

FELIPE MANENTE GARCIA

**RENDIMENTO DE POLPA KRAFT APÓS REMOÇÃO PARCIAL DAS
HEMICELULOSES POR AUTO-HIDRÓLISE EM CAVACOS DE
Eucalyptus grandis x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis***

BOTUCATU

2017

FELIPE MANENTE GARCIA

**RENDIMENTO DE POLPA KRAFT APÓS REMOÇÃO PARCIAL DAS
HEMICELULOSES POR AUTO-HIDRÓLISE EM CAVACOS DE
Eucalyptus grandis x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis***

Tese à Faculdade de Ciências
Agronômicas da Unesp Campus de
Botucatu, para obtenção do título de
Doutor em Ciência Florestal.

Orientador: Dr Claudio Angeli Sansígolo

BOTUCATU

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - DIRETORIA TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

G216r Garcia, Felipe Manente, 1986-
Rendimento de polpa kraft após remoção parcial das hemiceluloses por auto-hidrólise em cavacos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis* / Felipe Manente Garcia.- Botucatu :[s.n.], 2017
68 p. : il. color., grafs., tabs.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônomicas, Botucatu, 2017
Orientador: Claudio Angeli Sansigolo
Inclui bibliografia

1. Polpa de madeira. 2. Madeira - Rendimento. 3. Eucalipto. 4. *Eucalyptus grandis*. 5. Lignina. 6. Celulose. I. Sansigolo, Claudio Angeli. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Campus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônomicas. III. Título.

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

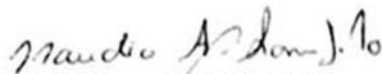
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: RENDIMENTO E QUALIDADE NO PROCESSO DE POLPAÇÃO KRAFT A PARTIR DA RETIRADA DE HEMICELULOSE PARA DUAS ESPÉCIES DE Eucalyptus spp.

AUTOR: FELIPE MANENTE GARCIA

ORIENTADOR: CLAUDIO ANGELI SANSIGOLO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA FLORESTAL, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. CLAUDIO ANGELI SANSIGOLO
Depo de Ciencia Florestal / Faculdade de Ciências Agrônomicas - UNESP



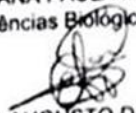
Prof. Dr. ELIAS TAYLOR DURGANTE SEVERO
Depto de Ciência Florestal / Faculdade de Ciências Agrônomicas - UNESP



Prof. Dr. EZER DIAS DE OLIVEIRA JUNIOR
/ Fatec Capão Bonito



Profa. Dra. TATIANA PAULA MARQUES DE ARRUDA
Faculdade de Ciências Biológicas e Agrárias / Universidade do Estado do Mato Grosso



Prof. Dr. EDJAÍR AUGUSTO DAL BEM
/ Faculdade de Ciências Sociais e Agrárias de Itapeva

Botucatu, 30 de maio de 2017

DEDICATÓRIA

*Ao meu amado filho,
Davi, e meu querido avô Armando (in memoriam)*

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A Minha esposa pela paciência e entendimento da minha ausência.

Aos meus queridos pais pelo apoio, que mesmo com todas as adversidades, nunca se abateram para cuidar e educar os filhos.

Ao Prof. Dr. Claudio Sansígolo, pela orientação, ensinamentos, paciência.

A Liliane, que quando precisei não mediu esforços a me auxiliar com meus testes.

A meus tios Zezo e tia Fá, que desde muito pequeno mostravam o valor que o estudo tem na vida das pessoas, obrigado por serem os meus bons exemplos.

A todos amigos que diretamente e indiretamente me auxiliaram e me incentivaram a evoluir como pessoa e também terminar este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos.

Obrigado.

EPÍGRAFE

**“Feliz aquele que transfere o que sabe, e aprende o que ensina!”
(Cora Coralina)**

RESUMO

RENDIMENTO DE POLPA KRAFT APÓS REMOÇÃO PARCIAL DAS HEMICELULOSES POR AUTO-HIDRÓLISE EM CAVACOS DE *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*

A indústria papelreira vem focando em estudos atuais, alternativas para separar a madeira em seus componentes, celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos, pois eles que restringem as diversas oportunidades da biorrefinaria integrando processos produtivos de combustíveis e produtos químicos a partir da biomassa. A solubilização das hemiceluloses por auto hidrólise tem sido proposta como o primeiro passo da biorrefinaria, e os materiais extraídos com a auto hidrólise podem ser usados na produção de produtos químicos e biocombustíveis. Assim, este trabalho avaliou o efeito da temperatura (120°C,140°C,160°C) na auto hidrólise, e posteriormente no rendimento da polpação Kraft em diferentes cargas de álcali ativo (12%,13%,14%) em cavacos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*. Os resultados da pesquisa mostraram que com o incremento da temperatura no processo de auto hidrólise o rendimento apresenta alteração para ambas espécies; reações com maiores valores de temperaturas afetam negativamente o rendimento do processo de auto hidrolise; a utilização da *Eucalyptus grandis* mostrou mais eficaz no processo de auto hidrolise quando comparado ao híbrido *E. grandis* x *E. urophylla*. Conclui-se que, a auto hidrólise apresentou eficácia removendo a maior parte das hemiceluloses e apenas atacando ligeiramente a lignina e a celulose.

Palavras-chave: Chave: Auto hidrólise da madeira; Rendimento de madeira Auto hidrolisada; Polpação Kraft; *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*; *Eucalyptus grandis*

ABSTRACT

KRAFT PULP YIELD AFTER PARTIAL REMOVAL OF HEMICELLULOSE BY AUTO-HYDROLYSIS IN *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis* CHIPS

The paper industry has been focusing on current studies alternatives for separating wood into its components, cellulose, hemicellulose, lignin and extractives, as they that hide the various biorefinery opportunities integrating production processes of fuels and chemicals from biomass. The solubilization of hemicelluloses by auto-hydrolysis has been proposed as the first step in biorefinery. And the materials extracted with the Auto-hydrolysis can be used in the production of chemicals and biofuels. Thus, this study evaluated the effect of temperature (120 ° C, 140 ° C, 160 ° C) in the auto-hydrolysis and Kraft pulping yield in different loads of active alkali (12%, 13%, 14%) in *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis* chips. The survey results showed that with the increase of temperature in the process of hydrolysis yield self presents to both species; reactions with highest rates of temperatures affect negatively the performance of the hydrolysis process; the use of *Eucalyptus grandis* showed more effective in hydrolysis process when compared the hibrid *E. grandis* x *E. urophylla* and concluded that , the hydrolysis showed effectiveness by removing most of the hemicelluloses and attacking only slightly the lignin and cellulose.

Keywords: Wood auto-hydrolysis; Auto-hydrolysis wood yield; Kraft pulping; *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*; *Eucalyptus grandis*.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 REVISÃO DE LITERATURA	12
2.1 CULTIVO DE EUCALYPTUS SPP. NO BRASIL	12
2.2 PRODUÇÃO DE CELULOSE	15
2.3 CELULOSE	15
2.4 HEMICELULOSES	16
2.5 LIGNINA	17
2.6 EXTRATIVOS	18
2.7 PRÉ HIDRÓLISE	19
2.8 POLPAÇÃO KRAFT DA MADEIRA	20
2.9 NÚMERO KAPPA	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1. ÁREA E MATERIAL DO ESTUDO	24
3.2 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DENDROMÉTRICOS	25
3.3 DENSIDADE BÁSICA DA MADEIRA E DENSIDADE APARENTE DOS CAVACOS	26
3.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA	27
3.5 AUTO-HIDRÓLISE DOS CAVACOS	28
3.6 POLPAÇÃO KRAFT DOS CAVACOS AUTO HIDROLISADOS	29
3.7 ANÁLISES NA POLPAÇÃO	30
3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 RESULTADOS DENDROMÉTRICOS	32
4.2 DENSIDADE BÁSICA MÉDIA DA ÁRVORE E DENSIDADE APARENTE DOS CAVACOS	33
4.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA	34
4.4 AUTO HIDRÓLISE DOS CAVACOS	34
4.5 POLPAÇÃO KRAFT DOS CAVACOS AUTO HIDROLISADO	38
4.5.1 RENDIMENTO BRUTO BASE MADEIRA	42
4.5.2 RENDIMENTO BRUTO BASE MADEIRA PRÉ HIDROLISADA	44
4.5.3 RENDIMENTO DEPURADO BASE MADEIRA	47
4.5.4 RENDIMENTO DEPURADO BASE MADEIRA PRÉ HIDROLISADA	49
4.6 TEOR DE REJEITO BASE MADEIRA	50
4.6.1 TEOR DE REJEITOS BASE MADEIRA PRÉ HIDROLISADA	52
5. CONCLUSÕES	61
REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

O Brasil destaca-se com as duas principais fontes de madeira utilizadas para a produção de celulose e papel que são as florestas plantadas de *eucalipto* e de *pinus*, responsáveis por mais de 98% do volume produzido. Em todo o mundo, o Brasil ocupa importantes posições, é o sexto maior produtor mundial de celulose e o maior produtor mundial de celulose de eucalipto. Já em relação ao papel, o Brasil é o decimo primeiro maior produtor mundial (BRACELPA 2014).

No entanto, a indústria papeleira vem focando em estudos para isolar a madeira em seus componentes tais como, celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos, pois são estes componentes que disfarçam as diversas oportunidades da biorrefinaria, integrando processos produtivos de combustíveis e produtos químicos a partir da biomassa.

A celulose é um polímero não ramificado de β -D-glicose cujas unidades estão unidas por ligações β -1,4 com uma estrutura semi-cristalina altamente ordenada e de alta massa molar. Já as hemiceluloses são macromoléculas ramificadas compostas de polissacarídeos de baixa massa molar denominadas heteroglicanas constituídas por unidades de monossacarídeos (D-xilose, D-manose, D-galactose, D-glicose e L-arabinose). Todavia, a lignina é composta de uma macromolécula amorfa e tridimensional de alta massa molar associada com a celulose e as hemiceluloses. Enfim, todas as espécies de madeira possuem quantidades variáveis de outras substâncias, os compostos orgânicos e inorgânicos, referidas

como o teor de extrativos e cinzas da madeira, respectivamente (D'ALMEIDA, 1988; SJÖSTRÖM, 1992; KESHWANI, 2010).

Porém, uma tecnologia ideal para a valorização dos constituintes químicos da madeira, antes da polpação kraft não produziria nenhuma alteração no rendimento da polpa ou nas propriedades da polpa kraft de qualidade. A única alteração seria que alguns dos produtos químicos da madeira que não ficam retidas na polpa seriam direcionados para um uso final mais elevado economicamente (SMITH; CULLINAN; KRISHNAGOPALAN, 2008).

Neste âmbito, há inúmeras opções de processos, todos eles com um pré-tratamento hidrotérmico, também chamado de processamento de água quente ou de pré-hidrólise, que pode ser utilizado no fracionamento da madeira operando tanto com água ou com soluções ácidas.

Segundo Garrote; Parajó (2002); El Hage et al. (2010) e Rafqul; Sakinah (2011), a pré-hidrólise ou auto hidrólise é uma alternativa para a solubilização das hemiceluloses, com várias vantagens sobre a hidrólise ácida, como pequenas quantidades de produtos de degradação do açúcar e o de não se utilizar nenhum produto químico, somente água. Geralmente, a auto hidrólise é utilizada como um pré-tratamento para produzir principalmente oligossacarídeos, sem modificar substancialmente a estrutura da celulose e lignina.

Dentro deste contexto, surge à proposta de estudar o rendimento da polpação kraft após remoção parcial das hemiceluloses por auto hidrólise em cavacos de híbrido do cruzamento de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*, avaliando a influência das temperaturas, efeitos das diferentes cargas de álcali ativo comparando as duas espécies em diversas condições, verificando assim a possibilidade de usos utilização das hemiceluloses retiradas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Cultivo de *eucalyptus spp.* no Brasil

O *eucalyptus* é proveniente da Austrália e Tasmânia e corresponde ao gênero *Eucalyptus*, é da família botânica das Myrtaceae, abrangendo cerca de 610 espécies. São plantas arbóreas, variando de 25 a 54 m de altura, dependendo da espécie (D`ALMEIDA, 1988).

Os primeiros *eucalyptus* chegaram ao Brasil por volta de 1825, no Jardim Botânico do Rio de Janeiro, como planta ornamental. Mais tarde, em 1868, passou a ser plantado no Rio Grande do Sul para lenha e quebra-ventos (SUZANO, 2011). Em 1904 teve início o cultivo intensivo do *Eucalyptus spp.* no Brasil, a partir de Edmundo Navarro de Andrade, com o objetivo de abastecimento de dormentes e lenha para Companhia Paulista de Estradas de Ferro (GARCIA e MORA, 2000).

No Brasil, até 1966, existiam em média de 600.000 a 700.000 ha de plantações de *Eucalyptus spp.*, predominantemente nas regiões sudeste e sul do país com as espécies *E. saligna*, *E. alba* e *E. grandis* (OLIVEIRA t al., 2012).

Com a crescente demanda de sementes para atender ao programa anual de reflorestamento, juntamente com a necessidade de pesquisas em novas áreas, no ano de 1968 foi criado, na ESALQ de Piracicaba, o Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais (IPEF), o qual objetivava o desenvolvimento de programas de produção de sementes melhoradas, a fim de atender a demanda de suas associadas, de estudar espécies ou procedências, e realizar manejo silvicultural nas novas áreas de plantio com incentivos fiscais (FERREIRA, 1992).

As sementes eram originárias das introduções feitas pela Ferrovia Paulista S.A. (FEPASA), a partir de 1904. A constituição de híbridos não controlados, variando as plantações em vigor, qualidade e forma da madeira, foram indicações de que as fontes das sementes eram inadequadas, e conseqüentemente, O *E. alba* apresentou alta variação fenotípica e rendimento volumétrico médio de 22 a 24 m³ ha⁻¹ ano. O *E. grandis* (mais de 70% da área plantada), apresentou 50 a 60 m³ ha⁻¹ ano (IKEMORI, 1990).

Segundo Ikemori (1990), a Aracruz Florestal iniciou seu programa de melhoramento florestal a partir de 1973, através da introdução de 50 espécies de *eucalyptus* e mais de 1.000 lotes de sementes, com indivíduos originários da Austrália e Indonésia. A primeira plantação clonal aconteceu no ano de 1979, no estado do Espírito Santo, realizada pela Cia Aracruz (RUY, 1998), que, segundo Garcia e Mora (2000), dominou a técnica de propagação vegetativa do *eucalyptus*, sendo a primeira empresa a obter produtividades de 50 m³ ha⁻¹ ano com o clone de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*.

A clonagem de *eucalyptus*, não muito relevante na década de 1980, sofreu um forte impulso na década seguinte, com o híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* um dos grandes responsáveis para o aumento de áreas plantadas com florestas escáticas, dando início a clonagem silvicultural do Brasil, a partir de matrizes originárias de outros continentes. Atualmente a prática é usada para vários tipos de híbridos ou para espécies puras, sendo que as empresas mantêm bancos genéticos para que novos genes possam ser acionados quando requeridos (FOELKEL, 2007).

A utilização do gênero *Eucalyptus* no país tem-se destacado ao longo dos anos em decorrência não somente da grande variedade de espécies botânicas cultivadas e melhoradas, como também da boa adaptabilidade do gênero às condições edafoclimáticas brasileiras (OLIVEIRA et al., 2012; CARVALHO et al., 2015).

Os plantios do gênero *Eucalyptus* correspondem a 76,66% dos plantios florestais no Brasil, sendo os estados de Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Bahia e Mato Grosso do Sul os responsáveis pela maior concentração de plantio (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS – ABRAF, 2016).

Além disso, o Brasil é o maior produtor mundial de celulose de fibra curta, com aproximadamente oito milhões de toneladas ao ano. Atualmente, as indústrias brasileiras que usam a madeira de eucalipto como fonte de matéria-prima para produção de papel e celulose são responsáveis por quase 1,2% do PIB brasileiro. Aproximadamente, 8,6% das exportações, em 2007, foram dessa madeira. (ABRAF, 2013)

A indústria de celulose e papel, no Brasil, foi responsável pela produção de cerca de 11,1 milhões de toneladas de celulose e mais de 8,8 milhões de toneladas de papel em 2006, o que representa um crescimento relativamente a 2005 de 7,6% e 1,7%, respectivamente. Estes números deram ao Brasil a sexta posição entre os maiores produtores mundiais de celulose e a décima primeira em fabricação de papel (BRACELPA, 2014).

Esta respeitável posição no cenário mundial é devida principalmente à celulose de alta qualidade colocada no mercado internacional. Atualmente, a maior parte do eucalipto produzido no Brasil é utilizada para a produção de polpa de celulose e como fonte de energia nas siderúrgicas. Por ser uma árvore de crescimento rápido, trabalha-se com ciclos de plantio, que variam de cinco a sete anos. Além de ser de fácil adaptação às condições climáticas e geográficas, o eucalipto passou a ser uma alternativa viável contra a devastação de matas nativas em todo o mundo. (BRACELPA, 2014)

As espécies de *Eucalyptus* e *Corymbia* mais utilizadas no mundo são o *E. grandis* Hill ex Maiden, *E. camaldulensis* Dehn, *E. tereticornis* Smith, *E. globulus* Labill, *E. urophylla*, *E. viminalis* Labill, *E. saligna* Smith e *Corymbia citriodora* (MOSCA, 2010). Dentre as espécies de eucalipto em uso no Brasil, as mais utilizadas na indústria de celulose são *E. grandis*, *E. urophylla* e *E. saligna*, assim como seus híbridos (BERTOLUCCI et al., 1995; CARVALHO; NAHUZ, 2004).

O *Eucalyptus grandis* W. Hill ex-Maiden é uma das espécies do gênero *Eucalyptus* mais plantada no Brasil e no mundo, por ser uma das espécies mais versáteis e indicadas para o uso múltiplo, devido ao seu potencial produtivo e às características da madeira. (SOUZA et al., 2004). Esta espécie supera qualquer outra em incremento volumétrico em condições ambientais adequadas. No Brasil, seu emprego se deve pela sua plasticidade genética, e é muito utilizada na obtenção de híbridos e para clonagem de árvores selecionadas (MORA; GARCIA, 2000).

No Brasil, o híbrido *E. grandis x E. urophylla* é uma das principais junções de espécies utilizadas para a produção de celulose, sendo as espécies do gênero *Eucalyptus* mais cultivada no Brasil. Este híbrido de eucalipto mostra produtividade florestal muito elevada, tem uma forte resistência a doenças, apresenta um elevado rendimento de polpa industrial e produz uma fibra de alta qualidade para a produção de papel (SILVÉRIO et al., 2007; GOMIDE et al., 2005).

2.2 Produção de celulose

Após o período de crescimento, o *eucalyptus* é cortado e transportado até a empresa onde as toras são descascadas e transformadas em cavacos, que são levados aos digestores, onde se inicia o processo de polpação.

A polpação consiste, inicialmente, em submeter os cavacos a um processo de cozimento em altas temperaturas e pressão, a fim de separar a lignina do material fibroso. Esse material, denominado polpa, é utilizado para produzir a folha de papel homogênea de fibras de celulose entrelaçadas, sendo obtida conforme a tecnologia de produção de papel.

Atualmente, no Brasil, a polpação alcalina Kraft é a mais utilizada, por se ajustar melhor aos parâmetros industriais, apresentando algumas vantagens em relação aos demais, como, adequação a várias espécies de madeira, ciclo de cozimento mais curto, polpa de alta qualidade, além de ser possível recuperar o licor de cozimento (D'ALMEIDA, 1988). No processo, este licor é constituído de uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio.

Outros processos menos utilizados são o processo soda (NaOH) e sulfito ácido (H₂SO₃) (D'ALMEIDA, 1988; BREEN & SINGLETON, 1999). Após o cozimento, a polpa de celulose é submetida a sucessivas lavagens e, posteriormente, depurada para remover, também, outras possíveis impurezas insolúveis.

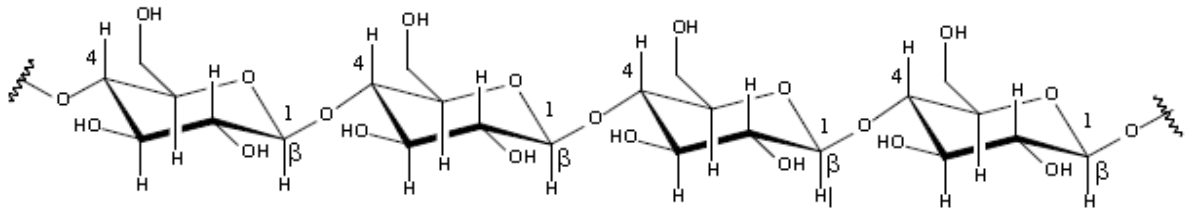
2.3 Celulose

O principal constituinte da madeira é a celulose, responsável por quase 45 % da massa seca (SJOSTROM e ALÉN, 1992; GULLICHSEN e; BURNES, 2000).

A celulose é um homopolissacarídeo linear constituído de unidades de β-D-glicopirranose, unidas por ligações glicosídicas do tipo (1-4), como

mostrado na Figura 1. Devido à forte tendência em formar ligação de hidrogênio intra e intermolecular, moléculas de celulose podem se associar formando microfibrilas, apresentando regiões cristalinas e amorfas. As microfibrilas agregam-se para formar as fibrilas e, estas, por sua vez, formam as fibras de celulose (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000; FREIRE et al., 2003).

Figura 1. Molécula de Celulose



Fonte: BAEZA (2001)

2.4 Hemiceluloses

Hemiceluloses são heteropolissacarídeos responsável por aproximadamente 20-30% da massa seca da madeira. Tem como principal função proporcionar sustentação à parede celulósica. Os carboidratos que integram estes polímeros são unidades de D-glicose, D-galactose, D-xilose, D-manose e L-arabinose. Além desses, estão presentes ácidos D-glucurônico, D-galacturônico e D-4-O-metilglucurônico (SJOSTRON e ALÉN, 1992; BURNES, 2000; FREIRE et al., 2003).

As hemiceluloses, ao contrário da celulose, são “in situ”, amorfas; logo a maioria dos agentes químicos atinge muito mais facilmente as hemiceluloses do que a celulose, que possui regiões cristalinas (D`ALMEIDA, 1988). As principais características que diferem a celulose das hemiceluloses estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Características dos constituintes da madeira

Celulose	Hemiceluloses
I) consiste em unidades de açúcares ligadas entre si	I) consiste em várias unidades de açúcar ligadas entre si
II) tem grau de polimerização elevado	II) tem grau de polimerização baixo
III) possui regiões amorfas e cristalinas	III) são amorfas
IV) estrutura não-ramificada	IV) estrutura ramificada

As coníferas e folhosas diferem nas porcentagens de hemiceluloses totais e individuais e também na composição de tais hemiceluloses. Em relação às unidades de açúcar não glicosídicas presentes nas hemiceluloses da madeira, pode-se notar que as coníferas têm uma elevada proporção de unidades de manose e mais unidades de galactose do que em folhosas, porém, as folhosas possuem uma alta proporção de unidades de xilose e mais grupos acetila do que nas coníferas (FENGEL; WEGENER, 1989).

O principal componente da fração hemicelulósica dos resíduos agro-industriais é a xilana, polímero constituído por unidades de xilose que pode ser hidrolisada usando ácidos minerais (COWLING, 2005). A xilana possui uma estrutura linear constituída de xilopiranosil unidos por ligações β (1-4) que são encontradas em todas as plantas terrestres e compreendem a 30% do material da parede celular.

O aproveitamento dos resíduos florestais e agro-industriais como substratos em processos biotecnológicos para a produção de produtos de alto valor agregado é uma alternativa atrativa e promissora, uma vês que estes materiais são abundantes, renováveis e de baixo custo. A bioconversão destes materiais poliméricos requer um processo que compreende duas etapas: hidrólise, ácida ou enzimática, dos polímeros de açúcares em monossacarídeos, seguido de bioconversão dos monômeros em um produto de interesse industrial (LOHMEIER-VOGER et al., 1998).

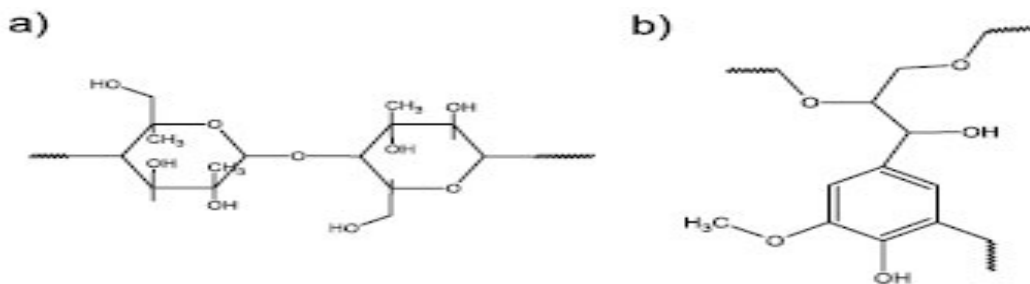
Quando se realiza a hidrólise de materiais lignocelulósicos nota-se que a principal dificuldade encontrada no aproveitamento dos hidrolisados é que além da fração hemicelulósica podem ser encontrados outros compostos provenientes do processo de hidrólise tais como ácido acético, furfural, hidroximetilfurfural, ácido fórmico, ácido levulínico, assim como compostos aromáticos derivados da degradação da lignina e dos extrativos da madeira, os quais possuem grande potencial inibitório na atividade fermentativa dos microrganismos. Portanto, é necessária a remoção ou redução de suas concentrações para que os hidrolisados possam ser empregados efetivamente nos processos de bioconversão (PARAJÓ et al., 1998).

2.5 Lignina

A lignina é uma macromolécula de composição química complexa, formada por unidades fenilpropanoides substituídas, ilustradas na Figura

2. Na lignina, essas espécies monoméricas são unidas por ligações carbono-carbono (C-C) e ligações carbono oxigênio (C-O-C) (Whetten e Sederoff, 1995; Gulichsen e Paulapuro, 2000). Esta macromolécula natural e amorfa atua como uma “cola” de ligação entre as células, conferindo rigidez à parede celular. Em geral, o teor de lignina na madeira varia de 20 a 33%, de massa da madeira seca (SJOSTRON e ALÉN, 1998; D'ALMEIDA, 1988).

Figura 2. Unidades de fenil propano na lignina



Fonte: D'ALMEIDA (1988)

2.6 Extrativos

Todas as espécies de madeira possuem (além da celulose, das hemiceluloses e da lignina), quantidades variáveis de outras substâncias, os compostos orgânicos e inorgânicos (geralmente mencionados como o teor de extrativos e cinzas da madeira), respectivamente (D'ALMEIDA, 1988).

No teor de extrativos temos materiais conhecidos por serem extraíveis com água, solventes orgânicos neutros, ou volatilizados a vapor. Portanto, nas cinzas temos materiais que não são extraíveis comumente com os agentes mencionados, por exemplo, cinzas (< 1%), proteínas e substâncias pécicas (MORAIS, 2015).

O teor de extrativos na madeira seca é cerca de 3 a 10%, sendo que para as coníferas fica na faixa de 5 a 8% e para as folhosas entre 2 a 4% (SJOSTROM, 1993)

Conforme SJOSTROM (1993), os extrativos organizam-se em vários grupos, conforme as particularidades estruturais, ainda que ocorra sobreposição na classificação. Os extrativos das folhosas possuem:

I) monoterpenos (alguns); sesquiterpenos (raros); triterpenos (grande variedade) e diterpenos (raros);

II) esteróides, glicosídeos de triterpenos e esteróides (produz em água “efeito de espuma”, os saponinos);

III) graxas, ceras, ácidos graxos e álcoois;

IV) fenóis (simples): sinapaldeido, ácido ferúlico, propioguaiacona, eugenol, siringaldeido, guaiacol e p-cresol;

V) lignanas (siringaresinol, lioniresinol, ácido tomásico, ácido α guaiacônico e azul de guaiaco).

E, as cinzas (não-extrativos), são formados, principalmente por sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio e de potássio e de magnésio (D`ALMEIDA, 1988).

2.7 Pré Hidrólise

Pré hidrólise ou tratamento hidrotérmico, é um pré-tratamento que utiliza apenas água como reagente, e vem recebendo atenção considerável devido a sua utilização no fracionamento da madeira.

A pré hidrólise dos cavacos acontece pelo fato da madeira possuir grupos acetilas, que são os constituintes mais facilmente extraíveis, e em meio aquoso esses grupos tendem a diminuir o pH para níveis ácidos. Assim, uma remoção parcial de hemiceluloses pode ser conseguida apenas adicionando água e controlando o tempo e a temperatura dos tratamentos, sem a necessidade de ácidos ou bases mais fortes (COLODETTE, 2005).

Do ponto de vista sustentável, o uso de tratamento hidrotérmico, apresenta a vantagem de estar livre de outros produtos químicos, evitando assim, custos de recuperação, neutralização e redução do impacto ambiental (CHAMBOST et al., 2008).

A solubilização das hemiceluloses degradadas por auto hidrólise tem sido proposta como o primeiro passo da biorrefinaria. Esta tecnologia conduz a uma fase de líquido rico em açúcares derivados de hemiceluloses ou de oligossacarídeos sem causar degradação significativa da celulose e lignina (GARROTE; DOMÍNGUEZ; PARAJÓ, 2001a; GARROTE; DOMÍNGUEZ; PARAJÓ,

2001b;). Enquanto a celulose e a lignina permanecem em fase sólida e pode mostrar susceptibilidade para mais fracionamento (KIM; MOSIER; LADISCH, 2009; LASER et al., 2002). Apesar da importância da influência das variáveis temperatura e tempo, outros fatores principais associados à matéria-prima, que irão definir o comportamento dos resultados da auto hidrólise são: espécie da madeira, dimensão dos cavacos e relação madeira-solução (LIMA; ASSUMPÇÃO, 1982).

Longue Júnior e Colodette (2011), avaliaram o impacto da remoção de hemiceluloses de cavacos de madeira do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, por tratamento de auto hidrólise dos cavacos, no comportamento do processo kraft subsequente e na branqueabilidade e qualidade da polpa. Determinaram também, as condições ótimas de tempo e temperatura para extração parcial das hemiceluloses de cavacos de eucalipto. Concluíram que o processo de auto hidrólise permitiu remoção de até 60% do teor de pentosanas da madeira (170 °C, por 30 minutos).

O tempo e a temperatura, são dois fatores importantes para o estudo da viabilidade dos produtos de degradação que surgem na auto hidrólise e da subsequente polpação kraft, para manter a qualidade da polpa. Relatamos alguns dados que justificam a necessidade de um estudo detalhado do tempo e da temperatura na auto hidrólise da madeira, antes da polpação kraft (LONGUE JUNIOR & COLODETTE, 2011)

2.8 Polpação Kraft da madeira

Entre os processos de obtenção de celulose, o processo Kraft é o mais difundido mundialmente, devido sua versatilidade em termos de matéria-prima, qualidade da polpa e principalmente à possibilidade de recuperação dos reagentes utilizados (FRINHANI; DALTOÉ, 2012).

Segundo Foelkel (2009), o processo baseia-se na utilização de uma solução alcalina forte, em equipamento chamado digestor, onde esse licor Kraft tem por finalidade a deslignificação da madeira de forma que haja individualização das fibras.

Este processo originou-se com base no processo soda pela introdução de sulfeto de sódio (Na_2S), protegendo as fibras do ataque alcalino, que

possibilitou diminuir a carga alcalina e melhorar as características da celulose (GOMIDE et al., 1987). Uma das características principais da polpação Kraft é a produção de polpas com alta qualidade da celulose obtida. Essa qualidade é avaliada basicamente pelo teor de lignina residual (número Kappa), grau de degradação dos carboidratos (viscosidade) e propriedades físico-mecânicas (GOMIDE ET AL, 1987)

Porém, essas características podem sofrer alterações de acordo com algumas variáveis do processo, como carga alcalina, tempo e temperatura de deslignificação (SILVA JUNIOR, 1998). Com o uso do sulfeto de sódio, ocorre a formação de compostos que são corrosivos e responsáveis pelo mau cheiro no processo de deslignificação. Silva et al. (2004), afirmam que a indústria de celulose está cada vez mais focada em maior eficiência de deslignificação do processo Kraft, devido a pressões ambientais e de mercado.

Os conceitos de deslignificação seletiva, tem como objetivo principal de aumentar o rendimento sem prejudicar a qualidade da polpa, alcançado pela uniformização da carga de álcali e diminuição da temperatura no digestor, são exemplos de tecnologias utilizadas para a produção de polpas com baixo impacto ambiental (SILVA et al, 2004).

Como todo processo, o Kraft tem suas vantagens e desvantagens. Segundo Sansígolo. (1994), a vantagem é produzir papel com excelentes propriedades de resistência além de possibilitar a utilização de vários tipos de madeiras e fornecer um excelente sistema de recuperação de reagentes químicos e energia. Porém, uma grande desvantagem é a utilização ineficiente de álcali, pois consome grande parte na solubilização de polissacarídeos e neutralização dos ácidos orgânicos formados, utilizando apenas 30% para degradação da lignina. Outro ponto negativo no processo é que devido o uso do sulfeto de sódio, ocorre a formação de compostos que são corrosivos e responsáveis pelo mau cheiro no processo de deslignificação. Silva et al. (2004) afirmam que a indústria de celulose está cada vez mais focada em maior eficiência de deslignificação do processo Kraft, devido a pressões ambientais e de mercado.

Segundo Cardoso et al. (2011), variáveis de cozimento como temperatura e álcali ativo afetam fortemente o processo de deslignificação e a qualidade do produto final. Industrialmente, utiliza-se uma carga de álcali relativamente alta por proporcionar à polpa uma maior brancura e menores

quantidades de rejeitos, mantendo o processo a um kappa mais alto e com melhores rendimentos (SMOOK, 1990).

2.9 Número Kappa

A boa qualidade da celulose, associada a baixos custos de produção, está intimamente correlacionada com os bons resultados no processo de polpação, daí a necessidade de um bom conhecimento e um bom rendimento durante a etapa do cozimento. Para isto, o Kappa é uma variável de extrema importância para bons resultados operacionais. O número Kappa representa a branqueabilidade ou grau de deslignificação da polpa, através de um teste onde é medido o consumo de permanganato de potássio por um grama de celulose. O número Kappa é uma maneira tradicional de se verificar a qualidade da polpa obtida no final do processo de cozimento dos cavacos (KLOCK, 2000).

Segundo Gouvêa et al. (2009), quanto maior o Kappa, maior a quantidade de lignina residual na polpa e mais difícil será o seu branqueamento. O número Kappa da polpa indica também a polpabilidade da madeira, ou seja, facilidade de cozimento.

Alguns fatores como os elementos químicos da madeira, podem influenciar na polpação afetando o número Kappa. Bassa et al. (2007), observaram que o elevado teor de extrativos na madeira de *Pinus* exige maior teor de álcali ativo para atingir o Kappa desejado, pois esse consome álcali e impede que haja melhor deslignificação entre as fibras. Os autores também observaram que o elevado teor de lignina na madeira, quando comparado com o *Eucalyptus*, provocou maior consumo de energia química e térmica para a individualização das fibras, para um Kappa proposto.

As características físicas da madeira e seu preparo para o cozimento podem interferir na deslignificação. Queiroz et al. (2004), observaram menor número Kappa em madeiras de menor densidade. Robinson et al. (2002) identificaram a espessura dos cavacos como um contribuinte para a variação do Kappa.

Testes de laboratório para aumentar o número kappa em cavacos de *Eucalyptus* indicam melhorias tanto de rendimento da polpa ao longo da linha de fibras quanta em algumas propriedades da celulose branqueada. Um número

kappa maior antes do branqueamento gera maiores custos químicos e consequente financeiros (FORSSTROM 2005).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

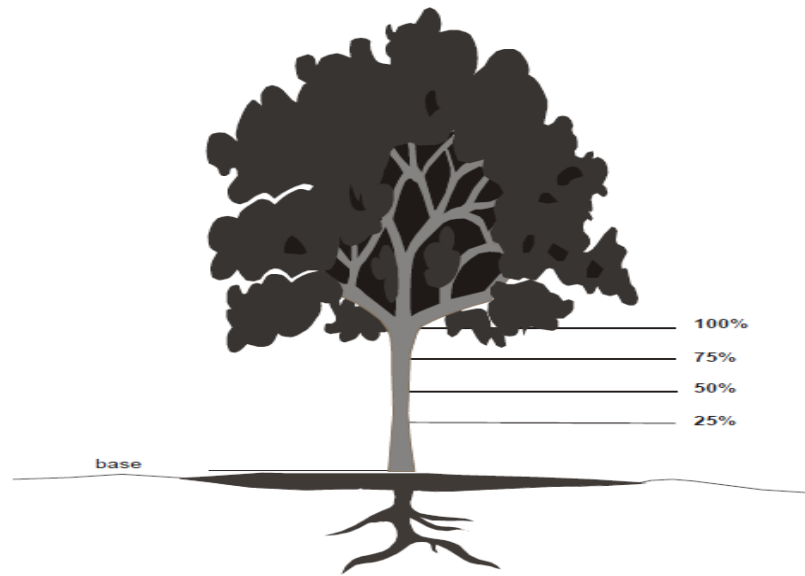
3.1. Área e Material do Estudo

O material para o estudo foi obtido na fazenda Nova Santana localizada no município de Lençóis Paulista, localizado no interior do estado de São Paulo, distante 320 km da capital, apresentando 550 de altitude, segundo Koppen a classificação climática é o clima tropical de altitude (Cwa) e solo predominante na região são os Latossolo segunda a Classificação Brasileira de Solos. (EMBRAPA, 2006).

Utilizou-se 10 árvores de um clone do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e 10 árvores de um clone de *Eucalyptus grandis*.

As arvores amostradas foram previamente mensuradas quanto a altura total e comercial. Essas arvores amostradas foram representativas do DAP (diâmetro a 1,3m do solo) médio do talão. Então foram amostradas na forma de disco com 3cm de espessura no sentido longitudinal do fuste (base 25%, 50%, 75% e 100%), a metodologia adaptada de Smalian (totalizando 5 discos por árvore), como mostra a Figura 3.

Figura 3. Ilustração Esquemática da retirada das árvores



Fonte: PADULA (2013)

Além de discos retirados nas diferentes alturas, extraiu-se também toretes de madeira entre os discos, os quais foram descascados e picados para a realização da auto hidrólise e cozimento Kraft. A picagem dos toretes foi realizada em picador e classificados, para obtenção da amostra de cavacos. O picador utilizado foi o modelo PPK220/500 , série 0457/02, com potência de 60 a 175 cv e capacidade de 34 mst/h. Os cavacos foram acondicionados em sacos plásticos para transporte e armazenados no laboratório de secagem de madeira da FCA-UNESP.

3.2 Determinação de parâmetros dendrométricos

Nos discos coletados de cada árvore foram efetuadas as medições dos diâmetros com casca e sem casca. As cascas de cada árvore depois de retiradas foram separadas para avaliação da densidade básica. O volume comercial de cada árvore, com e sem casca foi determinado, conforme Smalian (1937) pela Equação 1.

$$Vc = \frac{\pi}{8} * L ((D_{\beta}^2 + D_{100}^2 + 2(D_{25}^2 + D_{50}^2 + D_{75}^2))$$

(1)

Onde:

Vc = volume comercial da árvore com casca ou sem casca, m³

L = comprimento de cada seguimento da árvore, m

D = diâmetro dos discos com casca ou sem casca a diferentes alturas da árvore, m

A massa comercial da árvore foi determinada de acordo com a Equação 2.

$$Mc = da * V_{s/c} \quad (2)$$

Onde:

Mc = massa comercial da árvore, kg

da = densidade básica média da árvore, kg/m³

V_{s/c} = volume comercial da árvore sem casca, m³

A percentagem de casca em volume foi determinada conforme a Equação 3.

$$\%Cv = \left(\frac{V_{c/c} - V_{s/c}}{V_{c/c}} \right) * 100$$

(3)

Onde:

% Cv = percentagem de casca em volume, %

V_{c/c} = volume da árvore com casca, m³

V_{s/c} = volume da árvore sem casca, m³

3.3 Densidade básica da madeira e densidade aparente dos cavacos

Os discos de madeira foram cortados em quatro cunhas com ângulo de 90°. Foram utilizadas duas cunhas, uma para a determinação da densidade básica e a outra para a avaliação da composição química da madeira. A determinação da densidade básica da cunha de madeira foi efetuada através do método da balança hidrostática (FOELKEL et al.), 1971, NBR 11941 (ABNT, 2003).

A densidade básica das cunhas de madeira foi efetuada conforme Equação 4.

$$db = \frac{PS}{PU - PI} \quad (4)$$

Onde:

db = densidade básica da amostra de madeira, g/cm³

PS = peso seco da amostra de madeira, g

PU = peso úmido da amostra de madeira, g

PI = peso imerso da amostra de madeira, g

A densidade básica média de cada árvore foi determinada mediante a densidade básica de cada cunha de madeira e respectivo diâmetro sem casca conforme Equação 5

$$da = \frac{1}{2} \frac{(D_{\beta}^2 + D_{25}^2) * (d_b + d_{25}) + \dots + (D_{75}^2 + D_{100}^2) * (d_{b75} + d_{100})}{D_{\beta}^2 + D_{100}^2 + 2(D_{25}^2 + D_{50}^2 + D_{75}^2)}$$

(5)

Onde:

da = densidade básica média da árvore, g/cm³

D = diâmetro dos discos sem casca a diferentes alturas da árvore, cm

d = densidade básica das cunhas nas diferentes alturas da árvore, g/cm³

A densidade aparente dos cavacos foi efetuada usando um recipiente cilíndrico de capacidade 10 litros. As determinações foram efetuadas em triplicata e determinada de acordo com a Equação 6 segundo a metodologia descrita por Foelkel e Barrichelo (1977) e Stamm (1964).

$$dcav = \frac{PS}{VA}$$

(6)

Onde:

dcav = densidade aparente dos cavacos de madeira, g/cm³

PS = peso seco dos cavacos de madeira, g

VA = volume aparente dos cavacos de madeira, cm³

3.4 Composição química da madeira

A amostra composta de madeira de cada árvore foi realizada através do agrupamento de sub amostras obtidos manualmente de cunhas retiradas dos discos amostrados nas diferentes alturas. Estas subamostras foram reduzidos à serragem em macro moinho Wiley.

. A Figura 4 mostra o moinho Wiley (a) para redução dos palitos a serragem e o classificador de serragem (b), e também as sub amostras (c) e as três frações obtidas após classificação (d).

Posteriormente, a serragem obtida foi classificada para obtenção da fração 40/60 mesh. Foram efetuadas as seguintes análises em cada árvore: teor de extrativos totais (TAPPI T 12 wd-82), teor de lignina Klason insolúvel em ácido sulfúrico (TAPPI T 249 cm-85) e holocelulose (designificação com clorito de sódio).

Figura 4. Preparo das amostragens para composição química



3.5 Auto-hidrólise dos cavacos

As auto hidrólises foram efetuadas em amostras compostas de cavacos provenientes da picagem dos toretes das dez árvores. Estes tratamentos foram efetuados em digestor rotativo marca Regmed, com 20 litros de capacidade, utilizando o equivalente a 1000g de madeira seca. A condição variável foi a temperatura de auto hidrólise (120°C,140°C,160°C). As condições fixas foram tempo até temperatura máxima de 90 minutos, tempo na temperatura máxima de 30 minutos e relação água/madeira (4L/kg de madeira seca).

Os rendimentos das auto hidrólises foram determinados conforme Equação 7.

$$Ra = \frac{m.s.ca.}{m.s.m.} * 100 \quad (7)$$

Onde:

Ra = rendimento da auto hidrólise, %

m.s.ca. = massa seca de cavacos auto hidrolisado, g

m.s.m. = massa seca de madeira, g

Nos cavacos auto hidrolisados foram determinados, também, as análises da composição química (teor de extrativos totais, teor de lignina Klason insolúvel em ácido sulfúrico e holocelulose, conforme apresentado no item 3.4.

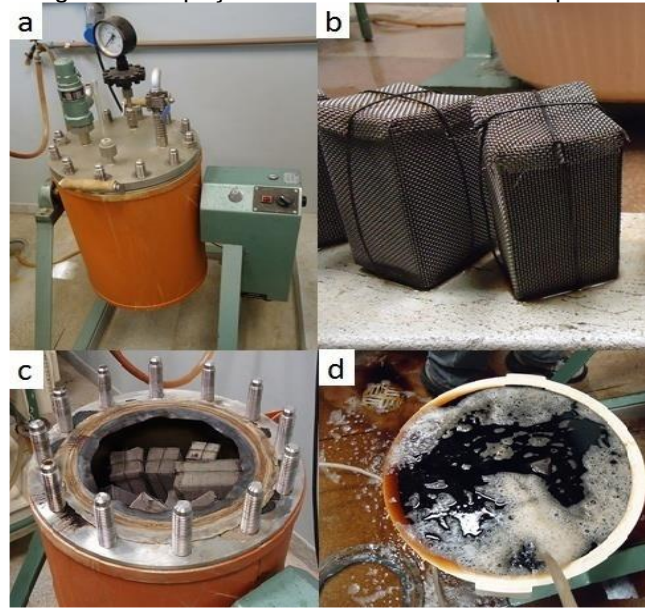
3.6 Polpação Kraft dos cavacos Auto hidrolisados

As polpações Kraft dos cavacos (testemunha e auto hidrolisados) foram realizadas em cápsulas com capacidade para 50 g de madeira seca em digestor marca Regmed. A condição variável na polpação Kraft foi a carga de álcali ativo como Na₂O (12%,13%,14%). A quantidade total de polpações em cápsulas foi 48 em 2 materiais genéticos (*Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*), auto hidrólise (testemunha, 120°C,140°C,160°C), 3 cargas de álcali ativo (12%,13%,14%) e 2 repetições. As condições fixas foram sulfidez (25%), antraquinona base madeira seca (0,05%), temperatura máxima (170°C), tempo até temperatura máxima de 90 minutos, tempo na temperatura máxima de 30 minutos e relação licor/madeira (4L/kg de madeira seca).

Após a polpação Kraft, as cápsulas com os cavacos foram lavadas para retirada do licor negro. Os cavacos cozidos de cada cápsula foram desintegrados em desfibrador marca Regmed D-3000, e depois depurado em depurador Brecht Holl utilizando peneira com fendas de 0,2 mm de abertura, para completar a lavagem da polpa e para determinar o teor de rejeitos.

A Figura 5 mostra a polpação Kraft dos cavacos em cápsulas. A letra (a) é o digestor Regmed, (b) as cápsulas, (c) digestor com as cápsulas em seu interior e (d) lavagem dos cavacos cozidos dentro das cápsulas.

Figura 5. Polpação Kraft dos cavacos em cápsulas



3.7 Análises na polpação

Para avaliar os resultados da polpação foram determinados o rendimento bruto (Equação 8), teor de rejeitos base celulose (Equação 9), teor de rejeitos base madeira (Equação 10), rendimento depurado (Equação 11) e consumo específico de madeira (Equação 12). O número Kappa foi efetuado em amostras de polpas depuradas conforme norma TAPPI T 236 om-85.

$$R_b = \frac{m.s.c.}{m.s.m.} * 100 \quad (8)$$

Onde:

R_b = rendimento bruto, %
 m.s.c. = massa seca de celulose, g
 m.s.m. = massa seca de madeira, g

$$\%Rej_{bc} = \frac{m.s.r.}{m.s.c.} * 100 \quad (9)$$

Onde:

%Rej_{bc} = percentagem de rejeitos base celulose, %
 m.s.r. = massa seca de rejeitos, g
 m.s.c. = massa seca de celulose, g

$$\%Rej_{bm} = \frac{m.s.r}{m.s.c} * Rb \quad (10)$$

Onde:

$\%Rej_{bm}$ = percentagem de rejeitos base madeira, %

m.s.r. = massa seca de rejeitos, g

m.s.c.= massa seca de celulose, g

Rb = rendimento bruto, %

$$Rd = Rb * \%Rej_{bm} \quad (11)$$

Onde:

Rd = rendimento depurado, %

Rb = rendimento bruto, %

$\%Rej_{bm}$ = percentagem de rejeitos base madeira

$$CEM = \frac{1}{Rb * db} \quad (12)$$

Onde:

CEM = consumo específico de madeira, m³ de madeira/t de celulose seca

Rb = rendimento bruto; %

db = densidade básica, t de madeira seca/m³ de madeira

O numero Kappa foi determinado pela norma TAPPI T 236 om-85, que é o que determina o grau de deslignificação do processo Kraft. Esta foi efetuada em amostras de polpas depuradas (Figura 6).

3.8 Análise estatística

Os resultados obtidos neste estudo foram analisados utilizando o programa STATISTIC7 realizando a análise de variância (ANOVA) e o teste de comparação de médias (teste F) no nível de 5% de significância, onde para as medias significativamente iguais, eram utilizadas letras iguais, e, para medias significativas diferentes, foram utilizadas letras diferentes; juntamente também, foram efetuadas análises de regressão e correlação para aferir os resultados no programa SISVAR.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados dendrométricos

Os resultados dendrométricos médios para as árvores de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis* (média de 10 repetições). Somente a variável de parâmetro apresentou uma diferença estatística significativa entre os materiais, sendo que o híbrido *E. grandis* x *E. urophylla* apresentou uma média de altura total maior (27,95 m) que o clone *E. grandis* (26,36 m), conforme Tabela 2.

Tabela 2. Resultados dendrométricos médios para os dois materiais genéticos

Madeiras	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	<i>E. grandis</i>
DAP, cm	17,43 a	17,75 a
Altura total, m	27,95 a	26,36 b
Altura comercial, m	21,43 a	20,60 a
Volume com casca, m ³	0,327 a	0,317 a
Volume sem casca, m ³	0,287 a	0,279 a
% de casca em volume, %	12,01 a	11,86 a

Massa seca da árvore sem casca, kg	141,2 a	128,0 a
------------------------------------	---------	---------

Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5% de probabilidade.

4.2 Densidade básica média da árvore e densidade aparente dos cavacos

Os resultados médios para densidade básica média da árvore (10 repetições) e densidade aparente dos cavacos (média de três repetições). Observa-se que houve diferença significativa no nível de 5% de probabilidade em ambas as densidades, sendo que o híbrido *E. grandis* x *E. urophylla* foi o que apresentou maior densidade básica média por árvore (0,510 g/cm³) e densidade aparente dos cavacos (0,184 g/cm³) g/cm³ em relação ao clone *E. grandis* de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3. Resultados médios da densidade básica média da árvore e densidade aparente dos cavacos

Madeiras	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	<i>E. grandis</i>
Densidade básica média da árvore, g/cm ³	0,510 a	0,456 b
Densidade aparente dos cavacos, g/cm ³	0,184 a	0,174 b

Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5% de probabilidade.

A densidade básica da madeira tem consideravelmente variação entre espécies de 0,300 a 0,600 t/m³(GULLICHSEN E FOGELHOLM, 1999). As densidades básicas mais elevadas proporcionam maior rendimento volumétrico do digestor, menor consumo específico de madeira para produção de uma tonelada de celulose e menor área florestal para uma tonelada de celulose. Como desvantagens podem ser relatadas maior dificuldade de picagem e impregnação dos cavacos pelo licor de cozimento. Santos e Sansígolo (2007) estudaram madeiras do híbrido *E. grandis* x *E. urophylla* de alta e baixa densidade e encontraram resultado da densidade básica da madeira mais elevada no valor de 0,508 g/cm³ semelhante a encontrada neste trabalho (0,510 g/cm³). A densidade aparente dos cavacos é outro parâmetro muito utilizado na indústria de polpação Kraft. A densidade aparente pode variar de

0,120 a 0,200 t/m³ e depende de espécies, tamanho dos cavacos e distribuição do tamanho dos cavacos (GULLICHSEN E FOGELHOLM, 1999). A densidade aparente dos cavacos é muito utilizada na indústria para converter volume de cavacos alimentado ao digestor em massa para os cálculos da carga alcalina a ser utilizada nos cozimentos da madeira.

4.3 Composição química da madeira

Os resultados médios da composição química dos materiais genéticos estudados (10 repetições). Conforme pode ser observado, os resultados da composição química não apresentaram diferença significativa entre os materiais.

Tabela 4. Resultados médios da composição química dos materiais genéticos estudados.

Madeiras	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	<i>E. grandis</i>
Solubilidade em NaOH %,	11,07 a	10,60 a
Extrativos totais, %	1,61 a	1,64 a
Lignina insolúvel, %	23,82 a	23,73 a
Holocelulose, %	77,01 a	77,06 a

Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5% de probabilidade.

4.4 Auto hidrólise dos cavacos

A tabela 5 apresenta a influência da temperatura de auto hidrólise em relação ao rendimento.

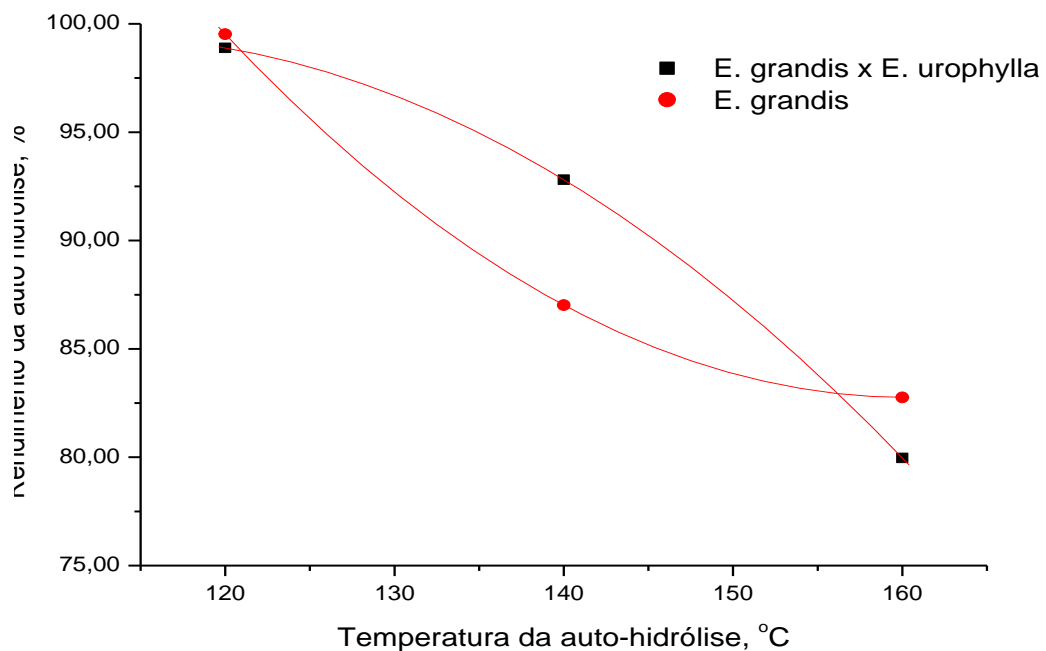
Tabela 5: Influência da temperatura de auto hidrólise no rendimento em cavacos das madeiras de *E. grandis* x *E. urophylla* e *E. grandis*

Madeiras	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	<i>E. grandis</i>
120°C	98,89%	99,52%
140°C	92,81%	87,02%
160°C	79,97%	82,76%

Pode-se observar que o rendimento da auto hidrólise a 120°C, para ambas espécies, foram próximos de 100%, significando pouca remoção de hemiceluloses nesta condição. Entretanto com o aumento da temperatura, o rendimento diminuiu, principalmente, na temperatura de 160°C, nos dois materiais genéticos.

A influência da temperatura de auto hidrólise no rendimento foi diferente para os materiais genéticos. Para o *E. grandis* x *E. urophylla* observa-se um decréscimo mais pronunciado do rendimento em relação ao *E. grandis* nas temperaturas estudadas (Figura 7).

Figura 7. Influência da temperatura de auto hidrólise no rendimento



Os valores de rendimento após a auto hidrólise encontrados na literatura para madeira de *E. grandis* x *E. urophylla* são de 96,6% para 152 °C e 30 min (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE, 2011), 98,83% para 150 °C e 30 min (SANTIAGO; CARASCHI, 2008), 93,1% para 152 °C e 60 min (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE, 2011), 97,37% para 150 °C e 60 min (SANTIAGO; CARASCHI, 2008). Valores estes superiores aos encontrados neste trabalho.

A temperatura e o tempo de auto hidrólise são significantes nos resultados de rendimento (LIMA; ASSUMPÇÃO, 1982). A redução no rendimento

pode ser explicado segundo Lima e Assumpção (1982), pelo fato de que quanto mais energéticas forem as condições de auto hidrólise maior será a solubilização ocorrida com a madeira. Os autores relatam ainda que este fato esclarece o baixo rendimento do processo kraft com auto hidrólise (30 a 40%) quando comparado ao processo kraft normal (45 a 50%) para produção de celulose para papel. A tabela 6 refere-se aos resultados da composição química dos cavacos das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *E. grandis*

Tabela 6: Influência da temperatura auto hidrólise na composição química em cavacos das madeiras de *E. grandis* x *E. urophylla* e *E. grandis*

Madeiras	Auto hidrólise	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	<i>E. grandis</i>
	Testemunha	1,61 a	1,64 a
Extrativos totais, %	120°C	2,91 a	2,79 a
	140°C	10,51 b	6,36 a
	160°C	17,57 a	16,05 a
	Testemunha	23,82 a	23,73 a
Lignina insolúvel, %	120°C	20,68 a	22,66 a
	140°C	21,54 a	22,64 a
	160°C	15,02 a	16,58 a
	Testemunha	77,01 a	77,06 a
Holocelulose, %	120°C	82,86 a	91,35 b
	140°C	64,00 a	72,57 b
	160°C	62,20 a	58,88 b

Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5% de probabilidade.

Em relação ao teor de extrativos totais nas temperaturas mais brandas desta pesquisa, a 120 °C de auto hidrólise pode-se observar que houve um

acréscimo no teor de extrativos em relação à testemunha, onde cresceu de 1,61 para 2,91% para a espécie *E. grandis x E. urophylla* e, após o incremento de temperaturas mais elevadas houve grande aumento de teor de extrativos totais tanto para a temperatura de 140°C (10,51%) quanto para 160°C (17,57%) na mesma espécie citada anteriormente, mostrando assim maior degradação dos cavacos de madeira.

Situação parecida ocorre também com a espécie *Eucalyptus grandis*, que quando recebe condição de temperatura amena, não sofre com grande aumento de extrativos e após o incremento de temperaturas, aumento a quantidade percentual do teor de extrativos totais.

Quando comparadas as espécies nas mesmas temperaturas de auto hidrólise, percebe-se que a espécie de *Eucalyptus grandis* mostrou-se menos atingida pela temperatura no que tange a variável extrativos totais; ou seja; seria mais interessante utilizar esta espécie na conformidade de diminuir a formação de “pitch”, termo este utilizado que dificulta a produção de papel e celulose em escala industrial.

Santos et al. (2012); Santos e Caraschi (2009), afirma o valor de 9,06% de extrativos totais na pré-hidrólise a 170 °C e 30 min para *E. grandis x E. urophylla*, 1,4% para *E. saligna* a 150 °C e 30 min, 3,6% para *E. saligna* a 150 °C e 60 min, 8,4% para *E. saligna* a 170 °C e 30 min, 9,0% para *E. saligna* a 170 °C e 60 min (LIMA; ASSUMPÇÃO, 1982).

Os valores divergentes nas pesquisas acima citadas, podem ser explicados pelas seguintes situações: material genético, temperatura e tempo de auto hidrólise diferente, o que justifica a proposta da pesquisa em encontrar novos parâmetros para as espécies e condições envolvidas no processo.

Com relação ao teor de lignina insolúvel, pode-se observar que após a auto hidrólise em todas as temperaturas desta pesquisa, o teor de lignina diminuiu em relação a testemunha de *E. grandis x E. urophylla* e do *E. grandis*. À 140 °C para os cavacos de *E. grandis* observou-se que os resultados do teor de lignina em relação a testemunha são menores, porém não diferindo da temperatura de 120°C na mesma espécie e ainda para os cavacos de *E. grandis x E. urophylla* a 160 °C e também para *E. grandis*, pode-se notar que o teor de lignina em relação a testemunha cai ainda mais. A Tabela 7 representa estudos de outros autores quanto ao teor de lignina insolúvel, em relação a processos de auto hidrólise para outras espécies estudadas.

Tabela 7: Estudos recentes sobre lignina insolúvel.

Autor	Híbrido	T.A.H	% L. I
Longue Júnior e Colodette (2011),	<i>E. grandis x E. urophylla</i>	170°	25,4
Santos et al., 2012	<i>E. grandis x E. urophylla</i>	170°	22,33
Santos; Caraschi, 2009	<i>E. grandis x E. urophylla</i>	170°	21,9
Garrote et al., 2007	<i>E.globulus</i>	160°	23,1
Gustch; Nouasiaen; Sixta, 2012	<i>E.globulus</i>	150°	23
Romanil et al., 2011	<i>E.globulus</i>	190°	30,8

Legenda: T.A.H – TEMPERATURA DE AUTO HIDRÓLISE

% L.I – LIGNINA INSOLÚVEL

Pode-se observar a partir da tabela que o trabalho está de acordo com a literatura, isto é, a quantidade do teor de lignina insolúvel após um tratamento de auto hidrólise deste trabalho apresenta valores bem próximos ao da literatura.

Quanto ao teor de holoceluloses, percebe-se que a temperatura de 120 °C obteve-se aumento no teor de holocelulose após o tratamento de auto hidrólise na faixa de 5,85% para os cavacos de *E. grandis x E. urophylla* e de 14,29% em relação as testemunhas sem tratamento, entretanto, para as demais temperaturas (140°C e 160°C), houve decréscimo no teor de holocelulose. Este fato mostra que temperaturas mais amenas de processos de auto hidrolise devem ser estudadas com maior propriedade afim de ajustar a ótima relação holoceluloses – auto hidrolise.

Na pesquisa de Morais (2015); utilizando serragem de madeira de *E. grandis x E. urophylla* e *E. grandis*, à 170 °C, obteve-se como resultados para o teor de holoceluloses 73,07% e 73,34% respectivamente; mostra que conforme aumenta a temperatura no processo de auto hidrolise, perde-se holocelulose, concordando com a pesquisa presente.

4.5 Polpação Kraft dos cavacos Auto hidrolisado

As Tabelas 8, 9 e 10 mostram a influência da temperatura de auto hidrolise (120°C, 140°C, 160°C) na polpação kraft nos 3 diferentes teores de álcali ativo propostos na pesquisa (12%,13% e 14%). Foram avaliados os seguintes

parâmetros: rendimento bruto, teor de rejeitos base celulose, teor de rejeitos base madeira, Rendimento depurado, consumo específico de madeira e Número Kappa.

Tabela 8. Influência da temperatura auto hidrólise na polpação Kraft (álcali ativo = 12%) em cavacos das madeiras de *E. grandis* x *E. urophylla* e *E. grandis*

Variáveis	Auto hidrólise	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	<i>E. grandis</i>
Rendimento bruto, %	Testemunha	47,69 a	48,9 a
	120°C	46,33 a	50,8 a
	140°C	47,41 a	59,2 a
	160°C	43,62 a	51,8 a
Teor de rejeitos base celulose, %	Testemunha	61,00 a	58,00 a
	120°C	24,77 a	23,78 a
	140°C	7,04 a	13,37 a
	160°C	0,89 a	2,86 a
Teor de rejeitos base madeira, %	Testemunha	28,89 a	28,02 a
	120°C	11,13 a	12,08 a
	140°C	3,35 a	7,86 b
	160°C	0,39 a	1,48 b
Rendimento depurado, %	Testemunha	18,80 a	20,86 b
	120°C	35,19 a	38,67 b
	140°C	44,06 a	51,33 b
	160°C	43,23 a	50,28 b
Consumo específico de madeira, m ³ /t celulose	Testemunha	10,43 a	10,51 a
	120°C	5,57 a	5,67 a
	140°C	4,45 a	4,27 a
	160°C	4,54 a	4,36 a
Número Kappa	Testemunha	57,15 a	51,77 a
	120°C	38,50 a	41,45 b
	140°C	22,80 a	30,61 b
	160°C	13,96 a	18,11 b

Tabela 9. Influência da temperatura auto hidrólise na polpação Kraft (álcali ativo = 13%) em cavacos das madeiras de *E. grandis* x *E. urophylla* e *E. grandis*

Variáveis	Auto hidrólise	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	<i>E. grandis</i>
Rendimento bruto %	Testemunha	64,06 a	60,8 b
	120°C	56,86 a	59,3 b
	140°C	49,34 a	59,1 b
	160°C	40,57 a	38,5 b
Teor de rejeitos base celulose, %	Testemunha	53,30 a	56,99 a
	120°C	32,27 a	29,71 a
	140°C	10,30 a	10,70 a
	160°C	4,97 a	3,81 a
Teor de rejeitos base madeira, %	Testemunha	34,14 a	34,65 a
	120°C	17,97 a	17,66 a
	140°C	5,07 a	6,07 a
	160°C	1,98 a	1,58 a
Rendimento depurado %	Testemunha	29,93 a	26,14 b
	120°C	38,89 a	41,64 b
	140°C	44,28 a	53,01 b
	160°C	38,59 a	36,90 b
Consumo específico de madeira, m ³ /t celulose	Testemunha	6,55 a	8,39 a
	120°C	5,04 a	5,27 a
	140°C	4,43 a	4,14 a
	160°C	5,08 a	5,94 a
Número Kappa	Testemunha	56,89 a	58,17 b
	120°C	46,81 a	49,31 b
	140°C	24,99 a	34,58 b
	160°C	17,49 a	18,45 b

Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5% de probabilidade.

Tabela 10. Influência da temperatura auto hidrólise na polpação Kraft (álcali ativo = 14%) em cavacos das madeiras de *E. grandis* x *E. urophylla* e *E. grandis*

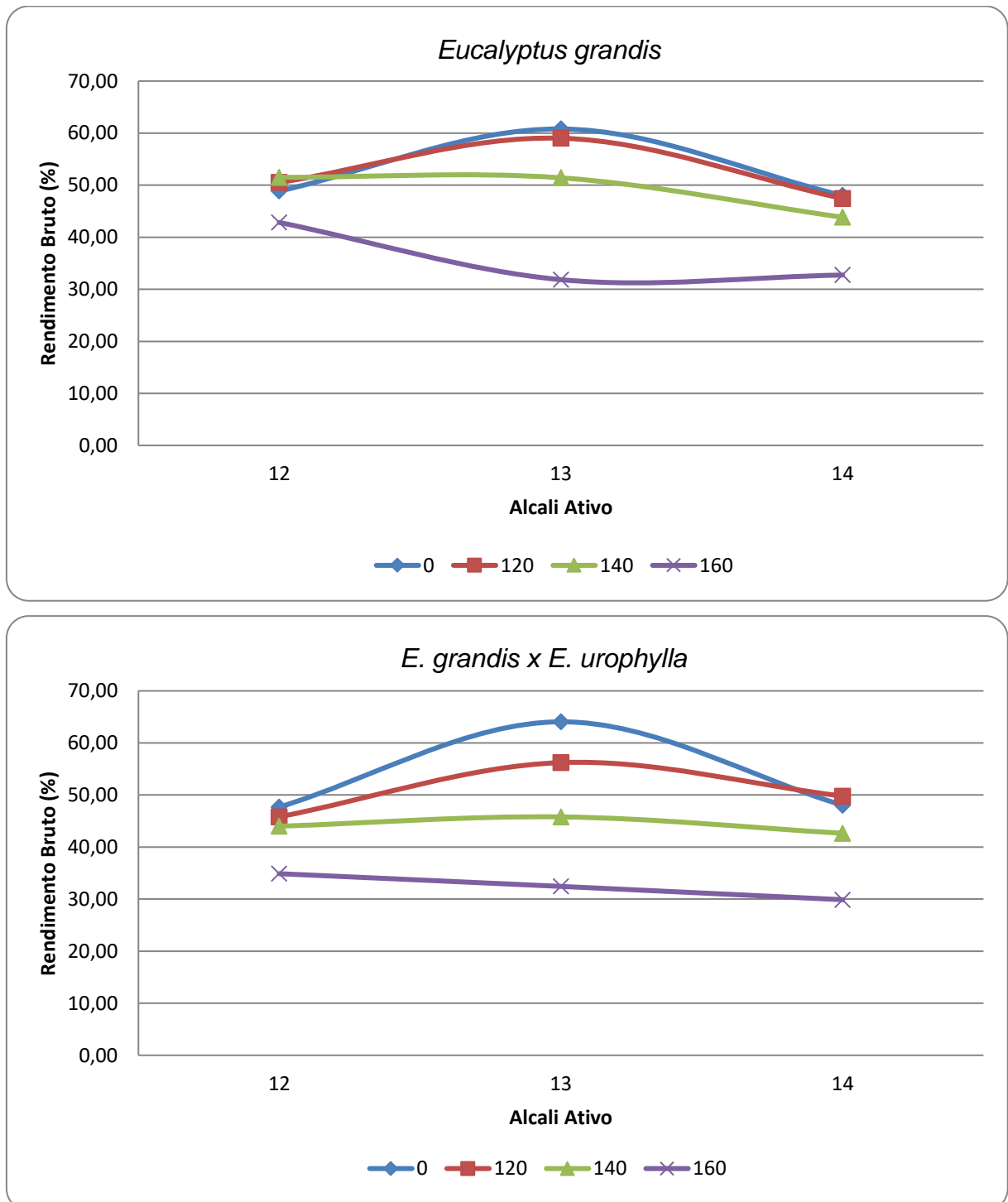
Madeiras	Auto hidrólise	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	<i>E. grandis</i>
	Testemunha	48,04 a	48,00 a
Rendimento bruto, %	120°C	50,35 a	47,7 a
	140°C	45,96 a	50,4 a
	160°C	37,37 a	39,5 a
Teor de rejeitos base celulose, %	Testemunha	2,36 a	1,61 a
	120°C	1,20 a	2,67 a
	140°C	0,25 a	0,60 a
	160°C	0,53 a	6,37 a
Teor de rejeitos base madeira, %	Testemunha	1,16 a	3,01 a
	120°C	0,60 a	0,77 a
	140°C	0,11 a	1,35 a
	160°C	0,21 a	0,23 a
Rendimento depurado, %	Testemunha	46,88 a	45,01 a
	120°C	49,75 a	46,90 a
	140°C	45,84 a	49,20 a
	160°C	37,16 a	39,32 a
Consumo específico de madeira, m ³ /t celulose	Testemunha	4,18 a	4,87 a
	120°C	3,94 a	4,68 a
	140°C	4,28 a	4,47 a
	160°C	5,28 a	5,58 a
Número Kappa	Testemunha	18,51 a	18,14 a
	120°C	15,00 a	15,51 a
	140°C	12,49 a	13,69 a
	160°C	8,14 a	9,93 a

Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5% de probabilidade.

4.5.1 Rendimento Bruto Base Madeira

A Figura 8 apresenta o rendimento bruto base madeira dos cavacos de *E. grandis* x *E. urophylla* e *E. grandis* nas três temperaturas de auto hidrólise, combinadas aos três teores de álcali ativo no processo Kraft.

Figura 8. Rendimento bruto dos cavacos combinados a teor de álcali ativo e temperatura para *E. grandis* x *E. urophylla* e *E. grandis*



Observa-se na Figura 8, que de acordo com o aumento do teor de álcali o rendimento dos cavacos aumenta até certo ponto, e em seguida inicia seu declínio. Esta ação pode ser explicada por conta da combinação dos teores de álcali com a temperatura, onde temperaturas mais amenas, propõem-se a retirar menor quantidade de hemiceluloses quando contam com cargas de álcali mais baixas, porém quando se acrescem taxas mais altas de álcali com temperaturas mais elevadas, há grande degradação das cadeias de hemiceluloses, carregando consigo cadeias de celuloses e conseqüentemente diminuindo o rendimento dos cavacos.

Outra situação interessante no estudo, é que nem sempre o aumento de álcali ativo vai ajudar a incrementar o rendimento bruto dos cavacos. Percebe-se que cargas de álcali ativo de 13% mostram-se com os maiores rendimentos antes de concentrar-se em temperaturas acima de 140°C; mostrando-se contrário aos estudos de Gutsch, Novses e Sixta (2012) que para *Eucalyptus globulus*, as xilanas e hemiceluloses eram retiradas sem alterar a concentração de celulose quando aumentavam o teor de álcali; porém no estudo proposto a carga de álcali ativo máximo foi de 13%, o que pode explicar a diferença de resultados no estudo, além também da espécie estudada.

Avaliando todas as combinações de álcali ativo e temperatura para escolha da melhor condição de rendimento bruto de madeira na polpação kraft, sugere-se utilizar a condição de 13% de álcali ativo associado a 120°C de temperatura de polpação com a espécie de *Eucalyptus grandis* onde comparado com a testemunha (linha azul; condição 0), esta combinação ficou mais próxima da tal.

O *Eucalyptus grandis* mostrou-se mais efetivo na grande maioria das observações, com exceção da combinação de 120°C a 14% de álcali; esta resposta pode se dar devido ao fato do *E. grandis* x *E. urophylla* ser mais denso e quando exposto a condições de temperaturas mais baixas e álcali ativo mais alto, não consiga degradar as hemiceluloses, sendo assim a exceção a regra no estudo.

Um fator importante quando se trata de processos por auto hidrólise, é a condição de temperatura implantada no processo, como mostra o trabalho de Colodette (2011) que observou a temperatura e a carga de álcali ativo ótimos para *Eucalyptus grandis* são de 170°C com teor de álcali variando de 14% a 15% o que mostrou grande diferença as condições descritas no estudo. Dentro da proposta do estudo, a condição mais próxima aos resultados encontrados pelo autor

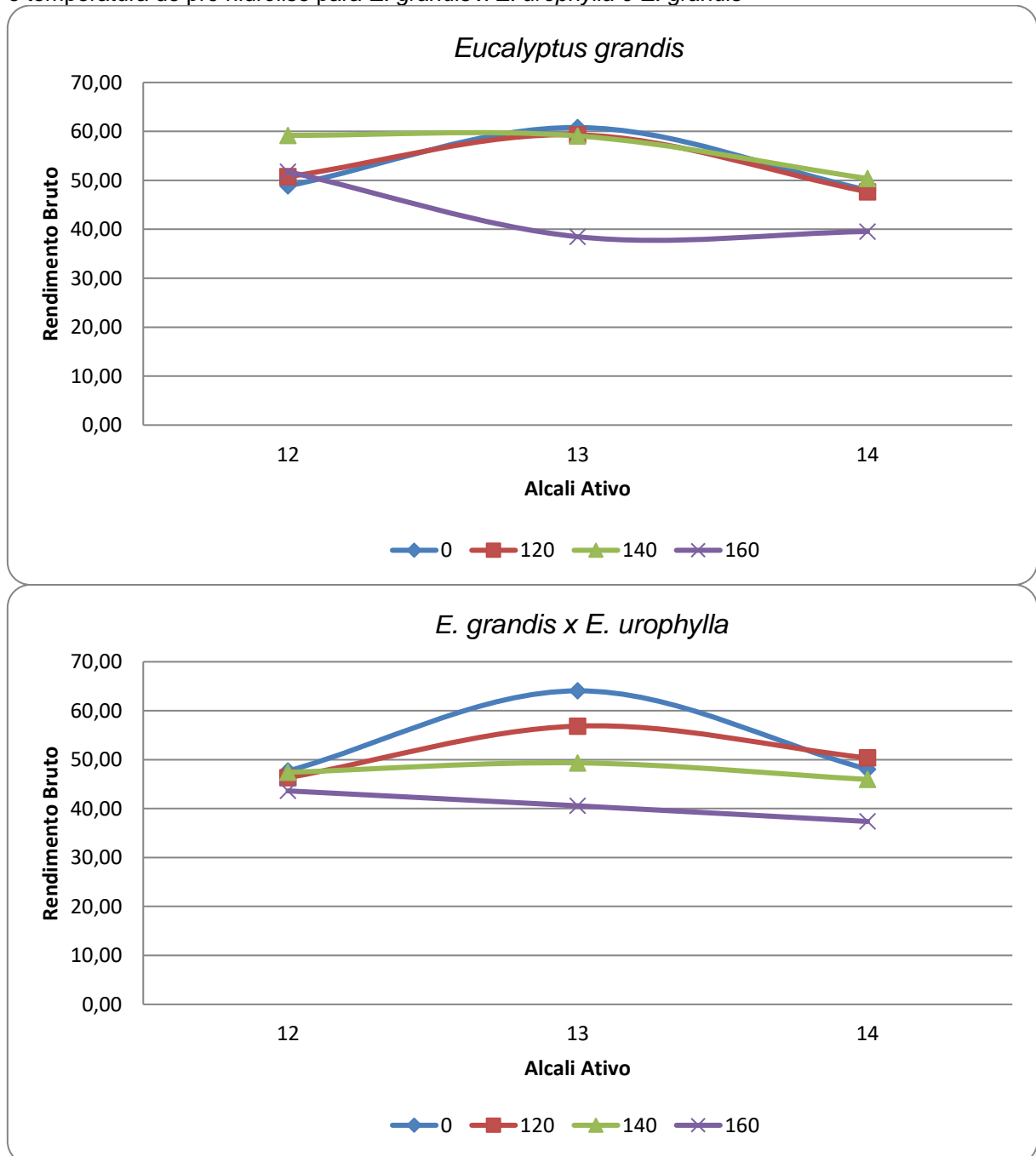
seria de 160°C a 14%; onde apresentou o rendimento de 32,73% de rendimento dos cavacos, enquanto no estudo do autor citado acima foi de 47,5%.

4.5.2 Rendimento Bruto Base Madeira Pré Hidrolisada

Estas diferenças podem ser explicadas por conta de algumas situações como: material genético e idades diferentes, tempo de cozimento e temperaturas divergentes no processo de cozimento.

Chirat, Lachenal e Sanglard (2015), submetendo cavacos de *Eucalyptus globulus* ao processo de auto Hidrólise antes do cozimento, afirmaram que a remoção das xilanas facilitam o processo de deslignificação da madeira, porem custando no rendimento da mesma; com isso a figura 9 mostra os resultados da madeira de para *E. grandis* e *E. grandis* x *E. urophylla* e com base no rendimento bruto base madeira com o processo de pré hidrolise inserido no sistema de cozimento kraft da madeira.

Figura9. Rendimento bruto base madeira pré hidrolisada dos cavacos combinados a teor de álcali ativo e temperatura de pré hidrólise para *E. grandis* x *E. urophylla* e *E. grandis*



Percebe-se na figura que de maneira geral, o rendimento dos cavacos aumentou em todas as combinações realizadas quando comparado ao processo tradicional descrito acima sem o processo de auto hidrolise, discordando com o trabalho de Chirat, Lachenal e Sanglard (2015). Esta diferença pode ser explicada devido ao tempo na temperatura máxima, onde no presente estudo foi de 30 minutos a 160°C, enquanto no estudo comparativo foi de 60 minutos a 180°C, removendo assim uma maior carga de hemiceluloses e celulosas consigo (holocelulosas), reduzindo o rendimento dos cavacos.

Dentre todas as condições de combinações, destaca-se a condição de 140°C a 13% de álcali ativo e 140°C a 12% para *Eucalyptus grandis* onde as amostras mostram valores parecidos com a testemunha; porem com economia de produtos no processo de polpação posteriormente, reduzindo assim o dano ambiental do processo.

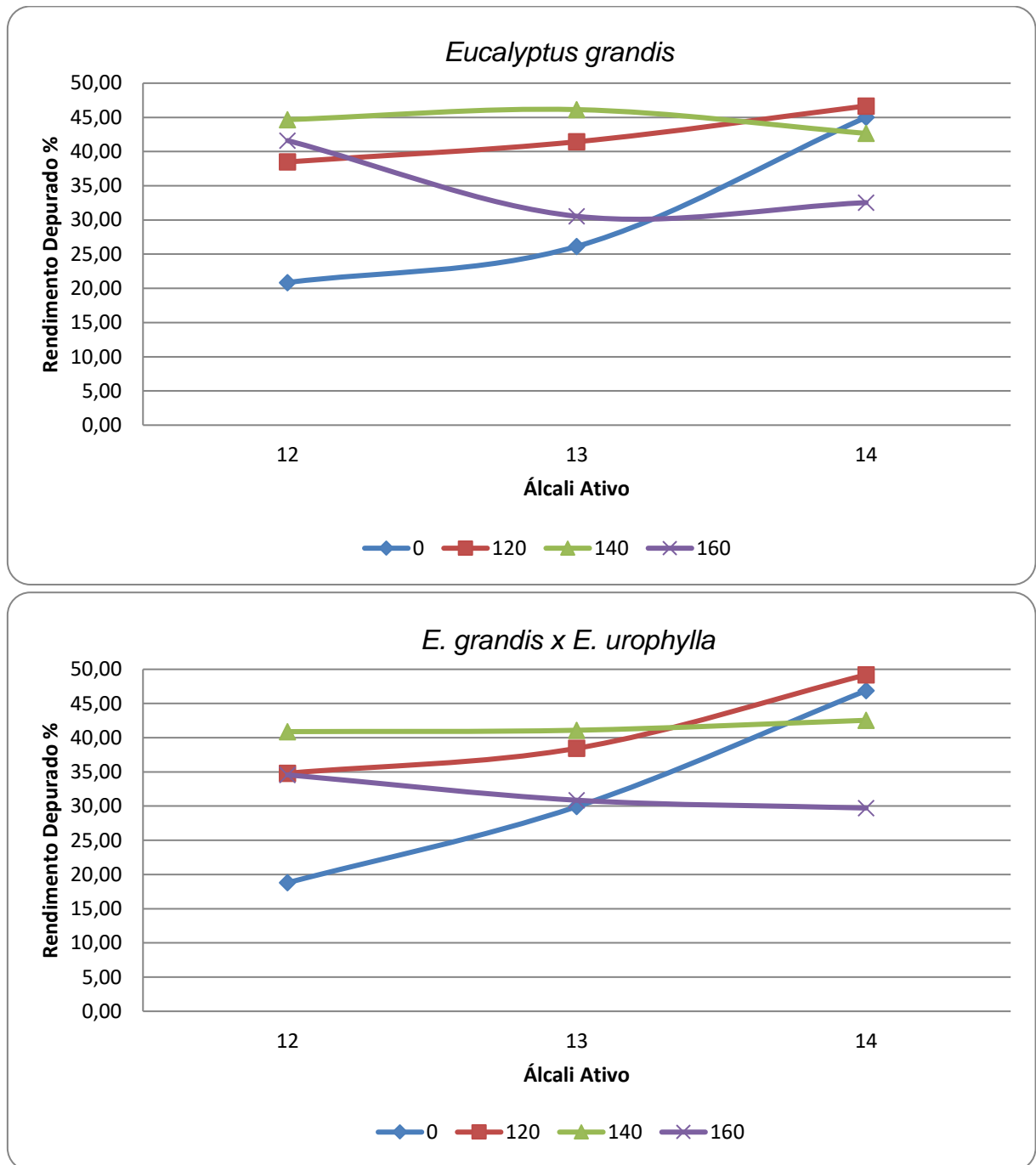
Outro dado da pesquisa mostra que para as temperaturas de 160°C as combinações realizadas com os teores de álcali não se mostraram efetivas quanto ao rendimento dos cavacos na espécie *E. grandis* x *E. urophylla* onde Sansígolo (2000) afirma que o rendimento aceitável para esta espécie é de 45% a 55%.

A melhor combinação indicada para utilizar a madeira auto hidrolisada é a de 120°C a 13% de álcali ativo em ambas espécies, na qual o *Eucalyptus grandis* mostrou - se superior a espécie *E. grandis* x *E. urophylla*.

4.5.3 Rendimento Depurado Base Madeira

Os resultados encontrados para rendimento depurado base madeira estão apresentados na Figura 10

Figura 10. Rendimento Depurado dos cavacos combinados a teor de álcali ativo e temperatura para *E. grandis* x *E. urophylla* e *E. grandis*



Observa-se na Figura 10, que o rendimento depurado mostrou que a melhor reação obtida foi de 120°C a 14% de álcali ativo para *Eucalyptus E. grandis* x *E. urophylla*. Este fato pode ser explicado pela afirmação de Almeida (2001),

onde estudando o rendimento depurado de espécies de *Eucalyptus*, percebeu que quanto menor tempo em temperatura máxima, menor será a formação de “finos e rejeitos” no processo de polpação.

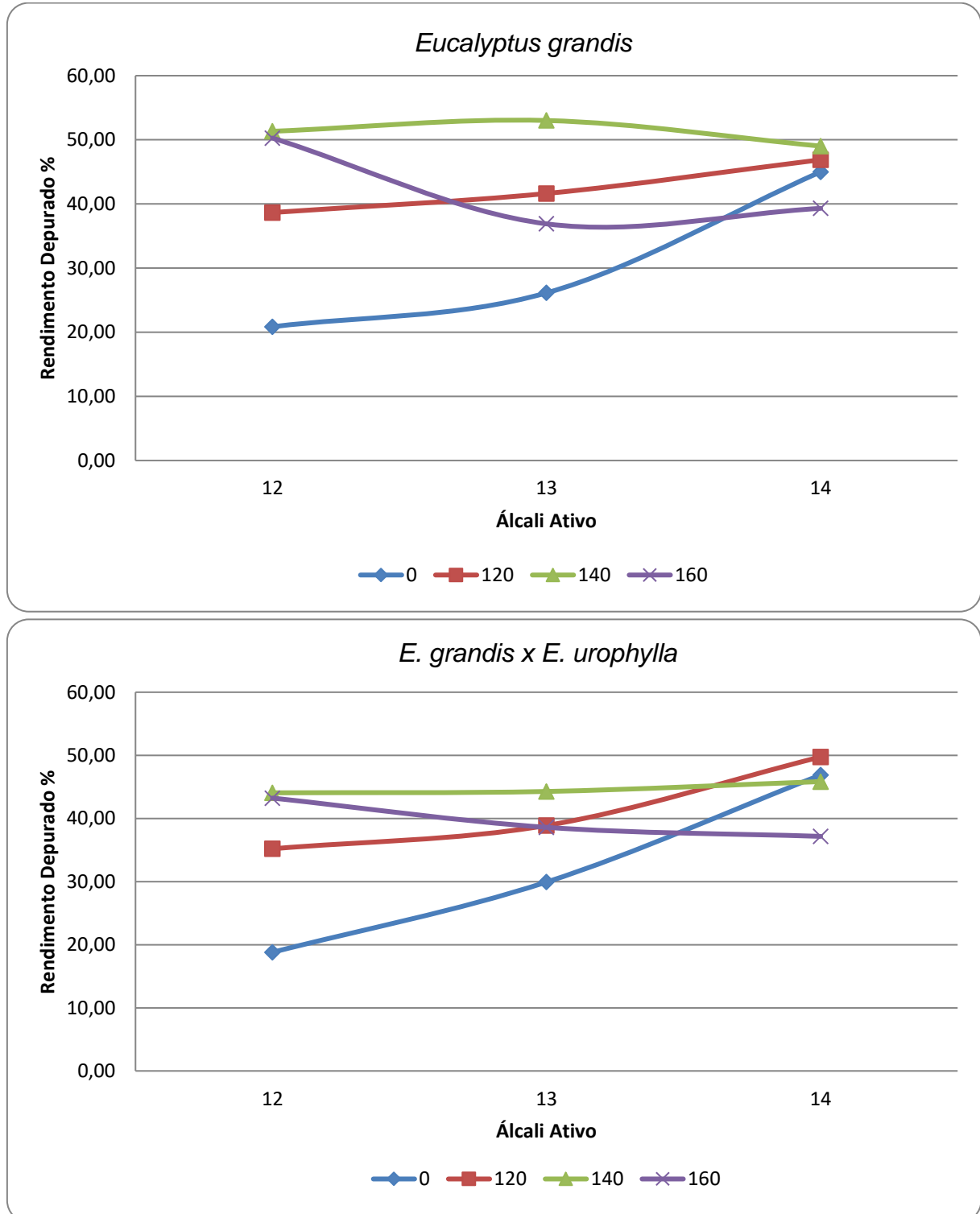
Quanto ao teor de álcali, não foi possível encontrar informações que comprovem o rendimento associado a condição descrita acima, porém existe outra informação que auxilia a confirmar a afirmação descrita acima que para *Eucalyptus grandis*, a mesma condição foi onde obteve-se o maior rendimento depurado.

Verifica-se ainda na figura que a condição de temperatura 140°C para *Eucalyptus grandis* ocorre-se a diminuição do rendimento conforme explicada eza & Freer (2011), as hemiceluloses são regiões amorfas, ou seja, região mais fáceis de reagir com produtos químicos utilizados na polpação.

4.5.4 Rendimento Depurado Base Madeira Pré Hidrolisada

Os valores obtidos para o rendimento depurado base madeira Pré hidrolisada estão dispostos na figura 11 para *E. grandis* x *E. urophylla* e *E. grandis*.

Figura 11. Rendimento Depurado Base madeira Pré Hidrolisada dos cavacos combinados a teor de álcali ativo e temperatura de Pré Hidrólise para *E. grandis* x *E. urophylla* e *E. grandis*



Após a passagem dos cavacos pelo processo de auto hidrólise, percebe-se que em todas as combinações de temperatura e álcali ativo, o processo foi altamente benéfico quando comparado ao processo tradicional (Figura 03), portanto seria indicado utilizar o processo de pré hidrólise para este parâmetro.

Nesta situação, o maior rendimento encontrado foi na combinação de 140°C a 12% de álcali ativo para *Eucalyptus grandis* mostrando que a temperatura tem maior influência do que a carga de álcali implantada ao licor branco; porém quando combinadas de maneira corretas, podemos obter melhores resultados.

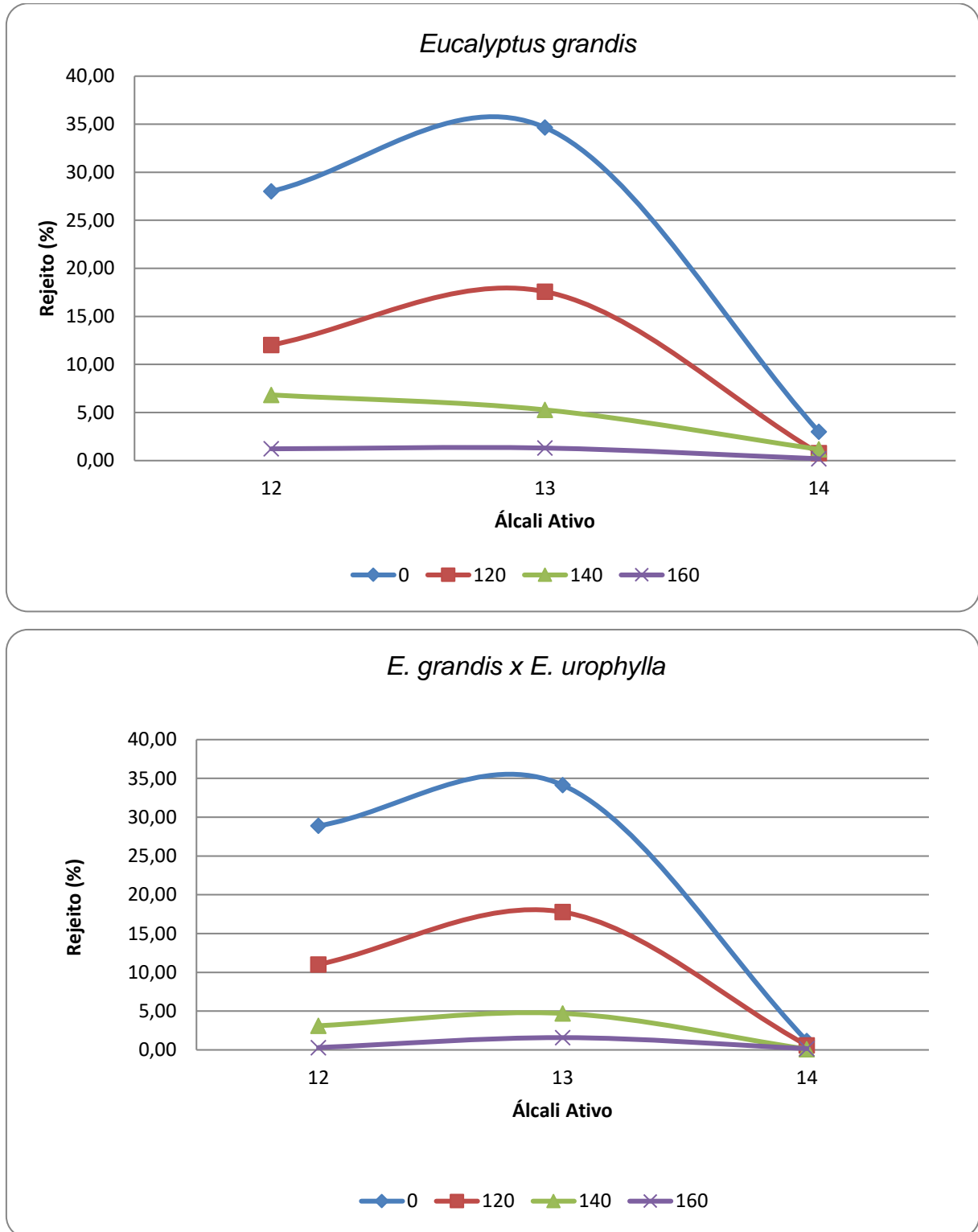
Doherty, Mousavyon e Fellows (2011); afirmam que quanto maior a temperatura implantada ao processo, maior será o seu rendimento, o que na pesquisa proposta não há concordância, pois, temperaturas de 160°C comparadas a de 140°C na mesma condição de álcali ativo, evidencia que as temperaturas de 140°C mostram-se superiores. Este fato pode ser explicado por conta das ramificações na cadeia de celulose e hemiceluloses, pois as mesmas como são intimamente ligadas, na temperatura de 160°C quando a hemiceluloses começa a ser retirada no processo, carrega consigo celulose também. A celulose se degrada em temperaturas mais elevadas por serem cadeias altamente polimerizadas. Seria mais ligada a quebra da lignina.

Portanto, e de extrema importância realizar maiores estudos de correlações entre temperaturas e cargas de álcali ativo para obter maiores informações sobre rendimento de polpa, sem alterar sua constituição, rendimento e conseguir retirar o máximo de hemiceluloses no processo sem a retirada de celulose.

4.6 Teor de Rejeito Base Madeira

Observa-se que para as 02 espécies, o teor de rejeitos base madeira foi diminuindo de acordo com o incremento da temperatura, onde com temperaturas mais elevadas, praticamente se extingue os rejeitos base madeira no estudo conforme mostra a Figura 12

Figura 12. Teor de rejeitos base madeira para *E. grandis* x *E. urophylla* e *E grandis*



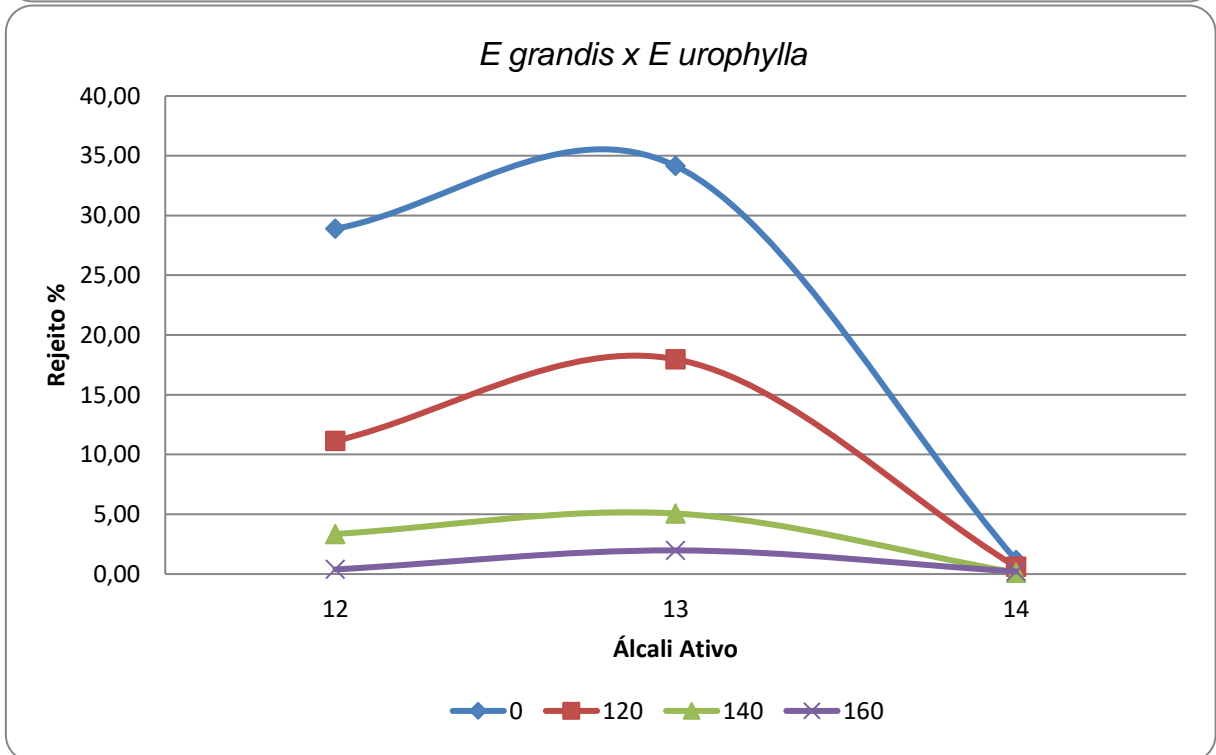
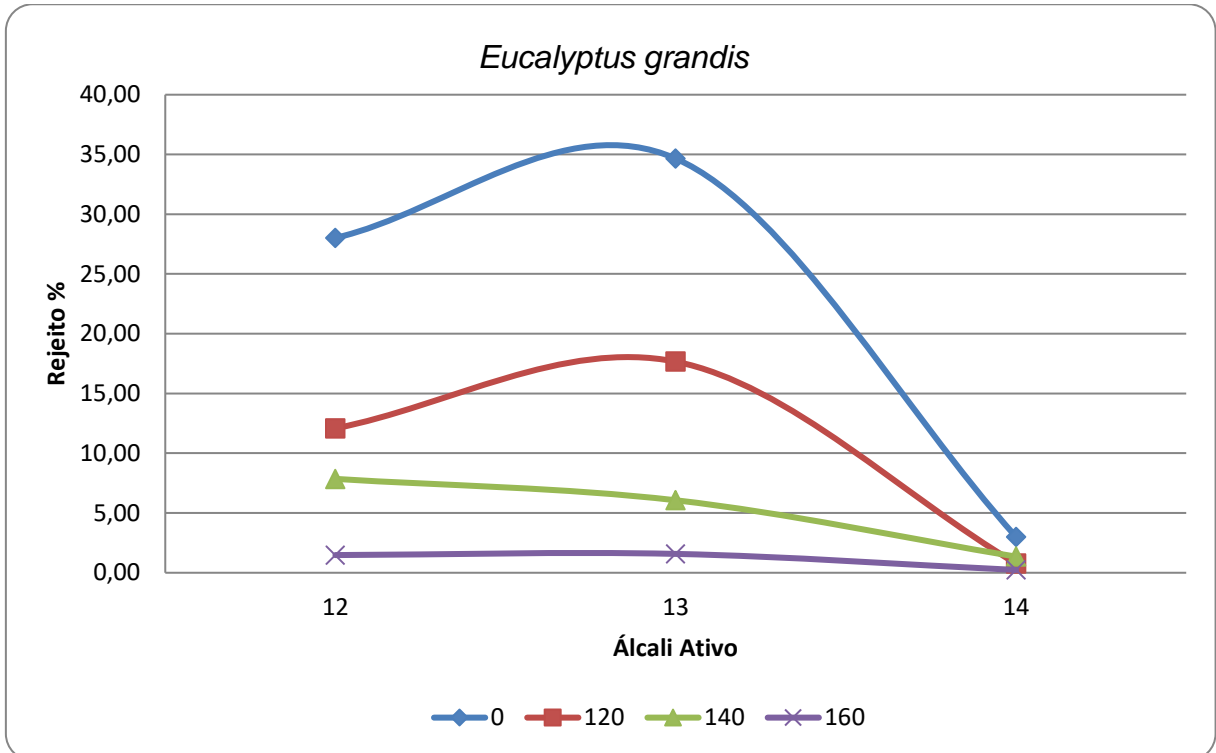
Estas alterações podem ser explicadas por vários motivos segundo Filho (1989). Cavacos mal dimensionados, impregnação de vapor, cozimento desuniforme, entre outras situações podem alterar o teor de rejeitos quando relacionado a altas temperaturas. Outro dado importante que deve-se levar em conta, é que o teor de

rejeitos não deve ser levado em consideração como único parâmetro de avaliação, pois ele também necessita estar vinculado a fatores como rendimento depurado e rendimento bruto, pois se avaliar a escolha da condição apenas pelo teor de rejeitos, as opções escolhidas seriam as com menor teor de rejeitos (160°C em 14% de álcali para ambas espécies), porém nestas condições, os rendimentos bruto e depurado são afetados negativamente por estes parâmetros.

Avaliando a melhor condição de rendimentos bruto e depurado relacionado ao teor de rejeitos, sugere-se a escolha da condição 140°C a 14% para *Eucalyptus E. grandis* x *E. urophylla* e 120°C a 14% para *Eucalyptus grandis*, mostrando assim que teor de álcali mais indicado para a redução a redução do teor de rejeitos e a formação de “finos “é de 14% de álcali ativo, concordando com Morais 2015 que afirma que a temperatura e o teor de Álcali podem influenciar o rendimento e o teor de rejeitos.

4.6.1 Teor de Rejeitos Base Madeira Pré Hidrolisada

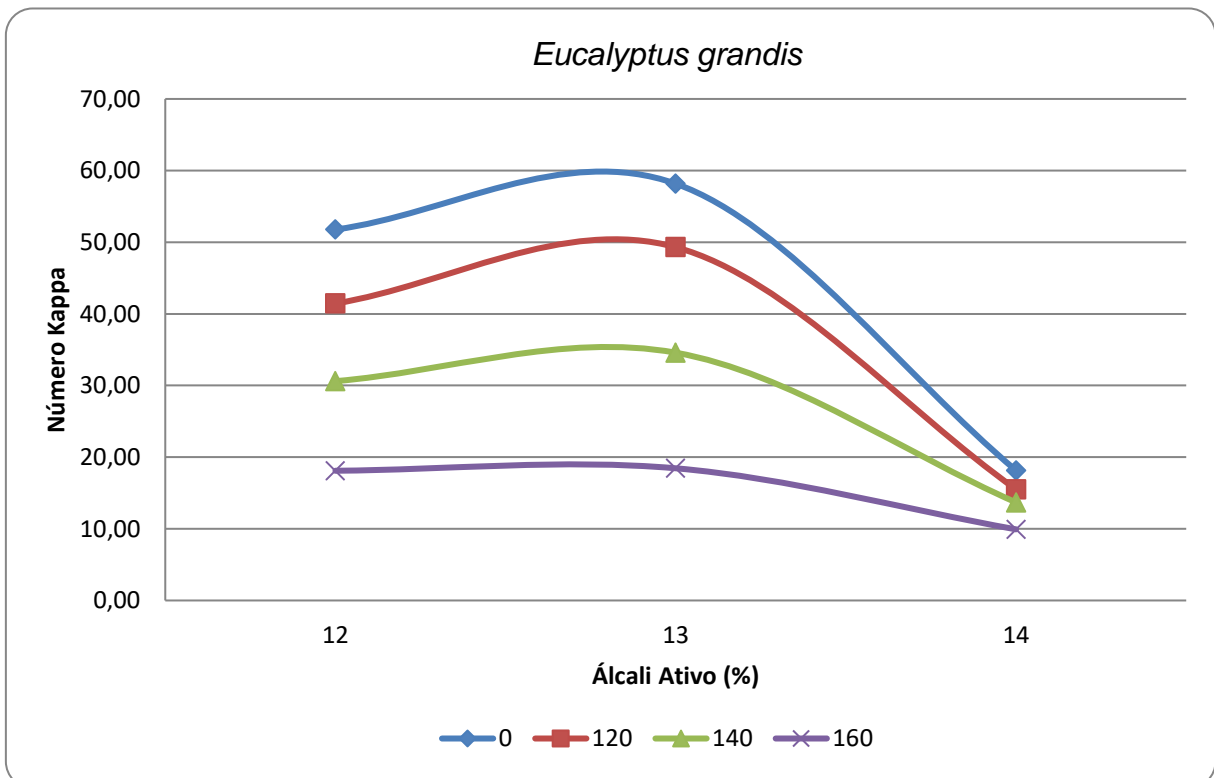
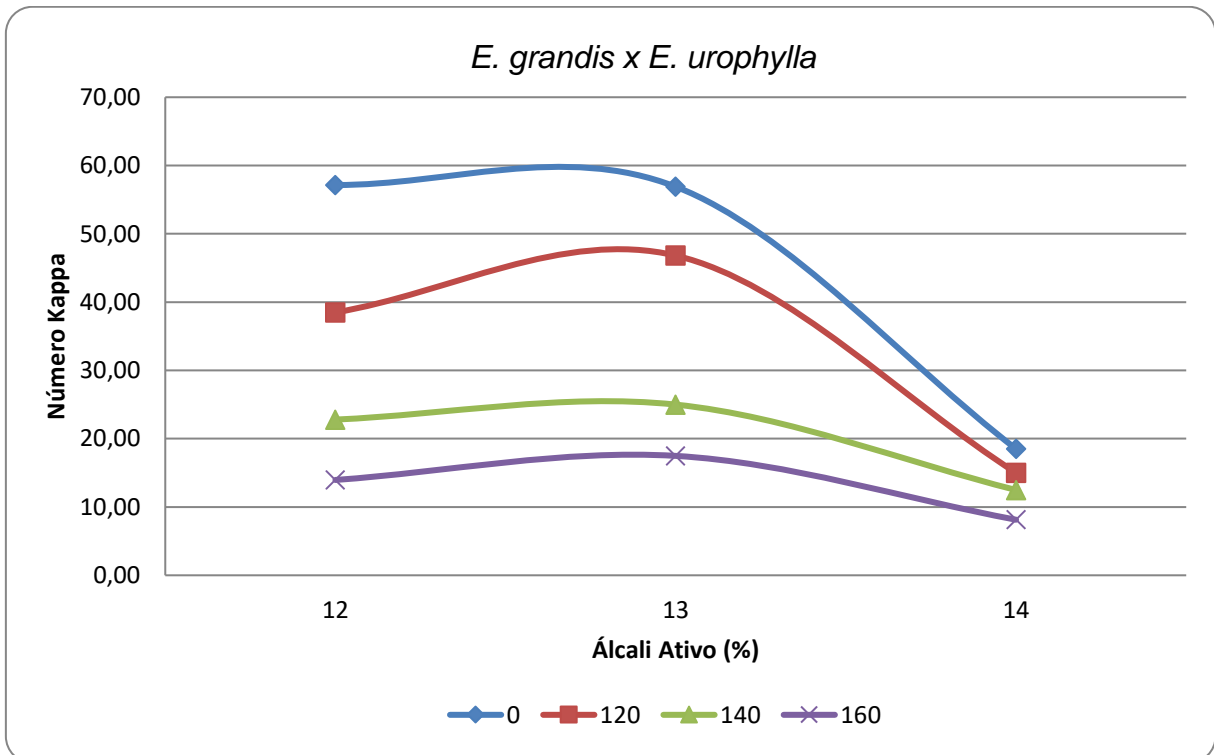
Como pode -se observar, não houve diferença significativa para o teor de rejeitos quando o material foi tratado pelo processo de auto hidrolise, quando comparado ao processo tradicional. O que se afirma, é que a temperatura diminui consideravelmente o índice de rejeitos atrelado ao teor de álcali adequando para cada espécie conforme a Figura 13.

Figura 13. Teor de rejeitos base madeira pre hidrolisada para *E. grandis* x *E. urophylla* e *E. grandis*

4.7 Número Kappa

Na figura 14 estão apresentadas algumas considerações sobre os resultados de número kappa para as espécies de *Eucalyptus grandis* e *E. grandis* x *E. urophylla* em condições de cavacos Pré Hidrolisados.

Figura.14. Relação Número Kappa x Álcali Ativo para *E. grandis* x *E. urophylla* e *E. grandis*



Segundo Klock (2000) o número kappa é uma maneira tradicional de se verificar a qualidade da polpa obtida no final do cozimento dos cavacos. Gouvea et al. (2009) afere que quanto maior o número kappa, maior a quantidade de lignina residual na polpa, e mais difícil será o seu branqueamento.

É possível avaliar que a tendência de que quanto maior a carga de álcali ativo impregnado nos cavacos junto ao incremento da temperatura, os valores de referência de kappa vão decrescendo regularmente tanto para *Eucalyptus grandis* quanto para *E. grandis x E. urophylla*.

Observa-se também que o incremento de temperatura teve maior influência do que a combinação de álcali ativo, onde temperaturas mais altas combinadas com as condições menos agressivas de acidez no licor branco, mostraram os resultados mais interessantes para número kappa, confirmando a literatura.

No presente trabalho, as melhores combinações foram as de 160°C a 12% e 13% de álcali ativo para *Eucalyptus grandis*, mostrando assim também a influência da espécie; concordando com Foelkel (2009) que afere em seus estudos que espécies de *Eucalyptus grandis* foram mais viáveis para número kappa quando comparados com *Eucalyptus globulus* ou *E. grandis x E. urophylla*.

Nas figuras 16, 17, 18, 19, 20, 21 e 22, observa-se os valores simulados ideias de álcali ativo para a obtenção de número Kappa 18 para *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* nas seguintes condições: Testemunha, 120°, 140° e 160°.

Figura 15 - Condição ideal de Kappa 18 para *Eucalyptus grandis* a 0°

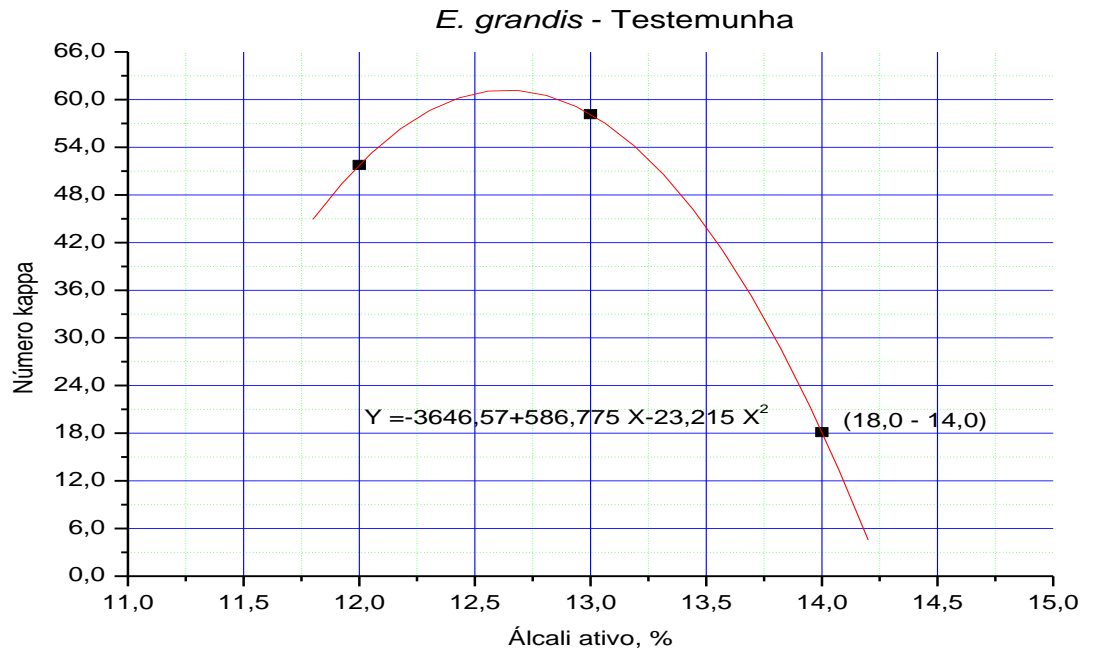


Figura 16 - Condição ideal de Kappa 18 para *Eucalyptus Grandis* x *Eucalyptus Urophylla* e *Eucalyptus Grandis* a 0°

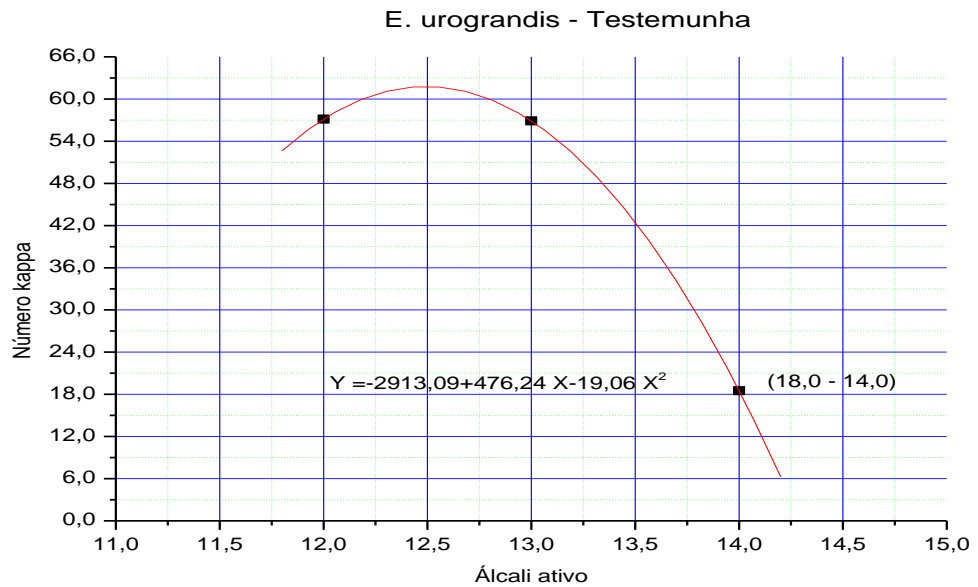


Figura 17 - Condição ideal de Kappa 18 para *Eucalyptus grandis* a 120°C

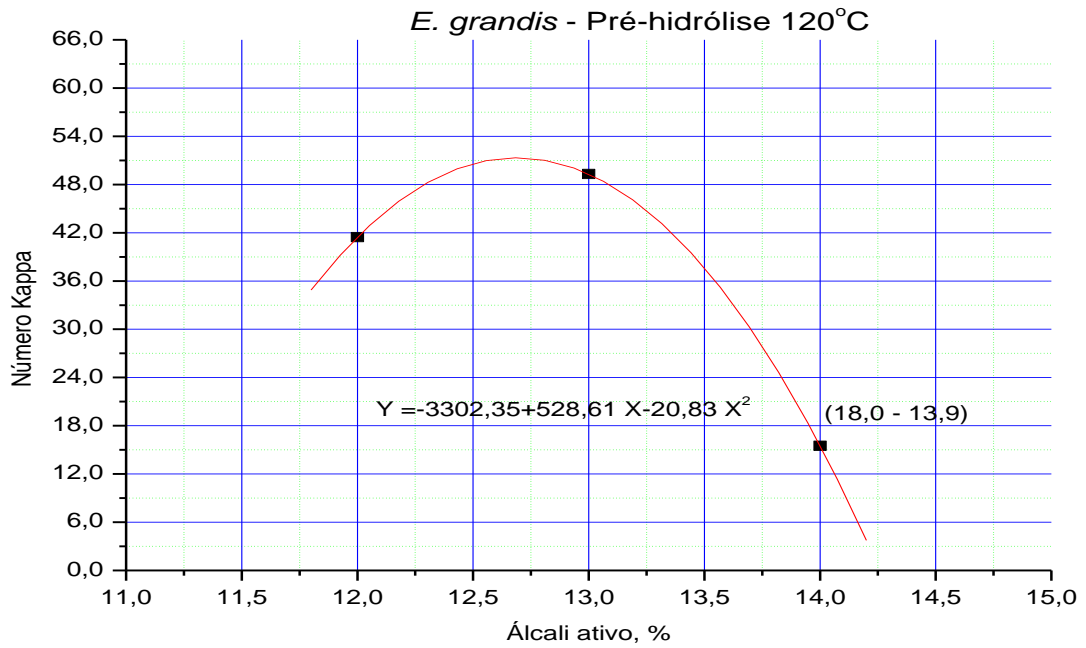


Figura 18 - Condição ideal de Kappa 18 para *Eucalyptus Grandis* x *Eucalyptus Urophylla* e *Eucalyptus Grandis* a 120°C

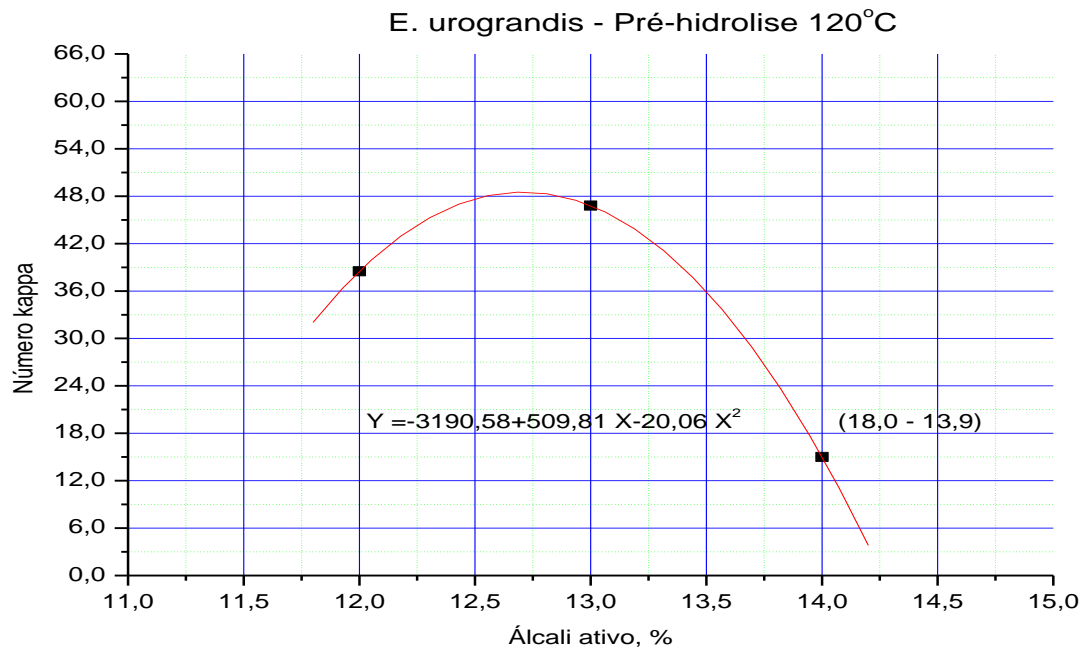


Figura 19 - Condição ideal de Kappa 18 para *Eucalyptus grandis* a 140°C

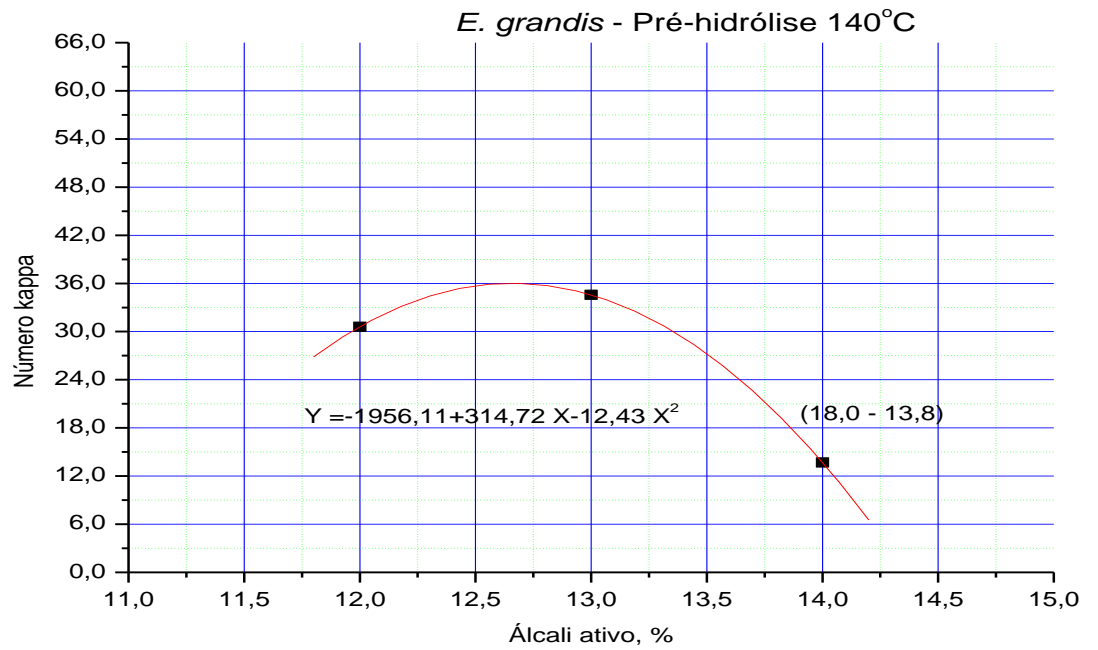


Figura 20 - Condição ideal de Kappa 18 para *Eucalyptus Grandis* x *Eucalyptus Urophylla* e *Eucalyptus Grandis* a 140°C

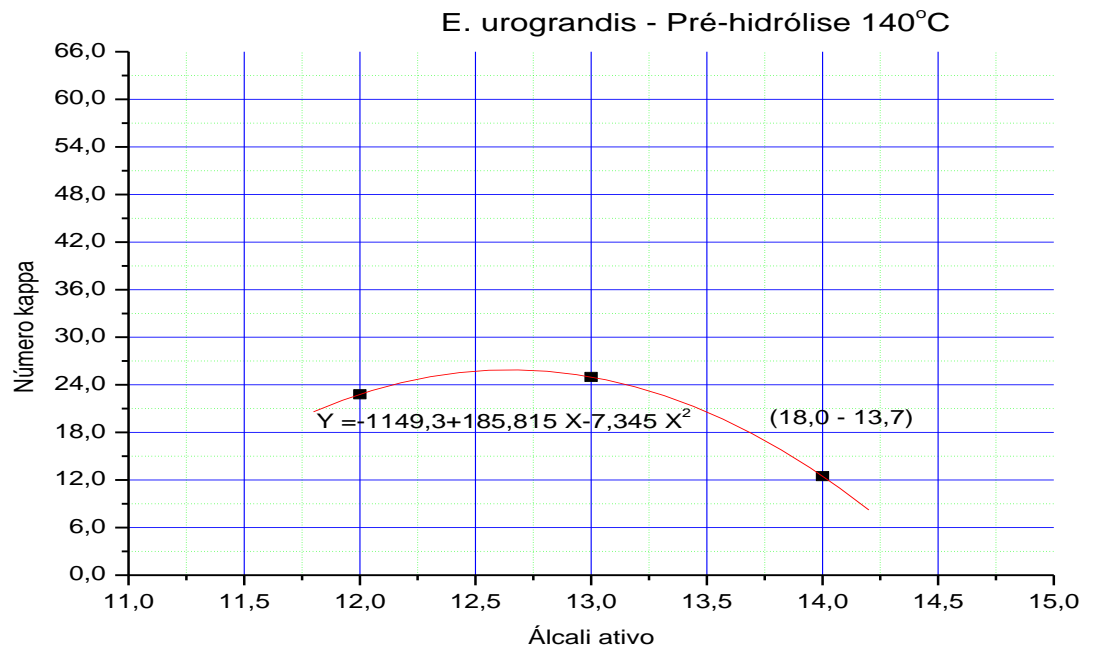


Figura 21 - Condição ideal de Kappa 18 para *Eucalyptus grandis* a 160°

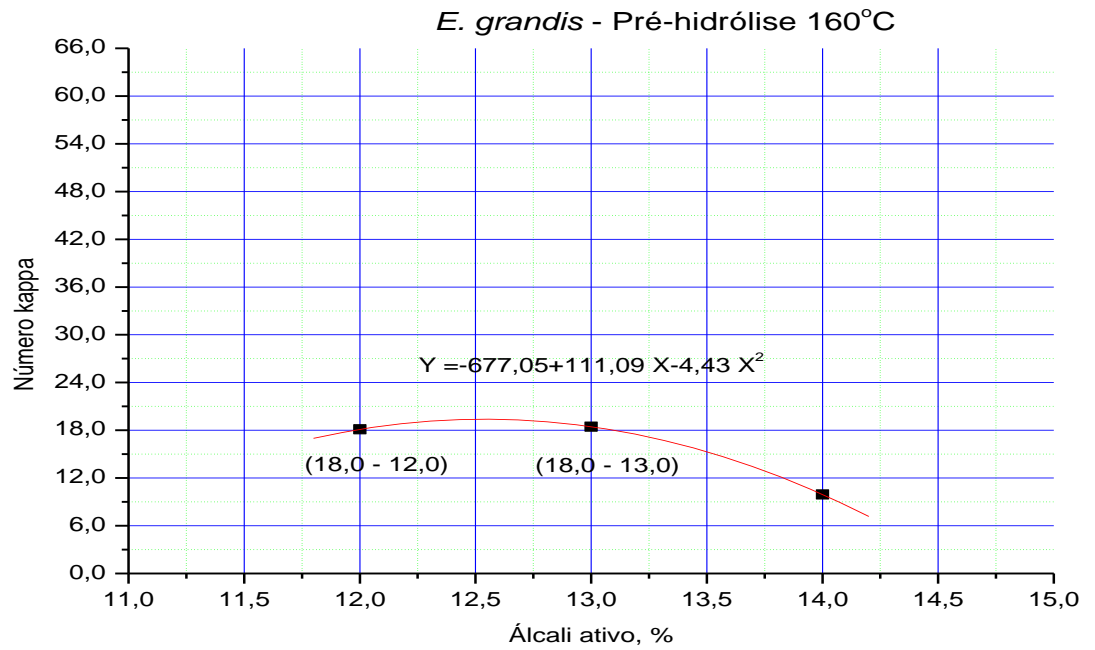
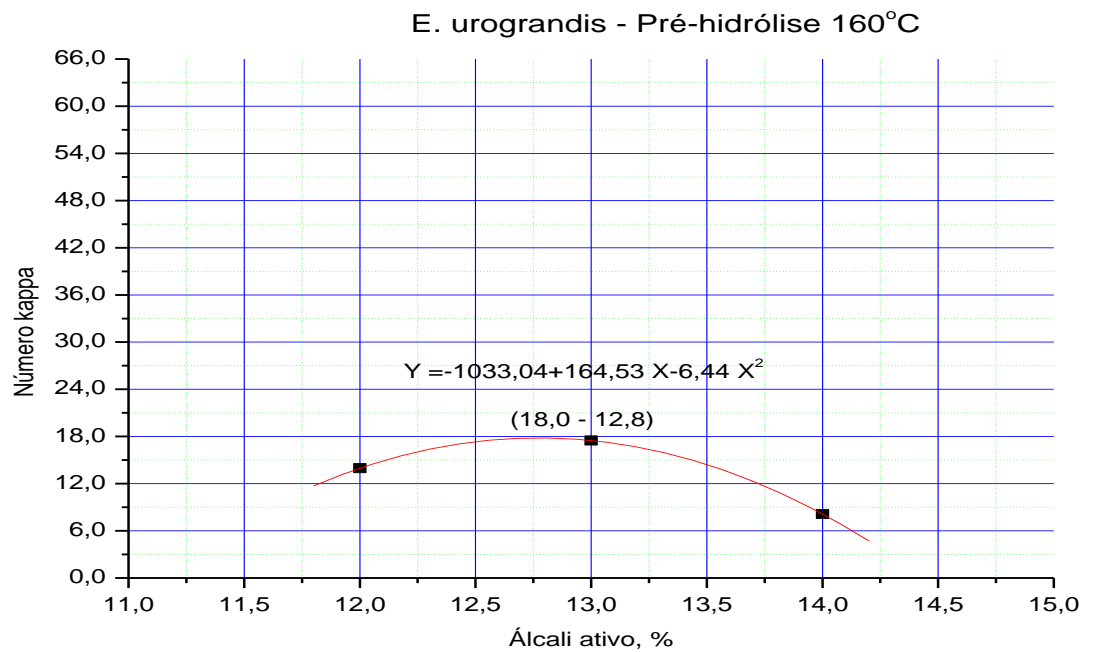


Figura 22 - Condição ideal de Kappa 18 para *Eucalyptus Grandis* x *Eucalyptus Urophylla* e *Eucalyptus Grandis* a 160°



A partir da visualização de todos os gráficos, pode-se afirmar que para encontrar o tão desejado kappa 18, as temperaturas não tiveram a influência desejada, e sim o que mais influenciou para chegar ao kappa desejado foi o teor de álcali adicionado em cada amostra.

No trabalho de Santos (2000) para *Eucalyptus grandis* e *globulus*, existe a afirmação de que os valores ideais para número kappa estão enquadrados na faixa de 15 a 19 para obter maiores rendimento de branqueamento e polpação, concordando com os dados da pesquisa proposta na simulação; com isso quanto menor a quantidade de álcali utilizado, e número kappa mais próxima de 18, teremos qualidade de polpa ideal para produção de celulose, e hemiceluloses menos degradadas no licor negro destinadas para utilização de produtos mais nobres como etanol, produção de cosméticos, fármacos, entre outros.

5. CONCLUSÕES

Com o incremento da temperatura no processo de auto hidrólise o rendimento apresenta alteração para ambas espécies. Reações com maiores índices de temperaturas afetam significativamente o rendimento do processo de auto hidrólise.

Reações a 120°C afetam pouco o rendimento dos cavacos no processo de auto hidrólise em ambas as espécies.

Dentre todas as condições de combinações, destaca-se a condição de 140°C a 13% de álcali ativo e 140°C a 12% para *Eucalyptus grandis* onde as amostras mostram valores parecidos com a testemunha.

Temperaturas de 160°C nas combinações realizadas com os teores de álcali não se mostraram efetivas quanto ao rendimento dos cavacos na espécie *E. grandis* x *E. urophylla*

A melhor combinação indicada para utilizar a madeira pré hidrolisada é a de 120°C a 13% de álcali ativo em ambas espécies, na qual o *Eucalyptus grandis* mostrou - se superior a espécie *E. grandis* x *E. urophylla*.

Para número Kappa, as melhores combinações foram as de 160°C a 12% e 13% de álcali ativo para *Eucalyptus grandis*, mostrando assim também a influência da espécie no resultado.

A utilização da *Eucalyptus grandis* mostrou mais eficaz no processo de auto hidrólise quando comparado a espécie *E. grandis* x *E. urophylla*.

Conclui-se que, a auto hidrólise apresentou eficácia removendo a maior parte das hemiceluloses e apenas atacando ligeiramente a lignina e a celulose.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J.M.; SILVA, D.J. Efeito da qualidade de extrativos e da acessibilidade do licor na polpação kraft de clones de *Eucalyptus*. In: **CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP**, 34., São Paulo, 2001. **Anais**. São Paulo: ABTCP, 2001. P. 1-14. ABRAF. Anuário estatístico ABRAF 2013 ano base 2012 / ABRAF. – Brasília: 2013. 148 p.
- BAEZA, J.; FREER, J. Chemical characterization of wood and its components. In: HON, D. N. S.; SHIRAIISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2001. 914 p.
- BASSA, A.G.M.C.; SILVA JUNIOR, F.G. da; 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**, n.75, p.19-29, 2007.
- BERTOLUCCI, F. de L. G., et al. Produção e utilização de híbridos de eucalipto. **Silvicultura**, São Paulo, v. 26, n. 51, p. 12- 16, 1995.
- BRACELPA. **Relatório Estatístico** 2014. Associação Brasileira de Celulose e Papel
- BREEN, a.; SINGLETON, F. L. Fungi in lignocellulose breakdown and biopulping. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 10, p. 252-258, 1999
- BURNES, T.; Wood degradation and biological pulping and bleaching. **Pulp and Paper industry**.2000, 2646-2651.
- CAMPINHOS, E.; SILVA, E. C. **Development of tree of future**. Sevilha: ESPRA, 1990. 22p
- CARVALHO, A. M.; NAHUZ, M. A. R. Interferência na qualidade e rendimento de polpa celulósica de eucalipto devido ao uso múltiplo da madeira. **Cerne**, Lavras, v. 10, n. 2, p. 242-256, jul. /dez. 2004.
- CARVALHO, D.M. et al. Estudo da relação entre condições de polpação e propriedades físico-mecânicas do papel. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.39, n.3, p.575-584, 2015.
- CASTRO, J. F. et al. Optimal pretreatment of *Eucalyptus globulus* by hydrothermolysis and alkaline extraction for microbial production of ethanol and xylitol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 5713-5720, mar. 2013
- CHAMBOST, V.; MCNUTT, J.; STUART, P. R. Guided tour: implementing the forest biorefinery (FBR) at existing pulp and paper mills. **Pulp & Paper**, Canadá, v. 109, n. 7, p. 1-9, 2008.
- CHIRAT, C.; LACHENAL, D.; SANGLARD, M. Extraction of xylans from hardwood chips prior to kraft cooking. **Process Biochemistry**, v. 47, p. 381-385, jan. 2012.

COWLING, E.B. Physical and chemical constraints in the hydrolysis of cellulose and lignocellulosic materials. **Biotechnology and Bioengineering Symposium**. n. 5, p. 163181, 1975.

D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.). **Celulose e papel**. 2. ed. São Paulo: Departamento de divulgação do IPT, 1988. v. 1: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica.

de *Eucalyptus globulus*: características da lignina e da polpa. **O Papel**, DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Review. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, 259-276, march. 2011.

EL HAGE, R. et al. Effect of autohydrolysis of *Miscanthus x giganteus* on lignin structure and organosolv delignification. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 9321.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin, New York: **Walter de Gruyter**, 1989. 613 p.

FERREIRA, M. Melhoramento e a silvicultura intensiva clonal. **IPEF, Piracicaba**, n. 45, p. 22-30, 1992.

FOELKEL, C. E. B. Visão e ação: complementos mais que necessários ao setor de base florestal. **Revista Opiniões**, Ribeirão Preto, p. 58 -59. 2007.

FOELKEL, C. E. B.; BARRICHELO, L. E. G. **Método picnométrico para determinação do peso e volume específico de substâncias lenhosas**. Disciplina Qualidade da Madeira, UFV, TEC 330, no P.6, mar. 1977

FOELKEL, C. E. B.; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J. O. M. Processo de pré-hidrólise kraft para produção de celulose para dissolução a partir de madeira de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, v. 40, p. 54-62, ago. 1979.

FOELKEL, C.E.B. Eucalyptus online book & newsletter. São Paulo: **Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel**, 2009.

FOELKEL, C.E.B. Madeira do eucalipto: da floresta ao digestor. **Boletim Informativo IPEF**, v.6, p.72-87, 1978.

FORSSTRO, M .A. GELLERS TEDT G JOUR P JIEBING LI 2005 **IPBC Preprints** p 309 June 14 16 Stockholm Sweden

FREIRE, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Neto, C. P.; Identification of new hydroxy fatty acids and GARROTE, G. et al. Effects of *Eucalyptus globulus* wood autohydrolysis conditions on the reaction products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 22, p. 9006-9013, sep. 2003.

GARCIA, C.; MORA, A. **A cultura do eucalipto no Brasil**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Silvicultura, 2000.

GARROTE, G. et al. Effects of *Eucalyptus globulus* wood autohydrolysis conditions on the reaction products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 22, p. 9006-9013, sep. 2007.

GARROTE, G. et al. Effects of *Eucalyptus globulus* wood autohydrolysis conditions on the reaction products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 22, p. 9006-9013, sep. 2009

GARROTE, G.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Generation of xylose solutions from *Eucalyptus globulus* wood by autohydrolysis-posthydrolysis processes: posthydrolysis kinetics. **Bioresource Technology**, v. 79, p. 155-164, fev. 2001a.

GARROTE, G.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Manufacture of xylose-based fermentation media from corncobs by posthydrolysis of autohydrolysis liquors. **Applied. Biochemistry and Biotechnology**, v. 95, p. 195-207, july. 2001b.

GARROTE, G.; PARAJÓ J. C. Non isothermal autohydrolysis of *Eucalyptus* wood. **Wood Science and Technology**, v. 36, p. 111-123, nov. 2002.

GOMIDE, J. L., et al. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* no Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GOMIDE, J. L. et al. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 1, p. 129–137, nov. 2005.

GOUVÊA, A. F. G. et al. Avaliação da madeira e da polpação kraft em clones de eucaliptos. **R. Árvore**, Viçosa, v. 33, n. 6, p.1175-1185, 2009.

GULLICHSEN, J. Forest products chemistry. In: STENIUS, P. **Papermaking science and technology**. Helsinki: KTH, 2000 350p. (v.3)

GULLICHSEN, J. PAULAPURO, H. Chemical pulping. In: STENIUS, P. **Papermaking science and technology**. Helsinki: KTH, 2000. 496 p. (v.6b)

GULLICHSEN, J.; C.J. FOGELHOLM. **Chemical Pulping**. Atlanta: TAPPI Press, Helsinki. 693 p. 1999.

GÜTSCH, J. S.; NOUSIAINEN, T.; SIXTA, H. Comparative evaluation of autohydrolysis and acid-catalyzed hydrolysis of *Eucalyptus globulus* wood. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 77-85, jan. 2012.

IKEMORI, Y. K **Genetic variation in characteristics of *Eucalyptus spp. grandis* raised from micro-propagation and seed**. 1990. 123 p. PhD Thesis, Oxford University, Oxford, 1990.

KESHWANI, D. R. Biomass Chemistry. In: CHENG, J. **Biomass to renewable energy processes**. London: Boca Raton, 2010. 505p.

KIM, Y.; MOSIER, N. S.; LADISCH, M. R. Enzymatic digestion of liquid hot water pretreated hybrid poplar. **Biotechnol. Prog.**, v. 25, n. 2, p. 340-348, march. 2009.

KLOCK, Umberto. Qualidade da madeira juvenil de *Pinus Maximinoi* H. E. Morre. **Tese (Doutorado em Ciências Florestais)** –Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 324p. 2000

LASER, M. et al. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. **Bioresource Technology**, v. 81, p. 33-44, 2002.

LIMA, A.F.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. Pré-hidrólise da madeira: influência de algumas variáveis. **O Papel**, São Paulo, v. 43, p. 39-50, mar. 1982.

LOHMEIER-VOGEL, E. M.; SOPHER, C. R.; LEE, H. Intracellular acidification as a mechanism for inhibition by acid hydrolysis derived inhibitors of xylose fermentation by yeast. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v.10, 1998

LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L. Remoção de hemiceluloses da madeira por tratamento de auto-hidrólise. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 3, p. 541-550, jul.-set. 2011.

MORA, A. L.; GARCIA, C. H. A cultura do eucalipto no Brasil. **Sociedade Brasileira de Silvicultura**, São Paulo, SP. 2000.

MORAIS, A P S Efeito do processo de auto-hidrólise e caracterização química da madeira de *Eucalyptus grandis* X *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*. 92p 2015

MORAIS, A. P. S. et al. Effects of autohydrolysis of *Eucalyptus urograndis* and *Eucalyptus grandis* on influence of chemical components and crystallinity index. In: Elsevier **Bioresource Technology** 214 623–628, abril 2016.

MOSCA, Y. Avaliação da qualidade da madeira de três clones de *Eucalyptus*, aos cinco anos de idade. 2010. 39p. **Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel)**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2010.

OLIVEIRA, J. G. L., et al. Parâmetros quantitativos da anatomia da madeira de eucalipto que cresceu em diferentes locais. **Rev. Árvore**, Viçosa, v. 36, n. 3, p. 559-567, 2012.

PADULA.R.R, **Estudo comparativo de métodos para determinação de densidade básica de cavacos e discos de madeira**. 2013.52p. Dissertação - Universidade Estadual Paulista, Botucatu, SP, 2013.

PARAJÓ, J. C.; DOMINGUEZ, H.; DOMINGUEZ, J M Biotechnological production of xylitol. Part 3: Operation in culture media made from lignocellulose hydrolysates. **Biosource Technol.**, v. 66, p 25-40, 1998.

PEREIRA, J. C. D., et al. Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil. Colombo: **Embrapa Florestas**, 2000. 113 p.

QUEIROZ, S. C. S, **Efeito das características anatômicas e químicas na densidade básica da madeira e na qualidade da polpa de clones de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Urophylla***. 2002. 74p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.

RAFQUL, I. S. M. A.; SAKINAH, A. M. M. Design of process parameters for the production of xylose from wood sawdust. **Chemical engineering research and design**, dec. 2011.

- ROBINSON, L. C. Controle da Qualidade. 2.ed. Porto Alegre: **SENAI**, 144p., 2002
- ROMANÍ, A. et al. Eucalyptus globulus wood fractionation by autohydrolysis and organosolv delignification. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 5896-5904, febr. 2011
- RUY, O.F. Variação da qualidade da madeira em clones de Eucalyptus urophylla S. T. Blake da Ilha de Flores, Indonésia. 1998. 69 p. **Dissertação (Mestrado)** - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1998
- SANSÍGOLO, C. A.; CURVELO, A. A. S. Deslignificação em etanol-água agosto, p.23-29, 1994.
- SANSÍGOLO, C.A. **Seleção de árvores matrizes para a produção de polpa Kraft-AQ**. 2000.157 f. Tese (Livre Docência em Ciência Florestal) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu, SP, 2000.
- SANTIAGO, L. F. F.; CARASCHI, J. C. Processo de pré-hidrólise para madeira de Eucalyptus urograndis. In: **Simposio Internacional de iniciação científica da USP** , 16., Piracicaba, 2008. Resumos..Disponível em: <<https://uspdigital.usp.br/siicusp/cdOnlineTrabalhoVisualizarResumo?numeroInscricaoTrabalho=4483&numeroEdicao=16>>. Acesso em: 20 ago. 2016.
- SANTOS, C. R. **Métodos não-convencionais para determinação de celulose como parâmetro de seleção de árvores matrizes visando a produção de polpa kraft-AQ**. 2000. 117f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Madeira)-Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz-Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.
- SANTOS, R. et al. Produção de polpa kraft a partir de madeira pré-hidrolisada de eucalipto. In: **ABTCP INTERNATIONAL PULP AND PAPER CONGRESS, 45.; IBEROAMERICAN CONGRESS ON PULP AND PAPER RESEARCH, 7.**, São Paulo, 2012. Proceedings.... São Paulo: ABTCP, 2012.
- SANTOS, R.; CARASCHI, J. C. Influência da pré-hidrólise na madeira de Eucalyptus urograndis. In: **SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP** , 17., São Carlos, 2009. Disponível em: Acesso em: 17 ago. 2016.
- SANTOS, S.; SANSÍGOLO, C. A. Influência da densidade básica da madeira de clones de Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla na qualidade da polpa branqueada. **Ciência Florestal**, v.7, n.1, p.53-63, 2007
- SILVA, D. D. V.; FELIPE, M. G. A.; MANCILHA, I.M.; LUCHESE, R. H.; SILVA, S.S. Inhibitory effect of acetic acid on bioconversion of xylose in xylitol by *Candida guilliermondii* in sugarcane bagasse hydrolysate. **Braz J. Microbiol**, v. 35, p 248 – 254, 2004
- SILVA, D. D. V.; MANCILHA, I.M. Factors that affect the biosynthesis of xylitol by xylose- fermentation yeasts – A review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v 70/72 p 331-339 1998

SILVÉRIO, et al. Lipophilic extractives of *E. urograndis*. **Bioresources**, v. 2, n. 2, p. 157-168, 2007.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry** : fundamentals and applications. 2nd ed. Helsinki: Academic Press, p. 293, 1992.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry**: fundamentals and applications. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1993. 293p.

SMALIAN, H. L. Beitrag zur Holzmesskunst Strausund: **Dank**, 1937. 124 p.

SMITH, A.; CULLINAN, H.; KRISHNAGOPALAN, G. Effect of hot water extraction conditions on the subsequent kraft pulping of pine chips. **TAPPI Engineering, Pulping & Environmental Conference**, Portland, Oregon, p. 1-13, August. 2008.

SMOOK, G. A. Manual para técnicos de pulpa y papel. 1. Ed Atlanta: **Tappi Press**, 1990. 396p.

SOUZA, C.R. et al. Comportamento da *Acacia mangium* e de clones de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* em plantios experimentais na Amazônia Central. **Scientia Forestalis**, n. 65, p. 95-101, 20

STAMM, A.J. **Wood and cellulose science**, New York: Ronald Press, 1964. 549 p

SUZANO. Apresentação em maio de 2011. Disponível em www.suzano.com.br.

WHETTEN, R.; SEDEROFF R. Lignin biosynthesis. **Plant Cell**7: p.1001-1013, 1995

