

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL**

**QUALIDADE DA MADEIRA DE *Eucalyptus Urograndis*,
PLANTADO NO DISTRITO FEDERAL, PARA PRODUÇÃO
DE CELULOSE KRAFT**

JULIA DE ALMEIDA COSTA

**ORIENTADOR: PROF. DR. JOAQUIM CARLOS GONÇALEZ
CO-ORIENTADOR: PROF. DR. FRANCIDES GOMES DA SILVA
JÚNIOR**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

**PUBLICAÇÃO PPGEFL.DM - 153/2011
BRASÍLIA, FEVEREIRO - 2011**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL

QUALIDADE DA MADEIRA DE *Eucalyptus Urograndis*, PLANTADO
NO DISTRITO FEDERAL, PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT

JULIA DE ALMEIDA COSTA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA FLORESTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

APROVADA POR:

JOAQUIM CARLOS GONÇALEZ, Doutor (Departamento de Engenharia Florestal –
UnB). **(Orientador)**

ALEXANDRE FLORIAN DA COSTA, Doutor (Departamento de Engenharia Florestal –
UnB). **(Examinador interno)**

THERESE HOFMAN GATTI, Doutora (Departamento de Artes Visuais - UnB).
(Examinador externo)

FICHA CATALOGRÁFICA

COSTA, JULIA DE ALMEIDA

Qualidade da madeira de *Eucalyptus urograndis*, plantado no Distrito Federal, para produção de celulose kraft. 2011.

xiii, 86p., 210 x 297 mm (EFL/FT/UnB), Mestre, Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Florestal

1. Madeira

3. Polpação Kraft

I. EFL/FT/UnB

2. Caracterização

4. Qualidade

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

COSTA, J.A. (2011). Qualidade da madeira de *Eucalyptus urograndis*, plantado no Distrito Federal, para produção de celulose kraft. Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais, Publicação PPGEFL.DM-153/2011, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 86p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTORA: Julia de Almeida Costa

TÍTULO: Qualidade da madeira de *Eucalyptus urograndis*, plantado no Distrito Federal, para produção de celulose kraft.

GRAU: Mestre

ANO: 2011

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. A autora reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito da autora.

Julia de Almeida Costa

Avenida Central Bloco 1265 casa 02, Núcleo Bandeirante.

71710-028 – Brasília – DF – Brasil.

AGRADECIMENTOS

Minhas primeiras palavras são de agradecimento a Deus que me permitiu alcançar mais uma vitória em minha trajetória acadêmica, pela sua presença constante em minha vida e pelo auxílio nas minhas escolhas, sempre iluminando meus caminhos.

Aos meus pais, Julieta e Ivanovitch, minhas irmãs Rita e Mírian, e a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Ao Prof. Dr. Joaquim Carlos Gonzalez, meu orientador, pela colaboração, paciência, incentivo e conhecimentos repassados durante todo o desenvolvimento deste trabalho, além da amizade formada.

À ESALQ (USP/Piracicaba), fico grata pela disponibilização de seus laboratórios e equipamentos, em especial ao Laboratório de Química Celulose e Energia (LQCE), sem o qual seria impossível a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Francides Gomes e aos amigos do LQCE, agradeço pela presteza e auxílio dispensados a mim durante a execução deste estudo, pelos ensinamentos e conhecimentos de grande valia que foram repassados durante toda a minha estadia em Piracicaba.

À Universidade de Brasília (UnB) e ao Departamento de Engenharia Florestal (EFL), que me proporcionaram a oportunidade de um estudo de excelência e pela contribuição em minha formação profissional.

Ao programa de Pós Graduação em Ciências Florestais.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela ajuda financeira na concessão da bolsa de mestrado.

Meu muito obrigado a todos que de alguma forma passaram pela minha vida e contribuíram direta ou indiretamente na construção deste trabalho e de quem sou hoje.

RESUMO

QUALIDADE DA MADEIRA DE *Eucalyptus Urograndis*, PLANTADO NO DISTRITO FEDERAL, PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT

No presente estudo, foi realizada a caracterização tecnológica e a produção de polpa celulósica não branqueável da madeira de *Eucalyptus urograndis* com 6 anos de idade, proveniente de um plantio localizado na Fazenda Água Limpa – FAL (DF). O objetivo do trabalho foi caracterizar a qualidade da madeira de *Eucalyptus urograndis* para a produção de celulose utilizando-se o processo kraft convencional. A carga de álcali ativo utilizada nos cozimentos kraft foi de 19, 21, 23 e 25%. O delineamento experimental adotado foi o inteiramente casualizado. Os resultados indicaram que as fibras do material apresentaram boa flexibilidade e podem ser consideradas boas para a produção de papel. A composição química e a densidade básica da madeira representam o material comercialmente utilizado no Brasil para produção de polpa celulósica de fibra curta, com exceção do elevado teor de extrativos. O rendimento depurado variou de 48,7 a 51,5%; e o número kappa e a viscosidade tradicionalmente utilizados no processo de polpação kraft não branqueada foram alcançados com as cargas alcalinas aplicadas nos cozimentos, destacando-se a carga de 19%, que mostrou melhor performance em termos de deslignificação e rendimento. O álcali ativo residual e o Ph do licor negro atingiram os valores recomendados para a prevenção da re-precipitação da lignina. Os parâmetros obtidos no processo de polpação revelaram um bom nível de deslignificação da polpa em cozimentos brandos, apresentaram valores próximos aos encontrados na literatura e qualidades tecnológicas apropriadas para a produção de polpa celulósica.

Palavras-chave: *Eucalyptus Urograndis*, Caracterização tecnológica, Polpação Kraft.

ABSTRACT

WOOD QUALITY OF *Eucalyptus Urograndis* PLANTED IN DISTRITO FEDERAL FOR PRODUCTION OF KRAFT PULP.

In this study, it was performed the technological characterization and production of not blanchable pulp in wood of 6 years old *Eucalyptus urograndis*, from a plantation located in Fazenda Água Limpa - FAL (DF). This research aimed to characterize the wood quality of *Eucalyptus urograndis* for pulp production using the conventional kraft process. The active alkali charge used in kraft baking was 19, 21, 23 and 25%. The experimental design was completely randomized. The results indicate that the fibers of the material presented good flexibility and can be considered good for paper production. The chemical composition and density wood represent the material used commercially in Brazil for production of hardwood pulp, with the exception of the high content of extractives. The pulp yield ranged from 48.7 to 51.5%, and the kappa number and viscosity traditionally used for not blanchable kraft pulping were achieved with the alkaline loads applied in the kraft baking, highlighting the charge of 19%, which showed better performance in terms of delignification and yield. The residual active alkali and pH of the black liquor reach the values recommended for the prevention of re-precipitation of the lignin. The parameters obtained in the pulping process showed a good level of pulp delignification in mild baking, presented similar values to those found in the literature and suitable technological qualities for pulp production.

Key words: *Eucalyptus urograndis*, Technological characterization, Kraft pulping.

SUMÁRIO

2 OBJETIVOS	2
2.1 Objetivo Geral.....	2
2.2 Objetivos Específicos	2
3 HIPÓTESE	3
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
4.1 <i>Eucalyptus urograndis</i>	3
4.2 Qualidade da madeira	4
4.3 Processo de polpação kraft	10
4.4 Deslignificação da madeira.....	12
5 METODOLOGIA.....	16
5.1 Origem do material	16
5.2 Coleta e amostragem	17
5.3 Classificação dos cavacos.....	18
5.3.1 Dimensões dos cavacos.....	18
5.4 Caracterização morfológica das fibras.....	18
5.5 Composição química	19
5.6 Densidade básica	20
5.7 Processo de polpação	20
5.8 Parâmetros determinados na polpa.....	21
5.9 Deslignificação da madeira ao longo do processo de polpação	22
5.10 Parâmetros determinados no licor negro.....	23
5.11 Delineamento experimental e análise estatística.....	23
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
6.1 Dimensões de fibras	23
6.2 Composição química da madeira	26
6.3 Densidade básica da madeira	28
6.4 Classificação granulométrica dos cavacos da madeira em estudo	29
6.5 Processo de Polpação.....	34
6.6 Análise do processo de polpação a partir do licor negro	44
7 CONCLUSÕES	51
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
ANEXOS.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições de cozimento para o processo convencional.....	21
Tabela 2 - Parâmetros determinados na polpa ao final de cada cozimento.	22
Tabela 3 - Parâmetros determinados nos licores coletados ao longo do cozimento.	23
Tabela 4 - Dimensões médias e inter-relações dos parâmetros dimensionais de fibras da madeira do híbrido de <i>E. urograndis</i>	24
Tabela 5 - Composição química da madeira urograndis estudada.....	26
Tabela 6 - Densidade básica da madeira do híbrido <i>E. urograndis</i> estudado.	28
Tabela 7 - Dimensões dos cavacos da madeira em estudo.	30
Tabela 8 - Valores médios dos parâmetros determinados nos cozimentos kraft convencional.....	34
Tabela 9 - Valores médios dos parâmetros determinados nos licores provenientes do cozimento kraft.	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Local de coleta da madeira de <i>Eucalyptus urgrandis</i>	16
Figura 2 - Amostragem de discos por árvore.....	17
Figura 3 - Conjunto de peneiras Chip Class TMI - Testing machines Inc.....	18
Figura 4 - Moinho Wiley (esquerda) e Peneiras de 40/60 mesh (direita).	20
Figura 5 - Digestor M&K 610 utilizado no processo de polpação.....	21
Figura 6 - Distribuição média dos cavacos para as cinco árvores por classe de espessura.	31
Figura 7 - Distribuição média dos cavacos para as cinco árvores por classe de comprimento.	32
Figura 8 - Distribuição média dos cavacos para as cinco árvores por classe de largura.....	33
Figura 9 - Valores de número kappa médio em função do álcali ativo para o processo de polpação kraft convencional.	36
Figura 10 - Valores de rendimentos depurados médios em função do álcali ativo para o processo de polpação kraft convencional.	37
Figura 11 - Valores de teor de rejeitos médio em função do álcali ativo para o processo de polpação kraft convencional.	39
Figura 12 - Valores médios de ácidos hexenurônicos em função do álcali ativo para o processo de polpação kraft convencional.	40
Figura 13 - Valores de viscosidade média em função do álcali ativo para o processo de polpação kraft convencional.	41
Figura 14 - Valores médios de seletividade média em função do álcali ativo para o processo de polpação kraft convencional.	43
Figura 15 - Valores médios do teor de lignina residual médio no licor em função do álcali ativo.	46
Figura 16 - Valores médios de teor de sólidos totais médio no licor em função do álcali ativo.	47
Figura 17 - Valores médios de matéria orgânica e inorgânica média no licor em função do álcali ativo.	48
Figura 18 - Valores médios do álcali residual e pH do licor negro em função da carga alcalina aplicada no cozimento kraft.	49

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIações

abs: absorbância
a.s: absolutamente seco
C: comprimento
CF: coeficiente de flexibilidade
cP: centipóides
C.V: coeficiente de variação
DL: diâmetro do lume
D.P: desvio padrão
E: espessura de paredes
EFC: livre de cloro elementar
ESALQ: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz
FAL: Fazenda Água Limpa
FP: fração parede
FrR: frequência relativa
FrRA: frequência acumulada
g/cm³: gramas por centímetro cúbico
g/l: gramas por litro
ha: hectare
IPT: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
IR: Índice de Runkel
L: largura
l/kg: litros por quilograma
LQCE: Laboratório de Química Celulose e Energia
nm: nanômetros
R²: coeficiente de determinação
SAEG: Sistema de Acompanhamento Estatístico-Gerencial
SENAI: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
TAPPI: Technical Association of Pulp and Paper Industry
TCF: totalmente livre de cloro
UV: ultra violeta
UnB: Universidade de Brasília
µm: micrômetro
µmol/g: micromol por grama

1 INTRODUÇÃO

A demanda crescente de polpa celulósica com propriedades específicas tem estimulado pesquisas de matérias-primas mais apropriadas à sua produção.

A combinação, cada vez mais avançada, entre ciclo de menor crescimento da floresta e técnicas avançadas de clonagem permite introduzir melhorias genéticas com menor espaço de tempo, levando a um impacto qualitativo e quantitativo na produção de matéria-prima para pasta celulósica.

O híbrido de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla* conhecido como urograndis, possui uma madeira de maior densidade em relação às espécies que o originou, sendo um dos clones mais plantados em reflorestamentos no Brasil, devido a sua grande capacidade de produção de celulose.

O processo de polpação kraft é o método dominante de produção de celulose em todo mundo. Empregando uma combinação de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio a altas temperaturas, a lignina é degradada efetivamente em fragmentos solúveis em água liberando fibras de polpa predominantemente compostas de celulose e hemicelulose.

As principais vantagens desse processo sobre os demais são a grande flexibilidade com relação às espécies de madeiras; ciclos de cozimento mais curtos, a polpa pode ser branqueada a altos níveis de alvura, pode ser usada para madeiras resinosas, produz polpas de alta resistência, subprodutos valiosos como “tall oil”, terebintina, e apresenta um eficiente sistema de recuperação dos reagentes. O processo kraft, contudo, apresenta algumas desvantagens, como o alto custo de investimento na construção da fábrica, inevitável poluição odorífica dos gases produzidos, baixo rendimento de polpação e o alto custo de branqueamento (IPT/SENAI, 1988).

Desde o desenvolvimento do processo kraft, diversas modificações vêm sendo implementadas de forma a melhorar sua eficiência, em termos de rendimento, propriedades da polpa obtida e implantação de seqüências de branqueamento ECF (livre de cloro elementar) e TCF (totalmente livre de cloro) como forma de reduzir o impacto ambiental (VASCONCELOS, 2005).

Como em outros tipos de processos kraft contínuos modernos, também é necessário garantir distribuição uniforme de temperatura e dos reagentes de

cozimento, perfil de álcali constante ao longo do vaso de cozimento, concentração mínima de lignina dissolvida no final do cozimento, um mínimo de picos da temperatura de cozimento e manutenção de concentração suficiente de álcali na fase principal e residual de deslignificação (MARCOCCIA *et al.*, 1996).

Os estudos de polpação buscam aprofundar a compreensão do efeito das propriedades da madeira e das condições do processo sobre a qualidade da polpa celulósica, representando um significativo avanço do processo kraft tornando-o mais competitivo e também fornece subsídios à indústria para a definição de estratégias de processamento ou ainda para a compreensão do comportamento das variáveis do processo produtivo sob condições específicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo foi caracterizar a qualidade da madeira de *Eucalyptus urograndis* para a produção de celulose utilizando os processos kraft convencional.

2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos a pesquisa visou a caracterização tecnológica da madeira de *Eucalyptus urograndis* e a produção de celulose através da:

- Determinação da densidade básica;
- Determinação das dimensões das fibras e suas relações;
- Determinação da composição química da madeira: holoceluloses, lignina e extrativos;
- Produção de polpas não branqueáveis a partir dos processos de polpação kraft convencional, variando-se a carga de álcali ativo em 19, 21, 23 e 25%.

3 HIPÓTESE

A madeira do híbrido *Eucalyptus urograndis* proveniente do Distrito Federal - DF, apresenta qualidades tecnológicas para a produção de celulose kraft.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 *Eucalyptus urograndis*

O gênero *Eucalyptus* pertence à família Myrtaceae, compreendendo 70 gêneros e 3000 espécies entre arbustos e árvores, e apresenta-se como matéria-prima de uso múltiplo, pois além da utilização preferencial do tronco das árvores para celulose e papel, outras aplicações foram agregadas, como o de madeira sólida serrada, energia e chapas, além da produção de óleos voláteis (RIZZINI, 1981).

De acordo com Oliveira *et al.* (1999), o gênero *Eucalyptus* é representado por árvores com alta taxa de crescimento, plasticidade, forma retilínea do fuste, desrama natural e madeira com variações nas propriedades tecnológicas, adaptadas às mais variadas condições de uso.

O melhoramento de plantas consiste basicamente em modificar seu patrimônio genético, com a finalidade de obter variedades, ou híbridos, capazes de apresentar maior rendimento possível, com produtos de alta qualidade e capazes de se adaptar às condições de um determinado ambiente, além de exibirem resistência às pragas e doenças (SANTOS, 2005).

O *E. urograndis* é um híbrido desenvolvido no Brasil, através do cruzamento do *E. grandis* x *E. urophylla*. A primeira plantação com *E. urograndis* ocorreu no estado do Espírito Santo em 1979, mas foi na década de 1990 que essa espécie impulsionou o ritmo de crescimento florestal, bem como a qualidade mais homogênea das florestas plantadas (LOPES, 2008).

Atualmente mais de 600.000 ha são cultivados com este híbrido, constituindo a base da silvicultura clonal brasileira. O *E. urograndis* apresenta um ótimo comportamento em viveiro, destacando-se o enraizamento (70% ou mais por macroestaquia), e no campo, destaca-se pela resistência ao fungo *Puccinia psiidi*, causador da ferrugem (RUY, 1998).

Segundo Carvalho (2000), o objetivo do cruzamento destas duas espécies é obter plantas com um bom crescimento, características do *E. grandis*, assim como

um leve aumento na densidade da madeira e melhorias no rendimento e propriedades físicas da celulose, características do *E. urophylla*.

Para Gouvêa *et al.* (1997) a rusticidade, propriedades da madeira e resistência ao déficit hídrico do *E. urophylla*, fazem com que as plantas desta espécie possuam alto potencial para programas de hibridação com o *E. grandis*, que possui um bom desenvolvimento silvicultural, sendo possível obter material mais homogêneo e com qualidades da madeira desejáveis. De acordo com Montanari (2007), o *Eucalyptus urograndis* apresenta boas características quanto à adaptação aos diferentes sítios florestais e, além disso, é mais produtivo e apresenta melhor característica da madeira.

Algumas características anatômicas e físicas da madeira de *Eucalyptus urograndis* de acordo com Souza (2008) são:

- Cerne distinto do alburno e de cor rosa claro;
- Camadas de crescimento pouco demarcadas;
- Vasos visíveis a olho nu, difusos, arranjo diagonal, solitários, frequência 8-13/mm², diâmetro tangencial do lume de 76,91 a 133,25 µm, placas de perfuração simples, pontoações circulares a ovaladas abundantes;
- Fibras de paredes delgadas, comprimento médio de 1030 µm;
- Densidade básica média que varia de 0,48 a 0,60 g/cm³.

4.2 Qualidade da madeira

A qualidade da madeira é a soma de todas as características e propriedades que afetam o rendimento em produtos finais e sua adequação para as aplicações pretendidas. A qualidade final dos produtos pode ser afetada por características da madeira, como: densidade, rigidez, estabilidade, presença de nós, cerne, bolsas de resina, teor de lignina, teor de extrativos e outros (AMBIENTE BRASIL, 2009). Segundo Kikuti *et al.* (1996), a madeira de melhor qualidade é aquela que apresenta menor quantidade de defeitos, os quais lhes são intrínsecos (genéticos) ou resultantes do processo de corte, transporte, desdobro e/ou secagem da madeira.

A utilização da madeira de eucalipto tem aumentado significativamente nas últimas décadas, e o volume de informações sobre as diferentes espécies vem crescendo no mesmo ritmo. Variações da qualidade da madeira de eucalipto ocorrem em níveis de estrutura anatômica, composição química e propriedades

físicas, podendo ser detectadas significativas diferenças inter e intraespecíficas (TOMAZELLO, 1994).

4.2.1 Anatomia

No que tange à anatomia da madeira, García (1995) afirmou que os estudos anatômicos não interessam apenas na identificação das espécies. Eles possibilitam, ainda, estabelecer prováveis relações com as características gerais da madeira, resistência mecânica, trabalhabilidade e permeabilidade. Para Dadswell (1972), os elementos de vaso, fibras, parênquima radial e longitudinal compõem a estrutura anatômica da madeira dos eucaliptos, com variações dentro e entre diferentes grupos de espécies.

Segundo Oliveira (1997), a relação entre o volume ocupado pelos vasos, fibras (espessura da parede) e parênquima são fatores importantes nas propriedades físicas e mecânicas da madeira de diferentes espécies de eucaliptos. O mesmo autor informou que a porcentagem de fibras no eucalipto é de 65%, a de vasos 17%, a de células parenquimáticas 18% e que os tecidos fibrosos ocupam de 30 a 70% do volume, sendo mais abundantes nas madeiras de alta massa específica. Desta forma, o estudo do lenho sob o aspecto microscópico deve considerar características como o comprimento, o diâmetro e a espessura das paredes celulares.

A espessura da parede das fibras está relacionada aos fatores genéticos, ambientais e à idade da árvore, sendo importante no controle das propriedades do papel, principalmente a sua resistência ao rasgo (SHIMOYAMA, 1990). A esse respeito, Duarte (2007) descreve que os papéis fabricados com fibras de menor diâmetro e maior espessura de paredes, em geral levam a melhores resultados de resistência ao rasgo e uma maior opacidade.

O comprimento, largura, espessura da parede e diâmetro do lume das fibras da madeira dos eucaliptos, representam diferentes estágios de seu desenvolvimento e são controlados por processos fisiológicos distintos. O comprimento das fibras é diretamente influenciado pelas divisões periclinais das células cambiais, que são controladas pela taxa de hormônios ligados à sazonalidade, condições ambientais e fatores genéticos (SHIMOYAMA, 1990).

Hillis & Brown (1978) afirmaram que as diferenças entre a madeira formada ao longo da idade em uma árvore são maiores do que as existentes entre as árvores de

uma mesma espécie. Verificaram que para espécies de eucaliptos, o comprimento, diâmetro e a espessura da parede das fibras aumentam com a idade, com valores máximos do 10º ao 30º ano.

De acordo com Barrichelo e Brito (1976), a espessura da parede das fibras apresentada pelas espécies de eucalipto, se encontra na faixa de 2,5 a 6,0 µm, para largura geralmente observam-se valores entre 12 a 20 µm e o comprimento médio das fibras é de aproximadamente 0,75 a 1,30 mm.

Amidon (1981) menciona que o comprimento de fibra e espessura de parede são os parâmetros mais importantes da fibra, os quais exercem influência sobre o coeficiente de flexibilidade, fração parede e índice de Runkel, sendo este último parâmetro expresso por 2 vezes a relação espessura de parede/diâmetro do lume da fibra. Assim, para Foelkel *et al.* (1978), índices de Runkel superiores a 1,5 ou frações paredes maiores que 60% são desaconselháveis para a fabricação de papel, embora a resistência ao rasgo seja favorecida.

4.2.2 Características Químicas

A composição química da madeira é caracterizada pela presença de componentes fundamentais e acidentais. Os componentes fundamentais caracterizam a madeira, pois são parte integrante das paredes das fibras e da lamela média. São considerados componentes fundamentais, a celulose, as hemiceluloses e a lignina. Os extrativos atuam como componentes complementares ou acidentais e também devem ser quantificados (OLIVEIRA, 1997 e SILVA, 2002). O conjunto da celulose e das hemiceluloses compõe o conteúdo total de polissacarídeos contidos na madeira sendo denominado holocelulose (ZOBEL e VAN BUIJTENEN, 1989).

Colodette *et al.* (2004) avaliaram 10 madeiras do gênero *Eucalyptus*, incluindo *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus nitens*, *Eucalyptus grandis*, e o híbrido *urograndis*, com idade variando de 4,8 a 11,0 anos, e concluíram que os teores de carboidratos, lignina e extrativos em etanol/tolueno variam nas faixas de 70%-74,5%; 24,1%-28% e 1,3%-2,7%, respectivamente.

De acordo com Santos (2000), o conhecimento da composição química da matéria-prima destinada à produção de celulose é de grande valia. Os teores de lignina e extrativos são considerados características químicas fundamentais, uma vez que os dados fornecerão condições para que se estabeleçam os parâmetros do

processo de polpação, como o consumo de reagentes, rendimento em celulose, quantidade de sólidos gerados no licor negro e o potencial de produção industrial.

Ligninas são substâncias complexas, macromoléculas tridimensionais de origem fenilpropanóica, encontradas na maioria das plantas superiores em maior concentração na lamela média do que nas subcamadas da parede secundária dos traqueídeos, vasos, fibras, etc., tendo função adesiva entre fibras, o que confere dureza e rigidez à parede celular. Enquadram-se entre as substâncias naturais mais abundantes da face da terra, ocupando cerca de 30% dos carbonos da biosfera (FENGEL e WEGENER, apud ABREU e OERTEI, 1999).

A lignina é um constituinte considerado indesejável para a produção de polpa celulósica. As operações de cozimento e branqueamento visam remover a maior parte possível da lignina, sem causar dano apreciável às fibras. Entretanto, a existência de um residual ótimo de lignina na polpa não branqueada concorre para que a fibra se torne mais rígida, o que resulta em polpa celulósica com boas propriedades de resistência (KIYOHARA e REDKO, 1997; RODRIGUES *et al.*, 1997).

Por outro lado, madeiras com alto teor de lignina, normalmente, exigem maior carga de produtos químicos para a sua deslignificação, o que de acordo com Alencar (2002), implica numa maior degradação dos carboidratos e dissolução dos polissacarídeos de baixo peso molecular, causando redução no rendimento, queda de viscosidade da polpa e resistência física, além de gerar também maior quantidade de sólidos para queima na caldeira.

Uma pequena redução no teor de lignina teria importante impacto no rendimento, custos de processamento e impactos ambientais. Em geral, os métodos para medir e monitorar alterações no teor de lignina são demorados, caros e imprecisos. No entanto, inovações mais recentes são promissoras, como a utilização da espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) com madeira moída (KIYOHARA & REDKO, 1997; RODRIGUES *et al.*, 1997).

De acordo com Duarte (2007), espécies de folhosas distintas requerem diferentes condições de operação no processo de polpação e branqueamento, para atingirem o mesmo grau de deslignificação, que é expresso na forma de número kappa e alvura respectivamente.

A celulose, principal componente da parede celular, é um polissacarídeo linear constituído de unidades anidro pirano glicose com ligações glicosídicas do tipo $\beta(1-$

4), com alto grau de polimerização. Sob o ponto de vista técnico o termo "celulose" compreende o resíduo fibroso proveniente da deslignificação parcial ou total da matéria-prima vegetal empregada. A celulose é o principal constituinte da polpa, determinando a maioria das propriedades do papel. Ela exerce influência na resistência da fibra individual e nas ligações entre as fibras e, associada com as hemiceluloses, determina as características da polpa celulósica, em termos de rendimento e de resistência (GOMES, 2007).

As hemiceluloses também são polissacarídeos e diferem da celulose por serem polímeros ramificados e de cadeia com menor grau de polimerização. O termo pentosana é aplicado às hemiceluloses cujas unidades monoméricas têm apenas 5 carbonos. São polissacarídeos não celulósicos presentes na madeira e consistem, principalmente, de xilanas e arabinanas. As xilanas são as principais hemiceluloses das folhosas.

Sabe-se que as hemiceluloses são constituintes desejáveis na polpação, pois contribuem para o rendimento e apresentam efeitos benéficos na ligação interfibras e na resistência da polpa celulósica. Em virtude de suas qualidades desejáveis, a maior parte dos processos de obtenção de polpa celulósica procura remover o mínimo possível de hemiceluloses (GOMES, 2007). A esse respeito, Almeida *et al.* (2000) descreve que as hemiceluloses facilitam também a refinação das fibras e na interação de produtos químicos adicionados no processo de fabricação do papel.

Resultados obtidos por Bertolucci & Penchel (1993), com testes em nove clones de *Eucalyptus*, mostraram significativa variação entre os teores de hemiceluloses na madeira.

4.2.3 Características Físicas

A densidade básica tem-se mostrado um bom índice universal para avaliar a qualidade da madeira, sendo essa propriedade a que mais informações fornece sobre as demais características das madeiras (FOELKEL *et al.*, 1990). A densidade básica é uma propriedade física da madeira definida como a relação entre o peso absolutamente seco de madeira e o seu volume saturado, sendo a mesma de fundamental importância para o processo de polpação, tendo em vista os aspectos econômicos relacionados ao consumo específico de madeira, influência nas variáveis do processo de polpação e nas características da polpa celulósica (SILVA, 2005). Em termos químicos, a densidade é reflexo da porcentagem dos diferentes

constituintes que são celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos. É influenciada também pelas dimensões dos elementos anatômicos como comprimento, largura, espessura da parede e diâmetro do lúmen das fibras ou traqueídeos (PANSHIN e ZEEUW, 1980)

A densidade básica da madeira varia em função de muitos fatores como a idade e a taxa de crescimento das árvores, do clima, dos tratamentos silviculturais, do sítio, do local de amostragem no tronco, entre outros. Dessa forma, a densidade básica da madeira varia entre e dentro de árvores de uma mesma espécie (SHIMOYAMA, 1990; LATORRACA e ALBUQUERQUE, 2000) permitindo que a madeira de *Eucalyptus* possa ter variadas finalidades. Enquanto no sentido longitudinal do tronco das árvores, a densidade básica da madeira não obedece a um padrão definido (SOUZA *et al.*, 1986), no radial tem sido verificada a tendência de aumentar o seu valor da medula para casca nas espécies do gênero *Eucalyptus* (TOMAZELLO FILHO, 1985).

Para a indústria de celulose e papel, uma avaliação adequada da densidade básica fornece indicações bastante precisas acerca da impregnação dos cavacos e rendimento do processo e geralmente está associada às características de qualidade e de resistências físico-mecânicas da polpa (QUEIROZ *et al.*, 2004).

Assim sendo, Foelkel *et al.* (1990) afirmam que madeiras menos densas levam a redução do rendimento volumétrico em celulose por volume de cavacos, além de características como alto teor de vasos de dimensões demasiadas, indesejáveis para papéis de impressão, ou alto teor de parênquima, gerando maior teor de finos. Em contra partida, apesar de madeiras mais densas mostrarem um baixo consumo específico por tonelada de celulose, bem como boas resistências ao rasgo, trazem problemas, tanto operacionais quanto de qualidade do produto, tais como, dificuldades de picagem e impregnação dos cavacos, consumindo altas quantidades de reagentes e levando a baixos rendimentos gravimétricos e elevados teores de rejeitos. Os mesmos autores definem que os limites da densidade básica para o gênero *Eucalyptus* pode variar de 0,30 a 0,80 g/cm³, no entanto, o aconselhável para produção de polpa celulósica varia entre 0,45 a 0,65 g/cm³.

4.3 Processo de polpação kraft

O processo de produção de celulose é designado genericamente de polpação, cujo termo é utilizado para descrever os vários processos de redução da madeira para componentes fibrosos. O objetivo da polpação química é degradar e dissolver a lignina, deixando a maior parte da celulose e das hemiceluloses intacta nas fibras (SMOOK, 1990).

O processo de polpação kraft é o método dominante de produção de celulose em todo mundo. Empregando uma combinação de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio a temperaturas altas, a lignina é degradada efetivamente em fragmentos solúveis em água e fibras de polpa predominantemente compostas de celulose e hemicelulose (RYDHOLM, 1965).

Segundo Smook (1994), o desenvolvimento do processo kraft ocorreu em 1879, sendo creditado ao químico alemão Dahl, onde em um esforço para encontrar um substituto para o carbonato de sódio (Na_2CO_3) no ciclo de recuperação, introduziu o sulfato de sódio (Na_2SO_4). Esse foi reduzido a sulfeto de sódio (NaOH) pela ação da fornalha da caldeira de recuperação e então introduzido no sistema de polpação. Subseqüentemente, Dahl descobriu que o sulfeto no licor de cozimento acelerava de forma significativa as reações de deslignificação e produzia uma polpa mais resistente.

O processo kraft de obtenção de celulose tem como característica básica o aquecimento dos cavacos de madeira em um vaso de pressão, o digestor, com licor de cozimento constituído, principalmente, de uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. A razão entre a quantidade de madeira e licor, bem como a concentração de licor, a umidade dos cavacos e outras variáveis, são cuidadosamente controladas (SMOOK, 1990; WALKER, 1993; SANJUAN, 1997; IPT, 1998).

De acordo com os autores, o ataque alcalino causa a ruptura das moléculas de lignina em fragmentos menores, cujos sais de sódio são solúveis no licor de cozimento. Em decorrência desse ataque químico, são dissolvidos, aproximadamente, 80% da lignina, 50% das hemiceluloses e 10% da celulose. Essa é a razão de serem obtidos baixos rendimentos nesse processo - cerca de 45 a 50%. A presença de sulfetos no álcali acelera a deslignificação e melhora a qualidade da pasta, produzindo uma pasta com menor teor de lignina para um determinado rendimento.

Segundo Gomide (1979), o sulfeto no licor de cozimento pode ser hidrolizado, de acordo com as reações 1 e 2:



O autor afirma que apesar das reações de hidrólise 1 e 2 alterarem a concentração dos íons HS^- e OH^- durante o processo de polpação kraft, apenas a reação 1 ocorre de maneira completa, sendo que a reação 2 ocorre de maneira insignificante devido ao maior valor de pH do meio. Portanto, a quantidade real de álcali disponível para as reações durante o processo de polpação kraft pode ser expressa como álcali efetivo, representado pela concentração dos reagentes químicos $[\text{NaOH}] + \frac{1}{2}[\text{Na}_2\text{S}]$; concentração essa que pode ser expressa, considerando-se como base os compostos químicos NaOH ou Na_2O .

Após o período de cozimento, uma válvula no fundo do digestor é aberta e a pressão empurra os cavacos cozidos para um tanque onde, sob a força de alívio na descarga, os cavacos desdobram-se em fibras individualizadas, formando a pasta ou polpa. É importante salientar que no processo kraft, as duas variáveis que mais influenciam são a concentração do álcali (medida pelo álcali ativo ou álcali efetivo) e a temperatura.

A mistura diluída passa pelos separadores de nós, que removem fragmentos grandes, como cavacos não cozidos, e em seguida passa pelos filtros de lavagem de massa, onde a pasta é lavada para retirada do licor aderente. A pasta resultante passa por um sistema de depuração e segue para a produção de papéis não branqueados. Dentre os gases produzidos durante o cozimento encontram-se os compostos orgânicos malcheirosos, tais como as mercaptanas, os sulfetos, a terebintina e o metanol. Os gases de alívio são condensados e a terebintina recuperada (SMOOK, 1990; SANJUAN, 1997; IPT, 1998).

Assim, de acordo com o processo acima descrito, Mocelin (2005), afirma que o processo kraft difundiu-se mundialmente pelas características de boa qualidade das fibras obtidas, por sua versatilidade em termos de matéria-prima e principalmente pela possibilidade de recuperação dos reagentes utilizados. Também no Brasil mais de 95% de toda celulose produzida tanto de fibra longa como de fibra curta, originam-se através deste processo. Porém sua principal característica desfavorável

é o baixo rendimento obtido durante o processo, resultado da solubilização de grande parte da lignina, das hemiceluloses e parte da celulose.

Outro aspecto importante a se considerar, é que várias modificações têm sido desenvolvidas e implementadas no processo kraft com o objetivo de melhorá-lo. Sen *et al.* (2000), *apud* Silva Júnior e McDonough (2002), afirma que tais modificações buscam alterar a química do processo de polpação de maneira a melhorar a seletividade em relação à remoção de lignina sem significativa degradação de carboidratos. Desta forma as condições de processo que proporcionam aumento de rendimento estão relacionadas à temperatura e ao perfil de distribuição de carga alcalina.

4.4 Deslignificação da madeira

Um dos objetivos do processo químico de polpação é o de remover a lignina da lamela média, visando à separação das fibras. Para o mecanismo de deslignificação ser completamente esclarecido, há necessidade de uma maior certeza quanto à estrutura e comportamento dos componentes da madeira durante o processo de polpação.

A deslignificação da madeira para a produção de polpa celulósica está vinculada a necessidade de impregnação do licor de cozimento em seu interior, Isso é facilitado pelo aumento da superfície de contato da madeira com o licor através da sua redução a cavacos (MIRANDA e BARRICHELO, 1991).

O transporte do licor para o interior da madeira procede segundo dois mecanismos a saber (MCDONOUGH, 1998):

- Penetração do licor de cozimento para o interior da madeira;
- Difusão dos reagentes para o interior dos cavacos para suprir a necessidade de químicos para as reações de polpação, bem como para repor aqueles que foram consumidos.

A matéria-prima é outro fator que influencia a impregnação da madeira, principalmente em relação às diferenças existentes entre as coníferas e folhosas. Embora o processo kraft possa ser empregado para todas as espécies e tipos de madeira, existem diferenças nas velocidades com que as diversas madeiras são transformadas em pasta. As folhosas são mais fáceis de cozinhar que as coníferas, não apenas devido ao seu menor teor de lignina, mas também pelo fato de que seus

vasos permitem a penetração do líquido e do fluxo para o interior do cavaco (IPT/SENAI, 1988).

Muito se encontra na literatura a respeito da influência das condições de cozimento sobre as qualidades da celulose obtida de inúmeras espécies. Nesse processo, as duas variáveis que mais influenciam a taxa de remoção da lignina e a qualidade do produto final são a concentração do álcali (medida pelo álcali ativo ou álcali efetivo) e a temperatura. Por isso, em 1956 foi desenvolvido um método para expressar o tempo de cozimento e a temperatura como uma só variável, caracterizada como Fator H (SANJUAN, 1997).

Segundo Silva Júnior (1997) essas variáveis se relacionam de forma inversa, ou seja, quanto maior a temperatura, menor o tempo de cozimento e vice-versa. Entretanto, Bugajer *et al* (1979) demonstraram que variações na qualidade da polpa podem ocorrer para um mesmo valor de fator H. Assim, esses autores concluíram que o fator H deve ser usado com certas restrições, principalmente para valores baixos, onde o tempo de cozimento é mais curto, em especial quando o tempo de impregnação é reduzido a tempos muito curtos.

Outro fator a ser considerado é a presença de sulfetos no álcali, que acelera a deslignificação e melhora a qualidade da pasta, produzindo uma pasta com menor teor de lignina para um determinado rendimento (IPT, 1998).

Nos processos alcalinos de dissolução da lignina, como é o caso do processo kraft, o número e o tipo de ligações que conectam as unidade de fenil-propano são particularmente importantes, porque estas são as únicas que, por clivagem, possibilitam a fragmentação do polímero lignina. A eficiente quebra dessas ligações constitui a reação mais importante durante a polpação química. (GELLERSTEDT, 1996). A esse respeito, Silva *et al* (2009), afirmaram que o processo kraft possibilita a remoção de grande parte da lignina presente na matriz lignocelulósica, principalmente por meio das reações de clivagens das ligações α -aril éter e β -aril éter feitas pelos ânions hidróxido e hidroxissulfeto que clivam a macromolécula de lignina em fragmentos menores e solúveis nos meios aquoso e alcalino.

Segundo Smook (1990), as reações que ocorrem no processo kraft de polpação são complexas e que a deslignificação ocorre em três fases distintas: a primeira fase é caracterizada como um processo de extração, onde ocorre a remoção inicial muito rápida de lignina. Na segunda fase há uma reação de primeira

ordem onde ocorre a remoção da maior parte da lignina, e, na terceira fase se dá a remoção da lignina residual.

As três fases da deslignificação pelo processo kraft são descritas a seguir (KLEPE, 1970; SJÖSTRÖM, 1981; OLM *et al.*, 1988; GULLICHSEN, 1999; ARAÚJO, 2000):

- Fase Inicial: Este primeiro estágio ocorre principalmente durante a fase de impregnação do cozimento, quando a temperatura é inferior a 140°C sendo controlada principalmente pela difusão. A lignina não se decompõe rapidamente nesta fase, apenas aqueles fragmentos de ligninas que são pequenos suficientemente para serem dissolvidas são extraídas da camada S₂ da parede celular, com isso, pouca quantidade de lignina é dissolvida (20-25% do total) enquanto o teor de carboidratos diminui rapidamente. Neste estágio apenas 7% do álcali é consumido pela lignina enquanto os carboidratos consomem 43%.

- Fase principal: No segundo estágio, acima de determinada temperatura - alguns autores estabelecem 140°C, enquanto outros citam 150° - a taxa de deslignificação aumenta consideravelmente, sendo acelerada proporcionalmente com o aumento da temperatura, enquanto que a porcentagem de carboidratos e a concentração de álcali no licor de cozimento diminuem apenas ligeiramente; a taxa de deslignificação se mantém alta durante esta fase, até que cerca de 90% de toda a lignina tenha sido dissolvida, ou seja, cerca de 70% de toda a lignina é dissolvida durante essa fase. A dissolução se inicia na camada S₂ da parede celular e progride até a lamela média. A deslignificação principal é fortemente dependente das concentrações de íons OH⁻ e HS⁻ e da temperatura, sendo maior a deslignificação com maiores concentrações e/ou temperatura do cozimento. A taxa de concentração dos reagentes diminui à medida que a concentração de lignina dissolvida aumenta, sendo que essa razão de deslignificação também é menor em cavacos de maior espessura, já que um dos fatores a regular a taxa de deslignificação é a difusão.

- Fase residual: Este estágio é consideravelmente mais lento que o anterior, com diminuição da deslignificação, enquanto que a degradação dos carboidratos aumenta. Essa fase pode ser regulada até certo ponto através de variações na carga alcalina e na temperatura de cozimento.

Para Smook (1990), durante um cozimento típico de polpa branqueável, aproximadamente 80% da lignina, 50% das polioses e 10% da celulose são

dissolvidas. O autor afirma ainda, que a perda relativamente baixa de celulose é explicada pela baixa acessibilidade dos íons OH nas regiões cristalinas da celulose.

A teoria de Kleinert (1966) sobre o mecanismo geral de deslignificação diz respeito às diferentes velocidades de remoção de lignina no início e final do cozimento. Segundo o autor, a lignina inicialmente removida é feita a uma velocidade maior que a lignina presente na celulose no final do cozimento, devido ao fato da lignina sofrer modificações estruturais ao longo do cozimento e se tornar menos solúvel que a lignina inicialmente presente na madeira. Assim, cozimentos a baixas temperaturas e por longos períodos de tempo conduzem a uma modificação mais intensa da lignina. Nestes casos a remoção da lignina residual é mais difícil. Por outro lado, cozimentos a mais altas temperaturas em tempos mais curtos permitem uma remoção mais fácil da lignina, já que a mesma não sofre modificações estruturais drásticas.

Durante a deslignificação ocorre também uma redução na viscosidade da polpa (medida de peso da celulose – peso molecular médio). Permitindo-se que a viscosidade da polpa caia para um nível crítico, a resistência da polpa diminui drasticamente. A manutenção da viscosidade da polpa é a principal razão para que o cozimento kraft deva ser terminado a um ponto onde um teor substancial de lignina residual permaneça nas fibras (MOCELIN, 2005).

De acordo com Gullichsen (1999), a falta de álcali em qualquer uma das fases pode levar a re-condensação dos fragmentos de lignina e a interrupção das reações de dissolução da lignina; isto significa que durante um cozimento sempre deve haver uma quantidade de álcali residual, mesmo quando já se alcançou o número kappa desejado. Segundo o autor, a espécie utilizada para a produção de celulose exerce grande influência na taxa de deslignificação. Por exemplo, as folhosas apresentam um menor teor de lignina, maior facilidade de impregnação e demonstram um menor potencial de re-condensação em relação às coníferas. Porém, cada espécie tem suas próprias condições ótimas.

Segundo Chai *et al.* (2003), um monitoramento *on-line* confiável, rápido e preciso da composição do licor de polpação, principalmente da concentração de hidróxido, sulfeto e lignina dissolvida, pode promover controle do processo de polpação kraft melhorando a qualidade e produtividade (uniformidade da fibra, resistência e rendimento). A esse respeito, Sjöström (1998) afirma que a lignina exibe um espectro UV típico de componentes aromáticos, uma propriedade muito utilizada

para sua determinação quantitativa, assim essa propriedade pode ser aliada no monitoramento do processo de polpação através da análise do licor.

Li & Mui (1999) afirmam que o método baseado na análise da concentração de lignina dissolvida em do licor de cozimento por absorvância UV, oferece vantagens significativas quando comparado ao de análise da polpa, proporcionando resultados confiáveis que representam a verdadeira taxa de deslignificação dos cavacos de madeira.

Para Paulonis (1990) o sistema de controle do processo de polpação através da análise do licor de cozimento, direciona a estimativa de número kappa da polpa durante o processo de polpação, tal informação pode ser usada para a otimização do processo em tempo real, proporcionando ganhos em relação à qualidade da polpa produzida e redução de custos.

5 METODOLOGIA

5.1 Origem do material

Para a realização deste trabalho foram utilizados materiais genéticos obtidos de árvores de *Eucalyptus urograndis* com 6 anos de idade, provenientes de um plantio localizado na Fazenda Água Limpa – FAL, pertencente à Universidade de Brasília – UnB. Posição geográfica: altitude média de 1080 metros acima do nível do mar, latitude 15° 47' Sul e longitude 47° 56' Oeste (Figura 1).

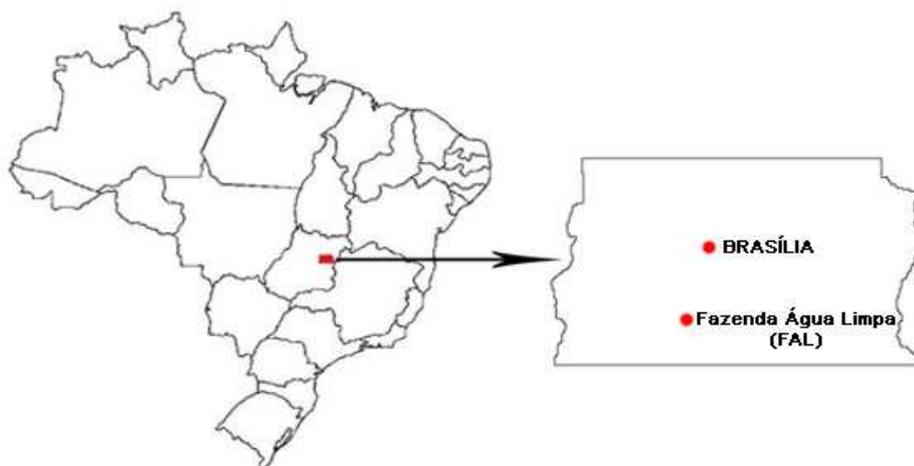


Figura 1 - Local de coleta da madeira de *Eucalyptus urgrandis*.

5.2 Coleta e amostragem

Para a realização deste trabalho foram abatidas 5 árvores aleatoriamente, próximos do diâmetro médio do povoamento e apresentando estado fitossanitário normal. Em termos de delineamento experimental, deve-se destacar que neste trabalho, cada árvore é considerada como o elemento de repetição. De cada árvore foram retirados 4 toretes com aproximadamente 1 m de comprimento das seguintes alturas: 0%, 25%, 50%, 75% e 100% (Figura 2). Levou-se em consideração a altura comercial, com diâmetro mínimo de 6 cm.

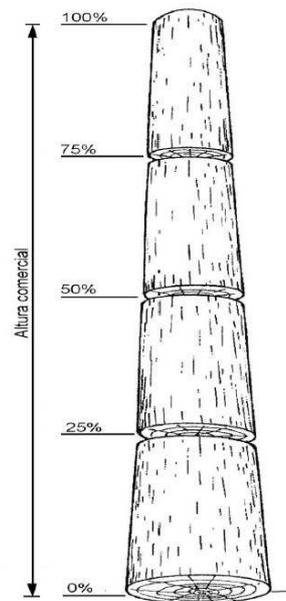


Figura 2 - Amostragem de discos por árvore.

Os toretes foram picados e transformados em cavacos para realização das análises anatômicas, químicas, densidade básica, e produção de celulose. Depois de picados, os cavacos foram submetidos a um processo de classificação manual para remoção de finos, cascas, cavacos com nós e de grandes dimensões. Após esta etapa os mesmos foram homogêneos e acondicionados em sacos de polietileno.

Os cavacos foram devidamente identificados, secos ao ar e encaminhados ao Laboratório de Química, Celulose e Energia da Universidade de São Paulo – USP/ESALQ em Piracicaba – SP.

5.3 Classificação dos cavacos

Os cavacos foram classificados em conjunto de peneiras dotado de movimento vibratório (Figura 3) visando à classificação por espessura, sendo removidos os cavacos de tamanho grande (over-size) e cavacos muito pequenos (finos) uma vez que os mesmos implicam em dificuldades ao processo de polpação e industrialmente também são removidos. Foram selecionados os cavacos com espessura entre 4 e 6 mm.



Figura 3 - Conjunto de peneiras Chip Class TMI - Testing machines Inc.

5.3.1 Dimensões dos cavacos

Para a determinação das dimensões dos cavacos (comprimento, largura e espessura) foi coletada uma amostra representativa de cavacos contendo 250 g. Os cavacos foram medidos com paquímetro e separados em classes com amplitude de 1 mm para comprimento e largura e 0,5 mm para espessura.

Os cavacos, após serem medidos e classificados, foram colocados em estufa a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ até atingirem massa constante. Com base na massa seca total e na massa seca de cada classe, foi determinada a porcentagem em massa de cada classe de cavacos nas amostras analisadas.

5.4 Caracterização morfológica das fibras

Para a determinação das dimensões das fibras, foram retiradas pequenas lascas de cavacos de cada torete e em seguida estas foram submetidas à maceração, utilizando solução de ácido acético e peróxido de hidrogênio (1:1) a 60°C por um período suficiente para que ocorresse a individualização das fibras.

Após este período as fibras foram lavadas em água corrente, coradas com safranina diluídas e montadas em lâminas histológicas.

Com o material dissociado foram montadas 10 lâminas histológicas e realizadas no total 100 medições (10 fibras/ lâmina), sendo determinadas as seguintes dimensões: comprimento (C), largura (L), espessura de paredes (E) e diâmetro do lume (DL). Os resultados foram apresentados como sendo a média aritmética das 100 medições efetuadas para cada dimensão.

Foram calculadas as seguintes relações a partir dos valores médios das dimensões das fibras:

Fração parede (FP): relação percentual entre duas vezes a espessura da parede celular e a largura da fibra.

$$FP = \frac{2xE}{L} \times 100$$

Coeficiente de flexibilidade (CF): relação percentual entre o diâmetro do lume e a largura da fibra.

$$CF = \frac{DL}{L} \times 100$$

Índice de Runkel (IR): relação entre duas vezes à espessura da parede celular e o diâmetro do lume.

$$IR = \frac{2xE}{DL}$$

Onde:

C = comprimento da fibra;

E = espessura da parede;

L = largura da fibra;

DL = diâmetro do lume.

5.5 Composição química

Uma amostra de cavacos de cada árvore de *Eucalyptus urograndis* foi processada em moinho Wiley, classificada em peneiras de 40/60 mesh (Figura 4) e devidamente acondicionadas para realização de análises de caracterização de

acordo com a metodologia descrita pela Technical Association of Pulp and Paper Industry - TAPPI.

O material foi analisado quimicamente com relação aos seguintes parâmetros: teor de extrativos totais (TAPPI T 204 om-88), teor de lignina (TAPPI 222 om-88) e teor de holocelulose (TAPPI T19 om-54). A metodologia utilizada nesta etapa foi adaptada das normas TAPPI e encontra-se descrita no Anexo A.

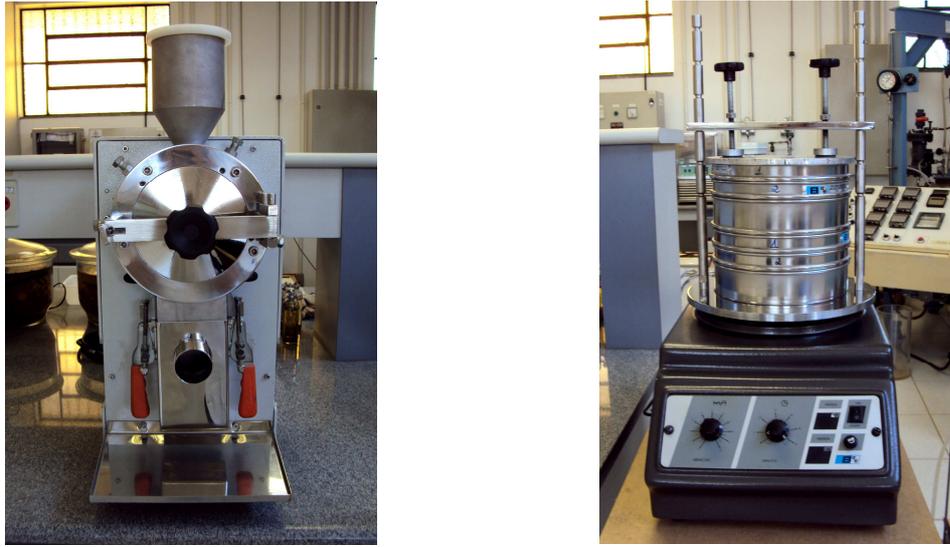


Figura 4 - Moinho Wiley (esquerda) e Peneiras de 40/60 mesh (direita).

5.6 Densidade básica

A densidade básica foi determinada através do método do máximo teor de umidade (FOELKEL *et al.*, 1971), tomando-se 5 amostras de aproximadamente 20g de cavacos para cada árvore, conforme metodologia empregada no Laboratório de Química Celulose e Energia da ESALQ.

5.7 Processo de polpação

Para o processo de polpação foi utilizado o digestor de circulação forçada M&K 610 (Figura 5), com dois vasos com capacidade de 10 litros cada. Em cada cozimento foram utilizados 1 kg de cavacos absolutamente secos sem nós, anomalias ou casca.



Figura 5 - Digestor M&K 610 utilizado no processo de polpação.

Para cada árvore foram realizados 4 cozimentos nas condições descritas na Tabela 1, variando-se apenas a carga alcalina visando a elaboração de uma curva de cozimento.

Tabela 1 - Condições de cozimento para o processo convencional.

Parâmetros	Condições
Álcali Ativo (% como NaOH)	19, 21, 23 e 25
Sulfidez (%)	25
Relação Licor-madeira (l/kg)	4/1
Temperatura máxima (°C)	170
Tempo de aquecimento (min)	90
Tempo de cozimento (min)	60

Ao final de cada cozimento foi coletada uma amostra de licor negro para o estudo da cinética de deslignificação. A polpa e o licor obtido em cada cozimento foram analisados de acordo com os parâmetros e metodologias descritos nos sub itens 5.8 a 5.10.

5.8 Parâmetros determinados na polpa

Ao final de cada cozimento as polpas foram lavadas exaustivamente em água corrente, desagregados em hidrapulper laboratorial, depuradas em depurador laboratorial com fendas de 0,2 mm. centrifugadas e armazenadas em sacos de

polietileno para análises posteriores. Os rejeitos foram coletados e secos em estufa 105±3°C até massa constante.

As polpas obtidas foram analisadas de acordo com os parâmetros descritos na tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros determinados na análise da polpa ao final de cada cozimento.

Parâmetro	Norma
Rendimento bruto	Relação entre massa a.s. de celulose e massa a.s. de madeira
Rendimento depurado	Relação entre massa a.s. de celulose depurada e massa a.s. de madeira
Teor de rejeitos	Relação entre massa a.s. de rejeitos (material retido em peneira com fenda de 0,2 mm de depurador laboratorial) e massa a.s. de madeira
Número kappa	Tappi Methods - T236 cm-85
Viscosidade, cP	Tappi Methods – T230 om-94
Ácidos hexenurônicos	CHAI <i>et al.</i> , 2001
Seletividade	Teor de rendimento bruto/Número kappa

a.s = absolutamente seco

5.9 Deslignificação da madeira ao longo do processo de polpação

A análise de lignina no licor negro consiste na diluição da amostra em água deionizada 1000 vezes e leitura da absorbância a 280 nm no aparelho espectrofotômetro UV, determinando então, a concentração da lignina dissolvida no licor através da equação:

$$\text{Lignina (g/l)} = 0,043 \times \text{abs}(280 \text{ nm}) \times 1000$$

Através da determinação da lignina presente no licor negro, foi possível a quantificação da lignina presente na madeira durante o processo de polpação e conseqüentemente a determinação da taxa de deslignificação.

5.10 Parâmetros determinados no licor negro

Determinadas as condições dos processos convencionais, foi realizado um estudo do licor negro após processo de polpação. Para isso foram coletados 20 ml de licor negro a cada 20 minutos de cozimento, e o licor negro proveniente do final do processo.

Os licores obtidos foram analisados de acordo com os parâmetros descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros determinados na análise dos licores coletados ao longo do cozimento.

Parâmetro	Norma
Teor de lignina	Metodologia descrita no item 4.11
Teor de sólidos totais	Tappi Methods - T650 om-89
Teor de matéria orgânica	Tappi Methods - T625 cm-85
Teor de matéria inorgânica	Tappi Methods - T625 cm-85
Álcali residual	Tappi Methods - T625 cm-85
pH do licor	Tappi Methods - T625 cm-85

5.11 Delineamento experimental e análise estatística

Adotou-se o delineamento experimental inteiramente casualizado, aplicando-se a análise de variância para os principais parâmetros considerando-se as 5 diferentes árvores como repetição. Quando a análise de variância foi significativa, utilizou-se o teste de Tukey a 5% de probabilidade. As análises estatísticas foram realizadas com o Programa SAEG. (Sistema de Acompanhamento Estatístico-Gerencial). Para melhor facilitar a leitura, visualização dos resultados e discussão, as tabelas com as análises da variância foram colocadas em Anexos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Dimensões de fibras

Para os estudos de produção de celulose, algumas características anatômicas são extremamente importantes, tais como, comprimento e largura das fibras, diâmetro do lume e espessura de suas paredes. A partir do conhecimento destas dimensões morfológicas é possível fazer correlações com as propriedades

físico-mecânicas da celulose, uma vez que as fibras são fundamentalmente, os elementos constitutivos da polpa celulósica.

A Tabela 4 apresenta os valores médios das dimensões de fibras e as interações entre os seus parâmetros dimensionais. Estas interações têm sido usadas para explicar o comportamento ou a qualidade da polpa originária do material em estudo.

Tabela 4 - Dimensões médias e interações dos parâmetros dimensionais de fibras da madeira do híbrido de *E. urograndis*.

		Comprimento (mm)	Largura (μm)	Diâmetro do lume (μm)	Espessura da parede (μm)	Fração Parede (%)	Coefficiente de Flexibilidade (%)	Índice de Runkel
Árvore 1	Média	0,93	18,10	10,03	4,04	44,61	55,39	0,81
	D.P	0,14	3,26	2,98	1,23	-	-	-
	C.V	14,52	18,01	29,76	30,44	-	-	-
Árvore 2	Média	0,92	17,83	8,28	4,78	53,58	46,42	1,15
	D.P	0,14	3,21	3,25	1,45	-	-	-
	C.V	15,62	18,01	39,28	30,31	-	-	-
Árvore 3	Média	0,99	18,30	9,23	4,54	49,59	50,41	0,98
	D.P	0,12	2,93	2,72	1,29	-	-	-
	C.V	11,82	16,00	29,51	28,41	-	-	-
Árvore 4	Média	0,99	16,58	8,48	4,05	48,87	51,13	0,96
	D.P	0,15	2,63	2,33	0,99	-	-	-
	C.V	14,83	15,85	27,46	24,47	-	-	-
Árvore 5	Média	0,88	16,00	6,80	4,60	57,50	42,50	1,35
	D.P	0,11	2,78	2,25	1,35	-	-	-
	C.V	12,26	17,35	33,08	29,38	-	-	-
Média Geral		0,94	17,36	8,56	4,40	50,83	49,17	1,05
D.P		0,14	3,09	2,93	1,30	-	-	-
C.V		14,65	17,82	34,20	29,58	-	-	-

D.P=desvio padrão; C.V=coeficiente de variação.

As dimensões das fibras entre as árvores da madeira de *E. urograndis* são semelhantes entre si e o coeficiente de variação mais elevado de suas dimensões já era esperado, visto que este parâmetro varia de indivíduo para indivíduo, conforme a sua localização na árvore e entre madeira juvenil e adulta. Com isso, observa-se que a variação encontrada pode ser considerada normal e os valores para a dimensão das fibras estão em consonância com os valores usualmente encontrados para

espécies de eucaliptos no Brasil, como os trabalhos realizados por Carvalho (2000), Almeida (2003) e Duarte (2007).

Analisando o comportamento individual entre as árvores, verificou-se que as árvores 2 e 5 foram as que apresentaram o menor diâmetro médio do lume (9,5 mm) e a maior espessura média de parede (3,29 mm). Também foram esses clones que apresentaram a maior densidade básica. Segundo alguns pesquisadores (BRASIL & FERREIRA, 1979; FOEKEL, 1974 E TOMAZELLO FILHO, 1985; citados por QUEIROZ, 2002), existe uma correlação positiva entre espessura de parede e densidade da madeira.

A resistência da celulose tem uma alta relação com a espessura da parede da fibra. Acrescente-se, ainda, o fato de que as fibras com paredes mais espessas possuem maior teor relativo de celulose, levando ainda, uma correlação positiva entre a espessura da parede e o rendimento em produção de celulose (PAULA, 1999).

Considerando-se os valores do Índice de Runkel, as fibras do material estudado apresentaram valor médio de 1,05 e são consideradas regulares para produção de papel, uma vez que Runkel apud Paula (1999) propôs a seguinte classificação: fibras com índice até 0,25 são consideradas excelentes; de 0,25 a 0,50 são muito boas; de 0,50 a 1,00 são boas; de 1,00 a 2,00 regulares, e acima de 2,00 não devem ser usada para papel. Esse índice está diretamente relacionado com as propriedades da celulose, pois avalia o grau de colapso das fibras durante o processo de produção de papel. Quanto mais baixo for o índice, maior será o grau de colapso, permitindo às fibras uma maior superfície de contato, aumentando assim a sua capacidade de interligações e conseqüentemente a resistência da celulose.

Quanto ao coeficiente de flexibilidade, quanto maior seu valor, mais flexível será a fibra, ocorrendo maiores possibilidades de ligações entre as mesmas, o que aumentaria as resistências à tração e ao estouro do papel. As fibras do material estudado são flexíveis, apresentando um bom valor (49,17%). Madeiras com menor fração parede e maior coeficiente de flexibilidade têm maior potencial de colapsamento durante a formação do papel, o que resulta em propriedades desejáveis para papéis de imprimir e escrever (MOKFIENSKI, 2004). O mesmo autor ao estudar dois clones de *E.urograndis* obteve coeficiente de flexibilidade de 46 e 54%, valores próximos aos encontrados neste estudo.

A fração parede das fibras de *E. urograndis* obtidas neste trabalho (50,83%), encontra-se dentro do limite de até 60% recomendado por Foelkel *et al.* (1978) para produção de polpa celulósica de boa qualidade. De acordo com Mogollón e Aguilera (2002), para valores de fração parede inferiores a 40% assume-se que as fibras apresentam boa flexibilidade. Em geral admite-se que quando a fração parede for maior que 40%, as fibras serão mais rígidas, pouco flexíveis e haverá dificuldades na interligação das mesmas.

Assim sendo, com relação aos índices que combinam as propriedades morfológicas das fibras associadas às propriedades de resistência da polpa analisados neste trabalho, os valores obtidos para as fibras das árvores 1, 3 e 4 são os que melhor se ajustam à faixa recomendável para a produção de papel.

5.2 Composição química da madeira

A composição química da madeira é um parâmetro de grande importância para os processos de polpação. Os teores de holocelulose estão relacionados ao rendimento do processo, enquanto que os teores de lignina e extrativos totais, que são considerados constituintes indesejáveis durante o processo de produção de celulose, se relacionam com a quantidade de sólidos gerados e a demanda de carga alcalina para se atingir determinados níveis de deslignificação.

A Tabela 5 apresenta a composição química do material utilizado neste trabalho.

Tabela 5 - Composição química da madeira *Eucalyptus urograndis* estudada.

		Extrativos Totais (%)	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)	Lignina total (%)	Holocelulose (%)
Árvore 1	Media	7,13	26,63	1,52	28,16	64,71
	D.P	0,15	0,19	0,16	0,35	0,15
	C.V	2,12	0,71	10,31	1,23	0,23
Árvore 2	Media	10,62	25,65	1,60	27,25	62,13
	D.P	0,23	0,21	0,17	0,38	0,23
	C.V	2,18	0,83	10,79	0,41	0,37
Árvore 3	Media	8,56	24,27	2,77	27,03	64,40
	D.P	0,73	0,14	0,36	0,22	0,73
	C.V	8,54	0,58	13,1	0,82	1,14
Árvore 4	Media	8,08	21,9	2,64	24,54	67,38
	D.P	0,23	0,99	0,26	0,73	0,23
	C.V	2,83	4,52	9,73	2,99	0,34

Árvore 5	Media	6,09	26,12	2,55	28,67	65,24
	D.P	0,45	0,21	0,31	0,09	0,45
	C.V	7,40	0,81	12,01	0,33	0,69
Média Geral		8,10	24,91	2,22	27,13	64,77
D.P		1,60	1,83	0,60	1,53	1,70
C.V		19,75	7,35	27,03	5,64	2,62

D.P= desvio padrão, C.V= coeficiente de variação.

Os teores médios de lignina total observados para os materiais estão de acordo com os obtidos por Bassa (2006), Mokfienski *et al.* (2004) e Alencar (2002) que avaliaram amostras de madeiras de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e obtiveram os valores de 28,54; 27,6 e 27,38% respectivamente para teor de lignina total.

Com base na metodologia utilizada neste trabalho o teor de holocelulose foi obtido a partir da subtração dos teores de lignina e extrativos totais. O teor de holocelulose da madeira dos materiais avaliados mostrou-se bem homogêneo. Os valores médios obtidos no estudo encontram-se próximos aos encontrados por Almeida (2003) e Gomide *et al.*(2005) que trabalharam 13 clones comerciais de *Eucalyptus*, provenientes de empresas florestais brasileiras e obteve resultados variando entre 64,5 a 70,2% para tores de holocelulose.

A árvore 4 foi a que apresentou o menor teor de lignina total em comparação às demais. Esta árvore também foi a que mostrou um maior teor de holocelulose, o que pode implicar em maior rendimento de polpa ao final do processo. Observa-se uma boa uniformidade deste componente químico entre as árvores.

A quantidade de extrativos totais encontrados para as cinco árvores apresentou-se superior ao valor normalmente encontrado na literatura para folhosas, que é de 2-4% (KLOCK *et al.*, 2005). Elevados teores de extrativos na madeira constituem um fator negativo, pois estão relacionados à formação de incrustações resinosas do tipo “pitch” e ao consumo de álcali durante o cozimento. Colodette *et al.* (2004) avaliaram a madeira de *E. urograndis*, com idade variando de 4 a 11 anos, e concluíram que os teores de extrativos em etanol/tolueno variaram entre as faixas de 1,3%-2,7%. Almeida (2003) encontrou valores entre 2,30 e 3,02%. Em contrapartida Mori *et al.* (2003) analisaram o teor de extrativos de 13 espécies de eucaliptos e encontraram valores entre 4,66 e 12,46%. É importante ressaltar que a variação dos

extrativos na madeira pode ocorrer devido a atributos fisiológicos, ecológicos e genéticos.

6.3 Densidade básica da madeira

Entre os parâmetros utilizados para determinar a qualidade da matéria-prima para a produção de polpa celulósica, a densidade básica é um dos mais empregados, uma vez que está relacionada com a produtividade do digestor e com a qualidade do produto final. Além disso, para a indústria de celulose e papel, uma avaliação adequada da densidade básica fornece indicações bastante precisas acerca da impregnação dos cavacos e geralmente está associada às características de qualidade e de resistências físico-mecânicas da polpa (QUEIROZ *et al.*, 2004).

Na Tabela 6 são apresentados os valores médios da densidade básica do material pesquisado.

Tabela 6 - Densidade básica da madeira do híbrido *E. urograndis* estudado.

		Árvore 1	Árvore 2	Árvore 3	Árvore 4	Árvore 5	Média Geral
Densidade Básica (g/cm ³)	Média	0,522	0,581	0,536	0,540	0,582	0,552
	D.P	0,0097	0,0120	0,0067	0,0059	0,0200	0,028
	C.V	1,87	2,07	1,26	1,09	3,44	5,002

D.P = Desvio Padrão, C.V = coeficiente de variação.

Os resultados mostram que a densidade básica entre as árvores estudadas tem pouca variação com valor médio de 0,552 g/cm³. Vale ressaltar que, apesar de estar em um mesmo ambiente, a variação da densidade básica nas cinco árvores é resultado do metabolismo desses materiais. De acordo com Almeida (2003), o fato dos materiais estudados serem híbridos de *E.grandis* x *E. urophylla* não significa que os mesmos devam apresentar propriedades de densidade básica e composição química semelhantes.

Segundo Gomide *et. al* (2005), na implantação de novos projetos de indústrias de celulose no Brasil, têm sido utilizado espécies com densidades básicas da madeira próximas a 0,50 g/cm³, variando em um intervalo preferencial de 0,50 a 0,53 g/cm³. A densidade básica média obtida para os materiais estudados está consoantes com os obtidos por Alencar (2002) e Bassa (2002). Ao estudarem

híbridos de *E. grandis* x *E. urophylla* com idade de 7 anos encontraram valores de densidade de 0,521 e 0,543 g/cm³, respectivamente. Os valores de densidade básica também encontram-se na faixa recomendável por Foelkel (1990), compreendida entre 0,45 e 0,65 g/cm³, mostrando assim que o material em estudo apresenta boas características tecnológicas em relação ao parâmetro de densidade quando se objetiva a produção de polpa celulósica.

Com intuito de avaliar a maior ou menor variabilidade da densidade no sentido longitudinal da madeira, Santos (2010) analisou o índice de heterogeneidade das 5 árvores estudadas no presente trabalho e encontrou um valor médio de 0,631. Um pequeno índice de heterogeneidade, indicando maior uniformidade da madeira amostrada devido à baixa variação da densidade básica da madeira ao longo do fuste.

6.4 Classificação granulométrica dos cavacos da madeira em estudo

A homogeneidade de forma e dimensão dos cavacos permite uma impregnação eficiente dos produtos químicos bem como a transferência de calor e por consequência a deslignificação.

O tamanho dos cavacos não é tão importante como sua uniformidade. Cavacos muito grandes são mais difíceis de serem digeridos pelo licor e como resultado ficam sub-cozidos, aumentando o teor de rejeitos e de lignina residual na celulose. Cavacos muito pequenos, misturados com cavacos normais são super-cozidos, o que leva a uma diminuição do rendimento e das resistências físico-mecânicas da celulose (KLOCK e MUÑIS, 1998).

Visto a importância das dimensões dos cavacos no desempenho global do processo de polpação, foi determinado o comprimento, largura e espessura de cavacos utilizados neste trabalho. Para cada uma destas dimensões, também foi obtida a média, desvio padrão, coeficiente de variação e limites inferiores e superiores (Tabela 7)

Tabela 7 - Dimensões dos cavacos da madeira em estudo.

	Dimensão	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	Máximo	Mínimo
Árvore 1	Comprimento (mm)	20,03	4,14	20,67	56,35	6,06
	Largura (mm)	11,97	4,85	40,54	41,26	2,4
	Espessura (mm)	3,08	1,03	33,55	6,44	1,01
Árvore 2	Comprimento (mm)	19,34	4,42	22,87	34,66	3,95
	Largura (mm)	11,58	4,80	41,50	31,54	2,44
	Espessura (mm)	3,23	1,03	31,77	6,54	1,16
Árvore 3	Comprimento (mm)	20,79	4,24	20,39	47,15	6,16
	Largura (mm)	11,06	4,59	41,46	36,09	3,08
	Espessura (mm)	3,03	0,94	30,95	6,32	1,09
Árvore 4	Comprimento (mm)	20,27	4,83	23,82	52,89	6,57
	Largura (mm)	11,84	4,90	41,42	33,25	2,1
	Espessura (mm)	3,12	1,13	36,17	7,23	1,05
Árvore 5	Comprimento (mm)	22,99	4,64	20,18	40,24	8,6
	Largura (mm)	11,05	4,74	42,91	31,29	3,31
	Espessura (mm)	3,36	0,98	29,33	6,82	1,21
Média Geral	Comprimento (mm)	20,62	4,59	22,26	56,35	3,95
	Largura (mm)	11,50	4,79	41,63	41,26	2,1
	Espessura (mm)	3,15	1,03	32,60	7,23	1,01

Os resultados mostram que os valores médios das três dimensões (comprimento, largura e espessura) para todas as árvores estudadas são semelhantes. De acordo com a metodologia TAPPI, os cavacos podem ser classificados como normais quando possuem espessura entre 2 e 8 mm, e apropriados para fabricação de polpa.

O coeficiente de variação mostra que existe uma variação entre as dimensões dos cavacos, especialmente para largura, o que sugere que há espaço para otimização de regulagem do picador.

O comprimento e a espessura dos cavacos das cinco árvores estão em conformidade com os valores médios indicados por Wastowski (2009). O autor sugere que para as folhosas, os cavacos, em média, devem ter 20 + 2 mm de comprimento por 3 mm de espessura.

Nas Figuras 6 a 8 estão apresentados o comportamento médio, para as 5 árvores, com relação às distribuições das dimensões dos cavacos quanto à espessura, comprimento e largura, que permitem uma melhor visualização da uniformidade dos cavacos de *E. urograndis* utilizados neste trabalho.

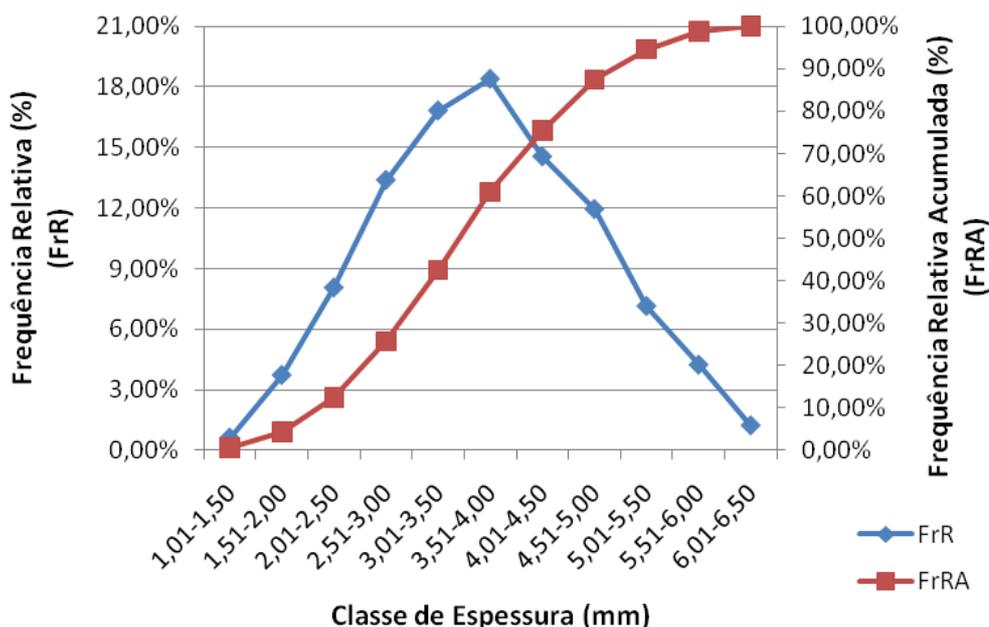


Figura 6 - Distribuição média dos cavacos para as cinco árvores por classe de espessura.

Durante muito tempo, o comprimento dos cavacos foi considerado a dimensão mais importante na produção de celulose, isso porque o picador tem seu corte ajustado para essa dimensão. Porém, mais recentemente foi constatado, e é universalmente aceito, que a espessura é responsável pela maior homogeneidade da polpa, quando o processo de deslignificação for o kraft. (SOUZA *et al.*, 2002).

Isso se deve ao fato de que o processo de impregnação dos cavacos pelo álcali do cozimento ocorre por difusão e por penetração. Por meio da difusão, o processo de impregnação ocorre na direção transversal e, por essa razão, a espessura dos cavacos é o parâmetro que pode restringir a penetração do licor de cozimento na superfície do cavaco, levando a maior geração de rejeitos e queda do rendimento do processo (ALMEIDA, 2003).

Grande parte dos cavacos utilizados neste trabalho apresentou espessura entre 2,51 e 5,0 mm, correspondendo a mais de 75% dos cavacos utilizados no processo, chegando a 86% para a árvore 3. O pico de espessura média para as árvores esteve entre 3,51 e 4,0 mm. Estes valores estão de acordo com Lombardo & Padilla (1998), que relatam que para uma penetração rápida e uniforme do licor, pelo menos 60% dos cavacos utilizados precisam estar nas dimensões ideais. Os cavacos com espessura inferior a 2,5 mm e superior a 5,0 mm são a minoria representando cerca de 20% do total.

Wehr & Barrichello (1992) e Olivetti Neto (2002) afirmam que cavacos muito finos, juntamente com o pó geram sólidos no licor negro, baixo rendimento, elevado consumo de reagentes e resultam em celulose com menores resistências mecânicas, pois estão mais expostos às condições mais drásticas da polpação. Já os cavacos superdimensionados, muitas vezes, associados à presença de nós e anomalias na estrutura da madeira, necessitam de cozimentos mais longos e elevam os teores de rejeitos, implicando na utilização de maiores cargas alcalinas que por sua vez conduzem a rendimentos mais baixos e prejudicam a qualidade da celulose.

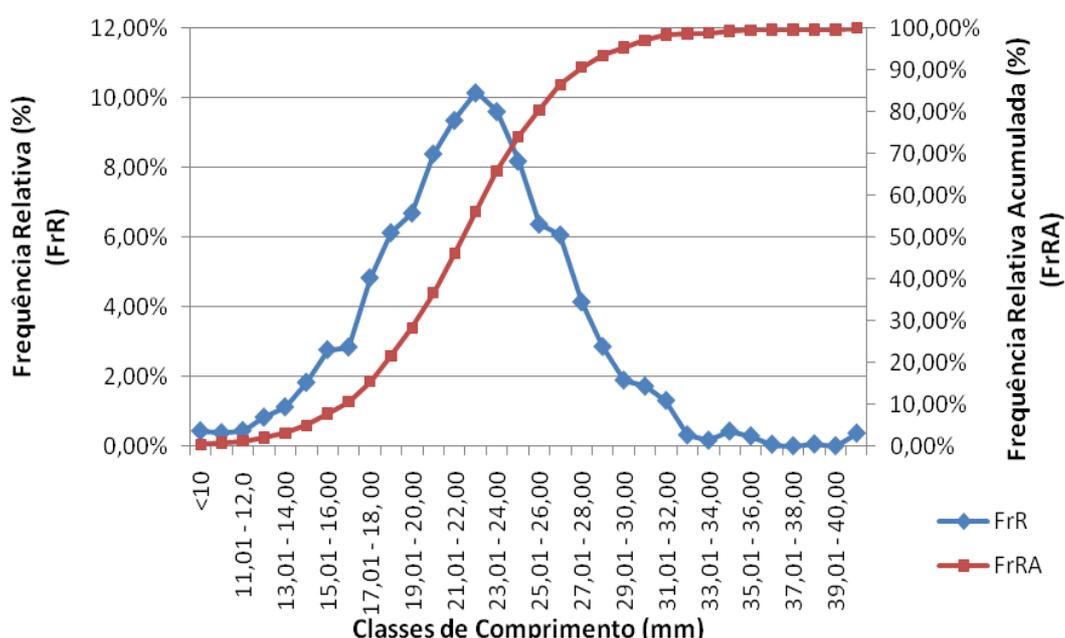


Figura 7 - Distribuição média dos cavacos para as cinco árvores por classe de comprimento.

O comprimento e a largura de cavacos destinados a processos de polpação são de menor importância quando comparados à espessura dos mesmos ao se considerar os aspectos de impregnação. Em termos de processo, cavacos compridos ou largos tendem a apresentar dificuldades de manipulação e transporte além de dificultar o aproveitamento volumétrico dos digestores (VASCONCELOS, 2005). O autor relata ainda que a redução no comprimento dos cavacos não é recomendada, pois resulta em corte das fibras e a penetração do licor no sentido longitudinal ocorrerá mais rapidamente, fato este que, em casos extremos, contribuirá para a perda de qualidade da polpa celulósica em função da presença de elevada quantidade de fibras com menor comprimento.

Ao observar o parâmetro comprimento dos cavacos, para todas as árvores estudadas, mais de 80% encontram-se entre 17 e 30 mm. Os cavacos com comprimento inferior a 17 mm e superior a 30 mm representam aproximadamente 15% do total. O comprimento dos cavacos para as árvores estudadas apresenta picos máximos próximos entre si, com a média encontrando-se entre 22,01 e 23 mm conforme pode ser visualizado na Figura 7. Broderick (1996) descreve que cavacos de alta qualidade têm em média, comprimento entre 10 e 30 mm, valor este que está próximo aos obtidos neste trabalho.

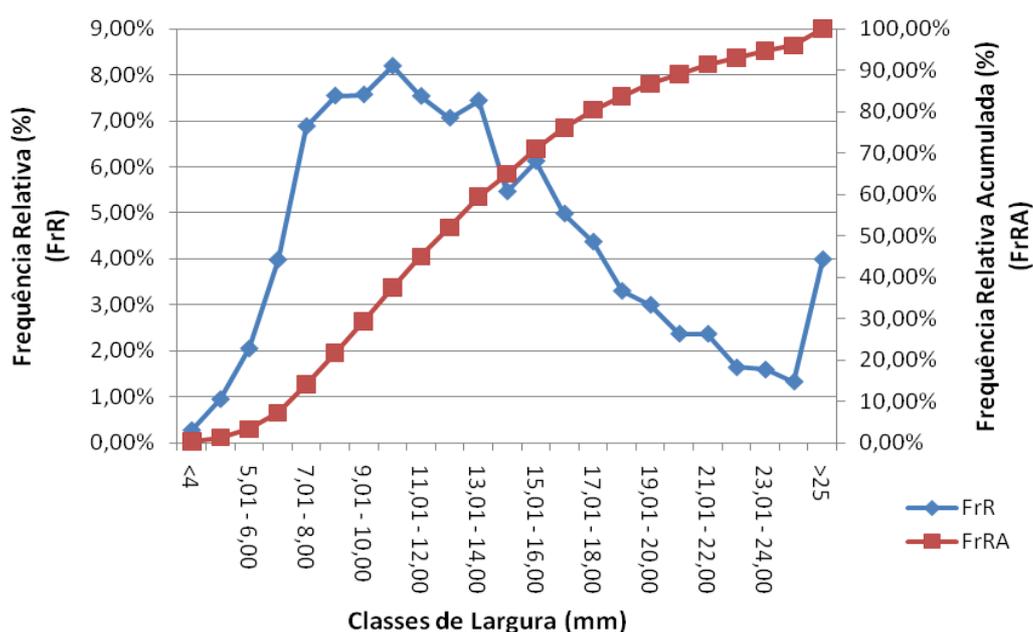


Figura 8 - Distribuição média dos cavacos para as cinco árvores por classe de largura.

De acordo com Lombardo & Padilla (1998), a largura desejável para os cavacos destinados a produção de polpa celulósica oscila entre 10 a 30 mm. Segundo Gugnin e Litsman (1972) *apud* MIRANDA e BARRICHELLO, (1991) a largura dos cavacos também afeta a impregnação, sendo desejável que seja a menor possível. Ainda segundo estes autores, o parâmetro largura dos cavacos não é de importância primária para a qualidade e rendimento da polpa produzida.

A Figura 8 mostra que mais de 70% dos cavacos do material estudado apresentam largura média entre 7 e 18 mm. Apresentam picos em mais de uma classe de largura e possuem distribuição mais heterogênea que os outros dois

parâmetros (espessura e comprimento), porém estes resultados tiveram pouca influência sobre o processo de polpação kraft.

A classificação dos cavacos em classes dimensionais (espessura, comprimento e largura) mostrou que o método utilizado gerou resultados importantes devido ao seu maior nível de detalhamento quando comparado com aqueles obtidos na classificação de cavacos com peneiras (item 5.3), pois são reveladas características dos cavacos não identificadas anteriormente, bem como sua possível influência sobre o processo de polpação.

6.5 Processo de Polpação

A Tabela 8 mostra as cargas alcalinas utilizadas nos cozimentos, bem como os resultados relacionados ao rendimento e qualidade das polpas obtidas pelo processo kraft para as 5 árvores estudadas. Foi realizada também a análise de variância para os parâmetros encontrados na polpa, na intenção de verificar se existe diferença significativa para as diferentes concentrações de álcali ativo utilizado nos cozimentos. A análise estatística completa pode ser visualizada no Anexo B. Para melhor visualização e interpretação dos resultados, foram plotados gráficos para cada um dos parâmetros determinados na polpa celulósica proveniente do processo de polpação.

Tabela 8 - Valores médios dos parâmetros determinados nos cozimentos kraft convencional.

Álcali ativo	Árvore	Rendimento Bruto (%)	Rendimento Depurado (%)	Rejeitos (%)	Número Kappa	Ácidos Hexenurônicos ($\mu\text{mol/g}$)	Viscosidade (cP)	Seletividade
19%	1	50,36	50,26	0,098	24,09	75,57	45,85	2,09
	2	49,99	49,69	0,300	27,53	54,26	46,01	1,82
	3	52,26	52,23	0,032	17,98	56,02	32,31	2,91
	4	53,41	53,40	0,009	16,42	57,09	29,68	3,25
	5	52,14	52,11	0,025	17,63	69,91	34,57	2,96
	média	51,63	51,54a	0,090	20,73a	62,57a	37,69a	2,60a
21%	1	49,40	49,35	0,052	23,63	79,14	38,72	2,09
	2	46,73	46,64	0,087	22,64	64,90	33,24	2,06
	3	50,63	50,62	0,006	15,30	57,17	20,02	3,31
	4	53,03	53,02	0,007	16,37	62,91	25,96	3,24
	5	50,54	50,53	0,007	15,96	64,96	21,40	3,17
	média	50,06	50,03a	0,03	18,78a	65,81a	27,87b	2,77a

23%	1	48,95	48,94	0,012	18,44	70,33	30,30	2,65
	2	46,20	46,17	0,038	20,65	67,03	31,53	2,24
	3	50,40	50,39	0,004	15,68	55,84	18,69	3,21
	4	51,75	51,74	0,002	14,92	52,87	20,65	3,47
	5	49,23	49,23	0,002	13,80	55,37	21,08	3,57
	média	49,31	49,29a	0,01	16,70a	60,29a	24,45b	3,03a
25%	1	47,01	46,99	0,014	17,20	49,80	22,11	2,73
	2	45,98	45,95	0,028	18,74	60,80	26,60	2,45
	3	49,37	49,37	0,000	12,70	53,30	16,71	3,89
	4	50,59	50,59	0,003	12,98	32,26	14,82	3,90
	5	48,46	48,46	0,001	13,42	38,44	16,32	3,61
	média	48,28	48,27a	0,01	15,01a	46,92b	19,31b	3,32a

Para os valores médios dos parâmetros de cada concentração de álcali ativo, assinalados com letras diferentes na mesma coluna, diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

A partir dos resultados obtidos pela análise de variância, verifica-se que ao contrário dos demais parâmetros, para o rendimento depurado, número kappa e seletividade não houve diferença estatística significativa entre as distintas concentrações de álcali ativo, indicando uma baixa sensibilidade do processo em relação à carga alcalina. Porém, deve-se levar em consideração que na indústria de celulose e papel pequenos incrementos na otimização do processo e no rendimento na polpa celulósica resultam em grandes lucros ao segmento, pois se trabalha com toneladas de material.

De acordo com a análise de regressão na decomposição por polinômios ortogonais, o componente significativo foi o modelo linear para todos os parâmetros com exceção dos ácidos hexenurônicos, o que já era esperado devido ao comportamento característico deste parâmetro, que é de uma parábola como poderá ser observado na Figura 13.

O baixo valor obtido para o coeficiente de variação em todos os parâmetros analisados da polpa indica um experimento controlado, com boa homogeneidade dos dados e alta eficiência do delineamento usado.

A partir da média dos resultados das cinco árvores apresentados na Tabela 8, é possível visualizar e discutir nas figuras 9 a 14 o comportamento geral dos parâmetros referentes ao rendimento do processo de polpação e qualidade da polpa obtidos em função dos álcalis ativos empregados.

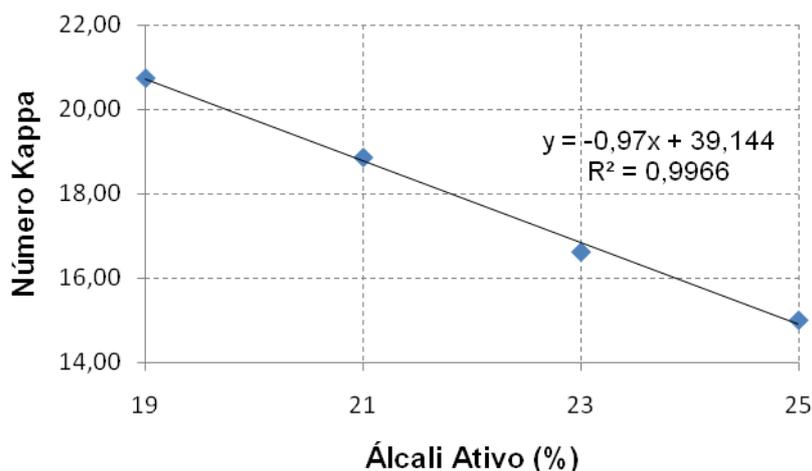


Figura 9 - Valores de número kappa médio em função do álcali ativo para o processo de polpação kraft convencional.

O número kappa é um parâmetro extremamente importante para o processo de produção da polpa celulósica, uma vez que o mesmo é um indicativo da quantidade de lignina residual presente na polpa e tem influência sobre o rendimento do processo e propriedades da polpa. Esta variável é pré-estabelecida pelo processo industrial, a qual exerce influência sobre rendimento do processo e propriedades da polpa celulósica (ALMEIDA, 2003).

Foi possível constatar que com o aumento do nível de álcali dos cozimentos tem-se um incremento do nível de deslignificação e conseqüentemente, redução do numero kappa, dos rendimentos (brutos e depurados) e do teor de rejeitos.

O número kappa normalmente utilizado para polpação kraft não branqueada está entre 16 a 19 (FOELKEL, 2007). Observa-se na Figura 9 que as polpas atingiram esse intervalo de kappa nas cargas alcalinas entre 21 e 23%, e com bons rendimentos, indicando assim polpas de melhor qualidade com cozimentos mais brandos.

Palmeiras (2010) e Queiroz *et al* (2004), ao realizarem cozimentos kraft com *E. urograndis* utilizando álcali ativo de 19% encontraram número kappa 17 e 18 respectivamente, valor este próximo ao alcançado pelas árvores 3, 4 e 5 para esta mesma carga.

Como o objetivo primordial de celuloses não branqueáveis é o de se obter o maior rendimento possível com menor número kappa, uma vez que esse parâmetro está relacionado ao consumo de madeira e conseqüentemente ao custo da polpa

celulósica, observa-se que o material estudado se ajusta a essa finalidade, pois foi obtida uma boa deslignificação com cargas alcalinas mais baixas, resultando em expressivos rendimentos, maiores que 50%, demonstrando a alta qualidade deste material.

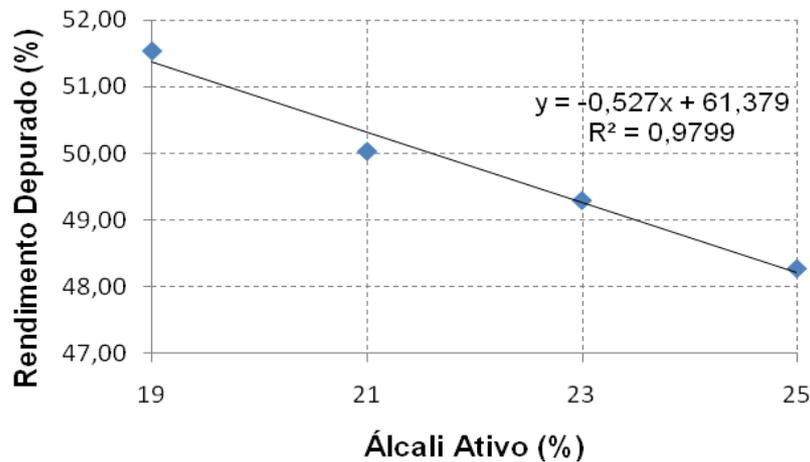


Figura 10 - Valores de rendimentos depurados médios em função do álcali ativo para o processo de polpação kraft convencional.

O rendimento bruto é determinado pela relação percentual entre o peso de celulose absolutamente seca produzida e o peso de madeira absolutamente seco utilizado. O rendimento depurado é o rendimento bruto livre do teor de rejeitos presentes na polpa. Para o estudo do rendimento nos processos de polpação, normalmente o rendimento depurado é o mais utilizado. Neste trabalho o teor de rejeitos obtido no processo foi tão pequeno que os valores de rendimento bruto e depurado encontram-se muito próximos (tabela 8).

Nos estudos de polpação da madeira, como mencionado por Gomide e Colodette (2007), o rendimento do processo poderia ser considerado como o principal parâmetro de qualidade da madeira, uma vez que está diretamente relacionado com as estruturas anatômicas e químicas da madeira, a demanda de carga alcalina, a produção do digestor e a carga de sólidos para a caldeira de recuperação.

Como se pode observar na Figura 10, assim como para o número kappa (Figura 9), a carga alcalina influencia o rendimento em celulose, onde o aumento da carga repercute em diminuição de rendimento. Isso ocorre, pois a quantidade de

reagentes utilizados no processo está positivamente relacionada com a degradação de lignina, extrativos e carboidratos da madeira, diminuindo assim a massa inicial da madeira utilizada. Além do aspecto negativo relacionado ao maior consumo específico de madeira, baixo rendimento gerando também maior teor de sólidos no licor, podendo resultar numa menor taxa de produção.

O material estudado exigiu o menor teor de álcali ativo aplicado para um bom nível de deslignificação, fator esse que influenciou no rendimento da polpa celulósica, uma vez que a deslignificação para essas matérias-primas foi mais branda e resultou em menor degradação dos carboidratos. Este fato poderá influenciar de forma positiva nos resultados de viscosidade.

Gomide *et. al* (2010) em um estudo realizado com 75 amostras de madeiras de clones de *Eucalyptus sp*, os quais foram feitos cozimentos kraft com carga alcalina média de 20%, obteve um rendimento médio de 49,5%, valor próximo ao obtido no material analisado neste trabalho.

O rendimento depurado médio do material estudado foi superior aos encontrados por Queiroz *et. al* (2004) e Trugilho *et. al* (2005), que realizaram cozimentos kraft com carga alcalina de 19,6% e 20,5% respectivamente para madeira de *E.urograndis* e obtiveram rendimento depurado de 48,6% e 47,57% respectivamente.

De modo geral, no Brasil estabeleceu-se um rendimento de 50% como limite inferior para seleção de clones (GOMIDE *et. al*, 2005). Numa análise global, a média dos rendimentos foi acima de 50%, demonstrando a alta qualidade destes clones de *E. urograndis* estudado.

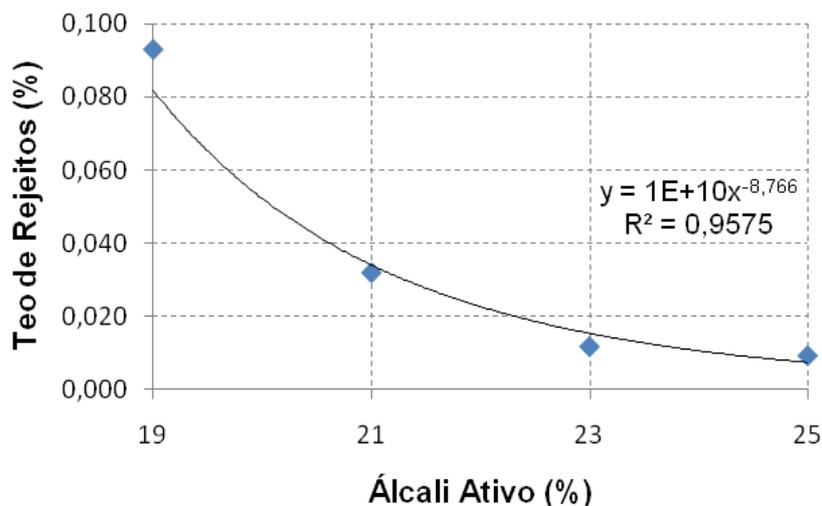


Figura 11 - Valores de teor de rejeitos médio em função do álcali ativo para o processo de polpação kraft convencional.

Os rejeitos fibrosos do processo industrial de polpação de eucalipto constituem-se de aglomerados de fibras não-individualizados provenientes da madeira parcialmente deslignificada. Assim como descrito por Carvalho (1999), a Figura 12 mostra que a dosagem de álcali apresenta efeito significativo sobre o teor de rejeitos, uma vez que a maior presença de material não totalmente cozido (rejeitos) está relacionada com cargas de álcali mais baixas aplicadas no cozimento.

Apesar da produção de polpas não-branqueáveis produzir maior quantidade de rejeitos, foi possível notar que o teor de rejeitos para todas as cargas alcalinas nos cozimentos das cinco árvores pode ser considerado muito baixo, praticamente nulo, indicando que sob estas condições de cozimento a madeira atingiu adequada individualização das fibras e apresentou boa performance frente ao processo kraft de polpação.

O número kappa está intimamente relacionado com o teor de rejeitos, e isso pode ser observado pela relação de ambos com a carga de álcali aplicada no cozimento. Para a carga de 19% o material apresentou maior teor de rejeitos e maior número kappa, já para a carga alcalina de 25% observa-se um menor número kappa e teor de rejeitos devido ao incremento do nível de deslignificação da madeira.

Os rejeitos do material estudado neste trabalho foram bem menores do que os obtidos por Palmeiras (2010) que realizou cozimentos kraft com carga alcalina de

19,4% em *E. urograndis* e encontrou um teor de 1,73% de rejeitos. Duarte (2007) realizou cozimento com carga de 18,7% e encontrou teor de rejeitos de 0,22%.

A determinação do teor de rejeitos é de fundamental importância no dimensionamento do sistema de depuração bem como na definição da estratégia para destinação dos rejeitos, como por exemplo, retorno a processo de polpação.

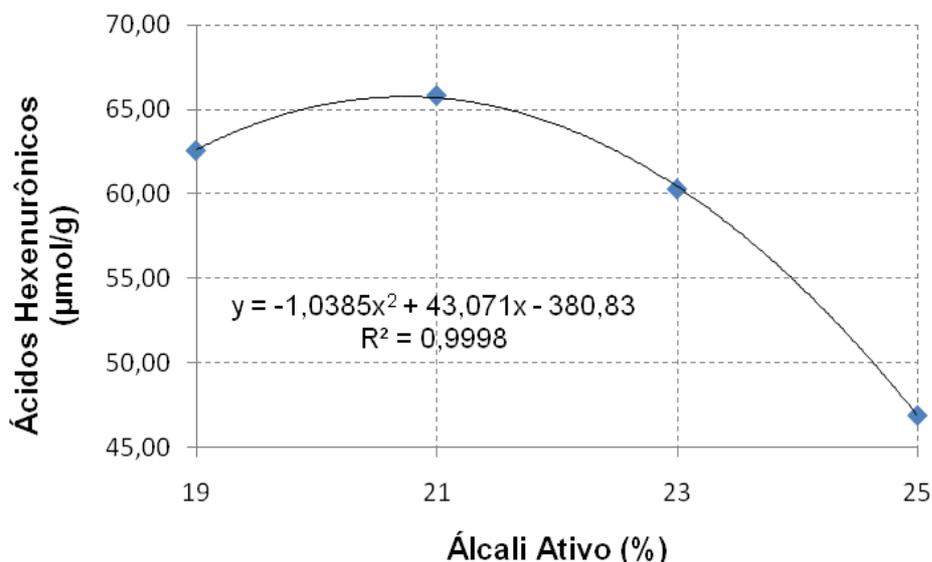


Figura 12 - Valores médios de ácidos hexenurônicos em função do álcali ativo para o processo de polpação kraft convencional.

Os ácidos hexenurônicos (AHex's) são formados durante a polpação alcalina pela conversão de parte dos ácidos 4-O-metilglicurônicos, presentes nas xilanas. Como as hemiceluloses de eucaliptos são muito ricas em xilanas, a formação de ácidos hexenurônicos é algo que acontece com intensidade. A concentração de ácido hexenurônico em polpas de diversas madeiras de folhosas em diferentes condições de cozimento kraft e, também, a sua concentração na polpa depende de vários fatores, como tempo de cozimento, temperatura, carga de álcali além das características de constituição química da madeira. Os AHex's não são desejáveis nos processos de branqueamento, pois consomem os reagentes químicos do branqueamento causando uma maior reversão de alvura (VENTORIM *et al.*; 2009).

As diferentes cargas de álcali utilizadas, associadas aos diferentes teores de ácidos urônicos originalmente presentes nas madeiras, resultaram em teores de ácidos hexenurônicos significativamente diferentes no material estudado. Observa-se na Figura 12 que o teor de ácidos hexenurônicos nas polpas apresentou pico

65,81 $\mu\text{mol/g}$. Os valores de ácidos hexenurônicos relatados na literatura variam de 0,5 a 70 $\mu\text{mol/g}$ de polpa, e tipicamente as polpas kraft de eucalipto têm valores de 40-60 $\mu\text{mol/g}$, dependendo das condições de cozimento e qualidade da madeira (COLODETTE *et al.*, 2001; COSTA e COLODETTE, 2002; GOMIDE *et al.*, 2000).

Queiroz *et al.* (2004) realizaram cozimentos com carga alcalina de 19% em *E. urograndis* e encontraram teor de ácidos hexenurônicos de 61,2 $\mu\text{mol/g}$, valor próximo ao encontrado neste estudo. Já Almeida (2003) realizou cozimentos com dois clones de *E.urograndis* provenientes de área experimental da Votorantim Celulose e Papel, situada na região de Luiz Antônio (SP), com cargas alcalinas de 19, 21, 23 e 25% e obteve valores de ácidos hexenurônicos próximos dos valores encontrados neste trabalho. Essa variação se deve, possivelmente, à diferenças nos conteúdos de ácidos 4-O-metilglicurônicos das madeiras.

Buchert *et al.* (1995) afirmaram que a quantidade de AHex's aumenta na fase inicial do cozimento kraft e que durante a fase de deslignificação, 60% do ácido hexenurônico formado é degradado. O aumento do álcali assim como da temperatura, até certo ponto, acarreta em uma maior formação de ácidos hexenurônicos. No entanto, à medida que a carga alcalina aumenta, as condições severas de cozimento degradam os ácidos hexenurônicos formados, possivelmente devido às dissoluções das hemiceluloses, explicando assim a curva obtida na Figura 13.

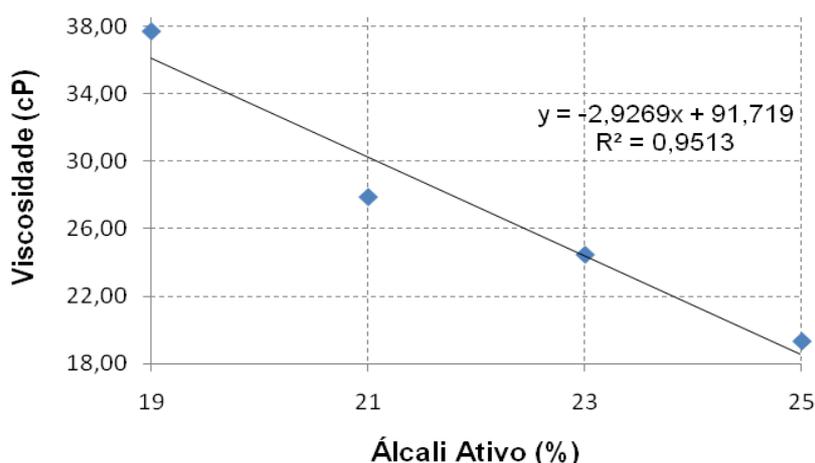


Figura 13 - Valores de viscosidade média em função do álcali ativo para o processo de polpação kraft convencional.

A viscosidade é usada como uma medida da degradação da celulose durante a polpação ou branqueamento. Uma vez que ela caia abaixo de um determinado nível, a resistência da polpa começa a diminuir. A manutenção da viscosidade da polpa é a principal razão para que o cozimento kraft deva ser terminado a um ponto onde um teor substancial de lignina residual permaneça nas fibras.

É importante ressaltar que isoladamente, a viscosidade de uma amostra de polpa não permite inferir sobre as propriedades de resistência da mesma, pois a correlação entre viscosidade e resistência também dependem da matéria-prima utilizada e dos processos de polpação utilizados (ALMEIDA, 2003).

Observando a Figura 13, percebe-se que as viscosidades mais elevadas foram alcançadas com a aplicação das menores cargas de álcali, em polpação mais branda. Maiores valores de viscosidade indicam maior preservação dos carboidratos, e conseqüentemente, melhores propriedades de resistência, principalmente aquelas que dependem das ligações entre fibras.

A relação entre viscosidade e resistência da fibra não é linear. Li *et al.* (2000) mostram que para polpas kraft a resistência à tração medida através do zero-span diminui ligeiramente se o grau de polimerização da celulose se mantém acima de 1000. Deve-se considerar que um grau de polimerização de 1000 corresponde a uma viscosidade de cerca de 12cP e 1600 à 30 cP.

Os valores de viscosidade apresentados na Figura 13 são superiores aos valores apresentados por Li *et al.* (2000) como limite crítico para perda de resistência. Esses resultados mostram ser possível a obtenção de polpa kraft com boas propriedades físico-mecânicas.

A análise isolada do número Kappa e da viscosidade é fundamental, pois nos indica a severidade de remoção da lignina quanto à solubilização dos carboidratos, ou seja, quanto menor for essa relação maior a proteção dos carboidratos ou maior a remoção da lignina. De acordo com Gomide *et al.* (2004), para um número kappa 18 a viscosidade correspondente recomendada é de 37,7 cP ao se tratar de madeira de *Eucalyptus* sp. Para este valor de viscosidade, o kappa correspondente obtido neste trabalho foi um pouco superior ao indicado (20,73).

Os valores de viscosidade encontrados estão consoantes aos obtidos por Gomes (2007) e Duarte (2007) que realizaram cozimentos kraft em *E. urograndis* e encontraram valores de viscosidade variando de 26,0 a 44,3 cP e 34,93 a 59,89 cP respectivamente para um kappa 17. Trugilho *et al.* (2005) realizaram cozimentos

kraft em 15 clones de *Eucalyptus* e obtiveram viscosidade média de 39,86 cP para um kappa próximo a 18.

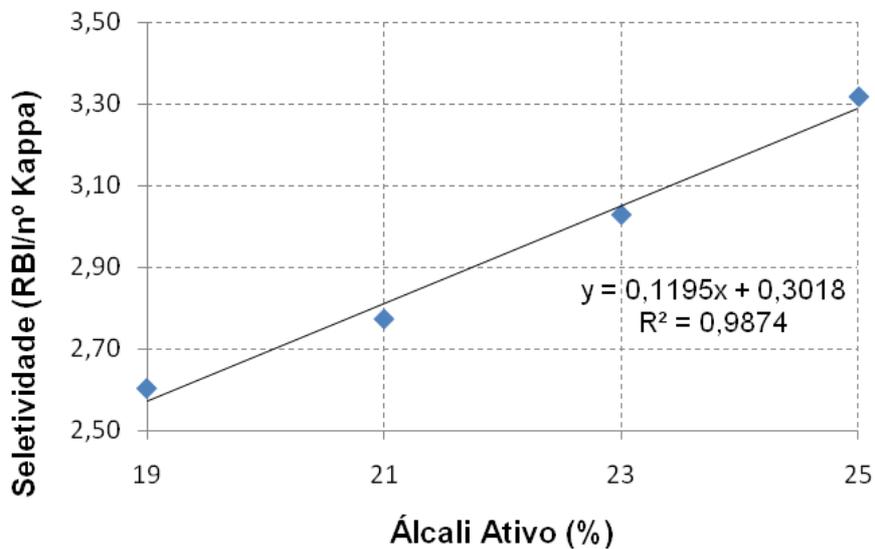


Figura 14 - Valores médios de seletividade média em função do álcali ativo para o processo de polpação kraft convencional.

A seletividade do cozimento kraft pode ser medida pela inter-relação entre o rendimento da polpa e o número kappa, demonstrando o quão severo foi o cozimento. De acordo com Silva Júnior (2005), o rendimento depurado pode ser interpretado como efeito do processo sobre a preservação de carboidratos e o número kappa pode ser considerado como efeito do processo sobre a deslignificação. A seletividade permite comparações diretas para diferentes níveis de deslignificação.

O processo químico ideal seria aquele que apresentasse altíssima seletividade (só removendo a lignina) e excepcional eficiência (praticamente toda ela). Infelizmente, a remoção completa e seletiva da lignina não consegue ser feita pelo processo kraft. Apesar de suas vantagens energéticas e econômicas, o processo kraft carece de maior seletividade, pois possui uma deslignificação desuniforme e gera maior teor de rejeitos (FOELKEL, 2009).

Observa-se na Figura 14 que a seletividade aumenta com o aumento do álcali ativo, conforme Alencar (2002) constatou em estudo em *E.urograndis* com idades variando de 1 a 7 anos onde se aplicou diferentes níveis de álcali ativo. Isso se explica pela diminuição da lignina na polpa obtida sem que o rendimento do

processo fosse drasticamente prejudicado. Cozimentos com carga alcalina elevada podem prejudicar a seletividade do processo, já que atingido um determinado nível de deslignificação, a redução do número kappa se torna muito pequena em relação à degradação dos carboidratos, visto que não é possível a retirada de toda a lignina da polpa apenas no processo de polpação.

Gomes (2007) encontrou valores de seletividade mais elevados do que os encontrados neste estudo. O autor obteve valores entre 3,04 a 3,34 em cozimentos kraft com *E.urograndis* com carga alcalina de 18%. Gomide *et al.* (2010) realizou cozimentos com 75 amostras de madeiras de clones de *Eucalyptus* sp. e encontrou seletividade média de 2,75 com carga alcalina de 20%, valores estes próximos aos obtidos neste trabalho.

6.6 Análise do processo de polpação a partir do licor negro

O Licor Negro é um subproduto oriundo do cozimento da madeira para gerar a polpa de celulose, contendo parte orgânica (lignina e carboidratos degradados) e inorgânica (NaOH, Na₂S e Na₂CO₃) utilizado no cozimento.

O estudo do licor negro é uma alternativa interessante, pois permite a obtenção de informações importantes acerca do cozimento que podem propiciar alterações na carga alcalina e no fator H, para então se obter o grau de deslignificação necessário e assim garantir uma boa qualidade da polpa celulósica.

A tabela 9 apresenta os valores obtidos nas análises do licor negro coletado após cada cozimento e a análise de variância para os parâmetros encontrados no licor negro, na intenção de verificar se existe diferença significativa para as diferentes concentrações de álcali ativo utilizado nos cozimentos. A análise estatística completa pode ser visualizada no Anexo B. Para melhor visualização e interpretação dos resultados, foram plotados gráficos para cada um dos parâmetros determinados no licor de cozimento do processo de polpação kraft.

Tabela 9 – Parâmetros determinados na análise dos licores provenientes do cozimento kraft.

Álcali ativo	Árvore	Teor de Lignina (g/L)	Sólidos Totais (%)	Matéria Orgânica (%)	Matéria Inorgânica (%)	Álcali Residual (g/L)	pH do Licor
19%	1	70,24	14,08	79,94	20,06	8,47	12,17
	2	83,34	15,52	72,21	27,79	6,65	11,57
	3	67,87	14,90	70,93	29,07	10,68	12,38
	4	67,21	14,82	69,98	30,02	10,08	12,31
	5	73,24	14,59	72,07	27,93	10,68	12,54
	média	72,38a	14,78c	73,02a	26,98b	9,31d	12,19b
21%	1	61,66	16,41	71,05	28,95	12,90	12,94
	2	85,37	16,72	71,06	28,94	9,88	11,58
	3	74,90	16,39	70,70	29,30	14,31	12,60
	4	71,31	15,40	69,69	30,31	16,12	13,25
	5	81,62	16,67	72,31	27,69	15,72	13,08
	média	74,97a	16,32b	70,96ab	29,04ab	13,79c	12,69b
23%	1	84,54	17,09	70,31	29,69	17,54	13,52
	2	67,67	17,07	71,41	28,59	13,91	12,88
	3	83,56	16,87	68,28	31,72	17,33	13,48
	4	69,86	16,34	68,64	31,36	20,56	13,79
	5	81,50	16,93	69,80	30,20	20,36	13,80
	média	77,43a	16,86b	69,69ab	30,31ab	17,94b	13,49a
25%	1	89,13	18,28	68,84	31,16	20,96	13,53
	2	93,84	17,60	67,93	32,07	18,14	13,34
	3	80,56	17,39	67,94	32,06	24,59	13,83
	4	58,88	16,97	67,33	32,67	26,20	13,86
	5	86,18	17,72	67,88	32,12	28,06	13,83
	média	81,72a	17,59a	67,98b	32,02^a	23,59a	13,68a

Para os valores médios dos parâmetros analisados, em cada concentração de álcali ativo assinalados com letras diferentes na mesma coluna diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

A partir dos resultados obtidos pela análise de variância ao nível de 5% de probabilidade, verificou-se que ao contrário dos demais parâmetros avaliados, para o teor de lignina residual no licor não houve diferença estatística significativa entre as distintas concentrações de álcali ativo, como mostra a tabela 9. De acordo com a análise de regressão na decomposição por polinômios ortogonais, não se obteve um modelo significativo, pois os valores de lignina residual no licor negro são estatisticamente constantes dentro das variações na concentração de carga alcalina.

Para os demais parâmetros avaliados, a análise de variância mostrou diferença significativa entre as diferentes concentrações de carga alcalina utilizadas

nos cozimentos. Na decomposição por polinômios ortogonais o componente significativo foi o modelo linear, apresentado nas Figuras a seguir.

O baixo valor obtido para o coeficiente de variação em todos os parâmetros analisados do licor negro indica um experimento controlado, com boa homogeneidade dos dados e alta eficiência do delineamento usado.

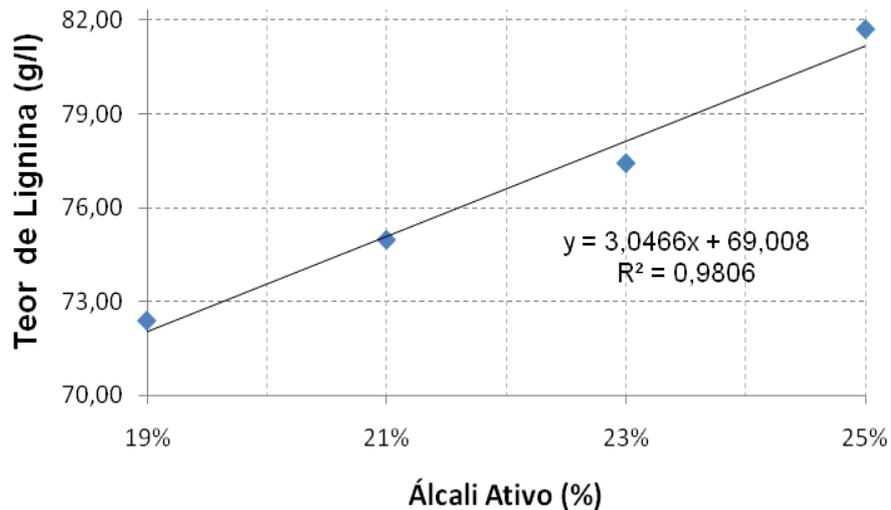


Figura 15 - Teor de lignina residual médio no licor em função do álcali ativo.

A Figura 15 mostra que o álcali ativo exerce influência significativa na concentração de lignina presente no licor negro, pois à medida que aumenta a severidade dos cozimentos devido à elevação da carga alcalina, a presença da lignina no licor também aumenta em função da maior taxa de deslignificação da madeira.

O teor de lignina residual presente no licor negro está diretamente relacionado com o número kappa da polpa celulósica, pois à medida que a lignina da polpa é degradada, o número kappa diminui e o teor de lignina residual aumenta no licor.

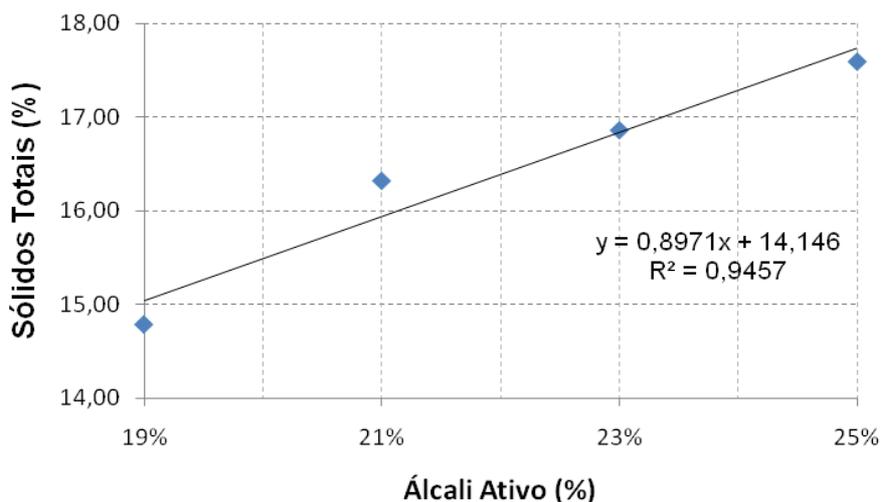


Figura 16 - Teor de sólidos totais médio no licor em função do álcali ativo.

O teor de sólidos totais representa a fração de compostos orgânicos dissolvidos da madeira ao longo do processo, e também a fração de compostos inorgânicos, formados principalmente pela carga alcalina presente no licor inserido no cozimento.

Um importante parâmetro para a avaliação da potencialidade de diferentes tipos de madeira tem sido a quantidade de sólidos gerados no cozimento em relação à quantidade de celulose produzida. Isto porque a capacidade de queima de sólidos nas caldeiras de recuperação é que tem limitado a capacidade de produção de celulose na maioria das fábricas do processo kraft. As causas da geração de sólidos são cavacos muito finos, juntamente com o pó, baixos rendimentos e elevado consumo de reagentes químicos para o cozimento na forma de álcali ativo (WEHR, 1991).

A Figura 16 mostra que o perfil de sólidos dissolvidos no licor negro é maior para os tratamentos com maior carga alcalina, resultado da própria intensidade de deslignificação do processo de polpação e maior quantidade de material inorgânico adicionado.

O efeito da redução de rendimento em função do aumento da carga alcalina tem como consequência um aumento do consumo específico de madeira e um consequente aumento do custo de produção de celulose. Com a redução do rendimento, há uma tendência de aumento da geração de sólidos.

Queiroz *et al.* (2004) ao realizarem cozimentos kraft com dois clones de *E. urograndis* aplicando diferentes cargas de álcali para obterem polpas com número kappa 18 encontraram valores de sólidos totais de 14,6 e 15,1%, resultados próximos aos obtidos neste trabalho para kappa semelhante.

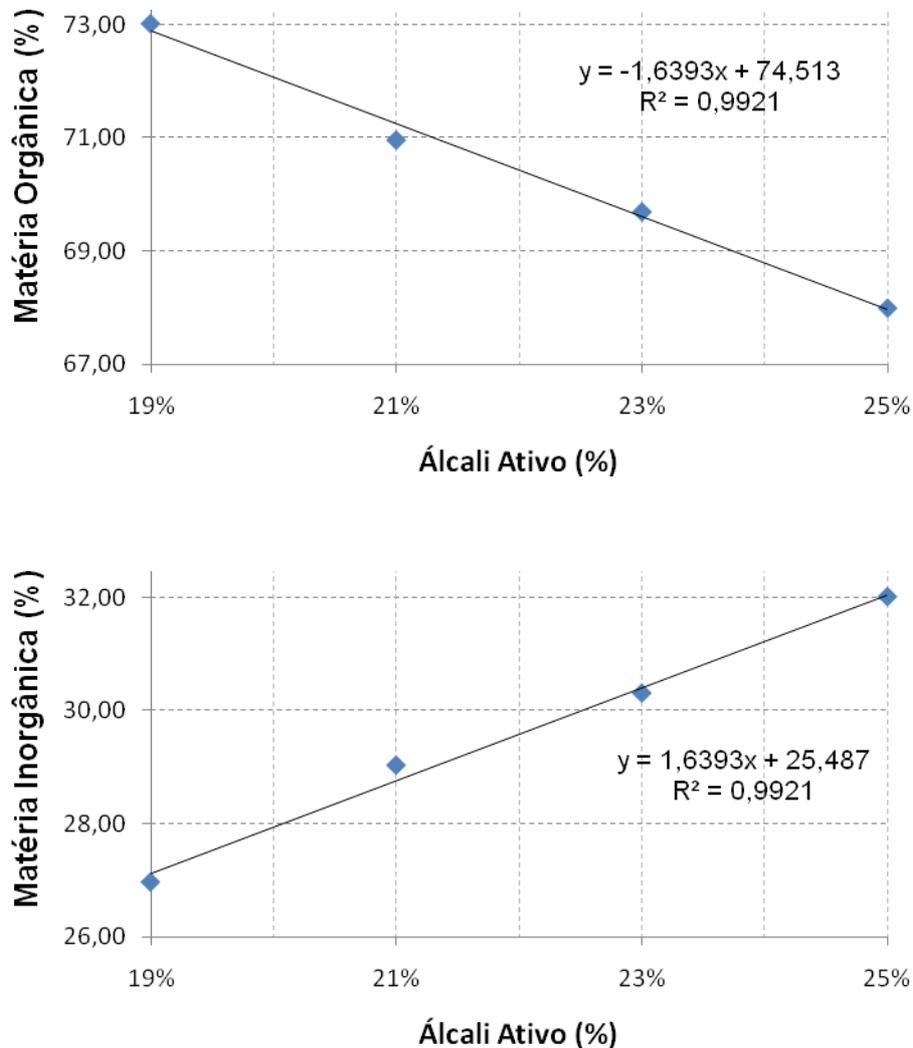


Figura 17 - Matéria orgânica e inorgânica média no licor em função do álcali ativo.

A matéria orgânica e inorgânica presentes no licor negro são os constituintes dos sólidos totais e são influenciados significativamente pela concentração da carga alcalina. Observa-se na Figura 17 que devido à dissolução dos componentes da madeira, o teor de sólidos orgânicos apresentou gradativa redução de acordo com a elevação da concentração de álcali ativo. Por outro lado, o teor de sólidos

inorgânicos no licor negro é aumentado devido à carga de álcali mais elevada utilizada nos cozimentos

É interessante salientar que o teor de matéria orgânica no licor também está relacionado com as distintas fases de deslignificação do cozimento. Analisando o teor de lignina em relação ao tempo de cozimento no processo de polpação kraft, é possível a determinação das três fases distintas que ocorrem ao longo do cozimento, conforme especificadas na literatura. Comparando o teor de matéria orgânica com cada uma dessas fases, pode-se notar que esta encontra-se correlacionada à remoção de lignina.

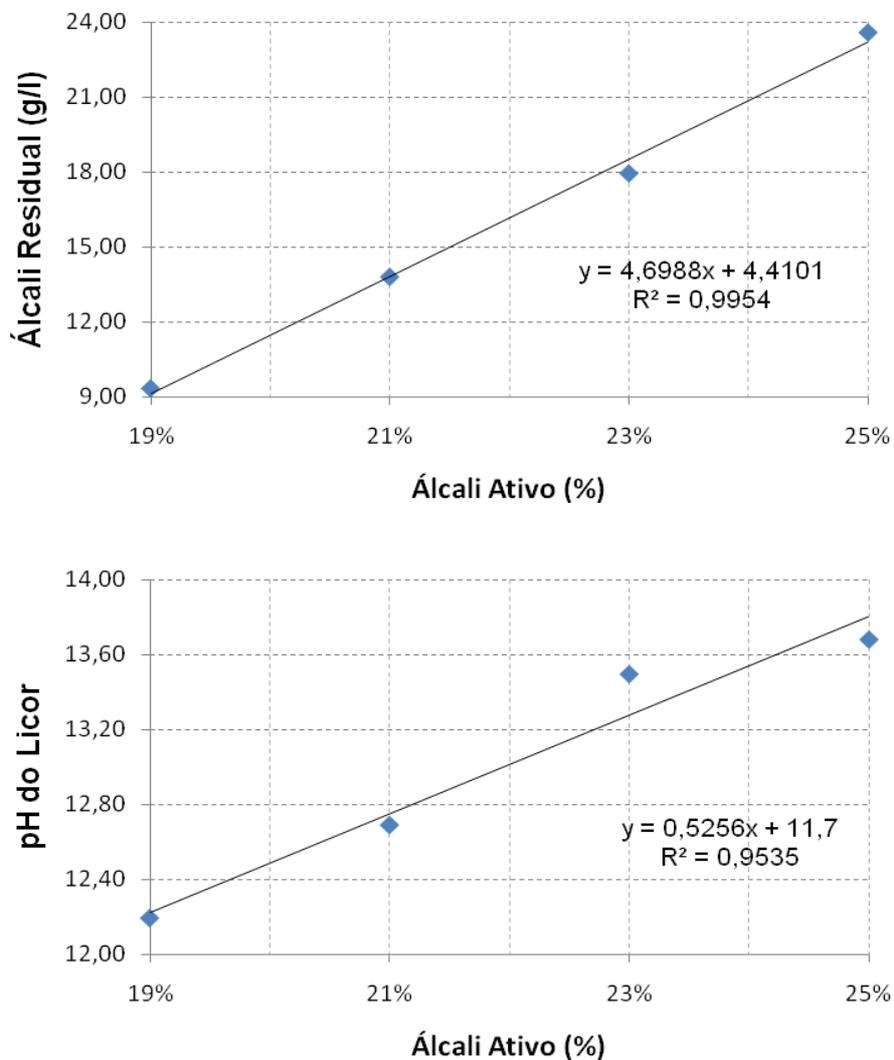


Figura 18 - Álcali residual e pH do licor negro em função da carga alcalina aplicada no cozimento kraft.

O álcali residual representa o resíduo do álcali ativo (NaOH e Na₂S) após o cozimento sendo quantificado através de análises do licor negro, por titulação. O consumo de álcali tem grande importância no processo de polpação, pois se faltar álcali a reação não ocorrerá de forma completa e homogênea, e o excesso de álcali promoverá a aceleração da polpação, não pretendida. A importância de se quantificar a carga de álcali residual, está em saber a possibilidade de se reduzir ou aumentar a carga alcalina inicial de entrada no processo, tendo assim ganhos por diminuir o consumo de reagentes e consumir menos matéria-prima e também por diminuir a sobrecarga nos fornos de recuperação, entre outros benefícios.

A Figura 18 mostra que o álcali ativo residual foi inferior nos cozimentos utilizando carga alcalina reduzida. É importante que o álcali ativo no final do processo não caia a níveis tão baixos que possam comprometer a qualidade da polpa através da re-precipitação da lignina (inferior a 5g/l - referência prática média). O teor mínimo de carga alcalina residual nos cozimentos realizados neste trabalho foi de 9,31 g/l e está dentro do valor preconizado.

Deve-se destacar também, que os níveis de álcali ativo residual no licor negro estão diretamente relacionados ao pH do mesmo. Pela análise da Figura 18 observa-se que à medida que a carga alcalina aumenta tem-se um incremento na quantidade de álcali residual presente no licor negro e conseqüentemente valores mais altos de pH. O maior valor de pH nos cozimentos com maior carga alcalina se deve ao fato de ter sido utilizado maior álcali ativo no processo, e também devido a distribuição da carga alcalina.

Santos (2005) ressaltou ser extremamente importante que o pH do licor ao final do cozimento esteja superior a 11, o que indica a presença de suficiente álcali residual, capaz de prevenir a precipitação de componentes orgânicos, inclusive a lignina, presentes no licor residual, o que prejudicaria a qualidade da polpa. Ao final dos cozimentos com diferentes álcalis ativos apresentados na Figura 18, o pH variou de 12,69 a 13,68, estando acima do estabelecido para garantir boas condições de cozimento.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos com a madeira de *Eucalyptus urograndis* é possível fazer as seguintes conclusões:

- ✓ As dimensões das fibras apresentaram valores de comprimento = 0,94 mm, largura = 17,36 μm , diâmetro do lume = 8,56 μm , espessura da parede = 4,4 μm e estão de acordo com os valores encontrados para esta espécie no Brasil e apresentam boa flexibilidade, potencializando-a para a produção de papel.
- ✓ A composição química encontrada no material foi de 27,13% para lignina total e 64,77% para a holocelulose. Tais valores estão consoantes aos encontrados na literatura, com exceção do elevado teor de extrativos (8,1%), que pode ser conseqüência de características fisiológicas, ecológicas e genéticas da espécie.
- ✓ As dimensões de cavacos apresentaram valores de comprimento = 20,62 mm, largura = 11,5 mm, espessura = 3,15 mm e são consideradas adequadas para produção de celulose.
- ✓ As polpas celulósicas apresentaram rendimentos acima de 50% em cozimentos com baixa carga alcalina, demonstrando a boa qualidade dos clones. Os valores de número kappa e viscosidade utilizados na polpação kraft tradicional não branqueada foram alcançados com as cargas alcalinas aplicadas nos cozimentos deste trabalho.
- ✓ O álcali ativo residual e o pH do licor negro proveniente dos cozimentos atingiram os valores recomendados para o processo, prevenindo a re-precipitação da lignina, mantendo as boas condições de cozimento e qualidade da polpa celulósica.
- ✓ De modo geral, os parâmetros obtidos no processo de polpação kraft demonstram que o material apresentou um bom nível de deslignificação em cozimentos brandos, bons rendimentos e qualidades tecnológicas apropriadas para a produção de polpa celulósica.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ambiente Brasil: **A Industrialização de Produtos Madeireiros**. Disponível em <http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./florestal/index.html&cont_eudo=./florestal/industrializacao.html>. Acesso em: jun. 2009.

ABREU, H. S.; OERTEL, A. C. Estudo químico da lignina de *Paullinia rubiginosa*. **Cerne**, v.5, n.1, p.52-60, 1999.

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***. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 145p. 2002.

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.

ALMEIDA, F. S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-solids para madeiras de eucalipto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 131p. 2003.

AMIDON, T. E. Effect of wood properties of hard wood on kraft paper properties. **Tappi Journal**, Atlanta, v.64, n.3, p.123-126, Mar. 1981.

ARAUJO, G. T. **Estudo físico-químico da *Mimosa hostilis Benth.*** Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 143 p. 2000.

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

BASSA, A. **Processos de polpação kraft convencional e modificado de madeiras de *E. grandis* e Híbrido (*E. grandis* x *E. urophylla*)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 103p. 2002.

BASSA, A. G. M. C. **Misturas de madeiras de *Eucalyptus globulus* e *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft através do processo Lo-Solids®**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, 168 p. 2006.

BETOLUCCI, F. L.; PENCHEL, R. M. Clonagem do eucalipto: efeitos sobre a produtividade e qualidade da madeira. **Ciência Hoje**, v.16, n.91, p.16, 1993.

BUGAJER, S.; CAHEN, R.; LIMA, A. F.; PINHO, M. R. R. Fator H – Parâmetro válido para polpação de eucalipto? **O Papel**, São Paulo, v. 40, n. 3, p. 45-49, mar. 1979.

BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; VIKARI, L.; VUORINEN, T. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. **Tappi Journal.**, v.78, n.11, p. 125-130, 1995.

CARVALHO, M. G. V. S. **Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus***. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 269p. 1999.

CARVALHO, A. M. **Valorização da madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* através da produção conjunta de madeira serrada em pequenas dimensões, celulose e lenha**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 128p. 2000.

CHAI, X. S.; ZHU, J. Y.; LI, J. A simple and rapid method to determine hexenuronic acid groups in chemical pulps. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 27, n. 5, p. 165-170, May 2001.

CHAI, X. S.; HOU, Q.; ZHU, J. Y.; BAN, W. Online monitoring of alkali, sulfide, and dissolved lignin during wood pulping by attenuated total reflection-ultraviolet spectroscopy and flow injection techniques. **Industrial & Engineering Chemistry**, Atlanta, v. 42, n. 2, p. 254-258, 2003.

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**, Montreal, v.102, n.9, p.269-272, 2001.

COLODETTE, J. L.; MOKFIENSKI, A.; GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. Relative importance of wood density and carbohydrate content on pulping yield and product quality. **Journal of Tianjin University of Science and Technology**, Tianjin, v.19, p.71-80, 2004.

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

DADSWELL, H. E. **The anatomy of eucalypt woods**. Melbourne: CSIRO: Forest Products Laboratory, Division of Applied Chemistry Technological, n.6, 35p. 1972.

DUARTE, F. A. **Avaliação da madeira de *Betula pendula*, *Eucalyptus globulus* e de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* destinadas a produção de polpa celulósica Kraft.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 107 p. 2007.

FOELKEL, C. E. B.; BRASIL, M. A. M. & BARRICHELO, L. E. G. - 1971 - Métodos para a determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. **IPEF**, Piracicaba, n.2/3, p.64-74, 1971.

FOELKEL, C. E. B.; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J.; KATO, J.; MEDEIROS, J. Eucaliptos tropicais na produção de celulose kraft. **Cenibra Pesquisa**, Belo Oriente n. 68, p. 1-31, 1978.

FOELKEL, C. E.; MORA, E.; MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 6., Campos do Jordão, 1990. **Anais**. Campos do Jordão: p.719-728, 1990.

FOELKEL, C. E. **Resíduos sólidos industriais da produção de celulose Kraft de eucalipto.** Eucalyptus Online Book & Newsletter, 2007. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT05_residuos.pdf> Acesso em: out. 2010.

FOELKEL, C. E. **Individualização das Fibras da Madeira do Eucalipto para a Produção de Celulose Kraft.** Eucalyptus Online Book & Newsletter, 2009. Disponível em : <http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT05_residuos.pdf> Acesso em: out. 2010.

GELLERSTEDT, G. Section III: The chemistry of bleaching and brightness reversion. Chapter 1: Chemical structure of pulp components. In. DENCE, C.W.; REEVE, D.W. **Pulp bleaching – Principles and Practice.** Atlanta: Tappi Press, p. 91-111, 1996.

GOMES, A. F. **Avaliação das características da madeira e da polpa de *Eucalyptus* mediante a aplicação de métodos não destrutivos na árvore viva.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 124p. 2007.

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

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; GIRARD, D. S. Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas kraft de *Eucalyptus* 2: influência de parâmetros da polpação. **O Papel**, n. 12, p. 61-70, 2000.

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI, N. H.; LEITE, H. G. Estratégia de análise da qualidade de madeira de *Eucalyptus* sp. para produção de celulose. **Rev. Árvore**, Viçosa, v. 28, n.3, 2004 .

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. **Rev. Árvore**, Viçosa, v.29, n.1, p.129-137, 2005.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L. Qualidade da madeira. In: BOREM, A. (Ed.) **Biotecnologia florestal**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, p.25-54, 2007.

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI N. H.; REGAZZI, A. J. Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft. **Rev. Árvore**, Viçosa, v. 34, n. 2, Apr. 2010.

GOUVEA, C. F.; MORI, E. S.; BRASIL M. A. M.; VALLE, C. F.; BONINE, C. A. V. Seleção fenotípica por padrão de proporção de casca rugosa persistente em árvores de *Eucalyptus urophylla* S.T Blake, visando formação de população base de melhoramento genético: qualidade da madeira. In: IUFRO CONFERENCE ON SILVICULTURE AND IMPROVEMENT OF EUCALIPTS, Salvador, 1997. **Anais**. Colombo: EMBRAPA, CNPF, 1997. v.1. p.355-360.

GULLICHSEN, J. Fiber line operations. In: GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C.-J. (Ed.). Chemical pulping. Jyväskylä: Gummerus Printing, 1999. chap.2, p. A18-A243. (Papermaking Science and Technology).

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2 ed. São Paulo: IPT/SENAI, v.1. 560 p., 1988.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2 ed. São Paulo: IPT, v. 2, 1998.

KIKUTI, P.; FIER, I. S.N.; CALORI, J. V. Produção de madeiras de reflorestamento de alta qualidade. **Revista da madeira**, v.5, n.30, p.8-13, 1996.

KIYOHARA, P. K.; REDKO, B. V. P. Comparação de características de clones de *Eucalyptus* spp plantado em regiões diferentes por espectroscopia eletrônica de varredura. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SILVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTOS, 3., 1997, Salvador. **Anais...** Salvador: EMBRAPA/SIF/IPEF, 1997. p.69.

KLEINERT, T. N. -Mechanisms of alkaline deslignification: 1 - the overall reaction pattern. **Tappi**, Atlanta, 49 (2): 53-7, 1966.

- KLEPE, P. J. Kraft pulping. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 53, n.1, p. 35-47, 1970.
- KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B. **Química da Madeira**. 2ª ed., Curitiba, FUPEF, 1998. 91f.
- KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. 3ª ed., Curitiba, FUPEF, 81f. 2005.
- LATORRACA, J. V.; ALBUQUERQUE, C. E. Efeito do rápido crescimento sobre as propriedades da madeira. **Floresta e Ambiente**, v.7, n. 1, p.279-291, jan/dez. 2000.
- LI, J.; MUI, C. Effect of lignin diffusion on Kraft delignification kinetics as determined by liquor analysis. Part I, Experimental study. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v.25, n. 11, p. 373-377, nov. 1999.
- LI, J., MOESER, G., ROSEN, L. Nonuniformity of carbohydrate degradation during kraft pulping-measurement and modeling using a modified G-Factor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.39, n.4, p.916-921, 2000.
- LOMBARDO, C.; PADILLA, A. **Manual teórico práctico de conversion química de la madeira y química ambiental**. Mérida: Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales, 1988.
- LOPES, J. L. W. **Qualidade de mudas clonais do híbrido de *Eucalyptus grandis* vs. *Eucalyptus urophylla*, submetidas a diferentes regimes hídricos**. Tese (Doutorado em Agronomia/Irrigação e Drenagem) Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 171p. 2008.
- MARCOCCIA, B. S., LAAKSO, R., MCCLAIN, G. Lo-Solids® pulping: principles and applications. **Tappi Journal**. v.79, n.6, p.179-188, 1996.
- McDONOUGH, T. J. Kraft pulp yield basics. In: BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM, 1998, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI, 1998. p.1-19.
- MIRANDA, C. R.; BARRICHELO, L. E. G. Celulose de Madeira de *Eucalyptus citriodora*: influência do tamanho dos cavacos. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 23., 1991, São Paulo. **Trabalhos apresentados...** São Paulo: ABTCP, 1991. P. 1-34.
- MOCELIN, E. Z. **Antraquinona e surfactante para otimização do processo kraft com *Pinus spp***. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 84p. 2005.

MOGOLLÓN, G.; AGUILERA, A. **Guía teórica y práctica de morfología de la fibra.** Mérida – Venezuela: Universidad de Los Andes, 48p. 2002.

MOKFIENSKI, A. **Importância relativa da densidade básica e da constituição química de madeira de *Eucalyptus spp.* no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa Kraft.** Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade de Viçosa, Minas Gerais, 153 p. 2004.

MONTANARI, R.; MARQUES JÚNIOR, J.; CAMPOS, M. C. C.; CAVALCANTE, I. H. L. Níveis de resíduos de metalurgia e substratos na formação de mudas de eucalipto (*Eucalyptu urograndis*). **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 7, p. 59-66, 2007.

MORI, F. A.; MENDES, L. M.; TRUGILHO, P. F.; CARDOSO, M. G. Utilização de eucaliptos e de madeiras nativas no armazenamento da aguardente de cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, vol.23, n.3, p.396-400, 2003.

OLIVEIRA, J. T. S. **Caracterização da madeira de eucalipto para a construção civil.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 429p. 1997.

OLIVEIRA, J. T. S.; HELLMEISTER, J. C.; SIMÕES, J. W.; FILHO, T. M. Caracterização da madeira de sete espécies e eucaliptos para a construção civil: 1-avaliações dendrométricas das árvores. **Scientia Forestalis**, Piracicaba-SP, n.56, p. 113-124, 1999.

OLIVETTI NETO, A. Qualidade de Cavacos de Eucalipto para Obtenção de Celulose Kraft. In: CONGRESSO IBERAMERICANO DE INVESTIGACION EM CELULOSA Y PAPER, 3., 2002, Campinas. **Trabalhos...** Campinas: 2002. 1CD-ROM.

OLM. L.; SANDSTRÖM, P.; TEDER, A. Cinética da polpação Kraft e um modelo matemático para deslignificação com base para polpação Kraft modificada. **O Papel**, São Paulo, v. 49, n. 2, p. 25-32, fev. 1988.

PALMEIRAS, L. P. S. **Quantificação de metanol celulósico obtido a partir de licor negro de processos kraft de polpação.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 71f. 2010.

PANSHIN, A. J.; De ZEEUW, C. **Textbook of wood technology.** 4. ed. New York: McGraw-Hill, 404p. 1980.

PAULA, J. E. Caracterização anatômicas de madeiras nativas do cerrado com vistas à produção de madeira. **Revista Cerne**, Lavras, v. 5, n. 2, p. 26-40, 1999.

PAULONIS, M. A. **Adaptive inferential Kraft batch digesters control based on cooking liquor analysis**. Thesis (Doctor od Philosophy) – Department of Chemical Engineering, Auburn University, Auburn, 288 p. 1990.

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

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.

RIZZINI, C. T. **Árvores e madeiras úteis no Brasil: manual de dendrologia**. 2. ed. São Paulo: Edgard Brucher, 294 p. 1981.

RODRIGUES, J.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H.; Influence of extractives and particle size on the FTIR lignin content determination in eucalypt wood In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SILVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTOS, 3., 1997, Salvador. **Anais...** Salvador: EMBRAPA/SIF/IPEF, 1997. v.3, p.242.

RUY, O. F. **Variação na qualidade da madeira em clones de *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake da Ilha de Flores, Indonésia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 69p. 1998.

RYDHOLM, S. A. **Pulping Processes**. Interscience Publishers, New York, 1965, p.576-589.

SANJUAN, D. R. **Obtención de pulpas y propiedades de las fibras para papel**. Guadalajara: Universidad de Guadalajara, 293 p. 1997.

SANTOS, C. R. **Métodos não-convencionais para determinação de celulose como parâmetro de seleção de árvores matrizes visando a produção de polpa kraft-AQ**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Madeira) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 117f. 2000.

SANTOS, G. L. **Variação da densidade básica e da caracterização de dimensões de fibras em árvores de *Eucalyptus urograndis***. Dissertação de conclusão de curso - Universidade de Brasília, Brasília, 41p. 2010.

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**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Escola

Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 178p. 2005.

SHIMOYAMA, V. R. **Variações da densidade básica e características anatômicas e químicas da madeira em *Eucalyptus* spp.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo, Piracicaba, 93p. 1990.

SILVA, J. C. **Caracterização da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden, de diferentes idades, visando a sua utilização na indústria moveleira.** Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 160f. 2002

SILVA JÚNIOR, F. G. **Polpação Kraft de eucalipto com adição de antraquinona, polissulfetos e surfactante.** Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 184p. 1997.

SILVA JÚNIOR, F. G.; McDONOUGH, T. J. Polpação Lo-Solids de Eucalipto: Efeito do Ritmo de Produção. **O Papel**, São Paulo, v. 1, p. 69-81, 2002.

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

SILVA, R., HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v.32, n.3, p.661-671, 2009.

SJÖBLOM, K. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity Part 3. The effect of dissolved xylan on pulp yield. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, n.1, v.34, p.37. 1998.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry: Fundamentals and applications.** New York: Academic Press, 235p. 1981.

SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermarking.** New York: Springer Verlag, 316 p. 1998.

SMOOK, G. A. **Manual para técnicos de pulpa y papel.** Vancouver: A. Wilde, 397p. 1990.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists.** Vancouver: A. Wilde, 419p. 1994.

SOUZA, V. R.; CARPIM, M. A.; BARRICHELO, L. E. G. Densidade básica entre procedências, classes de diâmetro e posições em árvores de *Eucalyptus grandis* e *E. saligna*. **IPEF**, n.33, p.65-72, 1986.

SOUZA, M. C. H.; REIS, E. R.; SERAFIM, K. P.; PEDRAZZI, C.; FRIZZO, S. M. B.; OLIVEIRA, P.; FOELKEL, C. B. Variação da densidade a granel de cavacos de *Eucalyptus saligna* em função das suas dimensões e da umidade. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 35, São Paulo, p.1-7, 2002.

SOUZA, N. D. **Identificação de madeiras de clones de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla* e do híbrido *Eucalyptus urograndis* por RMN ¹³C.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 65f. 2008.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T19 om-54:** Holocellulose in wood. 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 204 om-88:** Solvent extractives of wood and pulp. 1988.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 222 om-88:** Acid-insoluble lignin. 1988.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T230 om-94:** Viscosity of pulp (capillary viscometer method). 1994.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 236 cm-85:** Kappa number of pulp. 1985.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T625 cm-85:** Analysis of Soda and Sulfate Black Liquor. 1985.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T650 om-89:** Solids content of black liquor. 1989.

TIMELL, T. E. - **Informações pessoais.** Syracuse, SUNY, College of Environmental Science and Forestry, 1972.

TOMAZELLO FILHO, M. Variação radial da densidade básica e da estrutura anatômica da madeira de *E. saligna* e *E. grandis*. ESALQ/USP, Piracicaba, **Departamento de Silvicultura**, n.29, p. 37-45. 1985.

TOMAZELLO FILHO, M. Formação e caracterização da estrutura anatômica da madeira de *Eucalyptus*. In: CURSO DE PROCESSAMENTO MECÂNICO E SECAGEM DA MADEIRA DE EUCALYPTUS. Piracicaba: IPEF, 1994.

TRUGÍLHO, P. F.; BIANCHI, M. L.; GOMIDE, J. L.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M.; MORI, F. A.; GOMES, D. F. F. Clones de *Eucalyptus* versus a produção de polpa celulósica. **Ciência Florestal**, Santa Maria, RS, v. 15, n. 2, p. 145-155, 2005.

VASCONCELOS, F. F. R. **Avaliação do processo SuperBatch™ de polpação para *Pinus taeda***. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 105p. 2005.

VENTORIM, G.; CARASCHI, J. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa Kraft. **Química Nova**, São Paulo, v. 15, n. 2, p. 1-5, 2009.

ZOBEL, B. J., VAN BUIJTENEN, J. P. **Wood variation: its causes and control**. New York, Springer-Verlag, 363 p. 1989.

WALKER, J. C. F. **Primary wood processing: Principles and practice**. London: Chapman & Hall, 595 p. 1993.

WASTOWSKI, A. D. **Química da madeira - Celulose e papel**. Santa Maria: [S.n], (Apostila da disciplina Química da Madeira, Curso de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Santa Maria - RS), 84p. 2009. Disponível em: <<http://www.cesnors.ufsm.br/professores/arci/efl2042-quimica-da-madeira-engenharia-florestal/Apostila%20de%20Celulose-Papel.pdf>>. Acesso em: Set. 2010.

WEHR, T. R. **Variações nas características da madeira de *Eucalyptus grandis* HILL Ex Maiden e suas influências na qualidade de cavacos em cozimentos Kraft**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 84f. 1991.

WEHR, T. R.; BARRICHELLO, L. E. G. Cozimentos kraft com Madeira de *Eucalyptus grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 25., 1992, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP. 1992. p. 161-177.

ANEXOS

Anexo A: Método utilizado para determinar Extrativos totais, lignina e holocelulose.

- 1- Pesar equivalente a 2 g absolutamente seco de serragem e transferir para saquinho de papel filtro.
- 2- Colocar a amostra no corpo do extrator.
- 3- Fazer a extração com álcool-tolueno (1:2) e álcool 96 GL, durante 8 horas em cada solvente, deixando secar ao ar após cada extração.
- 4- Ligar o banho-maria e mantê-lo em ebulição.
- 5- Transferir toda serragem do saquinho para elermneyer de 250 ml.
- 6- Adicionar 100 ml de água destilada e colocar o elernmeyer em banho-maria (que já deverá estar em ebulição).
- 7- Agitar a cada 15 minutos.
- 8- Após 1 hora filtrar através de cadinho de vidro sintetizado tarado, transferindo toda serragem do elernmyer para o cadinho.
- 9- Lavar de forma descontínua o cadinho com 250 ml de água quente.
- 10- Mantê-lo na estufa até peso constante.
- 11- Retirar o cadinho da estufa, esperar esfriar em dessecador e pesar.
- 12- Calcular a porcentagem do “Extrato Total” através da expressão:
$$ET (\%) = \frac{(2 - PSserragem) * 100}{2}$$
- 13- Utilizando a mesma serragem do cadinho pesar 0,3g seca transferi-la para um frasco tipo penicilina.
- 14- Resfriar o H₂SO₄ 72% a 10-25°C.
- 15- Adicionar 3 ml de H₂SO₄ 72% para o frasco e mantê-lo no banho-maria a 30°C, por um período de 1 hora homogeneizando a cada 15 minutos. Após esse período adiciona-se 84 ml de água.
- 16- Colocar as amostras em autoclave a 118°C (27PSI), por o período de 1 hora. Após esse período as amostras foram filtradas em cadinhos de vidro sintetizados com papel de fibra de vidro.
- 17- Lavar o extrato do cadinho com 700 ml de água quente. Colocar o cadinho em estufa até peso constante.
- 18- Retirar o cadinho da estufa esperar esfriar em dessecador e pesar.

19- Calcular a porcentagem de lignina solúvel através da expressão:

$$\text{Lignina solúvel (\%)} = \frac{[4,53 (A_{215 \text{ nm}}) - (A_{280 \text{ nm}})]}{(300 * PS) * 100}$$

21- Calcular a porcentagem de lignina insolúvel através da expressão:

$$\text{Lignina insolúvel (\%)} = \frac{(PS) * 100}{0,3}$$

20- Calcular a porcentagem de holocelulose através da expressão:

$$H (\%) = 100 - (\text{teor de lignina} + \text{teor de extrativos totais})$$

Anexo B: Análises estatísticas realizadas com o Programa SAEG. (Sistema de Acompanhamento Estatístico-Gerencial).

1- Análise estatística dos parâmetros da polpa celulósica:

ANOVAG MODELO=RENDDEP ATE SELET FUNCAO TRAT(R)

ESTATISTICAS SIMPLES

OBSERVACOES PERDIDAS = 0
OBSERVACOES DESCARTADAS = 0
OBSERVACOES CONSIDERADAS = 20

DISTRIBUICAO DOS DADOS

EFEITO	IDENTIFICACAO	DADOS
TRAT	19	5
TRAT	21	5
TRAT	23	5
TRAT	25	5

NOME	MEDIA	DESVIO
RENDDEP	49.82150	2.168010
KAPPA	17.80400	4.054164
ACIDHEX	58.89850	11.31992
VISCOSID	27.32850	9.270475
SELET	2.930825	.6372748

CORRELACOES

NOME	X NOME	PRODUTO CRUZADO	CORRELACAO
RENDDEP	RENDDEP	89.30506	1.0000
RENDDEP	KAPPA	-37.88808	-.2269
RENDDEP	ACIDHEX	-13.57247	-.0291
RENDDEP	VISCOSID	8.514192	.0223
RENDDEP	SELET	10.36685	.3949
KAPPA	KAPPA	312.2887	1.0000
KAPPA	ACIDHEX	516.5793	.5924
KAPPA	VISCOSID	662.3791	.9276
KAPPA	SELET	-47.19769	-.9615
ACIDHEX	ACIDHEX	2434.672	1.0000
ACIDHEX	VISCOSID	1341.372	.6727

ACIDHEX	SELET	-88.53819	-0.6460
VISCOSID	VISCOSID	1632.892	1.0000
VISCOSID	SELET	-96.95132	-0.8637
SELET	SELET	7.716265	1.0000

DETERMINANTE = .5000000E+00

ANALISE DE VARIANCIA

RENDDEP

FONTES DE VARIACAO	G.L.	SOMA DE QUADRADO	QUADRADO MEDIO	F	SIGNIF.
TRAT	3	29.86747	9.955824	2.680	.08190
LINEAR R2=.98	1	29.21404	29.21404	7.864	.01273
QUADR R2=.99	1	.3672034	.3672034	.099	*****
CUBIC R2=1.00	1	.2862293	.2862293	.077	*****
RESIDUO	16	59.43759	3.714849		

COEFICIENTE DE VARIACAO = 3.869

KAPPA

FONTES DE VARIACAO	G.L.	SOMA DE QUADRADO	QUADRADO MEDIO	F	SIGNIF.
TRAT	3	92.77452	30.92484	2.254	.12140
LINEAR R2=1.00	1	92.62138	92.62138	6.751	.01941
QUADR R2=1.00	1	.8450009E-01	.8450009E-01	.006	*****
CUBIC R2=1.00	1	.6864405E-01	.6864405E-01	.005	*****
RESIDUO	16	219.5142	13.71964		

COEFICIENTE DE VARIACAO = 20.804

ACIDHEX

FONTES DE VARIACAO	G.L.	SOMA DE QUADRADO	QUADRADO MEDIO	F	SIGNIF.
TRAT	3	1033.734	344.5782	3.935	.02800
LINEAR R2=.67	1	688.4853	688.4853	7.863	.01274
QUADR R2=1.00	1	345.0313	345.0313	3.941	.06456
CUBIC R2=1.00	1	.2180995	.2180995	.002	*****
RESIDUO	16	1400.937	87.55858		

COEFICIENTE DE VARIACAO = 15.887

VISCOSID

FONTES DE VARIACAO	G.L.	SOMA DE QUADRADO	QUADRADO MEDIO	F	SIGNIF.
TRAT	3	900.3875	300.1292	6.556	.00424
LINEAR R2= .95	1	856.5574	856.5574	18.710	.00052
QUADR R2= .98	1	27.35460	27.35460	.598	*****
CUBIC R2=1.00	1	16.47531	16.47531	.360	*****
RESIDUO	16	732.5050	45.78156		

COEFICIENTE DE VARIACAO = 24.759

SELET

FONTES DE VARIACAO	G.L.	SOMA DE QUADRADO	QUADRADO MEDIO	F	SIGNIF.
TRAT	3	1.446243	.4820811	1.230	.33127
LINEAR R2= .99	1	1.427953	1.427953	3.644	.07438
QUADR R2=1.00	1	.1762394E-01	.1762394E-01	.045	*****
CUBIC R2=1.00	1	.6661551E-03	.6661551E-03	.002	*****
RESIDUO	16	6.270021	.3918763		

COEFICIENTE DE VARIACAO = 21.359

TESTE-MD TESTE= 4 NIVEL= 5% GLR= 16

VARIAVEL QUADADRO MEDIO DO RESIDUO

RENDDEP	3.71480000
KAPPA	13.71960000
ACIDHEX	87.55860000
VISCOSID	45.78160000
SELET	.39190000

COMPARACOES PELO TESTE DE NEWMAN KEULS

VARIAVEL = RENDDEP

TRAT	DADOS	MEDIAS	COMPARACOES
19	5	51.6320	A
21	5	50.0660	A
23	5	49.3060	A
25	5	48.2820	A

VARIAVEL = KAPPA

TRAT	DADOS	MEDIAS	COMPARACOES
19	5	20.7300	A
21	5	18.7800	A
23	5	16.6980	A
25	5	15.0080	A

VARIAVEL = ACIDHEX

TRAT	DADOS	MEDIAS	COMPARACOES
21	5	65.8160	A
19	5	62.5700	A
23	5	60.2880	A
25	5	46.9200	B

VARIAVEL = VISCOSID

TRAT	DADOS	MEDIAS	COMPARACOES
19	5	37.6840	A
21	5	27.8680	B
23	5	24.4500	B
25	5	19.3120	B

VARIAVEL = SELET

TRAT	DADOS	MEDIAS	COMPARACOES
25	5	3.3164	A
23	5	3.0284	A
21	5	2.7739	A
19	5	2.6046	A

REGREAMD1 MODELO =RENDDEP ATE SELET FUNCAO TRAT

ESTATISTICAS SIMPLES

NOME	MEDIA	DESVIO-PADRAO
------	-------	---------------

RENDDEP	49.8215	2.1680
TRAT	22.0000	2.2942

MODELO LINEAR DEPENDENTE = RENDDEP INDEPENDENTE = TRAT

PARAMETROS DA REGRESSAO

NOME	COEFICIENTE	DESVIO	T	BETA	PROBAB.
------	-------------	--------	---	------	---------

CONSTANTE	.617125E+02				
TRAT	-.540500E+00	.182713E+00	-.295820E+01	-.571950E+00	.0042

R2	.327126E+00
R2 AJUSTADO	.289744E+00

ANALISE DE VARIANCIA

FONTES DE VARIACAO	GL	SOMA DE QUADRADOS	QUADRADO MEDIO	F	PROBAB.
DEVIDO A REGRESSAO	1	29.21404	29.21404	8.75	.0084
INDEPENDENTE	18	60.09102	3.338390		

ESTATISTICAS SIMPLES

NOME	MEDIA	DESVIO-PADRAO
KAPPA	17.8040	4.0542
TRAT	22.0000	2.2942

MODELO LINEAR DEPENDENTE = KAPPA INDEPENDENTE = TRAT

PARAMETROS DA REGRESSAO

NOME	COEFICIENTE	DESVIO	T	BETA	PROBAB.
------	-------------	--------	---	------	---------

CONSTANTE	.389768E+02				
TRAT	-.962400E+00	.349339E+00	-.275492E+01	-.544600E+00	.0065

R2	.296589E+00
R2 AJUSTADO	.257511E+00

ANALISE DE VARIANCIA

FONTES DE VARIACAO	GL	SOMA DE QUADRADOS	QUADRADO MEDIO	F	PROBAB.
DEVIDO A REGRESSAO	1	92.62138	92.62138	7.59	.0130
INDEPENDENTE	18	219.6673	12.20374		

ESTATISTICAS SIMPLES

NOME	MEDIA	DESVIO-PADRAO
ACIDHEX	58.8985	11.3199
TRAT	22.0000	2.2942

MODELO QUADRATICO DEPENDENTE = ACIDHEX INDEPENDENTE = TRAT

PARAMETROS DA REGRESSAO

NOME	COEFICIENTE	DESVIO	T	BETA	PROBAB.
CONSTANTE	-.380769E+03				
TRAT	.430658E+02	.223488E+02	.192698E+01	.872794E+01	.0354
X^2	-.103840E+01	.507509E+00	-.204608E+01	-.926738E+01	.0283
R2	.424512E+00				
R2 AJUSTADO	.356807E+00				

ANALISE DE VARIANCIA

FONTES DE VARIACAO	GL	SOMA DE QUADRADOS	QUADRADO MEDIO	F	PROBAB.
DEVIDO A REGRESSAO	2	1033.547	516.7734	6.27	.0091
INDEPENDENTE	17	1401.125	82.41912		

ESTATISTICAS SIMPLES

NOME	MEDIA	DESVIO-PADRAO
VISCOSID	27.3285	9.2705
TRAT	22.0000	2.2942

MODELO LINEAR DEPENDENTE = VISCOSID INDEPENDENTE = TRAT

PARAMETROS DA REGRESSAO

NOME	COEFICIENTE	DESVIO	T	BETA	PROBAB.
CONSTANTE	.917159E+02				
TRAT	-.292670E+01	.656732E+00	-.445646E+01	-.724268E+00	.0002
R2	.524564E+00				

R2 AJUSTADO .498151E+00

ANALISE DE VARIANCIA

FONTES DE VARIACAO	GL	SOMA DE QUADRADOS	QUADRADO MEDIO	F	PROBAB.
DEVIDO A REGRESSAO	1	856.5571	856.5571	19.86	.0003
INDEPENDENTE	18	776.3353	43.12974		

ESTATISTICAS SIMPLES

NOME	MEDIA	DESVIO-PADRAO
SELET	2.9308	.6373
TRAT	22.0000	2.2942

MODELO LINEAR DEPENDENTE = SELET INDEPENDENTE = TRAT

PARAMETROS DA REGRESSAO

NOME	COEFICIENTE	DESVIO	T	BETA	PROBAB.
CONSTANTE	.301891E+00				
TRAT	.119497E+00	.591059E-01	.202174E+01	.430183E+00	.0292
R2	.185058E+00				
R2 AJUSTADO	.139783E+00				

ANALISE DE VARIANCIA

FONTES DE VARIACAO	GL	SOMA DE QUADRADOS	QUADRADO MEDIO	F	PROBAB.
DEVIDO A REGRESSAO	1	1.427953	1.427953	4.09	.0583
INDEPENDENTE	18	6.288311	.3493506		

MODELO LINEAR DEPENDENTE = SELET INDEPENDENTE = TRAT

PARAMETROS DA REGRESSAO

NOME	COEFICIENTE	DESVIO	T	BETA	PROBAB.
CONSTANTE	.301891E+00				
TRAT	.119497E+00	.591059E-01	.202174E+01	.430183E+00	.0292
R2	.185058E+00				
R2 AJUSTADO	.139783E+00				

ANALISE DE VARIANCIA

FONTES DE VARIACAO	GL	SOMA DE QUADRADOS	QUADRADO MEDIO	F	PROBAB.
--------------------	----	-------------------	----------------	---	---------

DEVIDO A REGRESSAO	1	1.427953	1.427953	4.09	.0583
INDEPENDENTE	18	6.288311	.3493506		

2- Análise estatística dos parâmetros do licor negro residual:

ANOVAG MODELO=LIGNINA ATE PH FUNCAO TRAT(R)

ESTATISTICAS SIMPLES

OBSERVACOES PERDIDAS = 0
 OBSERVACOES DESCARTADAS = 0
 OBSERVACOES CONSIDERADAS = 20

DISTRIBUICAO DOS DADOS

EFEITO	IDENTIFICACAO	DADOS
TRAT	19	5
TRAT	21	5
TRAT	23	5
TRAT	25	5

NOME	MEDIA	DESVIO
LIGNINA	76.62400	9.608313
SOLIDOS	16.38855	1.142177
MO	70.41480	2.732639
MIN	29.58520	2.732639
ALCRES	16.15700	6.009027
PH	13.01400	.7378518

CORRELACOES

NOME	X NOME	PRODUTO CRUZADO	CORRELACAO
LIGNINA	LIGNINA	1754.074	1.0000
LIGNINA	SOLIDOS	108.5622	.5206
LIGNINA	MO	-102.7679	-.2060
LIGNINA	MIN	102.7679	.2060
LIGNINA	ALCRES	196.8055	.1794
LIGNINA	PH	12.91138	.0959
SOLIDOS	SOLIDOS	24.78680	1.0000
SOLIDOS	MO	-39.38487	-.6641
SOLIDOS	MIN	39.38487	.6641
SOLIDOS	ALCRES	94.98563	.7284
SOLIDOS	PH	10.05315	.6278
MO	MO	141.8790	1.0000
MO	MIN	-141.8790	-1.0000
MO	ALCRES	-216.6786	-.6945

MO	PH	-23.92369	-.6245
MIN	MIN	141.8790	1.0000
MIN	ALCRES	216.6787	.6945
MIN	PH	23.92369	.6245
ALCRES	ALCRES	686.0596	1.0000
ALCRES	PH	77.01513	.9142
PH	PH	10.34408	1.0000

DETERMINANTE = .5000000E+00

ANALISE DE VARIANCIA

LIGNINA

FONTES DE VARIACAO	G.L.	SOMA DE QUADRADO	QUADRADO MEDIO	F	SIGNIF.
TRAT	3	236.6633	78.88778	.832	*****
LINEAR R2= .98	1	232.0747	232.0747	2.447	.13731
QUADR R2=1.00	1	3.612485	3.612485	.038	*****
CUBIC R2=1.00	1	.9761477	.9761477	.010	*****
RESIDUO	16	1517.410	94.83815		

COEFICIENTE DE VARIACAO = 12.709

SOLIDOS

FONTES DE VARIACAO	G.L.	SOMA DE QUADRADO	QUADRADO MEDIO	F	SIGNIF.
TRAT	3	21.27291	7.090969	32.288	.00000
LINEAR R2= .95	1	20.11792	20.11792	91.604	.00000
QUADR R2= .98	1	.8044071	.8044071	3.663	.07371
CUBIC R2=1.00	1	.3505792	.3505792	1.596	.22453
RESIDUO	16	3.513893	.2196183		

COEFICIENTE DE VARIACAO = 2.860

MO

FONTES DE VARIACAO	G.L.	SOMA DE QUADRADO	QUADRADO MEDIO	F	SIGNIF.
TRAT	3	67.71677	22.57226	4.870	.01360
LINEAR R2= .99	1	67.18096	67.18096	14.494	.00156
QUADR R2= .99	1	.1627226	.1627226	.035	*****
CUBIC R2=1.00	1	.3730746	.3730746	.080	*****
RESIDUO	16	74.16228	4.635142		

COEFICIENTE DE VARIACAO = 3.058

MIN

FONTES DE VARIACAO	G.L.	SOMA DE QUADRADO	QUADRADO MEDIO	F	SIGNIF.
TRAT	3	67.71677	22.57226	4.870	.01360
LINEAR R2= .99	1	67.18097	67.18097	14.494	.00156
QUADR R2= .99	1	.1627207	.1627207	.035	*****
CUBIC R2=1.00	1	.3730804	.3730804	.080	*****
RESIDUO	16	74.16223	4.635139		

COEFICIENTE DE VARIACAO = 7.277

ALCRES

FONTES DE VARIACAO	G.L.	SOMA DE QUADRADO	QUADRADO MEDIO	F	SIGNIF.
TRAT	3	554.5211	184.8404	22.484	.00000
LINEAR R2=1.00	1	551.9680	551.9680	67.140	.00000
QUADR R2=1.00	1	1.728713	1.728713	.210	*****
CUBIC R2=1.00	1	.8244560	.8244560	.100	*****
RESIDUO	16	131.5384	8.221149		

COEFICIENTE DE VARIACAO = 17.746

PH

FONTES DE VARIACAO	G.L.	SOMA DE QUADRADO	QUADRADO MEDIO	F	SIGNIF.
TRAT	3	7.243360	2.414453	12.459	.00019
LINEAR R2= .95	1	6.906385	6.906385	35.638	.00002
QUADR R2= .97	1	.1216802	.1216802	.628	*****
CUBIC R2=1.00	1	.2152965	.2152965	1.111	.30754
RESIDUO	16	3.100721	.1937951		

COEFICIENTE DE VARIACAO = 3.383

TESTE-MD TESTE= 4 NIVEL= 5% GLR= 16

VARIAVEL QUADADRO MEDIO DO RESIDUO

LIGNINA	84.83820000
SOLIDOS	.21960000
MO	4.63510000
MIN	4.63510000
ALCRES	8.22110000
PH	.19380000

COMPARACOES PELO TESTE DE NEWMAN KEULS

VARIAVEL = LIGNINA

TRAT	DADOS	MEDIAS	COMPARACOES
25	5	81.7180	A
23	5	77.4260	A
21	5	74.9720	A
19	5	72.3800	A

VARIAVEL = SOLIDOS

TRAT	DADOS	MEDIAS	COMPARACOES
25	5	17.5928	A
23	5	16.8600	B
21	5	16.3182	B
19	5	14.7832	C

VARIAVEL = MO

TRAT	DADOS	MEDIAS	COMPARACOES
19	5	73.0250	A
21	5	70.9610	A B
23	5	69.6882	A B
25	5	67.9850	B

VARIAVEL = MIN

TRAT	DADOS	MEDIAS	COMPARACOES
25	5	32.0150	A
23	5	30.3118	A B
21	5	29.0390	A B
19	5	26.9750	B

VARIAVEL = ALCRES

TRAT	DADOS	MEDIAS	COMPARACOES
25	5	23.5900	A
23	5	17.9400	B
21	5	13.7860	C

19 5 9.3120 D

VARIAVEL = PH

TRAT	DADOS	MEDIAS	COMPARACOES
25	5	13.6780	A
23	5	13.4940	A
21	5	12.6900	B
19	5	12.1940	B

REGREAMD1 MODELO =SOLIDOS FUNCAO TRAT

ESTATISTICAS SIMPLES

NOME	MEDIA	DESVIO-PADRAO
SOLIDOS	16.3886	1.1422
TRAT	22.0000	2.2942

MODELO LINEAR DEPENDENTE = SOLIDOS INDEPENDENTE = TRAT

PARAMETROS DA REGRESSAO

NOME	COEFICIENTE	DESVIO	T	BETA	PROBAB.
CONSTANTE	.652089E+01				
TRAT	.448530E+00	.509296E-01	.880686E+01	.900910E+00	.0000

R2 .811638E+00
R2 AJUSTADO .801174E+00

ANALISE DE VARIANCIA

FONTES DE VARIACAO	GL	SOMA DE QUADRADOS	QUADRADO MEDIO	F	PROBAB.
DEVIDO A REGRESSAO	1	20.11791	20.11791	77.56	.0000
INDEPENDENTE	18	4.668882	.2593823		