

POTENCIALIDADE DE QUATRO ESPÉCIES DE EUCALYPTUS CULTIVADOS NA BAHIA, PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE SOLÚVEL BRANQUEADA

**Luciano Xavier Mezzomo\***

\*UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA - RS

**Marco Aurélio Martins\*\***

**Celso E.B. Foelkel\*\***

**Vera Sacon\*\***

\*\*RIOCELL S.A. - Guaíba - RS

1- RESUMO:

Este trabalho tem o objetivo de avaliar a potencialidade e viabilidade de produção de celulose solúvel, pelo processo kraft, de quatro espécies de *Eucalyptus*, cultivados na Bahia : *E. cloeziana*, *E.citriodora*, *E.urophylla* e *E.urograndis*, referencialmente às polpas solúveis de *E.saligna* e *Acacia mearnsii*, já utilizados para este fim no Rio Grande do Sul.

As espécies sofreram caracterização dendrométrica, silvicultural e química (teor de pentosanas, extrativos em diclorometano e lignina), sendo esta última realizada antes e após a pré-hidrólise.

Para obtenção de celulose solúvel utilizou-se o processo kraft com pré-hidrólise aquosa, com condições pré-estabelecidas de pré-hidrólise e cozimento. Houve variação somente no Alkali ativo (20 - 22% NaOH) afim de se manter o número kappa na faixa desejada (10±2).

O branqueamento realizado apenas para *E.cloeziana* e *E.urophylla* utilizou a sequência (OO)AZQP, e a celulose obtida foi analisada quanto ao consumo de químicos, alvura e S5%.

Os resultados indicam a necessidade de melhoria dos valores silviculturais do *E.citriodora* e de otimização das variáveis de cozimento e branqueamento do *E.cloeziana* para produção de celulose solúvel. Adicionalmente o *E.urophylla* obteve maior rendimento de celulose após o cozimento kraft, e um produto branqueado dentro dos padrões dos fabricantes de celofane e CMC de baixa viscosidade, sendo que não se observou nenhum destaque para o híbrido *E.urophylla* x *E.grandis* (*E.urograndis*).

Quanto ao *E.citriodora*, sua processabilidade foi excelente, mas a celulose solúvel apresentou altos teores de cinzas e extrativos, merecendo estudos adicionais para solução desses problemas.

---

"Trabalho apresentado no 29o Congresso anual de Celulose e Papel da ABTCP, realizado em São Paulo - SP - Brasil, de 04 a 08 de novembro de 1996"

## 2- INTRODUÇÃO

Diversos derivados celulósicos como ésteres, éteres e celulose regenerada possuem como matéria-prima, o linter de algodão e a polpa para dissolução proveniente da madeira.

As fibras de origem vegetal (naturais ou artificiais) estão sendo cada vez mais preferidas mundialmente, nos últimos anos, devido principalmente à sua qualidade e biodegradabilidade, o que lhe confere uma maior competitividade na disputa de mercado com as fibras sintéticas.

Atualmente em virtude do alto preço do algodão e oscilação na sua produção, cresce a preferência por polpas solúveis provenientes de madeiras.

Desde aproximadamente 1825 já existiam eucaliptos no Brasil, mas o seu uso como dormentes ferroviários e lenha para locomotivas só começou em 1903, quando também iniciaram pesquisas para sua utilização no ramo imobiliário e construção civil. Já na década de 20 tornou-se útil como carvão vegetal na fabricação de ferro-gusa, além do aproveitamento da casca, folhas, resinas e utilização na indústria farmacêutica (ABECEL 1995).

Este gênero e o processo kraft, são utilizados no Brasil desde os anos 40, e vem se destacando no mercado internacional. O sucesso deste gênero, deve-se à fácil adaptação do eucalipto em solos impróprios à agricultura e sua rotação ser de apenas 6 a 8 anos. Atualmente existe ampla disponibilidade de várias espécies de eucaliptos com ciclo curto de desenvolvimento e grande potencialidade para produção de celulose e derivados. O gênero *Eucalyptus* pertence a família das Mirtáceas, sendo quase a totalidade oriunda da Austrália, mas hoje encontra-se disseminado por todo o mundo.

Já existem muitos estudos sobre várias espécies deste gênero e também sobre os híbridos obtidos pelos cruzamentos de duas ou mais espécies com determinadas características, que combinadas geneticamente darão árvores com propriedades desejadas, tal como densidade básica, teor de extrativos, etc. As árvores superiores deste cruzamento podem ser propagadas vegetativamente dando povoamentos homogêneos e produtivos.

Devido a isto, as madeiras de folhosas constituem-se no Brasil o principal recurso fibroso para se obter celulose. Porém estas madeiras possuem elevado teor de hemiceluloses que são pouco solubilizadas no processo kraft.

A celulose proveniente de processos alcalinos normais, são ricas em pentosanas que não são removidas, por serem resistentes ao álcali, afetando negativamente as reações de obtenção dos derivados de celulose.

No caso de polpa para dissolução, há necessidade de se utilizar outros processos, além do cozimento, para se retirar as hemiceluloses e obter um maior teor de alfa-celulose. Com a introdução de um tratamento ácido (pré-hidrólise) antes da deslignificação kraft, tornou-se possível o uso destas madeiras na obtenção de celulose solúvel.

No Brasil, quase a maior parte dos estudos sobre celulose referem-se a produção de polpa para papel pelo processo kraft, com madeiras de folhosas (*Eucalyptus*), apesar de se ter produção em escala industrial de celulose solúvel.

Este estudo teve o objetivo de avaliar o comportamento de algumas espécies vindas da COPENE Energética - COPENER/NORCELL - Bahia comparativamente a *Eucalyptus saligna* e *Acacia mearnsii* já utilizadas na RIOCELL S.A. - RS, em relação à produção de celulose solúvel. Foram utilizadas as espécies *Eucalyptus cloeziana*, *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus urophylla*, e o híbrido *Eucalyptus urograndis*, com idades e localização topográfica semelhantes.

### 3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

RYDHOLM (1967), classifica as matérias-primas vegetais em três categorias selecionadas conforme os tipos de problemas que podem ocasionar quando submetidas a uma pré-hidrólise kraft: palhas, folhosas e coníferas. As primeiras contêm um alto teor de sílica, o que é indesejável para celulose solúvel. Já as folhosas são ricas em pentosanas, as quais são estáveis em álcali durante a polpação kraft. Em comparação com as coníferas, as madeiras de folhosas tendem a conter maior percentagem de pentosanas após a pré-hidrólise. Devido a solubilização durante este processo, estas apresentam menores rendimentos, sendo este fator compensado pela maior densidade.

Atualmente algumas espécies de *Eucalyptus* tem se constituído numa das principais fontes de matéria-prima de fibras curtas. Entretanto, devido à grande diversidade de espécies existentes, é difícil considerá-la como fornecedora de madeira bem definida para a produção de celulose. Aliado a isto, a facilidade de hibridação entre muitas espécies, colabora também para a desuniformidade de suas madeiras e suas características. Tendo em vista estes fatores deve-se pesquisar a melhor espécie, de acordo com suas características, para o fim que se deseja. Dentro do gênero *Eucalyptus* existe uma série de variáveis que influem na produção de celulose tais como: espécie, idade, porte da árvore, qualidade silvicultural e qualidade da madeira; mas os principais determinantes do comportamento destas madeiras para a produção de celulose são densidade e extrativos químicos. Estes influenciam diretamente os processos químicos e semi-químicos de produção de celulose (FOELKEL & BARRICHELO, 1975).

FOELKEL et al. (1979), trabalhando com madeira de *Eucalyptus saligna* para a produção de celulose solúvel a partir do processo pré-hidrólise aquosa / kraft, e branqueamento com a seqüência C-E<sub>1</sub>-H-D<sub>1</sub>-E<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> da celulose, determinou que, pela facilidade de sua obtenção e devido a sua qualidade, pode ser comparável às celuloses do mercado internacional. Portanto, a celulose a partir de madeira de *Eucalyptus saligna* merece ser encarada como altamente viável para produção de celulose solúvel.

FOELKEL et al. (1977), procurando para *Acacia mollissima*, após reclassificada como *Acacia mearnsii*, estabelecer modelos estatísticos que explicassem a variação das propriedades da celulose conforme a variação do álcali ativo e temperatura de cozimento, chegou-se a conclusão que a qualidade de madeira e celulose Kraft de *Acacia mollissima* era similar à de eucalipto, não havendo então restrições ao seu uso na indústria de celulose.

Utilizando-se processos alcalinos, o método mais indicado para se obter celulose solúvel consiste em um pré-tratamento ácido chamado pré-hidrólise e em seguida um cozimento kraft. A pré-hidrólise só não é indicada quando o cozimento subsequente for ácido, ou se a madeira utilizada for de algumas coníferas, pois estas possuem alto teor de lignina que pode sofrer condensação ácida, causando dificuldades no cozimento e no branqueamento da celulose obtida. No caso de madeiras de folhosas que são bastante ricas em hemiceluloses, o tratamento ácido promove facilidade para sua remoção em grande extensão. As pentosanas e outras frações de hemiceluloses são facilmente degradadas em meio ácido, então a hidrólise ácida purifica a madeira, deixando esta quase livre de hemiceluloses. A celulose após branqueamento pode ser então transformada em derivados sem maiores problemas.(FOELKEL et al., 1979).

Na pré-hidrólise aquosa, a água à temperatura ambiente solubiliza apenas alguns extrativos e muito pouca hemicelulose. Elevando-se a temperatura, a quantidade de material solubilizado aumenta significativamente. A água, à temperatura entre 150 e 170 °C, provoca hidrólise e degradação de ramificações das cadeias principais das

hemiceluloses (ácidos urônicos e de radicais acetil). Desta forma, a fase líquida será enriquecida com ácidos orgânicos (ácidos glucurônicos, galacturônicos e acético), caindo então o pH para três a quatro, ocorrendo assim a hidrólise ácida de hemiceluloses, amido e extrativos, lignina e também celulose. Neste processo injeta-se água ou vapor sobre os cavacos e a medida que a temperatura se eleva, o pH diminui, aumentando então a eficiência da hidrólise. Porém a temperatura não deve aumentar indefinidamente pois pode ocorrer degradação da celulose e polimerização da lignina, dificultando assim a deslignificação subsequente. O licor resultante deste processo é rico em açúcares simples e furfural (FOELKEL et al., 1979).

LIMA & GAMA (1976) mostraram em um estudo sobre a degradação dos carboidratos em cavacos de eucalipto pela pré-hidrólise aquosa, que a lignina é pouco removida durante o processo, ao contrário das pentosanas as quais pela equação de Arrhenius possuem uma energia de ativação de 22370 cal/mol. Se as condições do processo ficam mais severas, a remoção de pentosanas torna-se mais pronunciada. Como o teor de pentosanas decresceu mais significativamente observou-se o caráter seletivo da pré-hidrólise sobre as mesmas.

KURBEGOVIC et al. (1967) efetuaram pré-hidrólise de folhosas observando que em temperaturas entre 90 e 150°C ocorreu um aumento da viscosidade e do número de permanganato das pastas celulósicas, diminuindo quando a temperatura atinge 170°C. Com a variação de temperatura ente 60 e 170°C ocorreu elevação no teor de alfa-celulose e alvura da pasta resultante, e queda do teor de cinzas, beta e gama celulose. Seguindo o trabalho estes autores variaram o tempo de pré-hidrólise de 0 a 180 minutos mantendo a temperatura à 170°C, encontrando então duas fases na pré-hidrólise: de 0 a 120 minutos onde ocorreu aumento do teor de alfa celulose, alvura e teor de extrativos, diminuindo teores de beta-celulose, pentosanas e cinzas, bem como a viscosidade da polpa; de 120 a 180 minutos onde também há decréscimo da viscosidade e pentosanas, mas o teor de extrativos em solvente orgânico aumenta devido a outros componentes da madeira tornarem-se solúveis em solventes orgânicos após a pré-hidrólise, sem alteração no grau de alvura e do teor de alfa-celulose.

*Eucalyptus citriodora* com aproximadamente 17 anos de idade, foi avaliado em relação à produção de celulose, apresentando elevados teores de pentosanas, extrativos e carboidratos, e baixos níveis de lignina. A madeira do cerne apresentou maior dificuldade de deslignificação em relação à de alburno, com menores rendimentos bruto e depurado. Já a madeira de alburno apresentou valores mais baixos de viscosidade e número kappa. Sendo assim, este tipo de celulose pode ser utilizada em mistura com outros tipos de polpa a fim de se ter melhorias nas propriedades de volume específico, porosidade e resistência ao rasgo (BUSNARDO et al., 1984).

#### 4- METODOLOGIA

Neste trabalho considerou-se como ideal 3 repetições por espécie, com o número de 15 árvores por espécie e idade entre 7 e 8 anos.

O passo seguinte foi determinar o(s) talhão(ões) de onde foram retirados os indivíduos, sendo que esta escolha deve obedecer os seguintes critérios: áreas planas, características idênticas de solo e árvores sadias.

Aleatoriamente dentro do talhão, foram determinadas parcelas com tamanho mínimo de 20x20m, evitando-se linha de bordadura. O número e tamanho das parcelas variou conforme o espaçamento (no caso 3x2m), e tamanho do talhão. Foram tomadas três parcelas por talhão para se ter boa representatividade. Dentro das parcelas mediu-se o diâmetro no DAP de todas as árvores sadias, onde construiu-se uma tabela de distribuição de frequência, para escolha e abate dos indivíduos.

Após efetuaram-se medições de altura comercial (H) e altura total (HT). Retiraram-se então discos, em número de 06 por altura e espessura de  $2,0 \pm 0,5$  cm cada, da base, 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial, este último com diâmetro mínimo de 6 cm.

Os discos foram, identificados e numerados conforme a espécie, árvore, altura e posição na árvore (espécie-árvore-altura-disco), e sofreram secagem ao ar e transporte até o local dos testes devidamente embalados.

Foram retiradas do disco selecionado, duas cunhas opostas, fracionadas em cerne e alborno para obtenção da densidade básica, pelo método da balança hidrostática.

Destes dados dendrométricos, utilizou-se somente a densidade básica, pelo método da balança hidrostática, para comparação entre as espécies, e o volume de casca para o cálculo do IMA (incremento médio sem casca,  $m^3_{sc}/ha/ano$ ), através do IMA com casca. O restante do disco selecionado após descascamento, foi fracionado manualmente em cavacos de mesmo tamanho e espessura.

Destes cavacos, através de quarteamento foi separado uma fração para cada cozimento (três por espécie). De cada fração separou-se outra menor para produção de serragem em moinho tipo Wiley. Esta foi classificada através de peneira vibratória em partículas com granulometria entre 40 e 60 mesh, destinando-se à realização das análises químicas da madeira. As determinações realizadas sobre esta serragem foram as seguintes: teor de lignina (TAPPI 222 om-88), teor de pentosanas (TAPPI 223 cm-84), extrativos em diclorometano (TAPPI 204 om-88), teor de cinzas (TAPPI 211 om-85).

Em sequência realizou-se sobre os cavacos já selecionados uma pré-hidrólise aquosa, em digestor rotativo, especialmente desenvolvido para estudo de pesquisa ou controle laboratorial de processos de digestão e cozimento. As condições da pré-hidrólise foram as seguintes: temperatura máxima de  $170^{\circ}C$ , tempo até a temperatura máxima igual a 75 min, tempo à temperatura máxima de 20 min, relação licor/madeira igual a 3,5/1. Após a pré-hidrólise uma fração dos cavacos foi seca ao ar e analisada quanto: teor de lignina (TAPPI 222 om-88), teor de pentosanas (TAPPI 223 cm-84),

O cozimento kraft obedeceu as seguintes condições: Álcali ativo (base madeira inicial) como NaOH : 20-22 %, Sulfidez: 30%, Temperatura máxima:  $165^{\circ}C$ , Tempo até a temperatura máxima: 60 min, Tempo à temperatura máxima: 60 min, Relação licor/madeira: 4/1. O álcali variou devido ao objetivo de se manter o número kappa na faixa de  $10 \pm 2$ .

O produto obtido, celulose marrom, foi lavado cuidadosamente em máquina, colocando-se telas de 400 mesh nas saídas de água, para se evitar perda de finos. Uma parte desta celulose foi depurada para análise dos rendimentos bruto e depurado bem como para a obtenção do teor de rejeitos.

Sobre esta celulose depurada foram realizados os seguintes testes: N° kappa (TAPPI 236 cm-85), Viscosidade (SCAN-16), Solubilidade em soda 5% , 10% e 18% (TAPPI 235 cm-85), Alvura (ALVURA ISO).

Em trabalho complementar escolheram-se duas espécies, e sobre as quais realizou-se o branqueamento da celulose obtida, com as sequência (OO)AZQP. As condições utilizadas para cada estágio foram as seguintes:

Condições	O	O	A	Z	Q	P
Consist. (%)	10	10	10	40	10	10
Temp. (oC)	110	110	60	amb.	60	60
Pressão inicial (kgf/cm <sup>2</sup> )	7	7	30	-	-	-
Tempo (min)	15	60	-	2.23	30	300
NaOH (kg/tBD)	15	10	-	-	0.50	12
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/tBD)	-	-	1.60	-	-	-
O <sub>3</sub> (kg/tBD)	-	-	-	4.3 - 5.1	-	-
DTPA (kg/tBD)	-	-	-	-	2	2
MgSO <sub>4</sub> (kg/TBD)	-	-	-	-	-	1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/tBD)	-	-	-	-	-	10

## 5- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1 - Densidade básica e qualidade silvicultural

Para cada espécie determinou-se a densidade básica média das árvores pelo método da balança hidrostática. As médias obtidas encontram-se no quadro I.

QUADRO I - Densidade básica das espécies estudadas.

Espécie	Densidade básica (g/cm <sup>3</sup> )	
<i>E. saligna</i>	0.45	
<i>A. mearnsii</i>	0.54	
<i>E. cloeziana</i>	0.61	a
<i>E. citriodora</i>	0.63	a
<i>E. urophylla</i>	0.52	b
<i>E. urograndis</i>	0.53	b

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de tukey ao nível de 5% de probabilidade.

A densidade básica das espécies se refere a média da densidade integral de 15 árvores, calculadas através da fórmula de cubagem por Smalian e programa específico da RIOCELL S.A.

A densidade básica tem grande influência na produção mássica diária, pois com densidades elevadas pode-se ter, em um mesmo volume, maior produção de celulose.

Desta forma *E. cloeziana* e *E. citriodora* foram as espécies com maiores valores de densidade básica entre as espécies analisadas e as referências ( 0.61 e 0.63 g/cm<sup>3</sup>

respectivamente). Já *E.urophylla* e *E.urograndis* estão dentro da faixa observada pelas referências *A.mearnsii* e *E.saligna*.

Em compensação, se as condições do cozimento (tempo, temperatura e carga de álcali) não forem ajustadas, podemos ter um aumento do teor de rejeitos na celulose, devido a dificuldade de penetração e difusão do licor nestas madeiras com densidades maiores.

Segundo FOELKEL (1979), madeiras como *E.citriodora* e *E.cloeziana* com densidades de aproximadamente 0,65 g/cm<sup>3</sup> possuem picagem difícil e ocorre aumento no consumo de produtos químicos no cozimento e no teor de rejeitos.

Por motivos industriais, somente as quatro espécies estudadas forma avaliadas quanto a sua qualidade silvicultural, os resultados obtidos encontram-se no quadro II.

QUADRO II - Qualidade silvicultural das espécies estudadas.

	Sobrevivência	Incremento médio anual sem casca	Rendimento de celulose
Espécie	(%)	(m <sup>3</sup> /ha/ano)	(t <sub>AD</sub> /ha/ano)
<i>E.citriodora</i>	84.40	7.87	2.17
<i>E. cloeziana</i>	81.60	32.69	8.45
<i>E.urophylla</i>	80.80	13.50	3.14
<i>E.urograndis</i>	65.10	16.86	3.63

Quanto a qualidade silvicultural, o *E. cloeziana* possui o maior incremento médio anual em volume de madeira por área (32.69 m<sup>3</sup><sub>sc</sub>/ha/ano) e a maior produtividade de celulose por área (8.45 t<sub>AD</sub>/ha/ano), ao contrário do *E.citriodora* (7.87 m<sup>3</sup><sub>sc</sub>/ha/ano e 2.17 t<sub>AD</sub>/ha/ano, respectivamente).

Esta qualidade silvicultural do *E. cloeziana* pode compensar seu comportamento durante o processo de obtenção de celulose solúvel, ao contrário do *E.citriodora* que irá necessitar de uma área de corte quatro vezes maior para apresentar a mesma produção celulose por hectare ano .

## 5.2- Composição química da madeira

O conhecimento da composição química da madeira auxilia na avaliação e compreensão do comportamento destas nos processos de pré-hidrólise e cozimento.

QUADRO III - Análises químicas da madeira

Espécie	Teor de pentosanas	Teor de extrativos em DCM	Teor de lignina	Teor de cinzas na madeira
	(%)	(%)	(%)	(%)
<i>E.saligna</i>	14.95	0.23	24.15	0.37
<i>A.mearnsii</i>	20.74	0.27	20.13	0.39
<i>E. cloeziana</i>	13.89 b	0.24 c	25.94 a	0.17
<i>E.citriodora</i>	17.91 a	1.06 a	22.26 b	0.48
<i>E.urophylla</i>	14.36 b	0.37 b	25.62 a	0.27
<i>E.urograndis</i>	15.14 b	0.29 b c	27.00 a	0.20

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de tukey ao nível de 5% de probabilidade.

A quantidade de lignina, bem como sua topoquímica e estrutura química, podem afetar negativamente a deslignificação no cozimento kraft, ocorrendo variações no número kappa, rendimentos e alvura da celulose marrom. Sob as mesmas condições de cozimento, madeiras com quantidades maiores de lignina podem produzir maior número kappa e menor alvura.

Entre as espécies cultivadas na Bahia, estatisticamente *Eucalyptus citriodora* possui o menor teor de lignina entre as espécies estudadas (22,26%) situando-se desta forma no intervalo abrangido pelas referências. Quanto as demais espécies, não houve diferença significativa entre si, sendo que apresentaram maior valor que as referências, podendo indicar uma maior resistência à deslignificação.

O teor de pentosanas é um importante fator para celulose solúvel. Valores elevados produzem efeitos negativos nos derivados obtidos, como por exemplo a viscosidade, onde pode ocorrer perda de rendimento e dificuldades na etapa de filtração (SACON & MEZZOMO, 1995). Como as quatro espécies estudadas possuem teores dentro da faixa obtida pelas referências (*E.saligna* e *A.mearnsii*), apresentam quanto a este constituinte, potencialidade para produção de celulose solúvel.

Na produção de celulose solúvel, os extrativos causam diversos problemas. No cozimento, acarretam aumento do consumo de reagentes e aumento da impermeabilidade da madeira dificultando assim a impregnação, além de dificuldades na recuperação dos licores de cozimento e incrustações no processo. Já na qualidade da pasta celulósica, estes a tornam mais escura e difícil de ser branqueada e aumentam a contaminação por pitch. Nos derivados de celulose solúvel, causam aumento da turbidez na viscosidade (D'ALMEIDA, 1988). Entre os valores encontrados para as espécies estudadas, o *Eucalyptus citriodora* destaca-se negativamente com o maior valor (1,06%), enquanto *Eucalyptus cloeziana* (0,24%) e o híbrido *Eucalyptus urograndis* (0,29%), foram as espécies que mais se aproximaram das espécies em referência (*E.saligna* e *A.mearnsii*).

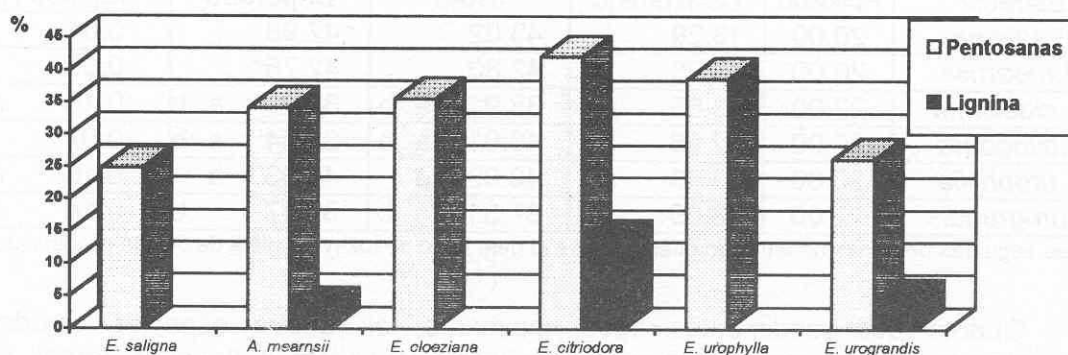
Quanto ao teor de cinzas, a metodologia de análise utiliza uma mostra composta de todos os indivíduos, deste modo não se efetua a análise estatística. Nota-se que o *E.citriodora* se destaca no teor de cinzas. Deve-se avaliar com cuidado a utilização desta espécie para produção de celulose solúvel, pois, as cinzas classificadas como sais metálicos agem como catalisadores, aumentando a oxidação da celulose e causando o envelhecimento da álcali celulose. Estes metais também influenciam negativamente o branqueamento da celulose com peróxidos, catalisando a decomposição deste, aumentando assim o consumo de químicos, para se obter alvuras desejadas (SACON & MEZZOMO, 1995).



### 5.3- Análises químicas após processos de pré-hidrólise e cozimento

#### 5.3.1- Redução dos teores de lignina e pentosanas após pré-hidrólise

GRÁFICO I - Redução de Pentosanas e Lignina após Pré-hidrólise (%)



Nota-se, no gráfico acima, que após a pré-hidrólise houve extração de lignina para as espécies *Acacia mearnsii*, *E.citriodora* e o híbrido *E.urograndis*, evidenciando assim as diferenças na topoquímica e estrutura da lignina. As demais espécies apresentaram variações, quanto a redução, que não foram consideradas por estarem dentro da sensibilidade do método de análise.

A pré-hidrólise promoveu uma redução no teor de pentosanas na faixa de 24-42% em relação ao valor inicial das espécies. Pode-se concluir então, que uma escolha das condições de pré-hidrólise para cada espécie é decisiva afim de se atingir os valores finais desejados em relação ao teor de pentosanas,

#### 5.3.2 - Variação dos teores médios de extrativos em diclorometano

QUADRO IV- Teores médios de extrativos em DCM

Espécie	TEOR DE EXTRATIVOS EM DCM %	
	Madeira Original	Na celulose após cozimento
<i>E.saligna</i>	0,23	0,08
<i>A.mearnsii</i>	0,27	0,12
<i>E.cloeziana</i>	0,24 c	0,15 b
<i>E.citriodora</i>	1,06 a	0,61 a
<i>E.urophylla</i>	0,37 b	0,16 b
<i>E.urograndis</i>	0,29 b c	0,11 b

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

celulose final, que deve ser próximo a 0,10%. Após cozimento kraft, as demais espécies apresentaram valores de extrativos em diclorometano próximos a 0,10%, sendo assim aceitáveis para produção de celulose solúvel.

O *Eucalyptus citriodora* apresenta um comportamento que pode ser considerado negativo, pois seu alto teor de extrativos segue até a polpa marrom, com valor absoluto de 0,61%. Isto demonstra a necessidade de utilização de variações no processo afim de diminuir este valor na

## 5.4 - Análises após cozimento kraft

### 5.4.1- Rendimentos

QUADRO V - Análise do cozimento kraft.

Espécie	Álcali Ativo(%NaOH)		Rendimento (%)		Teor de rejeitos (%)
	Aplicado	Consumido	Bruto	Depurado	
<i>E.saligna</i>	20.00	13.29	43.02	42.98	0.04
<i>A.mearnsii</i>	20.00	14.23	42.80	42.75	0.05
<i>E.cloeziana</i>	22.00	13.65 a	38.91 a b	38.73 a b	0.18 a
<i>E.citriodora</i>	20.00	12.98 a	40.01 a b	39.94 a b	0.07 b
<i>E.urophylla</i>	20.00	13.49 a	40.99 a	40.83 a	0.16 a
<i>E.urograndis</i>	22.00	13.65 a	37.31 b	37.17 b	0.14 a

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Quanto aos rendimentos após cozimento, as quatro espécies estudadas apresentaram valores menores que as referências *E.saligna* e *Acacia mearnsii*. Com exceção do *E.cloeziana* e *E.urograndis*, que tiveram cozimentos mais drásticos, devido ao aumento de álcali ativo (22%), as diferenças obtidas nos rendimentos deve-se em parte a constituição física e química destas madeiras, pois as variações mássicas evidenciadas no rendimento após pré-hidrólise foram consideradas no cálculo do material seco para o cozimento.

### 5.4.2 - Qualidade da celulose marrom

QUADRO VI - Qualidade da celulose marrom.

Espécie	Número kappa	Alvura % ISO	Viscosidade (cm <sup>3</sup> /g)
<i>E.saligna</i>	10.07	41.92	1224.00
<i>A.mearnsii</i>	9.37	40.88	1277.00
<i>E.cloeziana</i>	11.07 a	36.10 b	1017.00 b
<i>E.citriodora</i>	8.40 b	41.64 a	1247.00 a
<i>E.urophylla</i>	11.62 a	33.71 b	1223.00 a
<i>E.urograndis</i>	11.31 a	34.35 b	1067.00 b

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Conforme estes resultados o *Eucalyptus citriodora* apresentou melhor comportamento entre as espécies analisadas e as referências, pois na mesma condição de cozimento, obteve menor kappa (8.40) e maior alvura (41.64 % ISO), onde conclui-se que esta espécie demandaria menor carga alcalina no cozimento para atingir número kappa semelhante as demais espécies.

As viscosidades podem ser relacionadas com a utilização de mesma carga alcalina no cozimento, tanto para *E.cloeziana* e *E.urograndis* como para *E.citriodora* e *E.urophylla*, o que fez com que os valores fossem semelhantes para esses pares de espécies.

QUADRO VII- Análise da celulose após cozimento kraft.

Espécie	Solubilidade em NaOH5% (%)	Solubilidade em NaOH10% (%)	Solubilidade em NaOH18% (%)	Extrativos em DCM (%)
<i>E.saligna</i>	2.66	3.61	3.81	0.08
<i>A.mearnsii</i>	3.98	4.55	4.46	0.12
<i>E.cloeziانا</i>	2.18 c	3.53 b	2.66 c	0.15 b
<i>E.citriodora</i>	3.33 a	4.67 a	3.33 a b	0.61 a
<i>E.urophylla</i>	2.32 b c	3.74 b	2.91 b c	0.16 b
<i>E.urograndis</i>	3.06 a b	4.85 a	3.55 a	0.11 b

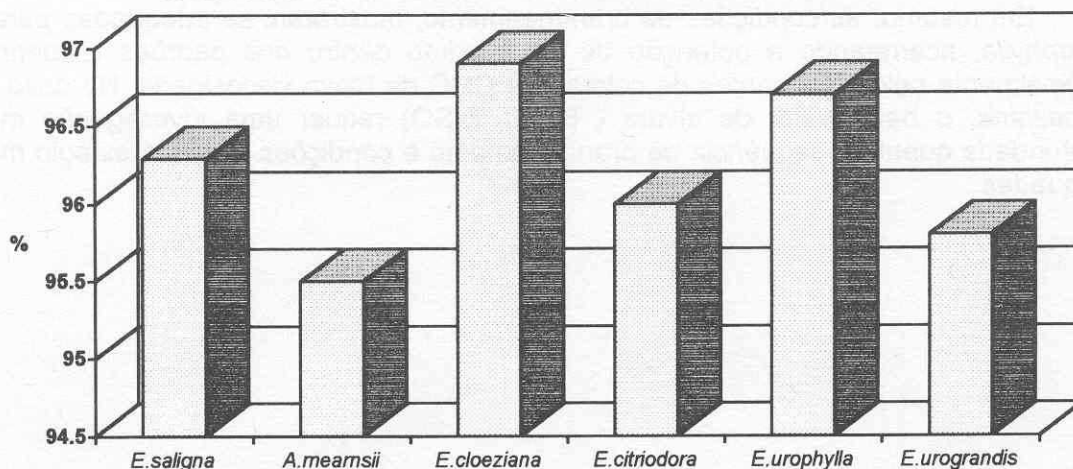
Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Quanto à qualidade química da celulose solúvel obtida, o *E.citriodora* que havia apresentado boas condições após o cozimento, já possui um alto teor de extrativos, que segue desde a madeira inicial. Isto demonstra a necessidade de variações no processo afim diminuir estes valores, que para celulose solúvel deve ser próximo a 0,10% para extrativos em DCM. As demais espécies possuem valores de extrativos dentro da faixa obtida pelas referências.

A quantidade de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -celulose na polpa marrom pode ser avaliada empiricamente, pelos teores de S5%, S10% e S18%. Onde S5% demonstra o teor de xilanas, apresentando boa correlação com a análise do teor de pentosanas, e por ser mais rápida operacionalmente, é mais adotada nas análises de rotina laboratorial. Dentro deste contexto, tem-se no quadro VII o S5% encontrado para as espécies estudadas. Os valores estão dentro da faixa apresentada pelas referências. Como trata-se de celulose marrom, estes valores devem diminuir levemente após branqueamento, ou segundo LIMA (1981) isto pode ser obtido com um aumento da temperatura de pré-hidrólise.

O teor de  $\beta$ -celulose é indicado pela diferença entre S10% e S18%. A quantidade de material resistente ao álcali é determinada subtraindo-se de 100 a quantidade solúvel (R10% e R18%). A média entre R10% e R18% resulta aproximadamente no teor de  $\alpha$ -celulose. O gráfico 2 representa estas médias para as espécies estudadas. Ressaltando-se o *E.cloeziانا* e o *E.urophylla* com os maiores valores.

GRÁFICO 2- Resistência da celulose à solubilidade em álcali



## 5.5 - Branqueamento

Em complemento a este trabalho, escolheu-se as duas espécies com maior teor de alfa-celulose, conforme gráfico 2, para branqueamento com a sequência (OO)AZQP. O *E.cloeziana* também por apresentar maiores incrementos médio anuais em madeira (m<sup>3</sup>/ha/ano) e por possuir os menores teores de extrativos e pentosanas, fatores essenciais à produção de derivados de celulose, mas com designificação mais difícil que o *E.urophylla* que apresentou melhor rendimento após cozimento kraft que o *E.cloeziana*.

Nos quadros VIII e IX tem-se representados a carga total de químicos utilizados para branquear estas espécies e as características finais da celulose branqueada, respectivamente.

QUADRO VIII- Carga total de químicos (kg/t<sub>BD</sub>)

Espécie	NaOH aplic	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aplic	O <sub>3</sub> cons.	MgSO <sub>4</sub> aplic.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		DTPA aplic.
					aplic.	cons.	
<i>E.urophylla</i>	37.50	2.70	4.30	1.00	10.00	7.50	2.00
<i>E.cloeziana</i>	37.50	2.70	5.10	1.00	10.00	9.30	2.00

QUADRO IX- Qualidade final da celulose

Espécie	Alvura (% ISO)	Viscosidade (cm <sup>3</sup> /g)	S5% (%)
<i>E.urophylla</i>	89.00	448.00	2.20
<i>E.cloeziana</i>	85.80	420.00	2.00

Nestes quadros, pode-se notar que as tendências obtidas no cozimento ainda seguem, pois, o *E.cloeziana* que necessitou de mais álcali que o *E.urophylla*, para atingir o número kappa requerido, no branqueamento também manteve esta tendência, consumindo mais químicos para atingir uma alvura ainda não suficiente para o mercado, com conseqüente queda na viscosidade e S5%. De modo inverso, o *E.urophylla*, que pode ter sua carga química de peróxido diminuída, aumentando talvez assim sua viscosidade, pois seu consumo de reagentes foi menor que o *E.cloeziana*, e apresentou maior alvura e viscosidade final.

Em resumo, as condições de branqueamento, mostraram-se adequadas para o *E.urophylla*, acarretando a obtenção de um produto dentro dos padrões requeridos principalmente pelos fabricantes de celofane e CMC de baixa viscosidade. No caso do *E.cloeziana*, o baixo valor de alvura ( 85.80 %ISO) requer uma investigação mais aprofundada quanto a sequência de branqueamento e condições de cada estágio mais adequadas.

## 6- CONCLUSÕES

No estudo de *E.citriodora*, *E. cloeziana*, *E.urophylla* e o híbrido *E.urophylla* x *E. grandis*, obtidos em plantios localizados na Bahia, para produção de celulose solúvel, pode-se concluir que sob o ponto de vista industrial, o *E.citriodora* demonstrou excelente comportamento, apresentando após a pré-hidrólise reduções de lignina e pentosanas, menor necessidade de reagentes durante o cozimento, para atingir o número kappa, alvura e viscosidade desejados, além de menor teor de rejeitos.

Este conjunto de particularidades pode ser relacionado com redução de custos de processo de fabricação de celulose. Porém na ótica de produção de derivados, como rayon viscoso, esta espécie pode apresentar problemas na etapa de filtração e fiação. Isto se deve a alta taxa de cinzas na madeira, que associada ao elevado teor de extrativos em diclorometano na madeira e polpa, pode afetar a produtividade e qualidade do produto final.

Em contrapartida o *E. cloeziana* apresentou os menores teores de extrativos e pentosanas na constituição química da madeira, fortalecendo sua orientação à produção de derivados de celulose. Todavia, no processo de pré-hidrólise e cozimento kraft, esta espécie não demonstrou o mesmo comportamento do *E.citriodora*, necessitando de cargas maiores de reagentes para atingir o número kappa desejado ( $10 \pm 2$ ). Este cozimento mais drástico acarretou valores menores de alvura, viscosidade e rendimento em relação ao *E.citriodora*.

Quanto a qualidade silvicultural, o *E. cloeziana* pode compensar seu rendimento durante o processo de obtenção de celulose solúvel, ao contrário do *E.citriodora* que irá necessitar uma área de corte quatro vezes maior para apresentar a mesma produção de celulose por hectare ano (quadro II).

O *E.cloeziana* juntamente com *E.urophylla*, tiveram avaliado seu desempenho frente a uma sequência de branqueamento (OO)AZQP não otimizada, sendo que apenas o *E.urophylla* apresentou propriedades dentro do requerido para alguns derivados de celulose solúvel. O *E.cloeziana* demonstrou dificuldades de branqueabilidade já detectadas no cozimento kraft.

O híbrido *E.urophylla* x *E. grandis* não apresentou destaque durante o processo de produção de celulose solúvel e tão pouco quanto a qualidade silvicultural. O *E.urophylla*, somente demonstrou maiores rendimentos de celulose após cozimento kraft, os demais valores situam-se entre os encontrados para *E.citriodora* e *E. cloeziana*.

Em relação aos dados dendrométricos das espécies estudadas, na região de amostragem, os resultados obtidos para o *E.citriodora* indicam uma potencialidade de melhoria silvicultural. Observa-se também, quanto ao processo, a possibilidade de otimizar as variáveis de cozimento para o *E.cloeziana*, de modo a obter-se um produto que atenda as principais questões de cunho florestal, industrial e de uso final (alfa-celulose, filtrabilidade, teor de extrativos, cinzas, etc...).

## 7- AGRADECIMENTOS

Este trabalho é um resumo da dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Eng. Florestal, na área de concentração em Tecnologia de Produtos Florestais, "Potencialidade de *Eucalyptus cloeziana* S. Muell, *E.citriodora* Hook, *E.urophylla* St Blake e *E.urophylla* X *E.urograndis*, cultivados na Bahia, para produção de celulose solúvel", realizada através de um convênio entre a Universidade Federal de Santa Maria e RIOCELL S.A.

Desejo expressar meu agradecimento a RIOCELL S.A. pela oportunidade, por ceder gentilmente suas instalações e pelo suporte técnico.

## 8- BIBLIOGRAFIA

- ABECEL - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EXPORTADORES DE CELULOSE. **Cultura do Eucalipto pela Indústria Brasileira Exportadora de Celulose**. Rio de Janeiro: ABECEL, [1985]. 16p.
- BUSNARDO, C.A. et al. **Eucalyptus citriodora - Matéria-prima para produção de celulose**. Guaíba: RIOCELL.,1984. n.p.
- FOELKEL, C. E. B., BARRICHELO, L. E. G. **Tecnologia de Celulose e Papel**. Piracicaba: Centro Acadêmico "Luiz de Queiroz", USP/ESALQ, 1975. 207 p.
- FOELKEL, C. E. B., ZVINAKEVICIUS, C., ANDRADE, J. O. M. de. Processo pré-hidrólise kraft para produção de celulose para dissolução a partir de madeira de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, v.60, p.54-62, ago. 1979.
- . **A Acacia mollissima como matéria prima fibrosa para produção de celulose kraft**. Belo Oriente: CENIBRA PESQUISA, 1977. 11p.
- KURBEGOVIC, M., MLADEN, R. Einfluss der temperatur und der dauer der wasservorhydrolyse auf die eigenschaften von sulfatzellstoff. **Das Papier**, 1967.
- LIMA, A.F., GAMA, D.T.B. Degradação de carboidratos em cavacos de eucalipto: I - Cinética da hidrólise aquosa. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 9., 1976. São Paulo: ABTCP, 1976.
- RYDHOLM, S.A. **Pulping Process**. New York: Interscience, 1967.
- SACON, V., MEZZOMO, L. **Generalidades sobre produção de celulose solúvel**. Guaíba: RIOCELL, 1995.