

PAULO HENRIQUE DAMASCENO MORAIS

**EFEITO DA IDADE DA MADEIRA DE EUCALIPTO NA SUA QUÍMICA E
POLPABILIDADE, E BRANQUEABILIDADE E
PROPRIEDADES FÍSICAS DA POLPA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2008

PAULO HENRIQUE DAMASCENO MORAIS

**EFEITO DA IDADE DA MADEIRA DE EUCALIPTO NA SUA QUÍMICA E
POLPABILIDADE, E BRANQUEABILIDADE E
PROPRIEDADES FÍSICAS DA POLPA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Aprovada: 23 de dezembro de 2008.

Prof. José Lívio Gomide
(Co-orientador)

Prof. Efraim Lázaro Reis

Prof^a. Andréia S. Magaton

Fernando Palha Leite

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

A Deus.

Aos meus pais.

Aos meus irmãos.

A minha noiva.

Aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química pelo curso oferecido.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro, que muito contribuiu na realização deste trabalho.

Aos amigos, professores, e funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, em especial, Maurício, Andréia, Sandra, Fernando e Danila, que muito ajudaram para o meu aperfeiçoamento técnico e para a condução dos trabalhos.

Aos amigos de Viçosa, em especial, Fabrício e Dalton.

Aos meus pais, Durval e Maria, e aos irmãos, João Paulo, Vera, Durval e Sônia.

À minha noiva, Elisa.

À minha família, pela atenção dedicada a mim em todos os momentos necessários.

Ao professor Jorge Luiz Colodette, pelos ensinamentos e confiança depositada, meus sinceros agradecimentos.

À Cenibra S. A., pela disponibilização do material utilizado neste estudo, em especial, Everton e Fernando.

Aos amigos de curso, Luiz, Raphael, Márcio, Cleiton, Leonel, Magno.

BIOGRAFIA

PAULO HENRIQUE DAMASCENO MORAIS, filho de Durval Antônio de Moraes e Maria de Oliveira Damasceno Moraes, nasceu em 26 de fevereiro de 1983, na cidade de Barbacena, Estado de Minas Gerais.

Concluiu os ensinos fundamental (1997) e médio (2000) no Colégio Tiradentes da Polícia Militar de Minas Gerais, em Barbacena.

Em maio de 2002, ingressou na Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em Bacharel em Química com atribuições em tecnologia em março de 2007.

Em abril de 2007, iniciou no Programa de Pós-Graduação em nível de Mestrado em Agroquímica - Química de Produtos Naturais, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa em 23 de dezembro de 2008.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
RESUMO	x
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. DENSIDADE BÁSICA	5
2.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA QUALITATIVA E QUANTITATIVA	6
2.2.2. Lignina	8
2.2.3. Extrativos	9
2.2.4. Polpação Kraft	10
2.2.5. Branqueamento	12
2.2.6. Refinabilidade e Propriedades Físico-mecânicas da Polpa Branqueada	14
2.2.7. Técnicas de Caracterização Tecnológica da Madeira	17
3. MATERIAL E MÉTODOS	19
3.1. MATERIAL	19
3.2. PRODUÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS CAVACOS	19
3.3. PREPARO DE AMOSTRA PARA ANÁLISES QUÍMICAS	20
3.4. POLPAÇÃO KRAFT	20
3.5. BRANQUEAMENTO	21
3.6. TESTES FÍSICO-MECÂNICOS DAS POLPAS KRAFT BRANQUEADAS	21

	Página
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA	23
4.1.1. Carboidratos	23
4.1.2. Lignina	27
4.1.3. Extrativos	28
4.1.4. Cinzas	29
4.1.5 - Análises Estatística dos Resultados da Composição Química da Madeira dos Clones Avaliados	30
4.2. DENSIDADE BÁSICA.....	33
4.3. POLPAÇÃO KRAFT	34
4.4. BRANQUEAMENTO	39
4.5. PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DAS POLPAS PRODUZIDAS	43
5. CONCLUSÕES	46
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
ANEXOS	56
ANEXO A.....	57
ANEXO B	58
ANEXO C.....	60
ANEXO D.....	64

LISTA DE TABELAS

	Página
1 - Procedimentos analíticos empregados para caracterização físico-química da madeira, polpa e licores.....	24
2 - Teste de médias dos teores dos componentes químicos da madeira dos clones avaliados.....	33
3 - Teste de médias dos teores dos componentes químicos da madeira dos clones avaliados.....	33
4 - Parâmetros e dados da polpação Kraft.....	37

LISTA DE FIGURAS

	Página
1- Efeito da idade da madeira nos teores dos seus cinco principais carboidratos.....	27
2- Efeito da idade da madeira nos seus teores de ácidos urônicos (A) e acetilas (B).....	28
3- Efeito da idade da madeira nos seus teores de celulose (A) e hemiceluloses (B).....	29
4- Efeito da idade da madeira no seu teor de lignina total (A) e na relação S/G da lignina (B).....	30
5- Efeito da idade da madeira no seu teor de extrativos totais.....	31
6- Efeito da idade da madeira no seu teor de cinzas.....	32
7- Análise de Componentes Principais para os resultados de análises químicas da madeira do clone A.....	34
8- Análise de Componentes Principais para os resultados de análises químicas da madeira do clone B.....	35
9- Efeito da idade da madeira na sua densidade básica.....	36
10- Curva analítica para determinação da carga alcalina a ser dosada para kappa $17,0 \pm 0,5$	37
11- Relação entre a idade da madeira e o rendimento em número kappa 17,0.....	38
12- Correlação entre o rendimento em kappa 17,0 e álcali ativo (A), teor de celulose (B), teor de hemiceluloses (C) e relação S/G (D) para os clones A e B.....	39

	Página
13- Correlação entre o álcali ativo aplicado e o teor de HexA's formado durante a polpação Kraft.....	40
14- Correlação entre o teor de HexA's e a viscosidade da polpa marrom.....	40
15- Efeito da idade da árvore na seletividade do estágio de pré-deslignificação com oxigênio (O).....	41
16- Comportamento da reversão de alvura (A) e da viscosidade do produto final (B) frente à idade da madeira.....	42
17- Consumo de cloro ativo em função da idade da madeira.....	43
18- Branqueabilidade das amostras em função da idade da madeira.....	44
19- DQO gerada para o efluente final de branqueamento em função da idade da madeira.....	44
20- Custo do processo de branqueamento em função da idade da madeira.....	45
21- Curvas de propriedades físicas em função do índice de tração, das polpas originadas de madeiras de diferentes idades.....	47
22- Curvas de propriedades físicas em função do índice de tração, das polpas originadas de madeiras de diferentes idades.....	48

RESUMO

MORAIS, Paulo Henrique Damasceno, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Dezembro de 2008. **Efeito da idade da madeira de eucalipto na sua química e polpabilidade, e branqueabilidade e propriedades físicas da polpa.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Co-orientadores: José Lívio Gomide e Luiz Cláudio de Almeida Barbosa.

A preocupação com a qualidade da madeira utilizada para a produção de celulose tem sido foco de muitos estudos, uma vez que o processo produtivo e o produto final sofrem grande influência da matéria-prima que lhe deu origem. Considerando a demanda por árvores cada vez mais jovens, o efeito da idade das madeiras na constituição química e nas variáveis de processo, bem como nas características finais da polpa branqueada, torna-se um fato de grande interesse para as indústrias do setor. O objetivo desse estudo foi caracterizar dois clones de eucalipto, sendo um de *Eucalyptus grandis* (clone A) e outro um híbrido de *Eucalyptus grandis* com *Eucalyptus urophylla* (clone B), em diferentes idades (1, 3, 5, 6, 7, e 8 anos), quanto à composição química fina e polpabilidade, bem como a branqueabilidade e as propriedades físicas da polpa deles provenientes. Para isto, as amostras foram coletadas em locais com características de clima e solo homogêneas, evitando-se variações nos resultados devido a estes fatores. A composição química das amostras de ambos os clones avaliados sofreu variação estatisticamente significativa em função da idade das mesmas. O teor de glicanas,

bem como o de celulose, tendeu a aumentar com o aumento da idade da árvore. O teor de xilanas, e também dos demais carboidratos componentes das hemiceluloses, tendeu a diminuir com o aumento da idade das árvores. Os teores de ácidos urônicos, grupamentos acetila, lignina, cinzas e a relação S/G diminuíram com o amadurecimento das plantas, enquanto o teor de extrativos sofreu elevação. A densidade básica das madeiras estudadas aumentou com a elevação da idade. As amostras de 5 anos apresentaram os maiores resultados de rendimento de polpação para kappa 17,0 (RD17 - 54,7 e 55,0 %, para os clones A e B respectivamente). O RD17 apresentou correlação com o teor de glicanas. A quantidade de HexA's formada não mostrou se correlacionar com a idade das árvores, mas no entanto correlacionou-se muito bem com a carga alcalina aplicada. O menor consumo de cloro ativo total no branqueamento foi obtido pelas polpas oriundas de árvores de 5 anos, sendo de 24,7 e 23,5 kg/tsa para os clones A e B respectivamente e também estas amostras, apresentaram os maiores valores de branqueabilidade (0,47 para ambos os clones). Os valores de reversão de alvura e viscosidade da polpa branqueada foram considerados normais e dentro de padrões aceitáveis. As únicas amostras que fecharam com um custo final de branqueamento abaixo de US\$ 40,00/tsa, foram as originadas de madeiras de 5 anos. O consumo de energia de refino e o índice de rasgo, para um mesmo índice de tração, foram maiores para madeiras mais velhas, ao contrário da resistência à passagem de ar, que tendeu a diminuir com o aumento da idade.

ABSTRACT

MORAIS, Paulo Henrique Damasceno, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, December of 2008. **Effect of age of the wood of eucalyptus in its chemical and pulpability, and bleachability and properties of the pulp.** Adviser: Jorge Luiz Colodette. Co-advisers: José Lívio Gomide and Luiz Cláudio de Almeida Barbosa.

The concern about the quality of the wood that enters a cellulose factory has been focused on many studies, once the productive process and final product are under great influence of the original raw material. Considering the demand for younger trees, the effect of the age of the wood in the chemical constitution and the variables of the process, as well as the bleached pulp final characteristic, becomes a fact of great interest for the industries of the sector. The objective of this study was to characterize two *Eucalyptus* clones, *Eucalyptus grandis* (clone A) and *Eucalyptus urograndis* (clone B) both of different ages (1, 3, 5, 6, 7 and 8 years), as for the thin chemical composition and pulping, such the pulp bleachability and physical properties. For that the samples were collected in spots such as the climate and soil characteristics were homogeneous, preventing results variations due to these elements. Both chemical compositions of the clone samples suffered significant statistic variations due to the variation of their age. The concentration of the glicans, as well of the cellulose, tended to raise with the increase of the age of the tree. The concentration of xylans, and the others

carbohydrates composing the hemicelluloses, tended to decrease with the increase of the age of the trees. The uronic acids, acetyl groups, lignin, ashes and the ratio S/G lessened with the maturing of the plants, while the extractive concentration increase. The basic density of the wood studied rose with the raise of the age. The 5 years samples presented the greatest pulping yield results for kappa 17.0 (RD17 – 54.7 and 55.0% for the A and B clones respectively). The RD17 presented correlation with the glican concentration. The HeXA's quantity formed had no relation with the age of the trees, however it did related very well with the alkaline applied charge. The lesser total active chlorine consumption in the bleaching was obtained by the 5 year tree pulps, being 24.7 and 23.5 kg/adt for the clones A and B respectively and also these samples, presented the major bleachability values (0.47 for both). The brightness reversion and bleached pulp viscosity values were considered normal and within the acceptable patterns. The only samples that had final bleaching cost below US\$ 40.00/adt were the ones originated from the 5 year wood. The refine energy consumption and tear index, both for the same traction index, were higher for older wood, in the other hand the air passage resistance, that tended to decrease with de increase of the age.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é hoje uma potência mundial na produção de celulose Kraft branqueada de eucalipto. O fator determinante desse sucesso tem sido o forte investimento em pesquisa e desenvolvimento, a grande disponibilidade de áreas para plantação de florestas e as condições edafo-climáticas favoráveis ao cultivo de florestas plantadas de eucalipto. Há mais de 40 anos os centros de pesquisa públicos e privados investem no processo de melhoramento genético do eucalipto, por meio do qual foi possível selecionar as árvores mais produtivas e resistentes. Isso resultou numa tecnologia 100% nacional na área florestal, compartilhada pelas empresas do setor e que colocou o país entre os grandes produtores de celulose no mundo (STEFANO, 2008).

A preocupação com a qualidade da madeira que entra em uma fábrica de celulose tem sido foco de muitos estudos, uma vez que o produto final sofre grande influência da matéria-prima que lhe deu origem.

A madeira de eucalipto é a principal matéria-prima utilizada na produção de celulose Kraft branqueada no Brasil, produção esta que requer madeira adequada e bem selecionada para que seja de baixo custo e de alta qualidade.

Vários parâmetros são utilizados para a determinação da qualidade das madeiras de eucalipto. Esses parâmetros são normalmente classificados como físicos, químicos e anatômicos.

Os métodos convencionais para se avaliar a qualidade da madeira para a produção de celulose, incluem avaliação da sua densidade e polpabilidade. A

densidade básica tem sido a mais destacada e considerada como principal parâmetro, pois é uma característica bastante complexa, resultante da combinação de diversos fatores, incluindo a constituição química e morfológica da madeira. Esta propriedade é influenciada pelas condições de crescimento das árvores, como clima, solo, espaçamento e idade de corte (CARVALHO, 1997).

Mais recentemente, como critério para a seleção de clones superiores também tem sido considerada a química fina da madeira, especialmente quanto aos seus teores de celulose, hemiceluloses, extrativos, ligninas e relação siringil-guaiacila (S/G) da lignina. Estes parâmetros químicos são normalmente relacionados com os aspectos quantitativos de rendimento e consumo de produtos químicos durante os processos de polpação e branqueamento.

A uniformidade da madeira que entra no processo também deve ser levada em consideração, pois influencia diretamente na homogeneidade das operações de cozimento e de branqueamento. No caso da madeira de eucalipto, tem sido comprovado que a principal causa de heterogeneidade do cozimento está relacionada aos teores de lignina e de extrativos da madeira bem como à natureza química da lignina e dos compostos que compõem os extrativos. Em geral, os impactos de uma composição química adversa da madeira são caracterizados por alteração substancial das demandas de álcali ativo para o cozimento da madeira e de cloro ativo total para o branqueamento da polpa Kraft produzida. Estas demandas, obviamente, têm relação direta com o rendimento da linha de fibras e com o custo total de produção da celulose.

Durante a polpação Kraft e o branqueamento subsequente da polpa, a quase totalidade da lignina e dos extrativos da madeira serão removidos. Portanto, o conhecimento da quantidade e qualidade dos carboidratos da madeira é de grande importância, para uma boa previsão do rendimento total do processo de extração da celulose e da qualidade do produto final.

Em relação a características anatômicas da madeira, a percentagem e dimensão de fibras, vasos e parênquima, além do número de fibras por grama e "coarseness", são os parâmetros mais utilizados na avaliação da qualidade da madeira de eucalipto para a produção de celulose (DEMUNER *et al.*, 1991; CLARK, 1985, citados por CARVALHO, 1997). Estas características influenciam as propriedades físico-mecânicas e óticas e, as características superficiais e de

absorção do papel produzido.

Dentro deste enfoque, o conhecimento das características anatômicas e químicas da madeira de eucalipto é muito importante para garantir a produção de polpa celulósica com alto rendimento industrial, baixo custo e elevada qualidade.

Deve ser ressaltado que o gênero *Eucalyptus* possui grande variabilidade genética, apresentando grandes variações na sua composição anatômica e química. Dentro de uma mesma espécie e, mesmo dentro de clones de uma mesma espécie, as propriedades da madeira podem variar significativamente.

As diferenças entre as madeiras de eucalipto de uma mesma espécie ocorrem, principalmente, em função de fatores genéticos, ambientais e da idade da árvore. Alguns estudos (MAEGLIN, 1987, citado por CARVALHO, 1997; TRUGILHO *et al.*, 1996; SILVA *et al.*, 2005) mostram que a idade das madeiras influencia o seu potencial para a produção de celulose e papel, já que seus parâmetros de qualidade são fortemente influenciados pelas características físicas e químicas das madeiras.

Na medida em que a qualidade do produto final é afetada por diversas variáveis do processo e também da matéria-prima, e que a árvore pode possuir composição físico-química diferenciada dependendo da idade que se encontra na época da colheita, o efeito da idade das madeiras na constituição química e nas variáveis de processo, bem como nas características finais da polpa branqueada, torna-se um fato de grande interesse para as indústrias do setor, especialmente se considerando a possibilidade de cortes cada vez mais precoces.

Neste contexto, é importante conhecer as características da madeiras de eucalipto em várias idades e assim determinar a idade ótima de corte, visando obter produtos de melhor qualidade. Além disso, o estabelecimento da idade ideal de corte conduz a vantagens econômicas e auxilia na solução do crônico problema da falta de madeira no Brasil.

O objetivo desse estudo foi caracterizar dois clones de eucalipto, um de *Eucalyptus grandis* e outro um híbrido de *Eucalyptus grandis* com *Eucalyptus urophylla*, em diferentes idades (1, 3, 5, 6, 7, e 8 anos), quanto à composição química fina e polpabilidade, bem como a branqueabilidade e as propriedades físicas da polpa deles provenientes.

2. REVISÃO DE LITERATURA

O Brasil, como os demais grandes produtores mundiais de celulose, considerando o elevado interesse econômico envolvido, tem procurado incrementar pesquisas visando aprimorar conhecimentos relacionando matéria-prima com processo e produto.

Um problema relacionado à utilização do eucalipto como matéria-prima para a produção de celulose é a sua alta variabilidade. Visando solucionar este problema, os programas de melhoramento florestal constantemente selecionam árvores com propriedades tecnológicas superiores à média da população e as propagam (ASSIS, 1996).

Vários trabalhos têm procurado estabelecer parâmetros que associem características tecnológicas da madeira, incorporados ao processo de seleção de clones, com rendimento e qualidade de produto (FONSECA *et al.*, 1996; ALENCAR, 2002; SANTOS, 2005; GOMIDE *et al.*, 2005; FERREIRA *et al.*, 2006a,b).

Entre os critérios para a seleção de clones superiores visando a melhoria da qualidade da madeira, a idade de colheita da madeira é um fator importante, pois se sabe que o estágio de desenvolvimento da planta influencia as propriedades físico-químicas da sua madeira, as quais desempenham papel decisivo nas características de polpação e nas outras propriedades técnicas da celulose e do papel produzido (BILLA *et al.*, 2000).

Os atributos edáficos podem afetar a qualidade da madeira de eucalipto, o

que pode resultar em considerável efeito sobre a produção de celulose. GAVA e GONÇALVES (2008), estudando o efeito de atributos físicos e químicos do solo na qualidade da madeira de *Eucalyptus grandis* usada para produção de celulose, concluíram que os atributos físicos do solo, sobretudo o teor de argila, diretamente relacionado à quantidade de água disponível, foram os que mais afetaram a produtividade e a qualidade da madeira. A densidade básica da madeira não se alterou nas diferentes classes de solo, o teor de lignina total diminuiu e o teor de holocelulose e rendimento de celulose aumentou exponencialmente com o aumento do teor de argila do solo (até cerca de 350 a 400 g/kg de argila), o teor de extrativos da madeira não foi afetado pelos atributos do solo.

A avaliação da qualidade da madeira deve, idealmente, ser feita na idade de corte apropriada. Porém, sob a ótica de programas de melhoramento genético florestal, isto implica em longo tempo para incorporação das características desejáveis nos novos plantios comerciais. O conhecimento da qualidade da madeira numa idade precoce, se corretamente interpretada, pode representar uma economia de tempo em programas de melhoramento (SILVA JÚNIOR e BRAGA, 1997).

Por suas características químicas e anatômicas, a celulose de eucalipto tem sido muito utilizada na fabricação de papéis de escrita e impressão e papéis absorventes (tissue). A qualidade da madeira para a produção desses produtos varia, significativamente, quanto a densidade básica, morfologia das fibras, composição química qualitativa e quantitativa, etc. A diferenciação de florestas para produtos específicos (*commodities*) é uma alternativa tecnológica com potencial para aumentar o rendimento de polpa, reduzir custo de fabricação e melhorar a qualidade dos produtos (MOKFIENSKI *et al.*, 2003).

2.1. Densidade Básica

Um estudo do conjunto de características da chamada “árvore industrial” mostrou que a densidade básica, juntamente com crescimento volumétrico e o rendimento do processo de polpação são as características de maior impacto no custo de produção da celulose (FONSECA *et al.*, 1996). O estudo mostrou, ainda, que a densidade básica é a característica que exerce maior influência na qualidade da polpa. No entanto, a densidade básica é um parâmetro de qualidade

complexo, pois varia radial e longitudinalmente numa mesma árvore, entre árvores de mesma espécie, entre espécies, com a idade, espaçamento e local dos plantios (MOKFIENSKI *et al.*, 2003).

Segundo QUEIROZ (2004), madeiras de mais baixas densidades são mais recomendáveis para a produção de polpa celulósica por apresentarem maiores rendimentos e viscosidades, requererem menor carga de álcali no cozimento, gerarem menores cargas de sólidos para queima na caldeira de recuperação e minimizarem o consumo de reagentes químicos no branqueamento. Neste mesmo trabalho, não foram observados efeitos significantes nas propriedades físico-mecânicas das polpas devido à densidade básica das madeiras.

Estudando a possível correlação entre a densidade básica da madeira e o rendimento da polpação com alguns parâmetros químicos, SECA (2006), analisou cento e vinte árvores de *Eucalyptus globulus*. Foi encontrada correlação da densidade e do rendimento com a relação siringila/guaiacila (S/G), relação siringaldeído/vanilina (S/V), fenóis totais, grupos metoxílicos e carboidratos totais, sendo que madeiras que apresentaram altos rendimentos possuíam relações S/G e S/V, bem como teor de fenóis totais muito distintos de madeiras que proporcionaram baixos rendimentos, independente da densidade básica. Madeiras com alta densidade básica e baixos rendimentos de polpação foram idênticas no tocante à S/G, S/V, grupos metoxílicos e carboidratos totais.

VITAL *et al.* (1984) relatam que, normalmente, a densidade tende a aumentar com o aumento da idade das árvores, como consequência do aumento da espessura de parede celular e redução da largura das células.

2.2. Composição Química Qualitativa e Quantitativa

Para a determinação da qualidade das madeiras de eucalipto, visando à produção de polpa e papel os parâmetros químicos como os teores de celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos tem sido considerados os mais relevantes e normalmente são relacionados com os aspectos quantitativos de rendimento e consumo de produtos químicos durante os processos de deslignificação (CARVALHO, 1997; WALLIS *et al.*, 1996b).

2.2.1. Celulose e Hemiceluloses

Em estudo objetivando caracterizar tecnologicamente a nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil para a produção de celulose, GOMIDE *et al.* (2005), utilizou madeiras provenientes das dez principais empresas brasileiras de celulose. Os resultados deste trabalho indicaram a alta qualidade dos clones atualmente utilizados no Brasil, devido ao grande desempenho apresentado durante a polpação Kraft, no que diz respeito ao rendimento. Os autores ainda concluíram denotando a importância deste parâmetro, uma vez que esta característica tecnológica é consequência de vários fatores, englobando as características anatômicas e químicas da madeira e a demanda de álcali para a produção de polpa celulósica.

Para madeira de *Eucalyptus*, o rendimento em polpa Kraft é, na maioria das vezes, fortemente correlacionado com o teor de celulose e fraca e negativamente com o teor de hemiceluloses (WRIGHT e WALLIS, 1998).

Hemiceluloses são heteropolissacarídeos, que diferem da celulose, pois consistem de vários monossacarídeos, são na maioria ramificadas, e apresentam menor massa molecular (DP de 50 a 200) (SIXTA, 2006). Os carboidratos que a constituem, entre outros, são: xiloses, raminoses, galactoses, arabinoses e manoses. Além disso, as hemiceluloses apresentam grupos laterais de ácidos urônicos e acetilas.

As hemiceluloses, além de afetarem o rendimento na produção de polpa, desempenham importante função no processamento e nas propriedades da polpa e também do papel (BRITT citado por ALMEIDA *et al.*, 2000), pois podem afetar importantes interações químicas entre as fibras, a água e outros produtos químicos que são agregados para a formação do papel.

Mesmo a celulose sendo o componente da polpa que confere resistência às fibras, polpas com altos teores de celulose e baixos teores de hemiceluloses desenvolvem menores resistências quando são refinadas. Uma explicação para esse fato pode ser um aumento da despolimerização da celulose ou a uma quantidade mínima de hemiceluloses que proporcione uma distribuição adequada das tensões nas paredes das fibras (WAGBERG *et al.*, 1997 e SPIEGELBERG, 1966, citados por SANTOS, 2005).

A principal hemicelulose presente nas madeiras de eucalipto é a xilana, polímero constituído por uma cadeia de xiloses com grupamentos laterais de ácidos urônicos e acetilas. As hemiceluloses são muito hidrofílicas e são as maiores responsáveis pela habilidade da fibra em absorver água, facilitando o inchamento das fibras, promovendo a lubrificação interna, aumentando a flexibilidade das mesmas e a área de contato entre elas proporcionando ligações interfibras mais fortes. Tais fatos implicam em fibras mais conformáveis com estruturas mais coesas e que demandam menor energia de refino para atingir as mesmas propriedades necessárias (WARBERG *et al.*, 1997; LAINE *et al.*, 1997 e BARZYC *et al.*, 1997, citados por SANTOS, 2005). Entretanto, a maior retenção de água diminui a drenabilidade do papel o que pode comprometer o andamento das máquinas de papel, que normalmente já estão operando em suas máximas capacidades de drenagem. Dessa forma, uma correta refinação dependerá do balanço entre as forças mecânicas e o comportamento intrínseco das fibras (CARVALHO *et al.*, 2000).

Segundo VALENTE *et al.* (1992), citado por SANTOS (2005), um baixo teor de lignina e um alto teor de carboidratos exigirão condições menos severas de polpação e conduzirão a um alto rendimento gravimétrico.

2.2.2. Lignina

A lignina é um polímero fenólico complexo formado por reações de acoplamento radicalar de três precursores ou monolignóis, os álcoois hidroxicinâmicos: álcool *p*-coumarílico (4-hidroxi-cinâmico), álcool coniferílico (3-metoxi-4-hidroxi-cinâmico), e álcool sinapílico (3,5-dimetoxi-4-hidroxi-cinâmico). Ligninas provenientes desses três precursores são vulgarmente designadas de H - *p*-hidroxifenil, G – guaiacila e S – siringila, respectivamente. Existe significativa variação nas proporções entre os três tipos de lignina, dependendo da espécie de madeira, dos diferentes tecidos e até mesmo das camadas da parede celular (SIXTA, 2006).

No processo de polpação química, a lignina é dissolvida para liberar um material fibroso constituído basicamente de holocelulose (celulose e hemiceluloses). A dissolução da lignina na polpação depende do tipo de ligações e

dos grupos funcionais presentes em sua estrutura como, por exemplo, os grupos metoxílicos. Segundo PEREIRA (1994), em estudos realizados com *Eucalyptus grandis*, quanto maior a relação siringila/guaiacila presente na lignina, menor será o consumo de álcali na polpação. Com base nos resultados, os autores recomendaram a inclusão dessa relação como critério de seleção de madeira de eucalipto para fabricação de polpa celulósica.

O teor de lignina da madeira desempenha um papel econômico no processo de produção de polpa. Madeiras com maiores teores de lignina podem exigir um maior consumo de álcali durante a polpação, gerando, conseqüentemente, maiores teores de sólidos para queima na caldeira (SANTOS, 2000).

Em relação à variação com a idade da árvore, o teor de lignina tende a diminuir com o aumento da idade das árvores, pois as espécies mais novas tendem a possuir maior proporção de madeira juvenil, que é mais rica em lignina que a madeira adulta (VITAL *et al.*, 1984).

2.2.3. Extrativos

Além dos componentes estruturais majoritários, celulose, hemiceluloses e lignina, a madeira contém inúmeros outros compostos de baixo peso molecular, os chamados componentes estranhos ou extrativos. Estes compostos podem ser removidos da madeira com solventes orgânicos (terpenos, gorduras, ceras e fenóis) ou água quente (taninos e sais inorgânicos) (SIXTA, 2006).

ALMEIDA e SILVA (1997), citado por MOKFIENSKI *et al.* (2003), estudou a influência dos extrativos na polpação Kraft e recomendou também a inclusão deste parâmetro no processo de seleção de eucalipto para produção de polpa Kraft, pelos seus efeitos negativos no rendimento da polpação. Os extrativos também afetam, negativamente, a qualidade da polpa final, apesar da maior parte ser dissolvida nas etapas iniciais do processo de polpação.

Os extrativos presentes na madeira são normalmente removidos durante o processamento químico. Assim, altos teores de extrativos conduzem a baixos rendimentos em polpa. As quantidades de extrativos que permanecem nas polpas são muito pequenas, mas eles podem ter efeitos significativos nas suas

propriedades de absorção. Certos extrativos causam a redução da alvura de polpas branqueadas, bem como formam agregados depositando-se nas fibras (pitch).

De acordo com JORDÃO e MANGOLINI (1998), citado por SANTOS (2005), os extrativos exercem efeito marcante sobre as propriedades de absorção da polpa, pois esses compostos podem formar um arranjo estrutural na superfície da fibra à medida que o tempo de estocagem aumenta, podendo assim influenciar a taxa de absorção de água dos papéis para fins sanitários.

COHEN e MACKNEY, citados por WALLIS *et al.* (1996a), estabeleceram correlações significativas entre propriedades químicas da madeira e propriedades da polpa. Lignina e extrativos apresentaram correlação negativa com rendimento em polpação Kraft, enquanto que para frações de carboidratos, a α -celulose correlaciona-se positivamente com rendimento em polpa. A holocelulose (celulose mais hemiceluloses) geralmente correlaciona-se fraca e positivamente com o rendimento em polpa.

2.2.4. Polpação Kraft

Os reagentes químicos NaOH e Na₂S são empregados no licor de polpação para separar as fibras a altas temperaturas, conduzindo a diferentes graus de degradação da lignina e dos carboidratos. As hemiceluloses são mais suscetíveis a hidrólises alcalinas que a celulose devido a seus baixos graus de polimerização, seus estados amorfos e suas fáceis acessibilidades ao licor de polpação. O álcali ativo é a variável da polpação Kraft de *Eucalyptus* que mais afeta a retenção de xilanas, ácidos urônicos, lignina e a degradação macromolecular da celulose. O uso de baixos níveis de álcali ativo na polpação melhora todas as propriedades mecânicas da polpa, mas reduz a alvura e aumenta o número kappa.

Em estudo de híbridos de *E. grandis* x *E. urophylla* com idades variando de 1 a 7 anos onde se aplicou diferentes níveis de álcali ativo, ALENCAR (2002) verificou que a medida que aumenta o nível de álcali tem-se um aumento no grau de deslignificação e, conseqüentemente, redução do número kappa, do rendimento depurado e do teor de rejeitos.

KUBES citado por ALMEIDA (2003) estudando o efeito do álcali efetivo

aplicado na polpação Kraft convencional e Kraft-AQ, em madeira de “spruce”, sobre a viscosidade da polpa não branqueada constatou que o aumento da carga de álcali efetivo influenciou negativamente a viscosidade da polpa.

Os resultados obtidos por ALMEIDA *et al.* (2000), de um estudo de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, mostraram que a carga alcalina aplicada exerceu considerável efeito na taxa de deslignificação, principalmente nas etapas de impregnação e polpação concorrente.

Em estudo analisando as características tecnológicas de doze clones de *Eucalyptus* com idades de sete a nove anos, para produção de celulose Kraft branqueada, FERREIRA *et al.* (2006a), discutiu as características físico-químicas das madeiras e seus comportamentos no cozimento Kraft isotérmico (ITC). Os resultados obtidos pelo autor indicam grande variabilidade nas características físico-químicas e no rendimento gravimétrico (50,2 - 55,5 %) da polpação Kraft-ITC das doze madeiras avaliadas, não sendo possível identificar relações significativas entre o rendimento e qualquer uma das características físico-químicas, isoladamente. Os resultados sugeriram a necessidade de um estudo mais amplo, com maior número de amostras, onde todas as interações possíveis entre rendimento e características físico-químicas sejam consideradas.

OLIVEIRA (2004), concluiu que a demanda de álcali do cozimento e a densidade básica da madeira correlacionaram-se, positiva e significativamente, com as seletividades dos branqueamentos pelas seqüências ODEDD e ODEDP.

O controle do processo numa fábrica de celulose é, às vezes, dificultado pela necessidade de modificação das condições de polpação causada pela heterogeneidade do suprimento de madeira. As condições de polpação e a qualidade da madeira afetam substancialmente o rendimento, a qualidade e a branqueabilidade da polpa. Apesar de vários estudos comprovarem o efeito das variáveis da polpação no produto final, o conhecimento detalhado das ações de cada variável não é bem conhecido, principalmente para madeira de eucalipto (SANTOS, 2005).

Tem sido demonstrado que as condições de polpação podem afetar a natureza química da lignina residual, o teor de lignina lixiviável, a constituição química dos carboidratos, os complexos lignina-carboidratos e o teor de ácidos hexenurônicos presentes nas polpas Kraft de folhosas. Essas características são

provavelmente os fatores responsáveis pela branqueabilidade e estabilidade de alvura da polpa, mas os seus graus de importância não são bem conhecidos para polpas Kraft de eucalipto (COLODETTE *et al.*, 2002).

PASCOAL NETO *et al.* (2003), e COLODETTE *et al.* (2002) relataram em seus trabalhos que a branqueabilidade se eleva com o aumento da carga alcalina. Assim a alta concentração de ânions OH^- e HS^- no licor de polpação é muito benéfico para a resposta da polpa Kraft ao branqueamento. Entretanto, a melhora da branqueabilidade com o álcali ativo é acompanhada por um decréscimo significativo do rendimento e da viscosidade de polpas não-branqueadas, o que é refletido no rendimento e nas propriedades mecânicas de polpas branqueadas.

Na literatura especializada (COLODETTE *et al.*, 2001; COLODETTE *et al.*, 2002; COSTA e COLODETTE, 2002), são reportados valores 0,18 - 0,40 para branqueabilidade de polpas de eucalipto.

Segundo COLODETTE *et al.* (2002), polpas produzidas com baixa concentração de álcali residual respondem ligeiramente melhor (~3 %) à deslignificação com oxigênio, mas apresentam branqueabilidade ECF inferior (15 - 20 %). Polpas de alto álcali residual apresentam alvura inicial mais elevada (6 - 8 %ISO), para o mesmo kappa, o que permanece ao longo da deslignificação com oxigênio e do branqueamento ECF. No mesmo trabalho, os autores ainda relatam que polpas produzidas com temperatura e/ou álcali residuais mais baixos apresentam viscosidades finais, TEA, tração e arrebetamento mais elevados, e menor demanda de energia para refino que as polpas provenientes de condições de cozimento mais severas. O oposto foi observado para a resistência ao rasgo, que parece ter sido beneficiada pela remoção das xilanas nas condições mais drásticas de cozimento.

2.2.5. Branqueamento

Existem muitas razões pelas quais as polpas de celulose são branqueadas a elevados níveis de alvura e pureza. Primeiramente a alvura da polpa é necessária para o bom contraste e a boa impressão, de modo a facilitar a leitura. Além disso, polpas branqueadas resistem melhor ao envelhecimento, ou seja, apresentam melhor permanência. Por outro lado, polpas puras são química e

biologicamente desejáveis na produção de artigos de higiene pessoal e de embalagens alimentícias (GUSTAVSSON, 2006).

A deslignificação com oxigênio, introduzida comercialmente nos anos setenta é, atualmente, considerada uma tecnologia bem estabelecida e importante na produção de polpas ECF (Elemental Chlorine Free) e TCF (Totally Chlorine Free), com redução do impacto ambiental e com baixo custo operacional. O estágio de deslignificação com oxigênio combina uma fase de deslignificação propriamente dita com outra de alveamento da polpa. Entretanto, o mecanismo de reações do oxigênio com a polpa é complexo (OLIVEIRA, 2004).

SILVA (1997) concluiu que a eficiência da deslignificação com oxigênio é maior para as polpas derivadas de madeira de difícil deslignificação no cozimento e que a dificuldade de deslignificação da madeira causa um efeito negativo na polpa branqueada, isto é, à medida que se utiliza madeira de mais difícil deslignificação haverá como consequência produtos de polpas branqueadas ECF e TCF com menores viscosidades, embora tal fato não necessariamente reflita nas resistências físico-mecânicas das polpas.

Segundo OLIVEIRA (2004), a seletividade da pré-deslignificação com oxigênio correlaciona-se positiva e significativamente com a densidade básica da madeira, a 5 % de significância.

O uso do dióxido de cloro em substituição ao cloro molecular está bastante difundido nas indústrias de celulose que utilizam seqüências de branqueamento convencional ECF. Isto se deve ao fato do dióxido de cloro ser um agente de branqueamento muito eficiente e versátil, podendo ser utilizado em diferentes etapas na seqüência de branqueamento, além, de sua aplicação resultar em processos mais seletivos. Na primeira etapa do branqueamento, o dióxido de cloro pode atuar como um agente deslignificante (D_0). Nas etapas subseqüentes do branqueamento, pode atuar como um agente alvejante (D_1 e D_2) (OLIVEIRA, 2004).

O peróxido de hidrogênio remove a lignina parcialmente e transforma os grupos cromóforos em grupos carboxílicos incolores tendo, desta forma, as funções de deslignificação e alveamento. Em geral, o peróxido possui caráter mais alvejante, sendo colocado numa posição mais estratégica na seqüência de branqueamento, mais especificamente ao final da seqüência (OLIVEIRA, 2004).

Segundo COSTA e COLODETTE (2007), o consumo de reagentes químicos durante o branqueamento de polpas Kraft se correlaciona razoavelmente bem com o número kappa, que mede com KMnO_4 a quantidade total de materiais oxidáveis na polpa. No entanto, o método não fornece a distinção entre a lignina residual e outras estruturas sensíveis à oxidação, tais como ácidos hexenurônicos (HexA's), extrativos e grupos carbonila na polpa. Os autores, concluem em seu trabalho que as principais frações do número kappa de polpas Kraft- O_2 de eucalipto são HexA's e complexos lignina-carboidratos (LCC's) e lignina residual. Verificaram também que, o consumo de dióxido de cloro na seqüência DEDD é devido principalmente aos HexA's, LCC's e lignina residual, nesta ordem. A branqueabilidade dos HexA's é maior que a dos LCC's, sendo que uma unidade de número kappa é igual a 8,44 mmol de lignina residual ou 9,94 mmol de HexA por quilograma de polpa Kraft- O_2 de eucalipto.

Visto que a quantidade de HexA's desempenha um papel importante na branqueabilidade de polpas de eucalipto e sabendo que esta quantidade está diretamente ligada à quantidade de ácidos urônicos encontrada na madeira, a quantificação deste tipo de ácido presente nas árvores, causa grande impacto na seleção de matéria-prima.

2.2.6. Refinabilidade e Propriedades Físico-mecânicas da Polpa Branqueada

Após o branqueamento da polpa de celulose, quando esta se destina à produção de papel, torna-se necessária a modificação das fibras para que ocorra a melhor ligação possível entre elas, produzindo-se assim um papel de boa qualidade.

A operação de refino desenvolve as propriedades desejadas para o papel, objetivando a melhoria da sua qualidade. Esta operação é realizada para proporcionar, basicamente modificações na estrutura da fibra, de forma a favorecer o desenvolvimento de propriedades superficiais de resistência e ópticas do papel, de acordo com o uso final do mesmo (CARVALHO, 1997).

As propriedades são desenvolvidas a partir da ação mecânica dos elementos refinadores sobre a polpa. Esta ação leva à modificações irreversíveis na estrutura da fibra e é dependente de vários outros fatores que fazem parte do

processo de refinação, como consistência, pH e temperatura da polpa, de fatores relacionados ao tipo de equipamento, bem como de fatores de natureza intrínseca da própria fibra a ser refinada (CARVALHO, 1997).

Estes fatores de natureza intrínseca variam entre espécies, dentro do lenho das árvores e também com a idade da mesma, além de sofrer impacto de diversos fatores externos.

Segundo LARSON (2001), os valores de comprimento de traqueóides dentro e entre árvores de *Pinus taeda* são extremamente variáveis, devido à divisão e formação das células do câmbio. O comprimento dos traqueóides varia de acordo com a idade e a posição do fuste e, entre os indivíduos de acordo com a densidade da população, sítio, localização geográfica e práticas silviculturais. Também varia grandemente entre indivíduos devido a fatores genéticos.

O diâmetro radial e a espessura da parede dos traqueóides são controlados por processos fisiológicos completamente diferentes. Um fator ambiental ou prática silvicultural pode fazer com que a parede celular varie em espessura, sem que interfira no diâmetro radial do lúmen (LARSON, 2001).

Segundo NISGOSKI (2005), citando diversos autores, a densidade da madeira se relaciona com diversas propriedades físicas de polpas celulósicas. Em seu trabalho, estudando clones de *Pinus taeda* L. em sete idades entre 7 meses e 10 anos e entre 9 meses e 17 anos, encontrou correlação entre a idade e a densidade básica média e os índices de tração e arrebentamento. O índice de rasgo e a largura média dos traqueóides se apresentaram de maneira irregular entre as idades avaliadas.

Madeiras com maior densidade apresentam maior comprimento de fibra, maior espessura de parede celular e menor diâmetro de lúmen, produzindo papéis com maior resistência ao rasgo, menor lisura, maior opacidade e menor resistência à tração e ao arrebentamento, em razão do menor potencial para colapsamento da parede celular, que é alcançado durante o processo de refinação e formação do papel (BARRICHELO *et al.*, 1983).

Em seu trabalho, CARVALHO (1997), concluiu que as propriedades físico-mecânicas de polpas refinadas tenderam a aumentar com o aumento da idade das árvores, bem como a demanda de energia para se atingir o mesmo grau Schopper Riegler.

O aumento do comprimento das fibras em função da idade, é resultado do aumento do comprimento das células que as originam, denominadas de iniciais fusiformes. A estabilização do comprimento das fibras, para inúmeras espécies de eucaliptos, somente irá ocorrer quando as células do câmbio atingirem comprimento máximo, iniciando a formação da madeira adulta (TOMAZELLO FILHO, 1987). Diferenças significativas, embora pequenas, foram encontradas no comprimento das fibras entre árvores, enquanto que diferenças na largura são pequenas e não significativas (MALAN, 1995).

A espessura da parede das fibras está intimamente relacionada com a densidade da madeira e as variações na espessura da parede entre e dentro das árvores são similares ao padrão de variação da densidade (MALAN, 1995).

Vários trabalhos têm demonstrado a existência de relação entre a densidade básica da madeira de eucaliptos com os elementos anatômicos, como por exemplo os de BARRICHELO *et al.* (1976), OLIVEIRA (1988) e VITAL *et al.* (1994).

FERREIRA *et al.* (2006b) concluiu que dentre doze amostras de eucalipto, os clones que apresentaram elevado rendimento depurado no cozimento, não apresentaram as melhores propriedades físico-mecânicas para papel de imprimir e escrever. Seus resultados demonstraram a necessidade da segregação de clones, agrupando madeiras com características semelhantes para obter um melhor desempenho de um produto desejado e ainda a necessidade de se considerar as propriedades físico-mecânicas da polpa no processo de seleção de clones para o fim específico de fabricar papel de imprimir e escrever.

TRUGILHO *et al.* (1996), estudando a influência da idade nas características físico-químicas da madeira de *Eucalyptus saligna* conclui que o comprimento, largura, espessura da parede celular e diâmetro do lúmen das fibras aumentam com a idade na faixa de 12-48 meses. Nesta mesma faixa de idade o teor de lignina, de extrativos e de cinzas decresce enquanto que o teor de holocelulose e a densidade básica da madeira aumentam. Apesar de existir uma tendência de estabilização na variação das dimensões celulares das fibras e nas características químicas e, também, pelo fato do material ser ainda muito jovem, os autores sugerem continuar a avaliação dessa espécie em idades mais avançadas, para verificar realmente o grau de variação nas características físico-

químicas e anatômicas da madeira, identificando a idade onde ocorre a estabilização de todas essas variáveis.

2.2.7. Técnicas de Caracterização Tecnológica da Madeira

Em estudos de caracterização tecnológica de espécies e clones de eucalipto é necessária a análise de uma quantidade relativamente grande de amostras para que os resultados sejam confiáveis. Uma quantidade enorme de dados é gerada, quando se trabalha com todas as variáveis químicas e anatômicas da madeira. Para que estes dados tenham significado prático, uma análise estatística torna-se essencial.

A quimiometria, aplicação de métodos matemáticos e estatísticos a fim de se extrair informações confiáveis e relevantes a partir de dados químicos, pode ser utilizada, para se chegar a resultados tangíveis a partir de dados analíticos complexos (MILLER, 1995, citado por BILLA *et al.*, 2000).

Muitos estudos na área florestal (HOFFMEYER e PEDERSEN, 1995; SCHIMLECK, 1999, 2001a, 2002a,b; KELLEY *et al.* 2004; VIA, 2004; HAUKSSON *et al.*, 2001; EASTY *et al.*, 1990; SCHULTZ e BURNS, 1990; YEH *et al.*, 2004; SCHIMLECK e MICHELL, 1998; RAYMOND *et al.*, 2001, citados por NISGOSKI, 2005; FARDIM e DURAN 2004) vêm sendo desenvolvidos com a utilização do infravermelho próximo (NIR) e técnicas de análise multivariada para a predição de propriedades da madeira e da polpa.

Em seu trabalho, BILLA *et al.* (2000), utilizou PCA e análise quimiométrica multivariada de espectros de fluorescência de madeira de eucalipto juvenil e adulta para investigar a existência de qualquer correlação estatisticamente adequada entre os dados de fluorescência e as propriedades físico-químicas, bem como os dados de polpação das amostras.

A análise de componentes principais (PCA) é um método de análise multivariada de dados adequada para descrever grandes tendências em um conjunto de dados e também as relações entre amostras e entre variáveis (FARDIM e DURAN 2004).

A análise de componentes principais (PCA) é a manipulação matemática de uma matriz de dados, onde o objetivo é o de representar as variações presentes

em muitas variáveis usando um pequeno número de "elementos". Um novo espaço é construído pela plotagem das amostras, através da redefinição de eixos utilizando fatores das variáveis originais medidas. Estes novos eixos são chamados componentes principais (PCs), e permitem ao analista, sondar matrizes com muitas variáveis e ver a verdadeira natureza dos dados multivariados em um número relativamente pequeno de dimensões. Com esta perspectiva, o reconhecimento humano padrão pode ser utilizado para identificar as estruturas de dados (BEEBE *et al.*, 1998).

O primeiro PC explica a quantidade máxima possível de variação dentro do conjunto de dados em uma direção. As coordenadas da amostra em um sistema de coordenadas definido pelas componentes principais são chamadas "scores". A ponte entre o espaço variável e o espaço da PC é denominada "loading". Os "loadings" nos dizem o quanto a variável contribui para cada PC (BILLA *et al.*, 2000).

Os resultados obtidos por BILLA *et al.* (2000), demonstram a possibilidade de distinguir amostras de madeira utilizando a técnica de PCA. O autor encontrou ótimas correlações estatísticas entre dados de fluorescência e propriedades físico-químicas mensuradas. Uma descrição detalhada do método PCA pode ser encontrada na literatura (WOLD *et al.*, 1987, citado por FARDIM e DURAN 2004).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Neste estudo foram utilizados dois clones de madeira, *Eucalyptus grandis* e um híbrido de *Eucalyptus grandis* com *Eucalyptus urophylla*, doravante designado de *Eucalyptus urograndis*. As duas madeiras foram selecionadas, propositalmente, em sítios com características bem parecidas no tocante a condições edafoclimáticas, de relevo, de índice pluviométrico, e altitude (Anexo A), com o objetivo de minimizar os efeitos destes fatores em suas propriedades físico-químicas. Foram recebidos no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa, toretes de aproximadamente 50 cm retirados do DAP e à 25, 50, 75 e 100 % da altura comercial, referentes a cinquenta árvores, sendo vinte e cinco de *Eucalyptus grandis* (Clone A) e vinte e cinco de *Eucalyptus urograndis* (clone B). As colheitas dos clones A e B foram realizadas nas idades de 1, 3, 5, 6, e 7 anos e de 1, 3, 5, 7 e 8 anos, respectivamente. Foram colhidas cinco árvores para cada idade. Os toretes foram picados e transformados em cavacos.

3.2. Produção e classificação dos cavacos

As amostras de *Eucalyptus* foram transformadas em cavacos utilizando-se um picador laboratorial de discos dotado de três facas. Inicialmente, os cavacos foram classificados pelo sistema de peneiramento do próprio picador (peneiras de 40x40 mm e 5x5 mm de abertura). Os cavacos “aceitos” (retidos na peneira de 5x5 mm) foram secos ao ar, para atingir um teor de umidade uniforme e estável,

homogeneizados e foram retiradas amostras pela técnica de quarteamento. A fração dos cavacos aceitos foi novamente classificada, desta vez manualmente, em peneira de 12x12 mm de abertura. Os nós e cavacos com defeitos de corte, as “cunhas”, que poderiam provocar heterogeneidade nos resultados do estudo, também foram retirados. As amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno para evitar modificações em seus teores de umidade e ataque de microrganismos.

3.3. Preparo de amostra para análises químicas

As amostras de madeira para análises químicas foram coletadas após sua transformação em serragem, em moinho laboratorial Willey, e posterior classificação em peneiras de 40 e 60 mesh. As amostras foram acondicionadas em recipientes hermeticamente fechados e seus teores de umidade foram determinados. Todas as análises químicas que se seguiram foram realizadas em duplicata.

3.4. Polpação Kraft

Os cozimentos Kraft foram realizados em digestor rotativo, com 4 reatores individuais de 2 litros cada um, aquecido eletricamente e dotado de termômetro e manômetro, possibilitando a realização, numa única batelada, de quatro cozimentos simultâneos. O tempo e a temperatura de cozimento foram monitorados por meio de controlador eletrônico acoplado a um computador, tendo um sensor de temperatura (PT100) em contato direto com os cavacos e o licor de cozimento. A carga alcalina dos licores empregados nos cozimentos foi determinada através de uma curva objetivando-se número kappa $17,0 \pm 0,5$ e a sulfidez foi de 30 %. A temperatura de cozimento foi de 170 °C, o tempo até a temperatura de cozimento de 90 minutos e o tempo à temperatura de cozimento de 50 minutos.

Após os cozimentos, os cavacos foram então descarregados no lavador de polpa com tela de aço inox de 150 mesh e lavados exaustivamente com água à temperatura ambiente. A individualização das fibras foi realizada em “hidrapulper” laboratorial de 25 litros de capacidade, numa consistência de aproximadamente 0,6 %. A depuração da celulose foi realizada em depurador laboratorial Voith

dotado de placa com fendas de 0,2 mm. A polpa foi lavada com excesso de água e posteriormente desaguada em centrífuga até uma consistência de cerca de aproximadamente 30 %.

3.5. Branqueamento

A etapa de pré-deslignificação com oxigênio (O) foi realizada em um reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, com amostras equivalentes a 300 g a.s. (absolutamente seca) de polpa. Os demais estágios de branqueamento, D_{HT} (dioxidação à quente), (EP) (extração alcalina com peróxido de hidrogênio) e D (dioxidação), foram realizados em sacos de polietileno, utilizando-se banho-maria termostaticado. Após cada estágio a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³ de água destilada, para simular a lavagem industrial. O custo dos reagentes de branqueamento foi calculado em US\$/tsa de polpa branqueada. Os preços (US\$/ton do produto) dos reagentes a seguir foram usados para calcular o custo do branqueamento. Todos os produtos foram considerados na base 100%:

- dióxido de cloro = US\$1,000.00;
- peróxido de hidrogênio = US\$850.00;
- oxigênio = US\$100.00;
- hidróxido de sódio = US\$500.00;
- ácido sulfúrico = US\$80.00.

3.6. Testes físico-mecânicos das polpas Kraft branqueadas

As polpas foram refinadas em moinho PFI, conforme norma TAPPI wd-97, com diferentes níveis de revoluções (0, 1000, 1500, 2000, 3000 e 4000). Dessas amostras foram formadas, manualmente, folhas de celulose com gramatura de aproximadamente 60 g/m², em uma formadora tipo Tappi, fabricada pela REGMED. Os testes relacionados a esforços de tração foram feitos em aparelho Instron, com distância entre garras de 100 mm, velocidade de teste de 25 mm/min e célula de carga de 1000 N.

Todos os procedimentos analíticos empregados para análises de madeira, polpa e licores estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Procedimentos analíticos empregados para caracterização físico-química da madeira, polpa e licores.

Parâmetros	Procedimentos
Classificação dos cavacos	SCAN 40:94
Densidade básica	Método interno LCP
Extrativos totais	Tappi T 264 cm-97
Lignina insolúvel em ácido	GOLDSCHIMID (1971)
Lignina solúvel em ácido	GOMIDE e DEMUNER (1986)
Teor de carboidratos	WALLIS <i>et al.</i> (1996b)
Ácidos urônicos	SCOTT (1979)
Grupos acetilas	SOLAR <i>et al.</i> (1987)
Relação siringil/guaiacil	LIN e DENCE (1992)
Rendimento da polpação	Método interno LCP
Rejeitos da polpação	Método interno LCP
Número Kappa	Tappi T 236 cm-85
Viscosidade	Tappi T 203 om-94
Teor de ácidos hexenurônicos	VUORINEN <i>et al.</i> (1996)
Formação manual de folhas	Tappi T 218 sp-97
Alvura	Tappi T 525 om-92
Reversão de alvura	Tappi UM 200
Análises de soluções e residuais de ClO ₂ e H ₂ O ₂	McDONALD (1967)
Índice de rasgo	ISO 1974:90
Índice de arrebentamento	ISO 2759:83
Índice de tração	ISO 1924/2:94
Elongamento	ISO 1924/2:94
Opacidade	ISO 2471:98
Resistência à passagem de ar	ISO 5636/5:86
Densidade	ISO 534:05
Volume específico aparente	ISO 534:05
Graus Shopper-Riegler	ISO 5261/1, ABTCP C 10
Análises de PCA	Software MATLAB 7.0

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Composição química da madeira

O efeito da idade da árvore foi avaliado em relação aos seguintes componentes químicos da madeira: carboidratos (glicanas, xilanas, mananas, arabinanas, galactanas, hemiceluloses e celulose), ácidos urônicos totais, grupos acetila, lignina total (solúvel + insolúvel em ácido), relação siringila/guaiacila da lignina, extrativos e cinzas.

Para a análise gráfica dos resultados foram utilizadas as médias das cinco amostras (5 árvores) de cada idade. Os resultados das análises químicas do grupo de cinco árvores de cada idade de cada clone estudado foram submetidos ao teste estatístico de Tukey a 5 % de probabilidade e os valores que diferiram entre si pelo teste estatístico não foram usados no cálculo das médias de cada idade. Todos os resultados estão apresentados no Anexo B.

4.1.1. Carboidratos

As glicanas, que são os principais carboidratos constituintes da madeira, tiveram seus teores aumentados com o amadurecimento da planta, apresentando valores de 40,4 % com um ano de idade e atingindo um máximo de 46,8 % com seis anos, mostrando uma possível queda a partir desta idade para o clone A (Figura 1). Para o clone B os percentuais de glicanas foram de 39,2 e 47,3 % nas idades de um e sete anos, respectivamente. Foi possível ajustar equações de regressão quadráticas correlacionando teor de glicanas com a idade dos clones A

e B, com coeficientes de determinação (R^2) de 98,2 e 77,5%, respectivamente.

O teor de xilanas, a principal hemicelulose dos eucaliptos, se correlacionou negativamente com a idade da madeira para ambos os clones avaliados (Figura 1). Para o clone A, valores de 13,2 e 10,9% foram obtidos para as idades de 1 e 7 anos, respectivamente, enquanto que para o clone B, foram obtidos valores de 12,5 e 9,9 % para as idades de 1 e 8 anos, respectivamente. Os modelos quadráticos de regressão, correlacionando teores de xilanas e idade, apresentaram R^2 de 99,7 e 97,8%, respectivamente para os clones A e B.

Galactanas, mananas e arabinanas são hemiceluloses de menor importância para madeiras de eucalipto. Essas hemiceluloses também se correlacionaram com a idade da árvore (Figura 5), porém, a correlação foi muito baixa para galactanas (clone A). Se for excluída a amostra de 6 anos de idade para galactana (clone A), claramente um outlier, a correlação aumenta significativamente. Se forem eliminadas algumas amostras fora do padrão, conclui-se que, em geral, há uma tendência de decréscimo dos teores de galactanas, arabinanas e mananas com a idade até os 5 anos, com posterior estabilização. (Figura 1).

Em geral, houve tendência de aumento do teor de glicanas, único açúcar componente da celulose, aumentar com a idade e daqueles componentes do esqueleto principal das hemiceluloses de diminuir com a idade. Uma possível explicação para esse fenômeno reside no fato de que como as árvores são predominantemente compostas por celulose, este componente aumenta com uma taxa maior que os demais. Uma das funções da celulose é a estrutural, assim para que a árvore cresça, é necessária uma grande quantidade de celulose.

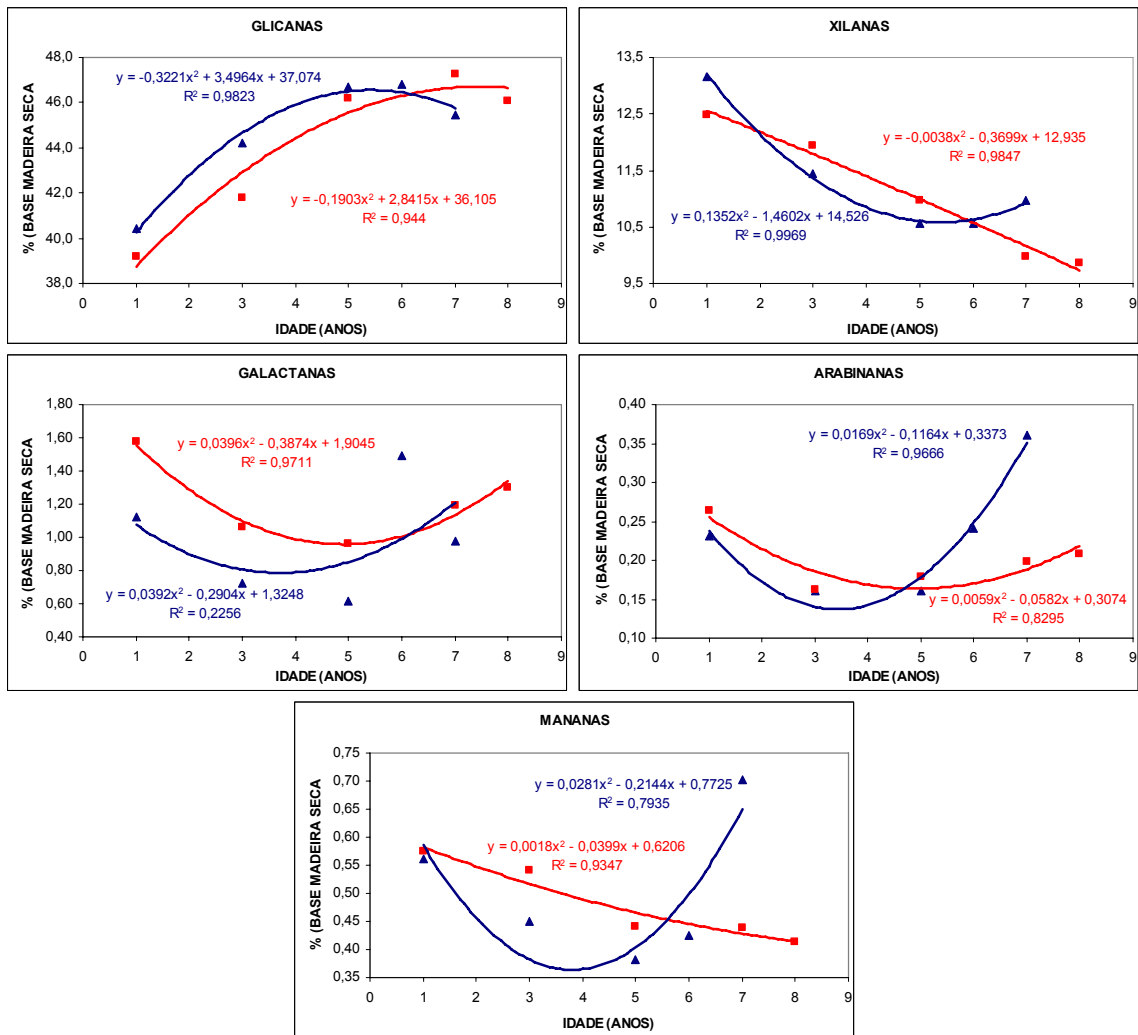


Figura 1: Efeito da idade da madeira nos teores dos seus cinco principais carboidratos. (▲: Clone A; ■: Clone B).

Os teores de ácidos urônicos totais e de grupos acetila (Figura 2), ambos componentes das hemiceluloses, também apresentaram correlação negativa com a idade da madeira, sobretudo para as árvores do clone B. Esses dois componentes seguiram a mesma tendência das xilanas, o que faz muito sentido, dado que eles são componentes estruturais destas hemiceluloses. Os percentuais de ácidos urônicos (Figura 2I) para o clone A variaram de 5,87 a 4,46 % de um a sete anos, respectivamente, com um desvio das amostras de seis anos, o que diminuiu o coeficiente de correlação de equação de regressão entre este componente e a idade da madeira. Para o clone B houve grande correlação e os

teores variaram de 5,93 a 4,35 % de um a sete anos, respectivamente. Os percentuais de acetila (Figura 2II) apresentaram tendência similar à dos ácidos urônicos, porém os níveis de correlação foram mais baixos. Especialmente no caso do clone A, a leitura para a idade de 7 anos esteve muito alto e totalmente fora da curva de tendência. Para o clone A, os valores variaram entre 2,74% para a idade de 1 ano a 1,58% para a idade de 7 anos.

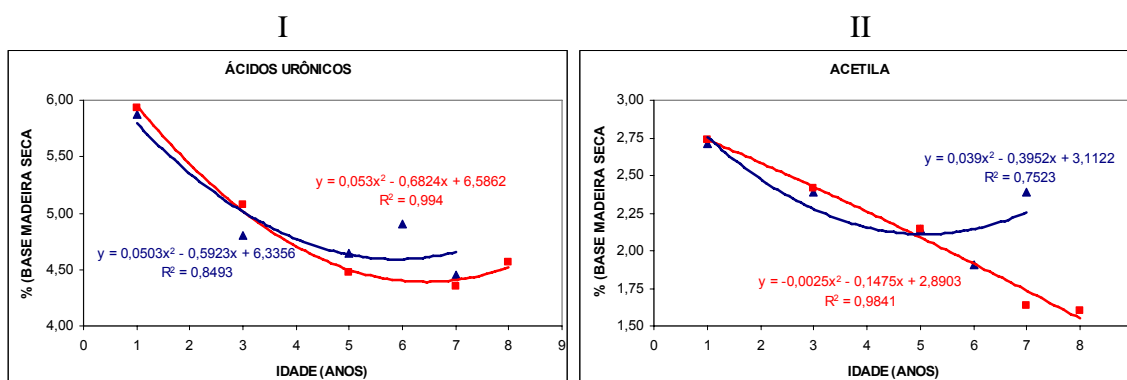


Figura 2: Efeito da idade da madeira nos seus teores de ácidos urônicos (I) e acetilas (II). (▲: Clone A; ■: Clone B).

Para se obter os teores de celulose de cada amostra foi subtraído do teor de glicanas o equivalente em manose, pois tem sido relatado (SIXTA, 2006) que as hemiceluloses conhecidas como glicomananas possuem uma relação glicose:manose igual a 1:1. Os teores de hemiceluloses foram obtidos somando-se xilanas, galactanas, arabinanas, mananas, o equivalente de manose como glicose, ácidos urônicos e acetilas.

A influência da idade no teor de celulose (Figura 3I) apresentou tendência similar à observada para o teor de glicanas, o que era esperado, devido ao fato da celulose se constituir única e exclusivamente de glicanas. Os teores de celulose do clone A foram de 39,9 e 46,4 % para as idades de um e seis anos, respectivamente, e do clone B de 40,1 e 46,7 % para madeiras de um e sete anos, respectivamente.

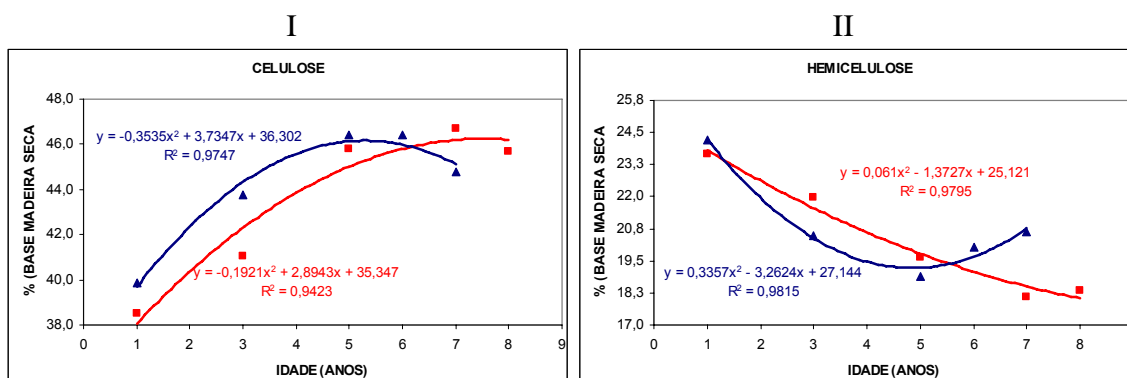


Figura 3: Efeito da idade da madeira nos seus teores de celulose (I) e hemiceluloses (II). (▲: Clone A; ■: Clone B).

Foi observada forte correlação entre teor de hemiceluloses e idade da madeira (Figura 3II). Os teores para o clone A foram de 24 e 19 % para as madeiras de um e cinco anos de idade, respectivamente. Para o clone B estes valores foram de 24 e 18 % para madeiras de um e sete anos, respectivamente.

A análise generalizada dos carboidratos e grupamentos que compõem o material fibroso da madeira de eucalipto, tratando-os somente como celulose e hemicelulose, pode ser mais útil do que quando tratados separadamente, pois ao final do processo de polpação e branqueamento o produto será basicamente composto por celulose e hemiceluloses. Assim, as ótimas correlações encontradas entre a idade da madeira e os teores de celulose e hemiceluloses mostram que estas variáveis podem ser consideradas bons parâmetros para o conhecimento da matéria prima que chega à fábrica.

4.1.2. Lignina

A lignina, segundo maior constituinte quantitativo da madeira, teve seu teor determinado somando-se os valores das partes solúveis e insolúveis em ácido. Foi encontrada uma boa correlação entre a quantidade de lignina e a idade das amostras para os dois clones utilizados neste estudo. Esta correlação mostrou tendência de queda com o aumento da idade da árvore. Como ilustrado na Figura 4I, os teores de lignina variaram de 31,6 a 28,7 % para o clone A e de 31,6 % a 28,8 % para o clone B. O fato de o teor de lignina diminuir com a idade da madeira

era esperado pois, segundo TRUGILHO *et al.* (1996), as espécies mais jovens tendem a possuir uma maior proporção de madeira juvenil, que é mais rica em lignina, do que a madeira madura.

Outra característica importante avaliada foi a qualidade da lignina, ou seja, a relação entre a quantidade de unidades derivadas dos álcoois sinapílico (lignina siringila) e coniferílico (lignina guaiacila) (Figura 4II). Esta variável apresentou boa correlação com a idade da amostra para o clone A, apesar das árvores com seis anos terem se desviado da tendência, variando de 3,0 a 2,1. Para o clone B a correlação entre a razão S/G e a idade foi muito fraca e os valores foram máximos (3,2) para árvores com um ano e mínimos (2,5) para árvores com oito anos.

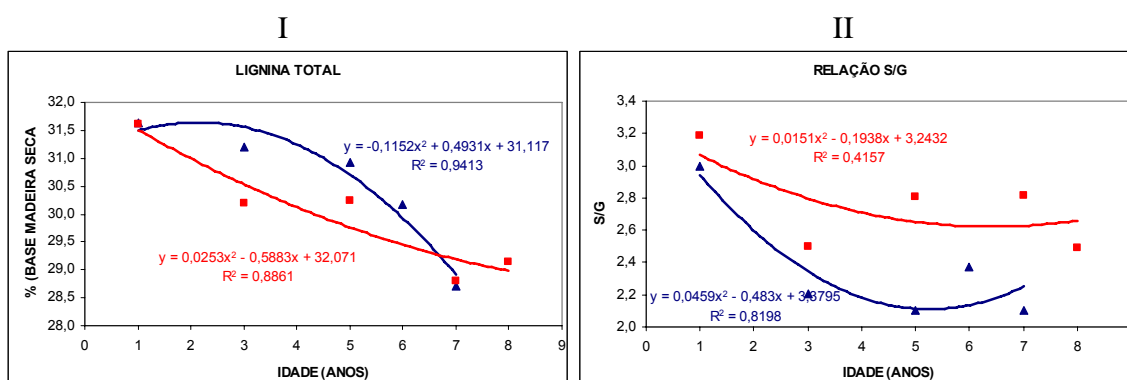


Figura 4: Efeito da idade da madeira no seu teor de lignina total (I) e na relação S/G da lignina (II). (▲: Clone A; ■: Clone B).

4.1.3. Extrativos

Segundo BARROS (2003), acetona e diclorometano são solventes muito seletivos e que dão bons rendimentos de extração, além de não agredirem tanto o meio ambiente, como outros solventes usados no passado tais como éter, benzeno e tolueno. Assim, os teores de extrativos foram obtidos submetendo as amostras à extração pelos solventes citados e os resultados expressos através da soma dos teores em acetona e diclorometano, como extrativos totais.

O teor de extrativos totais, em concordância com estudos já publicados (TRUGILHO *et al.*, 1996) apresentou tendência de queda com o aumento da idade até os cinco anos e elevação de seu teor após esta idade (Figura 5). No caso do clone A, os percentuais variaram de 0,98 a 2,58 % para madeiras com um e sete

anos, respectivamente. Para o clone B a variação foi de 1,30 a 2,32 % para madeiras de um e oito anos, respectivamente. Esta mudança na tendência de queda se deve ao processo conhecido como cernificação, que é a deposição de extrativos com conseqüente formação do cerne. Pelos resultados do estudo foi possível evidenciar que o processo de cernificação se intensifica a partir dos cinco anos, para as madeiras dos clones avaliados.

Para ambos os clones, a correlação encontrada entre idade da madeira e teor de extrativos totais foi considerada significativa.

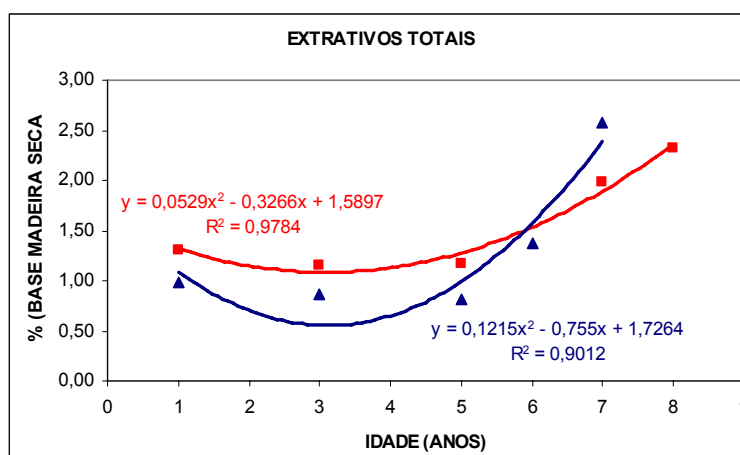


Figura 5: Efeito da idade da madeira no seu teor de extrativos totais. (▲: Clone A; ■: Clone B).

4.1.4. Cinzas

O teor de cinzas, que corresponde aos materiais inorgânicos da madeira, se correlacionou com a idade da madeira de ambos os clones avaliados, como ilustrado na Figura 6.

Os teores de cinzas apresentaram tendência de queda com o avanço da idade, saindo de valores de 0,50 % com um ano e atingindo mínimo de 0,12 % com 8 anos (clone B). Árvores mais jovens demandam maiores quantidades de minerais, pois estão em uma fase onde o metabolismo é mais acelerado, justificando assim o maior teor de cinzas.

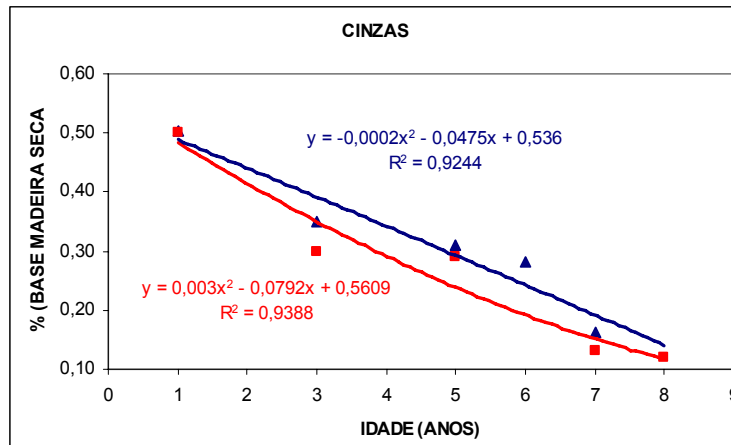


Figura 6: Efeito da idade da madeira no seu teor de cinzas. (▲: Clone A; ■: Clone B).

4.1.5 - Análises Estatística dos Resultados da Composição Química da Madeira dos Clones Avaliados

A análise de variância dos resultados obtidos para a composição química da madeira, mostrou que as amostras avaliadas apresentaram diferenças estatísticas significativas pelo Teste F . Os quadros de ANOVA são apresentados no Anexo C. Nas Tabelas 2 e 3 são mostradas as médias comparadas pelo Teste de Tukey a 5 % de probabilidade. Considerando-se significativas as diferenças observadas entre idades, para os vários parâmetros avaliados, conclui-se que a idade da madeira é um parâmetro importante a ser considerado em programas de qualidade da madeira.

Tabela 2. Teste de médias dos teores dos componentes químicos da madeira dos clones avaliados. (As médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna, dentro de cada componente e clone não diferem entre si pelo Teste de Tukey à 5 % de probabilidade).

Clone	Idade	Glicose	Xilose	Galactose	Arabinose	Manose	Ác. Urônicos	Acetil
A	1	40,41 a	13,17 a	1,12 a	0,23 a	0,56 a	5,87 a	2,71 a
	3	44,22 b	11,44 b	0,73 b	0,16 b	0,45 ab	4,81 b	2,39 b
	5	46,72 c	10,56 c	0,62 c	0,16 b	0,38 b	4,64 b	2,14 c
	6	46,82 c	10,57 c	1,50 d	0,24 a	0,43 b	4,90 b	1,91 d
	7	45,47 d	10,98 d	0,97 e	0,36 c	0,70 c	4,46 b	2,39 b
B	1	39,20 a	12,49 a	1,40 a	0,26 a	0,57 a	5,93 a	2,74 a
	3	41,76 b	11,94 b	1,06 ab	0,16 bc	0,54 ab	5,08 b	2,41 b
	5	46,21 c	10,96 c	0,96 b	0,18 c	0,44 bc	4,48 c	2,15 c
	7	47,29 d	9,97 d	1,19 ab	0,20 cd	0,44 bc	4,35 c	1,64 d
	8	46,09 c	9,87 d	1,27 ab	0,21 d	0,41 c	4,56 bc	1,60 d

Tabela 3. Teste de médias dos teores dos componentes químicos da madeira dos clones avaliados. (As médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna, dentro de cada componente e clone não diferem entre si pelo Teste de Tukey à 5 % de probabilidade).

Clone	Idade	Lignina	Cinzas	Celulose	Hemicelulose	Extrativos	S/G
A	1	31,63 a	0,50 a	39,88 a	24,20 a	0,98 a	3,00 a
	3	31,19 b	0,35 b	43,77 b	20,47 b	0,86 a	2,20 bc
	5	30,92 b	0,31 bc	46,44 c	18,89 c	0,81 a	2,10 c
	6	30,17 c	0,28 c	46,39 c	20,05 b	1,37 b	2,38 b
	7	28,70 d	0,16 d	44,77 b	20,62 b	2,58 c	2,10 c
B	1	31,60 a	0,50 a	38,53 a	23,64 a	1,30 a	3,18 a
	3	30,19 b	0,30 b	41,06 b	21,95 b	1,15 a	2,50 b
	5	30,25 b	0,29 b	45,79 c	19,66 c	1,18 a	2,80 c
	7	28,79 c	0,14 c	46,72 d	18,09 d	1,98 b	2,82 c
	8	29,14 d	0,12 c	45,67 c	18,35 d	2,32 b	2,49 b

Utilizando o programa MATLAB, foi realizada a análise das componentes principais (PCA). Com base nesta análise estatística foi possível diferenciar claramente a madeira pela idade que possuía considerando todos os componentes químicos e a relação S/G. Esta diferenciação foi percebida pela simples análise visual. No entanto, isto aconteceu somente para os resultados obtidos para o clone A. Para o clone B, devido à maior dispersão dos resultados, não foi possível obter a mesma separação das amostras pela idade. Para o clone

A, usando somente duas componentes principais foi possível explicar 77,11 % da variação causada pela idade da madeira, enquanto que para o clone B este valor foi de 73,59 %. Os gráficos de PCA são mostrados nas Figuras 7 e 8.

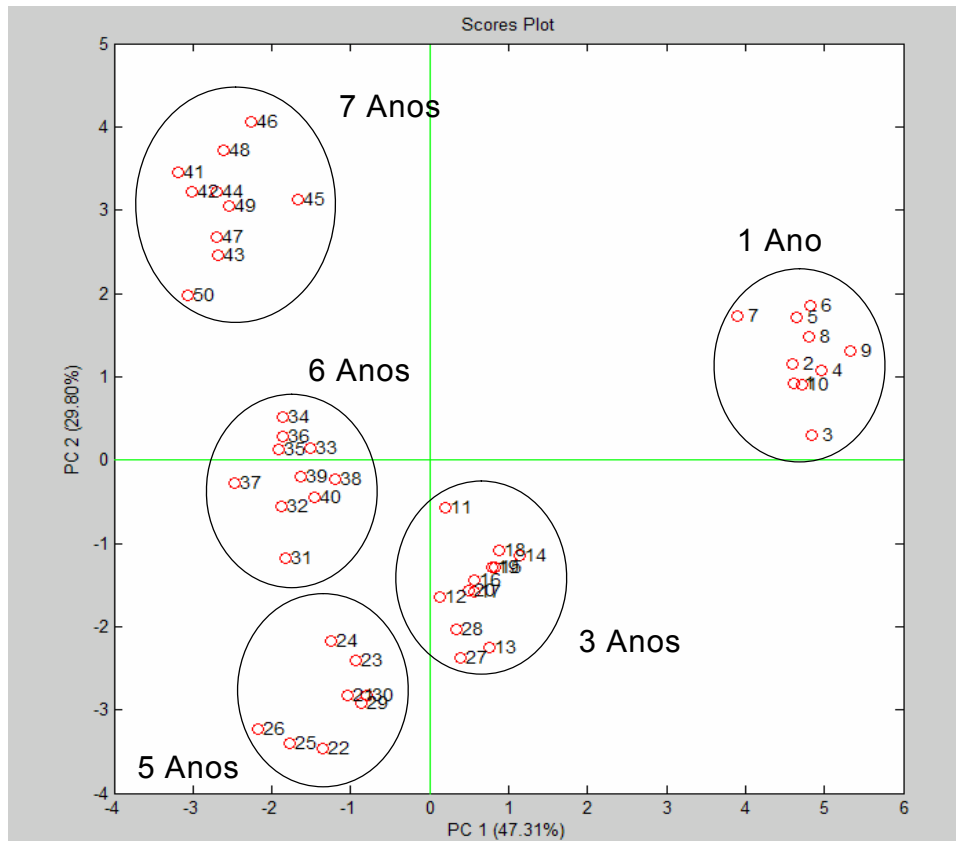


Figura 7: Análise das Componentes Principais para os resultados de análises químicas da madeira do clone A.

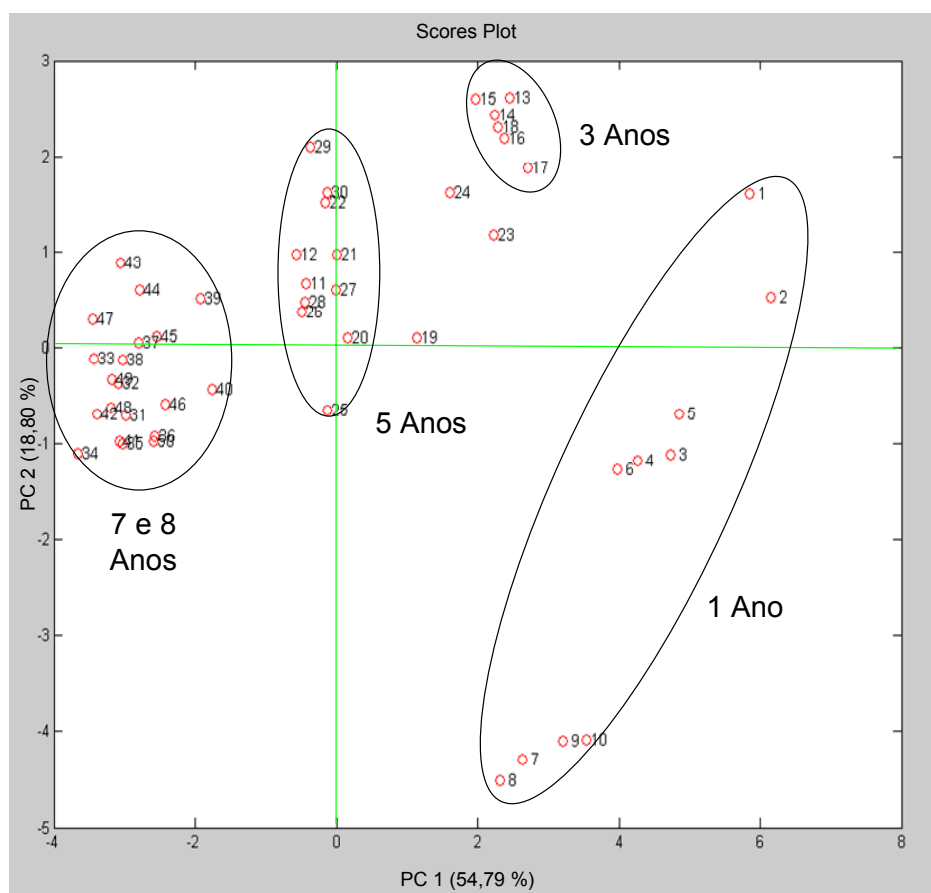


Figura 8: Análise das Componentes Principais para os resultados de análises químicas da madeira do clone B.

4.2. Densidade Básica

Os resultados apresentados na Figura 9 indicam boas correlações positivas entre densidade básica e idade da madeira, sendo a correlação ligeiramente mais fraca para o clone A. Esta correlação é de grande interesse, devido ao fato deste parâmetro ser considerado como um dos principais para a seleção e avaliação de clones. Tomando como base densidades entre 460 e 480 kg/m³ como sendo adequadas para a fabricação de celulose, e considerando os resultados encontrados, verifica-se que clones com cinco anos (clone B) e seis anos (clone A) já poderiam ser colhidos para uso no processo. No entanto, a avaliação baseada somente na densidade básica não é o bastante, sendo a inclusão de mais parâmetros necessária para uma tomada de decisão mais sólida.

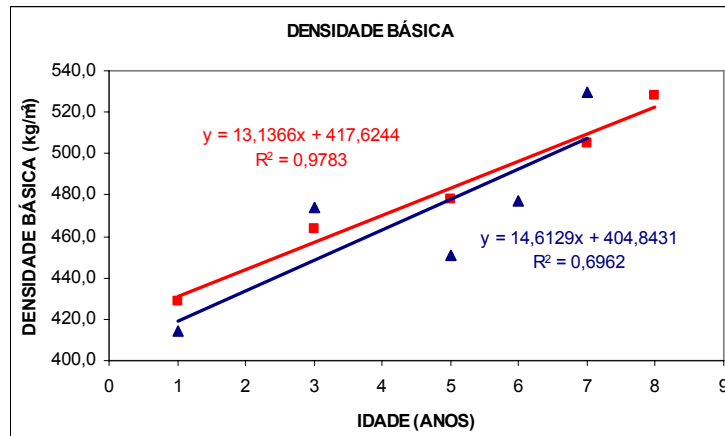


Figura 9: Efeito da idade da madeira na sua densidade básica. (▲: Clone A; ■: Clone B).

4.3. Polpação Kraft

Idealmente, o desempenho da polpação Kraft deve ser aferido em um valor fixo de número kappa. Para madeiras de eucalipto, um valor de número kappa da ordem de $17,0 \pm 0,5$ tem sido considerado adequado. Para este estudo, foi selecionada a amostra de sete anos do clone B e realizados cozimentos variando a carga alcalina de tal forma a se determinar a dosagem de álcali ativo necessária para se obter número kappa $17,0 \pm 0,5$. Isto foi possível através da construção da curva de calibração apresentada na Figura 10, onde se determinou uma carga de 17,0 % de álcali ativo para alcance do kappa desejado, com a amostra de sete anos do clone B. Esta dose de álcali ativo foi utilizada para o cozimento das demais amostras, exceto pelas amostras de um e sete anos do clone A, que necessitaram de doses mais altas de álcali ativo, i.e., 19,5, 18,0 % de NaOH, respectivamente.

O valor de rendimento depurado para número kappa 17 (RD17) foi calculado de acordo com a equação abaixo, que na faixa de número kappa de 14-21, prevê uma queda de 0,5% de rendimento a cada unidade de número kappa reduzida no cozimento Kraft de eucalipto (COLODETTE *et al.*, 2005):

$$RD17 = RD + 0,5 * (17 - \text{kappa})$$

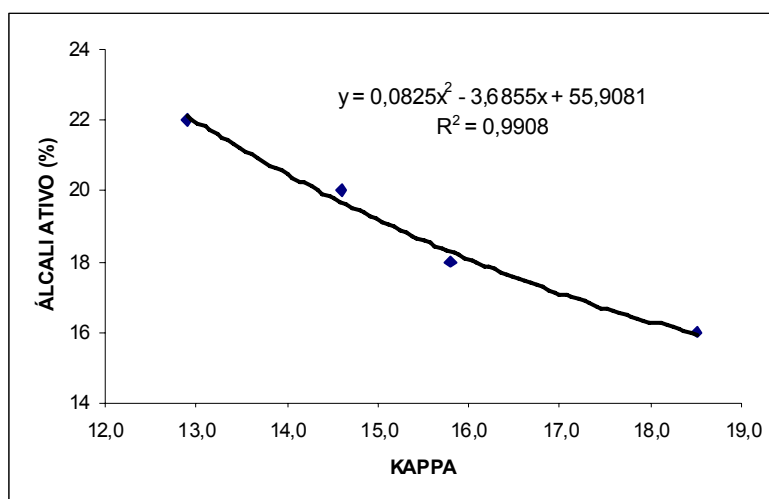


Figura 10: Curva analítica para determinação da carga alcalina a ser dosada para kappa = 17,0 ± 0,5.

Os resultados de desempenho da polpação de todas as amostras estão apresentados na Tabela 4, incluindo os valores de álcali ativo, rendimento medido, rendimento calculado em kappa 17 (RD17), número kappa, viscosidade, alvura e ácidos hexenurônicos (HexA's).

Tabela 4. Parâmetros e dados da polpação Kraft.

Clone	Idade	AA (%)	Kappa	Rendimento Medido	RD17	HexA's (mmol/kg)	Viscosidade (cP)	Alvura (%ISO)
A	1	19,5	17,2	47,4	47,3	63,0	41,4	37,8
	3	17,0	15,9	52,5	53,0	53,0	50,4	38,4
	5	17,0	15,4	53,9	54,7	54,1	47,2	41,3
	6	17,0	18,6	52,6	51,2	51,5	43,0	35,7
	7	18,0	17,5	53,1	52,7	56,7	45,9	32,9
B	1	17,0	19,1	49,0	47,8	48,8	60,7	33,7
	3	17,0	15,7	51,9	52,5	50,9	55,4	36,8
	5	17,0	13,8	53,5	55,0	49,9	48,6	38,8
	7	17,0	16,2	54,5	54,7	51,3	51,7	35,4
	8	17,0	19,0	52,9	53,1	51,1	54,7	30,6

O rendimento calculado em número kappa 17 (RD17) mostrou uma tendência de aumento com aumento da idade até cinco anos, seguida de queda para as idades mais avançadas (Figura 11). Não foram verificadas tendências claras em relação ao efeito da idade no teor de HexA's, na viscosidade e na alvura das polpas.

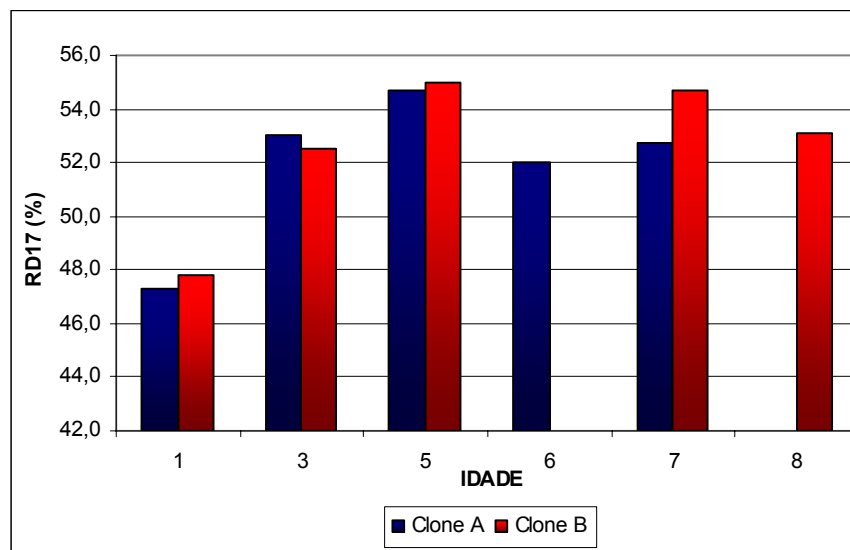


Figura 11: Relação entre a idade da madeira e o rendimento em número kappa 17,0.

O RD17 se correlacionou forte e negativamente com os teores de hemiceluloses e a carga alcalina (clone A), e forte e positivamente com o teor de celulose para ambos os clones avaliados (Figura 12I-12III). As correlações obtidas entre o rendimento e os teores de celulose, hemiceluloses e a carga alcalina eram esperadas. A celulose é o polissacarídeo da madeira, que apresenta maior resistência ao álcali, enquanto que as principais hemiceluloses da madeira de eucalipto, as xilanas, são intrinsecamente solúveis em álcali. Um dos motivos porque o aumento da carga alcalina diminui o rendimento do cozimento, é exatamente a dissolução de maior quantidade de xilanas.

A correlação entre o rendimento e a relação S/G, somente para o clone A, ao contrário dos resultados obtidos por GOMES (2007), indica que quanto maior esta relação menor será o rendimento (Figura 12IV). Isto pode ser explicado pelo fato de que no presente trabalho houve variação da idade da madeira, ou seja, as amostras que apresentaram maior relação S/G foram as mais novas e que estas também apresentaram menor teor de celulose e maior teor de hemiceluloses, acarretando assim em menores rendimentos.

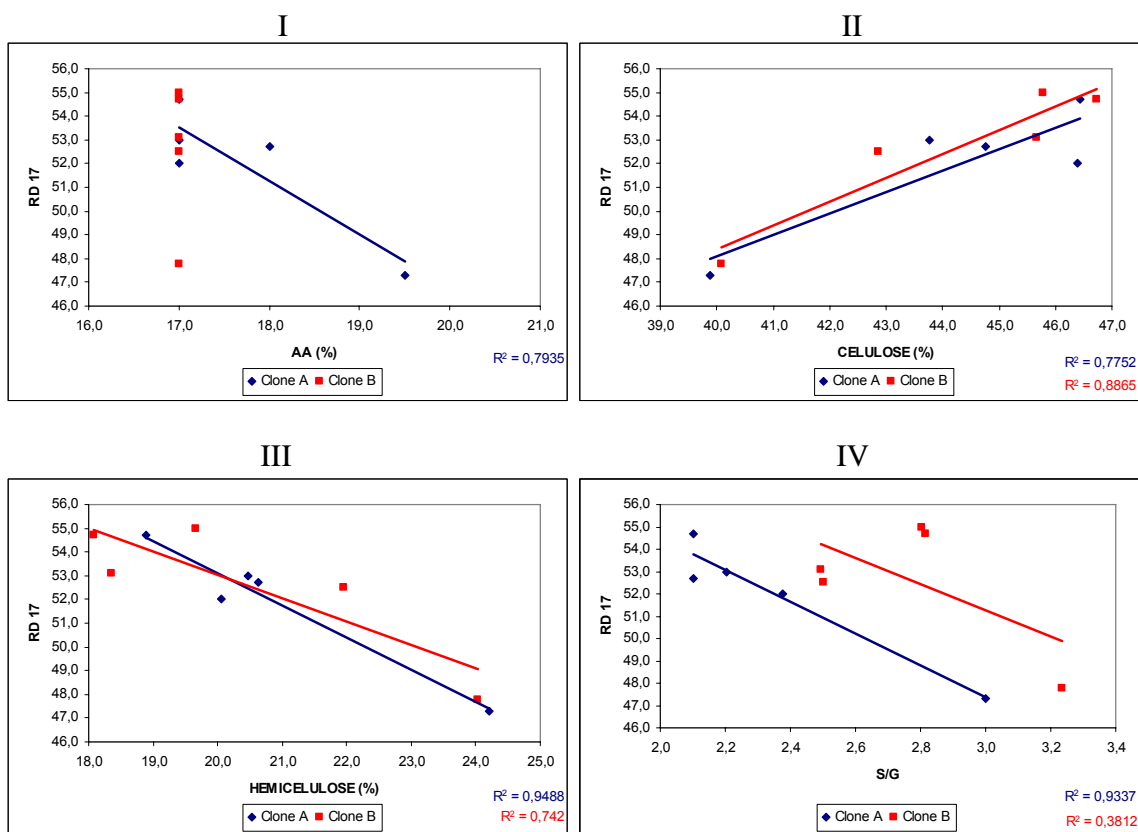


Figura 12: Correlação entre o rendimento em kappa 17,0 e álcali ativo (I), teor de celulose (II), teor de hemiceluloses (III) e relação S/G (IV) para os clones A e B.

Os ácidos hexenurônicos (HexA's) são produzidos durante a polpação Kraft pela ação do hidróxido de sódio nos ácidos 4-O-metil glicurônicos. O aumento da carga de álcali ativo resulta em maior geração de HexA's, porém eles são susceptíveis à degradação alcalina quando submetidos à condições de cozimento mais severas como alta temperatura e alta carga de álcali (COLODETTE *et al.*, 2000; SIMÃO *et al.*, 2005; SILVA JÚNIOR, 1997). Neste estudo foi encontrada correlação positiva entre o teor de HexA's e a carga alcalina para o clone A (Figura 13), mas devido ao fato de a maior carga aplicada ter sido de 19,5 %AA não se observou queda do teor de HexA's, como indicação de sua degradação.

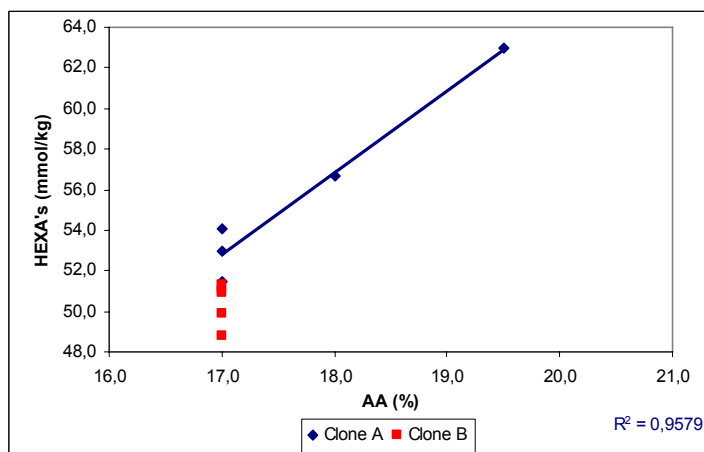


Figura 13: Correlação entre o álcali ativo aplicado e o teor de HexA's formado durante a polpação Kraft.

Outra teoria bastante difundida (JIANG, et al., 2000a,b) é de que os HexA's conferem às xilanas maior resistência à degradação alcalina via despolimerização terminal. Assim, polpas com maior quantidade de HexA's tenderiam a ter viscosidades mais baixas, visto que as xilanas possuem menor grau de polimerização. Essa tendência não foi observada para nenhum dos clones como pode ser visto no gráfico da Figura 14.

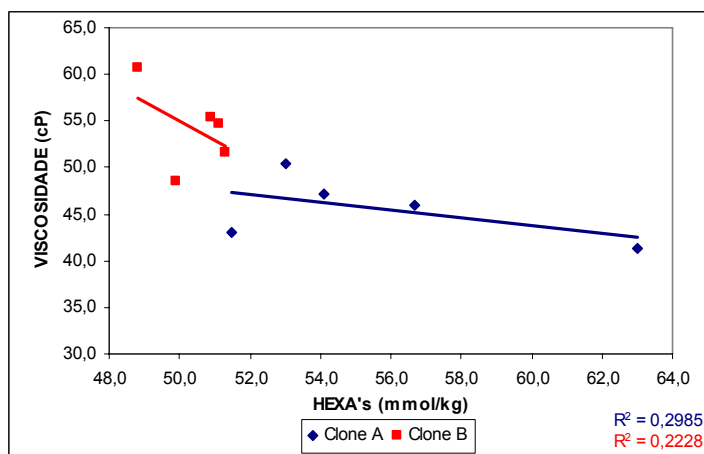


Figura 14: Correlação entre o teor de HexA's e a viscosidade da polpa marrom.

4.4. Branqueamento

A seqüência OD_{HT}(EP)D foi escolhida e fixada para todas as amostras e as condições operacionais utilizadas em cada estágio do branqueamento estão apresentadas no Anexo D. As dosagens de reagentes foram ajustadas para uma alvura final de 90 %ISO.

A seletividade do estágio de pré-designificação com oxigênio foi maior para a madeira de 6 anos de idade do clones A e para a de 8 anos do clone B (Figura 15), porém não houve uma tendência clara em relação ao efeito da idade na seletividade desta etapa.

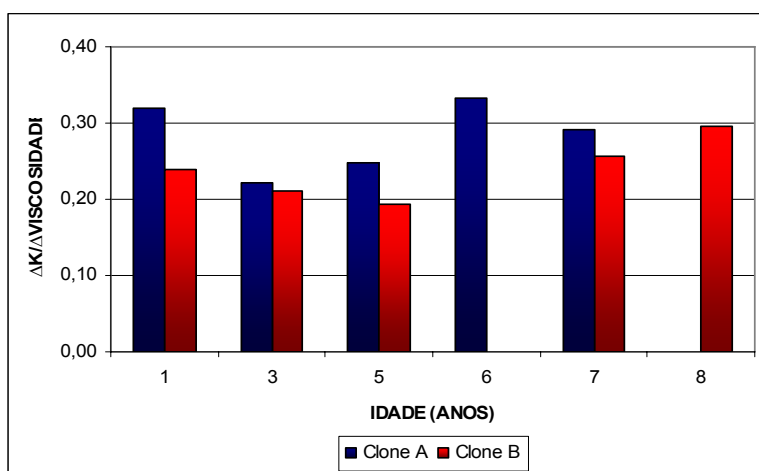


Figura 15: Efeito da idade da árvore na seletividade do estágio de pré-designificação com oxigênio (O).

A reversão de alvura das polpas branqueadas variou na faixa de 1,7-2,3 %ISO (Figura 16I). Houve tendência das polpas provenientes do clone B apresentarem maiores reversões, porém não houve tendência clara em relação ao efeito da idade. Segundo FERREIRA (2006b) o valor médio de reversão obtido (2,0 %ISO) pode ser considerado muito satisfatório para polpas Kraft de eucalipto. Em relação à viscosidade da polpa branqueada, ela variou na faixa de 11 a 15 cP, com uma tendência de maior viscosidade para o clone B. As menores viscosidades obtidas foram para a madeira de cinco anos de ambos os clones. No entanto, para o clone B, notou-se mais claramente uma tendência de queda até os cinco anos e logo após de subida até a idade mais avançada (Figura 16II). Deve ser ressaltado que as diferenças de viscosidade observadas são pequenas e de

pouco aplicação prática.

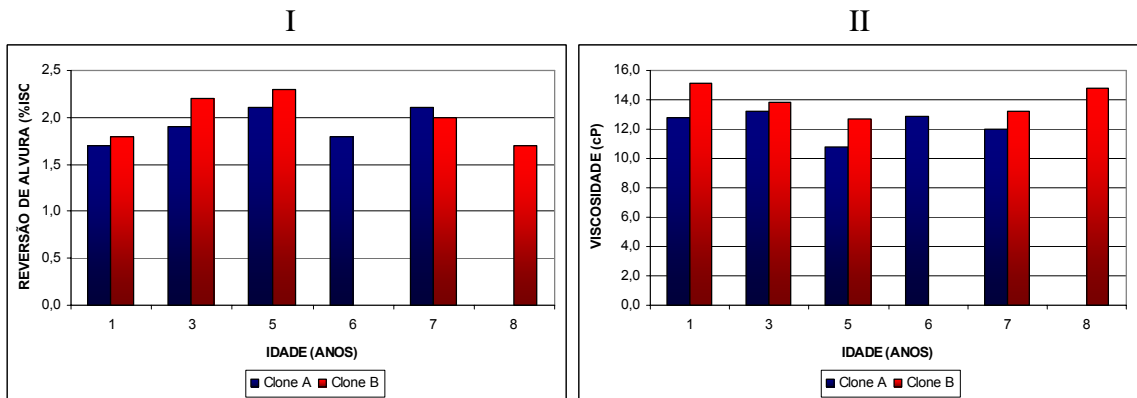


Figura 16: Comportamento da reversão de alvura (I) e da viscosidade do produto final (II) frente à idade da madeira.

O consumo de cloro ativo total (CAT), para o alcance da meta de 90 %ISO de alvura, mostrou tendência de queda suave e acentuada para os clones A e B respectivamente até os cinco anos de idade, e após isso houve aumento com tendência de estabilização nas idades de 6-8 anos (Figura 17). Não houve uma tendência clara em relação ao consumo de reagentes pelos dois clones, que foi em algumas situações mais alto para clone A e em outras mais alto para o clone B, dependendo da idade considerada.

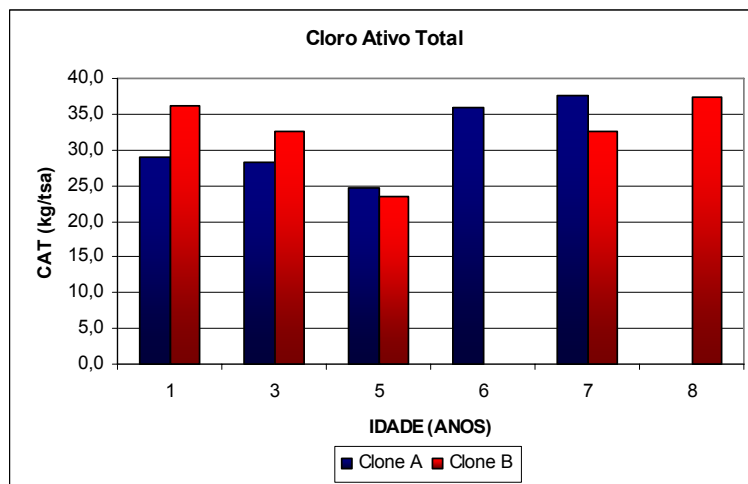


Figura 17: Consumo de cloro ativo em função da idade da madeira.

(CAT = Cloro Ativo Total = ClO_2 (kg/tsa) + H_2O_2 (kg/tsa) * 2,09).

A branqueabilidade da polpa Kraft de eucalipto pode ser calculada dividindo-se o número kappa após o pré-branqueamento com oxigênio pelo CAT, ou seja, determinando-se quantas unidades de kappa são removidas por quilograma de cloro ativo. Assim quanto maior o valor encontrado maior será a branqueabilidade da polpa.

Para as amostras avaliadas, encontrou-se tendência de aumento até os cinco anos de idade com posterior estabilização em torno de 0,34 (Figura 18). As amostras de cinco anos de ambos os clones apresentaram os maiores valores (0,47). A branqueabilidade destas amostras está acima de valores já reportados (GOMIDE *et al.*, 2000; COLODETTE *et al.*, 2001; COSTA e COLODETTE, 2002). Exceto para a idade de três anos, os valores de branqueabilidade das polpas provenientes dos clones A e B foram similares.

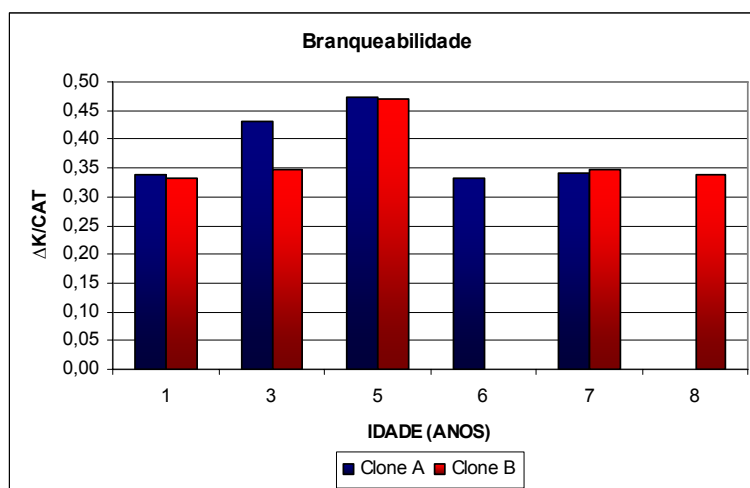


Figura 18: Branqueabilidade das amostras em função da idade da madeira.

A carga orgânica gerada para o tratamento de efluentes foi avaliada analisando-se o efluente combinado, proveniente dos três estágios da sequência de branqueamento $D_{HT}(EP)D$ em relação à demanda química de oxigênio (DQO). Foi observada (Figura 19) tendência de queda até a idade de cinco anos, com posterior aumento. Esse resultado reflete exatamente a tendência observada para o consumo de cloro ativo total.

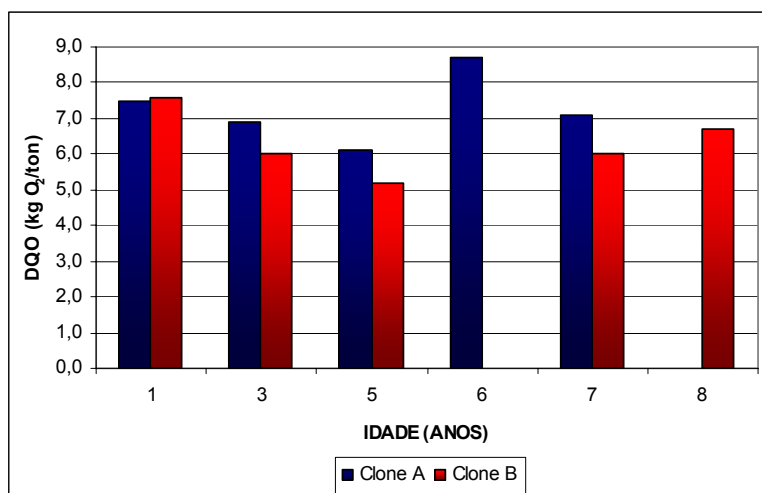


Figura 19: DQO gerada para o efluente final de branqueamento em função da idade da madeira.

O custo total do processo de branqueamento foi calculado com base no preço dos reagentes utilizados, e apresentou tendência de queda com o aumento da idade até os cinco anos e posterior estabilização para as maiores idades avaliadas. As únicas amostras que resultaram em custo menor que US\$40,00 foram as de cinco anos de idade (Figura 20). Os custos do branqueamento refletem as mesmas tendências observadas para o consumo de cloro ativo total (CAT).

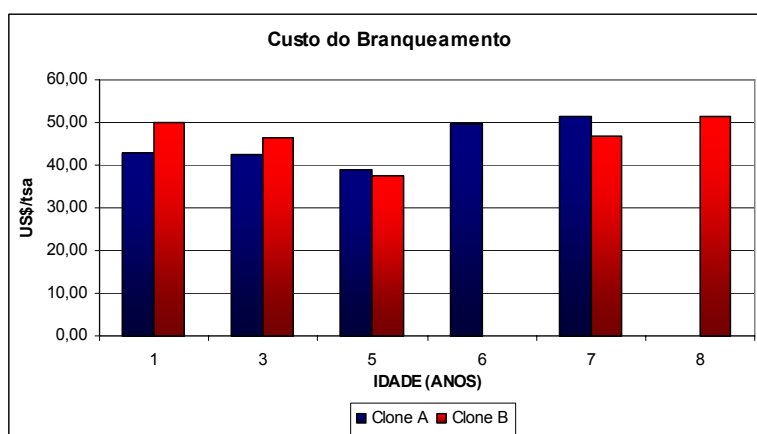


Figura 20: Custo do processo de branqueamento em função da idade da madeira.

4.5. Propriedades físico-mecânicas das polpas produzidas

Os resultados dos testes físico-mecânicos das polpas branqueadas derivadas de madeiras de diferentes idades estão apresentados nas Figuras 21 e 22.

As propriedades das polpas estão apresentadas em forma de gráficos. A avaliação das propriedades foi realizada em função da evolução do índice de tração obtida das polpas não-refinadas e refinada. O índice de tração foi escolhido para se relacionar graficamente com as demais propriedades, por se tratar de uma das propriedades mais exigidas para se produzir papéis para diversas finalidades (LONGUE JUNIOR, 2007).

Não houve efeito significativo da idade no módulo de elasticidade para os dois clones, exceto para o clone A na idade de sete anos, que tendeu a apresentar menores valores dessa propriedade. No caso da resistência ao arrebentamento, também não houve efeito significativo da idade, exceto para o clone A que apresentou maiores valores desta propriedade na idade de um ano em relação às demais.

O consumo de energia no refino foi maior para madeiras mais velhas, bem como o índice de rasgo, sendo que para esta propriedade a amostra de polpa oriunda de madeira de cinco anos do clone A se desviou da tendência, apresentando os maiores valores. A resistência ao rasgo é influenciada pelo número total de fibras na ruptura da folha, pelo comprimento e espessura das fibras e pela resistência das ligações inter-fibras. Portanto, madeiras mais velha deveriam de fato produzir maiores resistências ao rasgo já que elas possuem fibras mais compridas e espessas (TRUJILHO, 1996).

A propriedade de resistência à passagem de ar apresentou tendência de diminuição com o aumento da idade, para os dois clone estudados. A drenabilidade das polpas, ou seja a resistência à drenagem de uma suspensão aquosa de fibras, medida pelo grau Shopper Riegler tendeu a diminuir com o aumento da idade da madeira, mas somente para o clone A. Para o clone B, os resultados apresentaram-se de maneira irregular entre as idades avaliadas, não sendo possível estabelecer qualquer tipo de correlação.

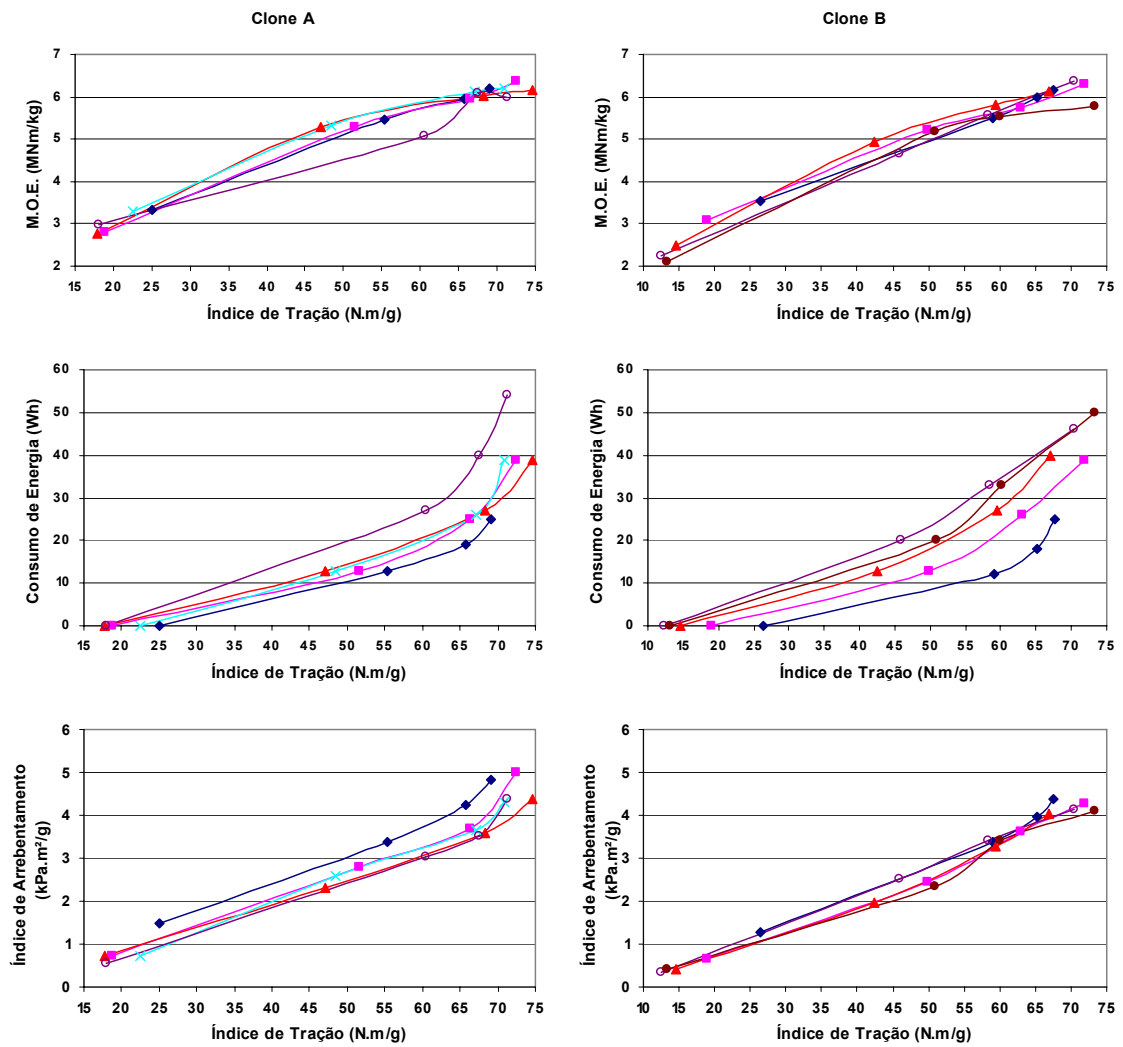


Figura 21: Curvas de propriedades físicas em função do índice de tração, das polpas originadas de madeiras de diferentes idades (◆: um ano; ■: três anos; ▲: cinco anos; ×: seis anos; ○: sete anos; ●: oito anos).

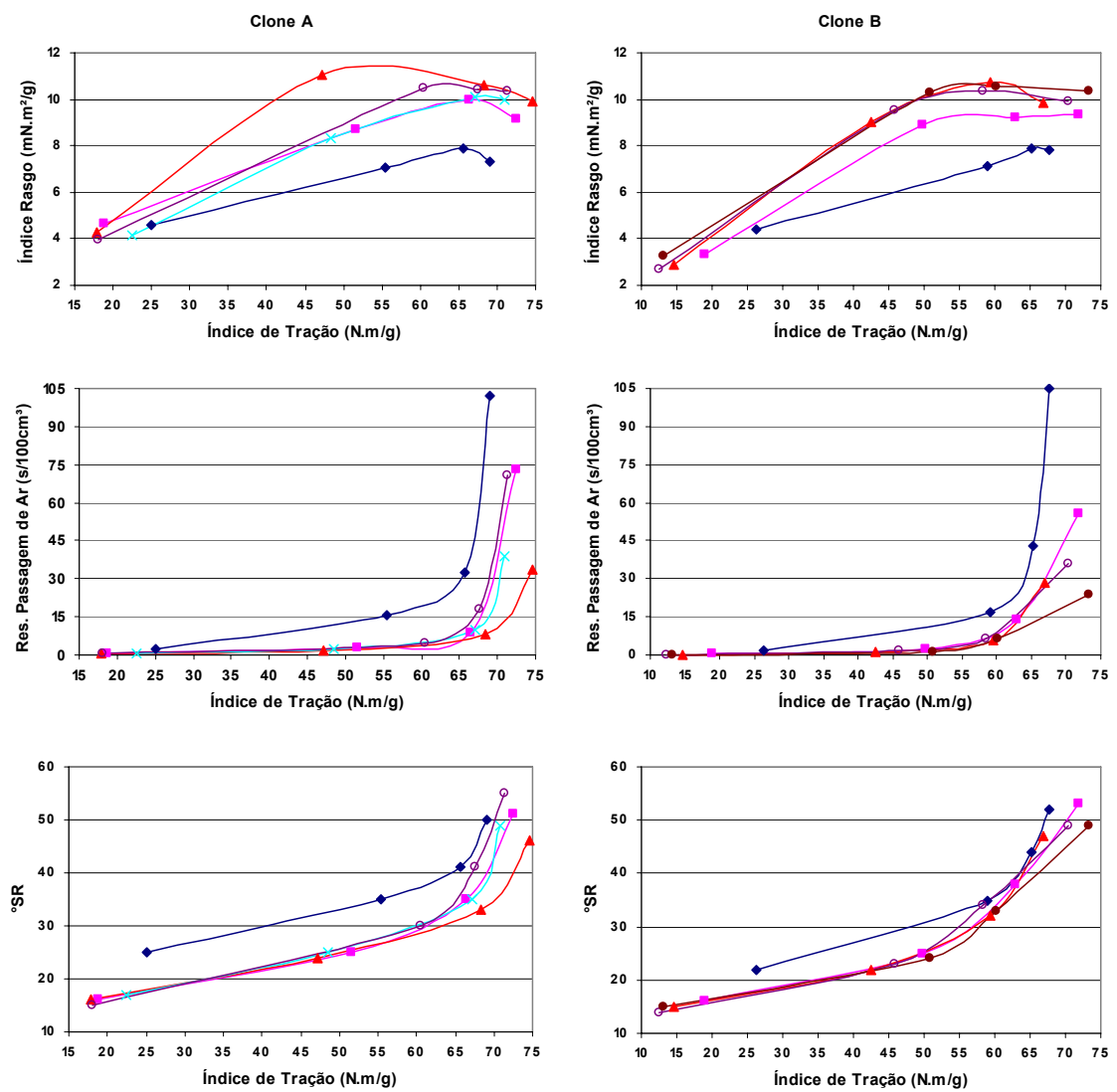


Figura 22: Curvas de propriedades físicas em função do índice de tração, das polpas originadas de madeiras de diferentes idades (◆: um ano; ■: três anos; ▲: cinco anos; ×: seis anos; ○: sete anos; ●: oito anos).

5. CONCLUSÕES

- A composição química da madeira de eucalipto dos clones avaliados sofreu influência estatisticamente significativa da idade que possuía ao ser colhida.

- O teor de glicanas e, conseqüentemente o de celulose, bem como o de extrativos, tenderam a aumentar com o amadurecimento das árvores de ambos os clones avaliados.

- O teor de xilanas, bem como dos demais componentes das hemiceluloses, tenderam a diminuir com o avanço da idade da madeira.

- O rendimento de polpação calculado para número kappa 17, correlaciona-se com o teor de celulose das madeiras avaliadas e, os maiores resultados obtidos para este parâmetro foram alcançados pelas madeiras de cinco anos de idade de ambos os clones.

- A seletividade do pré-branqueamento com oxigênio não foi afetada pela idade da madeira utilizada.

- As polpas oriundas de madeiras de cinco anos apresentaram os menores e maiores valores, respectivamente, para consumo de cloro ativo total e branqueabilidade. O menor consumo de químicos no branqueamento refletiu em menor custo total desta etapa. Além disto, apresentaram a menor geração de carga orgânica para o efluente.

- As propriedades de resistência das polpas não sofreram grande efeito da idade das madeiras utilizadas. No entanto, comprovou-se que madeiras mais

velhas consomem mais energia para serem refinadas objetivando-se o mesmo índice de tração.

- Considerando as características avaliadas, o clone A se correlaciona melhor com a idade das árvores.

- Visto seu ótimo desempenho frente à polpação e ao branqueamento, a madeira de cinco anos de ambos os clones avaliados, mostrou-se ser uma boa escolha para o processo de produção de celulose Kraft branqueada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENCAR, G. S. B. Estudo da qualidade da madeira para produção de celulose relacionada à precocidade na seleção de híbrido *E. grandis* x *E. urophylla*. Piracicaba, 2002. Dissertação de Mestrado – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo. 2002.

ALMEIDA, F. S. Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solids® para madeiras de eucalipto. Piracicaba, 2003. Dissertação de Mestrado – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo. 2003

ALMEIDA, J. M.; GOMIDE, J. L.; SILVA, D. J. Dissolução dos constituintes da madeira de eucalipto ao longo dos processos Kraft contínuo convencional e aditivado. *Revista Árvore*, v. 24, n. 2, p. 215-222, 2000.

ASSIS, T. F. Melhoramento genético do eucalipto. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v.18, n.185, p. 32,1996.

BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. A madeira das espécies de eucalipto como matéria prima para a indústria de celulose e papel. Brasília/DF, PRODEPEF, Série de Divulgação nº 13, p. 145, 1976.

BARRICHELO, E. L. G.; BRITO, J. O.; BAZANELLI, A. V. Densidade básica e características das fibras de madeira de *Eucalyptus grandis*. In: Congresso Latino Americano de Celulose e Papel, 3, São Paulo, Anais... São Paulo: ABCP, v. 1, p. 113-125, 1983.

BARROS, C. S. R. F. Compostos orgânicos de baixo peso molecular de *Eucalyptus globulus*: comportamento durante o cozimento Kraft da madeira e branqueamento da pasta celulósica. Aveiro, Portugal, 2003. Dissertação de Doutorado – Universidade de Aveiro, 2003.

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. Chemometrics, A Practical Guide. John Wiley and Sons, New York, p. 81–112, 1998.

BILLA, E.; PASTOU, A.; MONTIES, B.; ROMERO, J.; KOUKIOS, E. G. Multivariate chemometric analysis of the fluorescence spectra of eucalyptus wood. *Industrial Crops and Products*, v. 11, p. 187-196, 2000.

CARVALHO, H. G. Efeito da Idade de Corte da Madeira e de Variáveis de Refino nas Propriedades da Celulose Kraft Branqueada de Eucalipto. Viçosa, 1997. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Viçosa, 1997.

CARVALHO, M. G.; FIGUEIREDO, M. M. Influência das Condições de Cozimento nas Características de Pastas Kraft Cruas de *E. Globulus* português. In: Congreso Iberoamericano de Investigación em Celulosa y Papel, Iguazú, Província de Misiones, Argentina, 2000.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; JAASKELAINEN, A. S.; ARGYROPOULOS, D. Influence of pulping conditions on hardwoods pulp yield, quality and bleachability. In: International Pulp Bleaching Conference, Halifax, PAPTAC, Montreal, p. 41-48, 2000.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; GLEYSYS, K.; KOGAN, J.; JAASKELAINEN, A. S.; ARGYROPOULOS, D. Yield and bleachability of hardwood and softwood Kraft/polysulphide pulps. *Pulp & Paper Canada*, v. 102, n. 9, p. 269-272, 2001.

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 p. (Relatório Técnico #0018-2005, LCP/SIF/UFV), 2005.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; GIRARD, R.; JAASKELAINEN, A. S.; ARGYROPOULOS, D. Influence of pulping conditions on *Eucalyptus* Kraft pulp yield, quality and bleachability. *Tappi Journal*, v. 1, p. 12-24, 2002.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J.L. Efeito da composição química da polpa Kraft-O₂ na sua branqueabilidade. *O Papel*, v. 63, n. 8, p. 93-103, 2002.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J.L. The impact of kappa number composition on eucalyptus Kraft pulp bleachability. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 24, n. 1, p. 61-71, 2007.

FARDIM, P.; DURAN, N. Retention of cellulose, xylan and lignin in Kraft pulping of *Eucalyptus* studied by multivariate data analysis: Influences on physicochemical and mechanical properties of pulp. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 15, n. 4, p. 514-522, 2004.

FERREIRA, C. R. S.; FANTINI JUNIOR, M.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto. Parte I: Qualidade da madeira para produção de celulose Kraft. *Scientia Forestalis* (IPEF), v. 70, p. 161-170, 2006a.

FERREIRA, C. R. S.; FANTINI JUNIOR, M.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto. Parte II: Qualidade da celulose branqueada Kraft para papel de imprimir e escrever. *Scientia Forestalis* (IPEF), v. 71, p. 9-18, 2006b.

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

GAVA, J. L.; GONÇALVES, J. L. M. Soil attributes and wood quality for Pulp production in plantations of *Eucalyptus grandis* clone. *Sci. Agric.*, v. 65, n. 3, p. 306-313, 2008.

GOLDSCHIMID, O. Ultravioleta Spectra. In: K. SARKANEM, K.; LUDWING, C. H. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. New York, John Wiley & Sons, p. 241-298, 1971.

GOMES, A. F. Avaliação das características da madeira e da polpa de *Eucalyptus* mediante a aplicação de métodos não destrutivos na árvore viva. Lavras, 2007. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Lavras, 2007.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; GIRARD, R.; ARGYROPOULOS, D. Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas Kraft de *Eucalyptus* 2: influência de parâmetros da polpação. *O Papel*, p. 61-70, 2000.

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

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina na madeira: método Klason modificado. *O Papel*, v. 47, p. 36- 38, 1986.

GUSTAVSSON, C. On the interrelation between Kraft cooking conditions and pulp composition. Dissertação de doutorado. Royal Institute of Technology, Stockholm, 89f, 2006.

JIANG, Z.; VAN LIEROP, B. V.; BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. *Tappi Journal*, v. 83, n. 1, p. 167-175, 2000a.

JIANG, Z.; VAN LIEROP, B. V.; NOLIN, A.; BERRY, R. A new insight into the bleachability of Kraft pulps. In: International Pulp Bleaching Conference, Halifax, PAPTAC, Montreal, p. 163-168, 2000b.

LARSON, P. Formation and properties of juvenile wood in southern pines: a synopsis. Madison: USDA Forest Service, 42p, 2001.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. Methods in lignin chemistry. Berlin: Springer-Verlag, p. 578, 1992.

LONGUE JUNIOR, D. Métodos alternativos para aproveitamentos das hemiceluloses da madeira de eucalipto na indústria de celulose Kraft. Viçosa, 2007. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Viçosa. 2007.

MALAN, F. A. *Eucalyptus* improvement for lumber production. In: Seminário Internacional de Utilização da Madeira de Eucalipto para Serraria, São Paulo, IPEF/IPT, Anais ..., p. 1-19, 1995.

McDONALD, R. G. Pulp and paper manufacture: Kraft pulping. New York: McGraw-hill Book Company, 2. ed. v. 2, p. 628-725, 1967.

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 fibra. In: Colóquio Internacional Sobre Celulose Kraft de Eucalipto. Anais Viçosa, p. 15-38, 2003.

NISGOSKI, S. Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L. Curitiba. Dissertação de Doutorado – Universidade Federal do Paraná, 2005.

OLIVEIRA, E. Correlações entre parâmetros de qualidade da madeira e do carvão de *Eucalyptus grandis* (W. Hill ex-Maiden). Viçosa, 1988. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Viçosa. 1988.

OLIVEIRA, R.L. A influência da madeira na branqueabilidade e estabilidade de alvura de polpas Kraft de eucalipto. Viçosa, 2004. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Viçosa. 2004.

PASCOAL NETO, C.; EVTUGUIN, D. V.; DANIEL, A. I. D.; SIVESTRE, A.; FURTADO, F. P.; MENDES SOUSA, P. ECF bleaching response of *Eucalyptus globulus* Kraft pulps: Influence of pulping conditions and relationship with chemical structure of pulps. In: Eucepa Conference Sustainable Development for the Pulp and Paper Industry, 28., Lisbon, Pt., Anais Lisbon: s. ed., p. 35-40, 2003.

PEREIRA, D. E. D.; DEMUNER, B. J.; BERTOLUCCI, F. L. G.; PASQUALI, S. M. A relação guaiacila/siringila como critério de seleção de árvores e sua importância no processo de deslignificação. In: Congresso Latino-Americano de Deslignificação. Anais Vitória: ABTCP, p. 21-31, 1994.

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*, v. 28, n. 6, p. 901-909, 2004.

SANTOS, C. R. Métodos não-convencionais para determinação de celulose como parâmetro de seleção de árvores matrizes visando a produção de polpa Kraft-AQ. Piracicaba, 2000. Dissertação de Mestrado – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 2000.

SANTOS, S. R. Influência da qualidade da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do processo Kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada. Piracicaba, 2005. Dissertação de Mestrado – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 2005.

SCOTT, R. W. Colometric determination of hexuronic acids in plant materials. *Analytical Chemistry*, n. 7, p. 936-941, 1979.

SECA, A. M. L.; DOMINGUES, F. M. J. Densidade e rendimento em polpa celulósica e sua relação com alguns parâmetros químicos no eucalipto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 41, n. 12, p. 1687-1691, 2006.

SIMÃO, J. P. F.; EGAS, A. P. V.; BAPTISTA, C. M. S. G.; CARVALHO M. G.; CASTRO, J. A. A. M. Evolution of methylglucuronic and hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* pulp during Kraft delignification. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, n. 9, p. 2990-2996, 2005.

SILVA, D. J.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. Impacto da qualidade da madeira na deslignificação, no branqueamento e na qualidade da polpa Kraft de clones de eucalipto. *O Papel*, v. 58, n. 2, p. 33-43, 1997.

SILVA, J. C.; MATOS, J. L. M.; OLIVEIRA, J. T. S.; EVANGELISTA, W. V. Influência da idade e da posição ao longo do tronco na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden. *Revista Árvore*, v. 29, n. 3, p. 455-460, 2005.

SILVA JÚNIOR, F. G.; BRAGA, E. P. Potencialidade da seleção precoce de *Eucalyptus urophylla* em função da qualidade da madeira destinada à produção de celulose. In: 30º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP. Anais São Paulo: ABTCP, p. 281-292, 1997.

SIXTA, H. (Ed.). Handbook of Pulp, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.

SOLÁR, R.; KACIK, F.; MELCER, I. Simple method for determination of O-acetyl groups in wood and related materials. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, v. 4, p. 139-141, 1987.

STEFANO, F. A árvore e o dólar. *Exame*, n. 930, 30 de outubro, 2008.

TAPPI. Standard Methods of Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Atlanta, 2002.

TOMAZELLO FILHO, M. Variação radial da densidade básica e da estrutura anatômica da madeira de *Eucalyptus globulus*, *E. pellita* e *E. acmenoides*. *Scientia Forestalis* (IPEF), v. 36, p. 35-42, 1987.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. *Revista Cerne*, v. 2, n. 1, p. 94-111, 1996.

VITAL, B. R.; PEREIRA, A. R.; DELLA LUCIA, R. M. Efeito da idade da árvore na densidade da madeira de *Eucalyptus grandis* cultivado na região de serrado de Minas Gerais. Brasília: IBDF, p. 41-52, 1984.

VITAL, B. R.; ALMEIDA, J.; VALENTE, O. F.; PIRES, I. E. Características de crescimento das árvores e de qualidade da madeira de *Eucalyptus camaldulensis* para a produção de carvão vegetal. *Scientia Forestalis* (IPEF), Piracicaba, v. 47, p. 22-28, 1994.

VUORINEN, T. Selective hydrolysis of hexenuronic acids and its application in ECF and TCF bleaching Kraft pulps. In: International Pulp Bleaching Conference, 1996, Washington, Proceedings...Washington: p. 43-51, 1996.

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

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

WRIGHT, P. J.; WALLIS, A. F. A. Rapid determination of cellulose in plantation eucalypt woods to predict Kraft pulp yields. *Tappi Journal*, v. 81, n. 2, p. 126-130, 1998.

ANEXOS

ANEXO A

Tabela 1A: Dados das áreas de coleta das amostras.

Clone	Idade (anos)	Região	Relevo	Solo	Altitude (m)	Temperatura média (°C)	Precipitação média (mm/mês)
A	1	Sabinópolis	Encosta/Ondulado	CXnd5	850	20,0	93,1
	3	Sabinópolis	Encosta/Ondulado	LAd1	810	20,0	93,1
	5	Sabinópolis	Baixada	CXbd3	850	20,0	93,1
	6	Virginópolis	Encosta/Ondulado	LVAd1	850	18,3	96,5
	7	Virginópolis	Encosta/Ondulado	LVAd1	850	18,3	96,5
B	1	Sabinópolis	Encosta/Ondulado	LVw1	860	20,0	93,1
	3	Sabinópolis	Encosta/Ondulado	LVAd1	820	20,0	93,1
	5	Sabinópolis	Encosta/Ondulado	LVAd1	820	20,0	93,1
	7	Virginópolis	Encosta/Ondulado	LVAd1	850	18,3	96,5
	8	Sabinópolis	Encosta/Ondulado	LVd1	850	20,0	93,1

ANEXO B

Tabela 1B – Resultados médios das análises químicas e da relação S/G de cada árvore (amostra) do clone A.

Clone	Idade	Amostra	Glicose	Xilose	Galactose	Arabinose	Manose	Lignina Total	Ácidos Urônicos	Acetila	Extrativos Totais	Cinzas	Celulose	Hemi-celulose	Relação S/G
A	1	1	40,5	13,2	1,11	0,22	0,57	31,8	5,85	2,68	0,91	0,49	39,9	24,2	2,86
		2	39,8	13,0	1,06	0,22	0,58	32,5	5,60	2,71	0,81	0,51	39,2	23,7	2,89
		3	40,7	13,4	1,13	0,27	0,56	31,5	6,02	2,70	1,11	0,51	40,1	24,6	3,10
		4	40,4	13,0	1,35	0,24	0,39	31,1	5,94	2,71	1,25	0,52	40,0	24,0	3,10
		5	40,8	13,3	1,13	0,24	0,53	31,6	5,96	2,75	0,83	0,54	40,2	24,5	3,06
	3	1	44,6	11,4	0,83	0,16	0,45	30,9	4,94	2,36	1,18	0,31	44,2	20,6	2,10
		2	43,5	11,6	0,73	0,17	0,44	31,4	4,65	2,44	0,71	0,34	43,1	20,4	2,15
		3	44,1	11,3	0,85	0,18	0,42	31,5	4,84	2,38	1,01	0,37	43,6	20,4	2,20
		4	44,1	11,5	0,70	0,15	0,49	31,2	4,66	2,41	0,87	0,36	43,6	20,4	2,25
		5	44,8	11,4	0,75	0,16	0,45	30,9	4,94	2,37	0,86	0,38	44,4	20,5	2,33
	5	1	46,4	10,4	0,80	0,13	0,31	31,5	4,24	2,18	0,67	0,30	46,1	18,4	2,03
		2	46,2	10,6	0,62	0,16	0,41	30,8	4,37	2,23	0,81	0,32	45,8	18,8	2,06
		3	48,0	9,7	0,96	0,17	0,18	30,9	4,71	2,07	0,77	0,31	47,8	17,9	2,12
		4	44,2	10,9	0,62	0,18	0,42	32,2	5,03	2,13	0,78	0,32	43,8	19,7	2,15
		5	46,2	10,3	0,69	0,16	0,26	31,0	4,86	2,11	0,88	0,36	46,0	18,6	2,18
	6	1	47,4	10,7	1,50	0,24	0,42	30,2	4,60	1,96	1,08	0,29	47,0	19,8	2,28
		2	46,9	10,5	1,74	0,27	0,43	30,2	5,31	1,97	1,62	0,30	46,5	20,6	2,27
		3	46,9	10,5	1,61	0,24	0,40	29,8	5,01	1,99	1,57	0,28	46,5	20,2	2,39
		4	46,4	10,6	1,39	0,23	0,45	30,3	4,93	1,80	1,36	0,21	46,0	19,9	2,44
		5	46,4	10,6	1,59	0,23	0,43	30,4	4,66	1,82	1,46	0,33	45,9	19,8	2,51
	7	1	45,0	10,8	1,14	0,37	0,63	28,6	4,13	2,47	2,79	0,15	44,4	20,2	2,02
		2	45,4	10,9	0,96	0,35	0,78	28,7	4,29	2,35	2,35	0,16	44,7	20,4	2,06
		3	45,4	11,1	1,00	0,35	0,88	28,8	4,88	2,45	2,37	0,18	44,5	21,6	2,12
		4	45,6	10,9	1,11	0,38	0,63	28,9	4,61	2,39	2,78	0,18	45,0	20,7	2,15
		5	45,9	11,2	0,96	0,35	0,58	29,0	4,37	2,28	2,64	0,16	45,3	20,3	2,18

As médias destacadas foram eliminadas após realização do Teste de Tukey a 5 % de probabilidade. Para a construção dos gráficos de variação da composição química em função da idade das amostras, as médias em destaque não foram utilizadas.

Tabela 2B - Resultados médios das análises químicas e da relação S/G de cada árvore (amostra) do clone B.

Clone	Idade	Amostra	Glicose	Xilose	Galactose	Arabinose	Manose	Lignina Total	Ácidos Urônicos	Acetila	Extrativos Totais	Cinzas	Celulose	Hemi-celulose	Relação S/G
B	1	1	38,9	14,1	0,89	0,23	0,83	31,7	5,72	3,02	1,02	0,50	38,1	25,6	2,72
		2	39,4	12,3	1,44	0,25	0,62	32,0	6,08	2,70	1,42	0,47	38,8	24,0	3,03
		3	39,3	12,7	1,23	0,26	0,60	31,5	5,62	2,77	1,49	0,53	38,7	23,7	3,07
		4	43,4	11,2	2,28	0,28	0,37	28,6	5,94	2,53	1,21	0,52	43,0	23,0	3,30
		5	42,4	11,6	2,02	0,30	0,51	29,3	6,30	2,60	1,35	0,50	41,9	23,8	3,34
	3	1	45,9	10,3	1,42	0,16	0,40	29,9	4,63	2,25	1,19	0,29	45,5	19,6	2,45
		2	40,9	11,9	0,89	0,15	0,59	32,4	5,06	2,42	1,22	0,29	40,3	21,6	2,35
		3	41,8	12,0	0,96	0,16	0,64	31,4	4,92	2,45	1,07	0,28	41,2	21,8	2,38
		4	42,6	11,9	0,81	0,17	0,89	30,4	5,31	2,49	1,23	0,30	41,7	22,5	2,59
		5	46,0	10,5	1,33	0,17	0,37	30,3	5,46	2,47	1,06	0,35	45,6	20,7	2,75
	5	1	45,6	10,4	1,00	0,19	0,37	30,2	4,50	2,30	0,95	0,29	45,2	19,1	2,74
		2	41,7	11,3	0,81	0,25	0,49	32,9	4,77	2,29	1,34	0,33	41,2	20,4	2,70
		3	48,0	10,8	1,25	0,24	0,45	30,2	4,57	2,13	1,20	0,29	47,5	19,9	2,88
		4	46,8	10,8	1,16	0,20	0,40	30,4	4,52	2,17	1,15	0,28	46,4	19,7	2,85
		5	46,3	10,9	0,93	0,15	0,50	30,2	4,02	2,20	1,02	0,28	45,8	19,2	2,85
	7	1	46,8	9,8	1,33	0,20	0,41	28,9	4,35	1,60	2,28	0,12	46,4	18,1	2,70
		2	47,7	10,0	1,16	0,21	0,26	28,9	4,23	1,64	2,43	0,13	47,4	17,8	2,72
		3	48,7	10,1	1,24	0,21	0,24	28,4	4,68	1,71	1,78	0,14	48,4	18,4	2,88
		4	47,4	9,7	1,19	0,18	0,42	28,7	4,00	1,67	1,90	0,14	47,0	17,6	2,89
		5	47,3	10,0	1,16	0,19	0,49	28,7	4,48	1,75	1,54	0,17	46,8	18,6	2,91
	8	1	45,5	10,0	1,42	0,22	0,45	29,2	4,51	1,60	3,05	0,12	45,1	18,7	2,42
		2	46,1	9,9	1,15	0,15	0,40	29,3	4,55	1,62	2,26	0,11	45,7	18,2	2,46
		3	44,6	9,6	1,35	0,21	0,39	29,1	4,81	1,61	2,26	0,12	44,2	18,3	2,47
		4	46,4	9,8	1,26	0,20	0,38	29,1	4,22	1,57	2,45	0,12	46,0	17,8	2,51
		5	46,3	10,0	1,30	0,21	0,45	29,1	4,73	1,60	2,68	0,14	45,9	18,8	2,61

As médias destacadas foram eliminadas após realização do Teste de Tukey a 5 % de probabilidade. Para a construção dos gráficos de variação da composição química em função da idade das amostras, as médias em destaque não foram utilizadas.

ANEXO C

Tabela 1C - ANOVA: Análises de variância para os componentes químicos e relação S/G das madeiras do clone A (todas as ANOVAS foram significativas a 5 % de probabilidade).

Glicose					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	138,9179	34,7295	137,2134	2,87
RES	20	5,0621	0,2531		
TOT	24	143,9800			

Xilose					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	23,4574	5,8643	217,6684	2,87
RES	20	0,5388	0,0269		
TOT	24	23,9962			

Galactose					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	2,4082	0,6020	527,5074	2,87
RES	20	0,0228	0,0011		
TOT	24	2,4310			

Arabinose					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	0,1338	0,0334	163,83	2,87
RES	20	0,0041	0,0002		
TOT	24	0,1379			

Manose					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	0,3332	0,0833	22,4741	2,87
RES	20	0,0741	0,0037		
TOT	24	0,4074			

Lignina					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	26,3694	6,5924	202,5285	2,87
RES	20	0,6510	0,0326		
TOT	24	27,0204			

Continua...

Tabela 1C - continuação

Ac. Urônicos					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	6,0716	1,5179	23,2460	2,87
RES	20	1,3059	0,0653		
TOT	24	7,3775			

Acetil					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	1,7974	0,4494	119,7357	2,87
RES	20	0,0751	0,0038		
TOT	24	1,8725			

Extrativos					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	10,9205	2,7301	106,4771	2,87
RES	20	0,5128	0,0256		
TOT	24	11,4333			

Cinzas					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	0,3048	0,0762	117,8786	2,87
RES	20	0,0129	0,0006		
TOT	24	0,3178			

S/G					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	2,8246	0,7062	88,5468	2,87
RES	20	0,1595	0,0080		
TOT	24	2,9841			

Celulose					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	144,6124	36,1531	126,2200	2,87
RES	20	5,7286	0,2864		
TOT	24	150,3410			

Hemicelulose					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	79,6689	19,9172	122,2334	2,87
RES	20	3,2589	0,1629		
TOT	24	82,9278			

Tabela 2C - ANOVA: Análises de variância para os componentes químicos e relação S/G das madeiras do clone B (todas as ANOVAS foram significativas a 5 % de probabilidade).

Glicose					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	240,2867	60,0717	390,5773	2,87
RES	20	3,0760	0,1538		
TOT	24	243,3628			

Xilose					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	27,1978	6,7995	316,0835	2,87
RES	20	0,4302	0,0215		
TOT	24	27,6280			

Galactose					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	0,5917	0,1479	3,6293	2,87
RES	20	0,8151	0,0408		
TOT	24	1,4068			

Arabinose					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	0,0291	0,0073	52,7808	2,87
RES	20	0,0028	0,0001		
TOT	24	0,0318			

Manose					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	0,0992	0,0248	8,1599	2,87
RES	20	0,0608	0,0030		
TOT	24	0,1600			

Lignina					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	24,2553	6,0638	400,5984	2,87
RES	20	0,3027	0,0151		
TOT	24	24,5580			

Continua...

Tabela 2C - continuação

Ac. Urônicos					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	8,4378	2,1095	28,2126	2,87
RES	20	1,4954	0,0748		
TOT	24	9,9332			

Acetil					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	4,8527	1,2132	556,4753	2,87
RES	20	0,0436	0,0022		
TOT	24	4,8963			

Extrativos					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	5,6786	1,4197	36,4428	2,87
RES	20	0,7791	0,0390		
TOT	24	6,4578			

Cinzas					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	0,4707	0,1177	284,2488	2,87
RES	20	0,0083	0,0004		
TOT	24	0,4790			

S/G					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	1,6067	0,4017	29,9496	2,87
RES	20	0,2682	0,0134		
TOT	24	1,8750			

Celulose					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	4	254,7417	63,6854	494,4454	2,87
RES	20	2,5760	0,1288		
TOT	24	257,3177			

Hemicelulose					
FV	GL	SQ	QM	F calc	F tab
TRAT	5	3545,4899	709,0980	4316,5770	2,87
RES	24	3,9426	0,1643		
TOT	29	3549,4324			

ANEXO D

Tabela 1D - Condições e resultados do branqueamento das amostras oriundas de madeiras de diferentes idades do clone A.

Condições e Resultados	Clone A - 1 ANO				Clone A - 3 ANOS				Clone A - 5 ANOS			
	Estágios de Branqueamento				Estágios de Branqueamento				Estágios de Branqueamento			
	O	D _{hot}	(EP)	D	O	D _{hot}	(EP)	D	O	D _{hot}	(EP)	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	105	95	85	80	105	95	85	80	105	95	85	80
Tempo, min	60	120	90	120	60	120	90	120	60	120	90	120
Pressão, Bar	6				6				6			
O ₂ , Kg/T	20,0				20,0				20,0			
H ₂ O ₂ , kg/t			3,0				3,0				3,0	
NaOH, kg/t	20,0		10,0		20,0		10,0		20,0		10,0	
ClO ₂ , kg/t		19,6		3,0		19,0		3,0		17,4		1,0
H ₂ SO ₄ , kg/t		8,0		2,5		8,0		2,5		8,0		3,5
pH final		3,5	11,4	4,1		3,1	11,5	3,7		2,9	11,4	3,3
Reagente Consumido, %			98,0	100,0			92,0	100,0			98,0	100,0
Número kappa	9,8		2,2		9,5		1,7		8,7		1,6	
Alvura AD., % ISO	58,6	79,2	88,0	90,4	57,0	76,6	87,4	90,1	62,2	79,0	88,5	90,3
Alvura OD., %ISO				88,7				88,2				88,2
Reversão, % ISO				1,7				1,9				2,1
Ganho de Alvura, % ISO												
Viscosidade, cP	18,3		13,6	12,8	21,4		14,2	13,2	20,1		12,1	10,8
HexA's (marrom), mmol/kg	63,0				53,0				54,1			
TOC, kg/ton	-		3,1		-		2,9		-		2,6	
Rendimento, % (via TOC)	-		97,8		-		97,9		-		97,9	
DQO Total, kg O ₂ /ton	-		7,5		-		6,9		-		6,1	

Condições e Resultados	Clone A - 6 ANOS				Clone A - 7 ANOS			
	Estágios de Branqueamento				Estágios de Branqueamento			
	O	D _{hot}	(EP)	D	O	D _{hot}	(EP)	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	105	95	85	80	105	95	85	80
Tempo, min	60	120	90	120	60	120	90	120
Pressão, Bar	6				6			
O ₂ , Kg/T	20,0				20,0			
H ₂ O ₂ , kg/t			3,0				3,0	
NaOH, kg/t	20,0		10,0		20,0		10,0	
ClO ₂ , kg/t		19,6		10,0		21,4		10,0
H ₂ SO ₄ , kg/t		8,0				8,0		
pH final		3,2	11,3	3,4		2,5	11,2	3,5
Reagente Consumido, %			100,0	100,0			100,0	100,0
Número kappa	9,8		2,0		10,7		1,8	
Alvura AD., % ISO	55,7	75,0	86,3	90,4	50,6	72,7	85,1	90,4
Alvura OD., %ISO				88,6				88,3
Reversão, % ISO				1,8				2,1
Ganho de Alvura, % ISO								
Viscosidade, cP	21,1		13,3	12,9	22,5		13,5	12,0
HexA's (marrom), mmol/kg	51,5				56,7			
TOC, kg/ton	-		3,4		-		3,1	
Rendimento, % (via TOC)	-		97,8		-		97,8	
DQO Total, kg O ₂ /ton	-		8,7		-		7,1	

Tabela 2D - Condições e resultados do branqueamento das amostras oriundas de madeiras de diferentes idades do clone B.

Condições e Resultados	Clone B - 1 ANO				Clone B - 3 ANOS				Clone B - 5 ANOS			
	Estágios de Branqueamento				Estágios de Branqueamento				Estágios de Branqueamento			
	O	D _{hot}	(EP)	D	O	D _{hot}	(EP)	D	O	D _{hot}	(EP)	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	105	95	85	80	105	95	85	80	105	95	85	80
Tempo, min	60	120	90	120	60	120	90	120	60	120	90	120
Pressão, Bar	6				6				6			
O ₂ , Kg/T	20,0				20,0				20,0			
H ₂ O ₂ , kg/t			3,0				3,0				3,0	
NaOH, kg/t	20,0		10,0		20,0		10,0		20,0		10,0	
ClO ₂ , kg/t		19,8		10,0		18,2		8,0		16,2		1,0
H ₂ SO ₄ , kg/t		8,0				8,0		1,3		8,0		3,0
pH final		3,5	11,2	2,8		3,0	11,2	2,9		2,8	11,3	3,7
Reagente Consumido, %			92,0	100,0			96,0	100,0			99,0	100,0
Número kappa	9,9		1,9		9,1		2,0		8,1		2,0	
Alvura AD., % ISO	50,9	73,6	85,6	90,4	54,9	75,5	86,7	90,6	59,3	79,0	88,3	90,2
Alvura OD., %ISO				88,6				88,4				87,9
Reversão, % ISO				1,8				2,2				2,3
Ganho de Alvura, % ISO												
Viscosidade, cP	22,3		17,2	15,1	24,1		16,0	13,8	19,0		12,9	12,7
HexA's (marrom), mmol/kg	48,8				50,9				49,9			
TOC, kg/ton	-		3,1		-		2,8		-		2,7	
Rendimento, % (via TOC)	-		97,8		-		97,9		-		97,9	
DQO Total, kg O ₂ /ton	-		7,6		-		6,0		-		5,2	

Condições e Resultados	Clone B - 7 ANOS				Clone B - 8 ANOS			
	Estágios de Branqueamento				Estágios de Branqueamento			
	O	D _{hot}	(EP)	D	O	D _{hot}	(EP)	D
Consistência, %	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	105	95	85	80	105	95	85	80
Tempo, min	60	120	90	120	60	120	90	120
Pressão, Bar	6				6			
O ₂ , Kg/T	20,0				20,0			
H ₂ O ₂ , kg/t			3,0				3,0	
NaOH, kg/t	20,0		10,0		20,0		10,0	
ClO ₂ , kg/t		18,4		8,0		21,2		10,0
H ₂ SO ₄ , kg/t		8,0		1,3		8,0		
pH final		2,6	11,2	2,8		2,7	11,0	2,9
Reagente Consumido, %			92,0	100,0			92,0	100,0
Número kappa	9,2		1,9		10,6		2,3	
Alvura AD., % ISO	55,2	76,1	87,1	90,8	48,8	71,1	85,3	90,2
Alvura OD., %ISO				88,8				88,5
Reversão, % ISO				2,0				1,7
Ganho de Alvura, % ISO								
Viscosidade, cP	24,5		14,4	13,2	26,3		16,6	14,8
HexA's (marrom), mmol/kg	51,3				51,1			
TOC, kg/ton	-		2,7		-		3,0	
Rendimento, % (via TOC)	-		97,9		-		97,8	
DQO Total, kg O ₂ /ton	-		6,0		-		6,7	