

UNESP
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

POLPAÇÃO KRAFT E KRAFT/AQ DA MADEIRA DE HÍBRIDO *Eucalyptus urograndis* DESTINADA À PRODUÇÃO DE POLPA PARA DISSOLUÇÃO

Guaratinguetá
2010

JÚLIO ANTÔNIO DE MELLO JUNIOR

POLPAÇÃO KRAFT E KRAFT/AQ DA MADEIRA DE HÍBRIDO *Eucalyptus urograndis* DESTINADA À PRODUÇÃO DE POLPA PARA DISSOLUÇÃO

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais Lignocelulósicos.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim
Co-orientador: Prof. Dr. José Cláudio Caraschi

Guaratinguetá
2010

JÚLIO ANTONIO DE MELLO JUNIOR

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

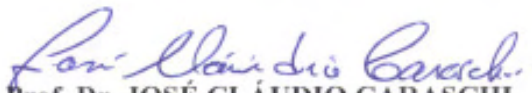
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. JOSÉ CLÁUDIO CARASCHI
Co-Orientador / Unesp-Itapeva



Prof. Dr. RICARDO MARQUES BARREIROS
Unesp-Itapeva



Prof. Dr. VAGNER ROBERTO BOTARO
UFSCar/Campus de Sorocaba

Dezembro de 2010

M527p Mello Junior, Júlio Antônio de.
Polpação Kraft e Kraft/AQ da madeira de híbrido de *Eucalyptus urograndis* destinada à produção de polpa para dissolução. / Júlio Antônio de Mello Junior. – Guaratinguetá: [s.n.], 2010.
105f. : il.
Bibliografia: f.93-105

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá, 2010.
Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventrorm
Co-Orientador: Prof. Dr. José Cláudio Caraschi

- | | |
|----------------------------------|---------------|
| 1. Polpação alcalina por sulfato | 2. Eucalyptus |
| 3. Celulose | I. Título |

CDU 661.728

DADOS CURRICULARES

JÚLIO ANTÔNIO DE MELLO JUNIOR

NASCIMENTO	03/06/1978 – ITAPEVA-SP
FILIAÇÃO	Júlio Antônio de Mello Maria Francisca dos Santos Mello
2002-2006	Curso de Graduação em Engenharia Florestal Faculdade de Agronomia e Engenharia Florestal de Garça - SP (FAEF-UNITERRA)
2006-2010	Docente na Escola Técnica ETEC Dr. Dario Pacheco Pedroso, localizada no município de Taquarivai/São Paulo nos cursos de Técnico em Florestas e Técnico em Meio Ambiente.
2008-2008	Docente na Escola Técnica ETEC Dr. Demetrio Azevedo Jr, localizada no município de Itapeva/ São Paulo no curso de Técnico Industrial Madeireiro.
2009-2010	Docente na Faculdade de Tecnologia FATEC, localizada no município de Capão Bonito/São Paulo no curso de Tecnólogo em Silvicultura.
2007-2010	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista (Em andamento).

Dedico este trabalho de modo muito especial, ao meu Pai Júlio Antônio de Mello (em memória), por inspirar e motivar a escolha para as ciências florestais; à minha mãe Maria Francisca, que, com os seus esforços, foi a grande base de incentivo para meus estudos, e ao meu irmão Giuliano, um exemplo e um grande amigo. Se consegui alcançar esta vitória tão almejada, foi com vocês e para vocês.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha família e meus amigos.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Gustavo Ventorim*, sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível.

Ao meu co-orientador *Prof. Dr. José Cláudio Caraschi*, que jamais deixou de incentivar-me e, sem dúvida nenhuma, foi a pessoa que me serviu de inspiração como professor e pesquisador, receba minha admiração e gratidão pela oportunidade da convivência neste período.

Ao meu pai *Júlio Antônio de Mello* (em memória), que não teve a possibilidade de me ver atingindo os sonhos que sonhamos juntos, mas ainda está sempre presente no meu coração e em cada conquista minha.

À minha mãe *Maria Francisca dos Santos Mello*, pelo exemplo de força, e o apoio nestes anos de árduo trabalho na graduação, bem como neste trabalho de pós-graduação.

Ao meu irmão *Giuliano Santos Mello*, pelo exemplo de homem que é, e também pela forma com que se posiciona ao meu lado, sempre presente e fundamental em todas as minhas conquistas.

As pessoas que me apoiaram, *Dr. João Batista de Almeida, Prof. Dr. Francisco André Ossamu Tanaka, Prof. Msc. Jozébio Esteves Gomes, Adriano Miranda, Valdecir e Elaine Lopes*.

Aos funcionários *Paulo, Juscelino, Waldecir, Gustavo e André* da UNESP do Câmpus Experimental de Itapeva, pela dedicação, presteza e incentivo.

Aos alunos da graduação *Ricardo R. Rosa, Alexandre Coelho, Rafael dos Santos, Luiz F. F. Santiago e Felipe A. Pereira*, que tiveram grande participação neste trabalho e contribuíram no êxito do mesmo.

Aos Professores *Dr. Marcos Tadeu T. Gonçalves, Dr. Ricardo M. Barreiros, Dr. Guilherme C. Stamato e Dr. Fábio M. Yamaji*, que com seus ensinamentos me proporcionaram o conhecimento necessário para desenvolver este trabalho tão árduo e gratificante.

*"É justamente a possibilidade de se realizar
um sonho que torna a vida interessante".*

(Paulo Coelho)

MELLO JUNIOR, J. A. DE **Polpação Kraft e Kraft/AQ da madeira de híbrido *Eucalyptus urograndis* destinada à produção de polpa para dissolução**. 2010. Dissertação para obtenção do título de Mestrado em Engenharia Mecânica - Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo preparar, caracterizar e avaliar diferentes polpas a partir da madeira de híbrido de *Eucalyptus urograndis*, objetivando elevados rendimentos e teor de alfa celulose dentro de especificações de qualidade exigidas pelo mercado internacional. O estudo baseou-se na pré-hidrólise aquosa da madeira de eucalipto em condições pré-estabelecidas, seguido do cozimento (polpação) kraft em função do álcali ativo para a obtenção de polpa com número kappa de 9 ± 1 . Após determinar a porcentagem de álcali ativo ideal, realizou-se outro estudo do cozimento kraft, com variação da sulfidez e adição de antraquinona (AQ) com o intuito de reduzir a taxa de sulfidez e avaliar o efeito da AQ para a obtenção de uma polpa com número kappa 9 ± 1 . As polpas marrons obtidas pelas diferentes condições foram caracterizadas e avaliadas quanto as suas propriedades químicas. Quanto aos resultados, verificou-se que o processo de pré-hidrólise foi extremamente eficaz, já que reduziu o teor de hemiceluloses em 61,3%. Com relação às polpações Kraft e Kraft/AQ para a obtenção de polpas com número kappa 9 ± 1 , destinadas á produção de polpa para dissolução, determinou-se as seguintes condições: a polpação Kraft foi alcançada com 17,4% de álcali ativo e com 25,0% de sulfidez. Já polpação Kraft com 0,1% de AQ foi realizada nas mesmas condições, mas com taxa de 8,8% de sulfidez. As polpas marrons obtidas apresentaram teores de hemiceluloses, alfa-celulose e rendimento satisfatórios, sendo o teor de hemiceluloses abaixo de 1%, teor de alfa-celulose acima de 97% e rendimentos acima de 40%, se mostrando acima dos valores constatados nas diversas literaturas consultadas.

PALAVRAS-CHAVE: *Eucalyptus urograndis*, pré-hidrólise, polpa para dissolução, polpação Kraft, antraquinona e teor de alfa-celulose.

MELLO JUNIOR, J. A. DE **Kraft pulping and Kraft/AQ wood hybrid of *Eucalyptus urograndis* for the production of dissolving pulp**. 2010. Dissertação para obtenção de título de Mestrado em Engenharia Mecânica - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

ABSTRACT

This study aimed to prepare, characterize and evaluate different from wood pulp from *Eucalyptus hybrid urograndis* aiming high incomes and levels of alpha cellulose within quality specifications required by the international market. The study was based on pre-aqueous hydrolysis of eucalyptus wood in predetermined conditions, followed by cooking (pulping) kraft depending on active alkali to obtain pulp with kappa number of 9 ± 1 . After determining the percentage of active alkali ideal, there was another study of kraft cooking, ranging from sulfidity and addition of anthraquinone to obtain a pulp with kappa number of 9 ± 1 . The pulps obtained by the different conditions were characterized and evaluated for their chemical, physical and morphological characteristics. In the results, it was found that the pre-hydrolysis process was extremely efficient, since it reduced the concentration of hemicelluloses in 61.3%. With respect to Kraft pulping and Kraft / AQ to obtain pulps with kappa number 9 ± 1 , destined for the production of dissolving pulp, it was determined the following optimum condition. The kraft pulping was achieved with a rate of 17.4% active alkali as NaOH sulfidity 25.0%. Already kraft pulping with 0.1% anthraquinone was achieved with 17.4% active alkali, with the rate of 8.8% of sulfidity. Kraft Pulps obtained 17.4% AA and 25.0% S, Kraft / AQ and 17.4% AA 8.8% S and Kraft / AQ and 17.4% AA 25% S, showed levels of hemicelluloses, alpha cellulose and pulp yield significant, with rates below 1.0% hemicelluloses, cellulose alpha-rates above 99.0% and revenue up 40.0%, showing itself above the values found in various literature.

KEY WORDS: *Eucalyptus urograndis*, pre-hydrolysis, dissolving pulp, Kraft pulping, anthraquinone and content of alpha-cellulose.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Plantios de <i>Eucalyptus</i> no Brasil.....	20
FIGURA 2.2 - Composição química da madeira.....	21
FIGURA 2.3 - Estrutura da parede celular de células vegetais destacando a localização e estrutura da celulose.....	22
FIGURA 2.4 - Estrutura da celulose, a partir da β -D-glicopirranose, destacando a unidade básica repetitiva (celobiose) e os terminais redutor e não redutor.....	23
FIGURA 2.5 - Regiões cristalinas (claras) e amorfas (escuras) das cadeias de celulose.....	24
FIGURA 2.6 - Ligações de hidrogênio presentes nas regiões cristalinas da celulose.....	24
FIGURA 2.7 - Difratomogramas de raios X: a) várias fontes e b) tipos de celulose.....	26
FIGURA 2.8 - Estrutura química parcial de um O-acetil-4-O-metilglicouranoxilana de madeira dura.....	28
FIGURA 2.9 - Unidade fenilpropânica da lignina.....	28
FIGURA 2.10 - Modelo Estrutural de lignina de madeira dura <i>Fagus sylvatica</i>	29
FIGURA 2.11 - Fórmula estrutural da antraquinona.....	38
FIGURA 3.1 - Cavacos industriais da madeira de <i>Eucalyptus urograndis</i>	42
FIGURA 3.2 - Digestor Regmed usado no processo de pré-hidrólise e polpação.....	48
FIGURA 3.3 - Reatores do digestor Regmed.....	50
FIGURA 3.4 - Depurador de polpa e peneiras de separação.....	51
FIGURA 3.5 - Equipamento utilizado na medição alvura da polpa.....	55
FIGURA 4.1 - Fibras de <i>E.urograndis</i> com e sem processo de pré-hidrólise.....	60
FIGURA 4.2 - Rendimento da polpa Kraft.....	66
FIGURA 4.3 - Determinação do número kappa em função do álcali ativo.....	71
FIGURA 4.4 - Rendimento do processo de polpação Kraft/AQ.....	72
FIGURA 4.5 - Teor de lignina em função da taxa de sulfidez.....	76
FIGURA 4.6 - Teor de alfa-celulose (base polpa) em função da taxa de sulfidez.....	77
FIGURA 4.7 - Determinação do número kappa 9 ± 1 em função da taxa de sulfidez.....	78
FIGURA 4.8 - Sobreposição dos difratogramas da madeira com e sem pré-hidrólise.....	86
FIGURA 4.9 - Difrátograma da polpa Kraft (25% de sulfidez).....	87
FIGURA 4.10 - Difrátograma da polpa Kraft/AQ (25% de sulfidez).....	87
FIGURA 4.11 - Difrátograma da polpa Kraft/AQ (8,8% de sulfidez).....	88

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Aplicações da polpa para dissolução em função de suas propriedades....	40
TABELA 3.1 – Condições de pré-hidrólise aquosa da madeira.....	48
TABELA 3.2 – Condições de polpação Kraft da madeira pré-hidrolisada.....	50
TABELA 3.3 – Condições do processo de polpação Kraft/AQ.....	52
TABELA 4.1 – Densidades do <i>Eucalyptus urograndis</i>	57
TABELA 4.2 – Composição química da madeira de <i>E.urograndis</i>	58
TABELA 4.3 – Dimensões das fibras da madeira de <i>E.urograndis</i>	60
TABELA 4.4 – Variáveis morfológicas das fibras de <i>E.urograndis</i>	62
TABELA 4.5 – Análise do processo de Pré-hidrólise.....	64
TABELA 4.6 – Análise química da madeira de <i>E.urograndis</i>	65
TABELA 4.7 – Nomenclatura das polpas Kraft com variação do álcali ativo.....	67
TABELA 4.8 – Características dos licores residuais Kraft.....	68
TABELA 4.9 – Características das polpas Kraft.....	69
TABELA 4.10 – Indicadores de qualidade das polpas Kraft.....	70
TABELA 4.11 – Indicadores de solubilidade DCM e viscosidade das polpas Kraft.....	70
TABELA 4.12 – Nomenclatura das polpas Kraft com variação de sulfidez.....	72
TABELA 4.13 – Características dos licores residuais Kraft/AQ.....	73
TABELA 4.14 – Características das polpas Kraft/AQ.....	74
TABELA 4.15 – Indicadores de qualidade das polpas Kraft/AQ.....	75
TABELA 4.16 – Indicadores de solubilidade DCM e viscosidade das polpas Kraft/AQ..	76
TABELA 4.17 – Nomenclatura das polpas.....	78
TABELA 4.18 – Comparativo dos processos de polpação.....	79
TABELA 4.19 – Rendimento e características químicas das polpas.....	81
TABELA 4.20 – Indicadores de qualidade das polpas.....	83
TABELA 4.21 – Solubilidades em DCM e em álcali ativo.....	84
TABELA 4.22 – Resultados do índice de cristalinidade por difração em Raios X.....	86
TABELA 4.23 – Viscosidades e grau de polimerização das polpas celulósicas.....	89

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRAF	Associação Brasileira dos Produtores de Florestas Plantadas
ABTCP	Associação Brasileira de Normas Técnicas em Celulose e Papel
AQ	Antraquinona
CED	Solução de hidróxido de cuproetilenodiamina
DCM	Diclorometano
ECF	Livre de cloro elementar
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
KRAFT	Processo de polpação Kraft
KRAFT/AQ	Processo de polpação Kraft com adição de Antraquinona
MPH	Madeira pré-hidrolisada
S10%	Solubilidade em hidróxido de sódio a 10%
S18%	Solubilidade em hidróxido de sódio a 18%
S5%	Solubilidade em hidróxido de sódio a 5%
TCF	Totalmente livre de cloro
TRS	Compostos reduzidos de enxofre (Total Reduced Sulphur)
[η]	Viscosidade Intrínscica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS	18
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	19
2.2 MADEIRA DE EUCALIPTO.....	19
2.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA.....	20
2.3.1 Celulose	21
2.3.1.1 Grau de Polimerização.....	26
2.3.2 Hemiceluloses (polioses)	27
2.3.3 Lignina	28
2.3.4 Extrativos	30
2.3.5 Compostos Inorgânicos	31
2.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLPA PARA DISSOLUÇÃO.....	31
2.4.1 Processo de Pré-hidrólise da madeira	32
2.4.2 Processo de Polpação química Kraft	34
2.4.3 Antraquinona	37
2.5 POLPA PARA DISSOLUÇÃO.....	39
3 MATERIAIS E MÉTODO	42
3.1 MATERIAL.....	42
3.2 MÉTODO.....	43
3.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE.....	43
3.4 ANÁLISES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CAVACOS.....	43
3.4.1 Determinação da densidade básica dos cavacos	43
3.4.2 Determinação da densidade aparente dos cavacos	44
3.4.3 Determinação das dimensões das fibras	44
3.5 ANÁLISES QUÍMICAS DA MADEIRA.....	46
3.5.1 Determinação do teor de holocelulose	46
3.5.2 Determinação do teor de celulose	47
3.5.3 Determinação do teor de hemiceluloses	47

3.6 PROCESSO DE PRÉ-HIDRÓLISE DA MADEIRA.....	48
3.6.1 Rendimento do processo de pré-hidrólise	49
3.6.2 Licor pré-hidrolisado	49
3.6.3 Análise das propriedades físicas da madeira pré-hidrolisada	49
3.6.4 Análise químicas da madeira pré-hidrolisada	49
3.7 PROCESSO DE POLPAÇÃO QUÍMICA.....	49
3.8 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS DO PROCESSO KRAFT.....	52
3.8.1 Rendimento total, depurado e teor de rejeitos da polpa	52
3.8.2 Álcali Ativo residual (Licor negro)	53
3.9 FORMAÇÃO DE FOLHA PARA ANÁLISES QUÍMICAS.....	53
3.10 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS POLPAS.....	53
3.11 DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADE.....	54
3.12 DETERMINAÇÃO DE ALVURA.....	55
3.13 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE CRISTALINIDADE.....	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 ANÁLISES DAS CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA.....	57
4.1.1 Densidade básica e aparente da madeira	57
4.1.2 Composição química da madeira	58
4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS FIBRAS.....	60
4.3 PROCESSO DE PRÉ-HIDRÓLISE DA MADEIRA.....	64
4.4 POLPAÇÃO KRAFT COM VARIAÇÃO DE ALCALI ATIVO.....	66
4.4.1 Rendimento do processo de polpação	66
4.4.2 Análise química do licor residual Kraft	67
4.4.3 Análise química da polpa Kraft	69
4.5 POLPAÇÃO KRAFT/AQ COM VARIAÇÃO DE SULFIDEZ.....	72
4.5.1 Rendimento do processo de polpação Kraft/AQ	72
4.5.2 Análise química dos licores residuais Kraft/AQ	73
4.5.3 Análise química da polpa Kraft/AQ	74
4.5.4 Análises dos indicadores de resultados do processo de polpação com variação de sulfidez	77

4.6 ANÁLISES COMPARATIVAS DAS POLPAS COM CARACTERÍSTICAS DIFERENCIADAS.....	78
4.6.1 Análise do processo de polpação.....	79
4.6.2 Análise química das polpas.....	80
4.6.3 Análise dos indicadores de qualidade do processo de polpação.....	83
4.6.4 Índice de Cristalinidade.....	85
4.6.5 Viscosidade e grau de polimerização das polpas.....	88
5 CONCLUSÕES.....	91
Sugestões para trabalhos futuros.....	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

1 INTRODUÇÃO

No cenário mundial, o Brasil é reconhecido por suas expressivas áreas de florestas, bem como uma infinita diversidade de espécies florestais nativas. Porém, para as indústrias destinadas à produção de celulose, papel e derivados provindos da madeira, uma pequena fração de espécies exóticas, ao longo do tempo, estão se destacando notavelmente no Brasil, devido à grande adaptabilidade as condições edafoclimáticas e características do País.

Dentre as espécies exóticas mais plantadas e com melhor desenvolvimento no Brasil, o gênero *Eucalyptus* é o grande destaque, sendo originário da Austrália e Tasmânia, e posteriormente levado a outros países. Segundo relatos históricos, esse gênero de árvore teve sua chegada em nosso país datada do início do século XX, com o propósito inicial de suprir as necessidades de lenha para a antiga Companhia Paulista de Estradas de Ferro.

A partir de 1966, com a lei 5.106, que discorria sobre incentivos fiscais para o plantio de florestas, houve realmente um avanço significativo no desenvolvimento dessas espécies e a abertura na utilização da madeira para outras finalidades, tais como: serrarias, laminadoras, indústrias de celulose, de papel, de derivados de madeira, entre outras. Atualmente, as inserções de investimentos contínuos em tecnologia e pesquisa científica conseguiram tornar esse gênero um dos maiores protagonistas na área de produção e processamento de celulose e derivados a base de materiais lignocelulósicos.

A fabricação de produtos derivados a partir de materiais lignocelulósicos envolve tanto a utilização de seus componentes (celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos), quanto a separação destes componentes, em produtos de maior valor agregado, tal como a polpa para dissolução, objeto deste estudo.

Os processos de separação dos componentes ocorrem mediante tratamentos térmicos, físicos e biológicos ou uma combinação de todos esses, o que dependerá do grau de separação requerido e do fim proposto.

A polpa para dissolução ou celulose solúvel, pode ser obtida a partir da madeira ou de outros materiais lignocelulósicos, que permite a formação de inúmeros produtos

destinados à formação de fibras celulósicas artificiais e manufaturados, tais como: celulose microcristalina, ésteres de celulose e éteres de celulose entre outros. O setor de produção de polpa para dissolução e derivados está atualmente focado em produzir polpas que possam atingir características desejáveis em qualidade, e ao mesmo tempo acréscimo do rendimento. No momento atual das indústrias de polpa celulósica está evidenciada a necessidade de estudos mais detalhados sobre as questões de adequação ambiental na produção de produtos neste setor.

A produção de polpa para dissolução é diferenciado dos demais tipos de polpa celulósica, devido ao fato que neste caso específico é necessária à remoção de lignina, de extrativos e, especialmente de uma taxa expressiva de hemiceluloses da madeira. Porém, a polpação Kraft, difundido pelo baixo custo na produção da polpa, não se mostra eficaz na remoção das hemiceluloses, tornando este componente muito resistente e a sua remoção via álcali ativo, sendo necessário aplicar antes do processo de polpação um tratamento hidrolítico denominado de pré-hidrólise, o qual apresenta excelentes resultados na remoção das hemiceluloses.

A busca por novos processos técnicos mais eficazes tem como propósito a produção de polpa para dissolução com características exigidas pelo mercado mundial, onde se busca o máximo aproveitamento em rendimento da matéria-prima, ganhos significativos na qualidade da polpa, e, principalmente, tornar o processo de produção cada vez menos impactante às questões voltadas ao meio ambiente.

É imprescindível a determinação de variáveis que possam ser pré-estabelecidas e que possibilitem auxiliar na melhor produção fabril da polpa para dissolução, bem como ampliar a base de conhecimento sobre os produtos derivados de celulose, e obter uma maior gama de utilizações e funções do mesmo.

No Brasil, o processo de produção de polpas para dissolução é ainda pouco estudado, sendo a maior parte dos estudos referindo-se à produção de polpa para papel pelo processo Kraft com madeiras de folhosas (*Eucalyptus*) e ao estudo de branqueamento destas polpas.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral:

- Avaliar o efeito da pré-hidrólise aquosa sobre os cavacos de madeira de *Eucalyptus urograndis* a partir da caracterização química, física e morfológica do material pré-hidrolisado.

O presente trabalho teve como objetivos específicos:

- Determinar as melhores condições de polpação Kraft e Kraft/AQ para a obtenção de polpas celulósicas com número kappa 9 ± 1 .
- Comprovar, por meio de análises químicas, a relevância da antraquinona no processo de redução de sulfidez nos processos de polpação e averiguar as modificações que esta redução acarreta nas características da polpa produzida.
- Avaliar e comparar as polpas celulósicas com número kappa 9 ± 1 quanto a sua pureza e propriedades químicas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Materiais lignocelulósicos são constituídos por substâncias que contém principalmente celulose, hemiceluloses e lignina, tanto em escala microscópica quanto na escala macroscópica, no qual este material conjugado é formado por fases ou compostos distintos. Os materiais lignocelulósicos representam uma das mais abundantes fontes de carbono do mundo, sendo a madeira e as fibras vegetais reservas naturais renováveis disponíveis em grandes quantidades na natureza e representam uma das mais importantes fontes de matérias-primas que podem ser utilizados nos processos químicos ou biotecnológicos para obtenção inúmeros produtos e derivados.

2.2 MADEIRA DE EUCALIPTO

Conforme citado pela Associação Brasileira dos Produtores de Florestas Plantadas (ABRAF, 2010), o Brasil possui a segunda maior extensão florestal do planeta, com 524 milhões de hectares, ou 61,5% do seu território. Já o gênero *Eucalyptus* é o mais plantado no mundo, sendo deste montante brasileiro, 6,8 milhões são de florestas plantadas principalmente de eucalipto.

Segundo Schumacher (1995) o gênero *Eucalyptus* pertence à família *Myrtaceae* (subfamília *Leptospermoidae*) e através de características fenológicas, como tipo de inflorescência, botão floral e frutos, são conhecidas mais de 650 diferentes espécies de eucaliptos. Os eucaliptos são considerados árvores australianas. A maior parte das espécies e subespécies é endêmica do continente australiano e de ilhas adjacentes. Entretanto, algumas espécies ocorrem naturalmente em Papua Nova Guiné, norte da Austrália, e outras ocorrem somente na parte oeste da Indonésia, como Timor, Sonda Flores e Wetar, somente uma única espécie ocorre naturalmente nas Filipinas.

González et al. (2002) afirmam que a utilização do eucalipto na produção de celulose e papel, a partir dos anos 40, transformou essa árvore em uma das principais matérias-primas das indústrias do setor, em nível mundial.

Relatado pela ABRAF (2010) o gênero *Eucalyptus* representa 72% da área reflorestada do Brasil, cerca de quatro milhões e meio de hectares (Figura 2.1).

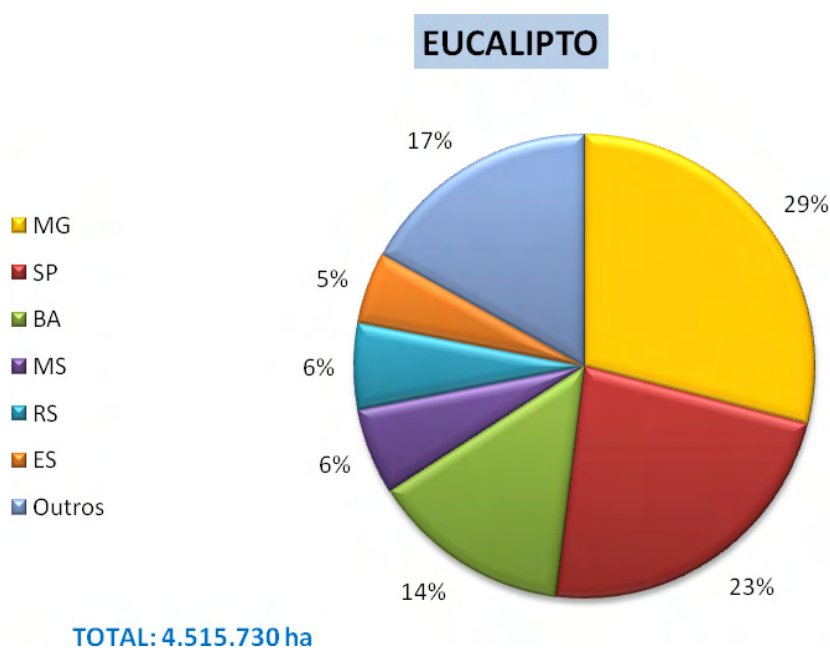


Figura 2.1 - Plantios de *Eucalyptus* no Brasil (Fonte: ABRAF, 2010)

Segundo Santos (2005), o *Eucalyptus urophylla* e seus híbridos constituem uma das principais fontes de matéria-prima da indústria brasileira de celulose, apresentam como características excelente desenvolvimento em altura, diâmetro e densidade básica intermediária, entre as de média densidade básica ($0,460 \text{ g/cm}^3$ – *E. grandis* e *E. saligna*) e de alta densidade (acima de $0,570 \text{ g/cm}^3$ – *E. paniculata*).

No Brasil, as espécies *E. grandis*, *E. urophylla* e o seu híbrido adquiriram grande importância para a produção de celulose de fibra curta. Carvalho (2000) estudando vários cruzamentos entre espécies de *Eucalyptus* destaca que o *E. grandis* x *E. urophylla* foi o híbrido que mais se destacou, devido possuir as características desejáveis para a produção de celulose e significativa adaptação ecológica às condições do local.

2.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

A primeira distinção a ser feita com relação à composição química dos materiais lignocelulósicos baseia-se nas massas molares de seus componentes. Com base nesta classificação, pode-se dizer que a madeira possui componentes de baixas e de altas massas molares. Fengel e Wegener (1989) descreveram que, quantitativamente a distribuição destes componentes é sempre majoritária para as substâncias

macromoleculares, que são os polissacarídeos (celulose e hemiceluloses), lignina e, numa extensão muito pequena, proteínas encontradas na porção fisiologicamente ativa da madeira (Figura 2.2).

As substâncias orgânicas de baixa massa molar são denominadas como extrativos e inorgânicos em geral, como cinzas (SJÖSTRÖM, 1981; FENGEL; WEGENER, 1989).

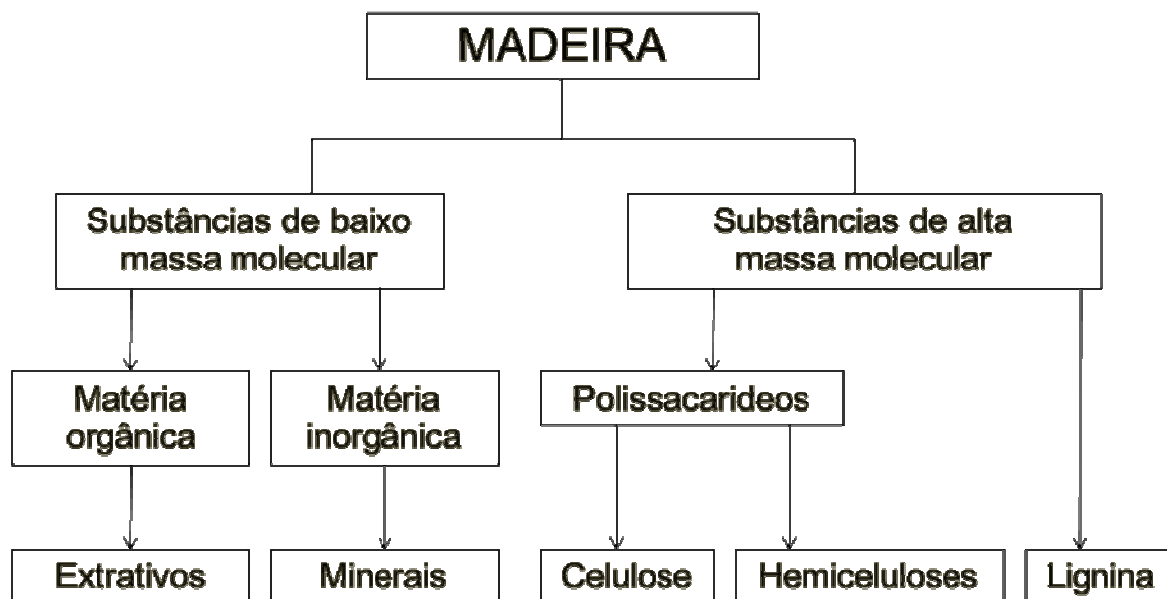


Figura 2.2 – Composição química da madeira

2.3.1 Celulose

A celulose é o principal constituinte dos organismos vegetais, embora também seja encontrada em alguns organismos do reino animal. É considerado o mais abundante composto orgânico natural, sendo o principal componente da parede celular dos vegetais. Raramente ocorre na natureza no estado puro, é encontrada geralmente misturada com ligninas, hemiceluloses, extrativos, etc.

Suas moléculas se alinham formando as microfibrilas, as quais são percussoras das fibrilas, que por sua vez se ordenam em cadeia para formar paredes celulares das fibras de celulose (D'ALMEIDA, 1988).

A Figura 2.3 apresenta a localização de uma molécula de celulose desde a menor unidade (célula unitária cristalina) até a formação da célula vegetal.

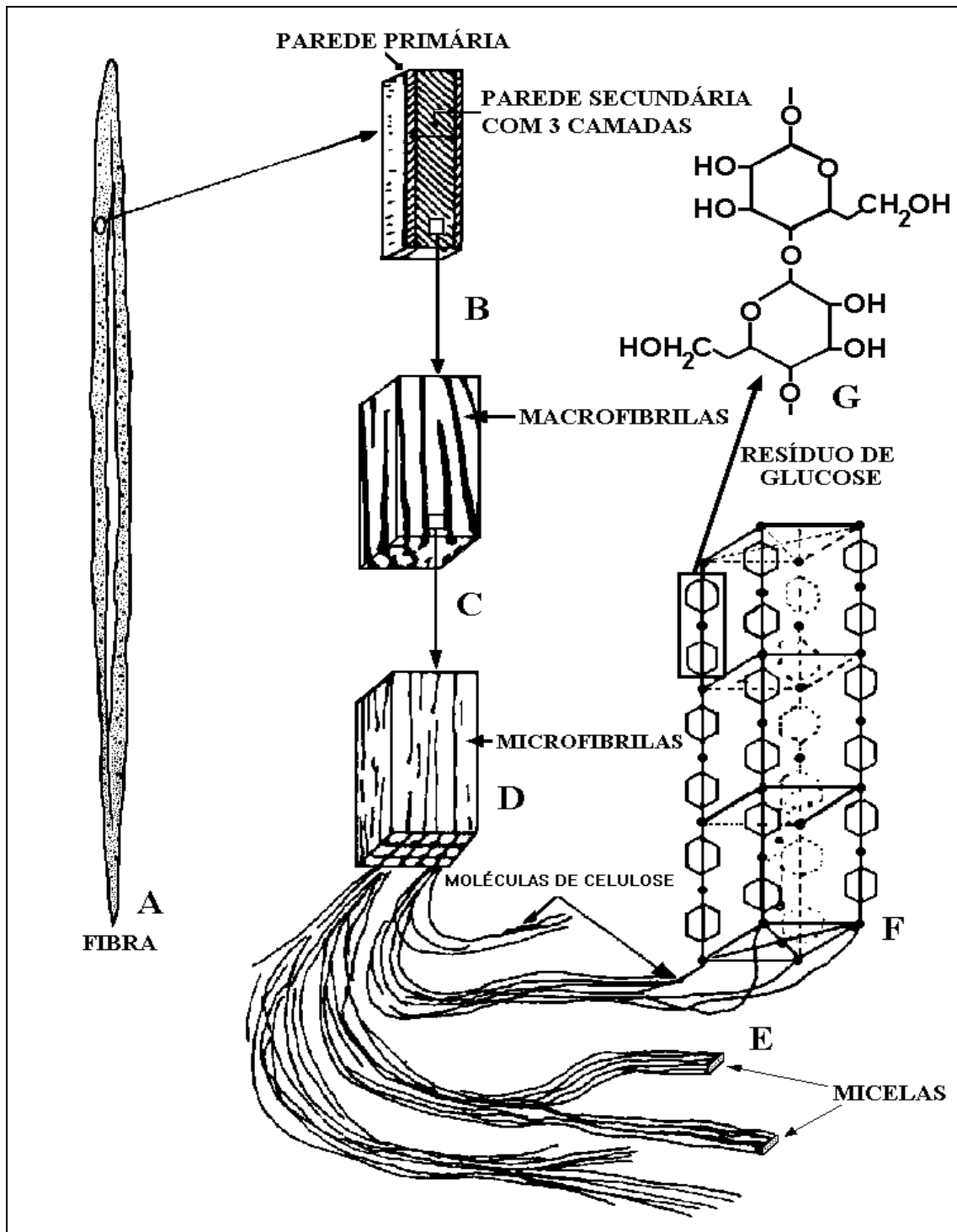


Figura 2.3 - Estrutura da parede celular de células vegetais destacando a localização e estrutura da celulose (SJÖSTRÖM, 1981).

Quimicamente, a celulose é um homopolissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo β -D-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4), sendo a sua unidade repetitiva, a celobiose (Figura 2.4).

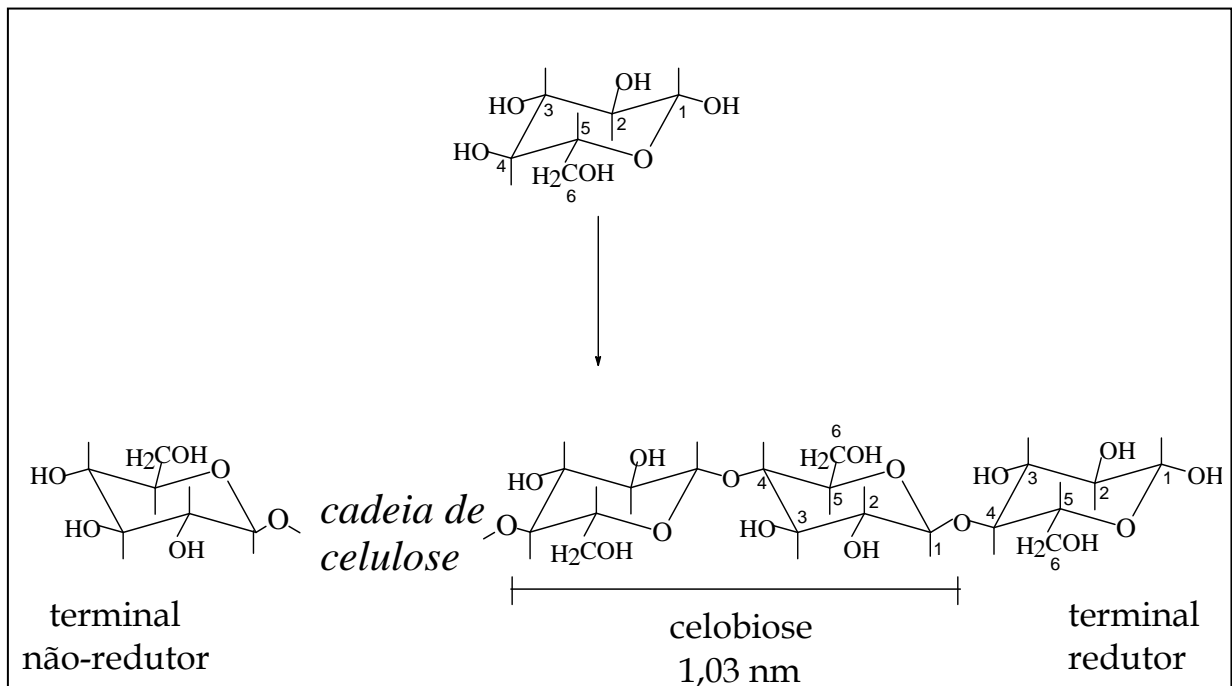


Figura 2.4 - Estrutura da celulose, a partir da α -D-glicopiranosose, destacando a unidade básica repetitiva (celobiose) e o terminal redutor e não redutor (FENGEL; WEGENER, 1989).

Os grupos terminais são diferentes quanto à reatividade, o C1-OH, derivado da formação do anel através de ligação hemiacetal intramolecular, apresenta propriedades redutoras devido à presença de grupo hemiacetal, enquanto o C4-OH é um grupo alcoólico não redutor (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL; WEGENER, 1989). Os anéis de glicose adotam a conformação mais estável na forma de cadeira com os grupos hidroxila na posição equatorial. A formação de ligações de hidrogênio entre átomos de oxigênio e hidrogênio em cadeias adjacentes forçam o arranjo linear e estável da macromolécula (HON, 1994; EMSLEY; STEVENS, 1994).

No que se referem a sua morfologia, as cadeias de celulose se arranjam formando regiões cristalinas intercaladas por regiões amorfas. Assim, coexistem regiões fortemente organizadas e regiões nas quais a celulose é completamente amorfa devido à falta de organização tridimensional (SJÖSTRÖM, 1981; HON, 1994).

Na Figura 2.5 é mostrada uma representação esquemática da organização das cadeias de celulose, gerando regiões cristalinas e amorfas.

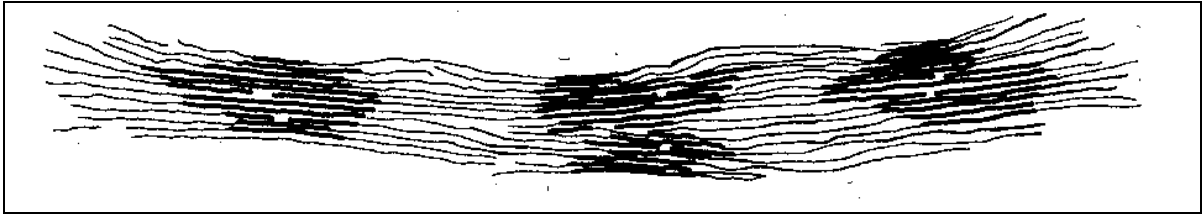


Figura 2.5 - Regiões cristalinas (claras) e amorfas (escuras) das cadeias de Celulose (SJÖSTRÖM, 1981).

As cadeias de celulose formam ligações de hidrogênio intramoleculares entre grupos hidroxila da mesma cadeia e intermoleculares entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes, o que gera rigidez e organização suficientes para um arranjo tridimensional organizado (FENGEL; WEGENER, 1989). A Figura 2.6 apresenta as ligações de hidrogênio entre moléculas de celulose vizinhas num dos possíveis arranjos cristalinos.

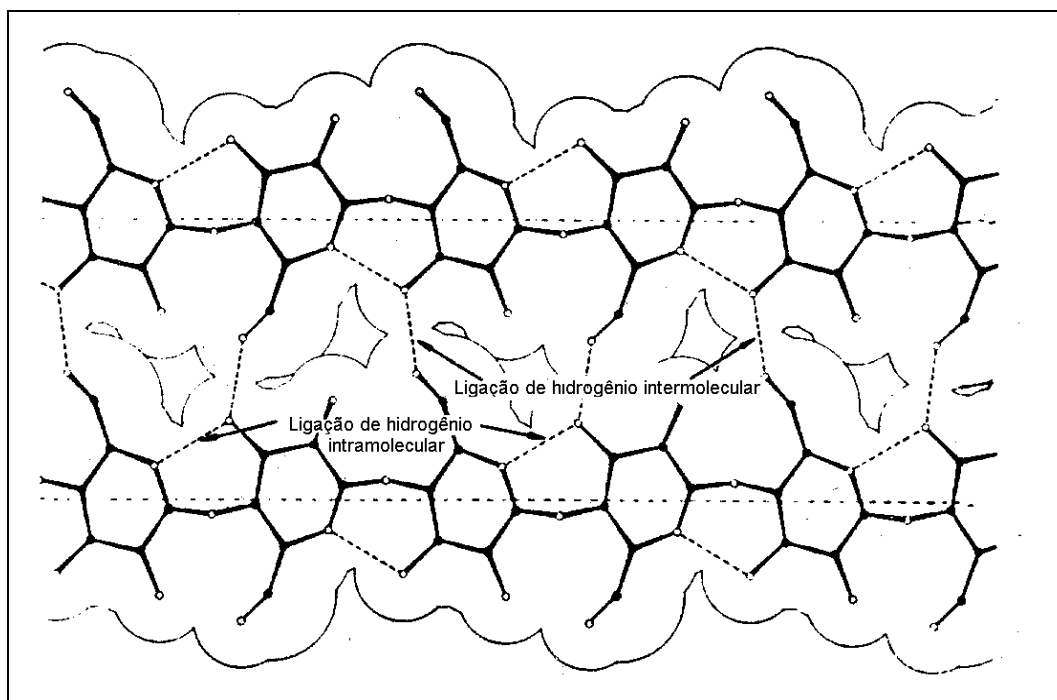


Figura 2.6 - Ligações de hidrogênio presentes nas regiões cristalinas da celulose (FENGEL; WEGENER, 1989).

Enquanto as ligações de hidrogênio intramoleculares são responsáveis pela rigidez da cadeia de celulose, as ligações intermoleculares levam à formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas se alinham formando uma associação primária denominada micela que, por sua vez, se une para formar as fibrilas elementares ou microfibrilas de celulose. As microfibrilas se agregam formando as fibrilas que se

ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra em conjunto com hemiceluloses e ligninas (ESAU, 1974).

As ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares são responsáveis pela manutenção das regiões cristalinas e tornam a celulose altamente resistente à hidrólise ácida, alcalina ou enzimática (CONVERSE; WARE, 1994).

As fibras são constituídas de regiões ordenadas tridimensionalmente (cristalitos) que se alternam com as regiões amorfas (regiões completamente desordenadas). A relação entre regiões ordenadas e desordenadas varia consideravelmente conforme a origem da celulose.

Portanto, quanto à natureza cristalina, a celulose é um material semicristalino (a porção principal está arranjada em micelas cristalinas ligadas às regiões amorfas de baixo grau de ordem), que pode ser classificado em várias formas polifórmicas, como celulose I (I_{α} e I_{β}), II, III e IV (FENGEL; WEGENER, 1989).

Esta diversidade de dimensões e formas da célula unitária dá origem ao que se conhece como redes cristalinas alomórficas, chamadas por alguns autores de estruturas polifórmicas (SPERLING, 1986; D'ALMEIDA, 1988).

A celulose I é sintetizada pela natureza pelo processo de biossíntese, por isso é chamada de celulose nativa. Os principais planos cristalinos do retículo espacial da celulose são representados por diferentes intensidades nos espectros de raios X (Figura 2.7).

O tratamento químico e o processamento da celulose geram uma série de outras formas polifórmicas que apresentam espectros de difração de raios X diferentes, conforme ilustra a Figura 2.7 (HON, 1994).

Uma dessas formas polifórmicas é a celulose II, que pode ser obtida através do tratamento da celulose nativa com solução aquosa alcalina (mercerização) ou através da dissolução da celulose (em forma de derivado ou complexo) e sua posterior regeneração como realizado para obter as fibras de raio.

Dentre todas as formas polifórmicas da celulose, a mais estável é a celulose II, a qual não se pode transformar em celulose I.

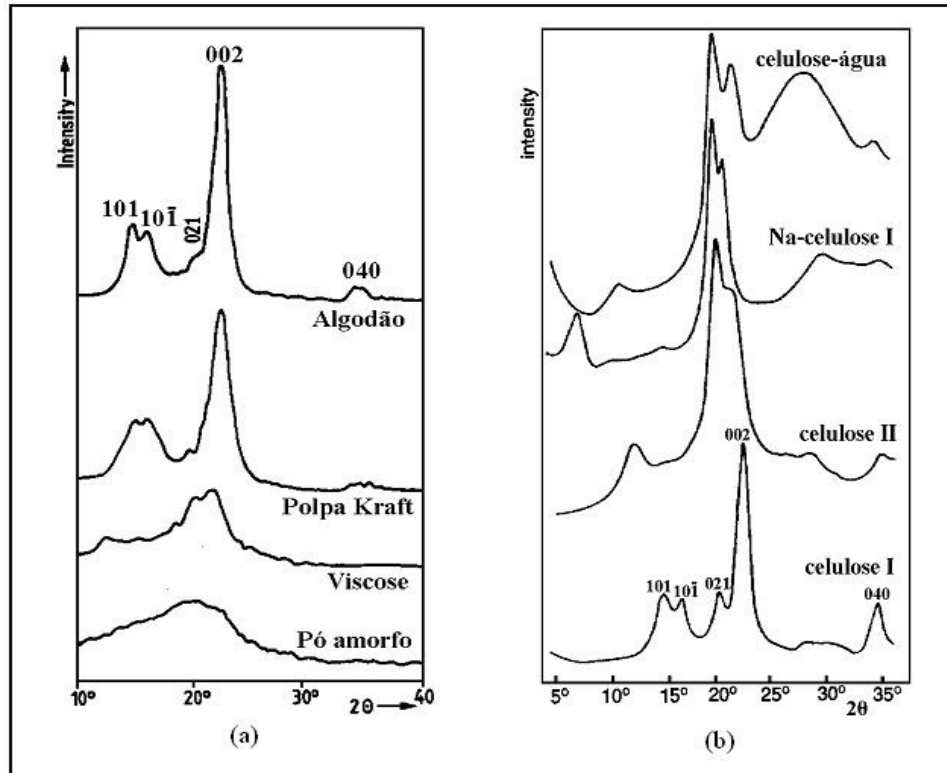


Figura 2.7 - Difratomogramas de raios X: a) várias fontes e b) tipos de celulose (FENGEL; WEGENER, 1989).

O grau de cristalinidade da celulose depende de propriedades físico-químicas e do parâmetro de distribuição de tamanho de cristalitos, e pode ser determinado através de medidas de difração de raios X, por espectroscopia na região do infravermelho e ensaios químicos de acessibilidade. Considerando o modelo de duas fases para polímeros semicristalinos, o índice de cristalinidade pode ser calculado pela relação de intensidades dos picos de máximo (ângulo $2\theta \approx 22^\circ\text{-}23^\circ$) e de mínimo (ângulo $2\theta \approx 18^\circ$) no difratograma de raios X.

2.3.1.1. Grau de Polimerização

O grau de polimerização (GP) da celulose é definido com base no número de unidades β -D-glicopiranosose que formam a cadeia. Como a fibra de celulose consiste de uma mistura de macromoléculas de vários tamanhos, o grau de polimerização da celulose determinado é, na verdade, um valor médio.

Valores médios encontrados para o grau de polimerização da celulose estão na faixa de 1.000 a 15.000, o que corresponde a massas molares de 162.000 g/mol a

2.430.000 g/mol. A massa molar das moléculas de celulose contribui fundamentalmente para as propriedades físico-químicas do material, quer como fibra, como filme ou em qualquer outra forma (FENGEL; WEGENER, 1989).

2.3.2 Hemiceluloses (Polioses)

As hemiceluloses constituem cerca de 20 a 35 % da massa seca da madeira e diferenciam-se da celulose pela presença de vários açúcares em sua composição, por apresentar cadeias mais curtas, com menores massas molares, e também pela presença de ramificações na cadeia.

Os monossacarídeos que constituem as hemiceluloses podem ser divididos em quatro subgrupos principais: as pentoses, as hexoses, os ácidos urônicos e as desoxi-hexoses (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL; WEGENER, 1989).

Alguns açúcares são encontrados na madeira com grupos hidroxila acetilados. Estes grupos são facilmente hidrolisáveis levando à produção de ácido acético, ou acetatos, dependendo do pH do meio. A cadeia principal das hemiceluloses pode ser tanto homopolimérica, constituída somente de um único açúcar, quanto heteropolimérica, constituída de dois ou mais açúcares (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL; WEGENER, 1989).

As hemiceluloses são amorfas, logo a maioria dos agentes químicos atinge mais facilmente as hemiceluloses de que a celulose, que possui regiões cristalinas. A maior parte das hemiceluloses é solúvel em soluções alcalinas diluídas e hidrolisa-se facilmente em soluções ácidas diluídas (SJÖSTRÖM, 1981; D'ALMEIDA, 1988; FENGEL; WEGENER, 1989).

As hemiceluloses são usualmente classificadas em duas classes de substâncias: as pentosanas, formadas por polimerização de pentoses e as hexosanas, formadas pela polimerização de hexoses. Entre as pentosanas, as mais importantes são as xilanas (homopolímero formada por moléculas de β -D-xilose, unidas por ligações β -(1 \rightarrow 4) e entre as hexosanas, as glucomananas, (heteropolímero, cuja cadeia principal é composta de β -D-glicose e β -D-manose). As hemiceluloses típicas da madeira de folhosas são as xilanas e as da madeira de coníferas as glicomananas, embora existam xilanas em coníferas e glicomananas em folhosas (D'ALMEIDA, 1988).

Segundo Silva Júnior et al. (1997), o tipo de hemiceluloses mais encontrada na madeira de folhosas são as glucouranoxilanas (Figura 2.8), onde consistem numa macromolécula de cadeia linear formada por moléculas de β -D-xilose unidas por ligações β -(1 \rightarrow 4) e com grau de polimerização na faixa de 50 a 300. No caso de folhosas, as xilanas contêm a intervalos irregulares o ácido 4-O-metilglucurônico unidos às cadeias de xilose por ligações β -(1 \rightarrow 2). Muitas das hidroxilas do C₂ e C₃ dessas unidades estão substituídas por grupos acetil.

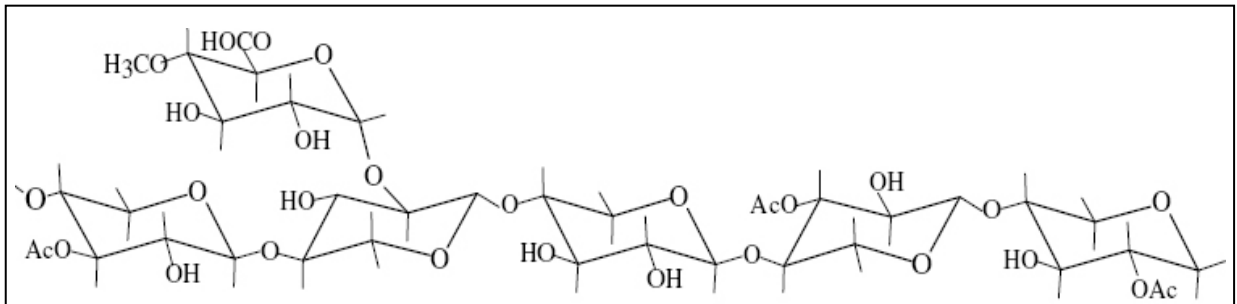
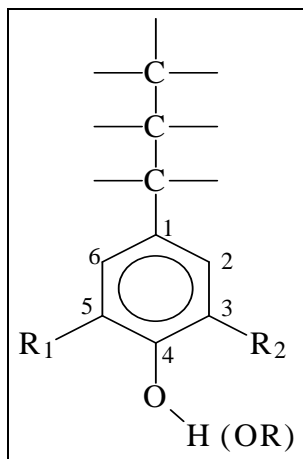


Figura 2.8 – Estrutura química parcial de uma O-acetil-4-O-metilglucouranoxilana de madeira dura (FENGEL; WEGENER, 1989).

2.3.3 Lignina

A lignina pode ser definida como uma macromolécula tridimensional, altamente ramificada, amorfa, possuindo um grande número de grupamentos funcionais variados, de estrutura química muito complexa, baseada na unidade fenilpropânica, cujos sítios de substituição são assim designados conforme mostra a Figura 2.9. Um exemplo de estrutura de lignina de folhosa é apresentado na Figura 2.10.



$R_1 = H, R_2 = H$: núcleo p-hidroxifenila

$R_1 = H, R_2 = OCH_3$: núcleo guaiacila

$R_1 = OCH_3, R_2 = OCH_3$: núcleo siringila

R = unidade fenilpropânica

Figura 2.9 – Unidade fenilpropânica da lignina (FENGEL; WEGENER, 1989).

A lignina é constituída de unidades básicas de p-hidroxifenilpropano, guaiacilpropano e siringilpropano, encontradas na maioria das plantas superiores em maior concentração na lamela média do que nas subcamadas da parede secundária dos traqueídes, vasos, fibras, etc.

As interações entre lignina, celulose e hemiceluloses determinam a ultraestrutura da parede celular dos materiais lignocelulósicos. A lignina está incorporada como último componente das paredes celulares, interpenetrando-se às fibrilas, aumentando a rigidez das paredes celulares, permitindo o transporte de água, nutrientes e sais minerais para as diferentes regiões das plantas e impedindo a penetração de microorganismos e enzimas destrutivas dentro da célula.

Depois da celulose, a lignina é a substância mais importante e abundante do reino vegetal. Ela enquadra-se entre as substâncias fenólicas naturais mais abundantes da face da terra, ocupando cerca de 30% dos carbonos da biosfera.

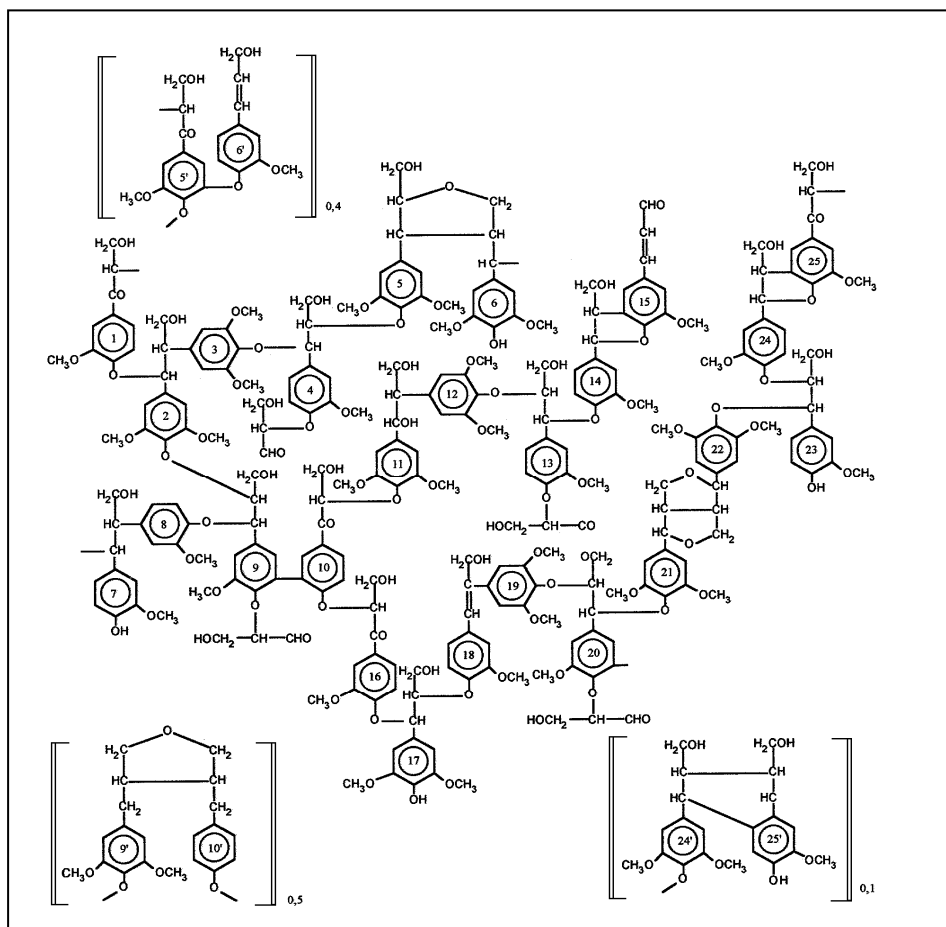


Figura 2.10 – Modelo Estrutural de lignina de madeira dura *Fagus sylvatica* proposto por Nimz em 1977 (Fonte: CASEY, 1980).

2.3.4 Extrativos

Conceitualmente, os extrativos são os componentes estranhos da madeira não pertencentes à parede celular, de baixas e médias massas molares, extraíveis em água e ou solventes orgânicos neutros. Este termo, “componente estranho”, engloba grande gama de compostos químicos e inclui variedade de compostos individuais. Algumas exceções desse conceito são os extrativos não solúveis em água ou solventes orgânicos neutros, como algumas frações de pectina, proteínas e amido.

Nas folhosas, os extrativos estão localizados, em sua maioria, no interior de células de parênquima, principalmente radiais. Os extrativos localizados nas células de parênquima são de difícil acessibilidade.

De acordo com Otsuki et al. (1980), tais células constituem os menores elementos anatômicos da madeira. Após a individualização das fibras na polpação, essas células parenquimáticas, juntamente com vasos pequenos e pedaços de fibras, constituem a fração de finos da polpa. Preferencialmente, os extrativos ocorrem em maiores teores na casca e nas raízes (D'ALMEIDA, 1988).

Segundo Costa et al. (1997a), fisiologicamente, os extrativos de madeira podem ser classificados como materiais de reserva (ácidos graxos, açúcares, gorduras e óleos), materiais de proteção (terpenos, ácidos resinosos, fenóis e ceras) e hormônios vegetais (fitosterol e sistosterol).

Os extrativos se dissolvem no licor de cozimento, influenciando diretamente sobre o consumo de reativos e sobre o rendimento em pasta. Ainda podem permanecer na polpa marrom como residual da polpação, ocasionando problemas de “pitch” na celulose e nos equipamentos, nas etapas posteriores do processo. Segundo a literatura, altos teores de extrativos conduzem os mais baixos rendimentos em celulose, o maior consumo de reagentes no cozimento e no branqueamento, a problemas de incrustações na polpa e nos equipamentos (EZPELETA; VIQUEIRA, 1981; PENALBER, 1983; SOUZA et al.,1983, WEHR , 1991; COSTA et al.,1997b).

Silva et al. (2000) expõem que embora os extrativos estejam presentes em pequenas proporções, essas substâncias podem provocar problemas de incrustações denominados de “pitch” ao longo da produção de polpa e da fabricação de papel. A remoção da maior quantidade possível desses constituintes na etapa de polpação é

altamente desejável, pois os extrativos provocam redução na produção, aumento de gastos com manutenção de equipamentos e significativo aumento de imperfeições, acarretando queda de qualidade do produto final (CRUZ et al., 2006).

2.3.5 Compostos Inorgânicos

Assim como os extrativos, os compostos inorgânicos, também chamados de cinzas, são considerados constituintes estranhos da parede celular das fibras e estão representados pelo teor de cinzas de cada madeira. Os compostos inorgânicos na madeira são geralmente constituídos pelos íons cálcio, manganês, ferro, magnésio, cobre, alumínio, potássio, sódio, entre outras, são encontrados normalmente na forma de silicatos, carbonatos, fosfatos e sulfatos (COSTA et al. 1997b).

Vários autores, Repetti (1992), Sansígolo e Curvelo (1994), Freddo (1997), em estudos desenvolvidos com o gênero *Eucalyptus*, encontraram teores de cinzas entre 0,33% e 0,65%. Barrichelo e Brito (1976) comparando quimicamente algumas espécies de *Eucalyptus*, encontraram os seguintes resultados para teor de cinzas na madeira: 0,4% para *Eucalyptus grandis*; 0,5% para *Eucalyptus saligna*; 0,7% para *Eucalyptus urophylla*. Assim, como os demais constituintes da madeira, o teor de cinzas pode variar com a idade da árvore, posição ao longo do fuste e fatores ambientais.

De acordo com Frizzo e Silva (2001), especificamente para madeiras de *Eucalyptus*, o teor de cinzas raramente chega a 1% do seu peso seco. A presença de alguns componentes como cálcio, fósforo e enxofre, em dosagens elevadas, nas cinzas, é prejudicial, sendo até mesmo limitantes para determinadas finalidades industriais.

2.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLPA PARA DISSOLUÇÃO

O setor de celulose e papel envolve a produção de diferentes tipos de polpas celulósicas a partir de diversos tipos de matérias-primas, principalmente a madeira. A transformação da madeira em polpa celulósica é realizada por processos denominados de “polpação”. A produção de polpa para dissolução é realizada em várias etapas e dependendo da finalidade da aplicação, são empregados diferentes matérias-primas e processos de polpação, a fim de obter polpa com diferentes características.

As polpas para dissolução foram produzidas durante muito tempo por madeiras de coníferas e o “linters” do algodão. As madeiras de coníferas, pelo fato de serem homogêneas e conterem menos pentosanas, eram as madeiras preferidas para esta finalidade. Atualmente, em virtude do alto preço do algodão e oscilação na sua produção das fibras vegetais, cresce a preferência por polpa para dissolução proveniente de madeiras de folhosas, que são de fibras curtas.

Para a produção de polpa para dissolução, o processo convencional a partir da madeira é o processo sulfito ácido (pH entre 1 e 2), seguido de uma etapa de extração alcalina à quente e posterior branqueamento. Nesse processo, um forte estágio ácido na polpação seguido da extração alcalina remove a lignina e as hemiceluloses, dando origem a polpas com teores de alfa-celulose acima de 90%.

O processo kraft convencional não é recomendado, já que este não proporciona a remoção de grande quantidade de hemiceluloses, componente este indesejado na produção de polpas para dissolução. Para solucionar este problema do uso do processo kraft, se introduziu um tratamento hidrolítico (pré-hidrólise em água ou em ácido diluído) antes da deslignificação kraft.

Um dos processos utilizados atualmente na produção de polpa para dissolução é o baseado em dois estágios, pré-hidrólise em água seguido da polpação química Kraft. Atualmente, as folhosas, especialmente algumas espécies de eucaliptos, têm se constituído numa das principais fontes de matéria-prima de fibras curtas. A seguir, serão apresentados os processos de pré-hidrólise e polpação Kraft.

2.4.1 Processo de pré-hidrólise da madeira

O processo de pré-hidrólise consiste em tratar a madeira, a temperatura elevadas, com água ou com ácido diluído (ácido clorídrico ou sulfúrico), com o objetivo de remover o máximo possível das hemiceluloses presentes na madeira.

A hidrólise da madeira acontece pelo fato das hemiceluloses contidas na madeira possuir grupos acetilas, que são constituintes mais facilmente extraíveis, e em meio aquoso esses grupos tendem a diminuir o pH para níveis ácidos. Assim, a remoção parcial de hemiceluloses pode ser obtida apenas adicionando água e controlando o tempo e temperatura dos tratamentos, sem necessidade de ácidos ou bases mais fortes.

Lima (1981) relata que polpas advindas de processos convencionais de polpação Kraft de madeiras de folhosas, possuem teores residuais de pentosanas em torno de 18%, já as polpas pré-hidrolisadas Kraft possuem em média cerca de 2 a 4% de pentosanas, mostrando a real necessidade de um tratamento ácido antes da polpação convencional com cozimento alcalino.

As condições de pré-hidrólise são da maior importância desde que a polpação tenha como objetivo um produto caracterizado por um teor elevado de alfa-celulose, o que depende de uma hidrólise dos grupos nativos das pentosanas. A severidade da pré-hidrólise determinará o grau de remoção por solubilização das hemiceluloses neste estágio e pela extração das pentosanas parcialmente degradadas (ROSLI et al., 2004).

Os principais fatores da pré-hidrólise que irão definir o comportamento da madeira pré-hidrolisada no cozimento alcalino são: acidez da solução hidrolisante, temperatura e tempo de permanência na temperatura de pré-hidrólise. Sabe-se também que outros fatores associados à matéria-prima como: espécie de madeira, densidade, dimensões dos cavacos e a relações licor madeira também podem influenciar nos resultados da pré-hidrólise (LIMA; ASSUMPCÃO, 1982; SAAD et al., 1985).

Nas espécies folhosas, em temperaturas altas, na faixa de 150° a 180°C, a água provoca a hidrólise das ramificações das cadeias principais das hemiceluloses, como as ramificações de ácidos urônicos e de grupos acetilas. Como resultado, a fase líquida é enriquecida com ácidos orgânicos (ácido glucurônicos, galacturônicos e acético). Conseqüentemente, o pH do meio cai para faixa de 3,0 a 4,5, ocorrendo à hidrólise ácida de hemiceluloses, amido, extrativos, lignina e de uma pequena fração do componente celulose (FOELKEL al., 1979).

Já a lignina, juntamente com outros componentes da madeira, sofre fragmentação na pré-hidrólise e torna-se suscetível à ação do álcali ativo, devido à despolimerização, permanecendo sua maior parte nos cavacos.

De acordo com Lima e Assumpção (1982), as variáveis relacionadas a tempo e temperatura influenciam acentuadamente o rendimento da pré-hidrólise aquosa do *Eucalyptus* bem como a remoção de pentosanas, porém não influencia significativamente a remoção da lignina. Segundo eles, à medida que as condições de pré-hidrólise são mais enérgicas, temperaturas mais elevadas e maior tempo de reação,

a extração dos componentes da madeira torna-se mais pronunciada e a acidez do licor de pré-hidrólise aumenta.

Quanto à acidez do licor hidrolisante, a pré-hidrólise da madeira ou de qualquer outro material lignocelulósico pode ser realizada com ácidos minerais diluídos ou simplesmente com água a temperaturas elevadas.

A pré-hidrólise com água em altas temperaturas é o método predominante (KERR, 1976; MEZZOMO et al., 1997; COSTA, et al., 1997a). Quanto mais alta é a temperatura, menor é o pH, porém não se pode aumentar indefinidamente a temperatura em função de problemas de degradação de celulose e de polimerização da lignina, que proporciona maior dificuldade na sua remoção.

Um fator fundamental no processo de pré-hidrólise é a remoção de hemiceluloses através da liberação dos grupos acetilas da madeira, bem como a formação de ácido acético. O processo de desacetilação é influenciado pelo aumento da temperatura, as hemiceluloses das folhosas (xilanas), por serem mais ricas em grupos ácidos são mais facilmente hidrolisáveis em água quente (LIMA, 1981).

Rydhholm (1967) atribui esta diferença na acidez do licor ao maior teor de grupos acetílicos existentes nas hemiceluloses das folhosas, e observa que o fator dominante na pré-hidrólise é a acidez desenvolvida no interior dos cavacos. Foi mostrado que a dissolução de material é quase tão rápida em pré-hidrólises tamponadas com carbonato de cálcio, quanto em água somente. Por outro lado, quando se tampona o meio com reagentes do tipo: fosfatos, sulfetos, sulfitos e amônia, a taxa de dissolução reduz-se consideravelmente.

O rendimento na pré-hidrólise mostra que uma quantidade significativa de componentes inseridos na madeira são dissolvidos apenas com água quente. Em madeiras de coníferas conferem 85 a 90% de rendimento e de folhosas 70 a 85%. As folhosas apresentam menores rendimentos, devido a serem mais facilmente hidrolisadas em água quente, e possuírem mais grupos ácidos nas pentosanas.

2.4.2 Processo de polpação química Kraft

O processo de polpação química consiste em remover grande parte da lignina e dos polissacarídeos de fácil hidrólise, ou seja, transformar a madeira em polpa

celulósica, porém o rendimento é inferior ao obtido pelas polpações mecânicas e mistas. Entretanto, a qualidade da polpa produzida por este processo é superior e justifica a produção de celulose via processos químicos.

Nos processos de polpação química, a madeira é tratada com reagentes químicos específicos, que degradam tanto as hemiceluloses como a lignina, produzindo derivados solúveis no licor de cozimento. Os principais processos químicos de polpação, atualmente em operação industrial, são os processos Kraft, Soda e Sulfito.

O processo Kraft é o processo mais empregado industrialmente para a produção de polpa química. Os agentes deslignificantes são os íons hidroxila (OH^-), sulfeto (S^{2-}), e hidrossulfeto (HS^-). Seu licor de cozimento é constituído de solução aquosa concentrada de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio e o processo é realizado a temperaturas elevadas ($170^\circ\text{C} - 190^\circ\text{C}$). Pode ser utilizado para um grande número de espécies de madeiras, produzindo polpas com excelentes propriedades mecânicas.

O processo Kraft é o principal processo extração da celulose da madeira, por apresentar grandes vantagens sobre os demais processos de polpação, tais como: adaptação a todos os tipos de madeira, produção de polpas de alta qualidade com excelentes propriedades de resistências e um eficiente sistema de recuperação de reagentes químicos e energia (GOMIDE et al., 1980; FANTUZZI NETO, 1997).

Uma das características principais do processo kraft é a 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. Porém, essas características podem sofrer alterações de acordo com algumas variáveis do processo como carga alcalina, tempo e temperatura de deslignificação, entre outros (SILVA, 1994).

Bassa (2006) cita que, durante a polpação Kraft, a remoção de hemiceluloses e de lignina favorece a difusão de reagentes para o interior da parede das fibras e, conseqüentemente, o acesso destes à lamela média, provocando alterações estruturais que afetarão a resistência intrínseca e a conformabilidade das fibras. Além disso, as reações dos polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) localizados principalmente na parede secundária das células têm um efeito acentuado no rendimento e nas

características da polpa (como na viscosidade e nas propriedades físico-mecânicas), bem como no consumo de reagentes químicos.

Apesar das várias vantagens apresentadas, a formação de compostos de enxofre (TRS, “total reduced sulphur” ou enxofre reduzido total), característicos do processo, causa poluição odorífica, inviabilizando em muitos casos sua utilização em algumas indústrias (GOMIDE et al., 1987). Algumas mudanças nos processos de polpação têm proporcionado ganhos na eficiência de reações, principalmente na redução da quantidade de enxofre aplicado. Como consequência, a busca para redução das emissões atmosféricas de gases de enxofre tem-se constituído em um objetivo importante para muitas instalações industriais.

Nesse cenário, a preocupação ambiental aumenta cada dia. Devido a isto, a indústria de celulose tem sofrido contínuas mudanças tecnológicas, para conciliar as restrições ambientais e rápidas mudanças nas demandas de um mercado cada vez mais competitivo. O mercado atual de celulose, principalmente o europeu, não somente requer qualidade e preços baixos, como também exige processos de produção que sejam menos impactantes ao meio ambiente, ou seja, além de gerar um produto com rígidas especificações de qualidade, o processo de fabricação de polpa celulósica deve usar tecnologias de mínimo impacto ambiental.

A modificação do processo kraft pelo uso de aditivos e a utilização de baixos níveis de sulfidez podem constituir uma alternativa para a redução da carga poluente. Porém, estas modernas tecnologias dos processos kraft modificados não eliminam os compostos voláteis de enxofre, como a metilmercaptana (CH_3SH), o dimetilssulfeto (CH_3SCH_3), o dimetildissulfeto (CH_3SSCH_3) e o gás sulfídrico (sulfeto de hidrogênio, H_2S). Estes compostos são corrosivos e responsáveis pelo odor característico do processo.

De acordo com Grace et al. (1989), a redução da sulfidez pode ser uma alternativa para reduzir as emissões gasosas. Além disso, a redução da sulfidez tem a vantagem de que menos álcali ativo é requerido para manter uma dada concentração de álcali efetivo, reduzindo dessa maneira a quantidade de álcali circulado no sistema.

Os mesmo autores afirmam que, para madeiras de fibra curta, as vantagens de níveis de sulfidez acima de 20% são marginais, sendo manifestadas principalmente

como acréscimo na alvura da polpa. Porém, acima de 25% de sulfidez, o odor e as emissões de enxofre de uma fábrica aumentam prontamente.

Portanto, uma solução para a minimização destes compostos pode ser o uso de aditivos capazes de possibilitar a diminuição da sulfidez. A antraquinona tem sido utilizada pela indústria de celulose como aditivo do processo de polpação, obtendo-se vantagens relacionadas com o aumento da taxa de deslignificação, menor consumo de reagentes químicos, aumento de rendimento, melhoria da qualidade da polpa, economia de reagentes no processo de branqueamento, aumento da produção e produtividade. Diversos são os trabalhos que elucidam os benefícios do uso da antraquinona nos processos Kraft e soda quanto à melhoria da eficiência na deslignificação, redução do teor de lignina na polpa marrom, ganho de rendimento e redução nas taxas de emissão de TRS entre outros (GOMIDE et al. (1980); CARASCHI (1997); SILVA et al. (2001); JERÔNIMO et al. (2002); SILVA et al. (2002); FRAGA et al. (2002); MOURA et al. (2002); MILANEZ (2003); FRANCIS et al. (2006)).

2.4.3 Antraquinona

A antraquinona (AQ) é um composto orgânico sintético de fórmula $C_{14}H_8O_2$, (Figura 2.11) que atua no processo de polpação alcalina contribuindo na preservação dos carboidratos e, também, no fracionamento de ligninas. A AQ é considerada como um aditivo realmente eficaz para polpação alcalina e funciona como um catalisador redox, transferindo elétrons aos carboidratos, oxidando os grupos terminais redutores a ácidos estáveis do tipo aldônico, simultaneamente a AQ se reduz a antrahidroquinona (AHQ) interferindo nas reações químicas e acelerando a degradação da lignina, o que resulta em maior rendimento do processo e em menor número kappa (BIERMANN, 1996; GOMIDE, 1980).

A AQ causa a oxidação do grupo terminal redutor dos carboidratos, de aldeído a carboxílico, estabilizando-os em relação às reações de despolimerização terminal (“peeling”). Essa estabilização resulta em proteção dos mesmos contra reações de degradação e solubilização, conseqüentemente causa um aumento do rendimento.

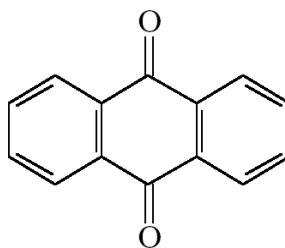


Figura 2.11 – Fórmula estrutural da antraquinona

A ação da AQ sobre a lignina é explicada pela reação de hidrólise ocorrida nas ligações β -éter ocasionando a formação de fragmentos de lignina de menor massa molar, o que resulta em uma intensificação da taxa de deslignificação e remoção da mesma. Essas modificações de processo buscam alterar a química do processo de polpação de maneira a melhorar a seletividade em relação à remoção de lignina sem significativa degradação de carboidratos (SILVA JÚNIOR, et al., 1997).

A utilização de AQ como aditivo em processos alcalinos de produção de celulose data da segunda metade da década de setenta, quando se descobriu que sua presença, mesmo em baixas dosagens propicia, além de aumento de rendimento, incremento na taxa de deslignificação, resultando em menores teores de lignina residual na polpa marrom. Posteriormente, outros benefícios foram observados (HOLTON; CHAPMAN, 1977).

Quando H. H. Holton em 1977 descobriu a vantagem da antraquinona (AQ) em quantidades catalíticas na função de aceleração da deslignificação de polpação alcalina, desde então têm sido aumentadas as pesquisas com AQ, o que denota o fato que grande número de processos tem usado AQ, agora com mais regularidade, devido à versatilidade da AQ para vários processos, tais como Soda e Kraft (GOYAL, 1997).

O uso de AQ no processo kraft tem recebido vasta aceitação. No processo kraft convencional permite o aumento da deslignificação, com a vantagem de aumentar o rendimento no processo de polpação, porém este aumento é difícil de ser comprovado na produção industrial. Outro benefício da AQ é a redução do licor branco consumido. Tem sido reportado que com a mesma carga de álcali ocorre a redução de aproximadamente 10% no número kappa. Uma das maiores aplicações da AQ é a diminuição da sobrecarga no forno de recuperação, devido também ao aumento no rendimento do processo de polpação (GOYAL et al., 1997).

Biermann (1996) relata também que a AQ funciona na estabilização dos carboidratos, evitando a reação de remoção alcalina, levando a um aumento no rendimento, sendo a antraquinona usada em pequenas quantidades (abaixo de 0,5%), pois a mesma passa por um processo cíclico.

2.5 POLPA PARA DISSOLUÇÃO

Dentre os inúmeros produtos obtidos da madeira, tem-se a polpa para dissolução, denominada também de celulose solúvel ou polpa solúvel, é usualmente produzida a partir de madeira em rendimentos que variam de 30% a 40% e constitui-se de celulose quase pura (CHRISTOV et al., 1988). Esse termo diz respeito à polpa de celulose de elevado grau de pureza e teor de alfa-celulose acima de 95%.

Este material altamente purificado constitui-se na principal matéria-prima para a preparação de celulose e derivados como: celulose microcristalina, raiom, celulose regenerada, nanocelulose, celulose como fibra de reforço no desenvolvimento de compósitos poliméricos, e de inúmeros outros derivados de celulose, como a carboximetilcelulose, nitrato de celulose, acetato de celulose, hidroxietilcelulose, metilcelulose e etilcelulose.

Foelkel et al. (1979) relata em seu trabalho que na polpa para dissolução, usada como matéria-prima na fabricação de raiom, acetato de celulose e outros derivados, devem possuir as seguintes características: teor de alfa-celulose maior que 93%; teor de pentosanas menor que 5%; teor de extrativos em etanol/benzeno menor que 0,5% e teor de cinzas menor que 0,2%. Já polpas com o objetivo de produção de carboximetilcelulose, celofane, acetato de celulose e raiom as características são: alvura maior que 87% ISO, Solubilidade em hidróxido de sódio 5% menor que 4%, viscosidade intrínseca de 350 a 800 cm³/g e teor de cinzas menor que 0,2% DCM.

Segundo Wizani et al. (1994), para cada uso final da polpa para dissolução, existem diferentes exigências de teores de alfa-celulose. Assim, derivados como celofane e raiom exigem entre 90 a 92% de alfa-celulose, o acetato de celulose de 95 a 97%, a nitrocelulose 98 %, todos estes derivados requerem a remoção da lignina, hemiceluloses com a mínima perda e degradação da celulose.

A partir da caracterização química, é possível se ter uma indicação útil da viabilidade de determinada polpa para dissolução para finalidade desejada, seja ela para fabricação de raíom, acetato, nitrato ou qualquer outro derivado de celulose.

As polpas para dissolução podem dar origem a diversos compostos a base de celulose, tais como o xantato de celulose (uma solução formada pela reação da celulose alcalina com dissulfeto de carbono, que forma a celulose regenerada, celofane, raíom), acetato de celulose (um polímero usado em películas, armações de óculos, filtros para cigarros), nitrato de celulose (um polímero utilizado na fabricação de tintas e obtenção de pólvoras, propelentes e dinamites à base de nitroglicerina), carboximetilcelulose (um polímero aniônico solúvel em água com uma enorme gama de aplicações), e hidroximetilcelulose (um polímero não-iônico usado geralmente como espessante na composição de géis, alisantes, detergentes, cremes e colorantes, além de outras aplicações).

A Tabela 2.1 apresenta de modo sucinto, diferentes possíveis aplicações da polpa para dissolução em função da solubilidade em NaOH 18% (S₁₈%) e viscosidade intrínseca ([η]).

Tabela 2.1- Aplicações da polpa para dissolução em função de suas propriedades.

Faixa requerida		Aplicações
S ₁₈ (%)	1,5 – 2,0	Acetato (plástico)
	2,0 – 2,5	Filamento de alta tenacidade, acetato (filtro) e nitrocelulose
	2,8 – 3,2	Éter
	3,2 – 3,6	Filamento têxtil
	3,6 – 4,0	Filamento de raíom e celofane
[η] (mL/g)	250 – 700	Éter de celulose
	500 – 700	Acetato de celulose
	500 – 600	Filamento de alta tenacidade e nitrocelulose
	450 – 600	Filamento têxtil
	350 – 550	Fibra de raíom e celofane

Fonte: MANHÃES; LIMA, 2001.

Além destes parâmetros gerais de qualidade, há diversas propriedades da polpa, como: grau de cristalinidade, distribuição da massa molar, área superficial específica da fibra e porosidade, que influenciam a acessibilidade de químicos à polpa e assim, conseqüentemente, na sua reatividade e nos processos posteriores, envolvendo produção de derivados de celulose (MANHÃES; LIMA, 2001).

3 MATERIAL E MÉTODO

3.1 MATERIAL

A matéria-prima utilizada neste estudo é de cavacos industrializados (Figura 3.1) proveniente de madeira de reflorestamento de aproximadamente 6 anos de idade, obtido de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* (*E.urograndis*), sendo as amostras coletadas na área de reflorestamento de uma empresa privada do setor de celulose e papel, localizado na zona rural do município de Capão Bonito, interior do Estado de São Paulo.

O município de Capão Bonito está a uma altitude de 705 metros, o clima da região é do tipo Cfb na classificação de Köppen, caracterizado por ser um clima subtropical ou temperado, sempre úmido e com verões brandos. A temperatura média anual é de 18,5°C e a precipitação anual média total é de 1200 mm, não havendo estação seca definida. Com relação aos tipos de solo, na área de estudo predominam os Latossolos Vermelhos com manchas de Latossolos Vermelho-Amarelos e Argissolos Vermelho-Amarelos.

Os cavacos foram classificados em peneiras com aberturas de 32x32 mm e 16x16 mm conforme a norma SCAN-C 40:94, sendo aproveitado o material retido entre as peneiras. Manualmente, eliminou cascas e nós. Após classificação, os cavacos foram secos ao ar, com o objetivo de atingir um teor de umidade uniforme, estável e homogêneo. Em seguida, os cavacos foram acondicionados em sacos de polietileno para evitar variação em seu teor de umidade e ataque de microorganismos.



Figura 3.1 – Cavacos industriais da madeira de *Eucalyptus urograndis*

3.2 MÉTODO

As análises físicas e químicas efetuadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Celulose e Papel do Câmpus Experimental de Itapeva da UNESP.

Para a realização das análises químicas, se fez necessário a transformação dos cavacos em serragem num moinho tipo Willey. A serragem produzida foi classificada em peneiras para a obtenção da fração entre 40/60 mesh (0,420 a 0,250 mm) que é a fração recomendada segundo a norma TAPPI T 264 cm-97 para análise química.

Todas as análises, químicas e físicas, foram realizadas em triplicatas, a não ser quando especificada.

3.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE

O teor de umidade da amostra de serragem de madeira foi realizado de acordo com a norma ABNT (NBR9656). Em pesa-filtro previamente tarado adicionou-se 1,0000 g de amostra, que foi levado à estufa ($105 \pm 3^\circ \text{C}$) por aproximadamente 4 horas. Em seguida, transferiu-se o pesa-filtro para um dessecador até atingir massa constante.

O teor de umidade base madeira úmida, foi determinado pela seguinte expressão:

$$\%Umidade = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad [1]$$

Onde:

$\% Umidade$ = porcentagem de umidade;

m_1 = massa de amostra úmida, em gramas;

m_2 = massa de amostra seca, em gramas.

3.4 ANÁLISES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CAVACOS

3.4.1 Determinação da densidade básica dos cavacos

A densidade básica da madeira (TAPPI T 258 om-94) é definida como a relação entre o peso de uma amostra seca em estufa e o seu volume verde ou saturado de água. Essa determinação seguiu o metodologia da balança hidrostática descrito por Vital (1984).

Os cavacos foram acondicionados em uma rede de plástico e colocados num recipiente com água até a saturação completa da madeira. Após saturação, foram pesados imersos (m_i) em água em uma balança hidrostática com precisão de 10 mg. Após a remoção da água superficial dos cavacos, os cavacos saturados (m_v) foram pesados ao ar. Em seguida, foram secos em estufa ($105 \pm 3^\circ \text{C}$), esfriados em dessecador e pesados (m_s) novamente.

A densidade básica da madeira foi determinada através da seguinte expressão:

$$d_b = \frac{m_s}{m_v - m_i} \quad [2]$$

onde:

d_b = densidade básica, em g/cm^3 ;

m_s = massa da madeira seca, em gramas;

m_v = massa da madeira saturada em água ao ar, em gramas;

m_i = massa da madeira saturada imersa em água, em gramas.

3.4.2 Determinação da densidade aparente dos cavacos

A densidade aparente foi determinada segundo a norma SCAN-C46:92.

O procedimento consiste em medir a massa da amostra ocupada num recipiente de volume conhecido, sendo a densidade aparente calculada com base na medida da massa dos cavacos e volume ocupado por eles a partir da seguinte expressão:

$$d = \frac{m}{V} \quad [3]$$

Onde:

d = densidade aparente, em g/cm^3 ;

m = massa de material, em gramas;

V = volume, em centímetros cúbicos.

3.4.3 Determinação das dimensões de fibras

As medições das fibras foram realizadas após separação do material (cavacos) aleatoriamente, a partir da maceração da amostra dos materiais em estudo pelo processo nítrico-acético, seguindo-se os procedimentos descritos por Barrichelo e Foelkel (1983).

Cerca de 50 fragmentos de cavacos de madeira foram cortados nas dimensões de 5,0 x 1,0 x 2,0 mm em comprimento, largura e espessura, respectivamente. Os fragmentos foram colocados em tubo de ensaio e submetidos a um tratamento com solução de ácido acético glacial, ácido nítrico concentrado e água destilada (5:1:2), permanecendo em banho-maria a 100°C por um período de tempo suficiente para que as fibras fossem individualizadas. Após a completa individualização do material, o mesmo foi lavado com água destilada, utilizando-se um cadinho de vidro n-18 de placa porosa.

Uma pequena porção do material individualizado foi coletada e 5 lâminas histológicas foram montadas, adicionando-se 0,5 mL de safranina e 0,5 mL de glicerina, onde 20 fibras de cada lâmina foram medidas com relação ao comprimento (C), largura (L), espessura de parede (E) e diâmetro do lume (DL).

Estas medições foram realizadas em equipamento de análise de imagens, composto de microscópio eletrônico da marca LEICA DM-2500, acoplado a uma câmera digital de alta resolução marca LEICA DFC-295, onde também foi utilizado software de análise de imagem LEICA QWIN V3 para aquisição e diagnóstico das imagens.

As expressões usadas para os cálculos de fatores foram:

$$\text{Índice de Runkel} = \frac{2E}{DL} \quad [4]$$

$$\% \text{ Fração parede} = \frac{2E}{L} \times 100 \quad [5]$$

$$\% \text{ Coeficiente de flexibilidade} = \frac{DL}{L} \times 100 \quad [6]$$

$$\text{Índice de enfileiramento} = 1000 \frac{C}{L} \quad [7]$$

3.5 ANÁLISES QUÍMICAS DA MADEIRA

A análise química da serragem, na fração 40/60 mesh, foram efetuadas segundo os procedimentos padrões de caracterização química, discriminado a seguir:

- Solubilidade em tolueno: etanol (TAPPI T 204 cm-97)
- Solubilidade em NaOH 1% (TAPPI T 212 om-98)
- Solubilidade em NaOH 5% (TAPPI T 235 cm-00)
- Teor de extrativos totais (TAPPI T 264 cm-97)
- Teor de cinzas (TAPPI T 211 om-02)
- Teor de lignina insolúvel (TAPPI T 222 om-02)
- Teor de lignina solúvel (método relatado por Goldschimid (1971) e baseado na norma TAPPI T 249 cm-85)
- Teor de holocelulose (metodologia descrita no item 3.5.1)
- Teor de celulose (metodologia descrita no item 3.5.2)
- Teor de hemiceluloses (metodologia descrita no item 3.5.3)

3.5.1 Determinação do teor de holocelulose

Em erlenmeyer de 250 mL adicionou-se 4,0000 g de serragem (40/60 mesh) livre de extrativos totais, e seca, 140,0 mL de água destilada, 3,0 mL de ácido acético glacial, 3,3 g de clorito de sódio e 4,3 g de acetato de sódio. Tampou-se o recipiente com outro erlenmeyer de 25 mL invertido sobre o primeiro e o conjunto foi colocado num banho termostaticado a $70 \pm 2^\circ \text{C}$. A mistura reacional foi mantida em agitação e após 30 minutos foram adicionados mais 3,0 mL de ácido acético glacial e 3,3 g de clorito de sódio. Este tratamento foi repetido mais quatro vezes. Ao final de 150 minutos, a mistura foi resfriada abaixo de 10°C e, em seguida, filtrada em um funil de vidro sintetizado previamente tarado.

A holocelulose (resíduo sólido) foi lavada com aproximadamente de 1,0 L de água destilada ou até o filtrado sair incolor e com pH neutro. Em seguida, foi lavada com três porções de etanol e seca em estufa a $105 \pm 3^\circ \text{C}$. Resfriou-se em dessecador até obter massa constante.

A porcentagem de holocelulose foi obtida pela seguinte expressão:

$$\% \text{ Holocelulose} = \frac{m_H}{m_A} \times 100 \quad [8]$$

onde:

$\% \text{ Holocelulose}$ = porcentagem do teor de holocelulose;

m_H = massa de holocelulose seca, em gramas;

m_A = massa da amostra livre de extrativos totais e de umidade, em gramas;

3.5.2 Determinação do teor de celulose

Em um béquer de 100 mL colocou-se 1,0000 g de holocelulose e 15,0 mL de hidróxido de potássio a 24,0%. Após 15 horas em agitação, filtrou-se a mistura em funil de vidro sinterizado nº1 previamente tarado, lavando o precipitado com água destilada até a neutralidade; em seguida, lavou-se com ácido acético 1,0% e, por último, com etanol em excesso. A celulose obtida foi seca ao ar por 48 horas e em estufa a $105 \pm 3^\circ \text{ C}$ por 30 min. Resfriou-se a celulose em dessecador até massa constante.

Determinou-se o teor de celulose a partir da seguinte expressão:

$$\% \text{ Celulose} = \frac{m_C}{m_H} \times 100 \quad [9]$$

onde:

$\% \text{ Celulose}$ = porcentagem do teor de celulose;

m_C = massa de celulose seca, em gramas;

m_H = massa de holocelulose seca, em gramas.

3.5.3 Determinação do teor de hemiceluloses

O processo que busca a determinação da taxa de hemiceluloses (%) é obtido pela resultante da diferença entre o teor de holocelulose e celulose, conforme demonstrado na seguinte expressão:

$$\% \text{ Hemiceluloses} = \% \text{ Holocelulose} - \% \text{ Celulose} \quad [10]$$

3.6 PROCESSO DE PRÉ-HIDRÓLISE DA MADEIRA

O processo de pré-hidrólise aquosa foi realizado num digestor Regmed (autoclave tipo AU/EV) rotativo laboratorial, aquecido eletricamente e dotado de 4 reatores individuais com capacidade de 1,5 litros cada (Figura 3.2). As condições utilizadas no processo de pré-hidrólise aquosa da madeira de *E. urograndis* foram estabelecidos mediante resultados determinados por Santiago (2009), e mostrados na Tabela 3.1.



Figura 3.2 – Digestor Regmed usado no processo de pré-hidrolise e polpação

Na Tabela 3.1 estão descritos as condições utilizadas no processo de pré-hidrólise aquosa da madeira de *Eucalyptus urograndis*.

Tabela 3.1 - Condições de pré-hidrólise aquosa da madeira

Parâmetros	Condições
Massa de cavacos (g)	150
Relação licor:madeira	3,5:1
Tempo até a temperatura máxima (min)	90
Tempo de pré-hidrólise (min)	30
Temperatura máxima (°C)	170

Após o processo de pré-hidrólise, separaram-se os cavacos de madeira pré-hidrolisada (MPH) do licor residual e em seguida lavou-se a MPH com água e posteriormente foi seca a temperatura ambiente.

3.6.1 Rendimento do processo de pré-hidrólise

A determinação do rendimento percentual de material, após o processo de pré-hidrólise, foi calculado a partir da seguinte expressão:

$$\% \text{ Rend} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad [11]$$

onde:

% Rendimento = rendimento percentual da pré-hidrólise;

m_1 = massa do material seco após a pré-hidrólise, em gramas;

m_2 = massa do material seco antes da pré-hidrólise, em gramas.

3.6.2 Licor pré-hidrolisado

Após o processo de pré-hidrólise, o licor foi analisado quanto ao teor de sólidos (TAPPI T 625 om 85), pH e densidade.

3.6.3 Análise das propriedades físicas da madeira pré-hidrolisada

A madeira pré-hidrolisada (MPH) foi caracterizada quanto à densidade aparente, densidade básica e dimensões das fibras conforme procedimentos descritos nos tópicos 3.4.1, 3.4.2 e 3.4.3.

3.6.4 Análise química da madeira pré-hidrolisada

Os procedimentos realizados para a determinação das propriedades químicas da madeira pré-hidrolisada (MPH) foram às mesmas realizadas para madeira, conforme descritos nos tópicos 3.5, 3.5.1, 3.5.2 e 3.5.3.

3.7 PROCESSO DE POLPAÇÃO QUÍMICA

Os cavacos pré-hidrolisados foram submetidos a diferentes condições de polpação Kraft, visando à obtenção do melhor rendimento de polpa para dissolução com número kappa 9 ± 1 .

Os cozimentos Kraft foram realizados num digestor Regmed rotativo laboratorial (Figura 3.2), aquecido eletricamente e dotado de 4 cilindros de cozimento (Figura 3.3) composto por termômetros individuais, relógio de marcação de pressão interna,

válvula de abertura e liberação de pressão, marcadores de tempo, temperatura e pressão do digester. Foram realizados 4 cozimentos simultâneos, fazendo uso de diferentes cargas de álcali ativo, expressas em NaOH, para estabelecer a curva de deslignificação da madeira pré-hidrolisada.



Figura 3.3 – Reatores do digester Regmed

A carga de álcali ativo ideal para obtenção de número kappa 9 ± 1 foi definida após realizações de polpações exploratórias, sendo outros parâmetros da polpação Kraft, apresentados na tabela 3.2, mantidos constantes para todos os cozimentos.

Tabela 3.2 - Condições de polpação Kraft da madeira pré-hidrolisada.

Parâmetros	Condições
Massa de cavacos absolutamente secos (g)	150
Relação licor: madeira	4:1
Tempo até a temperatura máxima (min)	90
Tempo de cozimento (min)	60
Temperatura máxima (°C)	160
Sulfidez (%)	25
Álcali ativo como NaOH (%)	10, 13, 16 e 19

Ao final do processo de cozimento, o digester foi resfriado pela drenagem do licor negro e as polpas foram exaustivamente lavadas com água em temperatura ambiente e depuradas em depurador laboratorial (Figura 3.4).

Após inúmeras lavagens, realizou-se o processo de desfibramento e depuração, sendo em seguida a polpa lavada foi centrifugada, com consistência de aproximadamente 30%, e finalmente foi armazenada em saco de polietileno para análises posteriores.



Figura 3.4 - Depurador de polpa e peneiras de separação

O material (polpa) resultante do processo de polpação foi analisado quanto a três fatores iniciais: rendimento depurado, número kappa e viscosidade. Após análise destes fatores, foi determinada a porcentagem de álcali ativo, baseada em equação (Figura 4.2), para determinação do número kappa próximo de 9 ± 1 .

Após estabelecer a melhor condição e concentração de álcali ativo para obtenção de polpa kraft com número kappa 9 ± 1 , foram efetuados novos cozimentos kraft utilizando antraquinona (AQ) na proporção de 0,1% (Kraft/AQ), variando os níveis de sulfidez de 0%, 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, objetivando a obtenção de polpas com número kappa 9 ± 1 , com menores taxas da sulfidez.

As condições do cozimento Kraft/AQ são apresentadas na tabela 3.3. Ao final de cada cozimento Kraft/AQ foram avaliados os seguintes fatores: rendimento bruto e depurado de polpa, análise do licor (pH e densidade), teor de rejeitos, fator H do

processo de polpação, viscosidade, alvura da polpa e número kappa da polpa (visando determinar a melhor condição de polpação Kraft/AQ com a menor taxa de sulfidez).

Tabela 3.3 – Condições do processo de polpação Kraft/AQ

Parâmetros	Condições
Massa de cavacos (g)	150
Relação licor: madeira	4:1
Tempo até a temperatura máxima (min)	90
Tempo de cozimento (min)	60
Temperatura máxima (°C)	160
Sulfidez como NaOH (%)	0, 5, 10, 15, 20 e 25
Álcali ativo como NaOH (%) *	17,4
Antraquinona (%)	0,1

* Condição determinada

3.8 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS DO PROCESSO KRAFT

Os procedimentos analíticos utilizados no processo de polpação Kraft foram: determinação do rendimento depurado e total, teor de rejeitos e análise de licor negro.

3.8.1 Rendimento total, depurado e teor de rejeitos da polpa

O rendimento total foi obtido através da relação percentual entre a massa de polpa marrom obtida no cozimento e a massa de MPH. O cálculo é realizado de acordo com a equação 12.

$$\%RT = \frac{m_p}{m_{MPH}} \times 100 \quad [12]$$

Onde:

$\%RT$ = Rendimento percentual total;

m_p = massa de polpa marrom total seca obtida após cozimento, em gramas;

m_{MPH} = massa de MPH seca no cozimento, em gramas.

O teor de rejeitos foi obtido através da relação percentual da massa de rejeitos removidos da polpa marrom, obtido pela passagem da polpa marrom pelo depurador com malha de 0,2 milímetros, pela massa de MPH utilizada (Equação 13).

$$\%RT = \frac{m_{rej}}{m_{MPH}} 100 \quad [13]$$

Onde:

$\%TR$ = Teor de rejeitos percentual;

M_{rej} = massa de rejeitos seco removidos da polpa marrom, em gramas;

m_{MPH} = massa de MPH seca utilizada no cozimento, em gramas.

O Rendimento depurado (RD) foi determinado a partir da diferença entre rendimento total (RT) e o teor de rejeitos (TR), expresso base madeira absolutamente seca. De acordo com a Equação 14, abaixo descrita.

$$\%RD = \%RT - \%TR \quad [14]$$

3.8.2 Álcali Ativo Residual (Licor Negro)

A medição do álcali ativo residual em licor negro foi realizada de acordo com a Norma SCAN-N 33:94.

3.9 FORMAÇÃO DE FOLHA PARA ANÁLISES QUÍMICAS

A formação de folhas para medição de alvura, viscosidade e número kappa, foram realizadas de acordo com a norma TAPPI T 205 sp-95.

3.10 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS POLPAS

As polpas Kraft não branqueadas (denominadas de polpa marrom) foram caracterizadas quanto as suas propriedades químicas e físico-químicas, segundo as normas padrões descritas a seguir:

- Teor de umidade (ABNT, NBR9656)
- Solubilidade em NaOH 1% (TAPPI T 212 om-98)
- Solubilidade em alcali (5,10 e 18%) (TAPPI T 235 cm-00)
- Solubilidade em diclorometano (DCM) (TAPPI T 204 cm-97)
- Teor de cinzas (TAPPI T 211 om-02)
- Teor de lignina insolúvel (TAPPI T 222 om-02)

- Teor de lignina solúvel (método relatado por Goldschimid (1971) e baseado na norma TAPPI T 249 cm-85)
- Teor de holocelulose (metodologia descrita no item 4.1)
- Teor de hemiceluloses (metodologia descrita no item 4.1)
- Teor de alfa-celulose (TAPPI T 203 cm-99)
- Número kappa (TAPPI T 236 om-85)

3.11 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE

A viscosidade intrínseca da solução contendo polpa celulósica indica o grau médio da polimerização da celulose, e conseqüentemente indica a degradação (decréscimo da massa molecular da celulose) resultante do processo de polpação. Este parâmetro é muito utilizado e reconhecido para se conhecer os reais efeitos do ataque químico provocado pelo processo de polpação na polpa.

As viscosidades intrínseca ($[\eta]$) e TAPPI das polpas celulósicas foram determinadas segundo as normas SCAN C15:62 e ISO/DIS 5351/1.

A viscosidade em centipoise (cP) está relacionado com os valores da $[\eta]$ que foram obtidos em solução de hidróxido de cuproetilenodiamina (CED) 0,5 mol/L à 25,0°C, e foram determinados segundo a norma TAPPI T 230 om-99.

O grau de polimerização médio (GP) foi calculado a partir dos valores de $[\eta]$, por meio da relação proposta por Inmergut, Shurtz e Mark (SCAN C15/62) que correlaciona GP e $[\eta]$ de amostras de celulose a partir da seguinte expressão:

$$GP^{0,905} = 0,75 \times [\eta] \quad [15]$$

A massa molar média viscosimétrica (M_v) foi obtida pela expressão:

$$M_v = 162 \times GP \quad [16]$$

Onde, 162 correspondem à massa molar da unidade repetitiva da celulose, a anídroglicose (162 g/mol).

Outro dado importante que pode ser determinado também da viscosidade intrínseca da celulose, é a viscosidade TAPPI em centipoise (cP), a partir da seguinte expressão:

$$[\eta] = 954 \log_{10} \text{TAPPI} - 325 \quad [17]$$

3.12 DETERMINAÇÃO DA ALVURA

A alvura é o valor numérico de reflectância de um espécime na porção azul do espectro (457nm) quando comparado à reflectância, no mesmo comprimento de onda, de um padrão, cuja reflectância é de aproximadamente 100%. Alguns padrões muito usados são: MgO, BaSO₄ e difusor de absoluta reflexão (ISO). A determinação da alvura foi realizada em equipamento específico, ligado a computador (Figura 3.5), de acordo com a Norma TAPPI T 452 om-86.



Figura 3.5 – Equipamento utilizado na medição de alvura da polpa

3.13 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE CRISTALINIDADE

As amostras de madeira sem e com pré-hidrólise (MPH) e das polpas celulósicas foram analisadas por difração de raios X, após serem moídas e peneiradas a uma granulometria específica (150 mesh).

Os difratogramas foram obtidos no difratômetro RIGAKU, utilizando-se radiação Cu (k α) e comprimento de onda 1542 Å (k α). As medidas foram feitas em varredura horizontal contínua, à velocidade de 2° min⁻¹, no intervalo angular de 5 - 50° para o ângulo de espalhamento 2 θ (ângulo de Bragg), operando a uma potência de 40 mA e 40 KV. As análises foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Para determinar o índice de cristalinidade (I_{cr}) do material a partir dos difratogramas de raios X, é necessário distinguir os sinais devido às regiões

crystalinas do “background”, atribuído às regiões amorfas das amostras (MWAIKAMBO; ANSELL, 2002). A partir dessa distinção foi definida uma linha de base para a determinação da intensidade dos sinais e o índice de cristalinidade foi determinado através da expressão segundo o método descrito por Segal et al. (1959):

$$I_{cr} = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad [18]$$

onde:

I_{cr} = índice ou grau de cristalinidade;

$I_{(002)}$ = intensidade do sinal em $2\theta = 22^\circ - 23^\circ$, atribuído às regiões cristalinas;

$I_{(am)}$ = intensidade do sinal em $2\theta = 18^\circ$, atribuído às regiões amorfas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISES DAS CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA

A seguir são apresentados os resultados referentes às análises químicas, físicas e morfológicas da madeira *Eucalyptus urograndis* com e sem pré-hidrólise.

4.1.1 Densidade básica e aparente da madeira

Os resultados quanto a densidades básicas e aparentes da madeira de *Eucalyptus urograndis* in natura (Madeira) e pré-hidrolisada (MPH) são apresentados na Tabela 4.1 a seguir.

Tabela 4.1 – Densidades do *Eucalyptus urograndis*

Densidade (g/cm ³)	Madeira	MPH
Básica	0,451	0,464
Aparente	0,225	0,251

* As madeiras com e sem pré-hidrólise apresentavam umidade de 8,7% e 6,6%, respectivamente.

A densidade aparente demonstra a quantidade de massa num determinado volume na umidade em que a madeira está naquele momento, onde é usada para o controle imediato da quantidade de material que existe armazenado num determinado local, diferentemente da densidade básica, que é muito utilizada na área industrial.

Os resultados para densidade básica, apresentados na Tabela 4.1, mostram que o valor encontrado está de acordo com Bassa (2006) e Duarte (2007), que relatam em estudos de híbridos do gênero *Eucalyptus urograndis*, densidades básicas com valores entre 0,458 a 0,502 g/cm³, explanando que valores acima de 0,600 g/cm³ podem apresentar dificuldades na picagem, aumento no consumo de reagentes químicos e aumento no teor de rejeitos, embora demonstrem vantagens quanto aos níveis de resistência. Para o *Eucalyptus urograndis* os valores encontrados estão também de acordo com os valores obtidos por Almeida (2003), onde foram encontrados valores de densidade básica de 0,455 a 0,521 g/cm³ respectivamente, com idade entre 6 e 7 anos. Segundo Souza et. al (1979), a densidade básica do gênero *Eucalyptus* varia com a espécie, local de plantio, idade e taxa de crescimento. O fator material genético também exerce um grande efeito na variação da densidade básica.

Para a produção de polpa é recomendado o uso de madeiras cujas densidades básicas estejam entre 0,450 a 0,550 g/cm³ (WEHR, 1991; FONSECA et al., 1996). Segundo dados da Tabela 4.1, nota-se que a pré-hidrólise acarretou um pequeno acréscimo no valor da densidade básica e aparente. Para a indústria de celulose e derivados, uma avaliação adequada da densidade básica fornece indicações bastante precisas acerca da impregnação dos cavacos e rendimento do processo, e geralmente estão associadas às características de qualidade e de resistências físico-mecânicas da polpa. Segundo Mokfienski et al. (2003) o rendimento depurado sofre certa influência pela densidade básica.

Madeira de menor densidade apresenta maior rendimento de polpação, mas o consumo específico de madeira é mais baixo para as madeiras mais densas.

4.1.2 Composição química da madeira

Para produção de diversos tipos de produto a base de madeira, as propriedades químicas do material dependem da composição química da matéria-prima madeira. Na Tabela 4.2, são apresentados dados referentes à composição química da madeira de *Eucalyptus urograndis* utilizada no desenvolvimento do trabalho, e valores identificados em varias literaturas de trabalhos científicos da área.

Tabela 4.2 - Composição química da madeira de *E.urograndis*

Procedimentos analíticos	Madeira (%)	Literatura (%)
Extrativos em tolueno: etanol (2:1)	2,11	1,98 a 2,30
Cinzas	0,19	0,12 a 0,24
Solubilidade em NaOH 1%	8,18	-
Solubilidade em NaOH 5%	10,62	11,47
Holocelulose	73,13	64,81 a 72,82
Celulose	49,78	45,67 a 50,87
Hemiceluloses	23,35	18,30 a 23,20
Lignina Solúvel	2,20	2,30 a 3,55
Lignina Insolúvel	23,53	23,70 a 24,53
Lignina Total	25,73	26,70 a 28,54

Os valores de composição química da madeira usada no presente trabalho se mostram de acordo com a literatura, para holocelulose, a porcentagem de 73,13%, se mostra próximo à faixa citada por Moraes (2008) e Duarte (2007), que relatam para madeiras do gênero *Eucalyptus urograndis* valores de holocelulose na faixa entre 64,81% a 72,82% respectivamente.

O teor de celulose encontrado na amostra utilizada no estudo é de 49,78%, valor este dentro da faixa encontrada por Moraes (2008) de 45,67% e Almeida (2003), valor de 50,87%.

Os teores de lignina solúvel, lignina insolúvel e lignina total determinados estão próximos aos valores encontrados por Gomide et al. (2005) de 2,30%, 23,7% e 26,7%, bem como Duarte (2007) com 3,55%, 24,53% e 28,08% respectivamente.

Já os valores referentes a teor de extrativos da amostra estudada, são de 2,11%, valor dentro da faixa encontrada por Moraes (2008) de 1,98% e Bassa (2006) de 2,30%.

Moraes (2008) relata o valor de cinzas de 0,12% para *Eucalyptus urograndis*, já Trugilho et al. (2004) testando de 15 clones de *Eucalyptus urograndis* encontrou teores médios em cinzas de 0,24%, próximo ao 0,19%, valor relatado na tabela do presente trabalho.

O teor de hemiceluloses encontrado foi de 23,35%, valor próximo à faixa descrita por Moraes (2008) e Colodette et al., (2005), que em seus trabalhos de análise com híbridos de *Eucalyptus urograndis* relataram valores de 18,09% a 23,2% respectivamente.

A solubilidade em NaOH 1% relaciona e mostra a degradação química ou biológica que o material madeira sofreu, sendo o valor encontrado para *Eucalyptus urograndis* de 8,18%. Os dados referentes à solubilidade em NaOH 5% mostram o ataque às hemiceluloses, sendo o valor de 10,62% menor que o valor mencionado em trabalho de Bassa (2006), que relata 11,47%, o que pode estar relacionado características silviculturais e genéticas diferenciadas, sendo variáveis influentes no desenvolvimento de cada espécie usada em cada estudo.

Conforme se pode observar, os valores determinados na caracterização química da madeira de *Eucalyptus urograndis* são coerentes às diversas literaturas analisadas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS FIBRAS

A figura 4.1, mostra imagens das fibras de *Eucalyptus* da madeira com e sem pré-hidrólise, obtidas através de análise em microscópio eletrônico dotado de lentes especiais e software específico para medições e análise das fibras.

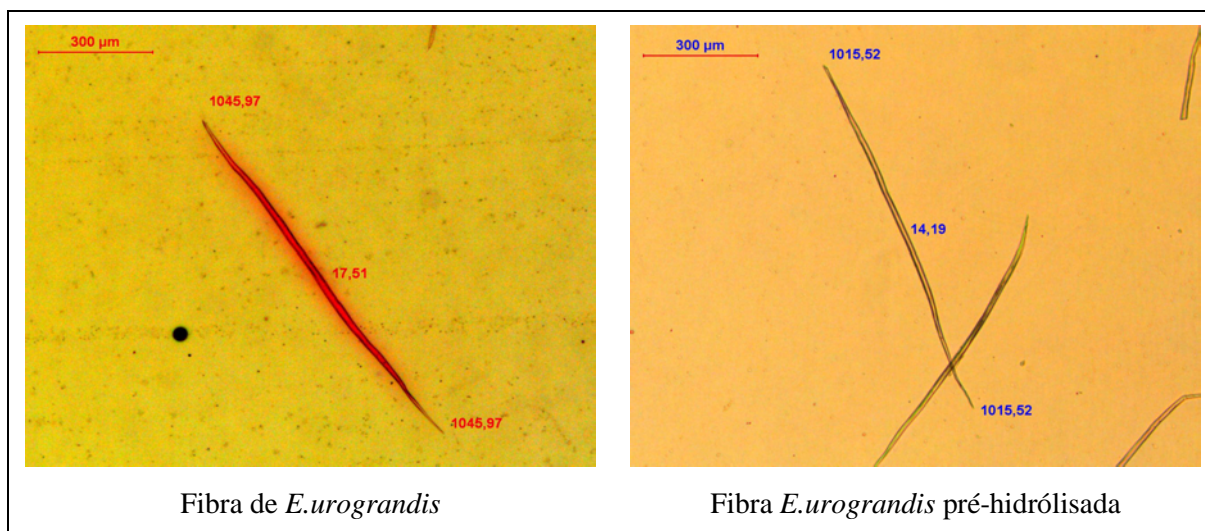


Figura 4.1 – Fibras de *E.urograndis* com e sem processo de pré-hidrólise

A seguir na Tabela 4.3, são analisados os dados relativos às propriedades e dimensões físicas das fibras de *Eucalyptus* da madeira com e sem pré-hidrólise, a fim de avaliar as alterações nas características decorrentes do processo de pré-hidrólise.

Segundo Paula (2003), as fibras são elementos celulares mais importantes na madeira, e conhecer sua composição nos permite a análise dos parâmetros que tangem a qualificação para utilização futura na produção de papel, celulose e derivados.

Para uma completa caracterização da matéria-prima destinada à produção de polpa celulósica é necessária a determinação das dimensões de suas fibras. Segundo Silva Júnior et al. (1996) tal fato se justifica, pois as propriedades físico-mecânicas da polpa são obtidas por características determinadas nas fibras.

Tabela 4.3 – Dimensões das fibras da madeira de *E.urograndis*

Dimensões	Madeira			MPH		
	Média	D.P.	C.V.	Média	D.P.	C.V.
Comprimento de fibra (mm)	1,01	0,15	14,85	1,05	0,15	14,28
Largura de fibra (μm)	18,85	2,68	14,21	16,49	3,09	18,73
Diâmetro de lume (μm)	11,09	2,35	21,19	9,41	2,80	29,75
Espessura da parede (μm)	3,42	1,22	35,67	4,01	0,86	21,50

D.P. = Desvio padrão e C.V. = Coeficiente de variação

O valor de 3,42 μ m, encontrado na espessura da parede da madeira de *Eucalyptus* está dentro de limitantes encontrados em trabalhos similares na literatura. Santos (2005) descreve valor na ordem de 2,98 μ m e Almeida (2003) apresentou valor de 4,78 μ m. Já Shimoyama (1990) em seu trabalho, salienta que na matéria-prima de *Eucalyptus* os valores da espessura de parede variam de 2,5 a 6,0 μ m.

A MPH apresentou espessura da parede de 4,01 μ m, ou seja, um aumento no valor após o processo de pré-hidrólise, que pode estar relacionado a uma diminuição ocorrida na estrutura interna do lume, o que diminui a pressão que os mesmos exerciam sobre as paredes, as tornando mais espaçadas, com maiores dimensões e mais espessas após o processo. De acordo com Demuner et al. (1991) fibras com parede mais espessas possuem características que têm efeito significativo sobre as propriedades da polpa, principalmente aquelas que dependem fundamentalmente do número e da resistência das ligações entre as fibras.

Quanto ao valor de 18,85 μ m da largura das fibras da madeira de *Eucalyptus*, onde se mostra próximo a valores encontrados em trabalhos similares na literatura, no qual Santos (2005) encontrou valores na ordem de 17,05 μ m e Almeida (2003) na ordem de 18,50 μ m. Após o processo de pré-hidrólise, foi encontrado o valor 16,49 μ m, que pode estar relacionado à diminuição ocorrida no interior do lume, podendo ter diminuído o diâmetro do lume e conseqüentemente também atenuando a largura da fibra após o processo.

Carvalho et al. (1998) cita que a largura da fibra está comumente relacionada com a rigidez da fibra e sua dimensão aumenta o potencial de ligações interfibrilares, aumentando a área de ligação entre as fibras e, conseqüentemente, a resistência, portanto, quanto maior a agressividade na diminuição da largura da fibra, menor será a qualidade do material após o processo.

Com relação ao valor de 1,01mm no comprimento das fibras da madeira de *Eucalyptus*, se mostra coerentes a valores relatados na literatura, tais como, Duarte (2007) encontrou valores entre 1,12mm a 1,19mm, porém Almeida (2003) relata valores de 0,96mm para *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla*.

Após o processo de pré-hidrólise, foram encontrados valores médios de fibra na ordem de 1,05mm, portanto, um aumento de 3,81% do comprimento da madeira,

podendo estar relacionado ação da hidrólise, que pode ter atingido regiões susceptíveis das fibras, promovendo a fragmentação de partes das mesmas, provocando alterações e possíveis acréscimos no comprimento.

Quanto ao diâmetro do lume de $11,09\mu\text{m}$ para fibras da madeira de *Eucalyptus* sem pré-hidrólise, o valor se mostra próximo à literatura, Santos (2005) determinou o valor de $11,39\mu\text{m}$, já Duarte (2007) relata valores entre $10,38\mu\text{m}$ e $10,44\mu\text{m}$. Novamente a pré-hidrólise acarretou redução, sendo o diâmetro do lume reduzido a $9,41\mu\text{m}$, portanto 15,15% menor que a fibra sem pré-hidrólise, o que pode estar relacionado à pré-hidrólise, sendo a mesma precursora na remoção de hemiceluloses, elementos estes, constituintes das fibras localizadas em interior das fibras.

A seguir na Tabela 4.4, serão apresentadas as caracterizações morfológicas das fibras e uma análise complementar dos resultados obtidos.

Tabela 4.4 – Variáveis morfológicas das fibras de *E.urograndis*

Fatores	Madeira			MPH		
	Média	D.P.	C.V.	Média	D.P.	C.V.
<i>Coefficiente de Flexibilidade (%)</i>	58,83	11,39	19,36	57,06	8,39	14,71
<i>Índice de Runkell</i>	0,62	0,30	48,88	0,85	0,32	37,64
<i>Índice de Enfeltramento</i>	53,58	13,09	24,44	63,67	14,30	22,46
<i>Fração Parede (%)</i>	36,28	11,41	31,39	48,63	8,42	17,26

D.P. = Desvio padrão e C.V. = Coeficiente de variação

O coeficiente de flexibilidade consiste na relação de diâmetro do lume e largura da fibra, sendo na Tabela 4.4 apresentado a taxa de 58,83%, para fibras da madeira de *Eucalyptus*. Os valores encontrados estão na mesma faixa dos valores relatados por Duarte (2007) em seu estudo, que descreve valores entre 55% a 59%.

Gonzalez et al. (1986) relata que maiores taxas de coeficiente de flexibilidade provam maior capacidade de flexão da fibra e maior potencial de ligação interfibras. A pré-hidrólise acarretou a redução no coeficiente de flexibilidade a 57,06%, portanto 3,0% inferior à fibra sem pré-hidrólise, sendo coerente a já constatada redução da espessura, largura e diâmetro do lume.

O índice de enfeltramento consiste na relação entre o comprimento e a largura da fibra, servindo de parâmetros na produção de papel, pois relata a correlação entre o dimensionamento das fibras e suas estruturas internas e externas.

A taxa de índice de enfieltramento encontrado foi de 53,58% para as fibras da madeira sem pré-hidrólise, valor próximo dos relatados por Almeida e Silva (2003) em seu trabalho, na qual encontrou valor 52,01%.

Relacionado a processo de pré-hidrólise a uma elevação no índice de enfieltramento para taxa de 63,67%, portanto 15,85% superior à fibra de *Eucalyptus*, podendo assim estar relacionado a fatores como a redução da largura e aumento do comprimento da fibra já relatados na Tabela 4.3.

A Fração parede consiste na relação porcentual entre a espessura da parede celular e a largura da mesma fibra. O valor de fração parede da fibra foi de 36,28%, portanto, se mostra entre valores encontrados em trabalhos similares na literatura, Santos (2005) encontrou valores na ordem de 34,92%, e Duarte (2007) apresentou valores entre 41% a 45%.

Após pré-hidrólise, a fração parede se elevou a 48,63%, o que segundo Foelkel e Barrichelo (1975) não favorece a qualidade da fibra, uma vez que valores acima de 40% tornam a fibras extremamente rígidas e pouco flexíveis, podendo dificultar a interligação entre as fibras na utilização futura da polpa.

O índice de Runkel incide na razão entre duas vezes a espessura da parede celular e o diâmetro do lume da mesma fibra. Relatando este índice, a tabela 4.4 mostra o valor de 0,62, discrepante de outros autores que desenvolveram trabalhos na mesma área.

Santos (2005) em seu trabalho relata valor de 0,54, já Duarte (2007) mostra valores entre 0,70 e 0,81, e Almeida (2003) retrata valor na ordem de 1,03, portanto muito distintos. Porém Santos (2005), relata, que fibras com valores inferiores a 1,0, podem produzir polpas com características entre melhor qualidade e interligação entre fibras.

Após pré-hidrólise, o valor do índice de Runkel se elevou a 0,85, portanto, 27,06% acima ao valor da fibra, o que pode ter sido proporcionado pelas diferenciações ocorridas em relação ao aumento na espessura da fibra e diminuição no diâmetro do lume.

4.3 PROCESSO DE PRÉ-HIDRÓLISE DA MADEIRA

No processo de pré-hidrólise foi avaliado o rendimento do processo, a composição química do material pré-hidrolisado e a análise do licor.

Na Tabela 4.5 são apresentados os valores de rendimento e Fator H, teor de sólidos, densidade do licor e pH do processo de pré-hidrólise aquosa dos cavacos de madeira de *Eucalyptus urograndis*.

Tabela 4.5 - Análise do processo de pré-hidrólise

Características	Média	D.P.	C.V
Rendimento Total (%)	86,85	2,52	2,90
Fator H do processo	677,4	24,92	3,58
Densidade do licor (g/cm ³)	1,011	0,005	0,49
pH médio do licor	3,03	0,091	3,00
Teor de sólidos (%)	3,55	0,329	9,20

D.P. = Desvio padrão e C.V. = Coeficiente de variação

O rendimento do processo de pré-hidrólise foi 86,85%, próximo ao encontrado por Mezzomo (1996) para a madeira de *Eucalyptus urograndis* que foi de 89,94%, sendo este resultado satisfatório, pois a etapa é extremamente necessária para a extração das hemiceluloses na sua maior fração possível, constituinte este, indesejado a produção de polpa para dissolução.

As hemiceluloses devem ser removidas na sua do material lignocelulósico quando se deseja produzir. Os níveis de hemiceluloses devem estar abaixo de 5%, pois só assim é possível se produzir celulose e seus derivados a partir de polpa para dissolução com a qualidade almejada.

O fator H médio do processo de pré-hidrólise foi de 677,40, se comparado a Foelkel et al. (1979) é plausível, pois se encontra dentro dos limitantes relatados por ele em seu trabalho, na faixa de 500 a 900 para madeiras de folhosas.

Segundo Santiago (2009) o rendimento da pré-hidrólise decresce em função do aumento significativo no tempo e temperatura, pois quanto mais enérgicas forem as condições de pré-hidrólise maior será a solubilização dos polissacarídeos presentes na madeira e conseqüentemente maior será o Fator H.

Este decaimento no rendimento evidencia uma correlação linear negativa entre o rendimento e o tempo de pré-hidrólise, ou seja, quanto maior tempo e temperatura, menor será o rendimento obtido no processo. Cabe complementar que segundo Lima e Assumpção (1982) esse fato explica o baixo rendimento do processo Kraft com pré-hidrolise 30 a 40% quando comparado ao processo Kraft normal 40 a 50%.

Os valores de pH, estão similares aos valores citados por Lima e Assumpção (1982), onde os autores comentam que o licor residual após a pré-hidrólise fica enriquecido com grupos ácidos orgânicos (glucorônicos, galactourônicos e acéticos), o que tende a diminuir o pH para níveis mais ácidos entre 3 a 4 de pH, que se mostra coerente com o valor do pH obtido na pré-hidrolise, que foi 3,03.

A seguir na Tabela 4.6 estarão sendo apresentados e avaliados, dados referentes à análise química da madeira com e sem o processo de pré-hidrólise aquosa.

Tabela 4.6 – Análise química da madeira de *E.urograndis*

Composição química (%)	Madeira	MPH
Extrativos em solvente orgânico	2,11	9,74
Solubilidade em NaOH 1%	8,18	20,32
Solubilidade em NaOH 5%	10,62	17,09
Cinzas	0,19	0,14
Celulose	49,78	58,91
Hemiceluloses	23,35	9,04
Holocelulose	73,13	67,95
Lignina Solúvel	2,20	1,65
Lignina Insolúvel	23,53	20,73
Lignina Total	25,73	22,38

O teor de extrativos na madeira aumentou de 2,11% para 9,74% após a pré-hidrólise, este acréscimo se deve a remoção de hemiceluloses e pequenas frações de lignina que sofreram degradação após o processo de pré-hidrólise, portanto parte delas podem ter se solubilizado, aumentando a porcentagem dos extrativos dissolvidos.

O aumento das taxas percentuais de extrativos pode ser relacionado à diminuição nos valores de lignina total após o processo de pré-hidrólise, sendo a taxa de remoção na ordem dos 13,02%, conforme demonstra a Tabela 4.6.

O aumento das taxas de solubilidade em NaOH 1% e NaOH 5% após processo de pré-hidrólise aquosa da madeira, pode ser relacionado a este processo facilitar a remoção das hemiceluloses constituintes na madeira, sendo, após a madeira pré-hidrolisada mais facilmente solubilizada em solução de soda a porcentagens variadas.

O processo de pré-hidrólise promoveu a remoção de 61,30% das hemiceluloses encontradas no material encontrado na madeira.

A taxa residual de hemiceluloses de 9,04%, após processo de pré-hidrólise, busca atender parcialmente as exigências para produção de polpa para dissolução, pois elas devem ser reduzidas a uma taxa inferior a 5% após as etapas de pré-hidrólise e polpação Kraft, sendo este pré-requisito para que se consiga produzir polpa para dissolução de celulose com qualidade de mercado.

4.4 POLPAÇÃO KRAFT COM VARIAÇÃO DE ÁLCALI ATIVO

Os resultados da polpação Kraft em função da variação de álcali ativo (AA) são descritos a seguir quanto a rendimento bruto, rendimento depurado e taxa de rejeitos.

4.4.1 Rendimento do processo de polpação

Na Figura 4.2 são apresentados os valores de rendimento do processo de polpação com variação de álcali ativo.

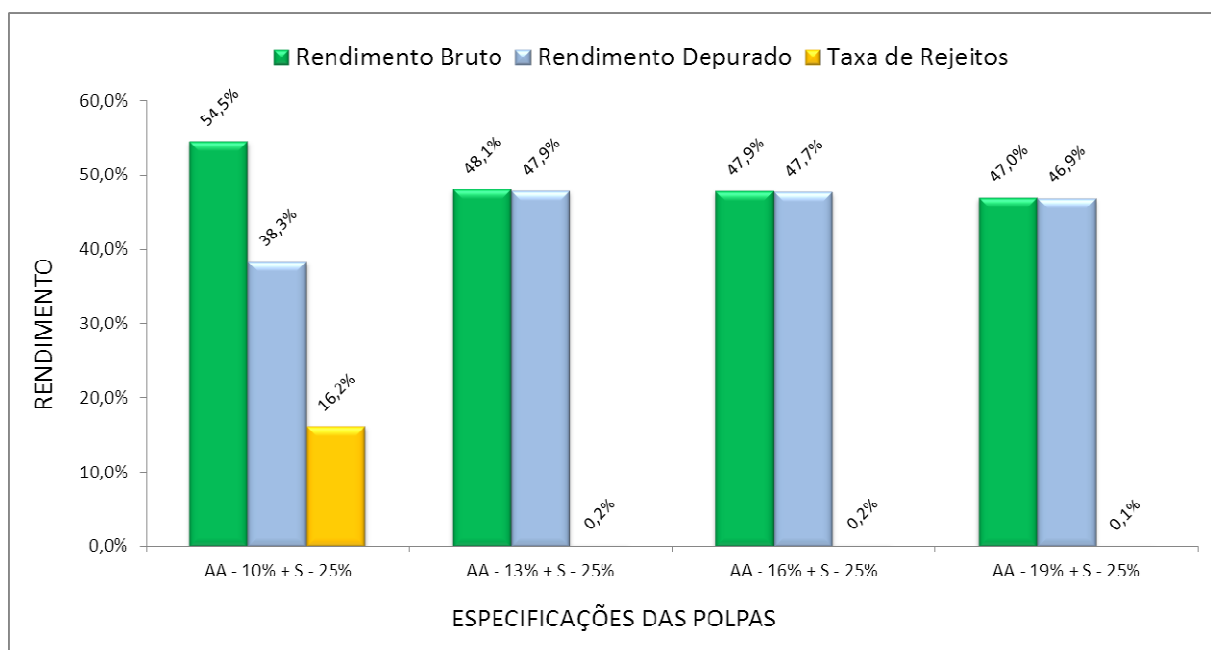


Figura 4.2 - Rendimento da polpa Kraft

Conforme podemos observar o aumento dos teores de álcali ativo refletem negativamente no rendimento bruto, uma vez que mais concentrada a dosagem, maior será a remoção de constituintes da madeira. O rendimento bruto é um parâmetro considerado na análise da polpa, porém o rendimento depurado é um dos fatores que permite realmente demonstrar a eficácia no processo de polpação.

O rendimento depurado do processo de polpação Kraft com 10% AA foi de 38,34%, portanto significativamente inferior aos demais, com valores em torno de 47%, tendo esta taxa de álcali ativo reduzido, proporcionado uma menor impregnação dos cavacos durante o processo de polpação Kraft, não permitindo assim uma deslignificação eficaz da madeira, gerando um alto teor de rejeitos na polpa, inviabilizando o processo nestas condições de AA a 10%

Na indústria de papel e celulose é importante se ressaltar que os rejeitos são uma parte importante, pois são consideradas perdas econômicas para a indústria, uma vez que é matéria-prima sendo mal aproveitada e inutilizada no processo.

Conforme relatado por Marques et al. (1979), as variáveis tempo e temperatura de deslignificação são da máxima importância em todos os processos químicos de produção de celulose, pois afetam diretamente a remoção de lignina e a qualidade do produto final. O valor do Fator H da polpação com carga variável de álcali ativo foi mantido próximo a 478 para todos os cozimentos. Tratando-se de condições ideais para os processos de polpação da madeira de folhosas os valores entre 450 a 600.

4.4.2 Análise química do licor residual Kraft

A Tabela 4.7 apresenta a nomenclatura utilizada para representar as polpas.

Tabela 4.7 – Nomenclatura das polpas Kraft com variação do álcali ativo

Nomenclatura das Polpas	Varição do álcali ativo
Kraft/10AA	AA 10% + S 25%
Kraft/13AA	AA 13% + S 25%
Kraft/16AA	AA 16% + S 25%
Kraft/19AA	AA 19% + S 25%

A seguir, na Tabela 4.8 serão apresentadas as características dos licores residuais do processo Kraft e os valores de pH e teor de sólidos de cada polpa.

Tabela 4.8 - Características dos licores residuais Kraft

Polpação Kraft	pH	Teor de sólidos
Kraft/10AA	10,35	11,37
Kraft/13AA	11,47	14,81
Kraft/16AA	12,41	15,93
Kraft/19AA	12,53	17,04

Os valores mostram que o pH final do licor de cozimento das polpas com 13%, 16% e 19% de AA estiveram dentro dos padrões necessários para que haja a devida degradação da lignina e consequente dissolução e não adesão nas fibras celulósicas remanescentes, porém a polpa 10% de AA apresentou valores fora dos relatados como significativos ao processo de remoção de lignina.

De acordo com Gomide (1979), não apenas as estruturas de lignina reagem com o sulfeto durante o processo de polpação Kraft, a maior parte dos reagentes químicos empregados no processo de polpação Kraft normal são consumidos durante as reações de neutralização de compostos de ácidos orgânicos formados durante as reações de degradação das hemiceluloses e da celulose.

Segundo Gomide (1979) e Foelkel et al. (1983), o pH no processo de polpação deve se estabelecer entre 11 a 13, pois somente assim a lignina dissolvida no processo poderá ser segmentada e separada pois uma quantidade de álcali deve permanecer como resíduo, para evitar a reprecipitação de lignina sobre as fibras, tornando-as mais hidrofóbicas.

Os teores de sólidos apresentados podem ser explicados por Queiroz et al. (2004) onde o mesmo relata que a aplicação da maior carga alcalina no processo de cozimento resulta na maior dissolução dos constituintes da madeira e, consequentemente, mais material orgânico depositado no licor.

É evidenciado na tabela uma relação entre os valores de álcali ativo, pH e teor de sólidos do licor residual processo, sendo o maior teor de álcali ativo responsável pela maior remoção de lignina, porém esta remoção deve ser feita sem a reprecipitação da lignina nas fibras, sendo o pH controlado na faixa entre 11 a 13, fundamental nesta remoção seletiva. Já o teor de sólidos se eleva de acordo com o sucesso no processo

de remoção da lignina, portanto quanto maior a taxa de álcali ativo utilizada, mais significativa será a remoção de lignina e maior será o teor de sólidos do licor residual.

De acordo com Almeida (2003) o teor de sólidos no licor é um parâmetro importante e indica a quantidade de material destinado à queima na caldeira de recuperação. Sendo que atualmente existem limites de queima, e o teor de sólidos pode conceber um gargalo à produção caso os teores estejam incompatíveis à indústria.

4.4.3 Análise química da polpa Kraft

As análises foram efetuadas nas polpas obtidas no processo nas concentrações de 13%, 16% e 19% de AA, sendo a polpa de concentração 10% de AA, descartada devido à baixa taxa de deslignificação e rendimento depurado.

Na Tabela 4.9 são apresentadas características das polpas Kraft quanto a valores de holocelulose, celulose, hemiceluloses, cinzas e lignina insolúvel, solúvel e total.

Tabela 4.9 – Características das polpas Kraft

Polpa Celulósica	Holocelulose (%)	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)	Cinzas (%)	Lignina		
					Solúvel (%)	Insolúvel (%)	Total (%)
Kraft/13AA	96,24	96,24	1,30	0,29	0,50	4,02	4,52
Kraft/16AA	98,46	97,88	0,58	0,23	0,56	1,72	2,28
Kraft/19AA	98,62	98,49	0,13	0,35	0,47	1,56	2,03

* As porcentagens de holocelulose, celulose, hemiceluloses, cinzas e lignina são base polpa.

Os dados apresentados mostram a eficiência no processo de pré-hidrólise e também de cozimento Kraft, sendo esta eficácia corroborada com os dados. As três polpas de álcali ativo 13%, 16% e 19% apresentaram valores de teor de hemiceluloses abaixo de 5%, máximo delimitados para a produção de polpa para dissolução, bem como valores de teor de celulose acima de 95%, índice relatado como aceitável dentro do processo de produção de polpa para dissolução, em escala industrial.

Com relação à lignina no processo, verificou-se que a diminuição na taxa de AA resultou em uma polpa com maiores teor de lignina e hemiceluloses, conforme observado na polpa Kraft/13AA com valores de lignina total de 4,52% e de hemiceluloses de 1,30%.

Com relação ao teor de cinzas, os dados das três amostras estão abaixo de 0,35%, o que segundo Frizzo e Silva (2001), em madeiras de *Eucalyptus*, o teor de cinzas raramente chega a 1% do seu peso seco, portanto, dentro da faixa aceitável do gênero.

Na Tabela 4.10 são apresentados os indicadores de qualidade das polpas com variação de álcali ativo.

Tabela 4.10 – Indicadores de qualidade das polpas Kraft

Polpa Celulósica	Número Kappa	Alvura (% ISO)	Alvura (°GE)
Kraft/13AA	18,60	29,33	30,01
Kraft/16AA	10,83	36,60	37,47
Kraft/19AA	8,39	41,43	42,43

Na análise de uma polpa, todos os parâmetros são importantes, porém o número kappa é considerado fundamental neste trabalho, pois ele demonstra juntamente com os dados do teor de lignina residual, a taxa de álcali ativo necessário para se obter uma polpa com número kappa 9 ± 1 . Percebe-se analisando os valores, que as amostras com concentrações entre AA de 16% (número kappa 10,83) e AA de 19% (número kappa 8,39), demonstram estar próximas ao valor considerado ideal.

Segundo Colodette et al. (2005), a alvura é um outro parâmetro de controle de qualidade para celulose de mercado. Os valores apresentados na tabela mostram que as polpas AA-16% e AA-19% estão com valor acima de alvura 35%, considerados expressivos em relação ao padrão de qualidade de polpas não branqueadas.

Tabela 4.11 – Indicadores de solubilidade DCM e viscosidade das polpas Kraft

Polpa Celulósica	Solubilidade em DCM (%)	Viscosidade (cP)	Viscosidade (cm³/g)
Kraft/13AA	0,08	25,76	890,2
Kraft/16AA	0,11	19,38	760,4
Kraft/19AA	0,12	18,01	730,1

A viscosidade é uma propriedade que está relacionada com o grau de polimerização e o nível de degradação sofrida pela polpa em função das condições de polpação. Sendo assim, um nível de viscosidade muito baixa representa que o processo de polpação ocasionou um ataque muito intensivo na polpa quando uma elevada degradação, fator este prejudicial para a polpa que é destinada à produção de papel.

Com relação às viscosidades determinadas nas polpas, os valores com AA 13% foram significativamente maiores que as polpas de AA 16% e 19%, sendo este fator explicado pela menor taxa de deslignificação. A viscosidade e o número kappa estão intimamente ligados, sendo correlacionados de forma que se o número kappa for elevado, o valor da viscosidade da mesma amostra também será elevado, uma vez que o ataque químico foi menos intenso, removendo menor quantidade de lignina e degradando com menor intensidade a polpa celulósica.

Após análises químicas das polpas em função da taxa de AA 13%, 16% e 19%, foi possível através de uma curva exploratória de número kappa versus álcali ativo, determinar a dosagem ideal de álcali ativo necessário para obtenção de polpa com número kappa 9 ± 1 . Cabe salientar que o cozimento com concentração de AA de 10% foi desconsiderado devido ao baixo rendimento depurado e alta taxa de rejeitos, tornando-se uma polpa inviável para a produção de polpa para dissolução.

A Figura 4.3 apresenta graficamente os dados para determinação da taxa de álcali ativo versus número kappa 9 ± 1 , sendo este um parâmetro a ser considerado como característica desejável de mercado na obtenção de polpa para dissolução.

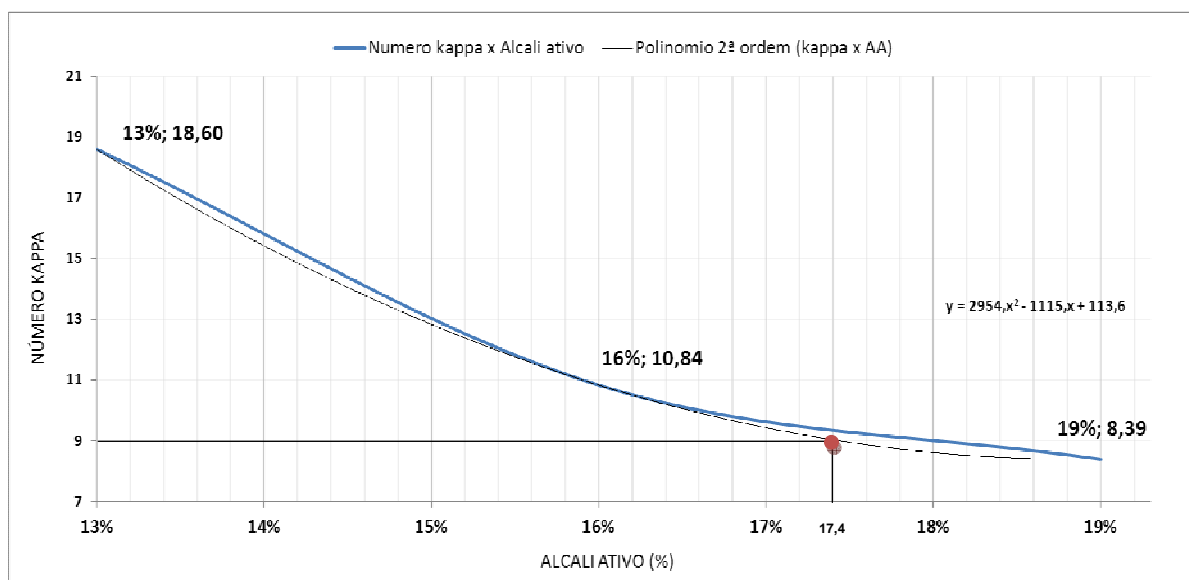


Figura 4.3 – Determinação de número kappa em função do álcali ativo

A partir da curva da Figura 4.3, determinou-se que o valor considerado ideal de AA foi de 17,4% + S - 25%. A polpa estará em análise de resultados e discussões no Item 4.6, juntamente com as outras polpas no estudo comparativo do processo e sua viabilidade.

4.5 POLPAÇÃO KRAFT/AQ COM VARIAÇÃO DE SULFIDEZ

Após determinar a carga de álcali ativo ideal, fez-se um novo estudo objetivando reduzir a sulfidez do processo com adição de 0,1% de AQ como catalisador.

A Tabela 4.12 apresenta uma nomenclatura que será utilizada no trabalho para representar as polpas estudadas.

Tabela 4.12 – Nomenclatura das polpas Kraft com variação da sulfidez

Nomenclatura das Polpas	Variação da sulfidez
NaOH/AQ	AA 17,4% + S 0% + AQ 0,1%
Kraft/AQ/5S	AA 17,4% + S 5% + AQ 0,1%
Kraft/AQ/10S	AA 17,4% + S 10% + AQ 0,1%
Kraft/AQ/15S	AA 17,4% + S 15% + AQ 0,1%
Kraft/AQ/20S	AA 17,4% + S 20% + AQ 0,1%
Kraft/AQ/25S	AA 17,4% + S 25% + AQ 0,1%

A seguir na figura 4.4, serão apresentados os valores referentes aos rendimentos bruto, depurados e taxa de rejeitos, relacionadas às polpas com variação de sulfidez.

4.5.1 Rendimento do processo de polpação Kraft/AQ

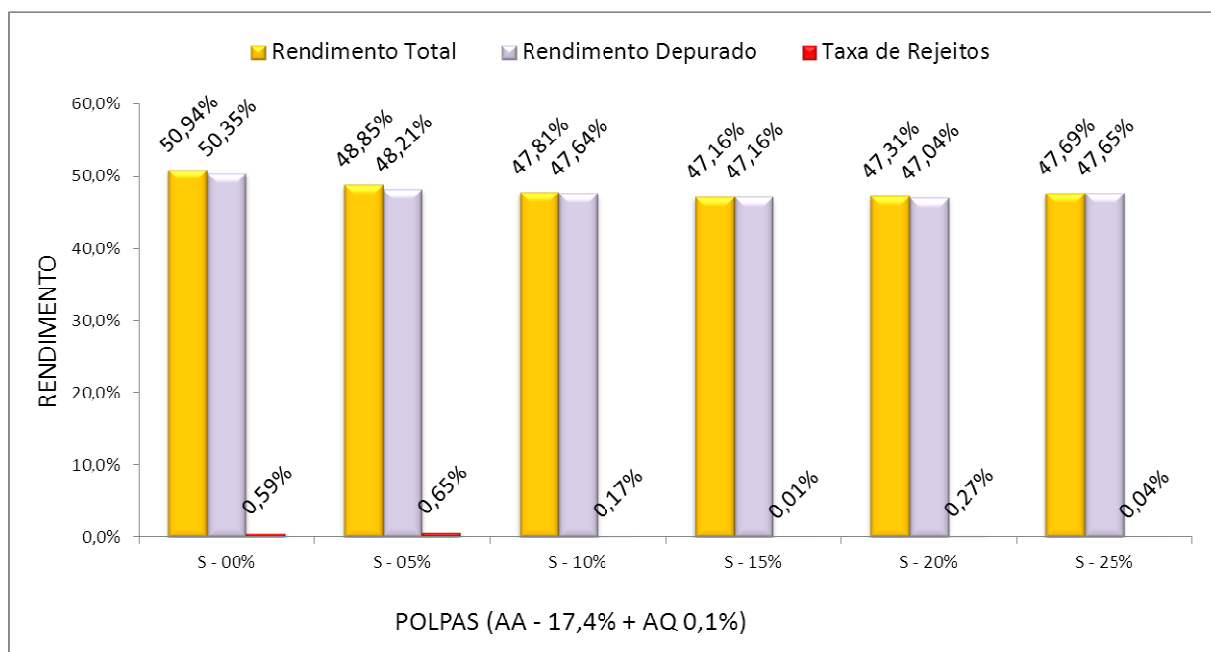


Figura 4.4 - Rendimento do processo de polpação Kraft/AQ

Baseado em dados da Figura 4.4, percebe-se que o rendimento total da polpação aumenta com a redução de sulfidez. Neste caso, foi avaliado o impacto positivo da redução da sulfidez com adição de AQ no rendimento total da polpação. Segundo Silva et al. (2000) a adição de AQ contribui para aumentar o grau de deslignificação, preservando os carboidratos, podendo gerar aumento de rendimento.

Se comparada à figura 4.4, na qual relata as polpações Kraft/AQ, com a figura 4.2 na qual não se fez uso de AQ no processo de polpação, percebe-se que a um aumento nas taxas de rejeitos, porém nas polpações com ausência de AQ, havia uma porcentagem maior de sulfidez presentes no álcali ativo. Fato este que condiciona a um menor ataque químico por parte do álcali ativo nos cavacos, e uma menor eficácia no processo de obtenção de polpa para dissolução. O comparativo entre as figuras 4.2 e figura 4.4 mostra que a redução de sulfidez no licor álcali ativo, influencia nos níveis de rendimento do processo e conseqüentemente no aumento das taxas de rejeitos produzidas.

Neste caso, conclui que o pequeno aumento de rendimento se deve a uma menor taxa de deslignificação devido à redução da taxa de sulfidez, conclusão essa evidenciada pelos aumentos nos teores de lignina e número kappa das polpas com menor taxa de sulfidez, dados que são apresentados no tópico 4.5.3.

4.5.2 Análise química dos licores residuais Kraft/AQ

A Tabela 4.13 apresenta a análise química do licor, e propõe a avaliação das características do processo e os resultados obtidos através do licor após processo de polpação Kraft/AQ.

Tabela 4.13 – Características dos licores residuais Kraft/AQ

Polpação	pH	Teor de sólidos
NaOH/AQ	11,56	12,54
Kraft/AQ/5S	12,97	15,27
Kraft/AQ/10S	12,97	15,89
Kraft/AQ/15S	12,95	14,05
Kraft/AQ/20S	12,93	16,72
Kraft/AQ/25S	12,92	15,76

A Tabela 4.13, mostra que os valores de pH do licor de cozimento, após processo de polpação estiveram nos limites necessários para que ocorra degradação e dissolução da lignina presente na polpa, sem a reprecipitação nas fibras celulósicas remanescentes.

Dos seis licores analisados, apenas o licor referente ao processo Soda/AQ ficou com pH abaixo de 12, ainda sim, apresentou valor dentro da margem considerada válida para remoção dos constituintes químicos da lignina dissolvidos no licor residual sem trazer danos a polpa celulósica. Segundo Gomide (1979) e Foelkel et al. (1983) o pH do licor negro kraft deve permanecer de 11 a 13, para que ocorra a degradação da lignina sem o risco de uma reprecipitação e incrustação nas fibras de celulose.

Quanto ao teor de sólidos, cinco polpas apresentaram teores acima de 14,05, com exceção da polpa Soda/AQ, que apresentou valor muito inferior 12,54, o que pode indicar uma menor remoção de lignina do processo sem sulfidez.

4.5.3 Análise química da polpa Kraft/AQ

A Tabela 4.14 mostra os dados da análise química das polpas após o processo de polpação Kraft/AQ.

Tabela 4.14 – Características das polpas Kraft/AQ

Polpa Celulósica	Holocelulose (%)	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)	Cinzas (%)	Lignina		
					Solúvel (%)	Insolúvel (%)	Total (%)
NaOH/AQ	95,87	95,78	0,09	0,23	1,46	2,62	4,08
Kraft/AQ/5S	96,59	96,44	0,15	0,14	0,36	3,76	4,12
Kraft/AQ/10S	98,11	97,77	0,34	0,10	0,51	2,11	2,62
Kraft/AQ/15S	98,06	97,51	0,55	0,11	0,37	1,76	2,13
Kraft/AQ/20S	98,39	97,77	0,53	0,12	0,68	1,41	2,09
Kraft/AQ/25S	98,23	97,76	0,47	0,15	0,65	1,46	2,11

* As porcentagens de holocelulose, celulose, hemiceluloses, cinzas e lignina são base polpa.

Observam-se valores de holocelulose acima dos 95,87%, celulose acima de 95,78%, hemiceluloses abaixo de 0,55% e taxa de cinzas abaixo de 0,23% para todas as polpas, o que é positivamente significativo na produção de polpa para dissolução.

Na Tabela 4.15 são apresentados os resultados sobre o número kappa, alvura e teor de lignina relacionada à polpação com variações de sulfidez.

Tabela 4.15 – Indicadores de qualidade das polpas Kraft/AQ

Polpa Celulósica	Lignina total (%)	Número kappa	Alvura (% ISO)	Alvura (°GE)
NaOH/AQ	4,08	16,63	31,83	32,58
Kraft/AQ/5S	4,12	9,40	37,90	38,81
Kraft/AQ/10S	3,13	8,19	39,34	40,29
Kraft/AQ/15S	2,13	7,64	40,76	41,75
Kraft/AQ/20S	2,09	7,51	40,61	41,59
Kraft/AQ/25S	2,11	6,55	41,30	42,30

Verificou-se que o aumento da sulfidez promoveu uma redução significativa no número kappa, onde este variou entre 16,63 a 6,55. E conforme Almeida (2003) o número kappa é uma variável pré-estabelecida pelo processo industrial, ao qual exerce influência sobre rendimento do processo e propriedades da polpa celulósica, tais como teor de lignina residual, alvura e viscosidade.

A partir dos resultados das tabelas 4.14 e 4.15, nota-se que as polpas celulósicas apresentam teor de celulose acima de 95% e teor de hemiceluloses abaixo de 1,3%, o que torna viável a utilização de todos os processos de polpação aqui realizados, com e sem AQ, viável a produção de polpa para dissolução.

A maior diferença entre elas esta no teor de lignina, que vai de 4,52 (polpa) a 2,03(polpa), que é evidenciado pelo número kappa e alvuras das polpas.

Más, o presente trabalho busca como parâmetro a produção de polpas para dissolução com número kappa 9 ± 1 , sendo as polpas com AA 17,4% + S 5% (Kappa - 9,40) e AA 17,4% + S 10% (Kappa - 8,19) as únicas que apresentaram valores compatíveis com tais exigências de processo.

A Tabela 4.15 mostra coerência nos valores, pois mostra as polpas com taxas de lignina e número kappa crescentes relacionadas a taxas de sulfidez decrescentes. A diminuição das taxas de lignina e número kappa proporciona um aumento da alvura das polpas.

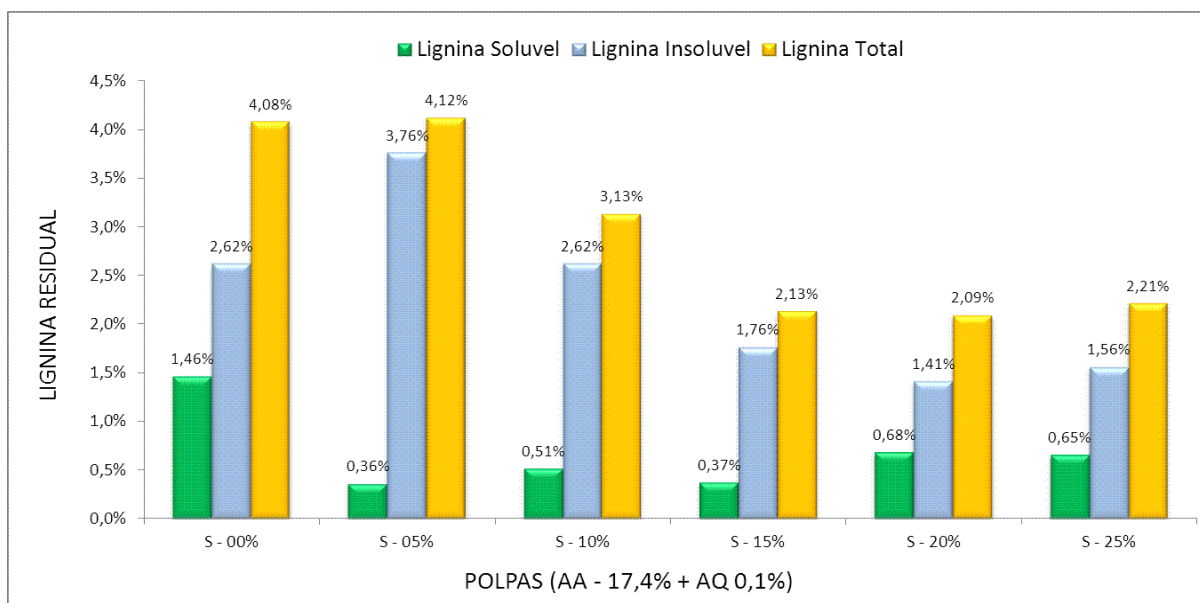


Figura 4.5 – Teor de lignina em função da taxa de sulfidez.

A seguir na Tabela 4.16, são apresentados os valores referentes à solubilidade em DCM, viscosidade (cP) e viscosidade intrínseca (cm^3/g).

Tabela 4.16 – Indicadores de solubilidade DCM e viscosidade das polpas Kraft/AQ

Polpa Celulósica	Solubilidade em DCM (%)	Viscosidade (cP)	Viscosidade (cm^3/g)
NaOH/AQ	0,25	17,60	725,0
Kraft/AQ/5S	<0,01	17,48	717,0
Kraft/AQ/10S	0,11	18,43	750,5
Kraft/AQ/15S	<0,01	18,58	763,2
Kraft/AQ/20S	<0,01	18,65	768,3
Kraft/AQ/25S	<0,01	18,60	767,0

Dentro das polpas amostradas, a uma variação de 14,74 cP a 19,50 cP nos valores da viscosidade, o que segundo Foelkel et al. (1979) se enquadra na produção de polpa para dissolução, sendo que o mesmo coloca como valores ideais entre 10 a 20 cP.

Foelkel et al. (1997), relata em seu trabalho para a produção de polpa para dissolução que o teor limite superior de valor em solubilidade em diclorometano deve ser no máximo de 0,20%, sendo apenas a polpa NaOH/AQ apresentou valor acima do que descreve a literatura, e as demais com resultados considerados satisfatórios.

A Figura 4.6 apresenta os valores referentes à alfa-celulose em função da variação e sulfidez.

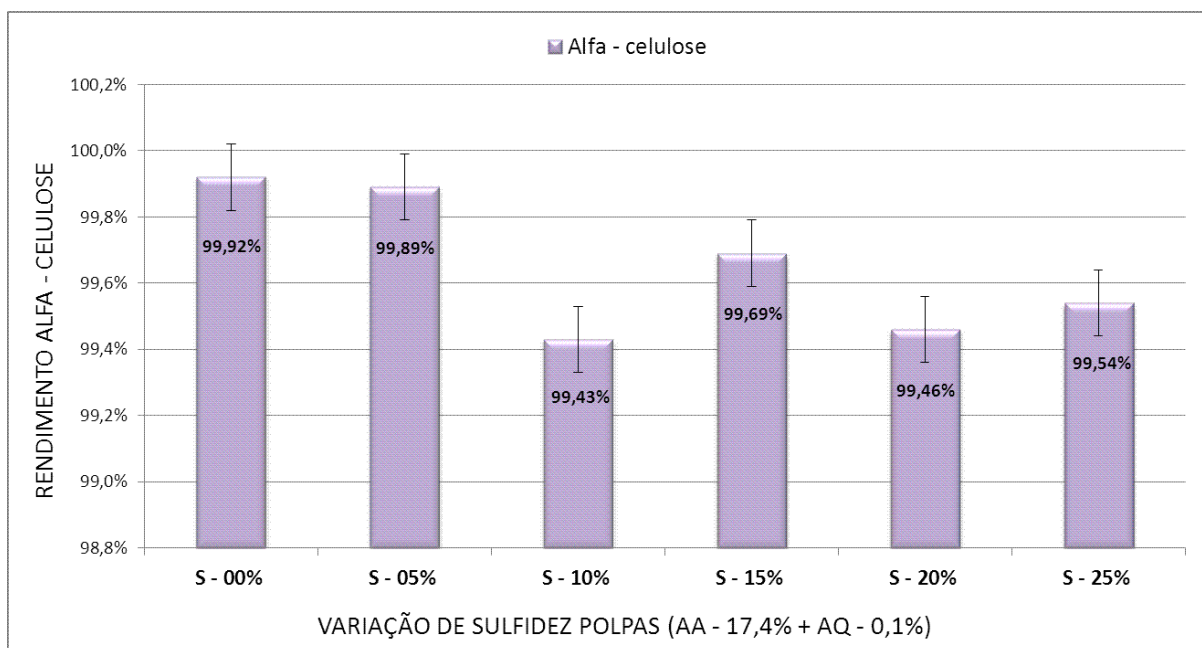


Figura 4.6 – Teor de alfa-celulose (base polpa) em funo da taxa de sulfidez.

A Figura 4.6 mostra que as seis polpas apresentam teores de alfa celulose acima dos 99%, o que mostra êxito no processo de remoo de constituintes indesejáveis (lignina, hemiceluloses e extrativos) na produo de polpa para dissoluo. Esses valores evidenciam a elevada pureza química das polpas.

4.5.4 Análise dos indicadores de resultados do processo de polpao com variao de sulfidez

Aps análises das concentraes de sulfidez (0, 5, 10, 15, 20 e 25%), foi possível através de curva exploratria de número kappa em funo da sulfidez, determinar a dosagem ideal de sulfidez necessária para obteno de polpa com número kappa 9 ± 1 .

A Figura 4.7 mostra a determinao da taxa de sulfidez considerada ideal baseado na determinao de número kappa 9 ± 1 , sendo este parâmetro uma característica desejável de mercado na obteno de polpa para dissoluo.

Os cálculos desenvolvidos permitiram a determinao do valor dos componentes considerados desejáveis como sendo: sulfidez de 8,8%, álcali ativo de 17,4% com 0,1% de antraquinona. Esta polpa estará em análise de resultados e discusses a seguir, juntamente com as demais polpas que apresentaram número kappa prximo a 9 ± 1 e uso de AQ.

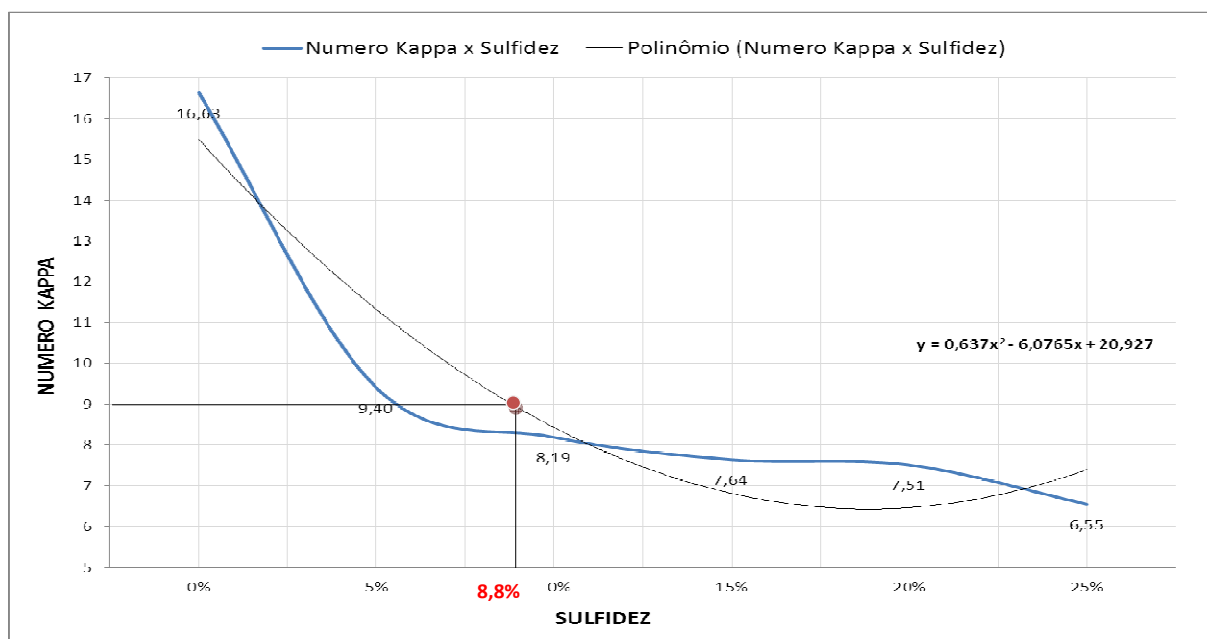


Figura 4.7 - Determinação de número kappa 9 ± 1 em função da taxa de sulfidez.

4.6 ANÁLISES COMPARATIVAS DAS POLPAS COM CARACTERÍSTICAS DIFERENCIADAS

Após o desenvolvimento de curvas de polpação com variações da taxa de álcali ativo e da taxa de sulfidez, possibilitou-se obter três polpas com as características desejáveis à produção de polpa para dissolução, sendo uma quarta polpa obtida do processo Soda/AQ (Sem sulfidez), acrescida à análise a fim de comparar suas propriedades em função do uso de AQ e do número kappa.

A tabela 4.17 apresenta a nomenclatura das respectivas polpas.

Tabela 4.17 – Nomenclatura das polpas

Nomenclatura das Polpas	Descrição das características do processo
Soda/AQ	AA 17,4% + S 0% + AQ 0,1%
Kraft/AQ/8,8S	AA 17,4% + S 8,8% + AQ 0,1%
Kraft/AQ/25S	AA 17,4% + S 25% + AQ 0,1%
Kraft/25S	AA 17,4% + S 25%

4.6.1 Análise do processo de polpação

Na Tabela 4.18 são apresentados resultados relacionados ao processo de polpação, tais como rendimentos bruto, depurado, taxa de rejeitos, fator H, teor de sólidos e pH do licor.

Tabela 4.18 - Comparativo dos processos de polpação

Descrição	Soda/AQ	Kraft/AQ/8,8S	Kraft/AQ/25S	Kraft/25S
Rendimento Bruto (%)	50,94	48,80	47,69	48,49
Taxa de Rejeitos (%)	0,59	0,17	0,04	0,28
Rendimento Depurado (%)	50,35	48,63	47,65	48,21
pH do Licor	11,56	12,92	12,92	12,68
Teor de Sólidos	12,54	15,58	15,76	15,83
Fator H	490,78	471,93	505,94	490,78

Observando os dados, verifica-se que as quatro polpas obtiveram rendimento depurado acima de 47,65% e taxas de rejeitos menores que 0,59%, o que se mostra positivo e confirma êxito nos processos de polpação realizados.

A polpa Soda/AQ apresentou o maior valor de rejeitos, podendo ser explicada pelo fato que esta polpa foi produzida a partir do processo de polpação com 0% de sulfidez, o que torna o processo químico menos agressivo na remoção da lignina presente na polpa, diminuindo eficácia no cozimento, perante outros cozimentos, proporcionando um rendimento elevado, porém com elevação da taxa de rejeitos em relação entre as três polpas.

A polpa Kraft/AQ/25S, se comparada com as demais, foi a que apresentou os menores valores referentes a rendimento depurado e taxa de rejeitos. Constatou-se que a adição de AQ sem a diminuição na taxa de sulfidez não produziu polpa com maior rendimento, e acenando indícios na discussão se outras variáveis associadas ao processo Kraft tem capacidade de influenciar o rendimento final da polpa.

Analisando os rendimentos das polpas que usaram antraquinona, vemos que autores como Greer et al. (2004) já relatavam que a antraquinona atua como um catalisador para a reação de deslignificação, e protege os polissacarídeos durante o

cozimento, permitindo interromper a remoção sistemática de unidades da extremidade do açúcar da celulose e da hemiceluloses, permitindo aumentar o rendimento da polpa.

Analisando a polpa Kraft/AQ/25S, e comparando as demais, nota-se que ela apresentou Fator H de 2,9% a 6,7% acima, o que pode ter influenciado no seu menor rendimento bruto e depurado, cabe relatar que é conhecida a influencia das variáveis e tempo e temperaturas acarretam na degradação dos diversos constituintes da madeira, proporcionando uma redução das taxas de rendimento do processo Kraft.

A polpa Soda/AQ apresentou o valor de pH do licor de cozimento abaixo de 11,56, o que segundo Colodette e Gomide (2001) não se enquadram nos valores entre 12 e 13 mencionados, já as polpas Kraft/AQ/8,8S, Kraft/AQ/25S e Kraft/25S, obtiveram valores acima de 12, portanto com valores que viabilizam a precipitação da lignina e sua devida dissociação das fibras celulósicas da polpa. Estes valores permitem a devida dissolução da lignina no licor de cozimento e separação sem decréscimo nas qualidades das fibras celulósicas remanescentes.

A análise dos valores de sólidos mostra coerência entre os resultados das quatro polpas, pois analisando juntamente com a Tabela 4.19 onde se encontram os dados de lignina, percebe-se que a polpa Soda/AQ com maior taxa de lignina 4,07%, apresentou o menor teor de sólidos 12,54. Já as polpas outras polpas Kraft/AQ/8,8S, Kraft/AQ/25S e Kraft/25S, apresentaram respectivamente taxas de lignina total de 2,12%, 2,21%, 2,27% respectivamente, e valores no teor de sólidos de 15,58, 15,76 e 15,83, o que mostra taxas de lignina diminutas e teores de sólidos elevados.

4.6.2 Análise química das polpas

O rendimento e as características químicas das polpas diferenciadas são apresentados na tabela 4.19, a seguir.

Analisando os resultados da Tabela 4.19, verifica-se que as apresentaram teores de alfa-celulose praticamente iguais, com base na holocelulose, em torno de 99,5%.

Comparando as polpas Kraft/25S e Kraft/AQ/25S, retrata-se uma diferença de 0,58% na taxa de alfa-celulose (base polpa) a favor da polpa que não utilizou AQ, demonstrando que AQ associada a altas taxas de sulfidez não propiciou uma maior

estabilização dos carboidratos neste caso, mas somente uma maior taxa de remoção de lignina, que pode ser verificada pelos teores de lignina total.

Tabela 4.19 – Rendimento e características químicas das polpas

Descrição (%)	Soda/AQ	Kraft/AQ/8,8S	Kraft/AQ/25S	Kraft/25S
Rendimento de polpa ^(a)	43,73	42,23	41,38	41,87
Rendimento de Alfa-celulose ^(a)	41,89	41,29	40,46	40,85
Alfa-celulose ^(b)	95,78	97,68	97,76	97,58
Holocelulose ^(b)	95,87	98,09	98,23	98,12
Alfa-celulose ^(c)	99,91	99,58	99,54	99,45
Hemiceluloses ^(b)	0,09	0,31	0,46	0,53
Lignina Solúvel ^(b)	1,46	0,75	0,65	0,39
Lignina Insolúvel ^(b)	2,62	1,37	1,46	1,88
Lignina Total ^(b)	4,08	2,12	2,11	2,27
Cinzas ^(b)	0,23	0,14	0,15	0,15
Holocelulose + Lignina Total	99,95	100,21	100,34	100,39

^(a) Base madeira; ^(b) Base polpa; ^(c) Base holocelulose.

Os dados expostos na tabela 4.19 mostram que todas as polpas apresentaram valores de alfa-celulose base polpa acima dos 95,79%, o que é considerado expressivo, expondo à qualidade do processo na remoção dos constituintes não desejáveis para a produção de polpa para dissolução com elevado grau de pureza, sendo a polpa Kraft/AQ/8,8S a que apresentou a maior pureza.

Também comparando as polpas Kraft/25S e Kraft/AQ/8,8S que possuem como mesma característica o número kappa 9 ± 1 , relata-se uma diferença de 0,91% na taxa de alfa-celulose (base polpa) a favor da polpa com a menor taxa de sulfidez e uso de AQ, o que pode direcionar a conclusão que uma redução balizada da sulfidez pode minimizar o processo de degradação de celulose da polpa.

Os dados referentes às hemiceluloses novamente expõe o êxito no processo de pré-hidrólise e polpação, uma vez que permitiu a remoção seletiva, tornando a polpa residual apta a servir a produção de polpa para dissolução. As quatro polpas apresentaram valores finais de hemiceluloses abaixo de 0,6% e as polpas que usaram AQ apresentaram valores inferiores à polpa sem AQ, permitindo enfatizar que a AQ não teve efeito de proteção com este polissacarídeo de cadeias mais ramificadas.

As três polpas Kraft obtiveram taxa de lignina total abaixo de 2,27%, o que se mostra positivo e confirma êxito no processo de polpação. Sendo a polpa Soda/AQ a que apresentou valor mais elevada taxa de lignina total 4,07%, porém se explica pelo fato de nesta polpa amostral apresentar na composição do álcali ativo com 0% de sulfidez, o que torna o processo químico menos hostil às polpas, e pouco enérgico na remoção de lignina, por outro lado, foi o processo que removeu mais hemiceluloses.

As polpas Kraft/AQ/8,8S e Kraft/25S, em estudo comparativo, mostram uma discordância no que citam autores como Gomide et al. (1987), que se referem à importância da elevada taxa de sulfidez na remoção das frações de lignina da polpa, porém, a polpa com menor taxa de lignina total é a polpa Kraft/AQ/8,8S, com taxa intermediária de sulfidez, sendo sua deslignificação maior que as polpas Kraft/25S e Kraft/AQ/25S, com taxas de sulfidez significativamente maiores que a mesma.

Quanto aos valores de cinzas, Frizzo e Silva (2001) relatam que em dosagens altas de cinzas, são maléficis aos processos industriais de produção de celulose, sobretudo o enxofre por ser tóxico, porém dados da Tabela 4.19 mostram que as quatro polpas apresentaram resultados abaixo de 0,23% no teor de cinzas, o que está adequada a espécie e ao processo de produção de celulose Kraft.

A alfa-celulose é matéria-prima na produção de derivados de celulose, sendo o grau de pureza decisivo na composição e utilização de componentes químicos finais de alta qualidade. A Tabela 4.19 apresenta as quatro polpas com valores acima dos 99% de alfa-celulose (base holocelulose), e rendimentos acima de 40%, mostrando êxito no processo de obtenção de polpa com elevado rendimento e alto teor de pureza em relação a sua composição.

Foelkel et al. (1997) em trabalho realizado, relatam que para produção de polpas para dissolução de *Eucalyptus urograndis*, os valores a serem aceitáveis no rendimento em alfa-celulose devem estar entre 30 a 40%, sendo em seu trabalho relatado o valor de 35,7% para madeiras com 7 anos. Destaca-se que as quatro polpas estudadas apresentaram resultados acima dos 40,13%, sendo as polpas Soda/AQ e Kraft/8,8S com valores acima dos 41,59%, portanto significativamente acima dos valores relatados em literatura como expressivos para produção de polpas para dissolução.

4.6.3 Análise dos indicadores de qualidade do processo de polpação

A Tabela 4.20 apresentada a seguir, mostra que o processo de polpação sem sulfidez (processo Soda/Q) produziu uma polpa com elevado número kappa (16,63) comparado com as demais polpas obtidas. As polpas Kraft/25S e Kraft/AQ/25S, apesar de não mostrarem significativa diferença na taxa de lignina da Tabela 4.17, apresentaram diferença de número kappa significativa, tendo a polpa Kraft/AQ/25S um número kappa 2,15 pontos abaixo da polpa Kraft/25S. Estes dados comprovam que o uso de AQ promove uma maior deslignificação no processo de polpação.

Tabela 4.20 – Indicadores de qualidade das polpas

Descrição	Soda/AQ	Kraft/AQ/8,8S	Kraft/AQ/25S	Kraft/25S
Número Kappa	16,63	8,82	6,55	8,70
Número Permanganato	13,35	7,35	7,55	8,71
Alvura (%ISO)	31,83	41,33	41,30	40,38
Lignina Total (%)	4,07	2,12	2,11	2,27

Analisando os resultados da Tabela 4.20, podemos verificar que a polpa Soda/AQ foi a que apresentou maior teor de lignina e conseqüentemente maior valor de número kappa e menor alvura em comparação com as demais polpas, onde apresentou teor de lignina e de alvura bem próximos, o que indica que a ausência de sulfidez implica numa menor deslignificação.

Moraes (2008) em trabalho com madeira de *Eucalyptus* relata polpas marrons com álcali ativo 17%, número kappa entre 15,4 a 16,3 com resultados de alvura entre 38,4 e 41,3% ISO. Portanto, nota-se que as polpas Kraft obtidas atingiram resultados significativos para polpas marrons, com valores acima dos 40% ISO.

A Tabela 4.21 mostra os resultados de solubilidade em diclorometano (DCM) e dos componentes solúveis em álcali determinados empiricamente pelas solubilidades em NaOH a 5% (S₅), 10% (S₁₀) e 18% (S₁₈), servindo de parâmetro nas análises qualitativas, é notório que estes métodos podem ser considerados empíricos, pois se sabe que as substâncias que são dissolvidas não se limitam a aquelas de natureza

química específica, sendo também dissolvidas demais constituintes encontradas nas polpas, e suscetíveis a estas soluções.

Tabela 4.21 – Solubilidades em DCM e em álcali ativo

Descrição (%)	Kraft/AQ/8,8S	Kraft/AQ/25S	Kraft/25S
Solubilidade em DCM	<0,01	<0,01	0,11
Solubilidade em NaOH 5%	1,82	1,40	0,62
Solubilidade em NaOH 10%	2,64	2,82	2,90
Solubilidade em NaOH 18%	2,74	2,60	3,07
R10%	97,36	97,10	97,18
R18%	97,26	97,40	96,93
Média (R18% e R10%) ^(a)	97,31	97,25	97,06
Alfa-celulose ^(b)	97,68	97,76	97,58

^(a) Teor de alfa-celulose calculada a partir da média da Resistência ao álcali a 18% e 10%.

^(b) Teor de alfa-celulose obtida pela solubilidade da polpa em NaOH 17,5%.

A solubilidade em NaOH 5% representam os teores de xilanas, sabendo que as mesmas estão presentes em maior quantidade na madeira de folhosas e estão abaixo dos 2%. Os resultados mostram que o processo de pré-hidrólise e polpação foi eficaz na diminuição das hemiceluloses a valores inferiores a 5% mínimo necessário para produção de polpa para dissolução.

A solubilidade em NaOH a 10% representa as porcentagens de hemiceluloses (xilanas e glucanas), celulose degradada e celulose de cadeia curta (baixa massa molar) solubilizadas em solução aquosa de hidróxido de sódio a 10% (%m/m). O padrão de qualidade das indústrias recomendados para polpa para dissolução é de valores de solubilidade em NaOH a 10% $\leq 7,00$. Os resultados obtidos para as três polpas Kraft foram de valores de S_{10} inferiores a 2,90, o que ressalta a qualidade da polpa obtida.

A solubilidade em NaOH 18% representa a porcentagem de hemiceluloses (gama-celulose) solubilizadas em solução aquosa de hidróxido de sódio a 18% (%m/m). Polpas para dissolução industrializadas têm como padrão de qualidade em solubilidade em NaOH 18% valores $\leq 4,00$, tendo as três polpas Kraft valores inferiores a 3,07, o que indica que as polpas Kraft estão dentro dos padrões de qualidade das indústrias para polpa para dissolução.

A diferença entre S_{10} - S_{18} representa o conteúdo de hemiceluloses denominadas de beta-celulose. A quantidade de material resistente ao NaOH a 10% e 18% é determinada subtraindo-se de 100 a quantidade solúvel (R10% e R18%), ou seja, os termos R10% e R18% são as porções de polpa celulósica insolúveis (resistente) em NaOH 10% e 18%, respectivamente. O valor médio entre R10% e R18% é o que denominados de alfa-celulose. Algumas literaturas considera como teor de alfa-celulose o valor de R10% (a porção insolúvel em NaOH 10%) (ASTM D1695-07).

Observando os dados da Tabela 4.21, pode-se constatar que se têm valores de alfa-celulose menores que os constatados pelo outro método, porém ainda sim apresentaram taxas muito significativas para polpas marrons destinada a produção de polpa para dissolução: Kraft/AQ/8,8S (97,31%), Kraft/AQ/25S (97,25%) e Kraft/25S (97,06%).

4.6.4 Índice de cristalinidade

Os resultados de índice de cristalinidade das amostras de madeira, MPH e das polpas celulósicas estão expresso na Tabela 4.22 e nos difratogramas de raios X nas Figuras 4.8 a 4.11. O índice de cristalinidade foi determinado segundo o método de Segal et al., 1959.

A cristalinidade das polpas obtidas é afetada diretamente pela quantidade de lignina residual, hemiceluloses e de alfa-celulose existentes nas mesmas. As polpas apresentaram diferentes índices de cristalinidade, que são devidos principalmente ao conteúdo de alfa-celulose, já que o teor de lignina e hemiceluloses são praticamente os mesmos para todas as polpas.

A análise de cristalinidade dos materiais em estudo, por difração de raios X, corresponde a uma técnica de avaliação da transformação ocorrida na estrutura do material após o processo de pré-hidrólise e de polpação química.

O processo de pré-hidrólise removeu aproximadamente 61,3% das hemiceluloses presente na madeira, além de enriquecer a matéria-prima no que diz respeito ao teor de celulose, o que acarretou em um aumento da cristalinidade do material, já que as hemiceluloses são consideradas macromoléculas amorfas, isto pode ser observado pelo aumento de 5,3% do índice de cristalinidade da madeira (64,6%) para a MPH (69,9%).

Tabela 4.22 – Resultados do índice de cristalinidade por difração em raios X.

Amostras	Teor de alfa-celulose (%)	I _{CR} (%)
Madeira	49,78	64,6
MPH	60,89	69,9
Kraft/S25	97,58	80,8
Kraft/AQ/S25	97,76	80,4
Kraft/AQ/S8,8	97,68	81,3

Pelos resultados obtidos, podemos notar que o índice de cristalinidade das polpas celulósicas obtidas foi pouco afetado pelas condições do processo de polpação, e pelas quantidades de lignina residual, hemiceluloses e de alfa-celulose existentes nas mesmas, já que todas apresentaram índice de cristalinidade bem próximo.

A seguir serão apresentadas as figuras 4.8 a 4.11, relacionadas aos difratogramas dos índices de cristalinidades das polpas diferenciadas.

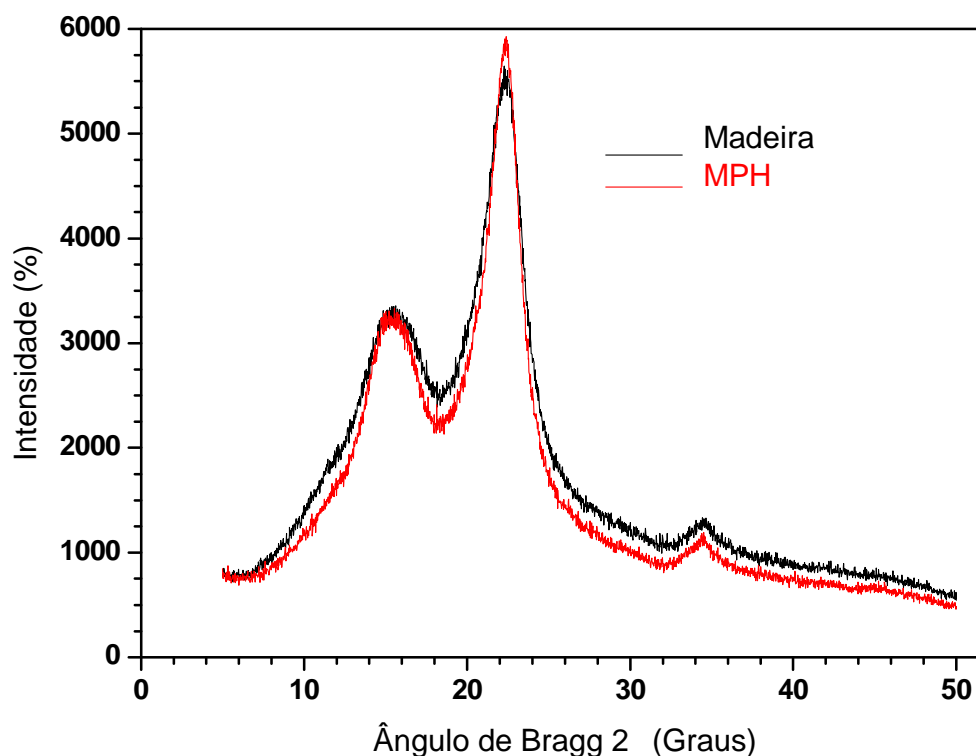


Figura 4.8 - Sobreposição dos difratogramas da madeira com e sem pré-hidrólise.

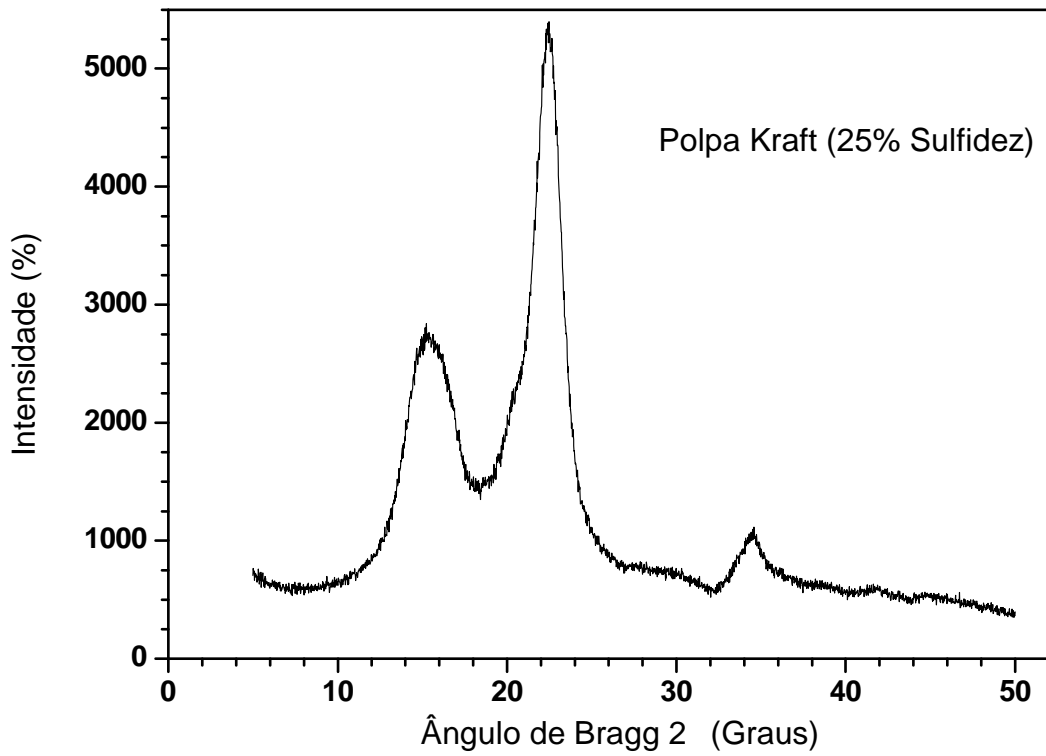


Figura 4.9 - Difratograma da polpa Kraft (25% de sulfidez).

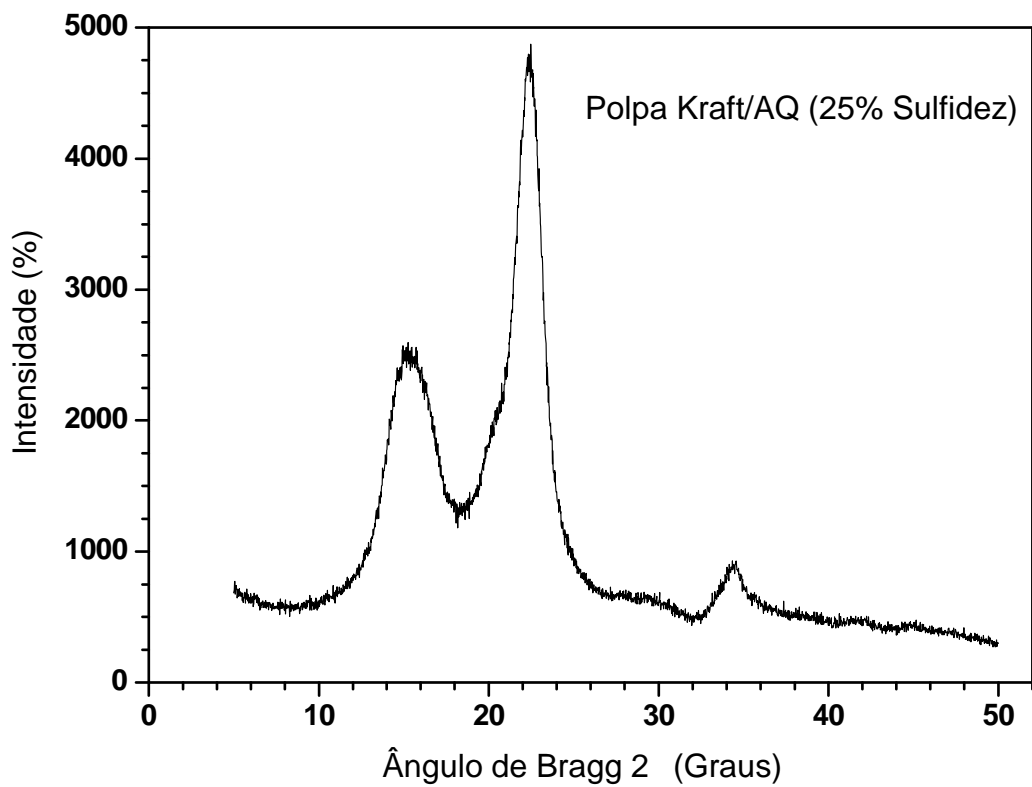


Figura 4.10 - Difratograma da polpa Kraft/AQ (25% de sulfidez).

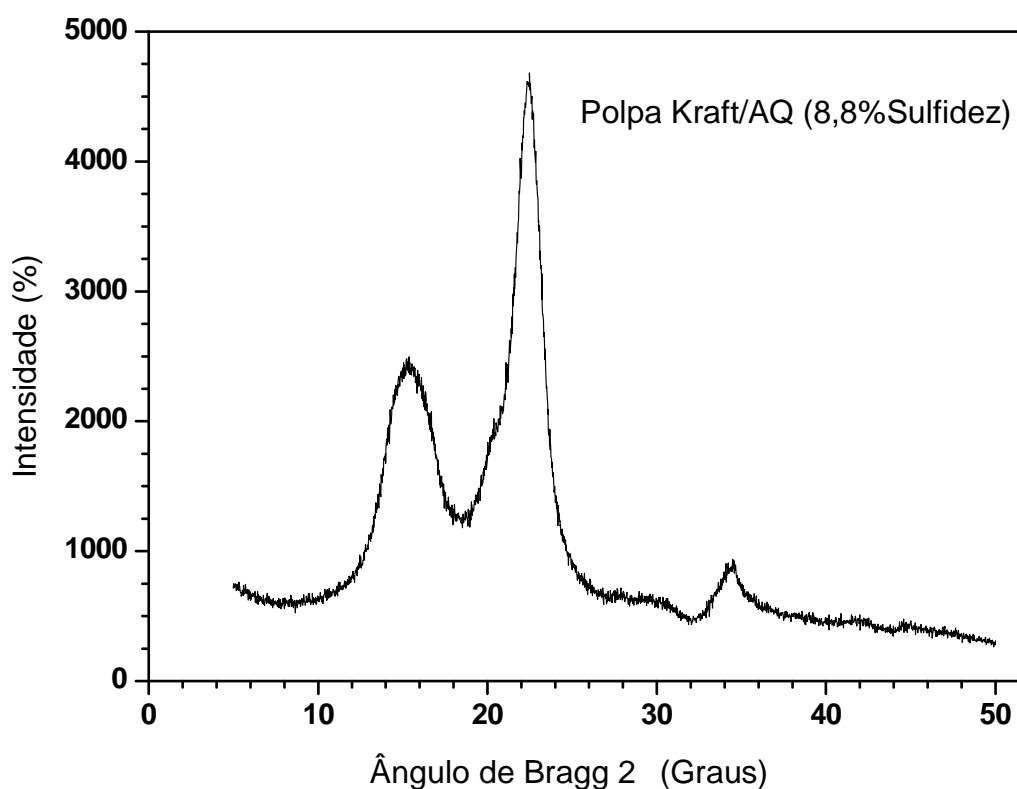


Figura 4.11 - Difratograma da polpa Kraft/AQ (8,8% de sulfidez).

A análise destes difratogramas permite concluir que a forma polimórfica da celulose em questão é atribuída a celulose I, isto é, com ângulos de Bragg a 2 de aproximadamente de 15° (plano 110), 20,5° (plano 021), 22,5° (plano 002) e 34,5° (plano 040) característicos da celulose I (HERMANS; WEIDINGER, 1949).

Portanto, podemos concluir que as três polpas são semelhantes entre si quanto ao índice de cristalinidade e que os processos de Kraft e Kraft/AQ não converteram a celulose I em celulose II.

4.6.5 Viscosidade e grau de polimerização das polpas

O grau de polimerização médio (GP) das polpas é um fator muito importante para a qualificação das polpas químicas para dissolução, além do rendimento e pureza da polpa (teor de alfa-celulose).

O GP pode ser calculado a partir da determinação da viscosidade intrínseca ($[\eta]$) através da expressão $GP^{0,905} = 0,75 [\eta]$ (pag. 54) proposta por Inmergut, Shurtz e Mark (SCAN-C15:62, 1962).

A viscosidade intrínseca é determinada utilizando-se viscosímetros capilares, através das medidas dos tempos de escoamento da polpa dissolvida em solvente complexante (por ex. Cuen) e do solvente.

Uma vez determinada a viscosidade intrínseca, o emprego da relação citada acima, fornece o valor do grau médio de polimerização da celulose, uma medida da degradação das cadeias no processo de polpação.

O GP é determinante na escolha do derivado de celulose a ser produzido a partir das polpas para dissolução; adicionalmente, pode ainda ser utilizado como parâmetro de acompanhamento da degradação química da celulose, ocorrida durante o processo de polpação.

A degradação química da celulose se refere à fragmentação da cadeia molecular da celulose. Este fato apresenta como consequência, a diminuição do grau de polimerização médio das cadeias de celulose na fibra e, dependendo da intensidade da degradação, uma menor ou maior queda da resistência física das fibras.

A Tabela 4.23 apresenta os resultados de viscosidades (), grau de polimerização e massa molar das polpas celulósicas obtidas nos processos de polpação.

Tabela 4.23 – Viscosidade e grau de polimerização das polpas celulósicas.

Propriedades	Soda/AQ	Kraft/AQ/8,8S	Kraft/AQ/25S	Kraft/25S
(cP)	17,60	17,72	18,60	18,74
TAPPI (cP)	12,61	12,56	13,95	13,59
[] (cm ³ /g)	725,0	723,5	767,0	756,2
GP	1053	1051	1121	1103
M _v (g/mol)	170.586	170.262	181.602	178.686

A comparação do processo Kraft/AQ/25S com o Kraft/25S (sem AQ) mostra que o uso de AQ proporcionou a produção de uma polpa com menor taxa de degradação da celulose, ou seja, com uma viscosidade ligeiramente superior a polpa produzida sem AQ, apesar do teor de alfa-celulose delas serem praticamente semelhantes.

Este mesmo efeito não foi observado quando se reduziu a taxa de sulfidez, concluindo-se que o uso de AQ só é eficaz quando a taxa de sulfidez for igual nas condições de polpação conforme realizadas neste trabalho.

A comparação das polpas Kraft/AQ/25S, Kraft/AQ/8,8S e Soda/AQ (sem sulfidez), mostrou que a redução da sulfidez acarretou num decréscimo da viscosidade (maior degradação da celulose no processo). Analisando os dados de viscosidade da Tabela 4.16 (pág. 76), observa-se que a viscosidade apresenta um maior decaimento a partir de valores inferiores a 15% de sulfidez no processo.

A comparação do processo Soda/AQ com o Kraft/AQ/25S mostra que a redução total de sulfidez no processo acarretou em uma polpa com viscosidade inferior, menor teor de alfa-celulose, maior teor de lignina total e um número kappa mais elevado, o que acarretará num consumo maior de reagentes no processo de branqueamento desta polpa posteriormente.

Comparando as polpas Kraft/25S e Kraft/AQ/8,8S, ambas de número kappa semelhantes, observa-se que elas também apresentaram valores de índice de cristalinidade e teor de alfa-celulose semelhantes, no entanto, verificou-se que a polpa Kraft/AQ/8,8S apresentou um pequeno decréscimo na viscosidade devido à redução da sulfidez.

Todas as quatro polpas diferenciadas apresentaram viscosidade intrínseca na faixa de 700 a 770 cm^3/g , o que está de acordo com o trabalho relatado por Foelkel et al. (1997), que afirma que uma das principais características químicas da polpa para dissolução, a viscosidade intrínseca deve estar entre 350 a 800 cm^3/g .

Quanto a viscosidade em centipoise, todas as polpas também apresentaram valores dentro da faixa relatada por Foelkel et al. (1979) para polpas para dissolução, que vão de 10 a 20cP.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como principal objetivo determinar a melhor condição de polpação Kraft com e sem antraquinona da madeira pré-hidrolisada de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* para produzir polpa para dissolução de elevado rendimento e teor de alfa-celulose.

Com base nos resultados encontrados no desenvolvimento deste trabalho é possível apresentar as seguintes conclusões:

1. O processo de pré-hidrólise aquosa se mostrou extremamente eficaz, no qual removeram aproximadamente 61,3% das hemiceluloses presentes na madeira, sem prejuízo quanto ao conteúdo de celulose.

2. O rendimento final com base na madeira inicial para polpas com número kappa de aproximadamente 9, foi de 42,33% para a polpa obtida a um álcali ativo de 17,4%, sulfidez de 8,8% e antraquinona a 0,1% e de 41,87% em polpa obtida a um álcali ativo de 17,4% e sulfidez de 25%, valores estes superiores aos da literatura para a produção de polpa para dissolução.

3. As propriedades morfológicas das fibras da madeira sofreram variação após o processo de pré-hidrólise, sendo possível constatar que o processo trouxe fatores positivos e negativos à qualidade final das fibras. A espessura da fibra, Índice de Enfeltramento e Índice de Runkel apresentam resultados positivos após o processo de pré-hidrólise, o que demonstra que as características das fibras foram modificadas positivamente. Já a largura, comprimento, coeficiente de flexibilidade, diâmetro do lume e fração parede sofreram relações negativas após o processo de pré-hidrólise, o que proporcionou perda na qualidade das fibras após o processo.

4. Para a madeira pré-hidrolisada de *Eucalyptus urograndis*, o processo de polpação kraft nas condições de 17,40% de álcali ativo com 25% de sulfidez ou, de 17,40% de álcali ativo, 8,8% de sulfidez e 0,1% de antraquinona, ambas a uma temperatura de 160°C, relação licor: madeira 4:1 e tempo de cozimento de 60 min, são as condições ideais para obtenção de uma polpa marrom com número kappa de 9.

5. As condições empregadas de pré-hidrólise aquosa seguida da polpação Kraft com e sem o uso de antraquinona foram eficazes, uma vez que as polpas resultantes

foram de boa qualidade quanto as suas propriedades. Esta qualidade é comprovada pelo alto grau de pureza com relação ao teor de alfa-celulose e hemiceluloses presentes na polpa marrom.

6. Com relação ao emprego do aditivo antraquinona verificou-se a partir dos resultados que o processo de polpação Kraft realizado nas mesmas condições de álcali ativo e sulfidez, o uso de antraquinona proporcionou uma polpa com menor número kappa e teor de lignina e maior ganho de alvura, ou seja, uma maior deslignificação. Por outro lado, o emprego de antraquinona proporcionou uma redução da taxa de sulfidez de 25% para 8,8% no licor de cozimento para a produção de polpa para dissolução com número kappa semelhante sem afetar as propriedades e qualidade de polpa, possibilitando deste modo minimizar impactos ambientais negativos obtendo-se ainda polpa para dissolução de alta qualidade ao menor consumo possível de reagentes e acarretando uma possível redução das emissões totais de TRS.

7. Com relação ao rendimento e a qualidade das polpas com número kappa de aproximadamente 9, os resultados mostraram que as condições de polpação empregadas produziram polpas com excelente grau de pureza, ou seja, polpas com teor de alfa-celulose acima de 97% e baixo teor de hemiceluloses.

8. Quanto à solubilidade em DCM em álcali ativo a 5%, 10% e 18%, todas as polpas diferenciadas apresentaram valores de solubilidade mais baixos do que os valores limites superiores exigidos pelo mercado de polpas para dissolução.

Sugestões para trabalhos futuros

- Análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) das polpas, para caracterização dos açúcares e da quantidade de celulose e hemiceluloses presentes nas polpas.
- Análise morfológica das fibras das polpas – comprimento, largura e teor de finos.
- Utilização de MEV, para melhor diagnosticar as características das polpas obtidas no processo de polpação Kraft e Kraft/AQ.
- Branqueamento das polpas marrons e posterior avaliação de suas propriedades químicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F. S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação lo-solids para madeiras de eucalipto**. 2003. 115f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

ALMEIDA, J. M.; SILVA, D. J. Avaliação técnica do uso de antraquinona na polpação Kraft e perspectivas econômicas. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 36., 2003, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP. p.10-19.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1695-07**: Standart Terminology of Cellulose and Cellulose Derivatives. West Conshohocken. Philadelphia, PA. 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9656**: Determinação de Umidade por Secagem em Estufa. São Paulo, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. (ABRAF) **Anuário estatístico das Florestais Brasileiras e sua distribuição no País, ano Base 2009**. Disponível em: <http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF09-BR.asp>. Acesso em: 10 abr.2010.

BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J.O.A. A madeira das espécies de eucalipto como matéria-prima para a indústria de celulose e papel. Série Divulgação **Prodepef**, n.45, p.1-145, 1976.

BARRICHELO, L. E. G.; FOELKEL, C. E. B. Processo nítricoacético para maceração de madeira. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 4., 1982: Belo Horizonte. **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Silvicultura, 1983. p.732-733.

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. 168f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S. H. Enhancing the Reactivity and Strength of Cotton Fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.45, p.967-979, 1992.

CARNEIRO, C. J. G.; WEHR, T. R.; MANFREDI, V. Efeito da viscosidade nas propriedades físico-mecânicas de polpas branqueadas. **O Papel**, São Paulo, p.68-71, set. 1996.

CARASCHI, J.C. **Preparação e caracterização de carboximetilcelulose a partir de bagaço de cana-de-açúcar**. 1997. 112f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

CARVALHO, A. M. **Valorização da madeira do híbrido *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* através da produção conjunta de madeira serrada em pequenas dimensões, celulose e lenha**. 2000. 129f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

CARVALHO, H. G.; OLIVEIRA, R. C.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L. Efeito da idade de corte da madeira e de variáveis de refino nas propriedades da celulose Kraft branqueada de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 31., São Paulo, 1998. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1998. p.367-381.

CHRISTOV, L. P.; AKHTAR, M.; PRIOR, B. A. The potential of bisulfite pulping in dissolving pulp production. **Enzyme and Microbial Technology**, Braunschweig, v.23, p.70-74, 1988.

COLODETTE, J. L.; GOMES, A. F.; MAGATON, A. Avaliação da relação Siringila/Guaiacila da lignina de madeiras de eucalipto da Cenibra. Viçosa: Laboratório de Celulose e Papel, 224 f. (**Relatório Técnico #0018-2005, LCP/SIF/UFV**), 2005.

COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L. **Estrutura anatômica e Química da madeira**. Curso de Pós-graduação *lato sensu* em tecnologia de celulose e papel, Módulo I. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Florestal, Laboratório de Celulose e Papel. Viçosa, 2001. 1v.

CONVERSE, A. O.; WARE, W. On the reactivity of cellulosic substrates in enzymatic hydrolysis. In: IEA/BIOFOR-WORKSHOP ON APPLICATIONS OF BIOTECHNOLOGY IN BIOENERGY SYSTEMS, 1994. Ottawa. Canada. **Proceedings...**, 1994.

COSTA, M. M.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; FOELKEL, C. E. B. Produção de polpa solúvel totalmente isenta de cloro a partir de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 30., São Paulo, 1997. **Anais...** São Paulo, 1997a. p.115-125.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; FOELKEL, C. E. B. Avaliação preliminar do potencial de quatro madeiras de eucalipto na produção de polpa solúvel branqueada pela sequência AO (ZQ)P. **Revista Árvore**, Viçosa, v.21, n.3, p.385-392, 1997b.

CRUZ, M. P.; GOMIDE, J. L.; A, F, MILANEZ. Caracterização química do “pitch” em indústria de celulose e papel de *Eucalyptus*. **Química Nova**, Campinas, v.29, n.3, p.1-8, 2006

D’ALMEIDA, M. L. O. Composição Química dos Materiais Lignocelulósicos. In: **Celulose e Papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. Ed. São Paulo, IPT-SENAI,1988. v.1, cap.3.

DEMUNER, B. J.; VIANNA DORIA, E. L.; SILVA JÚNIOR, C. E.; MANFREDI, V. As propriedades do papel e as características das fibras de Eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL. São Paulo, 1991. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1991. p.621-641.

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**. Piracicaba, 2007. 107f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2007.

EMSLEY, A.M.; STEVENS, G. C. Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose. **Cellulose**, v.1, p.26-56, 1994.

ESAU, K. **Anatomia das Plantas com Sementes**. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 1974. 290p.

EZPELETA, L. B.; VIQUEIRA, A. S. Aptitudes de diferentes espécies de *Eucalyptus* come matéria-prima celulósica. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE CELULOSE Y PAPEL, 2., 1981. España. **Anais...** Torremolinos. 1981. p.317-332

FANTUZZI NETO, H. **Dissolução de constituintes químicos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante a polpação Kraft convencional e modificada**. 1997. 83f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1997.

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

FOELKEL, C. E. B.; BARRICHELO, L. E. G. Relações entre características da madeira e propriedades da celulose e papel. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL – Semana do Papel, 8., São Paulo, 1975. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1975. p.40-53.

FOELKEL, C. E. B.; MORA, E; MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice da na qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. **O Papel**, São Paulo, v.42, n.8, p.59-65, 1983.

FOELKEL, C. E. B.; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J. O. M. Processo pré-hidrólise Kraft para produção de celulose para dissolução a partir de madeira de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, v.40, n.6, p.54-57, 1979.

FOELKEL, C. E. B.; COSTA, M.M; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J.L; Avaliação preliminar do potencias das quatro madeiras de Eucalipto na produção de polpa solúvel branqueada pela sequencia AO (ZQ)P. **Revista Árvore**, Viçosa, v.21, n.3, p.385-392, 1997.

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

FRAGA, D. G.; SILVA Jr., F. G.; GONÇALEZ, J. C. Avaliação da polpação soda de *Pinus taeda* com adição de antraquinona. In: CONGRESO IBEROAMERICANO EN CELULOSA Y PAPEL, 2., 2002, São Paulo, **Anais...** São Paulo. v.1, p.10-20.

FRANCIS, R. C.; SHIN, S.J.; OMORI, S.; AMIDON, T. F. Soda pulping of hardwoods catalyzed by anthraquinone and methyl substituted anthraquinones. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, New York, v.26, p.141-152, jan.2006.

FREDDO, A. **Elementos minerais em madeira de eucaliptos e acácia negra e sua influência na indústria de celulose Kraft branqueada**. 1997. 69f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1997.

FRIZZO, S. M. B.; SILVA, M. C. M. **Apontamentos de química da madeira**, Apostila Didática UFSM, 2001.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: John Wiley, 1971. p.241-266.

GOMIDE, J. L. Polpa celulósica: química dos processos alcalinos de polpação. Viçosa: UFV, 1979. 50p.

GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v.3, n.2, p.208-220, 1979.

GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETE, J. L. Produção de polpa Kraft de eucalipto, com adição de antraquinona. **Revista Árvore**, Viçosa, v.4, n.2, p.203-214, 1980.

GOMIDE, J.L. Antraquinona um eficiente aditivo para a polpação alcalina de madeira. **O Papel**. São Paulo, v. 41, n.10, p 39-48, 1980.

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

GOMIDE, J.L.; VIVONE, R.R.; MARQUES, A.R. Utilização do processo soda/antraquinona para produção de celulose branqueável de *Eucalyptus sp.* In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, p.20-25, 1987, São Paulo. **Anais...** São Paulo, ABTCP, 1987.

GONÇALEZ, J. C.; GOMIDE, J. L.; VITAL, B. R. Estudos tecnológicos da madeira de brotações de *Eucalyptus grandis* para produção de celulose Kraft. **Revista Árvore**, Viçosa, v.10, n.1, p.1-15, 1986.

GONZÁLEZ, E. R.; BERTOLO, A. L.; CARNEIRO, R. T.; LACERDA, G.C. Transformação genética do eucalipto. **Revista Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento**, Brasília, v.5, n.26, p.18-22, 2002.

GRACE, T. M., LEOPOLD, B., MALCOM, E. W. Process variables pulping and paper manufacture. **TAPPI: CPPA**, Atlanta, v.5, p.74-113, 1989.

GREER, C; DUGGIRALA, P.; DUFFY, B. **Digester Additives Maximize Pulping Efficiency, Reduce Bleaching Demand**. Disponível em: <http://www.paperloop.com/db_area/archive/p_p_mag/2004/0009/04.html>. Acesso em 07 de dezembro de 2004.

GOYAL, C.G. Anthraquinone pulping: TAPPI PRESS ANTHOLOGY OF PUBLISHED PAPERS. Atlanta, 1997. p. 587.

GOYAL, G.C., POWERS, J., CRONLUND, M. Anthraquinone – A simple approach for extended delignification in conventional Kraft pulping In: GOYAL, C.G. Anthraquinone pulping: TAPPI PRESS ANTHOLOGY OF PUBLISHED PAPERS. Atlanta, 1997. **Proceedings...** Atlanta, 1997. p. 42-48.

HERMANS, P.H.; WEIDINGER, A. X-ray Studies on the Crystallinity of Cellulose. **Journal of Polymer Science**, New Jersey, v.4, p.135-144, 1949.

HOLTON, H. H.; CHAPMAN, F. L. Kraft pulping with anthraquinone: Laboratory and full-scale mill trials. **Tappi Journal**, New York, v.60, n.11, p.139-153, dec.1977.

HON, D.N.S. Cellulose: A random walk along its historical path. **Cellulose**, v.1, p.1-25, 1994.

JERÔNIMO, L. H.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M. B. Adição de antraquinona na polpação alcalina de *Eucalyptus saligna*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.10, n.2, p.31-37, 2002.

KERR, A. J. Pre-hydrolysis Kraft Pulping of New Zealand Beech. **Appita Journal**, New York, v.30, n.2, p.135-142, sep.1976.

LIMA, A. F. **Estudo de pré-hidrólise da madeira: influência de algumas variáveis, e cinética química**. 1981. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.

LIMA, A. F.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. Pré-hidrólise da madeira: influência de algumas variáveis. **O Papel**, São Paulo, v.43, n.8, p.39-50, 1982.

MANHÃES, G. F.; LIMA, A. F. A special dissolving pulp from *eucalyptus*. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 7., Belo Horizonte, 2001. **Proceedings...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2001. p.417-422.

MARQUES, A. R., FOELKEL, C. E. B., OLIVEIRA, L. M. Otimização da relação tempo e temperatura na produção de celulose Kraft de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 1979, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1979. p.5-15.

MEZZOMO, L. X.; MARTINS, M. A.; FOELKEL, C. E. B.; SACON, V. Potencialidade de quatro espécies de *Eucalyptus* cultivados na Bahia, para produção de celulose solúvel branqueada. **O Papel**, São Paulo, v.58, n.11, p.71-80, 1997.

MEZZOMO, L.X. **Potencialidade de *Eucalyptus cloeziana* S. Muell, *Eucalyptus citriodora* Hook, *E.urophylla* St Blake e *E.urophylla* x *E.grandis*, cultivados na Bahia, para produção de celulose solúvel.** 1996. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1996.

MILANEZ, A. Utilização de antraquinona na polpação Kraft – Uma experiência em escala piloto e industrial. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON *EUCALYPTUS* KRAFT PULP, 1., Viçosa, Brazil, 2003. **Proceedings...** UFV, 2003. p.103-135.

MOKFIENSKI, A., GOMIDE, J. L., COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. Importância da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira de eucalipto no desempenho da linha de fibras. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 1., 2003, Viçosa, **Anais...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2003. p.15-38.

MORAES, P. H. D. **Efeito da idade da madeira e Eucalipto na sua química e polpabilidade e branqueabilidade e propriedades físicas da polpa.** 2008. 80f. Dissertação (*Magister Science* – Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, 2008.

MOURA, A. M.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M. B. Caracterização de compostos reduzidos de enxofre gerados na produção de celulose Kraft e pré-hidrólise Kraft. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.12, n. 1, p.49-58, 2002.

MWAIKAMBO, L.Y.; ANSELL, M. P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Journal of Polymer Science**, New Jersey, v.84, p.222–234, 2002.

OTSUKI, H.; JORDÃO, M. C. S.; ASSUMPCÃO, R. M. V. Caracterização de alguns extrativos de eucaliptos que possam influir em processos de polpação. In: CENTRO TÉCNICO EM CELULOSE E PAPEL, 13., São Paulo, 1980. **Anais...**, São Paulo, IPT, 1980. p.7-25

PAULA, J. Caracterização anatômica da madeira de sete espécies da Amazônia com vistas à produção de energia e papel. **Acta Amazônica**, Manaus, v.33, n.2, p.243-262, 2003.

PENALBER, A. M. C. **Estudos tecnológicos da polpação de *Eucalyptus grandis*, pelo processo sulfito neutro, com e sem adição de antraquinona.** 1983. 114f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1983.

QUEIROZ, S. C. S.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. Influência da densidade básica da madeira na qualidade da polpa Kraft de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. **Revista Árvore**, Viçosa, v.28, n.6, p.901-909, 2004.

REPETTI, R. Aptitud tecnológica de los eucaliptos *E.globulus*, *E.viminalis*, *E.saligna* x *E. grandis* para su utilización en la elaboración de pastas Kraft. **In: Palestra** – Os eucaliptos na Argentina e sua potencialidade para produção de celulose e papel, 1992, paginação irregular, material impresso.

ROSLI, W. D. W.; LEH, C. P.; ZAINUDDIN, Z. An effect of pre-hydrolysis on the production of dissolving pulp from empty fruit bunches. **Journal of Tropical Forest Science**. Kuala Lumpur, v.16, n.3, p.343-349, mai.2004.

RYDHOLM, S. A. Pulping Processes. New York, **Interscience Pub.**, Inc, 1967. 1269p.

SAAD, S. M.; ABOUL-FETOUCH, M. S.; METWALLEY, N. E.; GHAZY, M. B. Accessibility of Egyptian bagasse pith for prehydrolytic treatments. Part I: Prehydrolysis with water and sulphuric acid, **Indian Pulp & Paper**, p. 5-10, oct-nov. 1985.

SANSÍGOLO, C. A.; CURVELO, A. A. S. Deslignificação em etanol-água de *Eucalyptus globulus*: características da lignina e da polpa. **O Papel**, São Paulo, p.23-29, ago. 1994.

SANTIAGO, L. F. F. **Determinação dos parâmetros cinéticos do processo de pré-hidrolise de madeira de *Eucalyptus***. 2009. 66f. Monografia (Trabalho de graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Faculdade de Engenharia de Itapeva, Universidade Estadual Paulista, Itapeva, 2009.

SANTOS, S. R. **Influencia da qualidade da madeira de Híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do processo Kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada**. 2005. 179f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. **SCAN-C15:62**: Viscosity of Cellulose in Cupricethylenediamine Solution (CED). Stockholm, Sweden, 1962. 4p.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. **SCAN-C46:92**: Bulk Density. Stockholm, Sweden, 1992. 4p.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. **SCAN-C33:94**: Black liquor-Residual alkali (Hydroxide ion content). Stockholm, Sweden, 1994. 4p.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. **SCAN-C40:94**: Wood chips for pulp production. Stockholm, Sweden, 1994.4p.

SEGAL, L.; CREELY, L.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v.29, p.786-794, 1959.

SCHUMACHER, M. V. **Naehrstoffkreislauf in verschiedenen Bestaeden von *Eucalyptus saligna* (Smith), *Eucalyptus dunnii* (Maiden) und *Eucalyptus globulus* (Labillardière) in Rio Grande do Sul, Brasilien**. 1995. 167f. Tese (Doutorado em Ecologia e Nutrição Florestal) – Universität für Bodenkultur, Viena, 1995.

SHIMOYAMA, V. R. S. **Variação da Densidade Básica e Características Anatômicas e Químicas da Madeira em *Eucalyptus* spp.** 1990. 93f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1990.

SILVA JÚNIOR, F. G; VALLE, C. F.; MUNER, J. C. G. Programa de qualidade da madeira da Votorantim Celulose e Papel – VCP. **O Papel**, São Paulo, v.57, n.1, p.35-43, 1996.

SILVA JÚNIOR, R. A; TONELLI, E; SANTOS, J, T; ZOLIO, A. Experiências industriais da Votorantim Celulose e Papel na polpação Kraft com uso de antraquinona e surfactante. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 30., 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1997. p.191-204.

SILVA, D; ALMEIDA, J. M, GOMIDE, J. L. Utilização de surfactantes como aditivos do processo de polpação Kraft de eucalipto. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 35., 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2002. p.10-22.

SILVA, F. G. **Conversão do processo Kraft em soda DDA (sal disódico de 1,4-di-hidro-9-10-di-hidroxi-antraceno) para madeira de eucalipto.** 1994. 172f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1994.

SILVA, F. J.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA Fo, A. C. Efeito da redução da sulfidez, com adição de AQ, nas emissões poluentes e na qualidade da polpa Kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34., 2001, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2001. p.15-25.

SILVA, F. J.; GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA Fo, A. C.; NETO, H. F. Adição de antraquinona e redução da sulfidez para redução de emissões atmosféricas. In: CONGRESO IBERO AMERICANO DE INVESTIGACION EN CELULOSA Y PAPEL. Porto Iguazú, 2000. Provincia de Misiones, Argentina, **Anais...** p.16-22.

SJÖSTRÖM. E. **Wood Chemistry: Fundamentals and Applications.** London, Academic Press, Inc., 1981. p.223.

SOUZA, A. P.; DELLA LUCIA, R. M.; RESENDE, G. C. Estudo da densidade básica da madeira de *Eucalyptus microcorys* F. Muell, cultivado na região de Dionísio, MG. **Revista Árvore**, Viçosa, v.1, n.1, p.16-27, 1979.

SOUZA, C.; MOREIRA, J. E.; SANTOS. G. G.; CLAUDIO-DA-SILVA JÚNIOR, E.; DIAS, R. L. V. Uma análise do comportamento dos extrativos de madeira no cozimento kraft. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 1983, São Paulo. **Anais...** v.2. São Paulo: ABTCP, p.347-357.

SPERLING, L.H. **Introduction to Physical Polymer Science.** New York, John Wiley, 1986.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRIES. **TAPPI T 203 cm-99:** Alpha, beta- and gamma-cellulose in pulp. Atlanta, USA, 2000.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRIES. **TAPPI T 204 cm-97:** Solvent extractives of wood and pulp Atlanta, USA, 2000.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRIES. **TAPPI T 205 sp-02:** Forming hand sheets for physical tests of pulp. Atlanta, USA, 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRIES. **TAPPI T 211 om-02:** Ash in wood and pulp. Atlanta, USA, 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRIES. **TAPPI T 212 om-88:** One percent sodium hydroxide solubility wood and pulp. Atlanta, USA, 2000.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRIES. **TAPPI T 222 om-02:** Acid - insoluble lignin in wood and pulp. Atlanta, USA, 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRIES. **TAPPI T 230 om-99:** Viscosity of pulp (capillary viscometer method). Atlanta, USA, 2000.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRIES. **TAPPI T 235 cm-00:** Alkali solubility of pulp at 25° C. Atlanta, USA, 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRIES. **TAPPI T 236 om-85**: Kappa number of pulp. Atlanta, USA, 2000.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRIES. **TAPPI T 249 om-85**: Alpha-cellulose in paper. Atlanta, USA, 2000.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRIES. **TAPPI T 258 om-94**: Basic density and moisture content pulpwood. Atlanta, USA, 2000.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRIES. **TAPPI T 264 cm-97**: Preparation of wood for chemical analysis. Atlanta, USA, 2000.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRIES. **TAPPI T 452 om-98**: Brightness of pulp, paper, and paperboard (directional reflectance at 457 nm). Atlanta, USA, 2000.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRIES. **TAPPI T 625 cm-85**: Solids Content of Black Liquor. Atlanta, USA, 2000.

TRUGILHO, P. F. Classificação de clones de *Eucalyptus* sp visando a produção de polpa celulósica. **Revista Arvore** Viçosa, v.28, n.6, p.895-899, 2004.

VITAL, B. R. **Métodos de determinação da densidade da madeira**. Viçosa, MG: Sociedade de investigações florestais, 1984. 21p. (Boletim Técnico, 1).

WEHR, T. F. A. **Variações nas características da madeira de *E. Grandis* Hill ex Maiden e suas influências na qualidade de cavacos em cozimento Kraft**. Piracicaba, 1991. 84f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1991.

WIZANI, W.; LACKNER, K.; SINNER, M. Pre-hydrolysis Kraft displacement cooking (VISBATCH) for TCF dissolving pulp. In: International Non-chlorine Bleaching conference. 1994, San Francisco, **Proceedings...**San Francisco: Miller Freeman 1994. Não paginado.