

Aspectos básicos

da produção de polpa solúvel.

I: O efeito dos extrativos da madeira - uma revisão

Marcelo Moreira da Costa*

Jorge Luiz Colodette**

Celso E. B. Foelkel***

O objetivo do trabalho é mostrar algumas das principais características da polpa solúvel para manufatura dos mais importantes derivados de celulose, em especial aos teores de extrativos na madeira e na polpa celulósica

Neste trabalho de revisão bibliográfica, são discutidas algumas das principais características da polpa solúvel para manufatura dos mais importantes derivados de celulose, enfoque especial é dado aos teores de extrativos na madeira e na polpa celulósica, sobretudo daqueles que não são removidos durante o processo de produção de polpa solúvel branqueada. Sobre os extrativos são abordados, além de suas definições, alguns aspectos relacionados às suas distribuições nas fibras, suas solubilidades em vários solventes orgânicos, suas classificações e suas composições químicas. São também discutidos aspectos relativos ao impacto dos extrativos na formação de *pitch*. Adicionalmente, são abordadas as principais alternativas para a remoção dos extrativos ao longo do processo de produção de polpa solúvel. Estas incluem a remoção dos finos da polpa marrom, a adição de surfactantes como aditivos numa etapa alcalina e o tratamento mecânico de refino da polpa.

Introdução

A polpa solúvel usada como matéria-pri-

ma na fabricação de *rayon*, acetato de celulose e outros derivados deve possuir as seguintes características: teor de alfa-celulose maior que 93%; teor de lignina menor que 0,1%; teor de pentosanas menor que 5%; teor de extrativos solúveis em etanol/benzeno menor que 0,5%, teor de cinzas menor que 0,2%; teor de sílica menor que 0,05%; teor de ferro menor que 20 ppm; teor de cobre menor que 30 ppm; teor de manganês menor que 0,5 ppm (Foelkel et al. 1978). Ainda com base em informações pessoais do citado autor, as principais características químicas esperadas da polpa solúvel com o objetivo de produção de *rayon* (fio cortado), celofane, carboximetilcelulose e acetato de celulose são: alvura maior que 87% ISO; solubilidade em hidróxido de sódio 5% menor que 4%; viscosidade intrínseca de 350 a 800 cm³/g; teores de cinzas e extrativos solúveis em DCM menor que 0,2%.

Para os diferentes usos finais da polpa solúvel, existem diferentes exigências de teores de alfa-celulose. Assim, derivados como celofane e *rayon* requerem 90 a 92%, acetato de celulose 95 a 97% e nitrocelulose 98% de alfa-celulose, todos com conteúdo mínimo de hemiceluloses (Wizani et al., 1994). Na obtenção de um derivado de celulose, é de grande importância o grau de conversão ou a perfeita reação dos derivados, pois qualquer impureza que não reaja completamente no processo de conversão, torna-se usualmente insolúvel, podendo, assim, bloquear os orifíci-

* Marcelo Moreira da Costa, estudante de doutorado na Universidade Federal de Viçosa.

** Jorge Luiz Colodette, professor titular na Universidade Federal de Viçosa.

*** Celso E. B. Foelkel, ex-diretor de tecnologia e ambiente da Riocell S/A.

os da fiandeira ou mesmo ocasionar defeitos no fio e, conseqüentemente, uma perda de resistência do mesmo (Hinck et al., 1985).

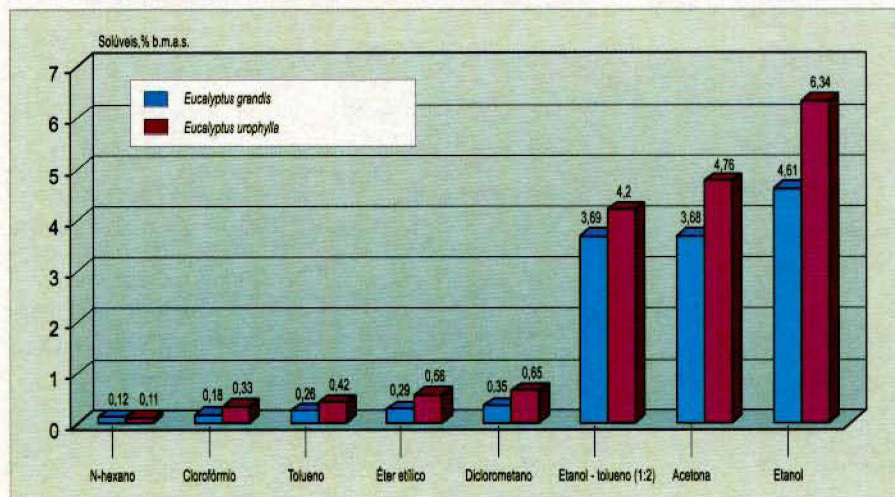
Os extrativos da madeira

Todas as espécies arbóreas, coníferas ou folhosas e mesmo outros tecidos vegetais são constituídos por componentes primários (celulose, hemiceluloses e ligninas) e por componentes secundários ou estranhos, que não são considerados parte essencial da estrutura da parede celular (Browing, 1963).

Conceitualmente, os extrativos são componentes da madeira não pertencentes à parede celular, de baixo e médio pesos moleculares, extraíveis em água ou solventes orgânicos neutros. O termo, componentes estranhos, engloba grande gama de compostos químicos e inclui variedade de compostos individuais. Algumas exceções desse conceito são os extrativos não-solúveis em água ou solventes orgânicos neutros, como frações de pectina, proteínas, amido e de minerais. Madeiras que possuem parte dos extrativos dentro da parede celular, como as madeiras vermelhas (árvores do gênero *Sequoia*), e extrativos de peso molecular mais elevado, como taninos condensáveis e arabinogalactanas, também constituem exceção (Hillis, 1962).

A distribuição e a composição dos extrativos da madeira variam com o local de plantio, entre árvores da mesma espécie e dentro da mesma árvore (Rydholm, 1965). Há, também, variações em diferentes alturas da árvore e entre o tronco e os galhos. Preferencialmente, os extrativos ocorrem, em maiores teores, na casca e nas raízes. Açúcares, outros constituintes solúveis da seiva e materiais de reserva, como amido e gorduras, são encontrados em maior quantidade no alburno, enquanto materiais fenólicos são, usualmente, depositados no cerne (Hillis, 1962). Verificou-se, também, para árvores recém-cortadas de *Betula verrugosa* que a época de corte influencia o teor de extraíveis em éter.

Gráfico 1: Conteúdo de extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*, obtidos em diversos solventes orgânicos



Árvores cortadas no início da primavera tinham maior teor do que aquelas cortadas no meio do verão; e estas tinham maior teor do que aquelas cortadas após o verão (Perilä, citado por Hillis, 1962).

Enquanto madeiras de coníferas contêm cerca de 5 a 8% do seu peso em extrativos, as folhosas normalmente contêm entre 2 a 4% e apresentam menor teor de ácidos resinosos. Porém, as folhosas possuem quantidades apreciáveis de ácidos graxos e material insaponificável, o que pode dificultar a remoção desses compostos (Jordão, 1991). No gráfico 1, elaborado por Vasconcelos et al. (1984), observa-se o conteúdo de extrativos solúveis em vários solventes orgânicos de duas madeiras de *Eucalyptus* com sete anos de idade, crescidas na região de Araçuz e São Mateus - ES.

Os extrativos podem ser classificados em vários grupos, de acordo com suas características estruturais, embora ocorram sobreposições, tendo em vista a natureza polifuncional de alguns compostos (D'Almeida, 1988). Fisiologicamente, os extrativos de madeira podem ser classificados como: (1) materiais de reserva (ácidos graxos, açúcares, gorduras e óleos), (2) materiais de proteção (terpenos, ácidos resinosos, fenóis, ceras) e (3) hormônios vegetais (fitosterol, sistosterol).

Segundo Sjöström (1993), esses compostos podem ser classificados em três grupos: alifáticos, terpenos/terpenóides e fenólicos. Os alifáticos, situados nas células parenquimatosas, compreendem os seguintes compostos: ésteres (gorduras/óleos, ceras), ácidos voláteis, ácidos graxos, álcoois graxos, alcanos e poliestolídeos, que podem ser evidenciados na tabela 1. Tanto nas coníferas como nas folhosas, os principais componentes dos extrativos das células de parênquima são os ácidos graxos que ocorrem, principalmente, como ésteres. As gorduras e os óleos são ésteres do glicerol, usualmente presentes na forma de triglicerídeos. Já as ceras são ésteres de outros álcoois, normalmente alifáticos ou de natureza terpenóide. Os ácidos graxos podem ser saturados ou insaturados, sendo os últimos mais instáveis, participando de reações de adição, polimerização ou são oxidados. Segundo Hillis (1962), esses ácidos, representados principalmente pelos ácidos oléico, linoléico e linolênico, são de alto peso molecular, insolúveis e podem causar sérios problemas de *pitch*.

Os terpenos e terpenóides, situados nos canais resiníferos, compreendem os monoterpenos e sesquiterpenos, diterpenos (ácido resinosos), triterpenos e os politerpenos. Esses constituem a oleoresina presente em canais de

Quadro 1: Principais componentes alifáticos situados nas células parenquimatosas

Identificação do grupo	Estrutura	Características
n-alcenos	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$	$n = 8 - 30$
Álcoois graxos	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_2\text{OH}$	$n = 16 - 22$
Ácidos graxos	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$	$n = 10 - 24$
Ésteres do glicerol (Gorduras)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OR} \\ \\ \text{CH} - \text{OR}' \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OR}'' \end{array}$	R, R' e R'' podem ser resíduos de ácidos graxos (alquil -CO-) ou hidrogênio (mono—di— e triglicerídeos)
Ésteres de outros ácidos (Ceras)	$\text{RO} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ $\text{RO} - \text{álcool terpeno}$	R é um resíduo de ácido graxo
Poliestolídeos (Suberina)	$[\text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{CO}]$ $[-\text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{CO}(\text{CH}_2)_n - \text{CO}-]$	$n = 18 - 20$

de madeira e pode ocasionar a ocorrência de problemas nos diferentes estádios do processo. Nas madeiras de folhosas, a relação entre os compostos saponificáveis e insaponificáveis é menor que nas coníferas, pois apesar de predominarem os ácidos graxos nas folhosas, quase não existem ácidos resinosos e, por isso, o valor dos saponificáveis é, usualmente, menor que nas coníferas (Randrup, 1984).

Os extrativos da polpa celulósica

De acordo com vários autores, os extrativos nas madeiras de folhosas estão localizados, principalmente, nas células parenquimatosas, porém ocorre alguma deposição desse material nas paredes dos vasos. Segundo Busnardo (1983), isso dificulta o acesso dos reagentes de cozimento aos extrativos, já que muitas das células de parênquima não se rompem facilmente. Tais células que constituem os menores elementos anatômicos da madeira e, após a individualização das fibras na polpação, essas células parenquimáticas, juntamente com vasos e pedaços de fibras, constituem a fração de finos da polpa (Otsuki et al., 1980).

Segundo estudos de Richter, citado por Busnardo (1983), é na fração fina da polpa celulósica que se encontram dois terços dos extrativos insaponificáveis. Esse material só é passível de remoção por sua emulsificação pelos ácidos resinosos e/ou ácidos graxos livres, pois possui caráter predominantemente neutro, não sofrendo ação do reagente alcalino do cozi-

resina de certas coníferas, principalmente do gênero *Pinus*. Quando situados no parênquima, tanto das coníferas quanto das folhosas, os triterpenos e esteróides ocorrem, principalmente, na forma de ésteres com ácidos graxos, recebendo a denominação algumas vezes de cera. Esses compostos possuem baixa solubilidade e contribuem para formação de *pitch* no processo de produção de celuloses. O β -sistosterol é o fito esteróide mais comum das madeiras de plantas superiores, e sua estrutura pode ser visualizada na figura 1 (Sjöström, 1993).

Os extrativos fenólicos, situados na casca e no cerne, compreendem os taninos hidrolisáveis, flavonóides (taninos condensáveis), lignanas, estilbenos e tropolôneos. Os mais problemáticos, potencialmente, são o pinosilvin (estilbeno) e o taxofolin (flavonóide), pois

reduzem a eficiência da deslignificação no processo sulfito ácido, mesmo quando presentes em baixas concentrações pela formação de produtos insolúveis da condensação lignina-fenol (figura 2). Os tropolôneos podem também causar problemas, por causa da formação de fortes complexos com íons de metais pesados, tais como íons férricos, causando, principalmente, problemas de corrosão durante a polpação.

Os extrativos podem ser classificados, também, de acordo com o seu comportamento, da seguinte forma: saponificáveis, que incluem os ácidos orgânicos graxos (geralmente insaturados); ácidos resinosos (normalmente tricíclicos), na forma livre ou esterificada e os insaponificáveis, que compreendem os esteróides, fenóis e hidrocarbonetos de cadeia longa. A proporção entre essas frações depende do tipo

Figura 1: Estrutura química do β -sistosterol

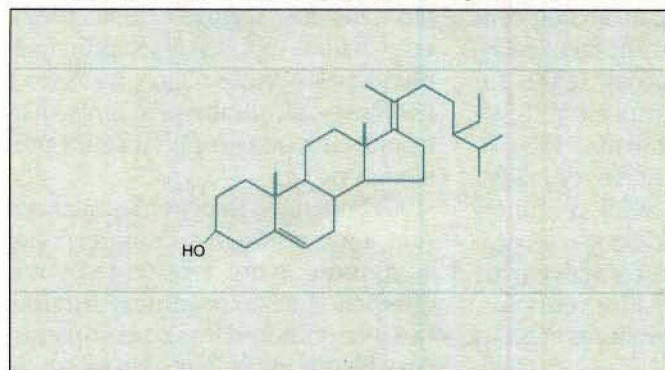
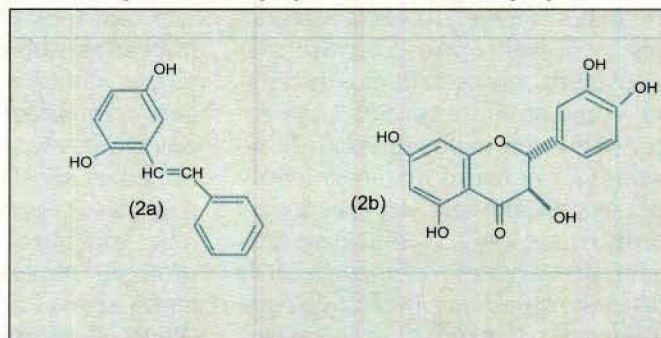


Figura 2: Estrutura química do pinosilvin (2a) e do taxofolin (2b)



mento e, conseqüentemente, provocando problemas de *pitch* nas etapas posteriores do processo.

Segundo Jordão (1991), os seguintes compostos ocorrem no *pitch*, em maior ou menor quantidade: ácidos graxos e resinosos livres, ésteres, compostos terpênicos, materiais insaponificáveis e outros hidrocarbonetos de alta massa molecular. Estudos de laboratório demonstram que essas frações, por si só, não causam depósitos de *pitch* no processo, porém a combinação dessas frações tem efeito muito prejudicial, especialmente na presença de íons metálicos multivalentes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e Ba^{2+} . A composição química média dos depósitos de *pitch*, encontrada em fábricas brasileiras que utilizam o processo *kraft* e o eucalipto como matéria-prima, está apresentada na tabela 2.

Douek e Allen (1978) estudaram o comportamento dos vários componentes químicos dos extrativos solúveis em acetona, para madeira de *aspen* e *spruce*, em função do incremento da carga de álcali efetivo. Os autores mostraram que o teor de extrativos da polpa marrom, proveniente dessas madeiras, tendia a decrescer com o aumento do álcali efetivo, até o ponto em que se detectava um residual de álcali efetivo no licor negro. Os autores mencionam que, a partir desse limite, ocorre com-

pleta saponificação dos glicerídeos, e o conteúdo de ácidos graxos e de ácidos resinosos não muda apreciavelmente. Enquanto há uma significativa queda nos teores de ésteres de esteróides, ocorre um correspondente aumento nos teores de esteróides.

A quantidade e o tipo dos extrativos presentes na madeira podem restringir o seu uso para determinados fins. Os extrativos podem permanecer na polpa marrom como residual da polpação e passar para as etapas do branqueamento, ocasionando problemas na qualidade da polpa branqueada. Por outro lado, os teores de extrativos vêm, há tempo, sendo utilizados como parâmetro de controle da qualidade de polpa solúvel.

É verdade, no entanto, que o conteúdo de extrativos pode afetar positiva ou negativamente o processo de fabricação de viscosa (Hinck et al., 1985). De forma desejável, polpas com adequado teor de extrativos permitem uma melhor difusão do CS_2 para o interior da celulose alcalina, em razão da diminuição da tensão superficial. Conseqüentemente, ocorre uma xantação mais eficiente da polpa, proporcionando produção de viscosa com menor quantidade de partículas de gel, que é mais fácil de ser filtrada. Porém, acima de 0,2 a 0,3% de extrativos em éter, a viscosa se torna mais turbida, por cau-

sa da insolubilidade desses na viscosa e por ocorrer uma deposição dos mesmos nos orifícios da fiandeira, bloqueando parcial ou totalmente o orifício. Com isso, pode ser produzido um fio com seção transversal variável, afetando sua resistência ou resultando em menor filtrabilidade da viscosa que é, na prática, um dos principais fatores que afetam a produção de derivados como *rayon* e acetatos.

Os níveis requisitados de extrativos na polpa solúvel dependem do derivado a ser produzido, porém, a maior parte desses requer níveis baixíssimos de extrativos, sendo a efetiva remoção dos mesmos uma característica do processo. Por exemplo, o *rayon* fio cortado (vestuário) pode ser produzido com satisfatória filtração, se a polpa contiver entre 0,1 a 0,2% de solúveis em éter, enquanto o acetato filamento, o acetato plástico, o *rayon* de alto módulo de umidimento e o *rayon* fio contínuo para reforço de pneu requerem polpas, essencialmente, livres de extrativos para satisfazer os níveis de qualidade desses derivados (Hinck et al., 1985).

Dessa forma, para melhor atender às exigências de mercados internacionais, as indústrias de polpa solúvel devem tomar medidas enérgicas a respeito do controle e remoção de extrativos.

Tabela 2: Composição média de *pitch* de fábricas de celulose brasileiras que utilizam eucalipto como matéria-prima

Local de amostragem	Solúveis (%)		Resíduo* (%)	Composição dos solúveis em éter etílico (%)		
	Éter etílico	Tolueno/álcool		Insaponificáveis	Ésteres	Ácidos livres
Tanque de massa marrom	16	—	3	25	38	37
Branqueamento (1º estágio)	24	4	65	37	29	34
Branqueamento (5º estágio)	47	5	64	46	19	35
Tanque da massa branqueada	39	21	58	65	2	33
Prensa de celulose	68	34	28	70	21	8

* Cinza proveniente do resíduo da extração com tolueno, que possui predominantemente na sua composição sílica, cálcio e alumínio. Análise por espectrografia de emissão e difração de raios X (Jordão, 1991).

Métodos de remoção dos extrativos

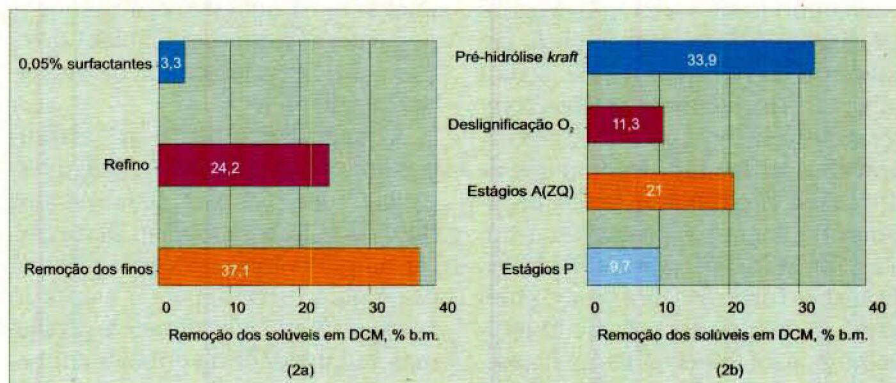
Pode-se fazer um programa de controle dos extrativos, sem o uso de reagentes químicos, o que é menos oneroso, pois leva em consideração apenas o armazenamento da madeira e/ou de cavacos, a seleção de espécies, a época de corte, a lavagem eficiente da pasta celulósica, o controle de espuma, a prevenção de variações drásticas de pH e de temperatura, durante o processamento da madeira (Jordão, 1991).

Dentre as várias técnicas para retirada dos extrativos da madeira, podem-se enumerar os métodos que promovem a remoção física dos extrativos, os que ocasionam a sua dispersão e posterior remoção na lavagem, os responsáveis pela fixação da resina no produto acabado e os que ocasionam a modificação da resina. Por causa das peculiaridades da qualidade das polpas para dissolução, que requerem níveis baixos de extrativos, a remoção física desses, apesar de mais onerosa, pode ter boa eficiência. Essa alternativa seria a classificação das fibras por remoção mecânica dos finos. Segundo Busnardo (1983), métodos químicos também são, potencialmente, eficientes na remoção dos extrativos e consistem na extração com soluções alcalinas ou solventes orgânicos, tal como acetona e no uso de dispersantes como polifosfatos e surfactantes não-iônicos.

Costa (1997) fez vários experimentos com a finalidade de remover extrativos solúveis em DCM de polpa solúvel originada da madeira de *Eucalyptus citriodora*. Usou como alternativas surfactantes não-iônicos no cozimento *kraft* na proporção de 0,05% base massa seca, refino à baixa intensidade das polpas marrom (pH de 9,5 e energia consumida em torno de 7Wh) e remoção parcial dos finos em tela de 200 mesh (gráfico 2a). Mostrou, também, os resultados referentes à remoção desses compostos químicos por etapa do processo em específico, incluindo pré-hidrólise *kraft*, deslignificação com oxigênio, estágios A(ZQ) e estágio P de branqueamento (gráfico 2b).

Randrup (1984) sugere um trata-

Gráfico 2: Remoção em porcentagem dos solúveis em DCM base madeira pelo uso de alternativas (2a) e pelo processo de produção de polpa solúvel (2b) para madeira de *Eucalyptus citriodora*



mento da fibra com álcali e tensoativos especiais, objetivando a retirada simultânea das resinas e das hemiceluloses. A lavagem com água quente deve ser feita somente quando os extrativos estiverem bem emulsificados, favorecendo, assim, sua extração. Dos compostos tensoativos que poderiam ser utilizados para melhorar a solubilização micelar dos extrativos, existem os surfactantes, que tanto podem ser iônicos como não-iônicos. Os sabões e detergentes, aniônicos ou catiônicos, usualmente causam problemas de espuma, não sendo, portanto, aconselhados.

Os surfactantes não-iônicos são, geralmente, produtos de condensação do óxido de etileno com várias substâncias orgânicas, como, por exemplo, fenóis com cadeias laterais alifáticas, álcoois alifáticos, ácidos e produtos naturais como *tall oil*. Todos os monômeros desses compostos são hidrofóbicos, porém, à medida que se aumenta a cadeia do polímero com adição de outros monômeros do óxido de etileno, a molécula se torna mais hidrofílica. Segundo Schukin, Pertsov e Améline (1988), o efeito ótimo de dispersão é obtido quando se atinge uma proporção adequada nas porções hidrofílica e hidrofóbica da molécula, o que é indicado pelo BHL (Balanço Hidrofílico/Lipofílico) da molécula.

Os surfactantes, normalmente usados em baixas quantidades, são eficientes como agentes penetrantes e dis-

persantes e possuem propriedades antiespumantes. Podem, ainda, ser usados em combinação com solventes orgânicos ou com outros surfactantes, para proporcionar uma relação conveniente entre as características dos solventes ou dos dispersantes. Quando esses tensoativos são usados na polpação, há uma redução dos rejeitos e, conseqüentemente, aumento do rendimento pelo incremento da penetração do licor de cozimento. A tensão superficial entre o licor de cozimento e os extrativos é decrescida, aumentando a taxa de penetração do licor de cozimento para dentro dos cavacos. Segundo Campos (1973), os mecanismos envolvidos na diminuição da tensão superficial são a deformação da resina e a formação de uma emulsão ou microemulsão. Dessa forma, a resina que bloqueia os poros pode ser emulsificada pelo surfactante, facilitando a passagem do licor pelos vasos.

A diminuição da tensão superficial, além de reduzir o trabalho necessário à deformação das gotas de resinas para emergir dos vasos, facilita também a penetração do licor para o interior dos cavacos. A facilidade de umedecimento da superfície do cavaco é aumentada por surfactantes, favorecendo a penetração do licor de cozimento (United States, 1993).

Outra técnica importante que poderia auxiliar na remoção dos extrativos seria o refino da polpa celulósica que pode causar rompimento das células de

parênquima, por meio de cisalhamento, durante ação mecânica das lâminas do refinador. Isso facilita possível emulsificação e retirada dos extrativos do sistema, por eliminação de barreira física imposta pela parede da célula.

Segundo Randrup (1984), polpas celulósicas de coníferas oriundas do processo sulfito ácido, quando refinadas durante o processo de fabricação de papel, produzem materiais insolúveis que resultam em soluções coloidais. Esses colóides podem precipitar sobre as fibras, causando problemas de deposição de *pitch* nos diversos equipamentos e acessórios após ação de refino.

A ação mecânica de refinadores pode provocar fragmentação e ruptura das células de parênquima, contribuindo para liberação do material ocluso, que causa formação de depósitos nas etapas subsequentes, em virtude de sua difícil emulsificação (Jordão, 1991). Operações de filtração e lavagem podem ser usadas para diminuir a formação de depósitos pela remoção da parte dispersa, saponificada, do material proveniente das células de parênquima (Busnardo, 1983). No entanto, deve-se evitar uso de águas que contenham íons metálicos tais como cálcio, magnésio e alumínio.

Conclusões

Os componentes de baixo e médio pesos moleculares que não fazem parte essencial da estrutura da parede celular são denominados de extrativos. Apesar de englobar grande gama de substâncias químicas, existem exceções como extrativos não-solúveis em água ou solventes orgânicos neutros (pectina, proteína, amido e inorgânicos) e extrativos de peso molecular mais elevados (taninos condensáveis e arabinogalactanas). Existem, também, madeiras que possuem extrativos dentro da parede celular.

Solventes orgânicos polares como acetona e etanol solubilizam maiores teores de extrativos da madeira do que aqueles menos polares. Porém, a fração que permanece na polpa após polpação se correlaciona melhor com

solventes menos polares (éter e diclorometano) e, sobretudo, pode causar problemas de *pitch* em etapas subsequentes, principalmente, na presença de íons metálicos multivalentes.

Os níveis exigidos de extrativos na polpa solúvel dependem do derivado a ser produzido, porém, tais polpas requerem níveis baixíssimos de extrativos, sendo a efetiva remoção dos mesmos uma característica especial do processo. Pode-se pensar na classificação das fibras da polpa marrom, o que removeria as células de parênquima onde se encontra grande parte dos extrativos após polpação. A ação mecânica causada pelo refino diminui as restrições físicas impostas pela parede celular das células parenquimatosas, aumentando a acessibilidade dos extrativos inclusos nas mesmas ao álcali numa posterior lavagem. Por outro lado, a aplicação de surfactantes não-iônicos em etapas alcalinas tem a finalidade de formar uma emulsão ou microemulsão, o que facilita, principalmente, a remoção dos extrativos insaponificáveis durante uma posterior etapa de lavagem.

Referências bibliográficas

- 1- Browning, B.L. *The chemistry of wood*. New York: Interscience, 1963. 689p.
- 2- Busnardo, C.A. *Pitch em madeira e celulose de eucalipto I. Considerações técnicas*. Guaíba: Riocell, 1983. 22p. (Relatório técnico SPQ, 9).
- 3- Campos, A. F., Kirchen, C.P., Leite, J.M. *Kraft pulping is improved by utilizing dimethylamides of long-chain fatty acids*. *Pulp Paper International*, Bélgica, v.15, n.11, p.49 - 52, out. 1973.
- 4- Costa, M.M.D., *Alternativas para remoção de extrativos na produção de polpa solúvel totalmente isenta de cloro a partir de Eucalyptus spp Viçosa*, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1997. 94p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 1997.
- 5- D'Almeida, M. L.O. *Caracterização química e físico-química de materiais lignocelulósicos*. *Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação de pasta celulósica*, 2. ed. São Paulo, IPT, 1988. v.1. p. 107 - 127.
- 6- Douek, M., Allen, L. H. *Kraft mill pitch problems: chemical changes in wood resin during pulp*. *Tappi*, Atlanta, v.61, n.7, p.47-51, July 1978.
- 7- Foelkel, C.E.B, Zvinakevicius, C., Andrade, J.O.M. de. *Processo pré-hidrólise kraft para produção de celulose para dissolução a partir de eucalipto*. Belo Oriente: Cenibra, 1978. n.p. (Série: Pesquisa, 56).
- 8- Hillis, W.E. *Wood extratives and their significance to the pulp and paper industries*. New York: Academic Press, 1962. 513p.
- 9- Hinck, J.F., Casebier, R.L., Hamilt, J. K. *Dissolving pulp manufacture*. In: *Pulp and Paper Manufacture*, 3. ed. Quebec, CPPA, 1985. v. 4. p. 213 - 243.
- 10- Jordão, M.C.S. *"Pitch" na indústria de celulose e papel*. São Paulo: IPT, 1991. 86p. (Série: IPT, 1837).
- 11- Otsuki, H., Jordão, M.C.S, Assumpção, R.M.V *Caracterização de alguns extrativos de eucaliptos que possam influir em processos de polpação*. In: *Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica em Celulose e Papel*, 13, 1980, São Paulo. Anais... São Paulo: IPT, 1980. p. 7-25.
- 12- Rydholm, S.V. *Pulping processes*. New York: Interscience, 1965. 1269p.
- 13- Randrup, R. *Detecção e solução de problemas com pitch e piche nas indústrias de derivados celulósicos I*. In: *Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica em Celulose e Papel*, 17, 1984, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 1984. p. 423 - 442.
- 14- Schukin, E.D., Pertsov, A.V., Améline, E.A *Química coloidal*. Moscou: Mir, 1988. 376p.
- 15- Sjöström, E. *Wood chemistry: fundamentals and applications*. New York: Academic Press, 1993. 293p.
- 16- United States. n.5.250.152. *Ethoxylated alcohol and dialkylphenol surfactants as kraft pulping additives for reject reduction and yield increase*. T. F. Ling, T.D. Hancock. Oct. 5, 1993.
- 17- Vasconcellos, R.L.D. de, Souza, C. de, Cisconetti, J.A. et al. *Uma nova abordagem para o estudo de resinas: O uso de cromatografia gasosa*. In: *Congresso Anual da Associação Brasileira Técnica em Celulose e Papel*, 17, São Paulo, 19 - 23 Novembro 1984. Anais ... São Paulo, ABTCP, 1984. p. 491-511.
- 18- Wizani, W., Lackner, K., Simmer M. *Prehydrolysis kraft displacement cooking (Visbatch) for TCF dissolving pulp*. In: *International Non-Chlorine Bleaching Conference*, 1994, San Francisco. Proceedings... San Francisco: Miller Freeman, s.n., 1994. n.p. ▲