produção de celulose kraft pelos processos convencional e Lo-Solids[®]

Este trabalho teve como objetivo estudar o desempenho das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Acacia mearnsii* para a produção de celulose kraft pelos processos convencional e Lo-Solids[®] e avaliar a influência de dois níveis de deslignificação no desempenho dos processos de polpação e branqueamento e nas propriedades das polpas branqueadas. Amostras de cavacos de ambas as espécies, com 6 anos de idade, foram analisadas quanto a densidade básica, composição química e morfologia das fibras. Após isso, os materiais foram submetidos a polpação kraft pelos processos convencional e Lo-Solids[®], objetivando a obtenção de polpa celulósica com dois níveis de deslignificação para cada amostra em cada processo: números kappa de 18 e 15. As polpas celulósicas foram branqueadas na sequência Pré-O₂ – A/D – Eop – D – P, visando alvura final de 89,5 ± 0,5% ISO, e tiveram suas características físico-mecânicas e morfológicas avaliadas. Os resultados mostram que a madeira de *A. mearnsii* é mais densa, possui menor proporção de lignina e maior teor de extrativos totais que a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*. As fibras da madeira de eucalipto possuem maior comprimento, largura e diâmetro do lúmen, além de menor espessura de parede. No processo de polpação, a madeira de *A. mearnsii* é aquela que demanda maior carga alcalina e fator H para atingir determinado grau de deslignificação, apresentando maior consumo alcalino. Apesar disso, essa espécie é a que resulta em maiores rendimentos. A comparação entre os processos de polpação mostra que o Lo-Solids[®] demanda menor carga alcalina e fator H que o processo convencional, resultando em menor consumo alcalino, maiores rendimentos e polpas com maior viscosidade e menor teor de ácidos hexenurônicos. Porém, a pré-deslignificação com oxigênio é mais eficiente para polpas do processo convencional. Já o consumo de reagentes no processo de branqueamento é maior em polpas de acácia e naquelas com menor grau de deslignificação. As polpas branqueadas de *A. mearnsii* e do processo Lo-Solids[®] demandam menor energia de refino, apresentam características físico-mecânicas superiores, maior população fibrosa e menor área ocupada por vasos se comparadas às polpas de *E. grandis* x *E. urophylla* e do processo convencional, respectivamente.

Palavras-chave: Folhasas; Polpação Kraft; Cozimento modificado; Branqueamento; Testes físico-mecânicos

ABSTRACT

Evaluation of the woods of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* and *Acacia mearnsii* for the kraft pulp production on conventional and Lo-Solids[®] processes

The objective of this work was to evaluate the performance of the woods of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Acacia mearnsii* for the kraft pulp production on conventional and Lo-Solids[®] processes and to verify the impact of two delignification levels on the bleaching process and on the characteristics of bleached pulps. Samples of wood chips of both species, with 6 years-old, had their basic density, chemical composition and fibers morphology evaluated. After that, the materials were submitted to kraft pulping on conventional and Lo-Solids[®] processes, with the objective of achieve two delignification levels for each sample on each process: kappa numbers 18 and 15. The pulps were bleached on Pre-O₂ – A/D – Eop – D – P sequence to $89,5 \pm 0,5\%$ ISO final brightness and had their physical-mechanical and morphological characteristics evaluated. The results shows that the wood of *Acacia mearnsii* is denser, presents lower proportion of lignin and higher content of extractives than the wood of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. The fibers of eucalyptus' wood have higher length, width, thickness and lumen diameter, and lower wall thickness than acacia's fibers. On the pulping process the wood of *Acacia mearnsii* demands higher alkali charge and H Factor to achieve some delignification degree, presenting higher alkali consumption. Nevertheless, this species presents the highest yields. The comparison between the pulping processes shows that the Lo-Solids[®] demands lower alkaline charge and H Factor than the conventional process, which results in lower alkaline consumption, higher yields and pulps with better viscosity and lower hexenuronic acids content. However, the oxygen delignification is more efficient for pulps from conventional process. The reagents consumption through the bleaching is higher on *Acacia*'s pulps and pulps with lower initial delignification degree. The bleached pulps of *Acacia mearnsii* and pulps from Lo-Solids[®] process demand lower refining energy to achieve the same drainability, presents better physical-mechanical characteristics, higher fiber population and lower area occupied for vessels than *Eucalyptus*' pulps and pulps from conventional process, respectively.

Keywords: Hardwood; Kraft pulping; Modified pulping; Bleaching; Physical-mechanical tests

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é hoje o quarto maior produtor mundial de celulose, destacando-se no segmento de celulose de fibra curta proveniente da madeira de *Eucalyptus*. Contudo, ao redor do mundo outros gêneros de folhosas são utilizados para a obtenção de polpa celulósica de fibra curta, com destaque para espécies de *Acacia* na indústria asiática, a principal concorrente brasileira no mercado internacional.

Apesar de possuírem boa adaptação às características edafoclimáticas brasileiras, bons níveis de crescimento e características tecnológicas favoráveis à indústria de celulose e papel, as espécies do gênero *Acacia* não são utilizadas para este fim em escala industrial no Brasil. Atualmente, no país, espécies deste gênero são utilizadas na recuperação de áreas degradadas e para a extração de tanino.

A espécie *Acacia mearnsii*, nativa da Oceania e conhecida como acácia negra, é a principal fonte mundial de tanino, extrativo utilizado na produção de couro e presente em grande quantidade na casca desta espécie. No Brasil, a acácia negra foi introduzida no século XX no Rio Grande do Sul, sendo que, atualmente, este estado possui cerca de 200.000 ha de área plantada para o abastecimento da indústria de couro local.

Durante alguns anos a madeira de acácia-negra foi utilizada com sucesso no Rio Grande do Sul para a produção de celulose. Porém, a maior produtividade e o alto desenvolvimento em melhoramento genético de espécies de *Eucalyptus* fizeram com que o interesse pela madeira de acácia para este fim fosse reduzido. Além disso, algumas desvantagens desta espécie contribuem para a aparente falta de interesse da indústria de celulose e papel, como maiores consumos de reagentes químicos, propensão a maiores teores de rejeitos e dificuldades para se atingir o grau de deslignificação desejado.

Apesar das desvantagens mencionadas, a madeira de acácia apresenta pontos positivos para a produção de celulose, dentre os quais se destacam: maiores rendimentos na polpação, polpa com maior teor de hemiceluloses e menor consumo específico da madeira.

Como o tanino é extraído da casca das árvores de acácia, a madeira pode ser considerada como um subproduto, utilizado muitas vezes para a geração de energia e exportado em forma de cavacos para a indústria de celulose e papel da Ásia. Assim, o aproveitamento desta madeira pela indústria de celulose e papel nacional seria estrategicamente interessante, sendo possível o uso múltiplo da espécie para a extração de tanino e produção de celulose.

O processo kraft é o mais utilizado no mundo para a produção de polpa celulósica. Suas principais vantagens são a alta qualidade da polpa, grande flexibilidade com relação às espécies de madeira e auto-suficiência na produção de energia. Porém, como desvantagens deste processo podem ser citados os baixos rendimentos e a geração de gases odoríferos oriundos da utilização de compostos de enxofre no licor de cozimento.

Com o objetivo de reduzir os impactos ambientais, melhorar os rendimentos e a qualidade da polpa produzida, os processos convencionais de polpação sofreram algumas modificações a partir dos anos 1980. Estes novos processos, denominados modificados, baseiam-se numa melhor distribuição alcalina e de energia ao longo do cozimento. Dentre os processos modificados de polpação está o Lo-Solids[®], cujo princípio está baseado na redução do teor de sólidos dissolvidos no licor durante o processo de polpação, mantendo o perfil alcalino e as temperaturas uniformes, com menor concentração de lignina na fase final e máxima sulfidez na fase inicial do cozimento. Estes objetivos são atingidos por sucessivas extrações de licor negro e injeções de licor branco ao longo do cozimento.

Nos processos químicos de polpação, o grau de deslignificação da polpa, medido pelo número kappa, é dependente da carga alcalina e fator H aplicados. Intensidade de deslignificação e rendimento são variáveis inversamente relacionadas, ou seja, quanto maior a deslignificação, menor o rendimento do processo e maior a degradação da polpa celulósica. Por outro lado, um baixo grau de deslignificação proporciona maiores rendimentos, impactando positivamente a capacidade de produção de uma planta. Porém, em geral, polpas com baixo grau de deslignificação aumentam o consumo de reagentes químicos no processo de branqueamento.

Considerando-se o contexto apresentado, este trabalho tem como objetivo estudar o desempenho das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Acacia mearnsii* para a produção de celulose kraft pelos processos convencional e Lo-Solids[®] e avaliar a influência de dois níveis de deslignificação da polpa marrom destas espécies sobre o processo de branqueamento e as propriedades das polpas branqueadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Madeira de folhosas para a produção de polpa celulósica

A indústria brasileira de celulose e papel está fundamentada, principalmente, na produção de celulose de fibra curta, oriunda da madeira de espécies de folhosas. De acordo com o relatório bianual da Bracelpa (2008/2009), 86,5% da polpa produzida no país é de fibra curta, utilizada na produção de papéis de imprimir e escrever e absorventes, enquanto que 13,5% é de polpa de fibra longa, utilizada na produção de papéis de maior resistência e que é produzida a partir da madeira de coníferas.

Durante muitos anos, a madeira de folhosas foi considerada de qualidade inferior para a produção de polpa celulósica que a madeira de coníferas. De acordo com Martins (1983), esse desinteresse era justificado pelo fato da madeira de folhosa apresentar fibras curtas, o que era considerado indesejável para a produção de papel.

A produção brasileira de celulose de fibra curta é proveniente da madeira de espécies do gênero *Eucalyptus*. Essas espécies se adaptaram muito bem no Brasil, apresentando florestas com altas produtividades e matéria-prima com características adequadas. O desenvolvimento nacional nas áreas de silvicultura de florestas plantadas e de produção de polpa celulósica permitiu que o Brasil se transformasse em um dos maiores exportadores mundiais de polpa celulósica de fibra curta, sendo as principais espécies utilizadas o *E. grandis*, *E. saligna*, *E. urophylla* e híbridos de *E. grandis* x *E. urophylla* (DUARTE, 2006).

Em outros países do mundo, diversas espécies são utilizadas na produção de polpa celulósica de fibra curta. Dentre elas, podem ser destacadas espécies dos gêneros *Populus* (América do Norte), *Betula* (norte da Europa), *Acacia* (Ásia) e *Eucalyptus* (Austrália, Portugal, Espanha e Chile).

Duarte (2006) e Antunes (2009) estudaram as espécies de folhosas mais utilizadas no mundo - um resumo dos resultados pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1 - Características da madeira de algumas das principais espécies de folhosas, onde: 1 - *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*; 2 - *E. globulus*; 3 - *E. nitens*; 4 - *Acacia crassicarpa*; 5 - *A. mangium*; 6 - *Betula pendula* e 7 - *Populus tremuloides*

Espécie	1	2	3	4	5	6	7
Autor	Duarte (2006)	Duarte (2006)	Antunes (2009)	Antunes (2009)	Antunes (2009)	Duarte (2006)	Antunes (2009)
Procedência	Brasil	Portugal	Chile	Indonésia	Indonésia	Finlândia	Canadá
Idade, anos	6	12	12	6	6	67	55
Dens. Básica, t·m ⁻³	0,478	0,630	0,509	0,525	0,494	0,505	0,378
Compr. Fibras, mm	1,19	1,24	0,94	1,05	1,01	1,38	1,09
Extrativos totais, %	2,65	3,64	4,41	4,06	5,14	6,97	6,91
Lignina total, %	24,53	21,80	27,00	29,33	28,06	18,61	22,07
Holocelulose, %	72,82	74,56	68,29	66,54	66,55	74,42	71,02

2.2 *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*

O gênero *Eucalyptus* está incluído na família *Myrtaceae*, subfamília *Leptospermoidae* e possui mais de 700 espécies, a maioria delas nativa da Austrália. As espécies deste gênero apresentam grande importância econômica em diversos locais do mundo. Sua madeira é utilizada para diversos fins, dentre os quais se destacam produção de celulose e papel, postes, energia, chapas, lâminas, compensados, aglomerados, carvão vegetal, madeira serrada, móveis, caibros e dormentes. Além do uso da madeira, algumas espécies de *Eucalyptus* são importantes na obtenção de produtos como óleos essenciais e mel.

O híbrido *E. grandis* x *E. urophylla* foi originado naturalmente no Brasil pela proximidade de áreas experimentais das espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*. A tolerância da nova espécie ao cancro fez com que as sementes hibridizadas se tornassem muito importantes economicamente para a implantação de novas florestas plantadas.

Os híbridos de *E. grandis* x *E. urophylla* destacam-se no cenário florestal brasileiro pelo crescimento rápido, com ciclos de corte entre 6 e 7 anos de idade e por um bom desempenho na produção de celulose e papel (BASSA et al., 2007).

No Brasil, a área total plantada com espécies de *Eucalyptus* é de cerca de 4,8 mi ha (ABRAF, 2011), sendo metade desta área destinada à produção de celulose e papel (BRACELPA, 2009).

As plantações comerciais deste híbrido estão presentes no Brasil, Venezuela, Colômbia, Congo, África do Sul e China. A espécie foi também introduzida de maneira experimental em

diversos outros países. A figura 1 apresenta a distribuição de *E. grandis* x *E. urophylla* no mundo.



Figura 1 – Distribuição da espécie *E. grandis* x *E. urophylla* (adaptado de *Forestry Compendium*)

Atualmente, a biotecnologia aplicada às espécies de *Eucalyptus* no Brasil se encontra em um estágio bastante avançado, sendo que os programas de melhoramento genético buscam maiores produtividades florestais, maior resistência a pragas e madeira com características tecnológicas favoráveis.

De acordo com Bassa et al. (2007), através de avanços tecnológicos na área de silvicultura e da seleção de populações, famílias e indivíduos superiores, alcançou-se uma elevada produção de madeira, em torno de 40 a $50 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$, aliada à boa qualidade da madeira, com rendimentos em polpa celulósica entre 50% e 54% e densidade básica da madeira em torno de $0,500$ a $0,520 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$.

Gomide et al. (2005) avaliaram dez clones de *Eucalyptus* plantados no Brasil para a produção de celulose, dentre os quais se encontram sete clones do híbrido *E. grandis* x *E. urophylla*. Os autores relatam que os teores de extrativos, lignina e holocelulose variaram entre $1,8$ a $4,1\%$, $27,5$ a $31,7\%$ e $64,5$ a $70,2\%$, respectivamente. Dentre os carboidratos presentes nas madeiras, destacam-se as glucanas, com teores de $44,6$ a $50,0\%$, e as xilanas ($10,8$ a $13,2\%$).

2.3 *Acacia mearnsii*

Incluído na família *Leguminosae*, subfamília *Mimosoidae*, o gênero *Acacia* possui cerca de 1.300 espécies, sendo a grande maioria nativa da Austrália e países vizinhos, como Indonésia, Papua Nova Guiné e ilhas do Pacífico. De acordo com Turnbull (1986), as regiões de ocorrência natural destas espécies apresentam clima quente e úmido, com precipitação bem distribuída ao longo do ano. As espécies de *Acacia* são adaptadas a uma grande variedade de ambientes, como climas tropical e temperado, úmido e árido, solos ácidos e alcalinos, pobres e ricos em nutrientes. Essa adaptabilidade somada ao rápido crescimento destas espécies fez com que se tornassem populares em diversos países no mundo, seja para uso de sua madeira ou para a recuperação de ambientes degradados. Estima-se que muitas das espécies de *Acacia* foram introduzidas em cerca de 70 países (MIDGLEY; TURNBULL, 2003).

Na Austrália, onde ocorrem naturalmente, as espécies de *Acacia* ocupam 6,9% dos 150 milhões de hectares de florestas, estando atrás apenas das florestas de *Eucalyptus*, que ocupam 78% da área florestal australiana. A figura 2 apresenta a proporção das áreas das principais espécies florestais na Austrália.

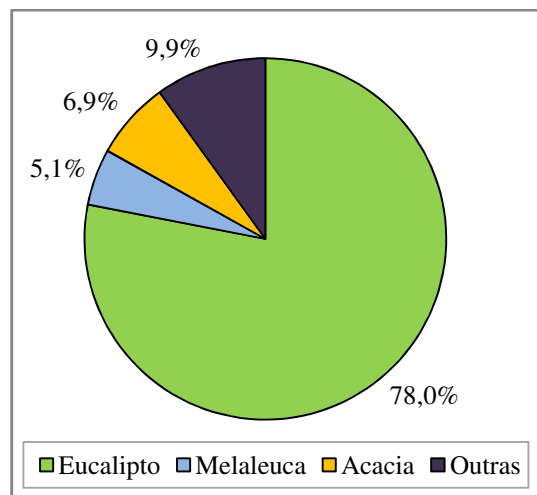


Figura 2 – Proporção da área florestal das principais espécies na Austrália

A espécie *A. mearnsii*, conhecida no Brasil como acácia-negra, é originária do sudeste da Austrália. Suas árvores podem ser de porte médio, arbusto grande ou árvore pequena com ramos recorrentes, possuindo geralmente de 6 a 10 m de altura, mas podendo atingir até 25 m (BARRICHELLO, 2003). A acácia-negra foi plantada em diversas regiões do mundo pela importância econômica do tanino, extrativo utilizado na produção de couro e presente principalmente na casca das árvores desta espécie. A proporção de tanino na casca da acácia-

negra é variável. De acordo com Oliveira (1960) apud Müller (2006), a casca desta espécie apresenta cerca de 20% de tanino. Pansera et al. (2004) encontrou valores de 4,8 a 23,7%, enquanto Caldeira et al. (1998) apresenta valores de 11,1 a 13,4%. O tanino extraído da casca da acácia-negra abastece indústrias de couro em todo o mundo, como na China, Índia, África do Sul, leste de África e América do Sul.

As grandes plantações de *A. mearnsii* para a extração de tanino começaram a ser implantadas a partir do início do século XX, sendo que, no Brasil, a espécie foi introduzida no Rio Grande do Sul a partir de sementes provenientes da África do Sul. Atualmente, a área plantada com esta espécie é de 200.000 ha no Brasil, 160.000 ha na África do Sul, 30.000 ha no leste da África, 20.000 ha na Índia, 15.000 na Indonésia e 10.000 ha na China. Na figura 3 é possível observar a distribuição da espécie *A. mearnsii* no mundo.



Figura 3 – Distribuição da espécie *A. mearnsii* (adaptado de *Forestry Compendium*)

De acordo com a ABRAF (2011), a área com florestas plantadas no Brasil é de 7,05 milhões de hectares, dos quais 2,8% estão ocupados com a espécie *A. mearnsii*. Já no Rio Grande do Sul a área de florestas plantadas é de cerca de 642 mil hectares, dos quais 31,2% são ocupados com acácia-negra. A figura 4 apresenta as proporções de área das principais espécies plantadas no Brasil e no Rio Grande do Sul.

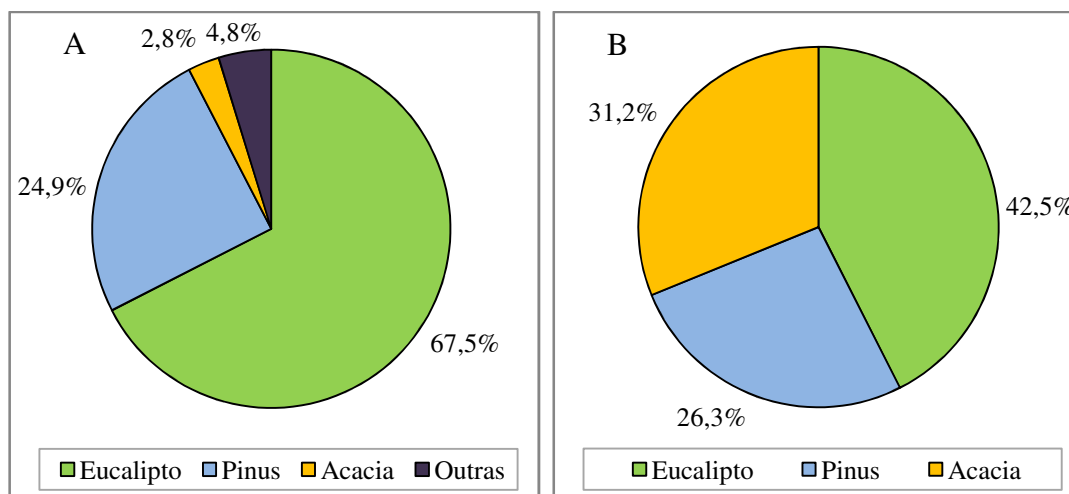


Figura 4 – Proporção da área plantada com as principais espécies no Brasil (A) e no Rio Grande do Sul (B)

A madeira de acácia negra apresenta densidade moderada de fácil trabalhabilidade. A espécie pode ser utilizada para a produção de polpa celulósica, energia, tanino, roliça, postes, estacas e painéis. De acordo com Martins et al. (1983), a espécie apresenta produtividade de 24 a 28 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$ no Brasil, devendo ser utilizada até uma idade de 14 anos, uma vez que, após essa idade, apresenta alta mortalidade.

Foelkel (2008) comparou as madeiras de *A. mearnsii* e espécies de *Eucalyptus*. O autor cita que a madeira de *A. mearnsii* possui maior fração parede, vasos mais concentrados, menor proporção de parênquima radial e fibras mais curtas e espessas que as madeiras de *Eucalyptus*.

Petrik et al. (1984) estudaram a produção de polpa celulósica a partir de misturas de madeiras de *Eucalyptus saligna* e *A. mearnsii*. Os autores relatam que a madeira de *A. mearnsii* apresenta boa qualidade para a produção de polpa celulósica, apresentando altos teores de extrativos, holocelulose e pentosanas, menor teor de lignina e alta densidade básica. Sua inclusão no processo de polpação resultou em aumento dos rendimentos.

De acordo com Foelkel (2008), o rendimento depurado do processo de polpação de *A. mearnsii* é superior ao das espécies de *Eucalyptus*, garantindo maior produtividade e menor consumo específico de madeira. Além disso, o autor cita como vantagem desta madeira o alto teor de hemiceluloses na polpa produzida.

Segundo Martins et al. (1983), a deslignificação da madeira de *A. mearnsii* se assemelha a das outras folhosas comercialmente utilizadas para a produção de polpa celulósica. Assim, os autores concluem que esta madeira é uma matéria-prima adequada para este uso, com altos rendimentos e demais propriedades adequadas.

Foelkel (2008) cita algumas desvantagens da madeira de *A. mearnsii* para a produção de celulose, dentre as quais se encontram propensão para geração de lascas e cavacos muito espessos na picagem das toras, maior teor de rejeitos no processo de polpação, alto consumo de reagentes e maiores dificuldades para se atingir o grau de deslignificação desejado.

Apesar das características favoráveis para a produção de celulose, a madeira de acácia-negra não é mais utilizada para este fim em escala industrial no Brasil. De acordo com Foelkel (2008), esta espécie foi utilizada durante alguns anos com sucesso no Rio Grande do Sul, onde era utilizada em misturas com eucalipto ou em campanhas com 100% de acácia. O mesmo autor cita que as composições usuais de acácia-negra na mistura com eucalipto variavam de 10 a 50% em volume de cavacos, o equivalente a uma faixa de 12 a 55% em massa seca de madeira.

O alto desenvolvimento dos programas de melhoramento genético para espécies de *Eucalyptus* contribuiu para que a procura por novas espécies fosse diminuída. Desta forma, a madeira de acácia-negra plantada no Brasil não é mais utilizada no país para a produção de celulose, sendo exportada para a indústria asiática, a principal concorrente da indústria brasileira no mercado internacional.

2.4 Processo kraft de polpação

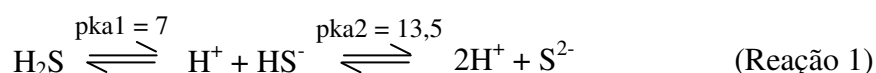
Criado em 1879 por Dahl, químico alemão, o processo Kraft de polpação é hoje o mais utilizado no mundo para produção de polpa celulósica. De acordo com Vasconcelos (2005), em um esforço para encontrar um substituto para o carbonato de sódio (Na_2CO_3) no ciclo de recuperação química do processo soda, foi introduzido o sulfato de sódio (Na_2SO_4), sendo este reduzido a sulfeto de sódio (Na_2S) pela ação da fornalha da caldeira de recuperação e então introduzido no sistema de polpação. Segundo Smook (1994), Dahl verificou que a introdução do sulfeto de sódio no licor de cozimento acelerava as reações de deslignificação, produzindo polpa mais resistente. De acordo com Rydholm (1965), diversas fábricas que operavam com o processo soda logo o substituíram pelo novo processo, chamado de kraft ou sulfato.

De acordo com Britt (1964), a presença do sulfeto de sódio no licor kraft catalisa as reações de deslignificação e promove maior retenção das pentosanas na polpa, permitindo a produção de polpa celulósica mais resistente.

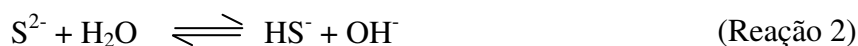
Desta forma, os principais reagentes químicos no licor de cozimento kraft são o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na_2S). De acordo com Gomide (1979), tanto

o NaOH quanto o Na₂S são eletrólitos que, em solução aquosa, dissociam-se formando os íons Na⁺, OH⁻, HS⁻ e S²⁻. Apesar de outras substâncias químicas estarem presentes no licor de cozimento, apenas os íons OH⁻, HS⁻ e S²⁻ são ativos nas reações de polpação (GOMIDE, 1979).

O sulfeto de sódio é dissociado de acordo com as seguintes reações químicas (RYDHOLM, 1965):



Os íons de sulfeto reagem com a água de acordo com as seguintes reações de hidrólise (RYDHOLM, 1965):



De acordo com Pinho e Cahen (1981), durante a polpação, a reação 2 é completa, enquanto que a reação 3 é insignificante. Desta forma, a quantidade de álcali disponível para as reações deve ser expressa como álcali efetivo (NaOH + ½ Na₂S).

Segundo Vasconcelos (2005), o pH do licor branco no início do cozimento kraft é de cerca de 14, sendo que mais da metade do enxofre está no estado ionizado como S²⁻. Na medida em que o cozimento progride, o OH⁻ é continuamente consumido e o S²⁻ é hidrolisado em HS⁻ e OH⁻. Desta forma, ao fim da polpação quase todo S²⁻ foi hidrolisado em hidrossulfeto (HS⁻) e hidroxila (OH⁻).

Bassa (2002) cita que, durante a polpação kraft, a remoção de hemiceluloses e lignina favorece a difusão de reagentes para o interior da parede das fibras e, conseqüentemente, o acesso destes à lamela média, provocando alterações estruturais nas fibras. Além disso, as reações dos polissacarídeos (celulose e hemicelulose) têm efeito acentuado no rendimento e nas características da polpa, como viscosidade e propriedades físico-mecânicas, bem como no consumo de reagentes químicos.

Segundo Almeida (2003), o aumento de carga alcalina propicia aumento no nível de deslignificação, com conseqüente redução do número kappa. Porém, a maior deslignificação promove maior geração de finos, possivelmente oriundos da fragmentação das fibras.

Gomide (1979) afirma que apenas as estruturas de lignina reagem com o sulfeto durante o cozimento kraft. Esta reação forma tioligninas, estruturas solúveis no licor de cozimento. A maior parte dos reagentes químicos empregados é consumida em reações de neutralização de compostos ácidos orgânicos formados durante as reações de degradação dos carboidratos.

2.5 Processo modificado contínuo – Lo-Solids[®]

Nos últimos anos, pressões ambientais e a necessidade de aumentar a deslignificação das polpas, melhorando a eficiência do processo e a qualidade da polpa produzida, levaram ao desenvolvimento de novas tecnologias de polpação, os chamados cozimentos modificados.

As modificações do processo kraft estão baseadas numa melhor distribuição de energia e carga alcalina (BASSA, 2006). De acordo com Silva Jr. e McDonough (2002) as principais modificações do processo kraft têm sido direcionadas no sentido de aumentar o rendimento e a intensidade de deslignificação, permitindo a implantação de sequências de branqueamento ECF e TCF, reduzindo assim os impactos ambientais.

O comportamento do processo kraft é determinado pelas relações entre as velocidades e eficiências dos sistemas físicos e químicos envolvidos, pela composição química e temperatura da madeira e do licor de cozimento. Aspectos desse comportamento incluem a seletividade, habilidade de remover lignina sem ataque extensivo à fração de carboidratos da madeira (SILVA JR. et al., 1997). Assim, as modificações do processo kraft buscam modificar a química do processo de polpação de maneira a melhorar a seletividade em relação à remoção de lignina sem significativa degradação de carboidratos (SEN et al., 2000, apud SILVA JR.; MCDONOUGH, 2002).

De acordo com Myianish e Shimada (2001) apud Gomes (2009), os princípios básicos do cozimento modificado são: a concentração alcalina deve ser baixa e uniforme ao longo do cozimento; a concentração do íon sulfeto de hidrogênio deve ser tão alta quanto possível, principalmente na fase de deslignificação principal; a concentração de lignina dissolvida no licor de cozimento deve ser mantida tão baixa quanto possível, sobretudo na fase final do cozimento; e a temperatura deve ser baixa, especialmente no início e no final do cozimento.

Segundo Bassa (2002), inúmeras tecnologias para modificação do processo kraft estão disponíveis, tanto para processos descontínuos quanto para descontínuos. Dentre os descontínuos, destacam-se o RDH (Aquecimento Rápido por Deslocamento), o SuperBatch e o EnerBatch. Já entre os contínuos, podem ser destacados o MCC (Cozimento Contínuo Modificado), o EMCC (Cozimento Contínuo Modificado Estendido), o ITC (Cozimento Isotérmico) e o Lo-Solids[®] (Cozimento com baixo teor de sólidos).

O cozimento Lo-Solids[®] é fundamentado na distribuição da carga alcalina ao longo do processo, com o objetivo de minimizar a concentração de sólidos dissolvidos da madeira, mantendo um perfil alcalino e temperaturas de cozimento uniformes, menor concentração de lignina na fase final e máxima sulfidez na fase inicial do cozimento.

Estudos de Marcoccia e Poulin (1996) demonstraram que os sólidos da madeira dissolvidos no licor de cozimento causam aumento do consumo alcalino, diminuição da viscosidade, resistência, branqueabilidade e alvura da polpa produzida. Já Varma e Krishnagopalan (1997) relatam que a seletividade do cozimento, expressa pela viscosidade intrínseca da polpa celulósica a um determinado índice kappa, é melhorada pela divisão da carga alcalina.

No processo Lo-Solids[®], múltiplas extrações de licor negro e injeções de licor branco garantem a distribuição alcalina ao longo do cozimento e a redução do teor de sólidos no licor e à manutenção da relação licor/madeira.

De acordo com Silva Jr. e McDonough (2002), o processo Lo-Solids[®] permite uma redução na temperatura de cozimento e do uso de álcali, obtenção de polpa com maior resistência e viscosidade, melhoria na eficiência de lavagem, melhor desempenho no deslocamento da coluna de cavacos, redução na demanda de químicos no branqueamento e diminuição do consumo específico de madeira, fato que evidencia o aumento de rendimento.

As inúmeras vantagens do processo Lo-Solids[®] resultaram em uma grande expansão industrial desta tecnologia de cozimento em todo o mundo nos anos 1990 (MARCOCCIA et al., 1998).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Para a realização deste estudo foram utilizados cavacos industriais dos seguintes materiais:

1 - Híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, com 6 anos de idade, plantado na região do Vale do Paraíba, SP;

2 - *Acacia mearnsii*, com 6 anos de idade, proveniente de plantio comercial na metade sul do Rio Grande do Sul.



Figura 5 – Locais de plantio das madeiras utilizadas neste trabalho – 1: *E. grandis* x *E. urophylla* e 2: *A. mearnsii*

3.2 Métodos

3.2.1 Classificação granulométrica

Os cavacos foram classificados em conjunto de peneiras com barras para classificação em espessura. Foram utilizados os cavacos que passaram pela peneira de 6 mm e ficaram retidos na de 4 mm.

3.2.2 Densidade básica e aparente da madeira

A densidade básica da madeira foi determinada pelo método do máximo teor de umidade (FOELKEL; BRASIL; BARRICHELO, 1972) tomando-se 10 amostras de aproximadamente 30 g cada. Já a densidade aparente dos cavacos foi determinada com a

utilização de 10 amostras de cavacos pelo método volumétrico conforme descrito por Rezende et al. (1988), de acordo com a seguinte equação:

$$\rho_{ap} = \frac{m_{ap}}{V_{ap}}$$

Onde:

ρ_{ap} = densidade aparente;

m_{ap} = massa seca dos cavacos;

V_{ap} = volume aparente dos cavacos secos.

3.2.3 Composição química da madeira

Os teores de extrativos totais e lignina klason (solúvel e insolúvel) foram determinados de acordo com o método descrito no Apêndice A, enquanto que a análise de cinzas seguiu a norma TAPPI T211, ambas com 5 repetições. O teor de holocelulose foi calculado por diferença, de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Holocelulose (\%)} = 100 - (\text{Extrativos(\%)} + \text{Lignina(\%)})$$

3.2.4 Morfologia das fibras

A dissociação dos elementos anatômicos dos cavacos foi realizada de acordo com o método descrito por Silva (2011): (i) retirada de pequenos palitos no sentido das fibras de diversos cavacos da mesma amostra para garantir uma boa amostragem; (ii) transferência dos palitos para tubos de ensaio contendo solução composta por 50% de ácido acético, 38% de peróxido de hidrogênio 130 volumes e 12 % de água destilada; (iii) transferência dos tubos para estufa a 60°C por 48h; (iv) remoção da solução macerante e lavagem do material com água destilada; (v) coloração da suspensão das células do lenho; (vi) formação de 10 lâminas com glicerina e lamínula. Para mensuração das dimensões de fibras as lâminas com as células do lenho foram examinadas em microscópio de luz e coletadas imagens das fibras através da câmera digital para medida de comprimento (ampliação de 25x), largura e diâmetro do lume (ampliação de 400 x). As medições foram realizadas com o programa ImageTool, sendo que de cada lâmina foram medidas 10 fibras. Espessura da parede e fração parede foram calculadas de acordo com as equações apresentadas a seguir:

$$E = \frac{L - D}{2}$$

$$FP (\%) = \frac{2 \cdot E}{L} \times 100$$

Onde:

E: Espessura da parede, em μm ;

L: Largura da fibra, μm ;

D: Diâmetro do lúmen, em μm ;

FP: Fração parede, em %.

3.2.5 Polpação

3.2.5.1 Processo convencional

Os cozimentos convencionais foram realizados em triplicata em digestor de circulação forçada e aquecimento elétrico marca Technological Solutions Integrated, com dois vasos de aço inoxidável com capacidade de 10 litros cada. Para ambas as madeiras, o objetivo foi atingir dois níveis de deslignificação ($\text{kappa } 18 \pm 0,5$ e $\text{kappa } 15 \pm 0,5$). Os níveis de deslignificação estipulados foram obtidos pela variação da carga alcalina, apresentada no item Resultados, e do fator H, com a variação do tempo de cozimento a temperatura máxima. A sulfidez foi de 30%, a relação licor/madeira de $4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ e o tempo de aquecimento de 90 minutos, sendo estas condições constantes para todos os cozimentos. No item Resultados, o tratamento $\text{k}=18$ representa as polpas com número $\text{kappa } 18 \pm 0,5$, enquanto que o tratamento $\text{k}=15$ se refere às polpas com número $\text{kappa } 15 \pm 0,5$.

3.2.5.2 Processo modificado – Lo-Solids[®]

Os cozimentos Lo-Solids[®] foram realizados no mesmo digestor descrito no item anterior onde se acoplou uma bomba dosadora de alta pressão e precisão. O objetivo também foi de atingir dois níveis de deslignificação ($\text{kappa } 18 \pm 0,5$ e $\text{kappa } 15 \pm 0,5$), sendo os cozimentos realizados em triplicata e os valores de álcali ativo e fator H variáveis para cada caso. Assim como nos cozimentos convencionais, a sulfidez foi de 30% e a relação

licor/madeira de $4 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$. A carga alcalina foi dividida em três, sendo 50% aplicada na impregnação, 30% na primeira injeção e 20% na segunda injeção. Antes de cada injeção foi feita a remoção de um volume equivalente de licor de cozimento para que a relação licor/madeira fosse mantida - tais condições foram escolhidas por serem típicas para madeiras de eucalipto. As fases do cozimento e a distribuição da carga alcalina são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 – Tempo, temperatura, distribuição da carga alcalina e concentração dos licores brancos nas fases do cozimento

Fases	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Distribuição da Carga Alcalina (%)	Álcali Ativo LBC ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Pré-vaporização	15	100	-	-
Impregnação	30	120	50	variável
1ª substituição + cozimento	110	variável	30	50 ± 1
2ª substituição + cozimento	125	variável	20	30 ± 1

Onde:

LBC: Licor Branco de Cozimento

3.2.5.3 Parâmetros determinados nas polpas marrons

Tabela 3 – Parâmetros determinados nas polpas marrons

Parâmetro	Norma/Procedimento
Rendimento bruto	Relação entre a massa a.s. de polpa celulósica e a massa a.s. de madeira
Rendimento depurado	Relação entre a massa a.s. de polpa celulósica depurada e a massa a.s. de madeira
Teor de rejeitos	Relação entre peso a.s. de rejeitos (material retido em peneira com fenda de 0,2mm de depurador laboratorial) e peso a.s. de madeira
Número kappa	TAPPI Methods – T236cm-85
Ácidos hexenurônicos	TAPPI Methods – T282pm-07
Viscosidade	TAPPI Methods – T230 om-94

A partir dos parâmetros descritos na tabela anterior foram calculados o consumo específico de madeira e o teor de sólidos gerados por tonelada de celulose produzida conforme descrição a seguir:

a- Consumo Específico de Madeira (CEm), $m^3 \cdot tsa^{-1}$:

$$CEm = \left(\frac{1}{Db \cdot RD} \right) \times 0,9$$

Onde:

Db: Densidade básica, em $t \cdot m^{-3}$;

RD: Rendimento depurado, em decimal;

0,9: Fator de conversão para tsa (tonelada seca ao ar), considerando polpa com 10% de umidade.

b- Teor de sólidos gerados por tonelada de celulose (tss/adt), $t \cdot tsa^{-1}$:

$$tss/adt = \frac{(1 - RB) + AA}{RD} \times 0,9$$

Onde:

RD: Rendimento Depurado, em decimal;

RB: Rendimento Bruto, em decimal;

AA: Álcali Ativo aplicado, em decimal;

0,9: Fator de conversão para tsa (tonelada seca ao ar), considerando polpa com 10% de umidade.

3.2.5.4 Parâmetros determinados no licor negro

Para melhor avaliação dos processos de polpação, o licor negro foi analisado ao longo dos cozimentos, tanto nos convencionais quanto nos modificados. Para isso foram coletadas amostras de 20 mL de licor a cada 30 minutos, antes e depois de cada troca de licor e ao final de cada ensaio. Estas amostras foram analisadas conforme os parâmetros e metodologia apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros determinados no licor negro

Parâmetro	Norma
Álcali ativo residual, base NaOH e pH	Método descrito no Apêndice B
Teor de sólidos totais	TAPPI Methods – T650 om-89
Teor de matéria orgânica	TAPPI Methods – T625 cm-85
Teor de matéria inorgânica	TAPPI Methods – T625 cm-85

A partir dos parâmetros descritos na tabela anterior foram calculados o álcali ativo consumido e o álcali ativo consumido por tonelada de celulose produzida:

a- Álcali ativo consumido, base NaOH ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$):

$$AAC = AAA - AAR$$

Onde:

AAA: Álcali Ativo aplicado, em $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;

AAR: Álcali Ativo residual, em $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

b- Álcali ativo consumido por tonelada de celulose, base NaOH ($\text{kg}\cdot\text{tsa}^{-1}$):

$$AAC = \frac{AAC \cdot LM}{RD} \times 0,9$$

Onde:

AAC: Álcali ativo consumido, em $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;

LM: Relação licor/madeira, em $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$;

RD: Rendimento Depurado, em decimal;

0,9: Fator de conversão para tsa (tonelada seca ao ar), considerando polpa com 10% de umidade.

3.2.6 Pré-deslignificação com oxigênio e branqueamento da polpa

As polpas obtidas foram individualmente pré-deslignificadas com oxigênio e branqueadas através da sequência A/D – Eop – D – P, objetivando alvura de $89,5 \pm 0,5\%$ ISO na polpa final.

A pré-deslignificação com oxigênio foi realizada em um reator/misturador Quantum-Mark, com amostras de 290 g a.s. O estágio Eop foi realizado no mesmo equipamento, enquanto que as etapas A/D, D e P foram realizadas em banho termostaticado. Os reagentes foram misturados com a polpa celulósica manualmente em sacos de polietileno, sendo o material transferido para o banho-maria com temperatura controlada de acordo com o estágio de branqueamento, onde foi mantido durante o tempo pré-estabelecido. Terminado o tempo de reação, foram extraídas amostras de licor para análises de pH e residual. As polpas foram lavadas com água destilada em temperatura ambiente em abundância. As condições das etapas de branqueamento podem ser observadas na tabela 5.

Tabela 5 – Condições dos estágios de branqueamento

Condições	Estágios do branqueamento				
	Pré-O2	A/D	Eop	D	P
Consistência (%)	12	12	10	10	10
Temperatura (°C)	95 + 100	90 + 85	85	75	80
Tempo (min.)	10 + 60	120 + 13	60	120	120
Pressão (bar)	5,5	-	5	-	-
H ₂ O ₂ (kg·t _{sa} ⁻¹)	-	-	5	-	3
ClO ₂ (kg·t _{sa} ⁻¹)	-	fk = 0,2*	-	5-10**	-
NaOH (kg·t _{sa} ⁻¹)	15	-	8	-	5
O ₂ (kg·t _{sa} ⁻¹)	18	-	4	-	-
H ₂ SO ₄ (kg·t _{sa} ⁻¹)	-	6	-	-	-
MgSO ₄ (kg·t _{sa} ⁻¹)	-	-	1	-	1
pH final	>10,8	>2,5	>10,5	>3,0	>10,5

*fator kappa: $Carga\ ClO_2\ (kg \cdot t_{sa}^{-1}) = (\#kappa\ anterior \times fk \times 10) / 2,63$

** Condição variável - busca por alvura final de $89,5 \pm 0,5\%$ ISO

Após a pré-deslignificação com oxigênio foram determinados apresentados na tabela 6 foram determinados nas polpas. As polpas branqueadas tiveram alvura e viscosidade avaliadas.

Tabela 6 – Parâmetros determinados após a pré-deslignificação com oxigênio

Parâmetro	Norma/Procedimento
Número kappa	TAPPI Methods – T236cm-85
Ácidos hexenurônicos	TAPPI Methods – T282 pm-07
Viscosidade	TAPPI Methods – T230 om-94
Alvura	ISO 2470

Além dos parâmetros já apresentados, a eficiência da pré-deslignificação com oxigênio com e sem a participação dos ácidos hexenurônicos, o consumo de cloro ativo do processo de branqueamento e a branqueabilidade das polpas foram calculados, de acordo com os itens a seguir:

a- Eficiência da pré-deslignificação com oxigênio (%):

$$\text{Efic. Pré O} = \frac{K_i - K_f}{K_i} \times 100$$

Onde:

K_i: Número kappa da polpa marrom;

K_f: Número kappa da polpa após a pré-deslignificação com oxigênio.

b- Eficiência da pré-deslignificação com oxigênio com número kappa corrigido (%):

$$\text{Efic. Pré O} = \frac{K_{Ci} - K_{Cf}}{K_{Ci}} \times 100$$

$$K_{Ci} = K_i - \left(\frac{H_i}{11,6} \right)$$

$$K_{Cf} = K_f - \left(\frac{H_f}{11,6} \right)$$

Onde:

K_{Ci}: Número kappa corrigido da polpa marrom, sem a participação dos ácidos hexenurônicos;

KCf: Número kappa corrigido da polpa após a pré-deslignificação com oxigênio, sem a participação dos ácidos hexenurônicos;

Ki: Número kappa da polpa marrom;

Kf: Número kappa da polpa após a pré-deslignificação com oxigênio;

Hi: Teor de ácidos hexenurônicos da polpa marrom ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$);

Hf: Teor de ácidos hexenurônicos da polpa após a pré-deslignificação com oxigênio ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$).

c- Consumo de cloro ativo equivalente (CCA) do processo de branqueamento ($\text{kg}\cdot\text{tsa}^{-1}$):

$$\text{CCA} = \text{CD} \times 2,63 + \text{CP} \times 2,09$$

Onde:

CD: Consumo total de dióxido de cloro (ClO_2) ao longo da sequência de branqueamento ($\text{kg}\cdot\text{tsa}^{-1}$);

2,63: Fator de conversão de dióxido de cloro para o equivalente em cloro ativo.

CP: Consumo total de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ao longo da sequência de branqueamento ($\text{kg}\cdot\text{tsa}^{-1}$);

2,09: Fator de conversão de peróxido de hidrogênio para o equivalente em cloro ativo.

d- Branqueabilidade:

$$\text{Branqueabilidade} = \frac{\text{Ki}}{\text{CCA}}$$

Onde:

Ki: Número kappa da polpa marrom;

CCA: Consumo de cloro ativo equivalente do processo de branqueamento ($\text{kg}\cdot\text{tsa}^{-1}$).

3.2.7 Refino das polpas branqueadas

As polpas branqueadas foram refinadas em moinho PFI, segundo a norma ABNT - NBR 14345, utilizando o equivalente a 30 g secas, a 10% de consistência, nos níveis zero, 750, 1500 e 3000 revoluções.

Após o refino, foram formadas folhas de 60 g/m² em formador de folhas, modelo SE-032 e marca Lorentzen & Wettre, utilizadas para análise de testes físicos. Estas folhas foram climatizadas (23 ± 1°C e 50 ± 1% de umidade relativa) por um período mínimo de 12 horas. Após climatização foram realizados os ensaios físico-mecânicos, sendo avaliados os parâmetros apresentados na tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros determinados nas polpas branqueadas e refinadas

Parâmetro	Norma/Procedimento
Drenabilidade	ISO – 5267-1
Índice de tração	ISO – 1924-3
Índice de TEA (energia absorvida na tração)	ISO – 1924-3
Comprimento de auto-ruptura	ISO – 1924-3
Índice de estouro	ISO – 2758
Índice de rasgo	ISO – 1974
Resistência à passagem do ar	ISO – 5636-5
Rugosidade Bendsten	ISO – 5336-3
Opacidade	ISO – 2469/2470/2471
Capilaridade Klemm	ISO – 8787
Índice de retenção de água	ISO – 23714
Volume Específico	ISO – 534

3.2.8 Morfologia das fibras das polpas branqueadas e refinadas

A morfologia das fibras das polpas branqueadas em todos os níveis de refino foi determinada utilizando-se o equipamento MorFi (Techpap, França), que permite a obtenção de imagens ópticas de fibras dispersas em água. O aparelho tem uma estrutura eletromecânica, a qual é conectada a um computador, onde as imagens das fibras em suspensão são registradas para o tratamento de dados. Para a análise das fibras da polpa utiliza-se uma suspensão aquosa da amostra com concentração de 40 mg·L⁻¹, enquanto que para a análise de vasos a concentração é de 400 mg·L⁻¹.

As fibras em suspensão passam por uma célula de medida, constituída de um compartimento de geometria conhecida para a aquisição das imagens das fibras por uma câmera digital. Após a aquisição das imagens e medições, além da contagem do número de fibras, o equipamento calcula as seguintes características das fibras:

$$\text{Comprimento médio das fibras} = \frac{\sum C_i}{N}$$

$$\text{Largura média das fibras} = \frac{\sum L_i}{N}$$

$$\text{Coarseness} = \frac{m}{\sum C_i}$$

$$\text{Teor de finos em comprimento} = \frac{\sum F_i}{\sum C_i}$$

Onde:

N: número de fibras;

C_i: comprimento das fibras;

L_i: largura das fibras;

m: massa das fibras;

F_i: Comprimento dos elementos finos, classificados como aqueles com comprimento entre 5 e 200 μm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Densidade básica e aparente da madeira

A densidade básica é um importante parâmetro para avaliação da qualidade da madeira, sendo a mesma altamente correlacionada com os parâmetros dos processos de polpação e com as propriedades mecânicas da madeira (MITCHEL, 1958).

Segundo Jacob e Balloni (1978), a velocidade de impregnação dos cavacos e o ritmo de deslignificação da madeira são influenciados pela densidade básica. Sabe-se que, quanto menos densa for a madeira, maior a facilidade de impregnação e deslignificação pela maior presença de espaços vazios. A densidade aparente é um parâmetro bastante direto e simples para a indústria de celulose e se relaciona com a capacidade de produção de uma fábrica.

Os resultados de densidade básica e aparente dos cavacos utilizados neste trabalho são apresentados na tabela 8, que mostra que a madeira de *A. mearnsii* é mais densa que a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*.

Tabela 8 – Densidade básica e aparente dos cavacos

Parâmetro	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	<i>A. mearnsii</i>
Densidade básica, t·m ⁻³	0,469	0,516
Densidade aparente, t·m ⁻³	0,201	0,215

A densidade básica das madeiras de *E. grandis* x *E. urophylla* e *A. mearnsii* utilizadas neste trabalho são condizentes com os valores descritos na literatura. Gomide et al. (2005), analisando a espécie *E. grandis* x *E. urophylla*, encontrou valores que variam de 0,472 a 0,510 t·m⁻³. Já Sansigolo et al. (1986) estudaram a madeira de *A. mearnsii* e encontraram densidade básica de 0,547 t·m⁻³ aos 7 anos.

4.1.2 Composição química da madeira

Os processos químicos são influenciados de forma direta pela composição química da madeira, havendo interferência no consumo de reagentes, no rendimento em polpa celulósica, na quantidade de sólidos gerados (GOMES, 2009).

Dentre os principais componentes químicos da madeira, a lignina e os extrativos são considerados indesejáveis ao processo de polpação e seus teores influenciam o rendimento em celulose e o consumo de reagentes. Além disso, altos teores de extrativos influenciam negativamente a produção de papel, podendo gerar depósitos conhecidos como “pitch” nas máquinas de papel, que são responsáveis pela diminuição da capacidade de funcionamento destas e podem ocasionar rupturas na folha, provocando paradas na cadeia de produção.

Os resultados da composição química dos materiais utilizados neste trabalho são apresentados na tabela 9.

Tabela 9 – Composição química das madeiras

Componente	<i>E. grandis x E. urophylla</i>	<i>A. mearnsii</i>
Extrativos totais, %	3,06	4,25
Lignina Klason insolúvel, %	24,24	20,27
Lignina Klason solúvel, %	3,85	3,22
Lignina Klason total, %	28,09	23,49
Cinzas, %	0,45	0,51
Holocelulose, %	68,85	72,26

Os resultados encontrados para a madeira de *E. grandis x E. urophylla* são condizentes com o que é descrito na literatura. Gomide et al. (2005) encontrou para esta espécie valores entre 3 a 4,5% de extrativos, 27,5 e 30,5% de lignina total e 64,9 e 69,9% de holocelulose. Por outro lado, são escassos os dados de composição química da madeira de *A. mearnsii* na literatura. Martins et al. (1983) encontraram valores de 80,2% para holocelulose e 19,8% para lignina.

Dentre os materiais analisados neste trabalho, a madeira de *A. mearnsii* destaca-se por apresentar menor proporção de lignina e maior teor de holocelulose se comparada à madeira de *E. grandis x E. urophylla*. Apesar de possuir teor de extrativos totais mais alto, a madeira do gênero *Acacia* apresenta melhores características químicas para o processo kraft de polpação.

4.1.3 Morfologia das fibras

A análise morfológica das fibras é essencial na caracterização e avaliação da matéria-prima destinada à produção de polpa celulósica. De acordo com Gomide et al. (2005), o conhecimento das características anatômicas das fibras permite que sejam previstas indicações das propriedades de seus papéis.

Segundo Silva Jr. et al. (1995), as propriedades físico-mecânicas da polpa são em grande parte determinadas pelas características das fibras, sendo suas principais dimensões comprimento, largura, espessura de parede e diâmetro do lume. As dimensões das fibras dos materiais utilizados neste trabalho são apresentadas na tabela 10.

Tabela 10 – Dimensões das fibras

Dimensão/Relação	<i>E. grandis x E. urophylla</i>	<i>A. mearnsii</i>
Comprimento, mm	1,04	0,94
Largura, μm	20,83	18,95
Diâmetro do lúmen, μm	13,41	10,51
Espessura da parede, μm	3,71	4,22
Fração parede, %	36	44

Dentre os materiais avaliados, a madeira de *E. grandis x E. urophylla* possui fibras com maior comprimento, largura e diâmetro do lúmen, enquanto que a madeira de *A. mearnsii* apresenta fibras com maior espessura de parede e fração parede, características relacionadas à sua maior densidade básica.

4.2 Polpação

4.2.1 Resultados dos cozimentos

Nos processos químicos de polpação, as variáveis carga alcalina aplicada, tempo e temperatura são de máxima importância, uma vez que afetam diretamente a taxa de deslignificação. Desta forma, uma única variável foi desenvolvida para se expressar tempo e temperatura do cozimento, denominada de fator H (KLEPPE, 1970). Em termos teóricos, independente de temperatura e tempo adotados, uma mesma matéria-prima, sob diferentes condições de cozimento, deve resultar em graus de deslignificação semelhantes quando o

fator H é mantido constante. Os resultados dos cozimentos convencionais e Lo-Solids[®] são apresentados nas tabelas 11 e 12, respectivamente.

Tabela 11 – Resultados dos cozimentos convencionais

Parâmetro	Espécie			
	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>		<i>A. mearnsii</i>	
Tratamento	k=18	k=15	k=18	k=15
Número kappa	18,0	15,5	18,1	15,2
Álcali Ativo* (base NaOH), %	18,2	20,5	18,5	20,8
Tempo a temperatura máxima, min.	90	110	90	110
Temperatura máxima, °C	168	168	170	170
Fator H	1330	1600	1560	1875
Rendimento bruto, %	54,6	53,7	57,0	55,6
Teor de rejeitos, %	0,1	0,0	0,1	0,0
Rendimento depurado, %	54,5	53,7	56,9	55,6
Ácidos hexenurônicos, $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	57,0	52,7	50,2	47,8
Viscosidade, $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	1099	942	1089	912
Consumo específico, $\text{m}^3\cdot\text{tsa}^{-1}$	3,52	3,58	3,06	3,14
Teor de sólidos gerados, $\text{t}\cdot\text{tsa}^{-1}$	1,05	1,12	0,97	1,06

*Sulfidez de 30%

Tabela 12 – Resultados dos cozimentos Lo-Solids[®]

Parâmetro	Espécie			
	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>		<i>A. mearnsii</i>	
Tratamento	k=18	k=15	k=18	k=15
Número kappa	17,7	14,9	18,1	14,6
Álcali Ativo* (base NaOH), %	17,5	19,0	18,0	20,0
Temperatura máxima, °C	151	153	155	158
Fator H	680	805	960	1245
Rendimento bruto, %	56,1	55,0	57,9	57,1
Teor de rejeitos, %	0,0	0,0	0,0	0,0
Rendimento depurado, %	56,1	55,0	57,9	57,1
Ácidos hexenurônicos, $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	45,8	52,4	34,7	42,7
Viscosidade, $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	1317	1227	1214	1132
Consumo específico, $\text{m}^3\cdot\text{tsa}^{-1}$	3,42	3,49	3,01	3,06
Teor de sólidos gerados, $\text{t}\cdot\text{tsa}^{-1}$	0,98	1,05	0,93	0,99

*Sulfidez de 30%

A análise das duas espécies permite observar que, apesar do maior álcali ativo e fator H requeridos, o processo de polpação de *A. mearnsii* resulta em maiores rendimentos, o que pode ser explicado pelo menor teor de lignina, maior proporção de holocelulose e maior densidade básica da madeira desta espécie se comparada à madeira de *Eucalyptus*. Os altos rendimentos em processos de polpação de *A. mearnsii* também são citados por Martins et al. (1983), Petik (1984) e Foelkel (2008).

Para um aumento no grau de deslignificação, ou seja, redução do número kappa, há necessidade de aumento da carga alcalina aplicada e também do fator H em ambos os processos de polpação. No presente trabalho, o aumento de fator H se deu pelo aumento do tempo de cozimento no processo convencional, quando as temperaturas máximas dos cozimentos de cada espécie foram mantidas constantes (168°C e 170°C para *E. grandis* x *E. urophylla* e *A. mearnsii*, respectivamente), e pelo aumento de temperatura no processo Lo-Solids[®], no qual o tempo total do processo foi o mesmo em todos os casos (265 minutos).

Nos cozimentos Lo-Solids[®], as temperaturas máximas de cozimento variaram de 151 a 153°C para a espécie *E. grandis* x *E. urophylla* e de 155 a 158°C para *A. mearnsii*. O aumento de álcali ativo e fator H acarretam, além de um maior grau de deslignificação, em menores rendimentos e polpas com menores viscosidades.

Os ácidos hexenurônicos são formados durante a polpação alcalina pela modificação de ácidos 4-O metilglucurônicos, presentes nas xilanas, sendo influenciados pelas condições de cozimento, notadamente álcali ativo, sulfidez e temperatura. Estes compostos protegem as xilanas contra a despolimerização terminal, preservando o rendimento do processo de polpação (COSTA et al., 2001). Porém, a presença deles na polpa não é desejável nos processos de branqueamento, uma vez que consomem reagentes químicos e causam maior reversão de alvura (VENTORIM et al., 2009). Alguns trabalhos têm demonstrado que as condições mais severas de cozimento, além de resultarem em maior formação destes compostos, acarretam na degradação dos mesmos (GUSTAVSSON; AL-DAJANI, 2000; ALMEIDA; SILVA JR., 2004). Assim, polpas submetidas a condições mais severas de cozimento podem apresentar menor quantidade de ácidos hexenurônicos que outras da mesma espécie provenientes de um processo mais brando (SIMÃO et al., 2004; SEGURA; SILVA JR., 2010). Dentre as espécies avaliadas, o cozimento de *E. grandis* x *E. urophylla* gera maior quantidade de ácidos hexenurônicos que o cozimento de *A. mearnsii*. As polpas com maior nível de deslignificação de ambas as espécies do processo convencional apresentam menor concentração de ácidos hexenurônicos, evidenciando a degradação desses compostos em condições de maior álcali ativo e fator H. Por outro lado, entre as polpas provenientes do

processo Lo-Solids[®], aquelas com maior nível de deslignificação apresentam maior teor de ácidos hexenurônicos quando comparadas às polpas menos deslignificadas, o que pode ser explicado pela maior formação de tais compostos em condições mais severas de cozimento e pela mais baixa degradação dos mesmos em cozimentos com baixo fator H.

Dentre os processos de polpação avaliados, o convencional leva a produção de polpas com maior teor de ácidos hexenurônicos, o que pode estar relacionado ao maior fator H aplicado nesses cozimentos. Além disso, a pré-vaporização realizada no processo modificado pode ter influência na formação destes compostos, já que o vapor inserido no digestor arrasta alguns compostos da madeira, dentre os quais podem estar, além de extrativos, os ácidos 4-O metilglucurônicos, parte das xilanas responsável pela formação dos ácidos hexenurônicos. Porém, para a confirmação desta hipótese, a análise do condensado da pré-vaporização seria necessária.

O consumo específico é calculado com base na densidade básica da madeira e nos rendimentos do processo de polpação, indicando assim o volume de madeira necessário para a produção de determinada massa de celulose. A densidade básica mais alta da madeira de acácia e seus rendimentos superiores resultam em menor consumo específico de madeira desta espécie em todos os casos analisados que, no presente trabalho, foi de 12 a 14% menor que o consumo específico da madeira de eucalipto. O consumo específico aumenta com o aumento do grau de deslignificação, fato que está relacionado à redução do rendimento nesses casos.

O teor de sólidos gerados por tonelada de celulose produzida (tss/adt) leva em consideração todos os sólidos gerados no processo de polpação, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, provenientes do licor de cozimento ou da madeira. De acordo com Bassa (2006), a geração de sólidos no processo de cozimento está diretamente relacionada à capacidade produtiva de uma fábrica de polpa celulósica, uma vez que a caldeira de recuperação é um componente do processo industrial de polpação que apresenta capacidade de queima de sólidos determinada e, desde que não haja restrição na alimentação de cavacos nem na disponibilidade de vapor, a capacidade de queima de sólidos determina a capacidade de produção de polpa celulósica de uma unidade industrial. No presente trabalho, apesar de utilizar menor carga alcalina, o processo de polpação de *Eucalyptus* gera maior quantidade de sólidos que o cozimento de *Acacia*. Esse fato está relacionado aos menores rendimentos dos cozimentos de *Eucalyptus*, evidenciando maior concentração de sólidos da madeira dissolvidos no licor negro desta espécie. O aumento da deslignificação aumenta a geração de sólidos devido à maior carga alcalina aplicada e aos menores rendimentos.

Os resultados dos cozimentos permitem comparar os processos de polpação. O processo Lo-Solids[®] demanda menor fator H que o processo convencional para um mesmo grau de deslignificação em todos os casos avaliados, o que é garantido pelas temperaturas de cozimento mais baixas, resultando em maiores rendimentos e, conseqüentemente, menor consumo específico de madeira. Este processo permitiu a obtenção de polpas com maiores viscosidades e menores teores de ácidos hexenurônicos. A carga alcalina aplicada nos cozimentos Lo-Solids[®] foi ligeiramente inferior àquela aplicada no processo convencional, resultando, juntamente com os maiores rendimentos, em menor geração de sólidos por tonelada de celulose produzida.

4.2.2 Análise do licor negro ao longo do processo de polpação

A análise do licor negro ao longo do cozimento é uma importante ferramenta no acompanhamento de processos de polpação, fornecendo informações precisas sobre o processo. Em processos modificados esse monitoramento é ainda mais importante, uma vez que permite a obtenção de informações fundamentais, podendo propiciar alterações na carga alcalina em injeções de licores subsequentes e no fator H aplicado. No presente trabalho foram avaliados os teores de sólidos totais, sólidos inorgânicos, sólidos orgânicos, álcali ativo e pH dos licores, que foram coletados a cada 30 minutos e ao final dos cozimentos convencionais, e a cada 30 minutos, antes de cada extração de licor negro, após cada extração de licor branco e ao final dos cozimentos Lo-Solids[®]. Os resultados são apresentados nas tabelas 13 a 20.

Tabela 13 – Caracterização dos licores ao longo dos cozimentos convencionais– *E. grandis* x *E. urophylla*, k=18

Tempo (min.)	Tempo (%)	Temp. (°C)	Fator H	Sólidos	Sólidos	Sólidos	AA	pH
				Totais	Inorgânicos	Orgânicos		
				(%)				
0	0,0	25	-	6,7	5,9	0,8	18,2	13,2
30	16,7	73	-	6,7	5,4	1,3	14,8	12,6
60	33,3	121	-	7,6	5,4	2,2	12,4	12,6
90	50,0	168	115	10,9	5,0	5,8	8,3	12,5
120	66,7	168	519	14,6	5,0	9,6	5,3	12,2
150	83,3	168	923	15,5	5,0	10,5	4,6	11,9
180	100,0	168	1330	15,5	5,0	10,5	4,0	11,5

Tabela 14 – Caracterização dos licores ao longo dos cozimentos convencionais – *E. grandis* x *E. urophylla*, k=15

Tempo (min.)	Tempo (%)	Temp. (°C)	Fator H	Sólidos	Sólidos	Sólidos	AA	pH
				Totais	Inorgânicos	Orgânicos		
				(%)				
0	0,0	25	-	7,3	6,6	0,7	20,5	13,2
30	15,0	73	-	7,3	6,3	1,0	16,9	12,4
60	30,0	121	-	8,4	6,1	2,3	14,4	12,3
90	45,0	168	115	12,3	5,8	6,5	9,7	12,2
120	60,0	168	519	15,7	5,8	9,9	6,9	11,9
150	75,0	168	923	16,5	5,6	10,9	5,9	11,8
180	90,0	168	1330	16,5	5,6	10,9	5,3	11,7
200	100,0	168	1600	16,6	5,3	11,3	4,7	11,4

Tabela 15 – Caracterização dos licores ao longo dos cozimentos convencionais – *A. mearnsii*, k=18

Tempo (min.)	Tempo (%)	Temp. (°C)	Fator H	Sólidos	Sólidos	Sólidos	AA	pH
				Totais	Inorgânicos	Orgânicos		
				(%)				
0	0,0	25	-	6,9	6,2	0,7	18,5	13,1
30	16,7	73	-	7,0	5,7	1,3	13,8	12,4
60	33,3	121	-	8,9	5,7	3,2	10,7	12,4
90	50,0	170	127	12,5	5,3	7,2	6,4	12,1
120	66,7	170	604	14,9	5,2	9,7	4,2	11,8
150	83,3	170	1080	15,3	5,1	10,2	3,6	11,4
180	100,0	170	1560	15,3	5,1	10,2	2,9	11,0

Tabela 16 – Caracterização dos licores ao longo dos cozimentos convencionais – *A. mearnsii*, k=15

Tempo (min.)	Tempo (%)	Temp. (°C)	Fator H	Sólidos	Sólidos	Sólidos	AA	pH
				Totais	Inorgânicos	Orgânicos		
				(%)				
0	0,0	25	-	7,5	7,0	0,5	20,8	13,0
30	15,0	73	-	8,0	6,8	1,2	17,2	12,5
60	30,0	121	-	9,7	6,7	3,0	14,2	12,4
90	45,0	170	127	13,9	6,4	7,5	9,6	12,2
120	60,0	170	604	16,3	6,2	10,1	6,9	12,1
150	75,0	170	1080	16,4	6,2	10,2	6,1	12,0
180	90,0	170	1560	16,7	6,1	10,6	5,5	11,0
200	100,0	170	1875	16,7	6,0	10,7	4,8	11,7

Tabela 17 – Caracterização dos licores ao longo dos cozimentos Lo-Solids® – *E. grandis* x *E. urophylla*, k=18

Tempo (min.)	Tempo (%)	Temp. (°C)	Fator H	Sólidos	Sólidos	Sólidos	AA	pH
				Totais	Inorgânicos (%)	Orgânicos		
0	0,0	85	-	3,5	3,0	0,5	8,8	13,2
30	11,3	120	-	4,9	2,6	2,3	3,9	13,0
30'	11,3	115	-	5,5	3,7	1,8	8,7	13,0
60	22,6	151	51	7,8	3,4	4,4	5,1	12,9
90	34,0	151	144	9,6	3,2	6,4	3,5	12,7
120	45,3	151	238	10,7	3,5	7,2	2,9	12,3
140	52,8	151	300	10,9	3,4	7,5	2,5	11,9
140'	52,8	145	300	8,4	3,4	5,1	5,5	12,9
170	64,2	151	385	9,6	3,4	6,2	4,9	12,8
200	75,5	151	478	10,2	3,4	6,8	4,4	12,6
230	86,8	151	571	10,6	3,4	7,2	4,3	12,6
260	98,1	151	664	10,8	3,4	7,4	4,0	12,5
265	100,0	151	680	11,0	3,3	7,7	3,8	12,4

30' – dados dos licores após a injeção aos 30 minutos

140' – dados dos licores após a injeção aos 30 minutos

Tabela 18 – Caracterização dos licores ao longo dos cozimentos Lo-Solids® – *E. grandis* x *E. urophylla*, k=15

Tempo (min.)	Tempo (%)	Temp. (°C)	Fator H	Sólidos	Sólidos	Sólidos	AA	pH
				Totais	Inorgânicos (%)	Orgânicos		
0	0,0	85	-	3,6	3,2	0,4	9,5	13,2
30	11,3	120	-	5,4	2,8	2,6	4,2	12,6
30'	11,3	115	-	5,9	4,0	1,9	10,2	12,7
60	22,6	153	60	8,5	3,6	4,9	5,5	12,6
90	34,0	153	172	10,8	3,8	6,9	3,9	12,4
120	45,3	153	283	11,5	3,7	7,8	3,2	12,3
140	52,8	153	357	11,3	3,5	7,8	3,0	12,0
140'	52,8	145	357	8,4	3,3	5,1	6,1	12,7
170	64,2	153	454	9,7	3,5	6,3	5,4	12,7
200	75,5	153	565	10,5	3,5	7,0	5,2	12,6
230	86,8	153	676	10,8	3,5	7,3	5,2	12,6
260	98,1	153	787	10,9	3,4	7,5	5,0	12,5
265	100,0	153	805	11,2	3,4	7,8	4,3	12,5

30' – dados dos licores após a injeção aos 30 minutos

140' – dados dos licores após a injeção aos 30 minutos

Tabela 19 – Caracterização dos licores ao longo dos cozimentos Lo-Solids® – *A. mearnsii*, k=18

Tempo (min.)	Tempo (%)	Temp. (°C)	Fator H	Sólidos	Sólidos	Sólidos	AA	pH
				Totais	Inorgânicos	Orgânicos		
				(%)				
0	0,0	85	-	3,6	3,0	0,6	9,0	13,2
30	11,3	120	-	5,6	2,8	2,8	3,2	12,8
30'	11,3	115	-	6,1	3,9	2,3	8,3	12,9
60	22,6	155	71	9,0	3,8	5,2	4,0	12,6
90	34,0	155	204	10,4	3,2	6,6	2,8	12,0
120	45,3	155	337	10,8	3,8	7,0	2,6	11,3
140	52,8	155	426	10,9	3,7	7,5	2,3	11,3
140'	52,8	147	426	8,5	3,4	5,1	4,8	12,5
170	64,2	155	541	9,6	3,6	6,2	4,2	12,4
200	75,5	155	674	10,3	3,4	6,6	3,7	12,3
230	86,8	155	807	10,8	3,8	7,0	3,5	12,2
260	98,1	155	939	10,8	3,8	7,0	3,3	12,1
265	100,0	155	960	10,9	3,5	7,4	2,9	12,0

30' – dados dos licores após a injeção aos 30 minutos

140' – dados dos licores após a injeção aos 30 minutos

Tabela 20 – Caracterização dos licores ao longo dos cozimentos Lo-Solids® – *A. mearnsii*, k=15

Tempo (min.)	Tempo (%)	Temp. (°C)	Fator H	Sólidos	Sólidos	Sólidos	AA	pH
				Totais	Inorgânicos	Orgânicos		
				(%)				
0	0,0	85	-	3,9	3,3	0,6	10,0	13,0
30	11,3	120	-	6,3	3,1	3,3	3,6	12,8
30'	11,3	115	-	6,7	4,1	2,6	8,6	12,9
60	22,6	158	91	9,4	3,8	5,6	4,7	12,8
90	34,0	158	264	10,7	3,2	6,9	3,0	12,5
120	45,3	158	437	11,7	4,0	7,6	2,6	11,9
140	52,8	158	552	11,8	3,7	7,5	2,2	11,6
140'	52,8	149	552	9,0	3,7	5,3	5,3	12,7
170	64,2	158	698	9,7	3,7	6,2	4,6	12,6
200	75,5	158	871	10,0	3,4	6,3	4,3	12,5
230	86,8	158	1044	10,6	3,9	6,8	4,1	12,3
260	98,1	158	1216	10,6	3,8	6,8	3,9	12,3
265	100,0	158	1245	10,6	3,6	7,0	3,3	12,2

30' – dados dos licores após a injeção aos 30 minutos

140' – dados dos licores após a injeção aos 30 minutos

Um dos principais objetivos do processo Lo-Solids[®] é manter baixo o teor de sólidos da madeira dissolvidos no licor ao longo do processo de cozimento. Isso é garantido pela extração de parte do licor negro, que apresenta alto teor de sólidos provenientes da madeira, seguido pela injeção de licor branco, com baixo teor de sólidos orgânicos. Assim, após cada troca parcial de licor, observa-se uma redução no teor de sólidos orgânicos. Por outro lado, não há qualquer troca de licor no processo convencional, no qual o licor branco é inserido no início do processo juntamente com a madeira e o licor negro é extraído ao final do cozimento juntamente com a polpa celulósica produzida.

As figuras 6 e 7 apresentam o teor de sólidos orgânicos do licor nos processos convencional e Lo-Solids[®].

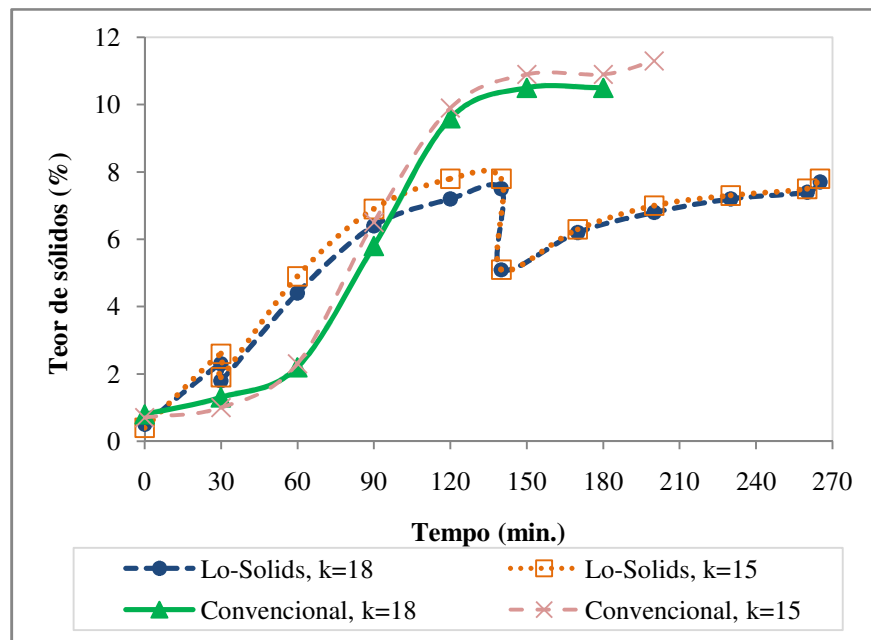


Figura 6 – Teor de sólidos orgânicos dos cozimentos de *E. grandis* x *E. urophylla*

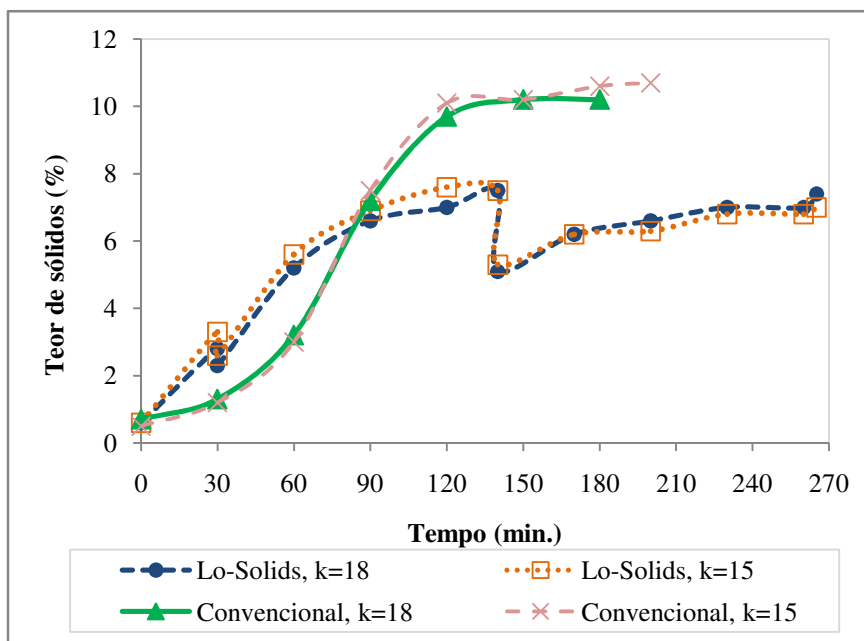


Figura 7 – Teor de sólidos orgânicos dos cozimentos de *A. mearnsii*

É possível constatar as diferenças no perfil do teor de sólidos da madeira dissolvidos ao longo do cozimento no licor de ambos os processos. Nos cozimentos convencionais há um pequeno incremento no teor de sólidos durante os primeiros 60 minutos, quando a madeira está sendo impregnada pelo licor branco, não havendo ainda grande deslignificação. Após esse tempo e durante outros 60 minutos há um grande aumento no teor de sólidos orgânicos, evidenciando a fase principal de deslignificação. Nos últimos 60 (kappa 18) ou 80 (kappa 15) minutos ocorre a deslignificação final, quando o aumento no teor de sólidos orgânicos é baixo.

No processo Lo-Solids[®] o aumento no teor de sólidos orgânicos é mais rápido do que no cozimento convencional, o que pode ser explicado pelo fato dos cavacos passarem por uma pré-vaporização antes do cozimento. Assim, no início do processo de polpação, a madeira já está parcialmente impregnada, facilitando a ação do licor de cozimento, pois se sabe que a difusão do licor no interior da madeira ocorre apenas quando seus espaços vazios estão preenchidos. Após os 30 minutos de impregnação há a primeira troca de licor, que é seguida pelo aumento da temperatura. Na fase seguinte, que dura 110 minutos, ocorre a deslignificação principal e, desta forma, um grande aumento no teor de sólidos orgânicos. Após esse tempo há a segunda troca de licor, fazendo que o teor de sólidos dissolvidos seja novamente reduzido. Desse ponto até o final do processo (125 minutos) a taxa de deslignificação e o aumento no teor de sólidos orgânicos no licor são menores.

As figuras 8 e 9 apresentam o álcali ativo e a sulfidez dos licores de cozimento ao longo dos cozimentos convencionais.

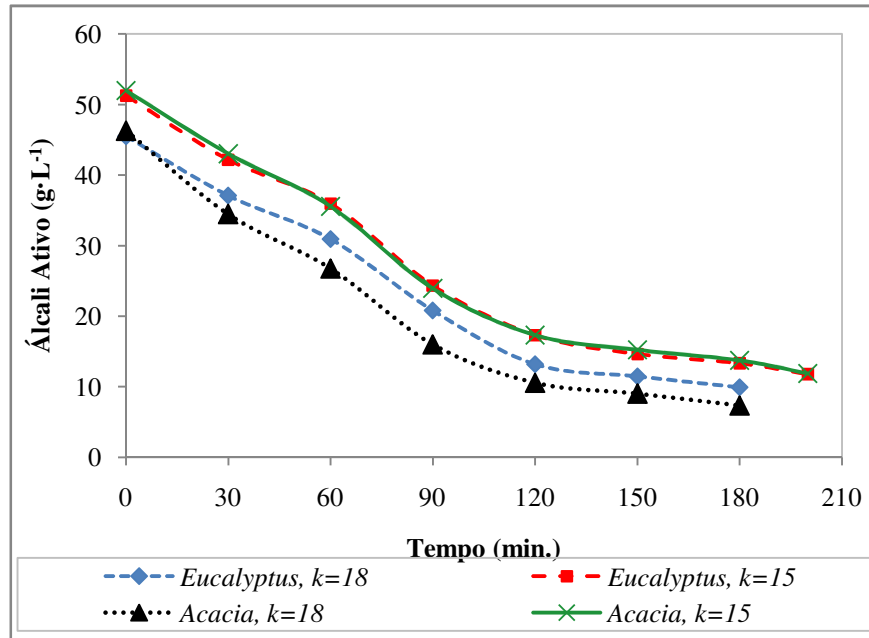


Figura 8 – Álcali Ativo ao longo dos cozimentos convencionais

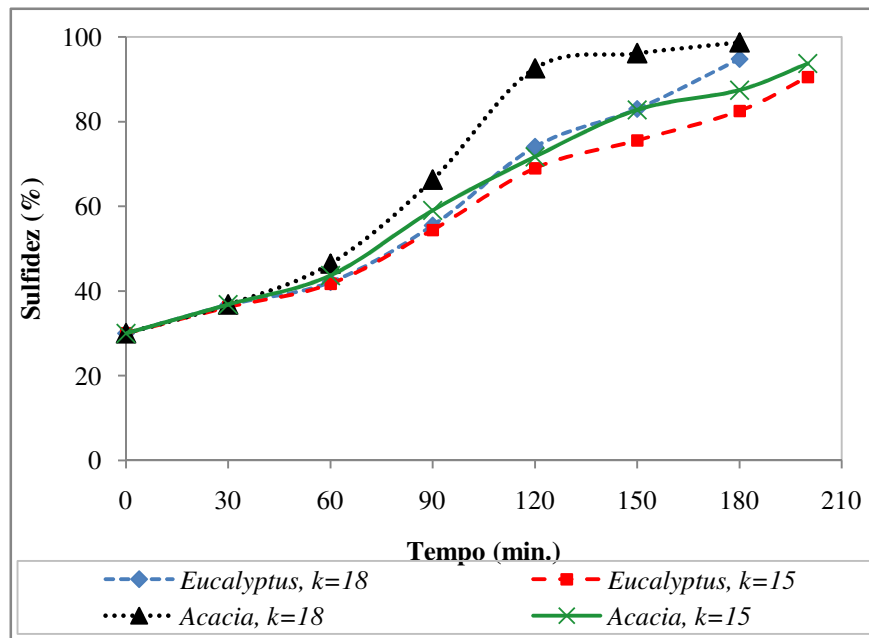


Figura 9 – Sulfidez ao longo dos cozimentos convencionais

Dois momentos distintos no ritmo do consumo alcalino são observados nos cozimentos convencionais. No primeiro deles há uma maior taxa de consumo do álcali durante os primeiros 120 minutos de cozimento. Esse maior consumo se dá pela neutralização dos compostos ácidos da madeira pelo licor alcalino no início do processo seguido pela fase de

deslignificação principal que, como já foi discutido anteriormente, se inicia com 60 minutos de cozimento e segue até os 120 minutos. Após esse tempo e até o final do processo há o segundo momento no consumo alcalino, que representa a fase de deslignificação final, na qual o consumo de álcali é menor. A sulfidez, proporção de sulfeto de sódio em relação ao álcali ativo, aumenta ao longo dos cozimentos, fato que evidencia que o consumo de hidróxido de sódio é maior que o consumo de sulfeto de sódio durante o processo de polpação.

Nas figuras 10 e 11 é possível observar o álcali ativo e a sulfidez dos licores de cozimento ao longo do processo Lo-Solids[®].

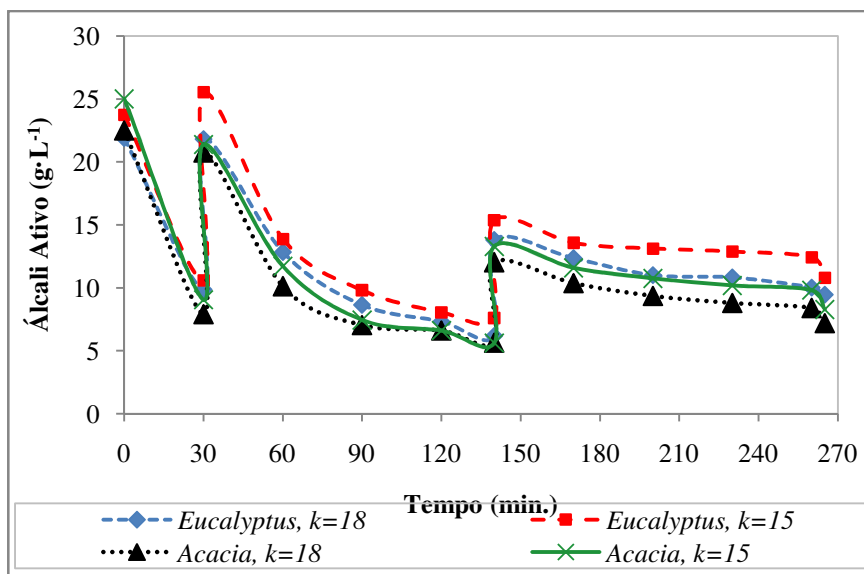


Figura 10 – Álcali Ativo ao longo dos cozimentos Lo-Solids[®]

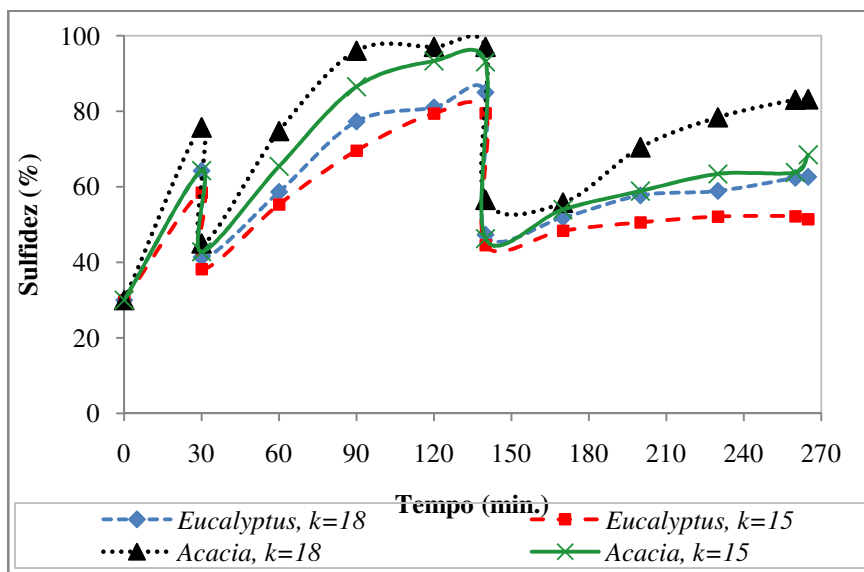


Figura 11 – Sulfidez ao longo dos cozimentos Lo-Solids[®]

Uma diferença que pode ser observada entre os processos convencional e Lo-Solids[®] é a concentração do licor branco de cozimento no início da polpação. Como a carga alcalina é dividida no processo Lo-Solids[®], o álcali ativo de seu licor inicial é menor quando comparado ao licor inicial de processos convencionais, garantindo um início de cozimento em condições menos severas em relação ao álcali. Durante os 30 minutos de impregnação há um grande consumo alcalino que, como já discutido anteriormente, se dá pela neutralização de compostos presentes na madeira. Após a primeira injeção ocorre um aumento no álcali ativo e redução da sulfidez. Em seguida, a taxa de consumo do álcali ativo continua alta durante 30 minutos, sendo reduzida na sequência, enquanto que a sulfidez aumenta na medida em que a carga alcalina diminui. Após a segunda injeção há um novo aumento na carga de álcali e redução na sulfidez. A partir desse ponto, quando ocorre a deslignificação final, o consumo alcalino e o aumento da sulfidez se dão em menor ritmo.

De acordo com os resultados apresentados, é possível afirmar que, em comparação ao processo convencional, o processo Lo-Solids[®] mantém uma concentração de sólidos dissolvidos no licor mais controlada durante o cozimento, além de apresentar menor variação no perfil alcalino e sulfidez.

O consumo de álcali dos cozimentos foi calculado e é apresentado nas tabelas 21 e 22.

Tabela 21 – Consumo alcalino ao longo dos cozimentos convencionais

Parâmetro	Fases	Espécie			
		<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>		<i>A. mearnsii</i>	
Tratamento	-----	k=18	k=15	k=18	k=15
	Aquecimento	24,7	26,9	29,6	29,2
Álcali Ativo consumido, g·L ⁻¹	Cozimento	10,9	12,6	9,3	10,9
	Total	35,6	39,5	38,9	40,1

Tabela 22 – Consumo alcalino ao longo dos cozimentos Lo-Solids[®]

Parâmetro	Fases	Espécie			
		<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>		<i>A. mearnsii</i>	
Tratamento	-----	k=18	k=15	k=18	k=15
	Impregnação	12,0	13,2	14,6	16,0
Álcali Ativo consumido, g·L ⁻¹	Cozimento I	15,6	18,0	15,1	15,8
	Cozimento II	4,4	4,6	4,8	5,0
	Total	32,0	35,8	34,5	36,8

Em ambos os processos o consumo de álcali foi maior para a madeira de *A. mearnsii*. No processo convencional, a maior parte do álcali é consumida na fase de aquecimento, que compreende os 90 primeiros minutos. Nos cozimentos de *E. grandis* x *E. urophylla*, a fase de aquecimento é responsável pelo consumo de 69% (kappa 18) e 68% (kappa 15) de todo o álcali consumido no processo. Para a madeira de *A. mearnsii*, esses valores são de 76 e 73%, respectivamente.

No processo Lo-Solids® o perfil alcalino é mais estável. De todo o álcali consumido, a madeira de *E. grandis* x *E. urophylla* consome 37% na impregnação, 50% após a primeira troca de licores e 13% após a segunda troca. Já para madeira de *A. mearnsii* esses consumos são de 43, 43 e 14%, respectivamente, o que indica que a distribuição da carga alcalina deve ser otimizada para cada tipo de matéria-prima.

É possível também comparar o consumo de álcali dos dois processos avaliados. Em todos os casos, o processo Lo-Solids® consome menor quantidade de reagentes em relação ao processo convencional, o que é explicado pela melhor distribuição alcalina durante os cozimentos e pela menor proporção de sólidos da madeira dissolvidos no licor. Para a madeira de *Eucalyptus*, o processo Lo-Solids® permite reduzir o consumo alcalino em 10 e 9% para números kappa de 18 e 15, respectivamente. Já para a madeira de *Acacia*, essas reduções são de 11 e 8%, respectivamente.

O consumo alcalino por tonelada de polpa produzida também foi calculado e é apresentado na figura 12.

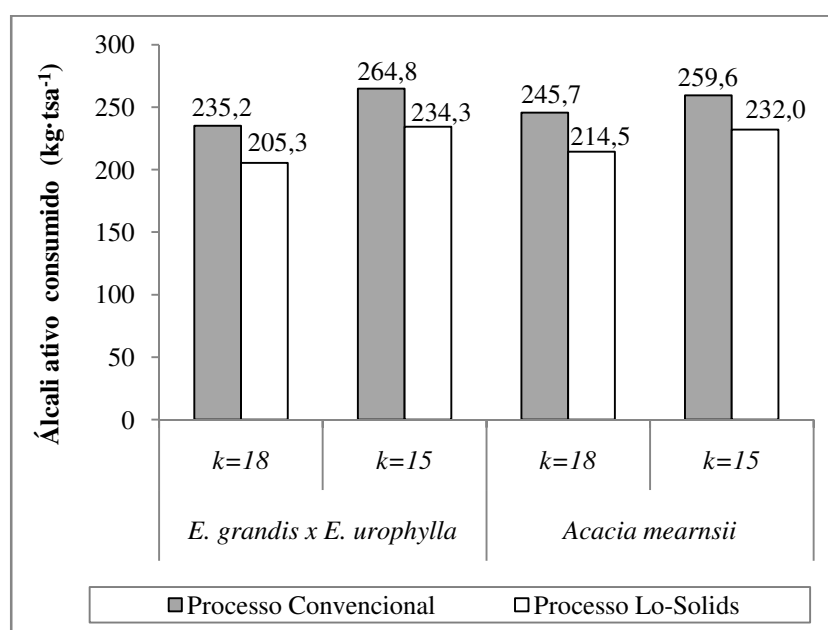


Figura 12 – Consumo alcalino nos cozimentos de *E. grandis* x *E. urophylla* e *A. mearnsii*

Em um menor grau de deslignificação (kappa 18) a madeira de *A. mearnsii* demanda maior quantidade de álcali por tonelada de polpa quando comparada à madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*. Por outro lado, em um maior grau de deslignificação (kappa 15), o cenário se inverte, ou seja, a madeira de *Acacia* consome menos álcali por tonelada de polpa, o que está relacionado ao alto rendimento depurado desta espécie nestas condições. Em todos os casos o consumo do processo Lo-Solids[®] é menor que o do processo convencional, sendo as diferenças variáveis entre 10,6 e 12,7%. Para ambas as espécies a redução da carga alcalina no processo Lo-Solids[®] é maior para um menor grau de deslignificação (kappa 18).

4.3 Pré-deslignificação com oxigênio e branqueamento da polpa

De acordo com Pinho e Cahen (1981), a cor da polpa marrom provém dos lignoderivados da madeira ou formados durante a polpação, bem como de íons metálicos, resinas e outras impurezas. As tecnologias de branqueamento da polpa celulósica, bastante desenvolvidas na atualidade, visam retirar estes compostos cromóforos da polpa com a utilização de diversos reagentes. Tais reagentes são, na maioria, compostos oxidantes que conferem alvura mais estável à polpa.

A pré-deslignificação com oxigênio, introduzida comercialmente nos anos 1970, pode ser entendida como um prolongamento do cozimento, numa fase anterior ao branqueamento. Nesta etapa há a aplicação de uma carga de oxigênio na polpa marrom em meio alcalino, com o objetivo principal de reduzir a quantidade de lignina na polpa.

De acordo com Singh e Dillner (1979), o branqueamento com oxigênio consiste em duas reações simultâneas: uma desejável reação de deslignificação e outra reação indesejável de degradação de carboidratos, sendo esta segunda uma reação limitante da deslignificação. Os mesmos autores citam que estruturas fenólicas e enólicas são os principais alvos de ataque oxidativo.

As características das polpas do presente trabalho após a pré-deslignificação com oxigênio são apresentadas nas tabelas 23 e 24.

Tabela 23 – Características das polpas pré-branqueadas provenientes do processo convencional de polpação

Parâmetro	Espécie			
	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>		<i>A. mearnsii</i>	
Tratamento	k=18	k=15	k=18	k=15
Número kappa	8,5	7,7	8,7	7,4
Alvura, % ISO	48,0	49,8	42,3	45,1
Ácidos hexenurônicos, $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	49,1	49,5	44,1	42,1
Viscosidade, $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	896	743	950	758

Tabela 24 – Características das polpas pré-branqueadas provenientes do processo Lo-Solids® de polpação

Parâmetro	Espécie			
	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>		<i>A. mearnsii</i>	
Tratamento	k=18	k=15	k=18	k=15
Número kappa	11,5	9,5	10,7	8,2
Alvura, % ISO	45,0	47,8	38,6	46,4
Ácidos hexenurônicos, $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	38,7	48,1	29,7	40,0
Viscosidade, $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	1144	1038	1080	1006

As polpas de *Eucalyptus* apresentam alvura, teor de ácidos hexenurônicos e viscosidade maiores que as polpas de *Acacia* em ambos os níveis de deslignificação da polpa marrom. As polpas com número kappa inicial de 18 mantêm o número kappa e a viscosidade maiores após a Pré-O₂, além de apresentarem menor alvura. A comparação entre as polpas pré-deslignificadas provenientes dos diferentes processos de polpação mostra que as polpas produzidas pelo processo convencional apresentam menor número kappa, maior alvura, maior teor de ácidos hexenurônicos e menor viscosidade que aquelas do processo Lo-Solids®.

A eficiência da pré-deslignificação com oxigênio, valor equivalente à redução do número kappa na Pré-O₂, é apresentada na figura 13.

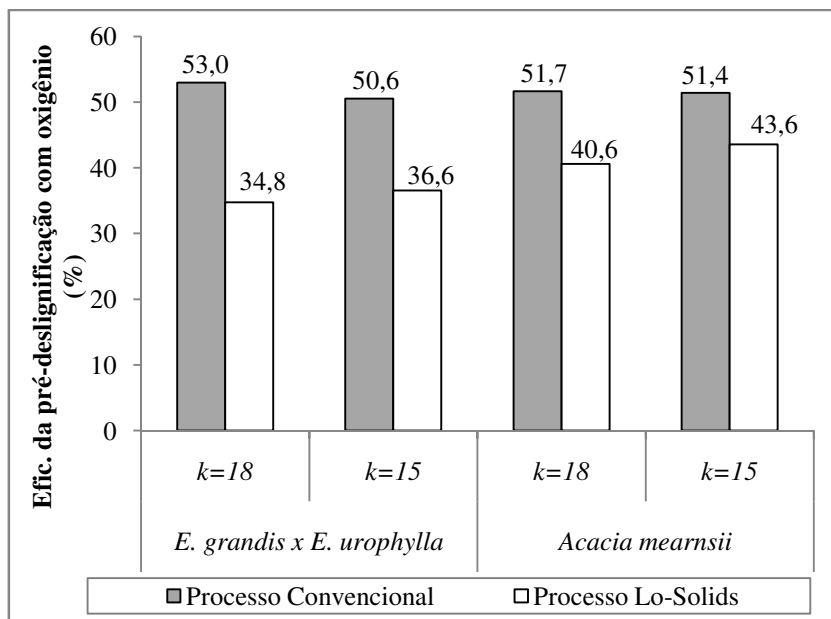


Figura 13 – Eficiência da pré-deslignificação com oxigênio

A comparação das espécies não mostra diferença na eficiência da pré-deslignificação das polpas do processo convencional. Porém, nas amostras provenientes do processo Lo-Solids[®], a pré-deslignificação é mais eficiente em polpas de *A. mearnsii*.

A análise da influência do número kappa inicial na eficiência da Pré-O₂ permite verificar que, em polpas de eucalipto do processo convencional, a pré-deslignificação foi mais eficiente para polpas com número kappa inicial de 18, enquanto que não são observadas diferenças nas polpas de acácia. Já nas amostras do processo Lo-Solids[®], a pré-deslignificação é mais eficiente em polpas com número kappa inicial 15. As polpas provenientes do processo convencional de polpação apresentam melhor deslignificação que aquelas do processo Lo-Solids[®]. A influência do grau de deslignificação da polpa marrom e das condições de cozimento na eficiência da pré-deslignificação com oxigênio tem sido muito estudada e debatida nos últimos anos. Lai et al. (1998) citam que a eficiência da pré-deslignificação com oxigênio é significativamente melhorada com o decréscimo do número kappa da polpa marrom. Colodette et al. (2007) indicam que as ligninas de polpas com maior número kappa tendem a conter menor quantidade de grupos fenólicos livres, que são os principais alvos das reações com oxigênio. Assim, pode haver menor reatividade e, conseqüentemente, menor eficiência na pré-deslignificação de polpas com maior número kappa.

Uma possível explicação para a baixa eficiência da pré-deslignificação com oxigênio das polpas provenientes do processo Lo-Solids[®] está relacionada aos níveis de álcali residual durante o processo de polpação. No processo modificado, estes níveis são mantidos mais

baixos e, desta forma, pode ter faltado álcali no interior dos cavacos, o que resultaria em uma reprecipitação de parte da lignina (GULLICHSEN, 1999). Como a lignina reprecipitada é de mais difícil remoção na pré-deslignificação, isso pode ter contribuído para a redução na eficiência da Pré-O₂ das polpas do processo modificado.

De acordo com Li e Gellerstedt (1997) cada 11,6 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de ácidos hexenurônicos correspondem a um ponto no número kappa. Com base nesta relação calculou-se o kappa corrigido, ou seja, aquele efetivamente relacionado à quantidade de lignina, das polpas marrons e pré-branqueadas e, desta forma, a eficiência da pré-deslignificação com esta correção, que pode ser observada na figura 14.

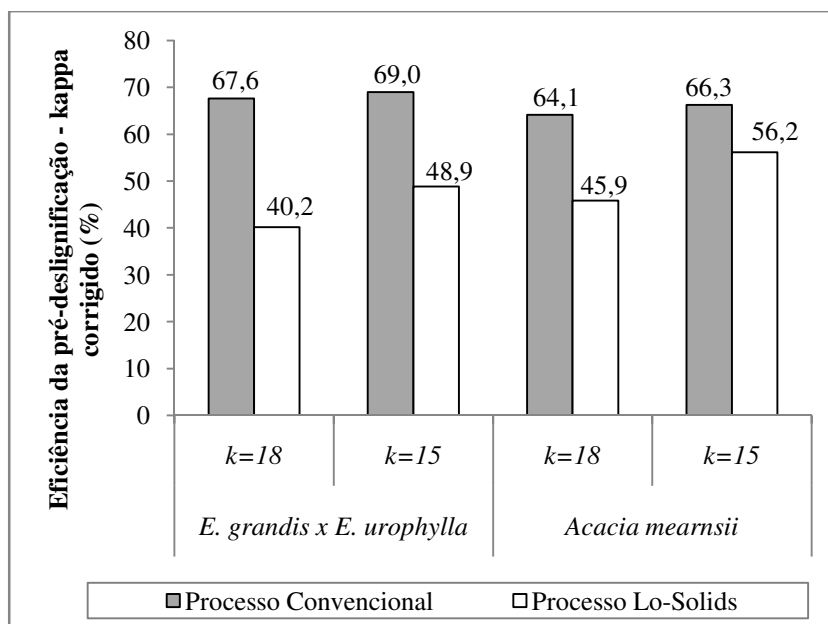


Figura 14 – Eficiência da pré-deslignificação com oxigênio com número kappa corrigido

Pela menor concentração de ácidos hexenurônicos nas polpas do processo Lo-Solids[®] a pré-deslignificação sem a participação destes compostos das polpas provenientes do processo convencional é ainda maior. As polpas com kappa inicial de 15 apresentam melhor eficiência da deslignificação com oxigênio com kappa corrigido, sendo esta eficiência superior para polpas de eucalipto quando comparamos as amostras provenientes do processo convencional. Por outro lado, ao analisarmos as polpas provenientes do processo Lo-Solids[®], as de acácia apresentam deslignificação superior.

No presente trabalho, após a pré-deslignificação com oxigênio foi realizado o branqueamento. De acordo com Singh (1979), os principais objetivos do branqueamento são aumentar a alvura da polpa, tornando-a mais adequada para a manufatura de papeis de

escrever e tissue, removendo ou modificando alguns componentes das polpas marrons, incluindo lignina e os produtos de sua degradação, resinas, íons metálicos e carboidratos não-celulósicos.

As tabelas 25 e 26 apresentam as características das polpas branqueadas neste trabalho.

Tabela 25 – Consumo de reagentes no branqueamento e características das polpas branqueadas do processo convencional de polpação

Parâmetro	Espécie			
	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>		<i>A. mearnsii</i>	
Tratamento	k=18	k=15	k=18	k=15
Alvura final, % ISO	89,8	89,5	89,0	89,2
Viscosidade final, cm ³ ·g ⁻¹	761	685	727	642
H ₂ O ₂ (kg·t _{sa} ⁻¹)	8,0	8,0	8,0	8,0
ClO ₂ (kg·t _{sa} ⁻¹)	11,4	10,8	14,5	13,6
NaOH (kg·t _{sa} ⁻¹)	28,0	28,0	28,0	28,0
O ₂ (kg·t _{sa} ⁻¹)	22,0	22,0	22,0	22,0
H ₂ SO ₄ (kg·t _{sa} ⁻¹)	6,0	6,0	6,0	6,0
MgSO ₄ (kg·t _{sa} ⁻¹)	2,0	2,0	2,0	2,0
Cloro ativo total equivalente, kg·t _{sa} ⁻¹	46,6	45,2	54,8	52,5
Branqueabilidade, #kappa/cloro ativo	0,387	0,343	0,330	0,289

Tabela 26 – Consumo de reagentes no branqueamento e características das polpas branqueadas do processo Lo-Solids[®] de polpação

Parâmetro	Espécie			
	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>		<i>A. mearnsii</i>	
Tratamento	k=18	k=15	k=18	k=15
Alvura final, % ISO	89,7	89,6	89,0	89,2
Viscosidade final, cm ³ ·g ⁻¹	963	899	938	911
H ₂ O ₂ (kg·t _{sa} ⁻¹)	8,0	8,0	8,0	8,0
ClO ₂ (kg·t _{sa} ⁻¹)	16,8	12,2	18,2	12,3
NaOH (kg·t _{sa} ⁻¹)	28,0	28,0	28,0	28,0
O ₂ (kg·t _{sa} ⁻¹)	22,0	22,0	22,0	22,0
H ₂ SO ₄ (kg·t _{sa} ⁻¹)	6,0	6,0	6,0	6,0
MgSO ₄ (kg·t _{sa} ⁻¹)	2,0	2,0	2,0	2,0
Cloro ativo total equivalente, kg·t _{sa} ⁻¹	60,8	48,8	64,5	48,9
Branqueabilidade, #kappa/cloro ativo	0,290	0,305	0,281	0,298

As viscosidades das polpas de *A. mearnsii* e *E. grandis* x *E. urophylla* se encontram em níveis muito próximos. As polpas com kappa inicial de 18 e as provenientes do processo Lo-Solids[®] de polpação são as que apresentam viscosidade final superior. Esses fatos refletem as condições de cozimento e acompanham as viscosidades das polpas marrons. Conforme esperado, não foram detectados ácidos hexenurônicos nas polpas branqueadas.

De maneira geral, as polpas de eucalipto consomem menor quantidade de cloro ativo que as polpas de acácia. Esse consumo foi próximo para ambas as espécies para polpas do processo Lo-Solids[®] com número kappa inicial da polpa de 15. As polpas com número kappa inicial 18 consomem maior quantidade de cloro ativo para atingir a mesma alvura final das polpas com kappa inicial 15. Para polpas com número kappa inicial de 18, o consumo foi menor para as amostras provenientes do processo convencional. Quando comparamos as amostras com número kappa inicial 15, o consumo de cloro ativo no branqueamento é próximo nas polpas dos diferentes processos de polpação.

A branqueabilidade das polpas é uma relação entre o número kappa após o cozimento e o consumo de cloro ativo. Assim, quanto maior o valor da branqueabilidade de uma polpa, mais fácil é o seu branqueamento. Dentre as espécies avaliadas, as polpas de eucalipto são as que apresentam melhor branqueabilidade. Levando em consideração as polpas do processo convencional, aquelas com número kappa inicial 18 apresentaram melhor branqueabilidade. Porém, dentre as polpas do processo Lo-Solids[®], as amostras com kappa inicial de 15 são mais fáceis de branquear.

4.4 Refino e testes físico-mecânicos das polpas branqueadas

As polpas celulósicas branqueadas foram refinadas em quatro níveis (zero, 750, 1500 e 3000 rotações) e tiveram suas propriedades físico-mecânicas avaliadas.

O grau Schopper-Riegler indica a drenabilidade da polpa celulósica, que é a capacidade da mesma em escoar água, sendo um importante parâmetro indicativo do grau de entrelaçamento das fibras da polpa. A evolução do grau de drenabilidade das polpas celulósicas pode ser observada nas figuras 15 e 16.

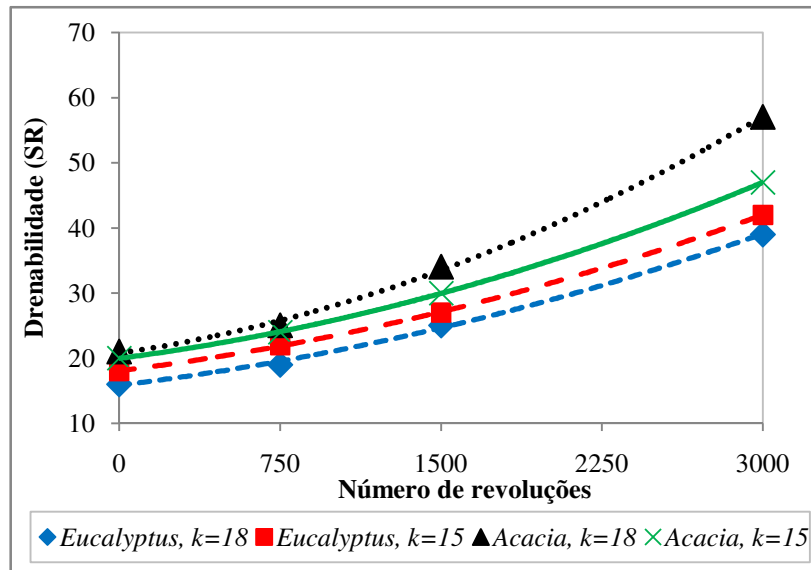


Figura 15 – Evolução da drenabilidade das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função do número de revoluções

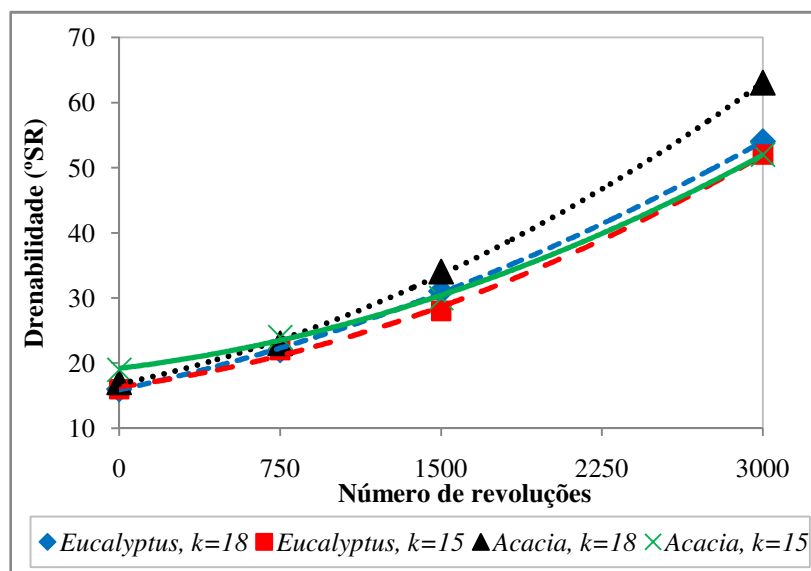


Figura 16 – Evolução da drenabilidade das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função do número de revoluções

Como esperado, a drenabilidade das polpas aumentou com o aumento da intensidade de refino, traduzida pelo número de revoluções. As polpas de acácia atingem maiores graus de drenabilidade que as polpas de eucalipto, sendo que o mesmo é observado para as polpas provenientes do processo Lo-Solids® em relação àquelas do processo convencional. Dentre as polpas de acácia, aquelas com número kappa inicial de 18 apresentam maior facilidade de refino que as polpas com número kappa inicial de 15. No caso das polpas de eucalipto, observa-se o mesmo para polpas do processo Lo-Solids® e o inverso para polpas do processo convencional.

As polpas de acácia requerem um menor número de revoluções para atingir o mesmo grau de drenabilidade das polpas de eucalipto, evidenciando menor consumo de energia no refino. Além disso, polpas com menor grau de deslignificação inicial e aquelas provenientes do processo Lo-Solids[®] de polpação também requerem menor energia de refino se comparadas às polpas com kappa inicial inferior e àquelas do processo convencional, respectivamente.

O fato do grau de drenabilidade ter atingido níveis distintos para cada amostra avaliada influencia diretamente os resultados dos testes físico-mecânicos. O índice de tração é uma propriedade de grande importância para polpas direcionadas à fabricação de papel, já que indica a probabilidade de quebra da folha durante seu processo de produção. A evolução do índice de tração em relação ao número de revoluções é observada nas figuras 17 e 18.

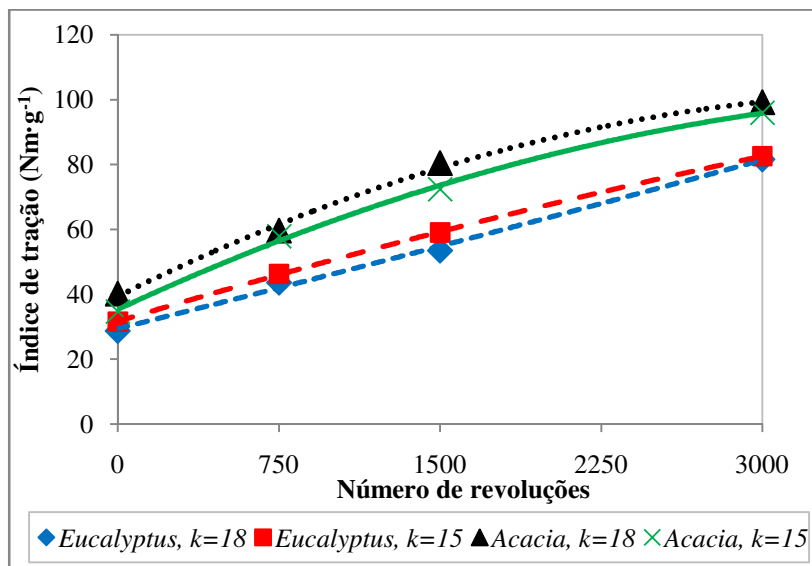


Figura 17 – Índice de tração das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função do número de revoluções

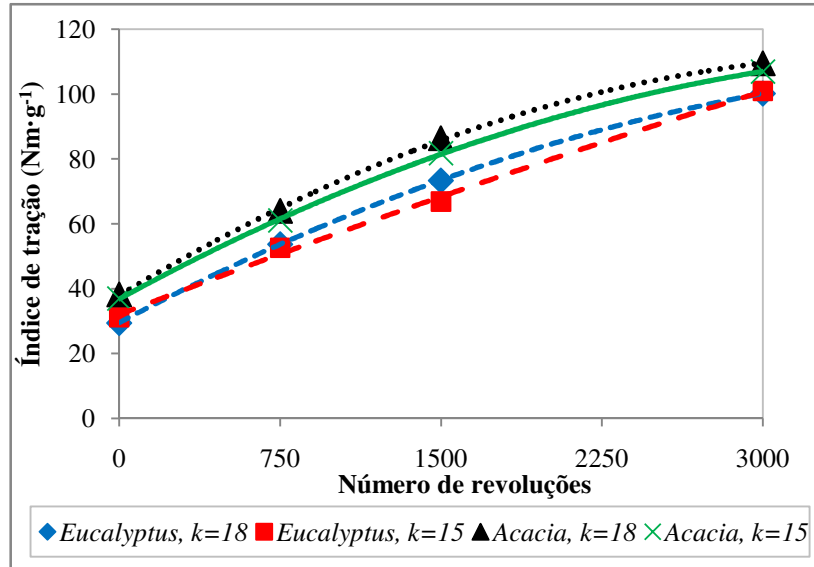


Figura 18 – Índice de tração das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids[®] em função do número de revoluções

Como esperado, o índice de tração aumenta com o aumento do refino, já que há maior entrelaçamento das fibras refinadas. Por atingirem maior drenabilidade, as polpas de *A. mearnsii* apresentam índice de tração superior às polpas de *E. grandis* x *E. urophylla*.

O índice de tração também foi avaliado em relação ao grau de drenabilidade (figuras 19 e 20). Observa-se aumento do índice de tração com o aumento da drenabilidade, até um ponto máximo, após o qual há tendência de estabilização.

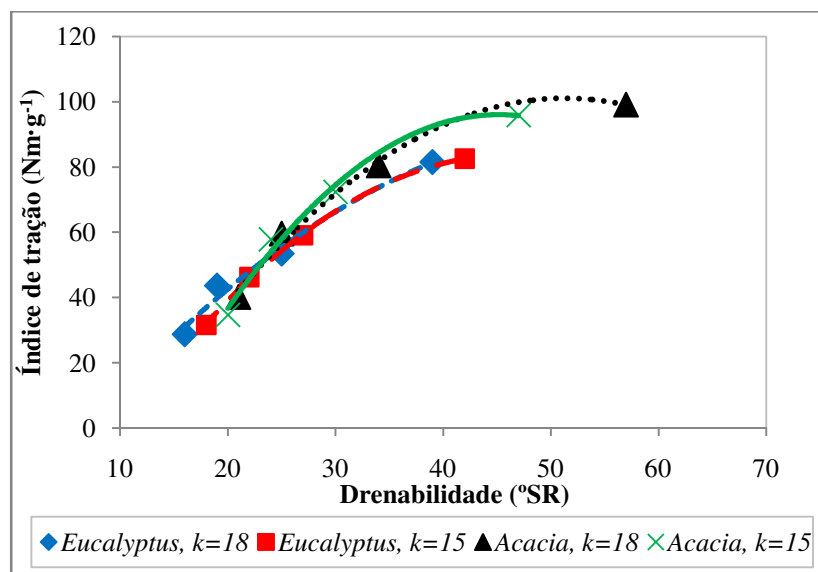


Figura 19 – Índice de tração das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função da drenabilidade

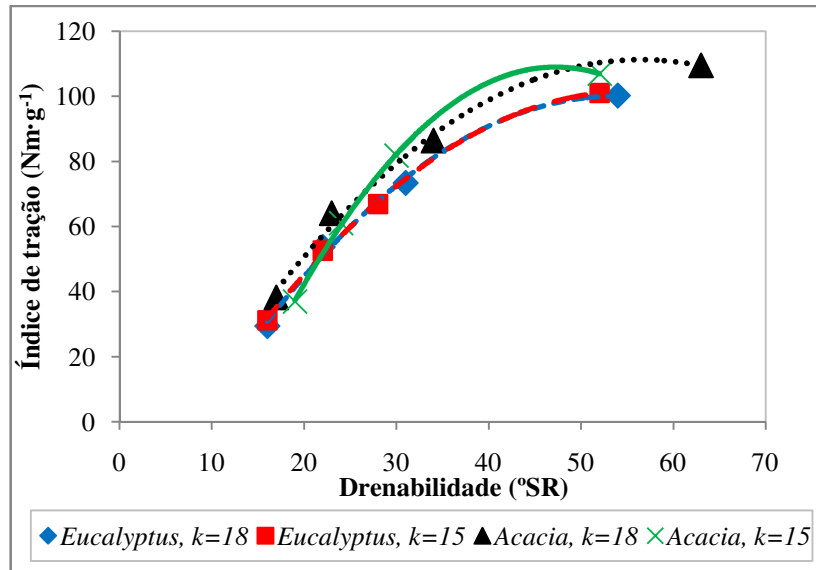


Figura 20 – Índice de tração das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids[®] em função da drenabilidade

A energia absorvida na tração (Índice de TEA) é a quantidade de trabalho requerida para romper a tira de papel, ou seja, aquela dependida na sua formação até o rompimento (D'ALMEIDA et al., 2004). As figuras 21 a 24 apresentam os resultados do índice de TEA.

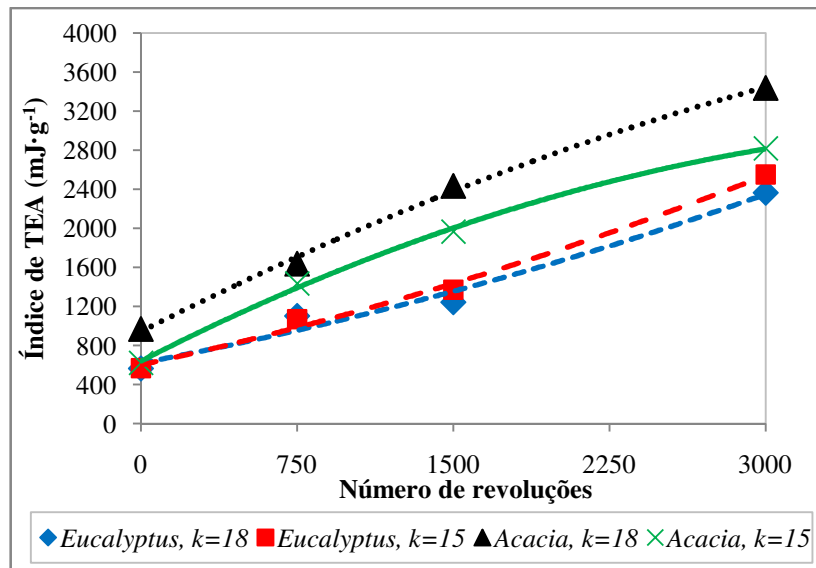


Figura 21 – Índice de TEA (energia absorvida na tração) das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função do número de revoluções

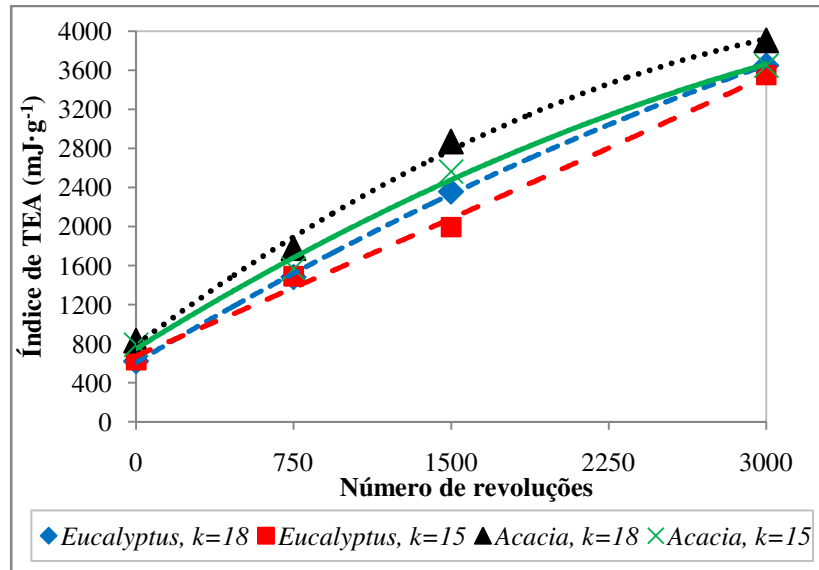


Figura 22 – Índice de TEA (energia absorvida na tração) das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função do número de revoluções

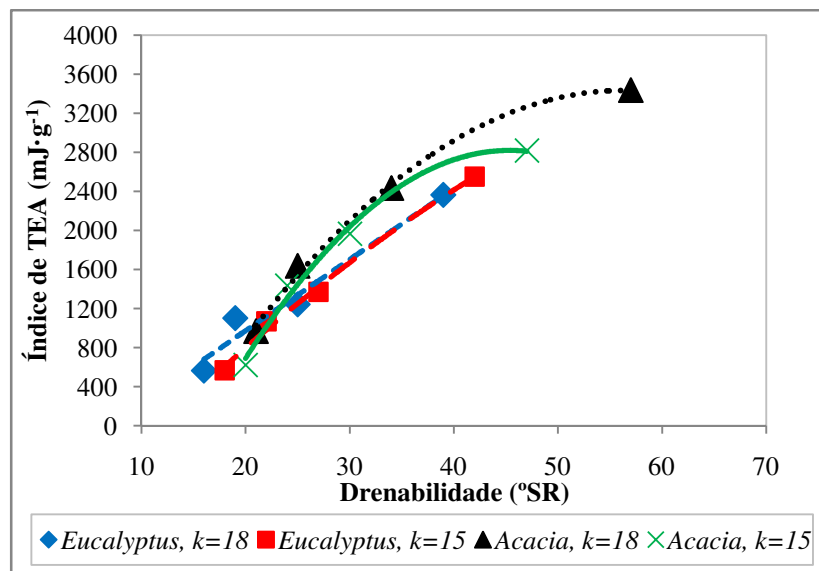


Figura 23 – Índice de TEA (energia absorvida na tração) das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função da drenabilidade

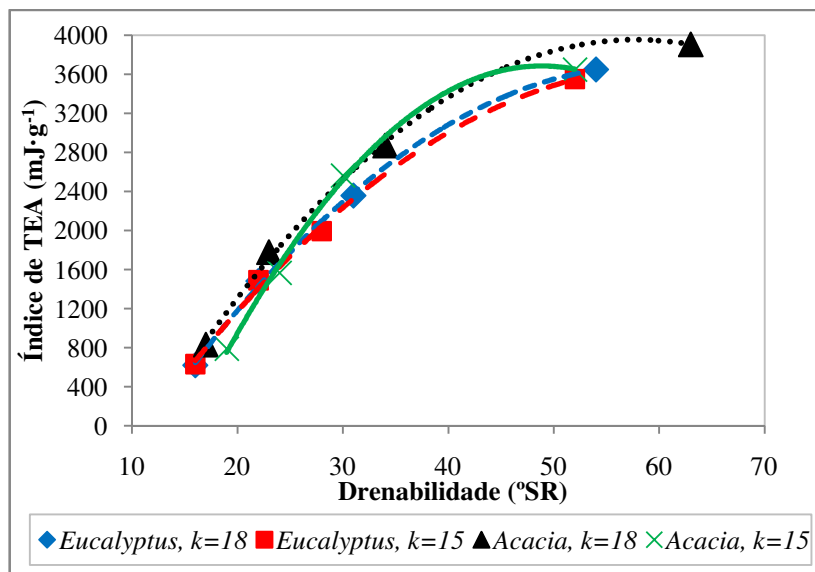


Figura 24 – Índice de TEA (energia absorvida na tração) das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids[®] em função da drenabilidade

A energia absorvida na tração segue a mesma tendência do índice de tração, ou seja, aumenta com o refino e atinge valores superiores nas polpas de *A. mearnsii*, apresentando um ponto de estabilização na curva.

De acordo com Fernández (2010), a resistência à tração pode também ser expressa pelo comprimento de auto-ruptura, cujos resultados são apresentados nas figuras 25 a 28.

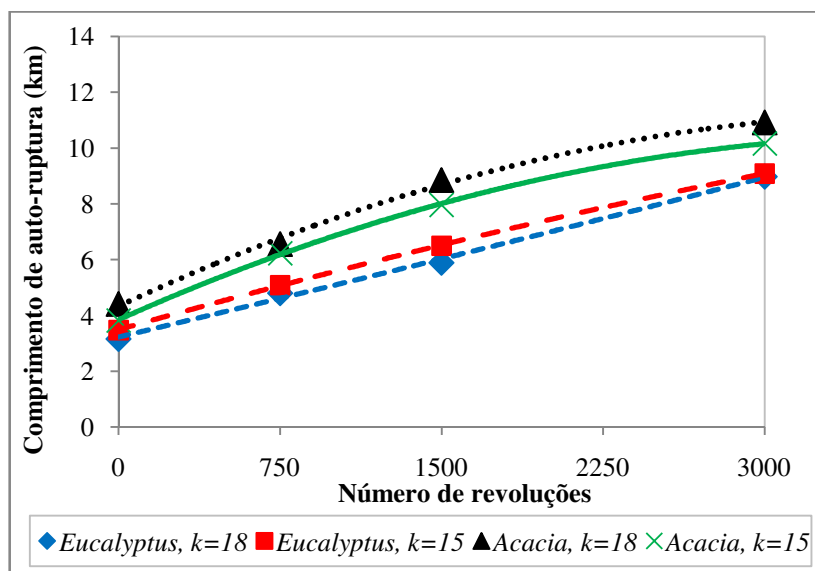


Figura 25 – Comprimento de auto-ruptura das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função do número de revoluções

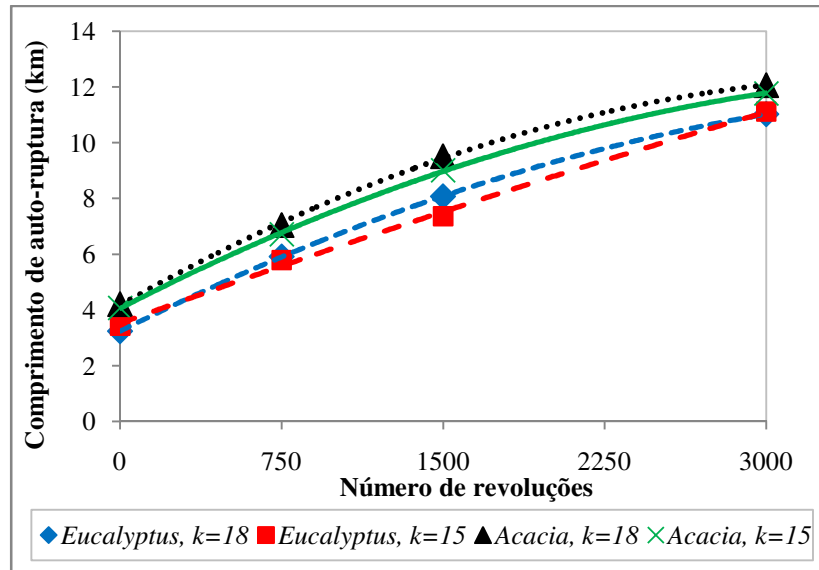


Figura 26 – Comprimento de auto-ruptura das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função do número de revoluções

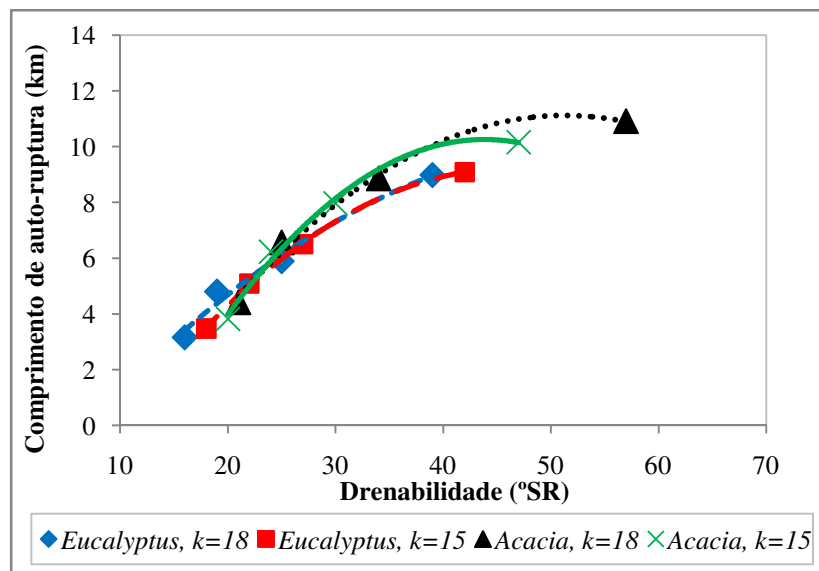


Figura 27 – Comprimento de auto-ruptura das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função da drenabilidade

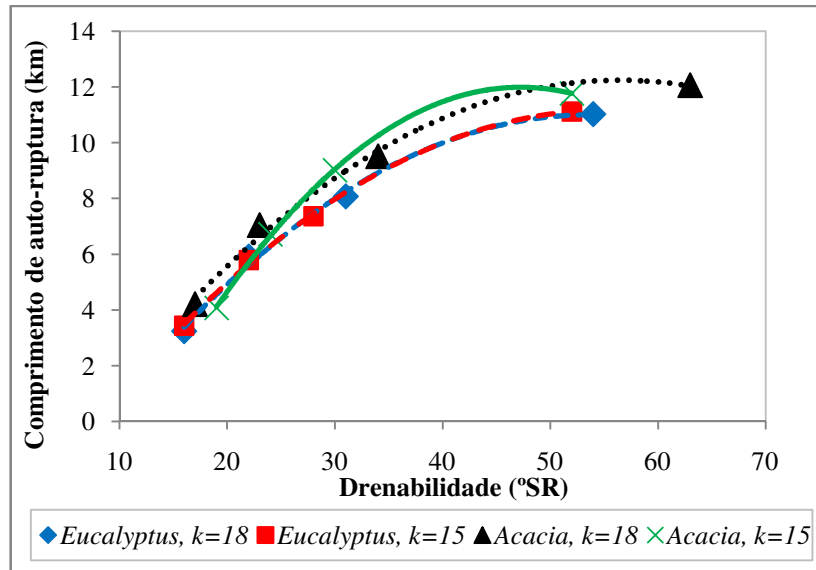


Figura 28 – Comprimento de auto-ruptura das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função da drenabilidade

De acordo com Fernández (2010), o comprimento de auto-ruptura é definido como o comprimento de uma tira de papel que, quando suspensa, se rompe sob seu próprio peso. Observa-se que o comprimento de auto-ruptura também acompanha o índice de tração, sendo maior para polpas de acácia e aumentando de acordo com o grau de refino.

O índice de estouro é definido como a pressão necessária para produzir o arrebatamento da folha de celulose com a aplicação uma pressão uniformemente crescente, transmitida por um diafragma elástico com área circular (SILVA, 2011). O índice de estouro das polpas deste trabalho é apresentado nas figuras 29 a 32.

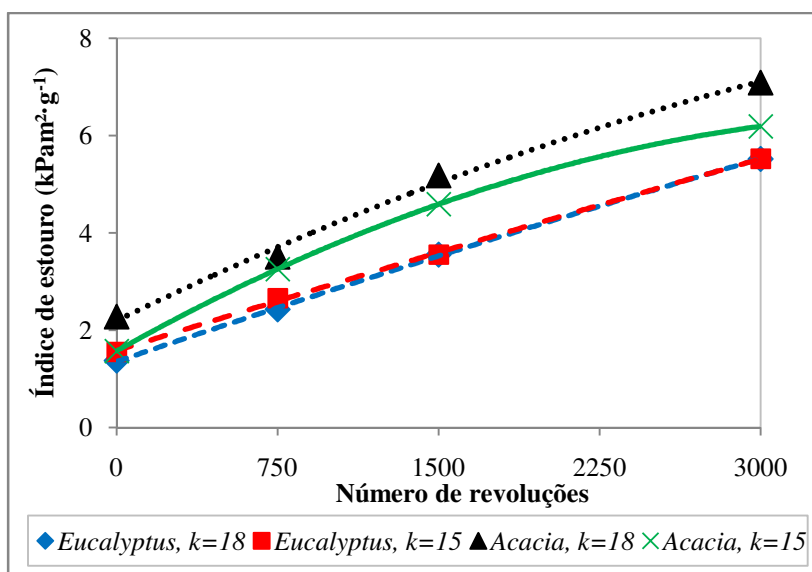


Figura 29 – Índice de estouro das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função do número de revoluções

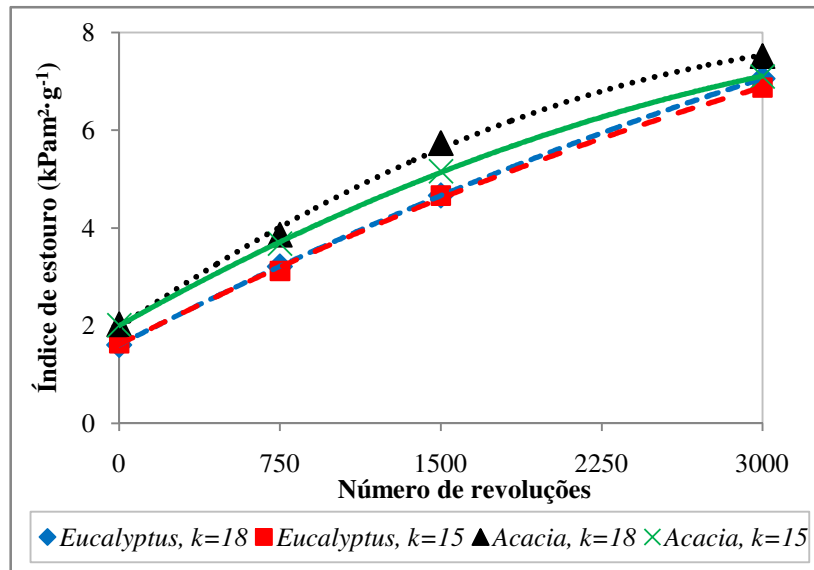


Figura 30 – Índice de estouro das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função do número de revoluções

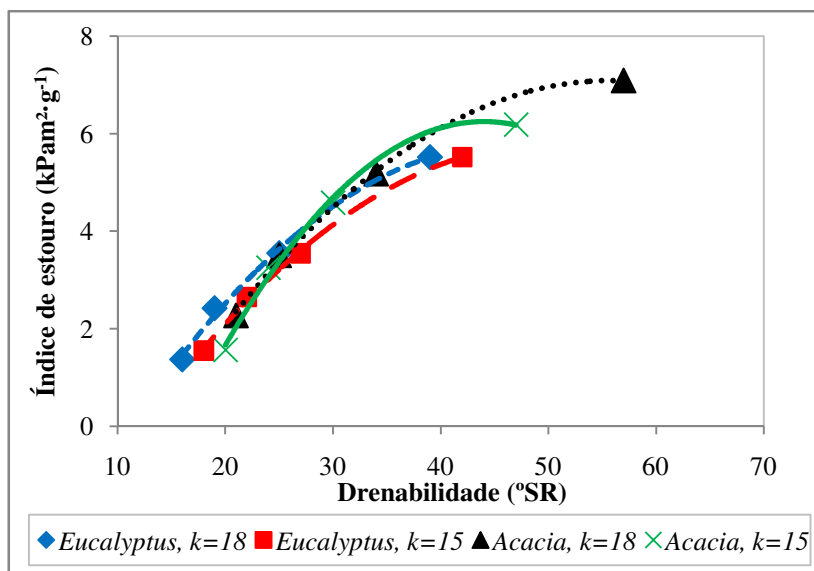


Figura 31 – Índice de estouro das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função da drenabilidade

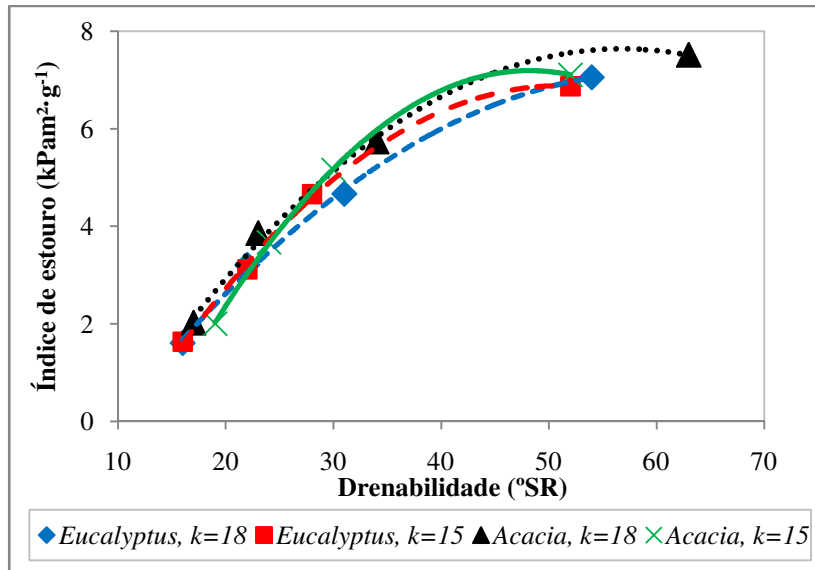


Figura 32 – Índice de estouro das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids[®] em função da drenabilidade

O índice de estouro das polpas também acompanha o grau de refino. Assim, as polpas de acácia e as do processo Lo-Solids[®] de polpação apresentaram índice de estouro superior às polpas de eucalipto e do processo convencional, respectivamente.

O índice de rasgo indica a força necessária para continuar o rasgo a partir de um corte inicial em uma folha de papel (D'ALMEIDA et al., 2004). Essa propriedade é influenciada pelo comprimento, orientação e resistência das fibras. Os resultados do índice de rasgo são apresentados nas figuras 33 a 36.

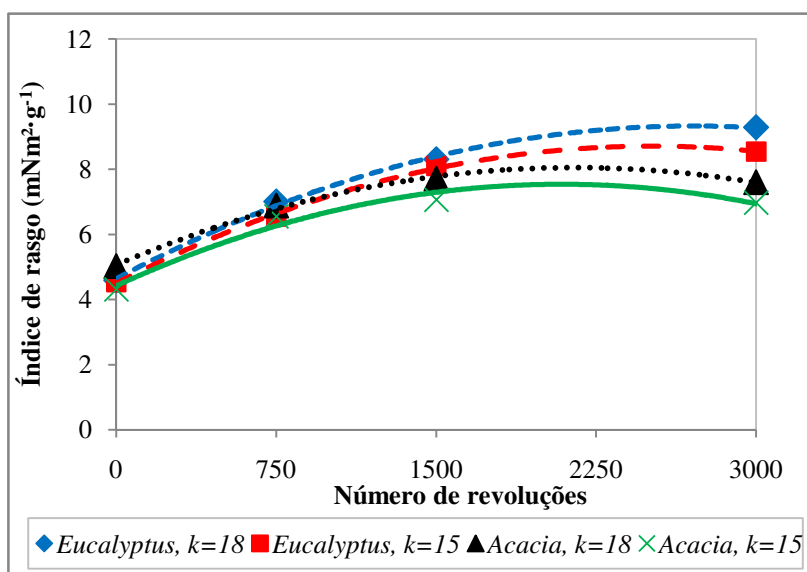


Figura 33 – Índice de rasgo das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função do número de revoluções

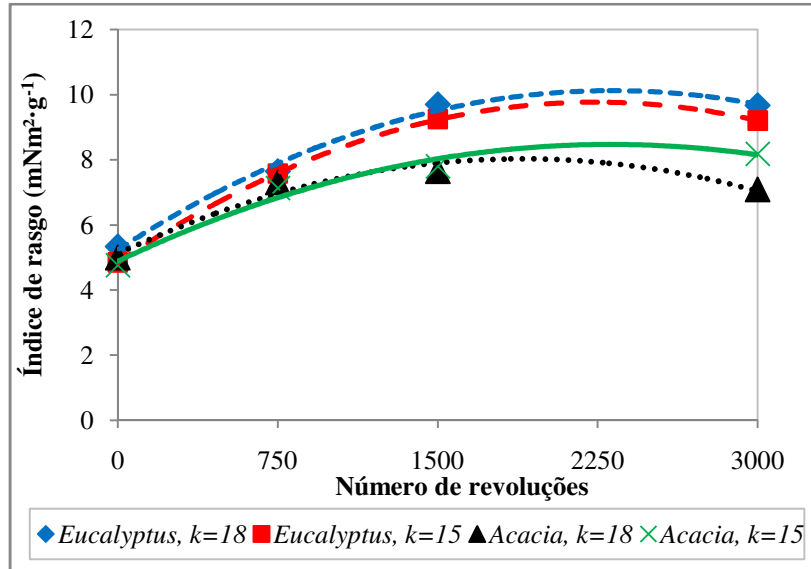


Figura 34 – Índice de rasgo das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função do número de revoluções

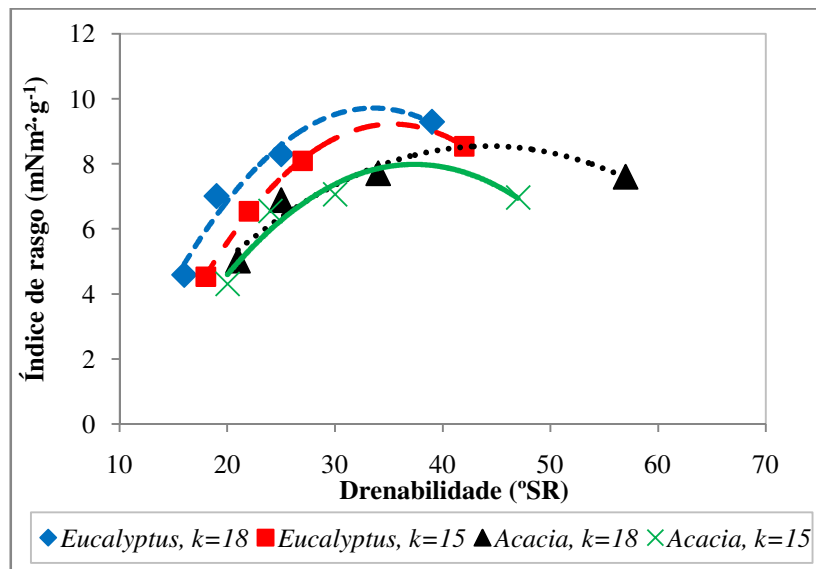


Figura 35 – Índice de rasgo das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função da drenabilidade

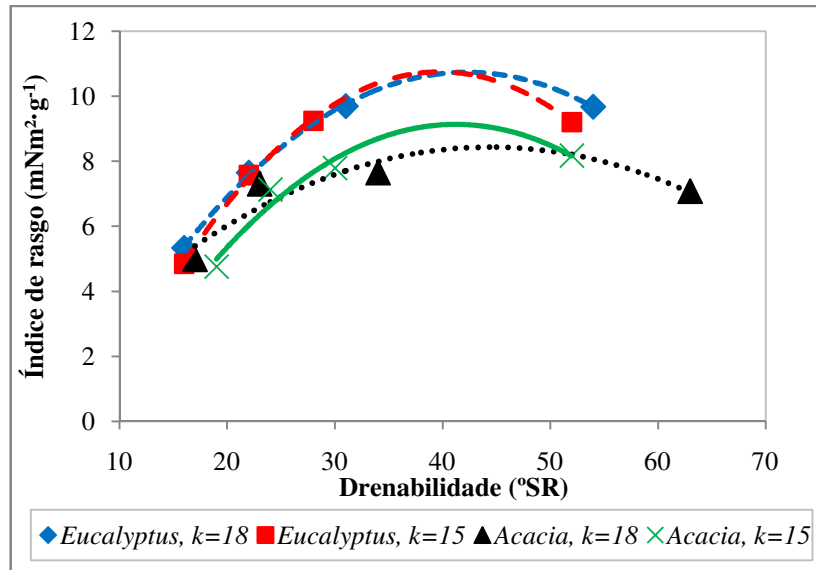


Figura 36 – Índice de rasgo das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função da drenabilidade

As polpas de eucalipto apresentaram maior resistência ao rasgo que as de acácia, confirmando a relação entre esta propriedade e o comprimento das fibras (BASSA et al., 2007). Além disso, as polpas com fibras menos degradadas também apresentam maior resistência ao rasgo. Desta forma, esta propriedade é superior para as polpas com número kappa inicial de 18 e para as provenientes do processo Lo-Solids® de polpação. A resistência ao rasgo apresenta um ponto máximo na curva de refino, indicando que o refino excessivo é prejudicial.

A resistência à passagem do ar indica a dificuldade de passagem do ar pela folha de celulose, sendo dependente do número, tamanho, forma e distribuição dos poros no papel (D'ALMEIDA et al., 2004). Essa propriedade influencia algumas operações de conversão, como secagem, impressão, impregnação e revestimento do papel. As figuras 37 a 40 apresentam a resistência à passagem do ar das amostras deste trabalho.

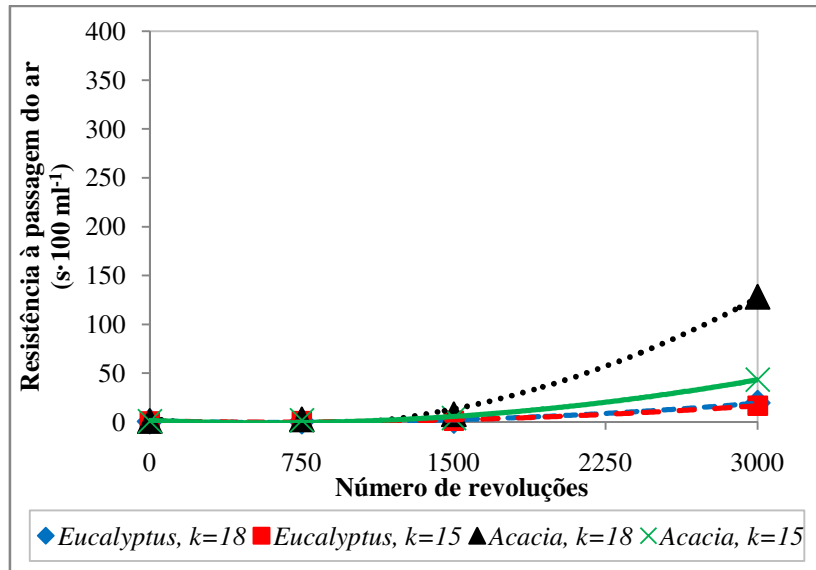


Figura 37 – Resistência à passagem do ar das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função do número de revoluções

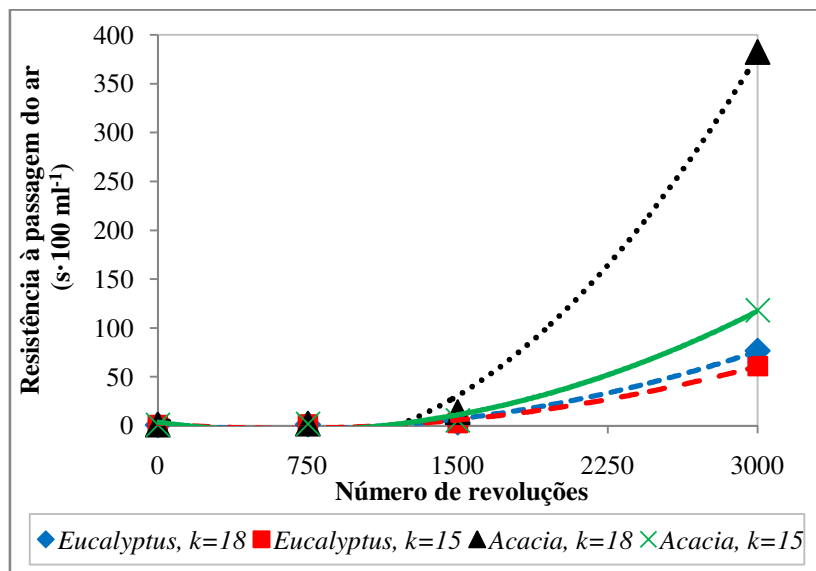


Figura 38 – Resistência ao ar das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função do número de revoluções

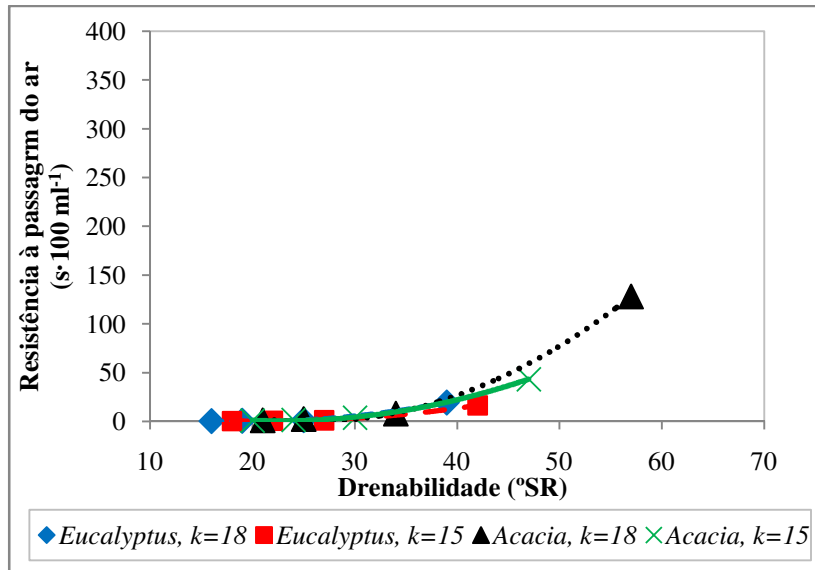


Figura 39 – Resistência à passagem do ar das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função da drenabilidade

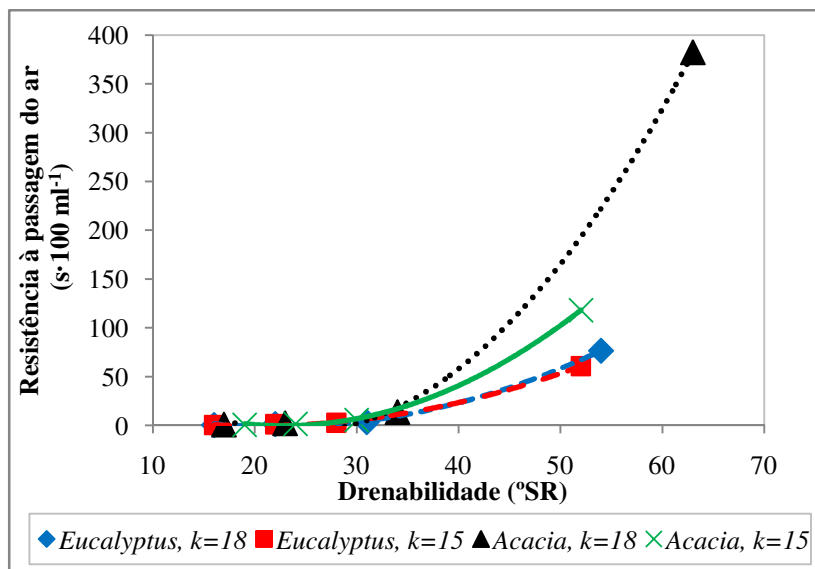


Figura 40 – Resistência à passagem do ar das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função da drenabilidade

Observa-se grande aumento na resistência ao ar a partir de 1500 revoluções no refino e cerca de 40°SR. As polpas de acácia apresentam maior resistência à passagem do ar que as polpas de eucalipto, sendo esta propriedade superior também para polpas com número kappa inicial de 18 e provenientes do processo Lo-Solids® de polpação em comparação às polpas com número kappa inicial de 15 e provenientes do processo convencional, respectivamente.

A rugosidade é uma das propriedades superficiais da folha de celulose mais medidas e tem o potencial de indicar a existência de irregularidades na consolidação da superfície do

papel, podendo afetar o uso final. Os resultados de rugosidade são apresentados nas figuras 41 a 44.

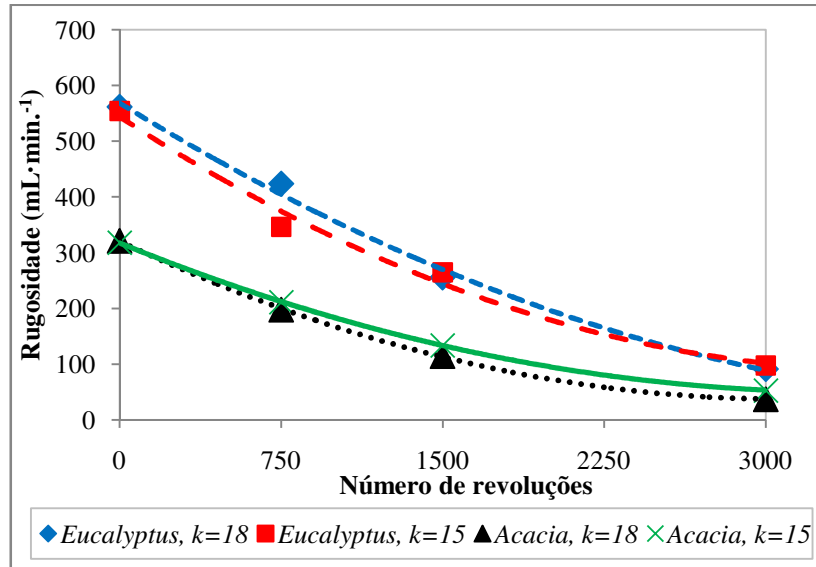


Figura 41 – Rugosidade das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função do número de revoluções

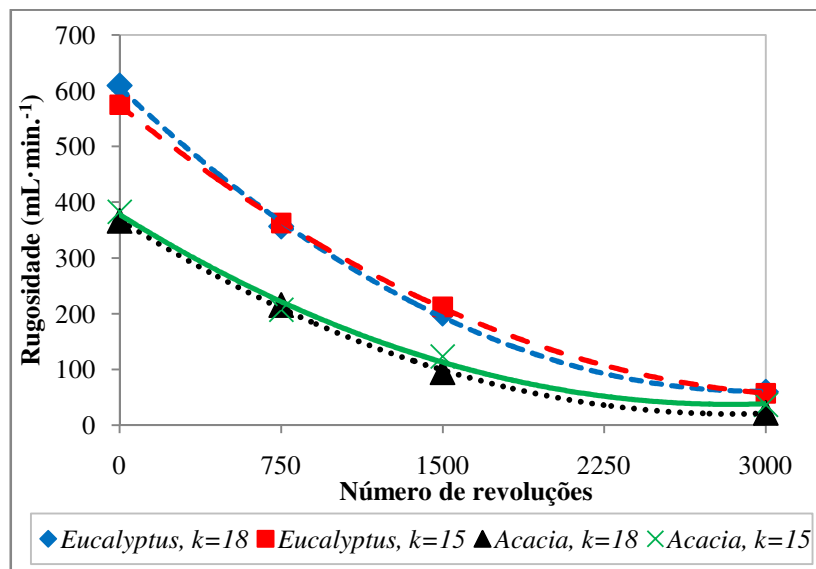


Figura 42 – Rugosidade das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids[®] em função do número de revoluções

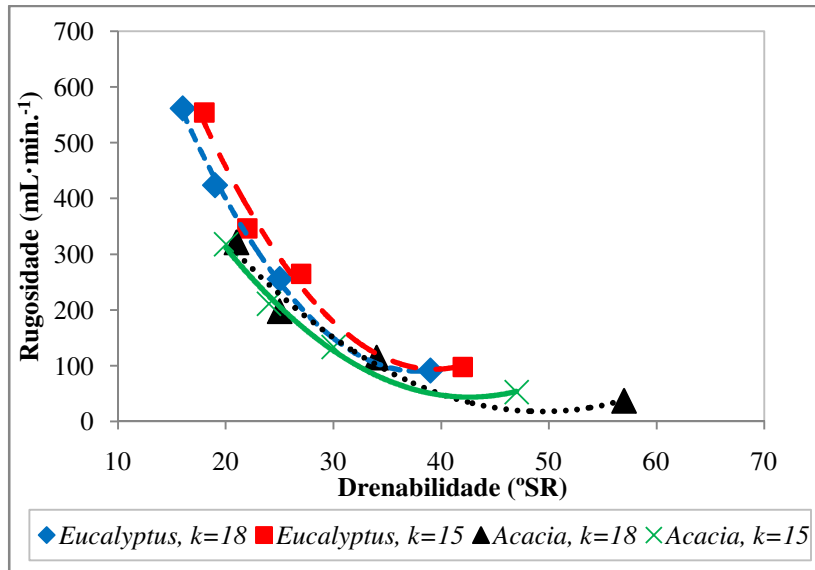


Figura 43 – Rugosidade das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função da drenabilidade

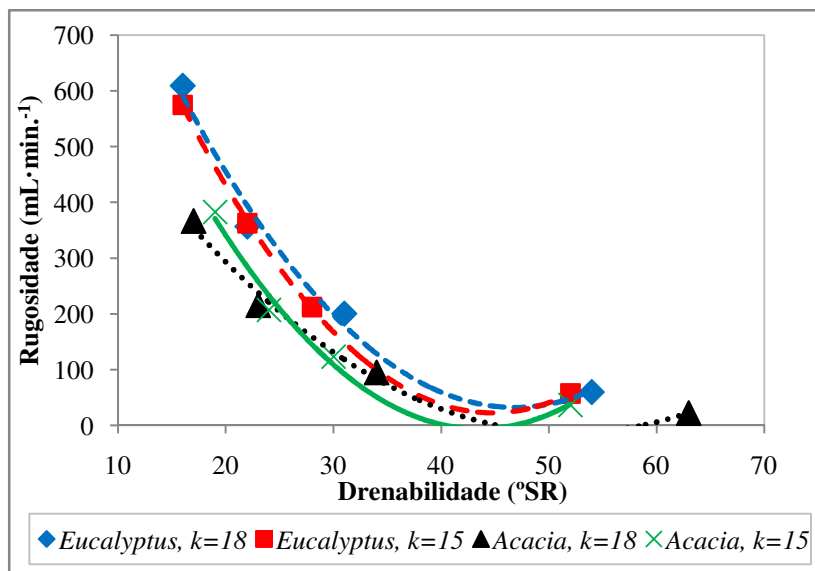


Figura 44 – Rugosidade das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função da drenabilidade

Os resultados mostram que há redução da rugosidade com o aumento do refino, indicando melhor disposição das fibras na superfície do papel e, conseqüentemente, menos irregularidades. Dentre as espécies analisadas, as polpas de *E. grandis* x *E. urophylla* são as que apresentam maior rugosidade.

A opacidade é uma característica muito importante para papéis de imprimir e escrever. De acordo com Silva (2011), quanto mais opaco for o papel menos transparente ele será, o que permite uma melhor impressão frente e verso. Esta propriedade é fortemente influenciada pela alta população fibrosa das polpas, quanto maior o teor de fibras no papel, mais difícil se

torna para os feixes de luz atravessarem. As figuras 45 a 48 apresentam os resultados de opacidade das polpas analisadas neste trabalho.

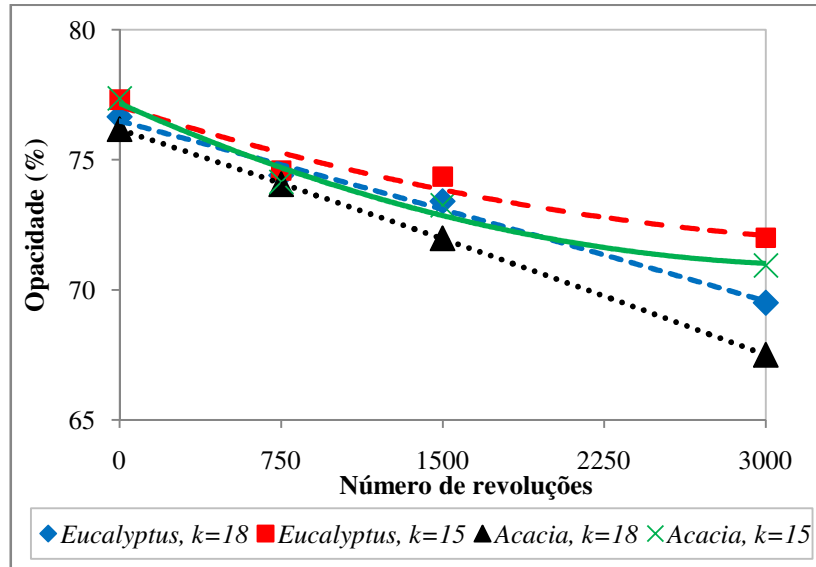


Figura 45 – Opacidade das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função do número de revoluções

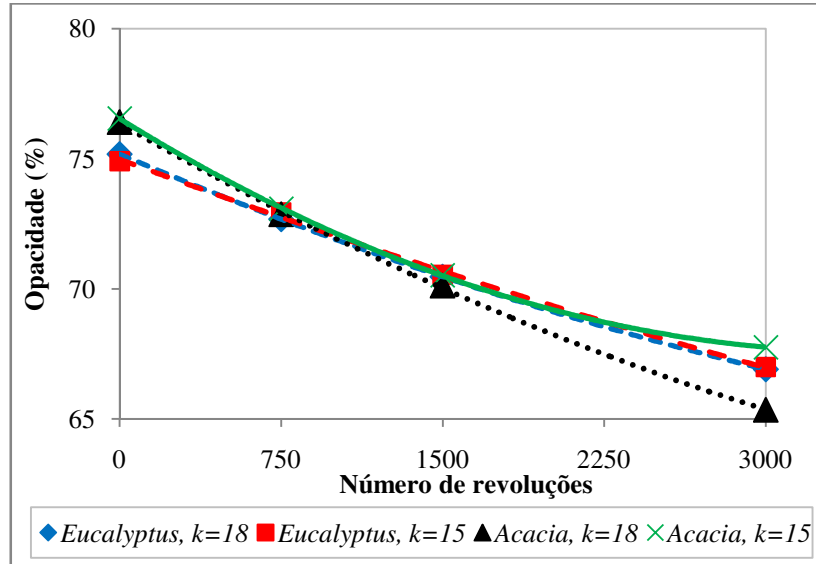


Figura 46 – Opacidade das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função do número de revoluções

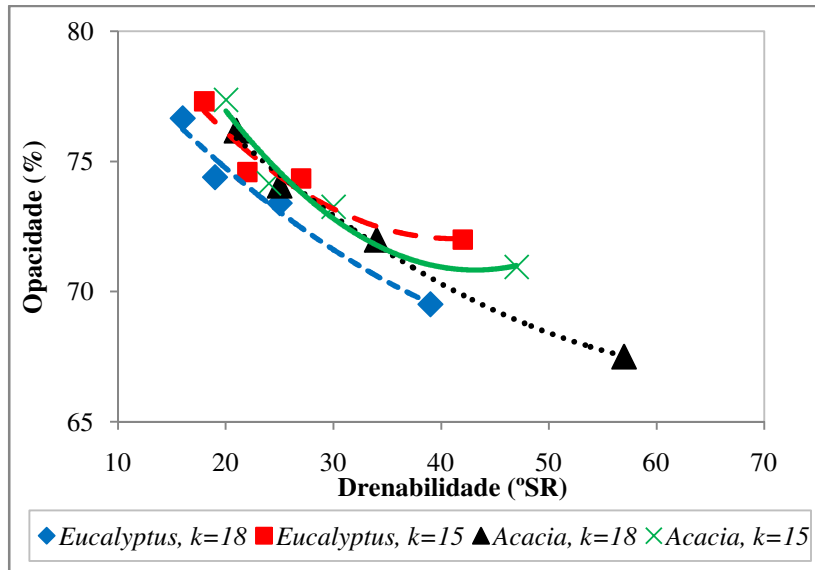


Figura 47 – Opacidade das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função da drenabilidade

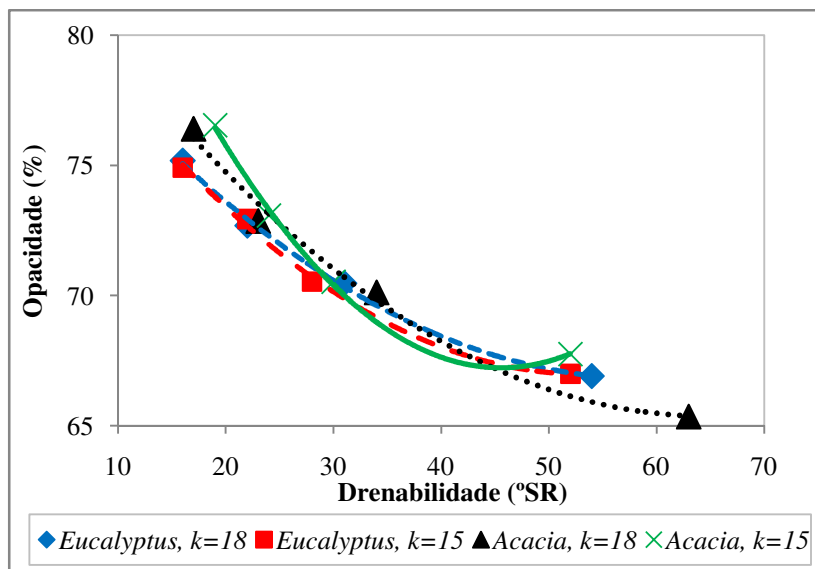


Figura 48 – Opacidade das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função da drenabilidade

Como pode ser observado, a opacidade é reduzida com o aumento do refino, sendo maior para as polpas de eucalipto e do processo convencional.

A capilaridade Klemm representa a penetração de água pelos capilares em folhas de papel. A ascensão capilar é a distância entre a superfície da água e o ponto até onde esta subiu no corpo de prova em determinado período de tempo. Esta propriedade é importante na secagem e utilização de polpa para a produção de papéis absorventes (tissue). A capilaridade Klemm das polpas deste trabalho é apresentada nas figuras 49 a 52.

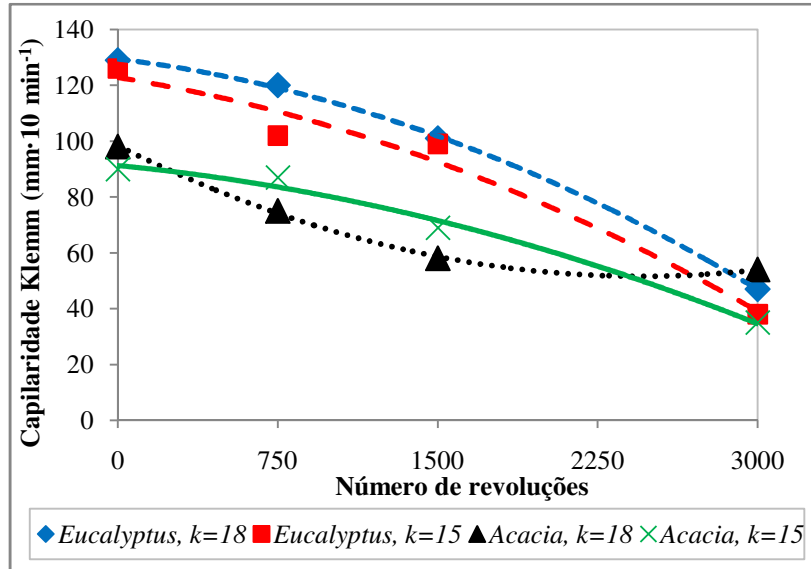


Figura 49 – Capacidade Klemm das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função do número de revoluções

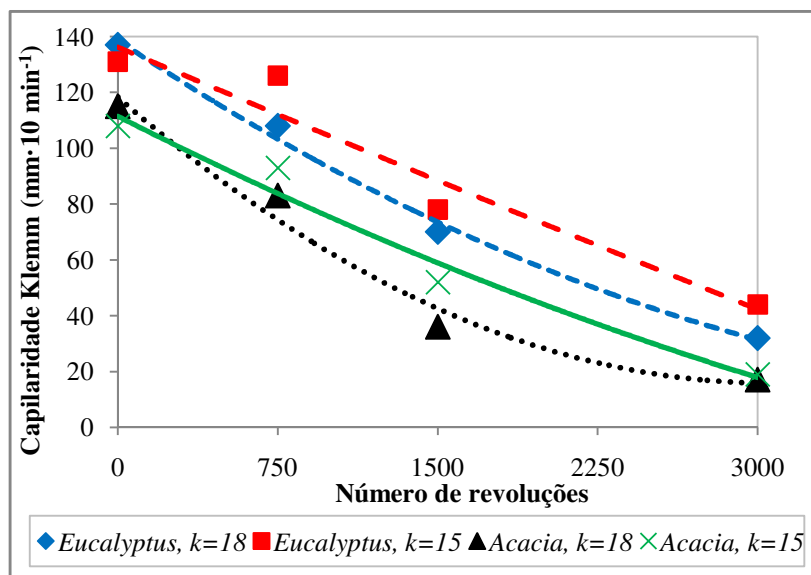


Figura 50 – Capacidade Klemm das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função do número de revoluções

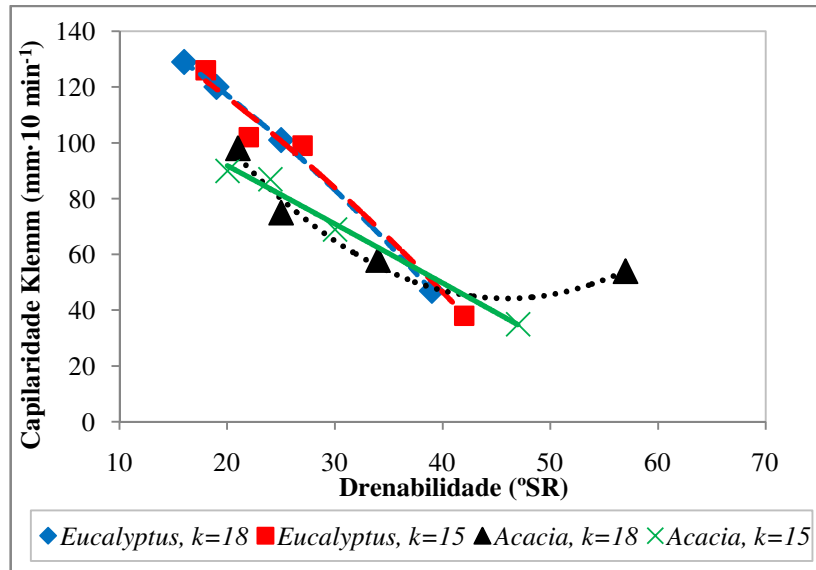


Figura 51 – Capilaridade Klemm das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função da drenabilidade

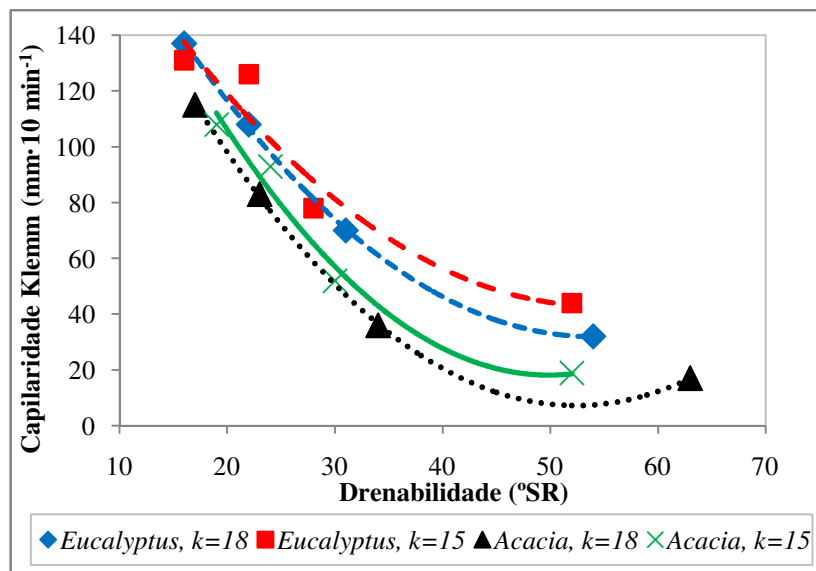


Figura 52 – Capilaridade Klemm das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função da drenabilidade

No presente trabalho, a capilaridade diminui com o aumento do refino, sendo maior para as polpas de eucalipto. Não é possível observar influência do grau de deslignificação da polpa marrom nem do processo de polpação sobre a capilaridade.

O índice de retenção de água (figuras 53 a 56) indica a capacidade da polpa celulósica em reter água em sua estrutura, sendo uma importante propriedade em processos de secagem da polpa celulósica e indicando possíveis usos do papel produzido.

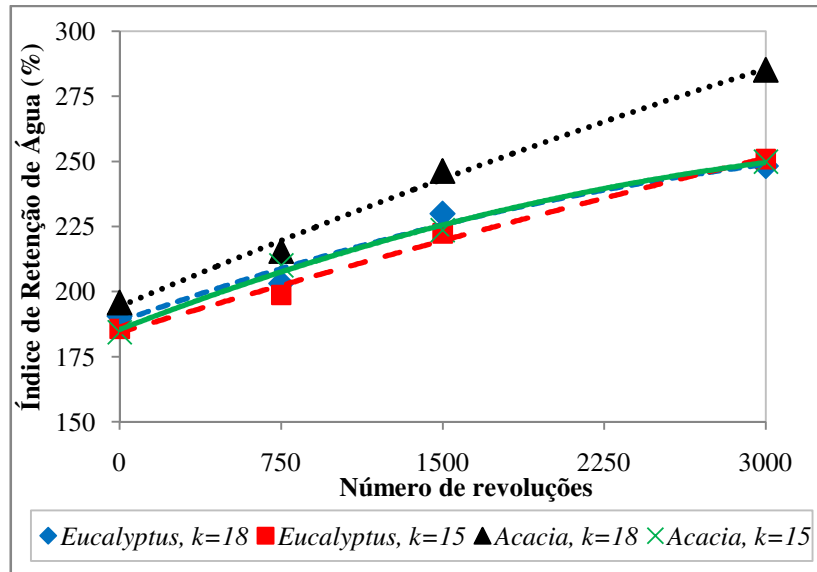


Figura 53 – Índice de retenção de água das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função do número de revoluções

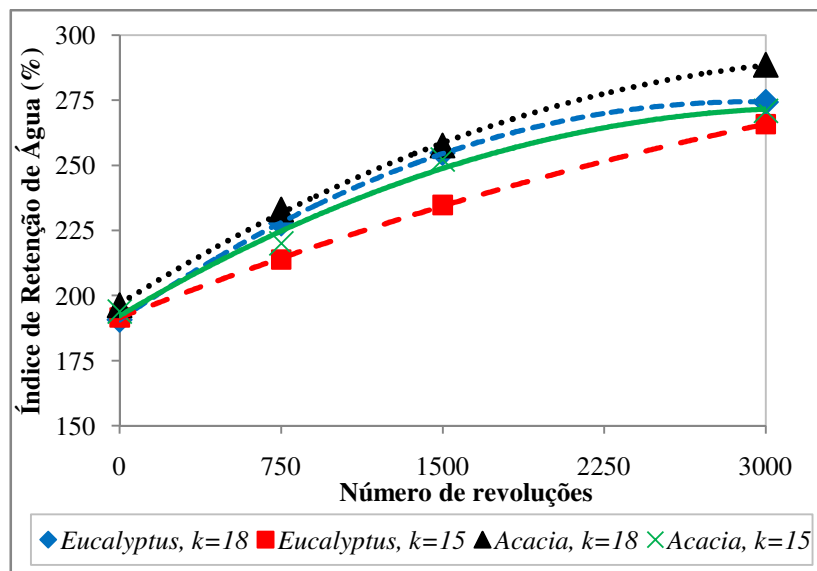


Figura 54 – Índice de retenção de água das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função do número de revoluções

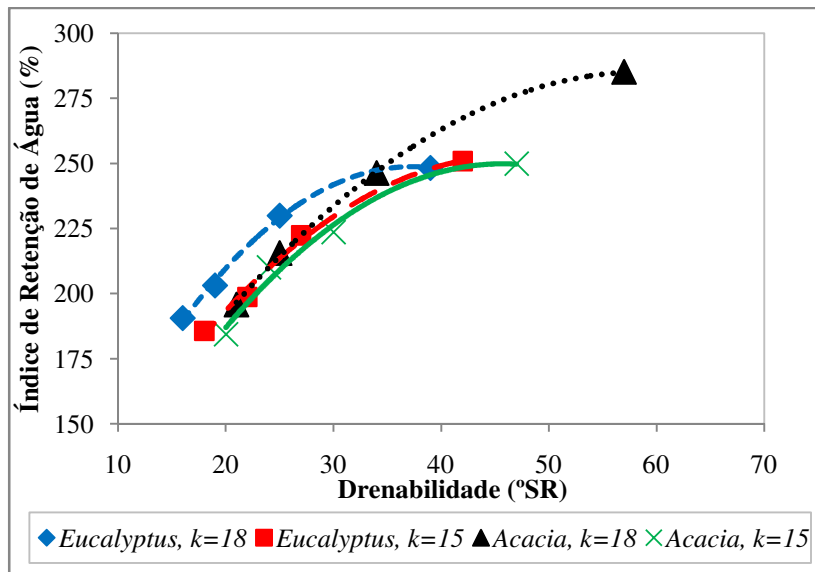


Figura 55 – Índice de retenção de água das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função da drenabilidade

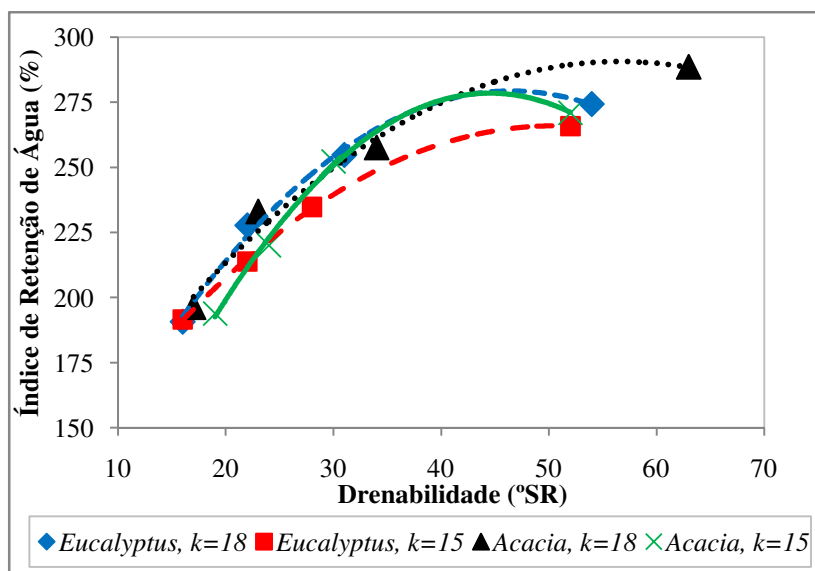


Figura 56 – Índice de retenção de água das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função da drenabilidade

No presente trabalho, o índice de retenção de água - IRA se relaciona com as condições de cozimento. As polpas provenientes de processos mais brandos apresentam maior IRA, ou seja, essa característica é maior para as polpas com menor grau de deslignificação e provenientes do processo Lo-Solids® de polpação.

O volume específico (“buk”) é uma propriedade bastante valorizada pelos fabricantes e está diretamente relacionada com as dimensões transversais das fibras e com a intensidade de refino. Os resultados de volume específico das polpas deste trabalho são observados nas figuras 57 a 60.

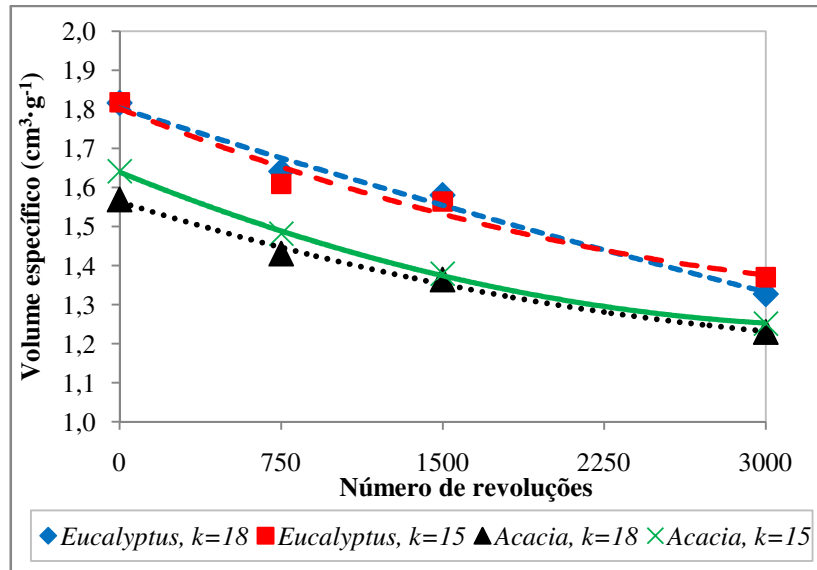


Figura 57 – Volume específico das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função do número de revoluções

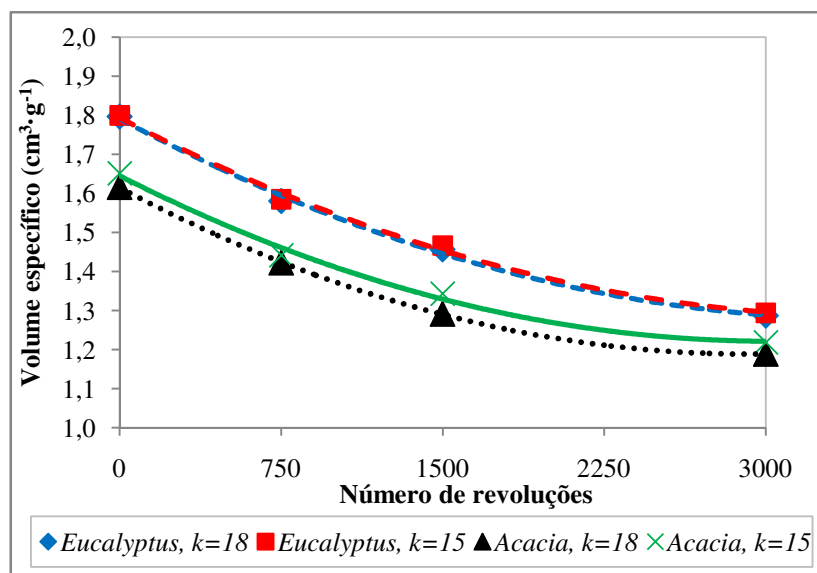


Figura 58 – Volume específico das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função do número de revoluções

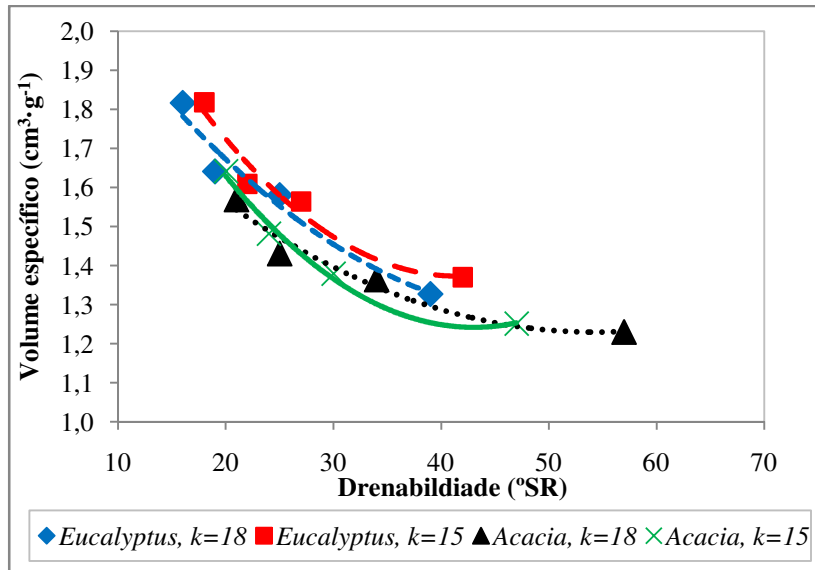


Figura 59 – Volume específico das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo convencional em função da drenabilidade

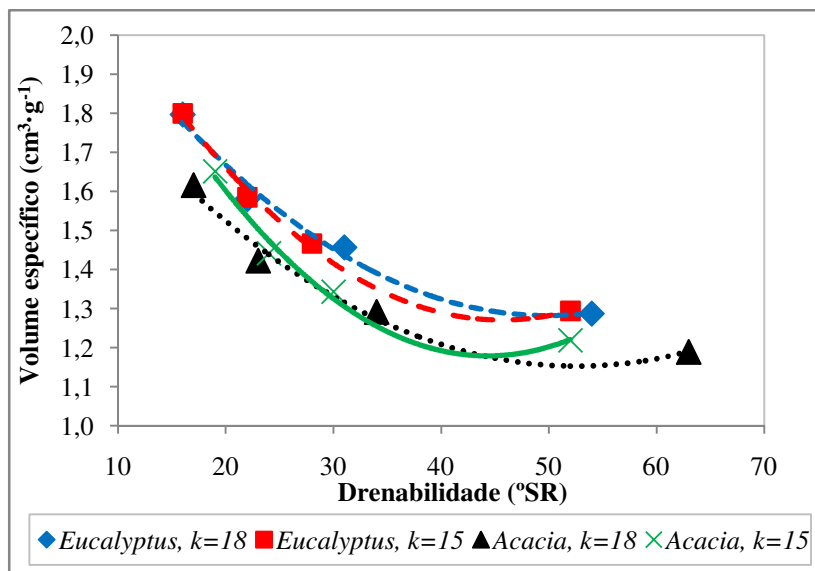


Figura 60 – Volume específico das amostras branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função da drenabilidade

As polpas de eucalipto apresentam maior volume específico que as polpas de acácia, enquanto que não foi observada influência do processo de polpação ou do grau de deslignificação da polpa marrom sobre esta propriedade.

4.5 Morfologia das fibras das polpas branqueadas e refinadas

A morfologia das fibras das polpas branqueadas foi avaliada em todas as polpas, sendo os resultados apresentados nas tabelas 27 e 28.

Tabela 27 – Características morfológicas das polpas branqueadas sem refino provenientes do processo convencional de polpação

Parâmetro	Espécie			
	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>		<i>A. mearnsii</i>	
Número kappa da polpa marrom	18±0,5	15±0,5	18±0,5	15±0,5
Coarseness, mg·100 m ⁻¹	6,6	6,2	5,8	5,6
População fibrosa, mi fibras·g ⁻¹	21,0	22,2	26,4	26,9
Comprimento médio, mm	0,710	0,713	0,624	0,632
Largura média, µm	15,5	15,7	15,8	15,6

Tabela 28 – Características morfológicas das polpas branqueadas sem refino provenientes do processo Lo-Solids[®] de polpação

Parâmetro	Espécie			
	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>		<i>A. mearnsii</i>	
Número kappa da polpa marrom	18±0,5	15±0,5	18±0,5	15±0,5
Coarseness, mg·100 m ⁻¹	7,3	7,8	7,0	7,2
População fibrosa, mi fibras·g ⁻¹	19,2	18,2	22,5	21,9
Comprimento médio, mm	0,713	0,704	0,622	0,627
Largura média, µm	16,4	16,6	16,0	16,2

O *coarseness* representa a massa das fibras por unidade de comprimento. De acordo com Foelkel (2009), fibras mais pesadas, com maior *coarseness*, apresentam alto índice de rasgo, alto volume específico, alta porosidade, baixa opacidade, drenagem rápida, superfície rugosa e baixa população fibrosa. Por outro lado, fibras mais leves possuem alta resistência à tração e ao estouro, alto índice de retenção de água, além de alta população fibrosa. Os resultados deste trabalho estão de acordo com essas características – as polpas de acácia são aquelas com menor *coarseness* e maior população fibrosa. O mesmo ocorre com as polpas do processo convencional em relação às polpas do processo Lo-Solids[®]. As fibras de eucalipto possuem maior comprimento, enquanto que não é observada diferença na largura das diferentes fibras.

Neste trabalho, foram considerados finos as fibras e fragmentos com comprimento inferior a 200 µm. De acordo com Ferreira et al. (2001), há dois tipos de finos: finos primários e finos secundários. Os finos primários são formados durante o cozimento e branqueamento

da madeira e compreendem fibras curtas e pedaços de fibras e de vasos, células de parênquima e outras células do xilema. Já os finos secundários são formados durante o refino da polpa celulósica, podendo ser fragmentos da lamela média e da parede das fibras, e ainda extremidades de fibras, fibrilas e microfibrilas.

O teor de finos primários é apresentado na figura 61. Os resultados mostram que o teor de finos primários está diretamente relacionado às condições de cozimento - quanto mais agressivo é o cozimento, maior é o teor de finos. Dessa maneira, o teor de finos primários é maior para as polpas de acácia, polpas com kappa inicial de 15 e provenientes do processo convencional.

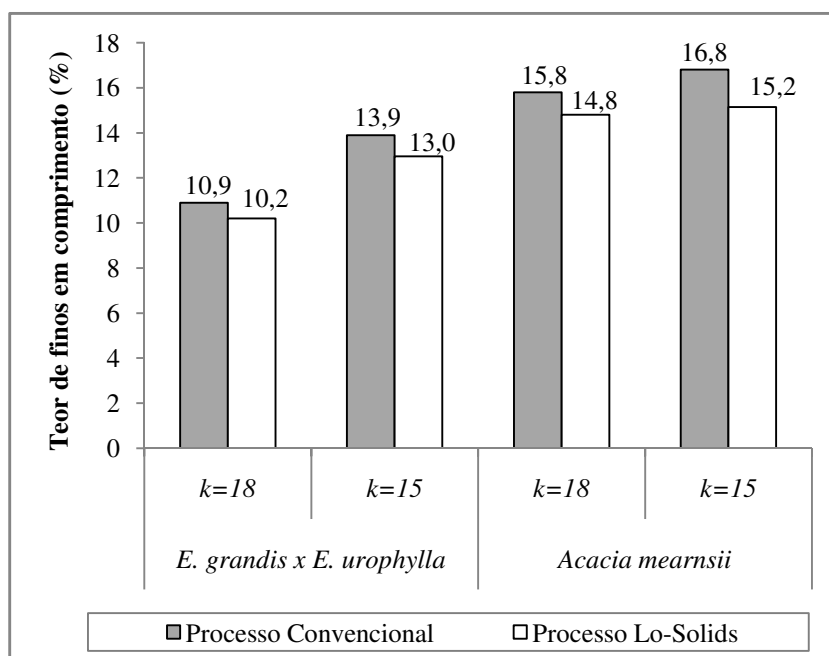


Figura 61 – Teor de finos primários em comprimento das polpas branqueadas não refinadas

O teor de finos também foi avaliado nos diferentes níveis de refino. É possível verificar que há um aumento no teor de finos com o aumento do refino em todos os casos avaliados, o que se deve à maior quebra de fibras. Os resultados (figuras 62 e 63), estão de acordo com os de Luís et al.(2002). Os autores citam que o aumento no teor de finos se relaciona a maiores resistências mecânica e à passagem do ar, e menor densidade aparente da polpa celulósica.

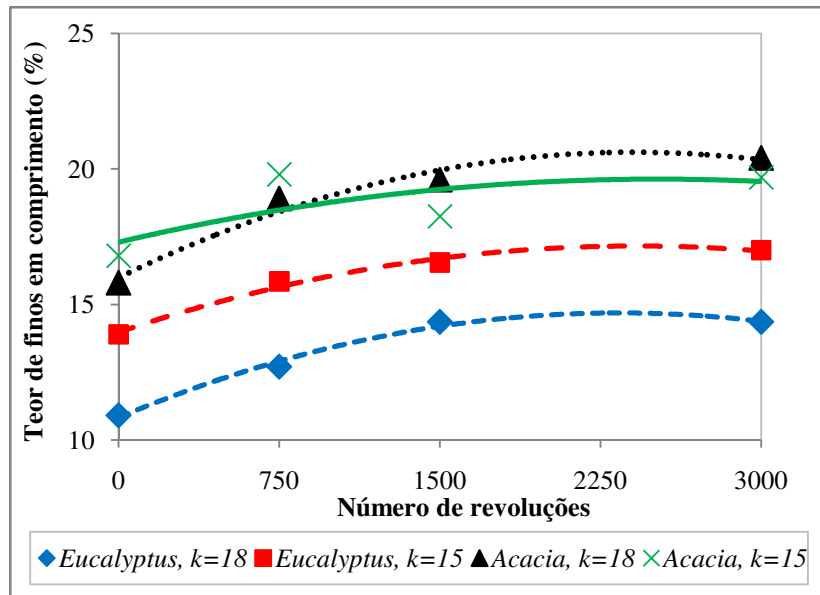


Figura 62 – Evolução do teor de finos das polpas branqueadas e refinadas provenientes do processo Convencional em função do número de revoluções

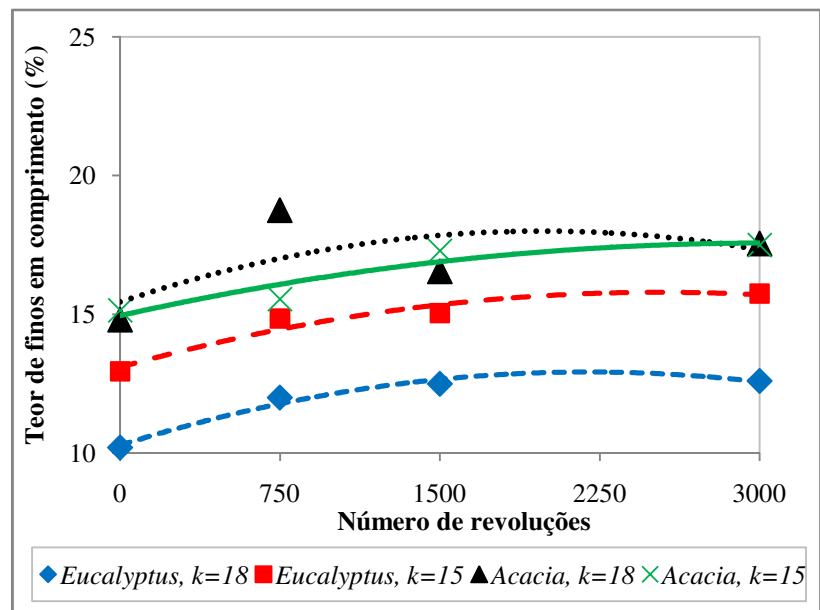


Figura 63 – Evolução do teor de finos das polpas branqueadas e refinadas provenientes do processo Lo-Solids® em função do número de revoluções

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

- A madeira de *A. mearnsii* é mais densa, possui menor teor de lignina e maior proporção de extrativos totais e holocelulose se comparada à madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*;

- A madeira de *A. mearnsii* demanda maior carga de álcali ativo e fator H para atingir um mesmo grau de deslignificação em comparação à madeira de *E. grandis* x *E. urophylla*. Apesar disso, o processo de polpação de acácia resulta em maiores rendimentos;

- A madeira de *A. mearnsii* apresenta maior consumo de álcali ativo, menor consumo específico de madeira e polpas com menores viscosidades e teores de ácidos hexenurônicos. As polpas desta espécie apresentam maior consumo de reagentes no branqueamento, maior facilidade de refino, índices de tração e de estouro superiores, índice de rasgo inferior e maior teor de finos;

- Independente da madeira e do processo, o aumento da deslignificação demanda maior fator H carga alcalina, reduzindo os rendimentos depurados da polpação. As polpas mais deslignificadas apresentam menores viscosidades, menor consumo de reagentes no branqueamento, maior dificuldade no refino e maior teor de finos;

- O processo Lo-Solids[®] de polpação demanda menor fator H que o processo convencional, resultando em maiores rendimentos e originando polpas com maiores viscosidades e menor teor de ácidos hexenurônicos. Apesar das vantagens no cozimento, as polpas do processo Lo-Solids[®] apresentam menor eficiência na pré-deslignificação com oxigênio;

- As variações no perfil alcalino e nos residuais de álcali ao longo do processo Lo-Solids[®] das diferentes madeiras permitem concluir que o processo deve ser otimizado para a madeira de *A. mearnsii*, principalmente em relação à distribuição alcalina no cozimento;

- Há relação entre grau de deslignificação inicial e espécie, uma vez que a madeira de *A. mearnsii* responde melhor a uma maior deslignificação, com altos rendimentos na polpação e propriedades físico-mecânicas superiores às polpas menos deslignificadas.

Os resultados mostram que as madeiras de *E. grandis* x *E. urophylla* e *A. mearnsii* possuem características tecnológicas e comportamentos distintos frente ao processo kraft de polpação e ao processo de branqueamento. Apesar das diferenças, é possível concluir que a madeira de *A. mearnsii* plantada no Brasil e analisada neste trabalho apresenta características adequadas e bons resultados para a produção de polpa celulósica branqueada.

REFERÊNCIAS

- ALENCAR, G.S.B. **Estudo da qualidade da madeira para produção de polpa celulósica relacionada à precocidade na seleção de um Híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla***. 2002. 73 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.
- ALMEIDA, F.S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-solids® para madeiras de eucaliptos**. 2003. 115 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.
- ALMEIDA, F.S.; SILVA JR., F.G. Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solids® para madeira de eucalipto. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 37., 2004, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2004. 23 p.
- ANTUNES, F.S. **Avaliação da qualidade da madeira das espécies *Acacia crassicarpa*, *Acacia mangium*, *Eucalyptus nitens*, *Eucalyptus globulus* e *Populus tremuloides***. 2009. 81 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPELPA. **Relatório anual 2008/2009**. São Paulo, 2009. 60 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR – NM – ISO: métodos de provas**. Rio de Janeiro, 2009. 109 p.
- _____. **NBR 14345: pasta celulósica – refinação em laboratório – método PFI**. Rio de Janeiro, 2004. 10 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Anuário Estatístico da ABRAF 2011 ano base 2010**. ABRAF: Brasília, 2011, 130 p.
- BARRICHELLO, L.R. **Quantificação da biomassa e dos nutrientes em floresta de *Acacia mearnsii* De Wild. na região sul do Brasil**. 2003. 58 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.
- BASSA, A. **Processo de polpação Kraft convencional e modificado com madeiras de *E. grandis* e Híbrido (*E. grandis* x *E. urophylla*)**. 2002. 103 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.
- BASSA, A.G.M.C. **Misturas de madeiras de *Eucalyptus globulus* e *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft através do Processo Lo-Solids®**. 2006. 168 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

BASSA, A.G.M.C.; SILVA JR., F.G.; SACON, V.M. Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda* para produção de celulose kraft através do Processo Lo-Solids[®]. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n.75, p.19-29, 2007.

BRITT, K.W. **Handbook of pulp and paper technology**. New York: Reinhold Pub., 1964. 537 p.

CALDEIRA, M.V.W.; SCHUMACHER, M.V.; SANTOS, E.M.; VIEGAS, J.; PEREIRA, J.C. Quantificação de tanino em três povoamentos de *Acacia mearnsii* De Wild. (1998). **Boletim de Pesquisa Florestal**. Colombo, n.37, p. 81-88, 1998.

COLODETTE, J.L.; TUCKER, J.; PHILLIPS, R.; JAMEEL, H.; GOMIDE, J.L. Effect of pulp delignification degree and bleaching process on an eucalyptus fiber line performance and economics. In: ENGINEERING, PULPING & ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 2007, Jacksonville. **Anais...** Jacksonville: TAPPI, 2007. p. 1-13.

COSTA, M.M.; MOUNTEER, A.H.; COLODETTE, J.L. Ácidos hexenurônicos. Parte I: origem, quantificação, reatividade e comportamento durante a polpação Kraft. **O Papel**. São Paulo, v. 62, n. 5, p. 75-85, 2001.

D'ALMEIDA, M.L.O.; TAKAHASHI, R.C.T.; KOGA, M.E.T. **Propriedades do papel e controle de qualidade**. São Paulo: IPT, Agrupamento Celulose e Papel, 2004. 113 p.

DUARTE, F.A.S. **Avaliação da madeira de *Betula pendula*, *Eucalyptus globulus* e de híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* destinadas à produção de polpa celulósica kraft**. 2006. 107 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

EIRAS, K.M.M.; MOUNTEER, A.H.; VENTORIM, G.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L. Efecto del contenido de hexasy de lignina lixiviable en la performance de la fase-O de una pasta. **El Papel**, Palafrugell, v. 107, n. 10, p. 54 – 58, 2003.

FERNÁNDEZ, M.A.V. **Avaliação dos processos de polpação soda-antraquinona e bissulfito-base magnésio para bambu**. 2010. 90 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

FERREIRA, P.J.; HENRIQUES, R.A.; FIGUEIREDO, M.M. Influência dos finos da refinação nas propriedades de pastas kraft de *E. globulus*. In: ENCONTRO NACIONAL TECNCELPA, 18., 2001, Figueira da Foz. **Anais...** Figueira da Foz: Tecnicelpa, 2001. p. 41-49.

FOELKEL, C.E.B. **Estrutura da madeira**. Belo Oriente: Cenibra, 1977. 84 p.

_____. Elementos de vasos e celuloses de eucalipto. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**, 2007. 56 p. Disponível em: <<http://www.eucalyptus.com.br>>. Acesso em: 12 maio 2011.

_____. Os eucaliptos e as leguminosas - Parte 01: *Acacia mearnsii*. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**, 2008. 87 p. Disponível em: <<http://www.eucalyptus.com.br>>. Acesso em: 22 nov. 2009.

_____. **Fibras & polpas**. apresentação. 2009. Disponível em: <<http://www.celsofoelkel.com.br>>. 2009. Acesso em: 13 fev. 2011.

FOELKEL C.E.B.; BRASIL, M.A.M.; BARRICHELO, L.E.G. Método para determinação da densidade básica para folhosas e coníferas. **O Papel**, São Paulo, v. 33, n. 8, p. 57-61, 1972.

FORESTRY Compendium. Disponível em: <<http://www.cabi.org/fc>>. Acesso em: 07 fev. 2011.

GOMES, F.A. **Avaliação dos processos kraft convencional e Lo-Solids® para madeira de *Pinus taeda***. 2009. 99 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

GOMIDE, J.L. Reação dos carboidratos e dissolução dos constituintes da madeira, durante polpação alcalina. **O Papel**, São Paulo, v. 40, n. 11, p. 119-128, nov. 1979.

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

GULLICHSEN, J. Fiber line operations. IN: GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C. Chemical Pulping. Jyväskylä: Gummerus Printing. p. A-18-A243, 1999.

GUSTAVSSON, C.A.S.; AL-DAJANI, W.W. The influence of cooking conditions on the degradation of hexenuronic acid, xylan, glucomannan m and cellulose during kraft pulping of softwood. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, Stockholm, v. 15, n. 2, p. 160 – 167, 2000.

JACOB, W.S.; BALLONI, E.A. Efeitos da fertilização na qualidade da madeira. **Boletim Informativo IPEF**, Piracicaba, v. 6, n. 20, p. C1-C13, 1978.

KLEPPE, P.J. Kraft pulping. **TAPPI Journal**, Atlanta, v. 53, n. 1, p. 35-47, 1970.

LAI, Y.Z.; LUO, S.; YANG, R. Influence of alkaline pulping conditions on the efficiency of oxygen delignification. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 1998, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI, 1998. p. 119 - 123.

LI, J.; GELLERSTEDT, G. On the structural significance of Kappa number measurement. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM WOOD PULPING CHEMICAL, 1997, Montreal. **Proceedings...** Montreal: TAPPI, 1997. p. 56-71.

LUÍS, I; FIGUEIREDO, M.; MARTINS, A.; CARVALHO, G. Influência do teor de finos nas propriedades papeleiras de pasta kraft de *Eucalyptus globulus*. **O Papel**, São Paulo, v. 63, p. 83-89, 2002.

MARCOCCIA, B.S.; POULIN, T.M. Lo-Solids[®] pulping update. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 29, 1996, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1996. p. 210-219.

MARTINS, M.A.L. **Estudo tecnológico da polpação Kraft de *Acacia mearnsii* De Wild.** 1983. 72 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1983.

MARTINS, M.A.L.; FOELKEL, C.E.B.; VITAL, B.R. Estudo tecnológico da polpação Kraft de *Acacia*. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 16., 1983, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1983. p. 73-92.

MARCOCCIA, B.S.; STROMBERG., B.; PROUGH, J.R. Achieving major increases in hardwood yield with Lo-Solids[®]. In: BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM, 1998, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI, 1998. p. 79 - 89.

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

MITCHEL, H.L. Wood quality evaluation from increment cores. **TAPPI**, Atlanta, v. 41, p. 150-156, 1958.

MÜLLER, I. **Avaliação da produtividade da *Acacia mearnsii* De Wild (Acácia negra) em função de diferentes espaçamentos.** 2006.131 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

PANSERA, M.R.; IOB, G.A., SANTOS, A.C.A.; ROSSATO, M.; SERAFINI, L.A.; CASSEL, E. Extraction of Tannin by *Acacia mearnsii* with Supercritical Fluids. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.47, n.6, p. 995 – 998, 2004.

PETRIK, A.W.; BUSNARDO, C.A.; GONZAGA, J.V.; MILANEZ, A.F. Produção de celulose kraft a partir de misturas de madeiras de *Eucalyptus saligna* e *Acacia mearnsii*. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 17., 1984, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1984, p. 297 – 324.

PINHO, M.R.R.; CAHEN, R. Polpação química. In: Serviço Nacional da Indústria. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica.** São Paulo: SENAI; IPT, 1981. v. 1, cap. 4, p. 165 – 315.

REZENDE, M.A.; ESCOBEDO, J.F.; FERRAZ E.S.B. Retratibilidade volumétrica e densidade aparente da madeira em função da umidade. **IPEF**, Piracicaba, n. 39, p. 33-40, 1988.

RYDHOLM, S.A. **Pulping processes.** New York: Interscience, 1965. 1269 p.

SANSIGOLO, C.A.; BUSNARDO, C.A.; GONZAGA, J.V. Qualidade de madeira e polpa de árvores jovens e adultas de *Acacia mearnsii*. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 19., 1986, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1986. p. 51 - 77.

SEGURA, T.E.S.; SILVA JR., F.G. Influência do fator H e da carga alcalina na polpação kraft de *Corymbia citriodora*. In: SIMPÓSIO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS, 6.; SIMPÓSIO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA MADEIRA, 2., 2010, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: SIMADERJ, 2010. 2 p.

SILVA, M.G. **Produtividade, idade e qualidade da madeira de *Eucalyptus* destinada à produção de polpa celulósica branqueada**. 2011. 94 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

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

SILVA JR., F.G.; McDONOUGH, T.J. Polpação Lo-Solids[®] de eucalipto: efeito do ritmo de produção. **O Papel**, São Paulo, v. 63, n. 1, p. 69-81, 2002.

SILVA JR., F.G.; MUNER, J.C.G.; VALLE, C.F. Programa de qualidade da madeira da Votorantim Celulose e Papel VCP. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 28., 1995, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1995. p. 515-519.

SILVA JR., F.G.; RESENDE, A.; TONELLI, E.C.; SANTOS, J.T.; ZOLIO, A. Experiências industriais da Votorantim Celulose e Papel na polpação kraft com uso de antraquinona e surfactante. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL, 30., 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1997. v. 1, p. 191-204.

SIMÃO, J.P.F.; EGAS, A.P.V.; BAPTISTA, C.M.S.G.; CARVALHO, M.G. Cinética das reacções dos ácidos metilglucurônicos e hexenurônicos no cozimento Kraft de *Eucalyptus globulus*. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGAÇÃO EM CELULOSE E PAPEL, 3., Córdova, 2004. **Anais...** Córdova: CIADICYP, 2004. 8 p.

SINGH, R.P. Principles of Pulp Bleaching. In: **The Bleaching of Pulp**. Atlanta: TAPPI Press, 1979, cap. 2, p. 15 – 28.

SINGH, R.P.; DILLNER, B.C. Oxygen Bleaching. In: **The Bleaching of Pulp**. Atlanta: TAPPI Press, 1979, cap. 7, p. 159 – 209.

SMOOK, G.A. **Handbook for pulp & paper technologists**. Vancouver: Angus Wide Publ., 1994. 429 p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Test methods**. Atlanta: TAPPI Press, 2007. 2 v.

TURNBULL, J.W. **Multipurpose Australian trees and shrubs: lesser-known species for fuelwood and agroforestry**. Canberra: ACIAR, 1986. p. 29-44.

VARMA, V.; KRISHNAGOPALAN, G. A. **Kinetics of extended delignification using alkali profiling and on-line liquor analysis**. Carlton: APPITA, 1997. p. 50-56.

VASCONCELOS, F.S.B. **Avaliação do processo SuperBatch™ de polpação de *Pinus taeda***. 2005. 105 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

VENTORIM, G., OLIVEIRA, K.D.; COLODETTE, J.L., COSTA, M.M. Effect of pulp kappa number, lignin and hexenuronic acid contents on oxygen delignification performance. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 71, p. 87-97, 2006.

APÊNDICES

APÊNDICE A: Determinação do teor de extrativos totais e lignina na madeira

Extrativos Totais

1. Pesar o equivalente a 1g absolutamente seco (a.s.) de serragem e transferir para saquinho de papel filtro;
2. Colocar a amostra no corpo do extrator;
3. Fazer a extração com álcool:tolueno (1:2) e álcool 96° GL, durante 8 horas em cada solvente, deixando secar ao ar após cada extração;
4. Ligar o banho-maria e mantê-lo em ebulição;
5. Transferir toda a serragem do saquinho para erlenmeyer de 250mL;
6. Adicionar 100mL de água destilada e colocar o erlenmeyer no banho-maria (que já deverá estar fervendo) e cobri-lo;
7. Agitar suavemente a cada 15 minutos;
8. Após três horas filtrar através de cadinho de vidro sinterizado tarado, transferindo toda a serragem do erlenmeyer para o cadinho;
9. Lavar o cadinho com 250mL de água quente;
10. Levar o cadinho à estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até peso constante;
11. Pesar o cadinho seco;
12. Calcular o teor de “Extrativos Totais” através da fórmula:

$$\text{E. T. (\%)} = (1 - \text{massa a. s. serragem}) \times 100$$

Onde:

Massa a.s. serragem: massa de serragem seca já descontando a tara do cadinho, em g.

Lignina

13. Pesar 300mg da serragem livre de extrativos seca e transferir para erlenmeyer de 250mL;
14. Adicionar 3mL de H_2SO_4 72% resfriado a $10 - 12^\circ\text{C}$;
15. Manter em banho-maria a $30 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 1 hora, misturando frequentemente com auxílio de bastonete;
16. Retirar do banho-maria e adicionar 84mL de água destilada quente, transformando o H_2SO_4 72% em H_2SO_4 3%;
17. Colocar o erlenmeyer em autoclave, devidamente vedado com papel alumínio, a 118°C (27psi) durante 60 minutos;
18. Filtrar através de cadinho sinterizado tarado, fazendo um fundo com papel de filtro, e transferir toda a lignina do erlenmeyer para o cadinho;

19. Lavar com 700mL de água quente;
20. Levar o cadinho à estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até peso constante;
21. Pesar o cadinho seco;
22. Calcular o teor de lignina residual (L.R.) através da fórmula:

$$\text{L.R. (\%)} = \left(\frac{\text{Massa a.s. final}}{\frac{0,3}{1 - \frac{E.T.}{100}}} \right) \times 100$$

Onde:

Massa a.s. final: massa de lignina seca já descontando a tara do cadinho, em g.

23. Transferir o filtrado obtido nos itens 18 e 19 para balão volumétrico de 1000 mL, completando o volume com água destilada;
24. Preparar prova em branco, diluindo 3mL de ácido sulfúrico 72% para 1000 mL;
25. Utilizando cubeta de quartzo e a prova em branco, ajustar o espectrofotômetro em 0 de absorbância no comprimento de onda 215nm e 280nm;
26. Prosseguir com a leitura dos filtrados
27. Calcular os teores de lignina solúvel (L.S.) e lignina total (L.T.) através das fórmulas:

$$\text{L.S. (\%)} = \left[\frac{4.53 \times L_{215} - L_{280}}{300 \times \left(\frac{0,3}{1 - \frac{E.T.}{100}} \right)} \right] \times 100$$

$$\text{L.T. (\%)} = \text{L.R. (\%)} + \text{L.S. (\%)}$$

APÊNDICE B: Determinação do álcali ativo em licores brancos e licores negros

1. Adicionar, em um erlenmeyer, 50 mL de água destilada, 5 mL do licor (licor branco ou licor negro) e 25 mL de Cloreto de Bário 10%;
2. Titular com ácido clorídrico 0,5 N até pH 9,34 (VOL.A);
3. Adicionar 5 mL de formaldeído 37%;
4. Titular com ácido clorídrico 0,5 N até pH 9,34 (VOL.B);
5. Calcular as concentrações de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) através das fórmulas:

$$\text{NaOH (g/L)} = (2 \times \text{VOL. A} - \text{VOL. B}) \times 8 \times \text{N HCl}$$

$$\text{Na}_2\text{S (g/L)} = 2 \times (\text{VOL. B} - \text{VOL. A}) \times 8 \times \text{N HCl}$$

Onde:

N HCL: Normalidade do ácido clorídrico.

6. Calcular álcali ativo, álcali efetivo e sulfidez através das fórmulas:

$$\text{Álcali Ativo (g/L)} = \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$$

$$\text{Álcali Efetivo (g/L)} = \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$$

$$\text{Sulfidez (\%)} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Álcali Ativo}}$$