

AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DE CLONES DE EUCALIPTO DA VERACEL CELULOSE S.A.

Cláudio Ferreira - Veracel Celulose S.A.
Jorge Colodette - Universidade Federal de Viçosa - UFV
José L. Gomide - Universidade Federal de Viçosa - UFV
Moacyr F. Junior - Veracel Celulose S.A.

RESUMO

Foram analisadas as características tecnológicas, para produção de celulose, de doze clones de *Eucalyptus* pertencentes a Veracel Celulose S.A., com idades de sete a nove anos. Foram realizadas análises das madeiras (densidade básica, características morfológicas das fibras, extrativos solúveis em álcool/tolueno e diclorometano, relação siringila/guaiacila na lignina e os teores de lignina, pentosanas, carboidratos, metais e grupos acetila). As madeiras foram transformadas em polpa celulósica utilizando o processo kraft, do tipo modificado, tendo sido determinados os rendimentos, a viscosidade das polpas, o teor de ácido hexenurônico e as características dos licores residuais. A análise global dos resultados obtidos possibilitou uma análise comparativa da qualidade tecnológica dos doze clones e comprovação da alta qualidade dos clones analisados.

Palavras-chaves: *Eucalyptus*, clones, celulose kraft, análise química, dimensões de fibras.

ABSTRACT

Twelve *Eucalyptus* clones from Veracel Celulose S.A., ranging from seven to twelve years old, were tested for kraft pulp production. Several wood analysis were carried out including basic density, fiber dimensions and determination of chemical constitution such as extractives soluble in alcohol/toluene and dichloromethane, syringil/guaiacil ratio, lignin, pentosans, carbohydrates, metals and acetyl groups. A modified kraft process was used to produce pulp and the following characteristics were determined: pulping yield, pulp viscosity, hexenuronic acid content and black liquor properties. A global analysis of the results obtained made it possible to compare the technological characteristics of the twelve clones and to demonstrate their high quality for pulp production.

Key words: *Eucalyptus*, clones, chemical composition, fiber dimensions, kraft pulp.

1 - INTRODUÇÃO

A Veracel Celulose S.A. possui atualmente mais de 65.000 ha de florestas plantadas com eucalipto. Estas florestas apresentam um índice de produtividade dos mais elevados do Brasil, com uma média de 43 m³/ha.ano de IMA líquido (sem casca e sem topo) aos 7 anos de idade. Esta elevada produtividade é proporcionada pelo clima favorável, pela rigorosa seleção de sítios adequados ao cultivo do eucalipto e, principalmente, pelo programa de melhoramento genético adotado pela empresa. A seleção dos clones baseia-se na produtividade florestal e inclui, também, características tecnológicas favoráveis ao processo de produção de celulose. Entretanto, uma caracterização tecnológica básica dos clones (densidade básica da madeira, rendimento em celulose e consumo de álcali no processo de cozimento kraft convencional, para número kappa fixo), que normalmente é utilizada nos programas de melhoramento florestal, funciona bem para o ordenamento de clones, mas não é suficiente para avaliar o desempenho característico na operação da fábrica de celulose.

No processo industrial de produção de celulose há um grande número de variáveis que precisam ser constantemente monitoradas e controladas, destacando-se as características físico-químicas da madeira, as variáveis dos processos de cozimento e branqueamento da celulose. Este trabalho teve por objetivo caracterizar, detalhadamente, em condições laboratoriais, a madeira de

doze clones da Veracel Celulose S.A., baseado na análise físico-química da madeira e no cozimento kraft modificado.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo envolveu um universo de 12 clones de eucalipto da Veracel Celulose S.A., sendo definidos, por questão de confidencialidade, por: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K e L. Os clones A, B, D, E, F, G e H são materiais genéticos híbridos *urograndis*, selecionados em plantios de sementes híbridas produzidas em pomar de sementes da Aracruz Celulose S.A. Os demais materiais (C, I, J, K e L), são originários de talhões comerciais plantados com híbridos naturais de Rio Claro (*E. grandis* x *E. spp*). A idade das madeiras era de, aproximadamente, 7 anos, sendo que três clones (C, F e H) apresentavam idade de 9 anos. Para realização dos estudos, os troncos (toretos de 1m retirados a cada 25% da altura comercial) de duas árvores de cada clone foram transformados em cavacos, utilizando um picador de disco Demuth com três facas. Os cavacos foram classificados em peneiras com malhas de 32x32 e 16x16mm e, após secos ao ar, foram armazenados em sacos de polietileno para uniformização e conservação do teor de umidade. As amostragens dos cavacos para realização das análises de densidade básica e de constituição química da madeira foram realizadas segundo a técnica de quarteamento.

2.1 - Análise físico-química da madeira e da polpa

A densidade básica dos cavacos foi determinada pela relação entre o peso absolutamente seco e o volume saturado dos cavacos, utilizando-se o método da balança hidrostática estabelecido na norma M14-70 da ABTCP [2].

A caracterização morfológica das fibras foi efetuada em amostra padrão de 100 fibras utilizando-se vídeo microscópio computadorizado (analisador de imagens), após maceração das amostras em solução nítrica/acética.

Para análise química da madeira, amostras de cavacos foram transformadas em serragem, utilizando-se moinho Willey. A serragem da madeira, após classificação em peneiras de malhas 40 e 60 mesh, foi acondicionada em sala com umidade relativa e temperatura constante (50% e 23°C, respectivamente) e, posteriormente, armazenada em frascos hermeticamente fechados.

Os teores de extrativos em diclorometano (DCM) e álcool/tolueno foram medidos segundo métodos Tappi T204-os-76 e T264-om-82, respectivamente [35].

Os teores de lignina insolúvel e solúvel foram medidos de acordo com Gomide de Demuner [21] e Goldschmid [19], respectivamente.

O teor de pentosanas foi medido pelo método brometo/bromato conforme Browning [4].

A relação siringila/guaiacila da lignina foi determinada por cromatografia líquida após oxidação da serragem da madeira com nitrobenzeno, conforme Lin & Dence [26].

Os teores de carboidratos da madeira e da polpa foram também determinados por cromatografia líquida, após hidrólise ácida da madeira conforme Gomide e Demuner [21].

Os teores de grupos acetila da madeira foram determinados por cromatografia de acordo com metodologia adaptada de Solar et al. [31].

Os teores de sódio, potássio, cálcio, magnésio, manganês e cobre da madeira e polpa foram medidos por espectrofotometria de absorção atômica segundo método SCAN-CM 38:96, após digestão nitroperclórica da madeira conforme método Paptac G30. O teor de cloreto da madeira foi medido por cromatografia de íons após extração da madeira com ácido nítrico. O teor de fósforo da madeira foi quantificado pelo método do cloreto estanhoso, conforme procedimento adaptado do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [1].

Os teores de ácidos hexenurônicos das polpas foram determinados de acordo com o método proposto por Vuorinen et al. [39].

2.2 - Cozimento Kraft Modificado

Amostras de cavacos (1000g a.s.) foram saturadas com água, utilizando-se uma autoclave acoplada a bomba de vácuo e aplicando-se vácuo por 14 horas. Ao final deste tratamento, o teor de umidade dos cavacos era cerca de 50% de umidade, teor comum em cavacos industriais. Após saturação, os cavacos foram transferidos para o Sistema de Simulação de Digestor Contínuo (SSDC) do Laboratório de Celulose e Papel da UFV. O sistema é dotado de um digestor MK de 7 litros, aquecido eletricamente por meio de controles eletrônicos, com manômetro, sensor de temperatura, trocador de calor e bomba de circulação. O digestor é conectado a um conjunto de vasos aquecidos e

pressurizados, possibilitando injeções parceladas de licores diferenciados. O sistema possibilita simular as diferentes zonas de um digestor isotérmico, constituído por: ZONA DE IMPREGNAÇÃO, ZONA DE AJUSTE, ZONA DE COZIMENTO CONTRACORRENTE E ZONA DE COZIMENTO ISOTÉRMICO. O licor branco utilizado para as simulações dos cozimentos foi preparado na concentração de 105g/L de AE (como NaOH) e sulfidez de 30%.

Para as simulações dos cozimentos foram seguidos os princípios operacionais descritos no Quadro 1.

Quadro 1 - Condições operacionais para simulação do cozimento kraft modificado

Etapas	Parâmetros	Valores
Vaporização	Pressão de vapor, atm	1,5
	Tempo, minutos	20
	Temperatura, °C	≅ 100
Impregnação	Carga alcalina, %	57
	Licor/madeira	3,5:1
	Tempo, minutos	30
	Temperatura, °C	145
Ajuste	Carga alcalina, %	16
	Licor/madeira	4:1
	Tempo, minutos	40
	Temperatura, °C	145
Cozimento Contracorrente	Carga alcalina, %	16
	Licor/madeira	4:1
	Tempo, minutos	72
Cozimento Isotérmico	Temperatura, °C	160
	Carga alcalina, %	11
	Licor/madeira	4:1
	Tempo, minutos	88
Descarga	Temperatura, °C	160
	Tempo, minutos	10
	Temperatura, °C	de 160 para ± 80

A carga alcalina estabelecida para a Zona de Cozimento Contracorrente foi dividida em 3 injeções (início da etapa, aos 24 minutos e aos 48 minutos), sendo removido do digestor o mesmo volume de licor correspondente ao de cada injeção. Procedimento idêntico foi adotado para a Zona de Cozimento Isotérmico, onde as injeções e remoções de licores foram realizadas no início da etapa, aos 29 minutos e aos 58 minutos.

Ao final da Zona de Cozimento Isotérmico, o licor negro foi completamente removido do interior do digestor, sendo injetado água para lavagem dos cavacos cozidos.

A remoção dos cavacos ao final do cozimento foi realizada por sucção a vácuo. Foram realizados dois cozimentos para cada amostra, após o estabelecimento da carga de álcali necessária para obter número kappa $18 \pm 0,5$.

2.2.1 - Análise dos licores residuais

Foram retiradas amostras de licores ao final das diferentes fases do cozimento, determinando-se o álcali efetivo residual, para estabelecimento do perfil de álcali durante o cozimento. A metodologia utilizada para determinação do álcali residual foi a descrita por Grace *et alii* [22]. Para determinação do teor de sólidos no licor negro, as amostras das extrações das Zonas de Cozimento Contracorrente e Isotérmico foram misturadas, simulando o licor enviado para a evaporação.

2.2.2 - Lavagem e depuração

Completado o ciclo de cozimento, o digestor era descarregado e a celulose era lavada com água corrente até completa remoção do licor residual. A individualização das fibras foi realizada em "hidrapulper" laboratorial de 20 litros e a celulose foi depurada em depurador laboratorial Voith dotado de placa perfurada com aberturas de 0,2mm. As polpas foram desaguadas em centrífuga a consistência de 32-35%. Foram seguidas normas Tappi para determinação do número kappa e da viscosidade das polpas celulósicas.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Caracterização da madeira

3.1.1 - Análise morfológica das fibras da madeira

O Quadro 2 mostra os resultados de dimensões das fibras determinadas em vídeo microscópio computadorizado. É importante lembrar que as mensurações determinadas em microscópio foram realizadas em fibras inteiras, as fibras quebradas ou com defeitos em sua estrutura não foram consideradas para efeito de suas dimensões. Fato este, comumente não considerado na análise com Galai Cis-100 ou Kajaani, uma vez que nestes aparelhos todo o material fibroso pode ser mensurado, incluindo fibras inteiras e quebradas, o que acarreta diferenças do resultado do comprimento médio das fibras quando estas são determinadas em microscópio.

Polpas com característica de menores espessuras de paredes celulares e maior diâmetro de lúmen das fibras, sugere maior potencial de colapso e menor potencial para drenagem em máquina de celulose e papel. A determinação do coeficiente de flexibilidade foi obtida da relação entre o diâmetro de lúmen e a largura de fibra, e a fração parede pela relação entre a espessura da parede e a largura da fibra, os quais também auxiliam nesta interpretação.

Nota-se que houve variações consideráveis nas características das fibras dos clones analisados, indicando potencial de melhoramento genético para estas características. Os clones com maior densidade básica (B e C) apresentaram maior espessura de parede das fibras. Os clones que apresentaram maior fração parede e menor coeficiente de flexibilidade tem maior potencial de resistência das fibras. Entretanto, se a fração parede aumentar demasiadamente, poderá ocorrer deficiência de ligações interfibras na formação do papel, diminuindo sua resistência mecânica. Nestes casos (clones B, C e L), estas fibras são mais apropriadas para confecção de papel "tissue". Os clones que apresentaram menor fração parede e maior coeficiente de flexibilidade poderão apresentar maior colapsamento durante a formação do papel, o que pode acarretar em propriedades desejáveis para papéis de imprimir e escrever.

O clone L apresentou o valor máximo para espessura de parede. Entretanto, a fração parede deste clone apresentou-se em uma faixa intermediária, resultante do elevado diâmetro do lúmen de suas fibras.

3.1.2 - Análise físico-química da madeira

Os resultados de densidade básica e constituição química dos clones analisados estão apresentados no Quadro 3. Neste Quadro pode ser observado que os clones apresentaram considerável variação tanto na densidade básica da madeira (449 a 552kg/m³) como na constituição química quantitativa. O valor máximo foi encontrado para o clone C e o valor mínimo para o clone K. A média encontrada foi de 497 kg/m³. De acordo com os dados apresentados, a densidade básica da madeira apresentou uma pequena correlação positiva com os teores de pentosanas e de extrativos em álcool/tolueno. O teor de pentosanas nos clones variou de 13,3% (clone I) a 15,8% (clone B). O teor de extrativos solúveis em álcool/tolueno apresentou variação de 245%, com um mínimo de 1,09% e um máximo de 3,76%. Os resultados mostram que quanto mais elevado o teor de extrativo em álcool/tolueno, mais elevado o teor de extrativo em diclorometano (DCM). Estes últimos apresentam características mais prejudiciais a qualidade do papel, pois provocam formação de incrustações de equipamentos e de "pitch" no papel. O teor de lignina apresentou diferença de apenas 1,6% entre os clones (29,0 a 30,6%).

Quadro 2: Resultados das análises morfológicas das fibras da madeira em vídeo microscópio

Clone	Comprimento, mm	Diâmetro, µm	Lúmen, µm	Espessura, µm	Coef. de Flexibil.	Fração Parede
A	1,09	20,92	10,98	4,97	0,52	0,48
B	0,99	20,27	10,00	5,13	0,49	0,51
C	1,11	21,62	10,65	5,48	0,49	0,51
D	1,06	21,45	11,78	4,84	0,55	0,45
E	1,11	21,22	11,46	4,88	0,54	0,46
F	1,05	21,82	12,24	4,79	0,56	0,44
G	1,04	21,25	12,02	4,61	0,57	0,43
H	0,99	21,16	11,75	4,71	0,56	0,45
I	1,07	20,79	12,51	4,14	0,60	0,40
J	1,06	20,02	11,23	4,39	0,56	0,44
K	1,05	21,20	12,14	4,53	0,57	0,43
L	1,18	23,32	12,30	5,51	0,53	0,47
Média	1,07	21,25	11,59	4,83	0,55	0,45
Desvio padrão	0,05	0,83	0,75	0,41	0,03	0,03
Mínimo	0,99	20,02	10,00	4,14	0,49	0,40
Máximo	1,18	23,32	12,51	5,51	0,60	0,51

Quadro 3: Densidade e constituição química das amostras de madeira de clones de eucalipto da Veracel

Clone	Densidad e Básica, Kg/m ³	Pentosanas , %	Solub. Álcool/ Tolueno, %	Lignina, %			Extrativos DCM, %
				Insolúvel	Solúvel	Total	
A	490	15,3	3,74	26,6	3,4	30,0	0,62
B	534	15,8	3,21	25,7	3,4	29,1	0,36
C	552	14,7	3,76	26,6	3,1	29,7	0,34
D	519	15,5	2,85	25,7	3,4	29,1	0,34
E	487	13,5	1,39	25,7	3,6	29,3	0,19
F	527	15,7	3,75	27,3	3,3	30,6	0,30
G	471	14,9	2,37	26,2	3,6	29,8	0,24
H	480	15,3	3,57	26,7	3,3	30,0	0,51
I	478	13,3	1,42	26,0	3,0	29,0	0,28
J	488	14,2	1,62	26,3	3,2	29,5	0,24
K	449	14,5	2,85	26,5	3,5	30,0	0,25
L	490	13,4	1,09	25,9	3,4	29,3	0,13
Média	497	14,7	2,64	26,3	3,4	29,6	0,32
Desvio padrão	29,7	0,90	1,02	0,50	0,18	0,48	0,14
Mínimo	449	13,3	1,09	25,7	3,0	29,0	0,13
Máximo	552	15,8	3,76	27,3	3,6	30,6	0,62

3.1.3 - Análise da química fina da madeira

3.1.3.1 - Relação Siringila/Guaiacila da lignina da madeira

No Quadro 4 estão apresentados os resultados experimentais bem como os valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão da relação siringila/guaiacila e do rendimento de extração da lignina para o universo de 12 amostras de madeira de eucalipto.

Verifica-se no Quadro 4 que existe variação significativa na relação siringila/guaiacila da lignina dentre as 12 amostras de madeira de eucalipto analisadas, sendo o valor mínimo de 2,03 e o máximo de 2,71. Os rendimentos da extração de lignina foram suficientemente altos (> 40%) para garantir uma análise precisa e reproduzível.

As estruturas de lignina siringila são mais fáceis de serem degradadas pelos reagentes de cozimento, necessitando de menos álcali para se alcançar um mesmo número kappa final, resultando em menor perda de rendimento no processo. Sendo assim, o melhoramento genético deverá sempre buscar selecionar madeiras que desenvolva esta relação. O clone K foi o que apresentou a melhor relação siringila/guaiacila, dentre os clones analisados.

Na literatura especializada [3,6,7,9,17,24,27-29,40], encontram-se valores de relação lignina siringila/guaiacila variando de 0,51 até 5,2, dependendo da espécie de madeira de folhosas. O mínimo valor tem sido relatado para a madeira de *Acer macrophyllum* [7] enquanto que o máximo valor tem sido relatado para *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus diversicolor* [6].

Quadro 4: Resultados experimentais e medidas de dispersão da relação siringila/guaiacila e rendimento de extração de 12 amostras de madeira de eucalipto

Clone	S/G mol/mol	Rendimento %
A	2,37	46,80
B	2,48	46,15
C	2,03	44,71
D	2,43	46,92
E	2,51	42,74
F	2,26	43,73
G	2,62	46,71
H	2,48	46,94
I	2,07	47,95
J	2,34	47,33
K	2,71	44,98
L	2,55	47,86
Média	2,40	46,07
Desvio padrão	0,21	1,66
Mínimo	2,03	42,74
Máximo	2,71	47,95

3.1.3.2 - Constituição química dos carboidratos da madeira

A análise química da madeira dos 12 clones de eucalipto, incluindo os seus teores de glicana, xilana, galactana, manana, arabinana, grupos acetila e lignina total estão apresentados no Quadro 5.

Embora os açúcares da madeira sejam medidos como monômeros no hidrolisado, esses açúcares são ligados uns aos outros formando polissacarídeos na madeira, assim como na polpa marrom ou branqueada. Por isso, todos os valores de açúcares relatados no Quadro 5 são expressos como açúcares anidros para refletir a presença deles como polissacarídeos na madeira ou polpa das quais se originam. Um fator de conversão de 0,90 (162/180) foi usado para converter as hexoses (glicose, galactose e manose) para as suas formas anidras (glicana, galactana e manana), enquanto que um fator de 0,88 (132/150) foi usado para converter as pentoses (xilose e arabinose) para as suas formas anidras correspondentes (xilanas e arabinanas).

O conteúdo de grupos acetila das 12 madeiras apresentou boa correlação com o conteúdo de xilanas. Os grupos acetila estão associados as xilanas. Em média, cada 10 unidades de anidro-xilose apresentou 6,49 unidades de grupos acetila. Entretanto, existe uma variação considerável entre madeiras, sendo verificado um valor mínimo de 5,66 (clone C) e máximo de 7,25 (clone L) para as 12 madeiras avaliadas. Esses valores estão de acordo com os reportados por Stewart et al. [33] que sugerem um nível de acetilação de 70% para xilanas de madeira de *Eucalyptus regnans*, e também com números típicos relatados para madeiras de fibra curta, Sjöström [30]. Em geral, quanto mais elevado for este valor, mais perda de rendimento ocorrerá no processo, pois o grupo acetila se perde com muita facilidade durante o cozimento.

Os conteúdos totais de hemiceluloses presentes nas amostras de madeira foram calculados pela soma dos seguintes componentes: acetila, arabinose, galactose, manose e glicose das glicomananas. O teor de ácido 4-O-metilglicurônico, que contabilizaria como hemiceluloses, não foi mensurado, mas estima-se que para madeira de *Eucalyptus sp* este valor seja cerca de 4,5%. A

glicose proveniente das glicomananas foi estimada a partir do teor de manose, utilizando-se relações glicose/manose relatadas na literatura especializada. Valores da ordem de 0,5-1,0:1 tem sido relatado, Sjöström [30]. Uma relação glicose:manose de 2,1:1 foi determinada para madeira de *Eucalyptus regnans*. Nesse estudo, assumiu-se uma relação glicose:manose de 1:1, tanto para madeira quanto para polpa. Para o cálculo do teor de celulose, foi utilizado o teor de glicose total, descontado do teor de glicose associado as glicomananas. Deve ser mencionado que o teor de amido da madeira não foi levado em consideração na análise de carboidratos. Sendo constituído de monômeros de glicose, o amido pode afetar os resultados dos teores de glicanas. Estudos realizados com madeiras de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens* indicam teores de amido na madeira da ordem de 0,3-0,4 e 1,0-1,4% de amido, respectivamente [41].

O teor médio de celulose das 12 madeiras avaliadas foi de 48,3%, sendo o valor máximo de 49,7 e mínimo de 46,7%, enquanto que o teor médio de hemiceluloses foi de 19,2%, sendo o valor máximo de 20,6 e o mínimo de 17,7%. Portanto, existe considerável variação na composição de carboidratos dentre as 12 madeiras estudadas. Em geral, os clones que apresentaram maior teor de celulose e menor teor de hemiceluloses, clone I por exemplo, apresentou maior rendimento de polpa celulósica durante o cozimento. De fato, houve uma perda de 54,7% das hemiceluloses durante o cozimento, enquanto a perda de celulose foi de 15,3%.

Essa variação encontrada para o teor de celulose e de hemiceluloses é muito interessante do ponto de vista de seleção da madeira, já que é possível conduzir melhoramento de árvores visando alterar os seus componentes individuais. Por exemplo, madeiras com altos teores de celulose são favoráveis ao rendimento do processo e à fabricação de polpa celulósica destinada à produção de papéis tipo *tissue*. Por outro lado, madeiras ricas em hemiceluloses são favoráveis à produção de polpa celulósica destinada a obtenção de papéis de imprimir e escrever.

Quadro 5: Composição química de madeira de 12 clones de eucalipto (valores expressos em % da madeira livre de extrativos)

Clone	Glicana	Xilana	Galactana	Manana	Arabinana	Acetila	Lignina	Total		
								10 xiloses	Hemicel* Celulose	
A	49,2	12,3	1,4	1,8	0,7	2,4	30,0	5,98	20,4	47,4
B	48,5	12,7	1,2	1,8	0,5	2,6	29,1	6,31	20,6	46,7
C	49,9	11,7	0,9	1,3	0,3	2,2	29,7	5,66	17,7	48,6
D	48,9	12,4	1,4	1,8	0,5	2,6	29,1	6,41	20,5	47,1
E	51,3	11,1	1,2	1,6	0,4	2,3	29,4	6,41	18,2	49,7
F	49,2	12,5	1,0	1,2	0,3	2,6	30,6	6,47	18,8	48,0
G	49,4	11,9	1,3	1,8	0,7	2,5	29,8	6,55	20,0	47,6
H	48,5	12,2	1,2	1,6	0,6	2,4	30,0	5,95	19,6	46,9
I	51,4	10,6	1,4	1,7	0,4	2,4	29,0	6,97	18,2	49,7
J	51,0	11,4	1,0	1,4	0,4	2,5	29,5	6,71	18,1	49,6
K	50,2	11,6	1,2	1,9	0,6	2,7	30,0	7,21	19,9	48,3
L	50,9	10,7	1,4	1,4	0,6	2,5	29,3	7,25	18,0	49,5
Média	49,9	11,8	1,2	1,6	0,5	2,5	29,6	6,49	19,2	48,3
Desvio padrão	1,07	0,70	0,17	0,23	0,14	0,14	0,48	0,49	1,10	1,15
Mínimo	48,5	10,6	0,9	1,2	0,3	2,2	29,0	5,66	17,7	46,7
Máximo	51,4	12,7	1,4	1,9	0,7	2,7	30,6	7,25	20,6	49,7

*Total de hemiceluloses não incluindo o valor de ácidos urônicos

3.1.4 – Componentes inorgânicos na madeira

No Quadro 6 estão apresentados os resultados experimentais bem como os valores mínimos, médios, máximos e desvio padrão dos teores de Cu, Mn, Ca, Mg, Na, K, Cl e P das amostras de madeira de eucalipto.

Verifica-se no Quadro 6 que existe variação significativa nos teores de sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, manganês, cobre e fósforo dentre as amostras de madeira de eucalipto analisadas. Não se caracterizou tendência alguma dos teores de inorgânicos em relação às características da madeira dos clones analisados, mesmo porque os teores de inorgânicos na madeira é muito influenciado pelas características do solo e, neste estudo, as madeiras foram amostradas em locais diferenciados. Entretanto, os teores mínimos e máximos de metais encontrados nesse estudo estão dentro da faixa considerada normal para outras madeiras de clima temperado, conforme pode ser visto no Quadro 7, extraído dos trabalhos de Ulmgren [38] e Ehtonen [18].

Quadro 6: Resultados experimentais e medidas de dispersão do teor de inorgânicos da madeira de clones de eucalipto

Clone	Componentes inorgânicos, mg/kg de madeira seca							
	Cu	Mn	Ca	Mg	Na	K	Cl	P
A	0,93	4,2	635	66	153	492	571	89
B	1,07	3,4	649	116	124	492	417	96
C	2,60	10,9	622	68	144	377	782	53
D	1,11	6,2	576	149	87	503	626	100
E	1,29	2,7	676	100	128	491	428	87
F	1,31	5,4	579	61	97	450	419	62
G	0,74	4,9	712	97	130	632	456	85
H	2,13	3,2	611	70	110	398	642	57
I	0,59	4,0	464	72	110	544	553	71
J	0,64	2,9	605	76	73	502	569	56
K	0,69	1,7	622	80	95	514	558	87
Média	1,19	4,5	614	87	114	490	547	77
Desvio Padrão	0,64	2,48	63,64	26,68	24,63	68,42	112,89	17,25
Mínimo	0,59	1,7	464	61	73	377	417	53
Máximo	2,60	10,9	712	149	153	632	782	100

Quadro 7: Faixas de valores mínimos e máximos obtidos nesse estudo e reportados na literatura, para os teores dos principais componentes inorgânicos presentes na madeira

Metais	Teor de inorgânicos (mg/kg de madeira seca)	
	Faixa obtida nesse estudo	Faixa reportada na literatura [38]
P	53-100	50-100
Mg	61-149	75-250
Ca	464-712	500-1000
K	377-632	300-800
Cl	417-782	300-800
Mn	1,7-10,9	5-200
Cu	0,59-2,60	1-2
Na	73-153	70-120 [18]

3.2 - Cozimento kraft modificado

Os resultados dos cozimentos realizados estão apresentados no Quadro 8. Os rendimentos de todos os clones estudados estão apresentados na Figura 1, para uma melhor visualização comparativa entre os clones.

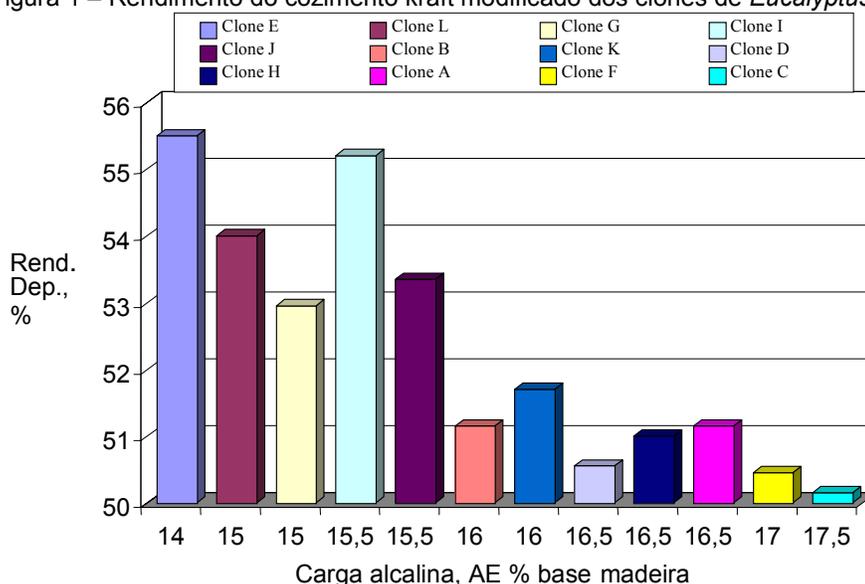
Quadro 8 - Cozimentos kraft das madeiras de clones de eucalipto da Veracel Celulose S.A.

Clone	AE, %	Número Kappa	Pentosanas, %	Rendimento Depurado*, %	Rendimento Total**, %	Viscosidade, cP	Extrativos DCM, %
A	16,5	18,0	15,8	51,2	48,8	82,8	0,21
B	16,0	17,9	16,0	51,2	49,6	94,0	0,24
C	17,5	18,1	14,8	50,2	49,7	73,1	0,51
D	16,5	17,8	16,2	50,6	49,8	83,8	0,44
E	14,0	18,1	13,2	55,5	53,9	88,7	0,26
F	17,0	18,4	16,4	50,5	48,6	73,4	0,46
G	15,0	18,4	15,0	53,0	52,0	93,6	0,25
H	16,5	17,9	16,1	51,0	48,5	84,4	0,29
I	15,5	18,1	13,8	55,2	54,8	78,8	0,24
J	15,5	17,7	14,9	53,4	50,5	87,4	0,20
K	16,0	17,8	14,8	51,7	50,7	69,0	0,24
L	15,0	17,9	14,3	54,0	52,6	85,6	0,16
Média	15,9	18,0	15,1	52,3	50,8	82,9	0,29
Desvio Padrão	0,97	0,22	1,02	1,86	2,09	7,97	0,11
Mínimo	14,0	17,7	13,2	50,2	48,5	69,0	0,16
Máximo	17,5	18,4	16,4	55,5	54,8	94,0	0,51

* Rendimento depurado dos cozimentos kraft modificados, realizado na Universidade Federal de Viçosa

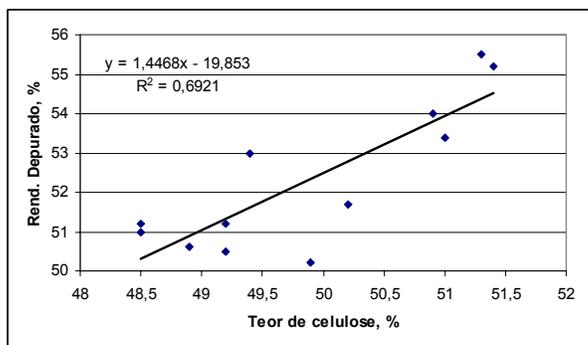
** Rendimento total obtido de cozimento convencional padrão no laboratório da Veracel Celulose S.A.

Figura 1 – Rendimento do cozimento kraft modificado dos clones de *Eucalyptus sp.*



Os clones que necessitaram cargas de AE superiores a 15,5% para obtenção de kappa 18 foram os que apresentaram os menores rendimentos. Os melhores rendimentos, superiores a 55%, foram obtidos com os clones E e I. Todos os clones analisados apresentaram rendimentos acima de 50% e, dos doze clones analisados, cinco proporcionaram rendimentos superiores a 52%, demonstrando a alta qualidade tecnológica destes clones. O fator de conversão dos rendimentos do processo convencional para o modificado foi proporcionalmente maior para os rendimentos menores, demonstrando uma maior seletividade com o cozimento modificado quando o processo convencional resulta em baixos rendimentos. Quando os rendimentos no cozimento convencional foram elevados, o ganho do cozimento modificado foi menos pronunciado. O rendimento depurado foi altamente influenciado pelo teor de celulose da madeira, conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2: Efeito do teor de celulose da madeira sobre o rendimento depurado da polpa



O teor de lignina na madeira afetou em pequena escala o rendimento em celulose, considerando os dados obtidos do universo dos 12 clones estudados (Figura 3). Se eliminarmos os dados obtidos dos clones B, C e D, a influência do teor de lignina sobre o rendimento em celulose passa a ser bastante significativa, conforme apresenta a Figura 4.

Figura 3: Efeito do teor de lignina na madeira sobre o rendimento em celulose, considerando as 12 amostras estudadas

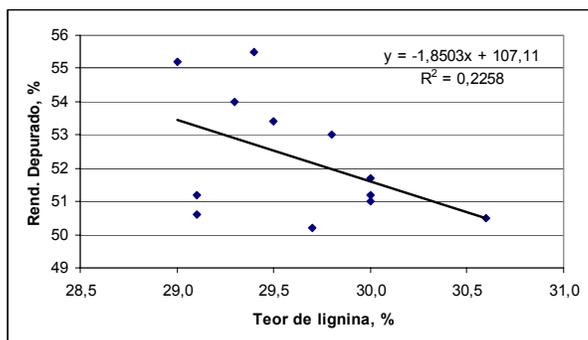
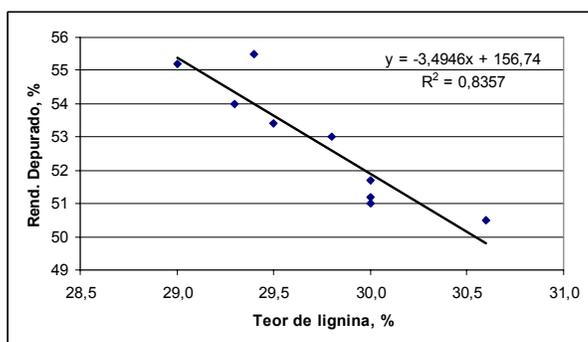


Figura 4: Efeito do teor de lignina na madeira sobre o rendimento em celulose, excluindo as amostras dos clones B, C e D



A relação siringila/guaiacila apresentou uma pequena influência sobre o rendimento depurado no cozimento, haja vista que os materiais genéticos estudados apresentaram variações expressivas em outros constituintes químicos da madeira, principalmente os extrativos.

A alta qualidade dos clones refletiu, também, na viscosidade das polpas, tendo sido obtidas viscosidades variando de 69 a 94cP. De um modo geral, as viscosidades mais elevadas foram alcançadas com a aplicação das menores cargas de álcali.

O teor de pentosanas nas polpas variou de 13,2 a 16,4%, tendo os clones B, D, F e H apresentados os mais elevados teores, todos acima de 16%, o que poderá constituir-se numa vantagem tecnológica, dependendo do produto final a ser produzido.

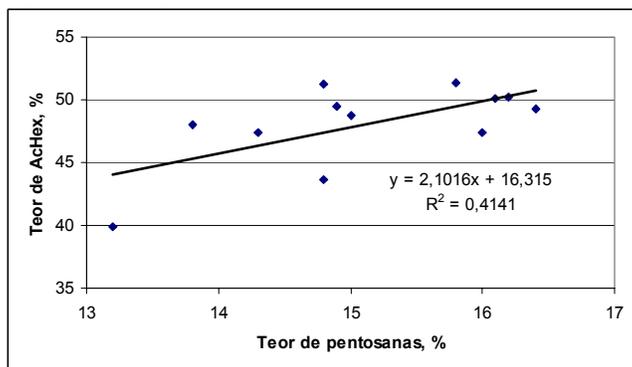
Os teores de extrativos solúveis em diclorometano variaram de 0,16 a 0,51%, indicando, para as polpas de teores mais elevados, maior potencial para formação de pitch. Neste estudo, foi possível notar uma correlação significativa entre o teor de extrativos em álcool/tolueno e em diclorometano, ou seja, madeiras com altos teores de extrativos em álcool/tolueno apresentaram, também, teores mais altos de extrativos em diclorometano.

3.2.1 - Constituição química dos carboidratos da polpa marrom.

Os resultados das análises de carboidratos nas polpas marrons com kappa 18 estão apresentados no Quadro 9. As análises das polpas marrons demonstraram teores médios de celulose e de hemiceluloses de 78,2 e 16,6%, com variações nas faixas de 76,7-79,4% e 14,7-18,0%, respectivamente.

As polpas marrons apresentaram, em média, 48,1mmol de ácidos hexenurônicos (HexA's)/kg, ou 0,9%, com variação de 39,9 a 51,4mmol/kg (0,7-0,9%). Esta variação foi também bastante significativa, considerando-se que as condições gerais de cozimento foram mantidas constantes, exceto pelo álcali ativo que variou na faixa de 14-17,5%. Deve ser notado que as variações no conteúdo de HexA's não se correlacionaram com as cargas de álcali utilizadas no cozimento, o que indica que elas são devidas, provavelmente, a diferenças nos conteúdos de ácidos 4-O-metil-glicurônicos das madeiras. De fato, o teor de ácidos hexenurônicos apresentou uma razoável correlação positiva com o teor de pentosanas na madeira, como pode ser notado na Figura 5. Na literatura especializada [5, 10-15, 20, 23, 42] são reportados valores de HexA's na faixa de 0,5 a 70mmol/kg de polpa. Valor muito baixo é típico de polpas produzidas pelo processo soda e soda-AQ. Polpas de fibra curta, produzidas por processos kraft modificados, raramente apresentam valores menores que 30mmol/kg. Especificamente para polpa kraft de eucalipto, valores típicos são da ordem de 40-60mmol/kg de polpa [10, 11, 14, 15, 20].

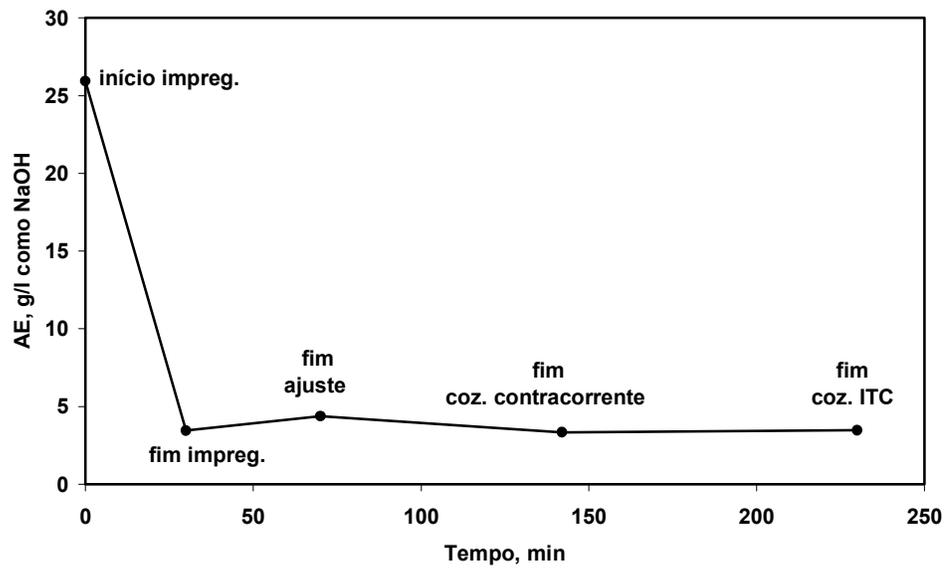
Figura 5: Relação entre o teor de pentosanas na madeira e o teor de HexA's da polpa marrom



3.2.2 - Análise dos licores negros residuais

Na Figura 6 está representado o perfil médio da concentração de AE nos licores residuais, podendo ser claramente observada a forte tendência de estabilização após a fase de impregnação. Este comportamento foi observado para os licores de todos os cozimentos dos doze clones.

Figura 6: Perfil do álcali efetivo durante o cozimento kraft modificado



Quadro 9: Composição química de polpa kraft marrom proveniente de 12 clones de eucalipto (valores expressos em % da polpa seca)

Clone	a											
	Glican	Xilana	Galactana	Manana	Arabinana	HexA's Calc	Lignina Calc	Kappa Lido	HexA's Lido	Total Hemicel* Celulose	Total	
A	78,7	14,2	0,6	0,9	0,1	0,9	2,1	18,0	51,4	17,6	77,8	
B	78,0	14,4	0,5	0,9	0,1	0,8	2,1	17,9	47,4	17,6	77,1	
C	79,6	13,3	0,4	0,6	0,0	0,9	2,1	18,1	51,2	15,8	79,0	
D	77,6	14,6	0,6	0,9	0,1	0,9	2,0	17,8	50,2	18,0	76,7	
E	80,0	12,0	0,5	0,7	0,1	0,7	2,3	18,1	39,9	14,7	79,3	
F	77,8	14,7	0,5	0,6	0,0	0,9	2,2	18,4	49,3	17,3	77,2	
G	79,0	13,5	0,6	0,9	0,1	0,9	2,2	18,4	48,8	16,9	78,1	
H	78,2	14,5	0,5	0,8	0,1	0,9	2,1	17,9	50,1	17,6	77,4	
I	80,2	12,4	0,6	0,8	0,1	0,8	2,1	18,1	48,0	15,5	79,4	
J	79,6	13,3	0,4	0,7	0,1	0,9	2,0	17,7	49,5	16,1	78,9	
K	79,3	13,3	0,5	0,9	0,1	0,8	2,2	17,8	43,6	16,5	78,3	
L	79,8	12,9	0,6	0,7	0,1	0,8	2,1	17,9	47,4	15,8	79,1	
Média	79,0	13,6	0,5	0,8	0,1	0,9	2,1	18,0	48,1	16,6	78,2	
Desvio padrão	0,91	0,89	0,08	0,12	0,04	0,07	0,09	0,22	3,32	1,03	0,95	
Mínimo	77,6	12,0	0,4	0,6	0,0	0,7	2,0	17,7	39,9	14,7	76,7	
Máximo	80,2	14,7	0,6	0,9	0,1	0,9	2,3	18,4	51,4	18,0	79,4	

*Total de hemiceluloses não incluindo o valor de ácidos urônicos

No Quadro 10 estão apresentados os teores de sólidos nos licores residuais. Os cozimentos onde foram empregadas cargas alcalinas menores que 16% de AE apresentaram os menores teores de sólidos, uma vez que os maiores rendimentos foram obtidos para estas condições.

Quadro 10 - Teores de sólidos dos licores residuais

Clone	AE, %	Sólidos do Licor Residual, %		
		Totais	Orgânicos	Inorgânicos
A	16,5	11,7	41,8	58,2
B	16,0	11,7	41,2	58,8
C	17,5	12,7	41,1	59,0
D	16,5	12,2	41,2	58,9
E	14,0	10,4	40,1	59,9
F	17,0	11,8	41,8	58,2
G	15,0	10,6	39,9	60,1
H	16,5	11,8	41,0	59,0
I	15,5	11,0	40,2	59,8
J	15,5	11,3	39,6	60,4
K	16,0	11,4	40,3	59,7
L	15,0	11,1	40,1	60,0
Média	15,9	11,5	40,7	59,3
Desvio Padrão	0,97	0,65	0,75	0,75
Mínimo	14,0	10,4	39,6	58,2
Máximo	17,5	12,7	41,8	60,4

4 - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir:

- Em geral, os clones analisados apresentaram variações consideráveis com respeito às características físico-químicas da madeira, bem como na performance na polpação;
- A densidade básica da madeira foi influenciada positivamente pelos teores de pentosanas e extrativos em álcool/tolueno da madeira. Entretanto, não apresentou correlação com o teor de lignina;
- Foi detectada correlação negativa entre o teor de hemiceluloses e rendimento depurado no cozimento;
- O rendimento da polpa marrom apresentou correlação positiva com o teor de celulose da madeira;
- O teor de lignina na madeira afetou significativamente o rendimento em celulose;
- O teor de ácidos hexenurônicos na polpa marrom apresentou correlação positiva com o teor de pentosanas da madeira;
- Houve uma ligeira tendência de aumento do rendimento depurado no cozimento com a elevação da relação siringila/guaiacila da madeira;
- Os resultados demonstraram a necessidade de considerar alguns importantes parâmetros no processo de seleção de clones para o fim específico de fabricar celulose branqueada de eucalipto, dentre os quais incluem a relação siringila/guaiacila, o rendimento em celulose, o teor de celulose e hemiceluloses, a densidade básica e o teor de extrativos da madeira.
- Os resultados obtidos permitem simular campanhas de produção na fábrica com maior facilidade, segregando clones de características semelhantes para obter um melhor desempenho de um produto desejado.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - APHA-AWWA-WEF. 19 ed., Washington, 1995, p.4-108 a 4-113.
- 2 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL-ABTCP. *Normas*. São Paulo, ABTCP, s/d.
- 3 - BLAND, D.; HO G.; COHEN W. Aust. J. Sci. Res. (1950) 642-648.
- 4 - BROWNING, B.L. *Methods of wood chemistry*, vol. 2. Interscience Publishers, New York. 1967. 518p.
- 5 - BUCHERT, J., TELEMAN, A., HARJUNPAA, V., TENKANEN, M., VIIKARI, L., and VUORINEN, T., Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. *Tappi Journal* 78(11): 125-130 (1995).
- 6 - CARVALHO, A.G.M., *Relação Siringila/Guaiacila na lignina e suas implicações*. Monografia de Pós-graduação Lato Sensu. Curso de Tecnologia de Celulose e Papel. UFV. Novembro/2002. 40 pp.
- 7 - CHANG, H.; SARKANEN, K. V., Species variation in lignin. *Tappi J* 56 (1973) 132-134.
- 8 - COLLEY, J. Factors affecting the vessel picking tendency of hardwood pulps. *Appita*, Parkville, v.28. n.6, 1975. p.392-39
- 9 - COLLINS, D.; PILOTTI, C.; WALLIS, A. *Appita J.* 43 (1990) 193-198.
- 10 - COLODETTE, J. L., COSTA, M. M. Efeito da composição química da polpa Kraft-O2 na sua branqueabilidade. *O Papel.* , p.93 - 103, 2002.
- 11 - 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*. Canada: v.102, n.9, p.269 - 272, 2001
- 12 - COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., ROBLES, Y. A. M., ALMEIDA, J. M., JAASKELAINEN, A. S., ARGYROPOULOS, D. Effect of pulping processes on bleachability with ECF, Z-ECF and TCF sequences. *Appita Journal*. Carlton Victoria, Australia: 52, n.5, p.368 - 374, 1999.
- 13 - COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L., GIRARD, R., JAASKELAINEN, A.S., ARGYROPOULOS, D., Influence of pulping conditions on hardwood pulp yield, quality and bleachability. *International Pulp Bleaching Conference*, Halifax, June 26-30, 2000. p. 41-48. Oral sessions.
- 14 - COSTA, M.M., COLODETTE, J. L., MOUNTEER, A.H., Ácidos hexenurônicos. Parte I: origem, quantificação, reatividade e comportamento durante a polpação Kraft. *O Papel*. São Paulo, SP: , 2001.
- 15 - COSTA, M.M., FONSECA, S. M., D., P. COLODETTE, J. L. Processos de branqueamento com estágio de hidrólise ácida a quente (Ahot) para polpa kraft -O2 de *Eucalyptus ssp*. *O Papel.* , p.107 - 116, 2002.
- 16 - CPPA Standard Methods, 1984.
- 17 - CREIGHTON, R. H.; GIBBS, R.; HIBBERT, H.; *J. Am. Chem Soc.* 66 (1944) 32-
- 18 - EHTONEN, P., GOLAM, S., HURME, M., Studies on the ecologically balanced ECF pulp mill. 2000 *International Pulp Bleaching Conference*. Halifax, June 27-30. Poster Sessions. pp. 205-208.
- 19 - GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: Sarkanen,K.V. e Ludwig,C.H. Ed. *Lignins*. New York, Wiley-Interscience, 1971. p.241-266.

- 20 - GOMIDE, J. L., COLODETTE, J. L., OLIVEIRA, R. C., GIRARD, R., ARGYROPOULOS, D. Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas kraft de Eucalyptus 2: Influência de parâmetros da polpação. O papel. São Paulo: , p.61 - 70, 2000
- 21 - GOMIDE, J.L. e DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. *O Papel* 47(8):36-38, 1986.
- 22 - GRACE *et alii*, Ed. Kraft liquors. In: *Pulp and paper manufacture - Volume 5: Alkaline pulping*. Atlanta, Tappi, 1989. p. 15-22.
- 23 - JIANG, Z., VAN LIEROP, B.V., BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. *Tappi J.*, 83 (1): 167 – 175, 2000.
- 24 - KAWAMURA, I.; BLAND D. E.; *Holzforschung* 3 (1967) 65-74.
- 25 - KRAFT, P., In: *Pulp & Paper Manufacture*, Vol. 1, McDonald, R.G. (editor), 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725.
- 26 - LIN, S.Y., DENCE, C.W., *Methods in Lignin Chemistry*. Springer-Verlag. Berlin.1992. 578 p.
- 27 - MAHAJAN, S.; MADAN, R. N.; NAND, J., *Studies on the Chemistry of Lignin of Eucalyptus globulus*, Cel and Paper Branch Forest Research Institute & Colleges (1985) 17-20.
- 28 - ONA, T.; SONODA, T.; ITOH, K.; SHIBATA, M.; *Tappi* 49 (1995) 1567-1576.
- 29 - RODRIGUES, J.; MEIER, D.; FAIX, O ; PEREIRA, H. Determination of tree to tree variation in syringyl/guaiacyl ratio of Eucalyptus globulus wood lignin analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 48 (1999) 121-128, 1998.
- 30 - SJÖSTRÖM, E., *Wood Chemistry - Fundamentals and Applications*, second edition, Academic Press, New York, 1993. p. 68.
- 31 - SOLAR, R., F. KACIK, AND I. MELCER. 1987. Simple Semi-micro Method for the Determination of O-Acetyl Groups in Wood and Related Materials. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 4:139-141.
- 32 - *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19 ed., Washington, APHA-AWWA-WEF, 1995.
- 33 - STEWART, C.M., MELVIN, J.F., THAM, S.H. & ZERDONER, E., *Cellulose Chemistry Technology* 7:371 (1973).
- 34 - SUNDBERG, A et al., Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibres by acid methanolysis and gas chromatography, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, nr. 4, 1996, p.216-220
- 35 - *Tappi Standard Methods*, 2000-2002.
- 36 - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY-TAPPI. *Tappi test methods: 1992-1993*. Atlanta, 1992.
- 37 - ULMGREN, P. and RADESTRON, R., The Build-Up of Phosphorus and the Precipitator of Calcium phosphate from Green and White Liquors. *Journal of Pulp and Paper Science*: Vol. 23. (2). 1997.
- 38 - ULMGREN, P., Non-process elements in a bleached kraft pulp mill with a high degree of system closure – state of the art. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. (1) 1997.

- 39 - VUORINEN, T., TELEMAN, A., FAGERSTROM, P., BUCHERT, J., and TENKANEN, M., Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. Proc. 1996 Intl. Pulp Bleaching Conf., Tappi Press 1:43-51 (1996).
- 40 - WALLIS, A.; WEARNE, R. WRIGHT, P., Chemical Analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. Appita J 49 (1996) 427-432, 258 (1996).
- 41 - WALLIS, A.; WEARNE, R. WRIGHT, P., Chemical Analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. Appita J 49 (1): 258-262 (1996).
- 42 - ZHI-HUA, J., VAN LIEROP, B., NOLIN, A., BERRY, R., A new insight into the bleachability of kraft pulps. International Pulp Bleaching Conference, Halifax, June 26-30, 2000. p. 163-168. Oral sessions.