PRODEPEF

PNUD/FAO/IBDF/BRA - 45
SÉRIE DIVULGAÇÃO
N.º 13

PROJETO DE DESENVOLVIMENTO E PESQUISA FLORESTAL

CELSO EDMUNDO B. FOELKEL

A MADEIRA DAS ESPÉCIES DE EUCALIPTO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal – IBDF

Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento – PNUD

Organização para Alimentação e Agricultura – FAO

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA – Brasília, 1976

MINISTRO DA AGRICULTURA
Alysson Paulinelli

SECRETÁRIO GERAL
Paulo Afonso Romano

PRESIDENTE DO IBDF
Paulo Azevedo Berutti

SECRETÁRIO-GERAL
Joaquim Falco Uriart Netto

DIRETOR NACIONAL DO PRODEPEF
Mauro Silva Reis

ASSISTENTE DO DIRETOR DO PRODEPEF
Nelson Barboza Leite

DIRETOR INTERNACIONAL DO PRODEPEF
Marcel De Backer

SEDE

Edifício Antônio Venâncio da Silva — 6.º andar
Tel.: 25-1686
Setor Comercial Sul
Brasília — DF

PNUD/FAO/IBDF/BRA - 45

SÉRIE DIVULGAÇÃO

Nº 13

PROJETO DE DESENVOLVIMENTO E PESQUISA FLORESTAL

- PRODEPEF -

CELAO ESTUDOS E PROJETOS

A MADEIRA DAS ESPÉCIES DE EUCALIPTO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

Prof. LUIS ERNESTO GEORGE BARRICHELO
Departamento de Recursos Naturais Renováveis - ESALQ
USP - PIRACICABA - SP

Prof. JOSÉ OTÁVIO BRITO
Departamento de Recursos Naturais Renováveis - ESALQ
USP - PIRACICABA - SP

BRASÍLIA - 1976

APRESENTAÇÃO

A concretização deste trabalho pode ser considerada como indiscutível marco de maturidade na integração floresta-indústria. As extensas áreas reflorestadas e de extraordinário potencial de produção, abrem ao Brasil excelentes perspectivas internacionais como produtor de madeira e produtos industriais decorrentes dessa valiosa matéria-prima. Estamos conscientes, no entanto, que tais realizações, de fundamental importância ao desenvolvimento social e econômico de nosso país, só poderão ser efetivamente concretizadas se mantivermos perfeitamente hormonizados os objetivos, possibilidades e necessidades do setor florestal e industrial. Temos certeza também que somente através dessa valiosa integração, teremos condições necessárias para acumularmos à vocação florestal de nosso país, a tecnologia industrial adequada, para dispormos de produtos em quantidade e qualidade a níveis competitivos no mercado mundial.

Diante disso, esperamos que essa simples contribuição que o Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal - IBDF, através do Projeto de Desenvolvimento e Pesquisa Florestal - PRODEPEF, representado pelos renomados técnicos escolhidos para tal tarefa, possa se transformar em importante colaboração ao setor florestal brasileiro. Acreditamos também, que a simplicidade, objetividade e clareza, com que os autores, aos quais renovamos os nossos sinceros agradecimentos, tiveram a felicidade de tratar tão relevante assunto, devam ser pontos de destaque desse trabalho, pelo qual estamos plenamente gratos, convictos de termos contribuido, antes de mais nada, à vital e imprescindível integração floresta-indústria.

PAULO AZEVEDO BERUTTI
Presidente do Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal

AGRADECIMENTO

Para a realização desse trabalho o Projeto de Desenvolvimento e Pesquisa Florestal - PRODEPEF contou com a colaboração dos Professores Luis Ernesto George Barrichelo e José Otávio Brito, representantes do Departamento de Recursos Naturais Renováveis da ESA "Luis de Queiroz", USP, Piracicaba, aos quais a Direção do Projeto extende os sinceros agradecimentos.

Às indústrias de celulose e papel que envolvidas pelo mais alto espírito de cooperação, permitiram aos referidos professores as visitas para discussão de dados relatados nesse trabalho, o reconhecimento do Projeto.

R E S U M O

O presente trabalho analisa a madeira das principais espécies do gênero Eucalyptus como matéria-prima para a indústria de celulose e papel no Brasil.

São apresentados dados estatísticos de produção e principais características da matéria-prima que possuem interesse para a tecnologia de celulose e papel além de aspectos industriais e ensaios de laboratório.

O trabalho procura fornecer subsídios para a adequação da matéria-prima com os processos de produção de celulose visando uma perfeita e efetiva integração floresta-indústria.

R E S U M O

O presente trabalho analisa a madeira das principais espécies do gênero Eucalyptus como matéria-prima para a indústria de celulose e papel no Brasil.

São apresentados dados estatísticos de produção e principais características da matéria-prima que possuem interesse para a tecnologia de celulose e papel além de aspectos industriais e ensaios de laboratório.

O trabalho procura fornecer subsídios para a adequação da matéria-prima com os processos de produção de celulose visando uma perfeita e efetiva integração floresta-indústria.

A B S T R A C T

This work analyses wood of the main Eucalyptus species in Brazil as raw material for pulping and paper-making.

Statistical data on production are presented and the main raw material characteristics having importance to pulp and paper technology are described as well as the industrial aspect and laboratory research work.

The paper attempt to integrate the quality of raw material with pulping processes aiming at a perfect and effective forest-industry.

CONTEÚDO

Página

1. INTRODUÇÃO 9

2. PRINCIPAIS PAÍSES PRODUTORES DE CELULOSE DE EUCALIPTO 11
   2.1. África do Sul 11
   2.2. Angola 11
   2.3. Argentina 11
   2.4. Austrália 12
   2.5. Chile 12
   2.6. Espanha 12
   2.7. Índia 13
   2.8. Itália 13
   2.9. Portugal 13

3. BRASIL - LIDERANÇA MUNDIAL NA PRODUÇÃO DE CELULOSE DE EUCALIPTO 14

4. CONSIDERAÇÕES MORFOLÓGICAS, ANATÔMICAS, FÍSICAS E QUÍMICAS SOBRE O EUCALIPTO 20
   4.1. A madeira do eucalipto 21
      4.1.1. Morfologia e anatomia 21
      4.1.2. Densidade básica 33
      4.1.3. Aspectos químicos 44
      4.1.4. Outros aspectos 54
   4.2. A casca do eucalipto 56

CONTEÚDO

Página

5. ASPECTOS INDUSTRIAIS 62
5.1. A matéria-prima 62
5.1.1. Espécies de eucaliptos 62
5.1.2. Densidade da madeira 64
5.1.3. Presença de casca 67
5.1.4. Consumo de madeira 70
5.1.5. Idade de corte e diâmetro dos toros 72
5.1.6. Estocagem da madeira 73
5.2. Processos de produção 75
5.2.1. Introdução 75
5.2.2. Processo mecânico 78
5.2.3. Processo termo-mecânico 81
5.2.4. Processos químico-mecânicos ou meca 81
no-químicos 81
5.2.5. Processos químicos alcalinos 82
5.2.5.1. Introdução 82
5.2.5.2. Classificação dos proces - sos alcalinos 83
5.2.5.3. Processo sulfato ou kraft tradicional 85
5.2.5.4. Processo sulfato ou kraft fase-vapor: deslignifica - ção alcalina rápida 90
5.2.5.5. Processo sulfato ou kraft com pré-hidrólise 91
5.2.5.6. Processo sulfato ou kraft com polissulfetos (Na_2S_n). 92
5.2.5.7. Processo sulfato ou kraft com sulfeto de hidrogênio (H_2S) 93

CONTEÚDO

Página

5.2.5.8. Processo sulfato ou kraft com boroidreto de sódio ... 93
5.2.6. Processos químicos ácidos 94
5.2.7. Processos semi-químicos 99
5.2.7.1. Matérias-primas 100
5.2.7.2. Classificação dos processos semi-químicos 100
5.2.7.3. Processo sulfito neutro ... 101
5.2.7.4. Outros processos 102
5.3. Branqueamento 103
5.3.1. Produtos químicos para branqueamento 104
5.3.2. Indicações da lignina residual 105
5.3.3. O processo de branqueamento 106
5.3.3.1. Procedimento padrão 106

6. PRINCIPAIS ENSAIOS DE PRODUÇÃO DE CELULOSES QUÍMICAS REALIZADOS NO BRASIL 108

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS SOBRE ESPÉCIES DE EUCALIPTO E PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE CELULOSE E PASTA 112

8. BIBLIOGRAFIA 119

1. INTRODUÇÃO

Entre as diversas matérias-primas vegetais que são utilizadas para a produção de celulose, a madeira representa cerca de 90% do total consumido no mundo.

No Brasil as principais essências florestais são a Araucaria angustifolia e diversas espécies dos gêneros Pinus e Eucalyptus. Do ponto de vista tecnológico as primeiras são denominadas "fibras longas" e as segundas "fibras curtas". O emprego de uma ou outra, aliado ao processo adequado de conversão, determina as qualidades e usos da celulose e, consequentemente, o tipo de papel a ser obtido.

A celulose de madeira de eucalipto é geralmente empregada na produção de papel de escrita e impressão pelas vantagens que apresenta sobre as celuloses das coníferas em termos de formação e características superficiais das folhas.

Até há duas décadas atrás, o eucalipto era considerado como uma matéria-prima de qualidade inferior pelos países tradicionais na produção de celulose. Esta situação sofreu uma série de mudanças decorrentes da crescente demanda de madeiras coincidindo com um paulatino escasseamento dos recursos fibrosos e desenvolvimento de tecnologia adequada para o aproveitamento das folhosasem geral.

É fundamental, porém, a escolha acertada das espécies a serem plantadas tanto do ponto de vista florestal como industrial. Deve-se procurar uma perfeita adequação da espécie com o processo a ser empregado em função do uso final da celulose a ser obtida.

O desenvolvimento tecnológico do emprego da madeira de eucalipto alcançou um nível em nosso País que, atualmente, sua celulose é considerada de excelente qualidade conseguindo competir no sofisticado mercado mundial de celulose branqueada de fibras curtas.

Tais fatos, ligados à nova mentalidade empresarial que passou a imperar a partir de 1964, aliada ao apoio governamental através de diversos mecanismos de suporte à iniciativa privada como os Incentivos Fiscais e Programa Nacional de Papel e Celulose nos permite antever um elevado crescimento da utilização da madeira de eucalipto, visando a produção de celulose. Não só para abastecer o mercado interno, mas também para atender à crescente demanda mundial de celulose de fibras curtas.

A tudo isso, alie-se as excelentes condições edafo-climáticas do território brasileiro que permitem o rápido desenvolvimento do eucalipto sem reais e notados prejuízos sobre suas características como matéria-prima de excelente qualidade.

2. PRINCIPAIS PAÍSES PRODUTORES DE CELULOSE DE EUCALIPTO

Além do Brasil, inúmeros países produzem atualmente celulose a partir de madeira de eucalipto. Os principais são: África do Sul, Angola, Argentina, Austrália, Chile, Espanha, Índia, Itália e Portugal.

2.1. África do Sul

O eucalipto foi introduzido na África do Sul por volta de 1910 porém os primeiros estudos de produção de celulose datam de 1943-44. Diversas espécies são utilizadas, destacando-se entre elas, o E.grandis e o E.saligna. Principais processos: sulfato, sulfito, sulfito neutro e mecânico.

2.2. Angola

Este país utiliza principalmente folhosas nativas mistas misturadas com eucalipto. A principal espécie é o E. saligna para a produção de celulose sulfato ou kraft.

2.3. Argentina

A Argentina emprega o eucalipto em pequena escala para a produção de celulose. As principais espécies são: E. grandis, E.viminalis e E.globulus utilizadas nos processos sulfato e semi-químicos.

2.4. Austrália

Pelo fato do eucalipto ser originário da Austrália, este país foi um dos pioneiros no uso do mesmo na produção de celulose. Embora os primeiros trabalhos de pesquisa mostrando a viabilidade do uso do eucalipto datem de 1920 a produção em escala comercial se iniciou por volta de 1938.

As espécies usadas para celulose e papel na Austrália numa ordem de importância são: E.regnans, E.delegatensis, E.obliqua, E.eugenoides, E.sieberiana, E.capitellata, E.radiata, E.viminalis, E.goniocalix, E.consideniana, E.muelleriana, E.bridgesiana, E.nitens, E.rubida, E.lindleyana, E.globulus, E.fastigata (54). Os principais processos empregados comercialmente são: sulfato, sulfito neutro, soda a frio e mecânico (247).

2.5. Chile

A produção de celulose de eucalipto no Chile se iniciou há cerca de 15 anos atrás. Emprega atualmente o E.globulus, E.viminalis e E.citriodora na produção de celulose sulfato.

2.6. Espanha

A Espanha está incrementando o uso de eucalipto de alguns anos para cá. Comercialmente, o principal processo de obtenção de celulose é o sulfato empregando E.globulus e E.camaldulensis.

2.7. Índia

O eucalipto foi introduzido na Índia entre 1782 e 1790 e a partir de 1856 começaram a se estabelecer as primeiras plantações comerciais (65).

Atualmente a Índia produz celulose pelos processos soda, sulfato e sulfito neutro em pequena escala. As principais espécies são: E.globulus e E.grandis.

2.8. Itália

A Itália produz celulose de eucalipto em escala reduzida a partir de E.globulus, E.camaldulensis, E.viminalis, E.maideni, E.saligna e E.botryoides através dos processos sulfato, sulfito neutro, bissulfito e mecânico.

2.9. Portugal

Ao lado da Austrália é um dos países tradicionais na produção de celulose de eucalipto tendo iniciado em escala comercial por volta de 1906.

Emprega principalmente E.globulus, E.camaldulensis e E.saligna nos processos sulfato, sulfito e sulfito neutro.

3. BRASIL - LIDERANÇA MUNDIAL NA PRODUÇÃO DE CELULOSE DE EUCALIPTO

Visando a produção de celulose, experiências pioneiras com o eucalipto plantado no Brasil foram realizadas no Forest Products Laboratory em Madison, E.U.A., em 1927-1928 (230).

A primeira indústria de celulose brasileira a utilizar o eucalipto foi a firma Gordinho Braune & Cia., em Jundiaí-SP, que em 1928, iniciou a fabricação de vários tipos de papéis com celulose sulfito de E. saligna em mistura com celuloses importadas ou pasta mecânica de Araucaria angustifolia (102).

O uso do eucalipto como matéria-prima produtora de celuloses de fibras curtas é um fato irreversível e inquestionável no Brasil. Os conhecimentos acumulados, tanto no setor florestal como industrial, coloca hoje nosso País numa posição de destaque no cenário mundial de utilização do eucalipto para celulose.

O quadro 1 apresenta a posição do Brasil como produtor de celulose e pasta mecânica quando comparado com outros países. As produções se referem a todos os tipos de fibras tanto longas como curtas. Como se pode observar o Brasil ocupa a 11ª classificação como produtor mundial de celulose.

Quadro 1 - Produção estimada de celulose e pasta mecânica - por países (Ref. 15)

Países	Produção Em 1000t		Variação	Utilização da Capacidade (%)	
	1974	1975	(%)	1974	1975
Estados Unidos	39.072	35.575	(9,0)	93,8	84,5
Canadá	18.864	15.135	(19,8)	88,4	66,9
Japão	9.575	8.350	(12,8)	86,4	70,2
Rússia	8.180*	8.180*	-	-	-
Suécia	9.478	8.111	(14,4)	90,4	75,1
Finlândia	6.379	4.978	(22,0)	88,4	69,4
China	2.000*	2.000*	-	-	-
França	1.878	1.687	(10,2)	91,6	82,5
Noruega	2.080	1.640	(21,2)	88,7	70,5
Alemanha	1.653	1.393	(15,7)	84,3	81,4
Brasil	1.294	1.353	4,6	84,7	72,3
Soma	100.453	88.402	(12,0)		
Demais	12.324	11.956	(3,0)		
Total (45 países)	112.777	100.358	(11,0)		

(*) Último dado conhecido

Fonte: FAO-estudo de capacidade 1975/80

Do total de 1.353.000 t produzidas no ano de 1975, cerca de 1.190.000 t representam a produção estimada de celuloses químicas e semi-químicas e 163.000 t correspondem à pasta mecânica e mecano-química.

A participação do tipo de fibra sobre a produção de celuloses químicas e semi-químicas é mostrada no quadro 2.

Quadro 2 - Produção estimada de celuloses químicas e semi-químicas por tipo de fibra

Tipo de fibra	Produção (1000t)	% do total
Longas	359	30.17
Curtas	831	69.83
- Eucalipto	777	65.29
- Outras matérias-primas	54	4.54
Total	1.190	

Como se pode observar o eucalipto participou com 65,29% do total de fibras consumidas pela indústria no ano de 1975. Por outro lado, quando comparado com outras fibras curtas, o eucalipto colaborou com cerca de 93,50% das mesmas.

A evolução da produção brasileira de celulose de fibra curta desde 1962 até 1975 é apresentada no quadro 3.

Quadro 3- Evolução da produção - Celulose de fibras curtas (Ref. 15)

Ano	Branqueada t/ano	Não Branqueada t/ano	Total
1962	98.629	63.330	161.959
1963	120.787	62.321	183.108
1964	132.829	62.254	195.083
1965	146.721	57.141	203.862
1966	181.729	56.244	237.973
1967	200.785	77.914	278.699
1968	240.850	66.387	307.237
1969	259.852	80.501	340.353
1970	291.216	94.691	385.907
1971	325.416	103.942	429.358
1972	346.772	242.932	589.704
1973	383.554	258.305	641.859
1974	442.941	307.416	750.357
1975	475.447	355.393	830.840
Aumento (%)			
1975/74	7,34	15,61	10,73

Os principais processos de produção de celulose de eucalipto em uso no Brasil são: sulfato (convencional e com pré-hidrólise), soda, sulfito e semi-químicos.

A participação de cada um deles é mostrada no quadro 4.

Quadro 4 - Principais processos de produção de celulose em 1975

Processo	Produção (1000 t)		% sobre o total	
Sulfato		602		77,48
- branqueada	360		46,33	
- não-branqueada	242		31,14	
Sulfito		31		3,99
- branqueada	16		2,06	
- não-branqueada	15		1,93	
Soda		115		14,80
- branqueada	100		12,87	
- não-branqueada	15		1,93	
Semi-químicos		29		3,73
Total		777		100,00

Como se pode notar no quadro anterior quase 80% da produção de celulose a partir de madeira de eucaliptos é proveniente do processo sulfato. A participação deste processo tende a aumentar com a instalação de novas fábricas e ampliação das existentes, muitas das quais devem entrar em operação no corrente e próximo anos.

A estimativa da capacidade de produção de celulose de fibra curta para os próximos dez anos é mostrada no quadro 5.

Quadro 5 - Estimativa da capacidade de produção de celulose de fibras curtas (Ref. 15)

Ano	Em 1000 t/ano		Total
	Branqueada	Não Branqueada	
1976	665	450	1.115
1977	961	457	1.418
1978	1.159	472	1.631
1979	1.680	500	2.180
1980	2.114	516	2.630
1981	2.204	516	2.720
1982	2.204	516	2.720
1983	2.204	516	2.720
1984	2.357	516	2.873
1985	2.582	516	3.098
1986	2.719	516	3.235

4. CONSIDERAÇÕES MORFOLÓGICAS, ANATÔMICAS, FÍSICAS E QUÍMICAS SOBRE O EUCALIPTO

Um dos principais problemas para toda a indústria é sem dúvida a questão da matéria-prima para obtenção de um determinado produto.

Para o caso da indústria de celulose e papel esta condição evidentemente não deixa de existir sendo que a maior ou menor facilidade de obtenção bem como a melhor ou pior qualidade da matéria-prima tem uma influência decisiva para o sucesso da produção.

Dentro da indústria de celulose e papel, principalmente com relação à utilização de madeira de eucalipto, torna-se indispensável portanto o conhecimento dos comportamentos das espécies que podem estar relacionados com a obtenção de celulose e papel.

Sob este conceito é que algumas considerações morfológicas, anatômicas, físicas e químicas são aqui levantadas em relação ao eucalipto procurando-se correlacioná-las com as melhores condições e possibilidades de obtenção de celulose a partir da madeira desse gênero.

Se cortarmos transversalmente o tronco de uma árvore de eucalipto podemos observar na secção resultante a presença de três estruturas bem distintas. Partindo-se do interior do tronco para o seu exterior encontraremos a medula, o lenho e a casca.

A medula pode ser notada na parte central do tronco sendo sua proporção tão reduzida em relação às outras estruturas que em termos de produção de celulose não tem nenhum significado.

O lenho como o grande potencial em termos de fornecimento de matéria-prima e, algumas vezes, a casca, são em verdade as formações que merecem considerações e que tem sido intensamente estudadas e pesquisadas.

4.1. A madeira do eucalipto

4.1.1. Morfologia e anatomia

O lenho constitui na árvore o grande potencial como fonte de matéria-prima para a obtenção de celulose.

É fundamentalmente todo o material que vai desde a medula até o limite interno da casca. No caso do eucalipto o lenho se encontra dividido em duas partes cada vez mais distintas com o avançar da idade da árvore. Uma parte externa é chamada de alburno e circunda uma parte interna denominada cerne. Ambas apresentam-se de forma circular e no caso do eucalipto, o cerne vai se tornando mais escuro conforme o avançar da idade da árvore. Esse escurecimento é devido à lignificação das células e à sua impregnação por compostos cromóforos. As células do cerne quando sofrem esse processo deixam de desempenhar as suas funções vitais no sentido da circulação da seiva. Além desse escurecimento o cerne torna-se mais duro e mais resistente que o alburno. A sua função após a lignificação das paredes de suas células, torna-se puramente mecânica aumentando a resistência e a capacidade de suporte da árvore.

O alburno é quase sempre a parte mais clara da madeira de eucalipto com suas células menos lignificadas e menos impregnadas, não tendo a mesma resistência que o cerne (27, 107).

O cerne também tem se mostrado com densidade superior a do alburno como referido para o E.rostrata num estudo relativo à densidade do lenho (231).

As diferenças entre o cerne e o alburno em E.grandis por exemplo levam à existência também de diferenças na resistência à deterioração. Esta resistência é maior na zona de transição entre o cerne e o alburno (180).

Estudos relativos ao cerne e alburno de E.citriodora para a obtenção de celulose mostraram diferenças significativas entre ambos tanto anatômicas, físicas e químicas, cofirmando o que normalmente é encontrado para o gênero.

As proporções entre cerne e o alburno variam bastante mesmo entre árvores de uma espécie, em função da idade, tipo de solo e clima, fertilização, espaçamento e outros tratos culturais.

Os estudos de anatomia do lenho do eucalipto para análise de suas condições como matéria-prima para a obtenção de celulose e papel requer um conhecimento mais detalhado dos diversos elementos que o compõe.

O lenho na realidade engloba elementos tais como fibras libriformes e fibro-traqueídeos, vasos e células parenquimatosas.

As fibras do eucalipto tem seu comprimento variando de 0,75 a 1,30 milímetros, mostrando-se a média próximo de 1 mm. O diâmetro das fibras varia bastante e está geralmente entre 15 e 20 micra.

Os vasos do eucalipto são elementos estruturais bastante variados quanto ao número, forma e distribuição. O diâmetro dos vasos varia de 50 a 300 micra enquanto sua frequência está entre 5 e 100 vasos/milímetro quadrado de secção transversal. O número e diâmetro dos vasos exercem mar-

cante influência na densidade da madeira e na qualidade superficial de papéis de impressão. Por outro lado a penetração do licor também é amplamente dependente da existência de vasos (226).

Normalmente em estudos micrográficos tem sido encontrado o seguinte número de vasos por milímetro quadrado de corte transversal da madeira de eucalipto, mostrados no quadro 6.

Quadro 6 - Número de vasos por milímetro quadrado

Espécie	Nº vasos/mm^2
E.robusta	7 - 9
E.saligna	5 - 10
E.viminalis	7 - 10
E.alba	10 - 14
E.longifolia	5 - 8
E.rostrata	9 - 12
E.punctata	7 - 10
E.citriodora	10 - 20
E.maculata	7 - 12
E.tereticornis	12 - 14
E.globulus	12 - 20
E.camaldulensis	10

As células parenquimatosas são células curtas, de paredes finas estando sua importância ligada ao fato de contribuirem para uma redução na densidade básica da madeira. Embora se reconheça o efeito destas células na elevação do grau de refinação, sabe-se que para o eucalipto e dentro de certos limites, elas não exercem influência na resistência das celuloses (103).

A porcentagem de fibras (englobando as fibras libriformes e os fibrotraqueídeos) no eucalipto é de 65%, de vasos é de 17% e células parenquimatosas 18%.

Tendo em conta que as fibras de folhosas são efetivamente cerca de 3 a 5 vezes menores em comprimento que as fibras de coníferas, e dada a predominância das essências florestais no conjunto das matérias-primas para celulose e papel, tornou-se norma na prática a designação de "fibras curtas" e "fibras longas" para diferenciar as primeiras das segundas. Dessa maneira o eucalipto colocado dentre as folhosas tem suas fibras incluidas no rol das "fibras curtas".

Em se tratando de dimensões de fibras é necessário se frizar que a determinação das mesmas é de significado bastante importante dentro dos processos de estudos e produção da celulose. Com essas determinações podem ser caracterizadas certas propriedades que a celulose e o papel apresentarão quando forem obtidos e colocados em uso.

Os parâmetros usualmente considerados nos estudos tecnológicos das fibras são definidos por quatro dimensões fundamentais: o comprimento da fibra (C), a largura da fibra (L), o diâmetro do lúmen da fibra (DL) e a espessura da parede da fibra (E).

A partir desses valores podem ainda serem calculados coeficientes, relacionando as dimensões entre si. Esses coeficientes tem tido um significado cada vez maior nas determinações das propriedades de resistências físicas do papel.

O quadro 7 apresenta algumas das relações entre as dimensões de fibras normalmente citadas e utilizadas para interpretar e correlacionar as qualidades da celulose e papel.

Quadro 7 - Relações entre as dimensões das fibras

Nome	Relação	Expressão
Índice de Enfeltramento	$\frac{\text{comprimento da fibra}}{\text{largura da fibra}}$	$\frac{C}{L}$
Coeficiente de Flexibilidade	$\frac{\text{diâmetro do lúmen}}{\text{largura da fibra}} \times 100$	$\frac{DL}{L} \times 100$
Fração Parede	$\frac{\text{2 x espessura da parede da fibra}}{\text{largura da fibra}} \times 100$	$\frac{2E}{L} \times 100$
Índice de Runkel	$\frac{\text{2 x espessura da parede da fibra}}{\text{diametro do lúmen da fibra}}$	$\frac{2E}{DL}$
Índice de Mulsteph	$\frac{(\text{largura da fibra})^2 - (\text{diâmetro do lúmen})^2}{(\text{largura da fibra})^2}$	$\frac{L^2 - DL^2}{L^2}$
Índice de Boiler	$\frac{(\text{largura da fibra})^2 - (\text{diâmetro do lúmen})^2}{(\text{largura da fibra})^2 + (\text{diâmetro do lúmen})^2}$	$\frac{L^2 - DL^2}{L^2 + DL^2}$

Durante as últimas décadas vários pesquisadores tem tentado demonstrar o condicionamento das dimensões das fibras e suas correlações, ao comportamento e às propriedades do papel.

É evidente que não se pode admitir que uma dimensão isolada de uma fibra ou o cálculo de apenas uma relação entre dimensões possam fornecer subsídios para se apontar uma propriedade do papel. Na realidade é o conjunto das dimensões e relações que o permitem, além de muitas vezes outros fatores influenciarem tais como a densidade da madeira, composição química, resistência intrínseca da fibra isolada, capacidade de ligação inter-fibras, etc. (173).

As razões da existência dessas correlações tem se mostrado bastante claras em alguns casos e bastante obscuras para outros.

Em relação ao comprimento por exemplo a alguns anos atrás o mesmo era admitido como sendo o mais importante fator a ser encarado na determinação das propriedades. Hoje sabe-se que o comprimento, apesar de influir muitas vezes significativamente, não pode ser tomado isoladamente sem que outros parâmetros sejam considerados conjuntamente.

A influência do comprimento da fibra nas resistências do papel é explicada considerando que com fibras longas há menor possibilidade destas se separarem da estrutura do papel quando este é submetido a um esforço. Por outro lado com um comprimento maior da fibra, durante o processo de refinação a capacidade de desfibrilamento é aumentada, consequentemente aumentando-se a capacidade de ligações inter-fibras.

A espessura da parede celular da fibra tem sua influência explicada como uma função de uma maior ou menor condição de sofrer colapso. As fibras de paredes delgadas tem uma maior capacidade de sofrerem colapso e adquirirem a forma de fita durante os processos de compressão na formação da folha e desse modo aumentando as resistências do papel pela maior capacidade de ligação inter-fibras (239). As fibras de paredes espessas não sofrem colapso e mantém suas formas tubulares na estrutura do papel resultando numa diminuição de suas resistências.

Dentre as dimensões das fibras a largura é muitas vezes citada como um fator cujas relações com a qualidade da celulose é a mais obscura.

O índice de enfeltramento carece em muitos casos de maiores informações para suas relações com as propriedades do papel, mas parece que o mesmo não possui um amplo espectro de variação porque na maioria dos casos fibras mais longas são também mais largas.

O coeficiente de flexibilidade permite se avaliar a capacidade de flexão da fibra e com isso a possibilidade de ligação inter-fibras.

Em geral admite-se que quando á fração parede de um material fibroso é maior que 40%, este não fornecerá celulose de qualidade satisfatória visto que as fibras serão extremamente rígidas, pouco flexíveis e haverá dificuldades de ligação entre as mesmas.

Para o índice de Runkel parece haver o mesmo tipo de relação com a qualidade da celulose que a espessura da parede celular e a fração parede.

Dos estudos realizados sobre a possível influência da morfologia das fibras de madeira para a produção de celulose sobre as propriedades do papel podem ser generalizados e apresentadas várias conclusões para a madeira de folhosas (83, 88, 103, 199, 200, 218, 232, 233, 238).

Com relação ao papel obtido de folhosas, o mesmo tem mostrado para a resistência à tração uma correlação direta com o comprimento da fibra e diâmetro do lúmen e uma correlação inversa com a espessura da parede da fibra. Dentre as relações entre as dimensões das fibras há uma correlação direta com o coeficiente de flexibilidade e fração parede e inversa com o índice de Runkel.

A refinação parece não influenciar em muito nas correlações entre a resistência à tração e o diâmetro do lúmen e o coeficiente de flexibilidade.

Ainda em se tratando de folhosas, a resistência ao rasgo do papel pode apresentar correlação negativa com a largura da fibra. Correlação positiva existe com o diâmetro do lúmen, coeficiente de flexibilidade, índice de enfeltramento, fração parede e índice de Runkel. O comprimento da fibra e o diâmetro do lúmen da fibra parecem influenciar positivamente e a espessura da parede negativamente sobre a resistência ao rasgo com o decorrer da refinação.

A resistência ao arrebentamento tem uma correlação positiva com o comprimento da fibra e diâmetro do lúmen e uma correlação negativa com a largura da fibra e espessura da parede. Existe uma alta correlação positiva entre o coeficiente de flexibilidade e a resistência ao arrebentamento para as celuloses não refinadas.

Parece haver também uma correlação direta entre a resistência ao arrebentamento e o índice de Runkel.

O peso específico em relação a anatomia da fibra tem se mostrado positivamente influenciado pelo aumento da espessura de parede da fibra, bem como pelo seu coeficiente de flexibilidade.

A opacidade do papel parece por outro lado ter uma correlação inversa com a diminuição da espessura da parede da fibra.

Num estudo sobre quais as propriedades da madeira e fibras de E.grandis que exercem a maior influência sobre as propriedades do papel (145) se chegou a conclusão de que a resistência ao rasgo é função direta do comprimento, largura e diâmetro do lúmen, além do índice de enfeltramento e do índice de Runkel. A resistência ao estouro mostrou-se correlacionada com o comprimento, espessura da parede e largura da fibra. A resistência à tração mostrou ser função direta da largura da fibra, do diâmetro do lúmen e do índice de enfeltramento. A resistência à dobras esteve intimamente ligada ao comprimento da fibra, ao índice de enfeltramento e ao índice de Mulsteph. A porosidade mostrou-se influenciada pelo diâmetro do lúmen, índice de enfeltramento e índice de Mulsteph.

ISTAS (146) num estudo de várias folhosas do Congo onde estavam incluidos E.globulus e E.saligna considera que o coeficiente de flexibilidade ideal é aquele maior que 35.

O quadro 8 mostra as dimensões principais das fibras de algumas espécies de eucalipto plantados no Brasil.

Quadro 8 - Características das fibras de eucalipto do Brasil

Espécie	Idade (anos)	Comprimento (mm)	Largura (μ)	Diâmetro lúmen (μ)	Espessura parede (μ)	Ref.
E. saligna	4	0,98	17,9	9,8	4,0	20
	5	0,87	17,9	12,0	3,0	100
	5	1,01	19,1	12,9	3,1	23
	5	0,86	20,0	-	-	169
	5	1,13	17,8	-	3,8	21
	5	0,92	14,9	5,4	4,8	49
	7	1,14	17,7	8,4	4,6	20
	8	0,76	15,8	6,6	4,6	106
	8	0,89	16,0	-	-	169
	10	0,94	17,0	-	-	169
	13	0,94	18,0	8,0	5,2	106
	15	1,15	15,0	-	-	169
	20	0,92	19,0	-	-	169
	-	1,00	18,0	-	-	201
E. grandis	5	1,03	20,5	10,3	5,1	204
	7	1,06	18,6	12,2	3,2	23
	16	1,28-0,84	17,2-17,0	7,8-9,8	5,0-3,9	48
E. decaisneana	1	0,78	8,6	2,9	2,8	23
	3	0,91	18,7	11,7	3,5	23

- continua

Quadro 8 - Características das fibras de eucalipto do Brasil (continuação)

Espécie	Idade (anos)	Comprimento (mm)	Largura (μ)	Diâmetro lúmen (μ)	Espessura parede (μ)	Ref.
E.paniculata	6	0,87	16,7	4,9	6,0	106
	10	0,94	16,9	4,6	6,2	106
E.citriodora	7	0,92	15,5	4,8	5,4	106
	13	0,94	15,9	4,4	5,7	106
E.globulus	3,5	1,03	17,3	10,6	3,4	23
E.dunnii	5	1,12	18,9	8,9	5,0	204
E.robusta	6,5	1,07	19,0	12,1	3,4	23
E.tereticornis	7	0,83	14,8	6,3	4,2	106
E.maculata	7	0,88	17,2	8,1	4,5	106
E.deanei	7	0,95	18,0	9,0	4,5	204

Em média, para o eucalipto são encontrados os seguintes valores de relações entre as dimensões de fibras:

Índice de Runkel = 0,500 - 1,300

Coeficiente de Flexibilidade = 44 - 67

Fração Parede = 34 - 64

Índice de Enfeltramento = 48 - 76

4.1.2. Densidade básica

A densidade é um dos mais importantes fatores a ser encarado dentre as diversas propriedades físicas da madeira.

Dentre as várias maneiras de se expressar a densidade da madeira, uma das mais práticas vem a ser a densidade básica que é a relação entre o peso absolutamente seco da madeira em gramas ou toneladas, e seu volume, respectivamente em centímetros cúbicos ou metros cúbicos quando em estado de completa saturação em água.

A densidade básica da madeira é uma característica complexa resultante da combinação de diversos fatores. Existem inúmeros trabalhos mostrando sua relação com as dimensões das fibras particularmente espessura das paredes, volume dos vasos e parênquima e arranjo dos elementos anatômicos.

Para a indústria de celulose e papel, a densidade deve ser encarada sob vários aspectos, sendo que várias considerações podem ser feitas em torno dela. A densidade básica é um importante fator a ser considerado na produção de celulose obtida de uma determinada madeira em termos de rendimento por digestor individual como em termos de rendimento por unidade do volume. A velocidade de impregnação da madeira pelo licor de cozimento e consequente rítmo de deslignificação são influenciados pela densidade, sendo de se esperar que dentro de uma mesma espécie, madeiras menos densas sejam mais facilmente deslignificadas.

Através da densidade básica ao se trabalhar com madeira que é usualmente comprada em volume, é possível se conhecer seu peso seco obtendo-se com isso um adequado controle das operações industriais (99).

Sob o ponto de vista de avaliação da madeira como fonte de matéria-prima para a fabricação de papel, a densidade básica não é só uma das variáveis de mais fácil avaliação, mas também uma das mais relevantes. Sua determinação proporciona uma indicação do ponto ótimo de produção de celulose a um dado grau de deslignificação, bem como pode indicar o comportamento de algumas propriedades físicas, tais como resistência ao arrebentamento, resistência à tração, resistência à dobras, volume específico, resistência ao rasgo, características superficiais do papel feito da celulose (216).

Muitos trabalhos realizados apresentam resultados de pesquisa mostrando várias relações entre rendimento e qualidade da celulose com a densidade da madeira.

Para E.delegatensis foi encontrada uma relação altíssima entre a densidade básica da madeira e a qualidade da celulose sendo a mesma considerada como o principal fator a atuar juntamente com os extrativos da madeira (79).

A densidade básica da madeira pode dar uma indicação da espessura da parede da fibra, sendo que uma alta densidade básica indica que as fibras possuem paredes bastante espessas. Isto é real para muitas espécies de eucalipto (83).

Outras considerações sobre a densidade básica indicam ser ela o mais importante fator a influir no comprimento de auto ruptura, na resistência ao arrebentamento e a dobragem, desde que influencia tanto a flexibilidade das fibras como o grau de ligações inter-fibras (88).

Em estudos de amostras de várias espécies de eucalipto cultivados na Argentina foi encontrada uma correlação bastante alta entre a densidade básica da madeira e as propriedades físico-mecânicas e óticas das celuloses. Das espécies estudadas o E.regnans, E.grandis, E.globulus, E.viminalis e E. macarthurii, com baixas densidades, segundo afirmado, resultaram em papéis de alta resistência (182).

Um estudo sobre a relação entre expressão de rendimento em celulose sulfato de Eucalyptus e a densidade básica da madeira mostrou não haver uma relação linear significativa entre rendimentos gravimétricos e densidade básica das madeiras. Ao procurar estabelecer relações entre rendimentos volumétricos e densidade básica da madeira, no trabalho encontrou-se no entanto excelentes coeficientes de correlação, mostrando que tais rendimentos tem sua variação dependendo em 90% da densidade básica. Este estudo foi realizado com espécies de eucalipto abrangendo uma faixa de densidade que variou de 0,452 a 0,680 g/cm^3 (101).

Um excelente trabalho realizado por HIGGINS e colaboradores (136) apresenta resultados muito interessantes a respeito das relações entre a densidade básica da madeira de eucalipto e os elementos anatômicos. Efetuando estudos sobre uma ampla faixa de variação de densidade da madeira de eucalipto (0,31 a 0,88 g/cm^3) observou-se que a relação entre a largura da fibra e a espessura de sua parede muitas vezes expressada como Índice de Runkel é um fator que exerce influência decisiva sobre a densidade. Observou-se ainda que para o eucalipto a estrutura dos vasos não interfere significativamente na relação existente entre as dimensões das fibras e a densidade básica.

Dentre as relações existentes entre as dimensões das fibras foi observado que conforme aumentava o índice de Runkel e o Índice de Boiler, também aumentava a densidade da madeira das espécies de eucalipto estudadas.

Sobre as qualidades do papel há afirmação de que a densidade exerce influência sobre a lisura, a maciez e sobre o volume específico. Isto é explicado pela maior ou menor facilidade das fibras entrarem em colapso como uma função da espessura de suas paredes e consequentemente das den-

sidades básicas menores ou maiores de suas madeiras.

Neste ponto é preciso alertar também sobre opiniões de outros autores (199), que afirmam que somente para espécies que possuem o mesmo número de vasos e mesmo volume de parênquima é que variações na densidade básica podem ser explicadas pela espessura da parede da fibra.

Ainda em termos de efeitos sobre o papel foi observado que a ação da refinação sobre o comprimento de auto ruptura, resistência ao arrebentamento, resistência ao rasgo e o volume específico foi menor naqueles papéis obtidos com celulose de madeira de baixa densidade que os de madeira de densidade intermediária ou alta.

Neste mesmo trabalho desenvolvido por HIGGINS, foram estudadas possibilidades de misturas de celuloses. Pareceu que celulose de madeira de eucalipto de alta densidade pode oferecer vantagens no desenvolvimento de certas propriedades de resistência do papel quando em misturas de celuloses e sob a ação de refinação, sem consideráveis reduções na opacidade e na alvura. Observou-se que até 50% de celulose de E.tetrodonta (0,88 g/cm^3) pode ser misturada com celulose de madeira de eucalipto de média densidade com desenvolvimento de boas propriedades. Boas misturas também foram obtidas entre o E.tetrodonta e o Pinus radiata. Uma mistura em iguais proporções da primeira espécie altamente refinada e da segunda espécie com refinação moderada alcançou 90% da resistência ao rasgo obtida só com celulose de P.radiata.

Como foi observado anteriormente, a densidade da madeira é influenciada diretamente pela espessura da parede da fibra. Em vista disto celulose obtida de madeira densa será composta de fibras de paredes espessas, as quais vão constituir num peso morto dentro da folha de papel já que existirão menos áreas de contacto fibra-fibra e a ligação inter-fibra será menor. Por outro lado, fibras de paredes espessas não são tão flexíveis, são mais rígidas quando secas e, portanto, afetam inversamente a flexibilidade

Até um certo limite no entanto a utilização de madeira densa pode apresentar algumas vantagens:

a) Elas poderiam constituir em matérias-primas para a indústria de papéis finos, para escrita e impressão, onde um alto grau de ligação inter-fibras não é importante e onde propriedades como opacidade e volume específico aparente assumem maior significado.

b) Podem ser usadas em misturas de celulose colaborando para melhorar certas propriedades como resistência ao rasgo.

c) Os rendimentos em celulose por unidade de volume de madeira densa constituir-se-ão em um fator econômico de alta expressão.

A densidade básica da madeira de eucalipto sofre variações amplas entre e dentro das árvores de uma dada espécie. Sob este aspecto diversos são os trabalhos que tentam mostrar os limites das mesmas para eucalipto.

Estudos realizados em 26 árvores de E.rostrata com idades entre 11 e 12 anos (231) mostraram que a densidade da madeira diminuiu com o aumento dos diâmetros das árvores de mesma altura. Do mesmo modo em árvores de mesmo diâmetro a densidade básica diminuiu com a altura da árvore.

Concluiu ainda que a densidade básica é de fato uma função inversa ao rítmo de crescimento e a fertilidade do solo para uma dada espécie.

Acréscimos no valor da densidade básica de E.camaldulensis em árvores de 12 anos de idade ao se tomar amostras a partir da medula em direção à casca foi observado em estudos relativos a variação da densidade básica dessa espécie de eucalipto. Foi encontrada também a mesma variação ao se partir da base até o topo das árvores (81).

Estudos realizados com madeira de E.grandis aos 7 anos de idade plantados em Zâmbia também mostraram a densidade aumentando conforme as amostras para a determinação foram tomadas partindo-se da medula em direção à casca. O comprimento das fibras também seguiu a mesma variação. No entanto nenhuma correlação foi observada entre a variação da densidade e a variação do comprimento das fibras nas amostras (127).

Outro estudo realizado tentou mostrar a variabilidade da densidade básica da madeira de E.alba e E.saligna com o objetivo de estabelecer a possibilidade do uso de amostras da madeira retiradas ao nível do DAP como representativas da densidade média da árvore (97). Os estudos envolveram a determinação da variação da densidade básica média em função da altura da árvore, a variação da densidade média da árvore em função do DAP da árvore, e variação da densidade básica média da árvore em função da densidade básica média ao nível do DAP. Para a determinação da densidade foram utilizados dois métodos ou seja um método destrutivo em que as amostras eram representadas por discos tomados à diversas alturas da árvore derrubada e um método não destrutivo em que as amostras eram tomadas com sondas de Pressler em árvores em pé.

Com base nos resultados obtidos pode ser observado que a densidade básica média da madeira das árvores de E.alba e E.saligna variou linearmente em função da altura, sendo que as variações entre árvores nos povoamentos estudados foram bem pronunciados. Para o E.saligna aos 5 e 7 anos, utilizando-se tanto o método destrutivo como o não destrutivo, as árvores mais vigorosas apresentaram em média maior densidade básica média do que as menos vigorosas. Embora tenham havido acréscimos na densidade básica média em função do diâmetro, as variações individuais persistiram podendo ser encontradas árvores vigorosas com baixa densidade

básica média e árvores não vigorosas com densidade alta.

Na determinação da densidade básica média de árvores de E.alba e E.saligna, tanto para o método destrutivo como para o não destrutivo, amostras tomadas ao nível do DAP puderam ser consideradas estimativas da densidade média da árvore.

Com a finalidade de detectar possíveis diferenças na densidade básica de madeiras de E.grandis, E.alba e E.saligna em função de variações do espaçamento e localidade de plantios foi realizado outro estudo (47) em que se pode concluir que os dois espaçamentos estudados (3,0 x 2,0 m e 3,0 x 1,5 m) não tiveram influência significativa sobre os resultados das densidades. Por outro lado houve uma influência decisiva da variação da localidade na densidade das madeiras, independentemente das espécies consideradas.

A variação da densidade básica em E.grandis aos 16 anos de idade foi um dos objetivos de um outro estudo realizado em amostras de 4 árvores da espécie. Do trabalho resultou a conclusão de que a densidade básica da madeira cresce no sentido casca-medula sendo esse acréscimo mais acentuado nas camadas mais externas. Em relação com a anatomia da madeira o aumento da densidade básica foi acompanhado pelo aumento da espessura das paredes das fibras e pelo comprimento médio das fibras (48).

A variação da densidade básica da madeira em função da idade foi avaliada para E.grandis em árvores com idades correspondentes a 11, 12, 13, 14 e 16 anos (98). Uma das importantes conclusões a que o autor chegou foi a de que houve uma tendência para o aumento da densidade em função da idade das árvores. Além disso uma ampla variação na densidade básica média ocorreu dentro de diversas classes diametrais das árvores.

Métodos mais simples e mais precisos para a determinação da densidade básica tem sido buscados e pesquisados.

A Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI) através de seu Forest Biology Sub-Committee nº 2 (1963) apresenta uma revisão completa dos métodos disponíveis. Alguns autores considerando a necessidade de se ter métodos padronizados sugerem o emprego da densidade básica obtida através da gravimetria (198), enquanto existem afirmações de que os métodos que utilizam deslocamento de líquidos são amplamente empregados (215).

Existem referências sobre métodos de determinação de densidade através da aplicação de raios-X. Os métodos são referidos como sendo bastante precisos. Com o objetivo de preconizar um método que permitisse a determinação da densidade básica em cavacos de madeira e desse modo facilitar a sua determinação na indústria sobre a madeira já picada foi realizado um estudo comparativo entre os Métodos do Máximo Teor de Umidade e da Balança Hidrostática. Dentre as madeiras testadas inclui-se o E.saligna, E.alba, E.grandis e E. propinqua na forma de cavacos. Com o trabalho concluiu-se não haver diferença significativa entre os métodos empregados. Assim sendo a utilização de um ou de outro dependerá sobremaneira da disponibilidade do equipamento necessário. Os dois métodos por sua precisão e simplicidade seguramente preenchem os requisitos exigidos para os trabalhos de rotina da indústria de celulose e trabalhos de pesquisa científica, não necessitando de operadores altamente especializados (99).

A seguir são apresentados no quadro 9 as densidades básicas de madeiras de plantios comerciais de algumas espécies de eucaliptos utilizados no Brasil como fonte de matéria-prima para a produção de celulose.

Quadro 9 - Densidade básica de espécies de eucaliptos do Brasil

Espécie	Idade(anos)	Densidade básica	Ref.
E.saligna	4	0,400	20
	5	0,527	100
	5	0,413	47
	5	0,553	47
	5	0,460	99
	5	0,528	97
	5	0,510	25
	5	0,495	23
	5	0,560(*)	169
	5	0,490	21
	7	0,530	20
	7	0,550	97
	7	0,530	106
	8	0,622(*)	169
	10	0,751(*)	169
	13	0,610	106
	15	0,873(*)	169
	20	0,567(*)	169

(*) peso específico aparente

continua ...

Quadro 9 - Densidade básica de espécies de eucaliptos do Brasil (continuação)

Espécie	Idade(anos)	Densidade básica	Ref.
E.grandis	5	0,407	47
	5	0,518	47
	5	0,458	99
	5	0,470	204
	7	0,581	23
	11	0,479	98
	12	0,552	98
	13	0,569	98
	14	0,597	98
	16	0,559	98
	16	0,574-0,435	48
E.alba	5	0,532	47
	5	0,555	47
	5	0,537	99
	5	0,556	97
	7	0,575	97
E.decaisneana	1	0,438	23
	3	0,466	23

continua ...

Quadro 9 - Densidade básica de espécies de eucaliptos do Brasil (continuação)

Espécie	Idade(anos)	Densidade básica	Ref.
E.paniculata	6	0,680	106
	10	0,721	106
E.citriodora	7	0,637	106
	13	0,738	106
E.globulus	3,5	0,479	23
E.propinqua	5	0,553	99
E.dunnii	5	0,486	204
E.robusta	6,5	0,452	23
E.deanei	7	0,513	204
E.maculata	7	0,647	106
E.tereticornis	7	0,512	106
E.viminalis	11	0,512	23

4.1.3. Aspectos químicos

A madeira não é uma substância química uniforme ou definida, porém consiste de uma série enorme de compostos químicos orgânicos e inorgânicos. Os teores desses compostos variam de espécie vegetal para espécie vegetal , dentro de uma dada espécie, de região para região em uma mesma árvore e inclusive de célula para célula.

Muitos dos constituintes químicos da madeira são ainda desconhecidos como também não se sabe por completo das combinações dos mesmos entre si. O que geralmente dificulta os estudos relativos à composição química da madeira é o fato dos principais compostos orgânicos serem polímeros de alto peso molecular de difíceis separações ou isolamentos sem significativas mudanças em suas naturezas e propriedades.

Em princípio os componentes químicos da madeira podem ser divididos em dois grandes grupos: <u>componentes fundamentais</u> e <u>componentes acidentais</u>.

Os componentes fundamentais são aqueles que aparecem em toda e qualquer madeira e sem os quais a mesma perde sua identidade. Na quase totalidade estes constituintes são de natureza orgânica e não podem ser removidos pela ação de qualquer solvente sem que haja consequente destruição de estrutura física da madeira. Os componentes fundamentais são usualmente divididos em duas classes: <u>polissacarídeos</u> (ou <u>holocelulose</u>) e <u>lignina</u>. Os polissacarídeos compreendem a <u>celulose</u> e as <u>hemiceluloses</u>.

Os componentes acidentais compreendem os <u>extrativos</u> e os <u>compostos minerais</u>.

Em detalhe teríamos na madeira:

Polissacarídeos ou Holocelulose - fração total dos carboidratos da madeira livre de extrativos.

Celulose - a celulose é o principal componente da parede celular. A mais pura forma de celulose nativa é encontrada no linter do algodão que purificado serve como material de referência (celulose padrão). Pesquisas diversas mostram que a celulose purificada da madeira e a citada possuem idênticas composições químicas.

Do ponto de vista químico a celulose é um polissacarídeo formado de unidades de β - 1,4 - anidroglicose (β -1,4-anidroglicopiranose) em cadeias longas e lineares.

Quando totalmente hidrolizada a celulose produz única e exclusivamente glicose.

Em função da solubilidade em NaOH 17,5%, sob condições padronizadas e rigorosamente controladas, a celulose pode ser fracionada em α, β e γ - celulose:

α - celulose: a fração da celulose que permanece insolúvel após o tratamento. É a fração mais resistente da celulose.

β - celulose: a fração que se solubiliza e pode ser recuperada acidificando-se a solução na qual a mesma se encontra.

γ - celulose: a fração que permanece em solução após a recuperação da - celulose.

Hemiceluloses - são polissacarídeos não celulósicos. Diferenciam-se da celulose pelo fato de possuirem menor grau de polimerização, serem solúveis em soluções diluídas de ácidos e álcalis. Quando hidrolisados podem produzir além de glicose, outros monossacarídeos (manose, galactose, xilose, arabinose e ramnose) e ácidos urônicos.

As hemiceluloses podem ser classificadas em hexosanas e pentosanas.

Lignina - A lignina é um material aromático, amorfo, aparecendo na parede celular. Caracteriza-se por possuir um teor elevado de grupos metoxílicos ($-OCH_3$) e pela presença de grupos hidroxílicos, parte dos quais são de natureza fenólica.

A lignina não é um composto químico definido e sua estrutura não está totalmente elucidada.

A lignina pode ser diferenciada dos extrativos por sua insolubilidade em água e solventes orgânicos neutros. Na madeira livre de extrativos a lignina é diferenciada dos polissacarídeos pela sua insolubilidade nos reagentes que dissolvem e removem a celulose e outros carboidratos.

Componentes acidentais - são compostos químicos que não são considerados essenciais para a estrutura das paredes celulares e lamela média. Muitos desses componentes são solúveis em água e em um ou mais solventes orgânicos neutros e são denominados extrativos. Exemplos: terpenos, resinas, óleos voláteis, graxas, ceras, taninos, etc. Outros são parcial ou totalmente insolúveis nesses solventes e são exemplos as proteínas, amido, etc. São também considerados acidentais os compostos minerais (sílica, cálcio, potássio, magnésio, sulfato, fosfatos, carbonatos, etc.).

A composição química da madeira de eucalipto evidentemente está fundamentada nos componentes anteriormente citados, sendo que quantitativamente eles ocorrem na espécie conforme os valores mostrados nos quadros 10 e 11.

Quadro 10 - Composição química quantitativa média da madeira de eucalipto (22)

Componentes	%
Celulose	40 - 55
Hemiceluloses	20 - 40
Lignina	15 - 25
Extrativos	1 - 5
Compostos minerais (cinzas)	0,1 - 1,0

Quadro 11 - Composição química de madeiras de eucaliptos do Brasil (Valores em porcentagem)

Espécies	Idades (anos)	Extrativos em		Teores de				Ref.
		Água Quente	Álcool-Benzeno	Celulose	Lignina	Pentosanas	Cinzas	
E. saligna	4	3,2	2,0	47,8	26,4	18,2	0,3	20
	5	1,6	1,0	50,8	24,3	18,9	0,4	169
	5	3,0	4,0	54,9	26,4	16,5	0,2	25
	5	4,2	3,2	50,2	23,0	17,8	0,3	21
	5	5,0	2,4	54,1	26,3	17,8	-	23
	7	4,7	3,6	54,6	25,8	16,7	0,2	20
	8	2,8	1,6	49,5	24,5	16,2	0,4	169
	8	4,7	1,6	61,5	18,7	18,8	0,3	106
	10	5,2	2,2	47,5	24,4	16,9	0,2	169
	15	3,2	1,7	49,5	25,6	16,5	0,3	169
	13	7,4	1,7	57,4	21,6	16,9	0,2	106
	20	4,6	2,1	45,8	27,8	16,8	0,3	169
E. grandis	5	1,2	1,8	56,4	27,0	-	0,4	204
	7	3,2	2,6	55,0	26,2	17,3	-	23

continua ...

Quadro 11 - Composição química de madeiras de eucaliptos do Brasil (Valores em porcentagem). (continuação)

Espécies	Idades (anos)	Extrativos em		Teores de				Ref.
		Água-Quente	Álcool-Benzeno	Celulose	Lignina	Pentosanas	Cinzas	
E. paniculata	6	4,3	0,9	62,9	17,8	25,0	0,4	106
	10	5,5	1,3	58,4	26,5	19,6	0,6	106
E. citriodora	7	4,1	2,9	61,4	15,3	23,5	0,2	106
	13	4,5	2,7	56,7	17,8	18,1	0,3	106
E. decaisneana	3	1,9	1,4	52,7	23,6	18,9	-	23
E. dunnii	5	1,8	1,6	56,3	22,6	-	0,5	204
E. maculata	7	4,6	2,1	58,8	17,5	24,7	0,5	106
E. tereticornis	7	5,0	0,6	60,2	22,8	19,2	0,3	106
E. deanei	7	1,6	1,4	53,8	26,8	-	0,4	204
E. viminalis	11	3,8	1,6	56,3	22,6	-	0,5	23

Relacionando-se a composição química da madeira com a obtenção de pasta celulósica e de papel surgem várias considerações que merecem ser abordadas.

Ao se analisar os quadros apresentados anteriormente pode-se notar que a celulose é o principal constituinte da madeira. Tal fato também é observado na pasta obtida da madeira, com a celulose determinando a maioria de suas propriedades.

A celulose exerce influência na resistência da fibra individual, nas ligações inter-fibras e associada com as hemiceluloses determina as características da pasta celulósica em termos de rendimento e de resistência.

A lignina como segundo componente da madeira em termos quantitativos na realidade constitui um composto considerado indesejável para a produção de celuloses químicas. Durante as operações de cozimento e branqueamento a finalidade é removê-la sem causar apreciável dano às fibras. Além da quantidade de lignina presente na madeira é importante se conhecer a sua distribuição na parede celular. Normalmente a lignina na madeira de eucalipto se encontra em sua maior proporção na lamela média e parte mais externa da fibra.

A lignina que permanece na celulose após as operações de conversão colabora para que a fibra se torne mais rígida, resultando quando em altos teores, em papéis de baixa resistência e alta opacidade. Tal fato é genericamente aceito principalmente no que se diz respeito àquelas propriedades associadas a ligações inter-fibras. Deve-se considerar a existência de um conteúdo ótimo de lignina para que a pasta celulósica apresente as máximas propriedades de resistência (244).

As hemiceluloses que permanecem na pasta após a deslignificação formam um gel na superfície das fibras e em seus espaços interfibrilares. Isso torna a fibra mais flexível, já que este gel atua como um lubrificante.

Os constituintes hemicelulósicos da madeira tem recebido considerável atenção dos pesquisadores no que diz respeito ao desenvolvimento de certas propriedades de resistências da pasta celulósica.

É de aceitação quase que geral que celuloses de baixo teor em hemicelulose deve ter baixa resistência. As opiniões estão divididas entre o fato de haver um nível ótimo de hemiceluloses ou se ela deve existir ao máximo na pasta (241). Na prática, em virtude de suas qualidades desejáveis, a maior parte dos processos de obtenção de celulose procura remover o mínimo possível de hemiceluloses.

Os extrativos presentes na madeira são normalmente destruídos durante o processamento químico. Assim, altos teores de extrativos conduzem a baixos rendimentos em celulose. As quantidades de extrativos que permanecem na celulose são muito pequenas, mas algumas vezes causam problemas na conversão e em certas qualidades da celulose.

Diversos são os trabalhos de pesquisa sobre localização, e efeitos dos extrativos na qualidade da madeira e suas influências sobre os processos de obtenção e qualidade da celulose para o eucalipto (79, 130, 138, 139).

As correlações existentes entre as propriedades químicas da madeira de eucalipto como solubilidade em água quente e solubilidade em NaOH de celuloses sulfato de E.siebe riana, E.regnans e E.obliqua e celuloses soda de E.obliqua ,

E.viminalis e E.amygdalina em relação a algumas propriedades das celuloses tais como conteúdo em lignina e número de permanganato, tem mostrado fatores que merecem ser devidamente considerados (72).

Dentre os extrativos da madeira do eucalipto os taninos tem papel importante, ocorrendo principalmente nas formas de ácido gálico, ácido elágico e seus derivados. O ácido gálico e derivados são provavelmente os principais responsáveis pelo escurecimento de madeira estocada (137).

Para o Eucalyptus camaldulensis os taninos além de alterações na cor da madeira, provocam alterações na cor da celulose obtida da mesma (181).

Os taninos podem causar sérios problemas de corrosão em tubulações das fábricas pelo fato de atacar o ferro, cobre e bronze (160). O ácido elágico dos taninos forma complexos com cátions desses metais e em processos de fabricação de celulose de eucalipto pelo processo sulfito neutro, a quantidade de complexo formada aumenta com a idade da árvore (178).

Para o E.saligna os estudos mostram que a celulose kraft obtida da madeira dessa espécie pode ter como consequência do aumento da idade da árvore, um aumento nos seus teores de extrativos como por exemplo o tanino, enquanto que os teores de outros componentes fundamentais como a lignina aumenta e as pentosanas permanecem constantes (169).

Para evitar alguma influência negativa dos extrativos da madeira sobre a pasta celulósica pode-se pensar em removê-la antes do cozimento. Estudos neste sentido realiza

dos com extração prévia ao cozimento de madeiras de eucalipto com alto teor de extrativos em diversos tempos e a temperaturas de até 80°C permitiu a remoção de 70% dos extrativos em água quente analiticamente determinados em laboratório. Obtendo-se celulose pelo processo sulfato dessa madeira extraída observou-se uma diminuição no consumo de reagentes químicos e um aumento na alvura da celulose quando comparada à celulose obtida de madeira não extraída (179).

Um aumento anormal na viscosidade do licor negro resultante dos processos kraft como decorrência da presença de tanino na madeira de eucalipto tem sido evidenciada por alguns autores (137, 185) causando dificuldades na recuperação de produtos químicos.

O teor de cinzas representando o material orgânico presente na madeira sobre a qualidade da celulose e papel tem sido muito pouco estudado. Parte dos sais são solubilizados durante a conversão e outra parte permanece na celulose podendo-se complexar com compostos orgânicos, originando compostos cromatóforos que prejudicam a alvura da celulose branqueada.

4.1.4. Outros aspectos

Neste ítem merecem considerações os aspectos relacionados com a estocagem no que diz respeito à umidade e deterioração e os defeitos da madeira como a presença de nós e presença de madeira de reação e suas influências na produção de celulose.

É de consenso quase geral, por exemplo, que a umidade excessiva traz problemas no processamento da madeira quando da obtenção de celulose.

Um estudo sobre a influência do teor de umidade na madeira de E.saligna (157) sobre o processo de fabricação de celulose mostra claramente que o uso de madeira muito úmida da espécie reduz a capacidade do digestor, diminuindo assim o rendimento de produção. Uma outra consequência dessa umidade é a redução no teor de sólidos na lixívia preta a ser evaporada, o que leva à uma sobrecarga dos evaporadores e um aumento no consumo de vapor. Esta redução do teor de sólidos é consequência da menor quantidade de substâncias extraídas da madeira no cozimento e da maior quantidade de água que entra no digestor com a madeira.

Como se pode perceber é importante a análise do teor de umidade da madeira e suas variações em função principalmente das mudanças sazonais do clima.

Com respeito a deterioração da madeira armazenada e sua influência na produção de celulose tem sido realizados vários trabalhos com diversas essências florestais mostrando diversas facetas do problema. Muitos estudos tem demonstrado que podem haver perdas de substância madeira devido à presença de microorganismos conforme o sistema adotado.

Em geral as estocagens ao ar livre resultam em perdas de cerca de 1% de substância madeira por mês mas essa redução não afeta significativamente os rendimentos de produção a não ser em condições excepcionais de longas estocagens (222). Existem métodos bem expressivos para a determinação das perdas da madeira pela deterioração (95).

A estocagem em locais fechados como armazéns e silos sob condições anaeróbicas tem mostrado que neste sistema não há efeito apreciável sobre a densidade da madeira nem alterações nas propriedades da celulose com o decorrer da estocagem (91, 92). Problemas poderão haver na estocagem em silos e armazéns, se a madeira for recém cortada, favorecendo a ação de microorganismos deterioradores. Este procedimento pode produzir escurecimentos na madeira, aumento na solubilidade da madeira em água e álcool-benzeno e redução no teor de hemiceluloses. Principalmente devido ao aquecimento produzido pelas reações degradativas há sérias solubilizações de carbohidratos com consequentes perdas em rendimento de produção e qualidade da celulose (96,143).

Sérios problemas de biodegradação da madeira de eucalipto tem sido destacados em alguns países (114, 109). No Brasil alguns poucos estudos com espécies de eucalipto tem sido realizados com base nas influências da ação de microorganismos na solubilidade em NaOH 1% e variação na densidade básica (60).

O teor e a qualidade de nós presente na madeira exerce efeito negativo na qualidade da celulose. Geralmente estes nós são difíceis de digerir e permanecem na celulose como rejeitos. Há dessa forma um consumo de reagentes químicos que é desperdiçado nos nós. Em virtude de suas fibras anormais, a resistência da celulose é diminuida pela presença de nós na madeira.

A madeira de reação ocorrendo como madeira de tensão nas folhosas é menos desejável que madeira normal para a fabricação de celulose e papel. Geralmente a presença dessas madeiras anormais causam efeitos adversos no rendimento e resistência da celulose.

A madeira de tensão de folhosas apresenta elevado teor de celulose e menores teores de lignina e pentosanas. Esta madeira é mais facilmente digerida e produz celulose química fácil de se branquear, mas extremamente fraca.

Celulose produzida com E.goniocalyx pelo processo sulfato com madeira de tensão de teor em lignina inferior à madeira normal apresentou-se com rendimento de 67% contra 51% da madeira normal. Tal celulose no entanto resultou folhas com mais baixa resistência (2).

4.2. A casca do eucalipto

A casca é caracterizada como um material celular poroso, cuja estrutura celular contém extrativos, especialmente carboidratos solúveis.

Para a caracterização estrutural da casca tem sido definidos termos específicos para as frações heterogêneas que a compõe. Estas definições de um modo ou de outro tem sido genericamente aceitas e adotadas por diversos pesquisadores.

O termo casca, é comumente utilizado para dar referência ao tecido que envolve o lenho da árvore.

No caso do eucalipto a casca pode apresentar-se com aspecto e espessura variáveis; a sua configuração no estado de maturidade pode se apresentar lisa, rugosa, fendida, escamosa ou suberosa conforme a espécie considerada; esses aspectos podem servir muitas vezes para o reconhecimento e identificação (52).

Devido à complexa estrutura da casca do eucalipto e a existência de particularidades para cada espécie, muitas vezes torna-se difícil uma generalização da composição estrutural da mesma.

No caso da casca do eucalipto, anatomicamente falando a sua composição é muito complexa mas o teor de fibras é considerável para algumas espécies enquanto que em outras a presença de tecido parenquimatoso é mais evidente. A viabilidade da utilização da casca para a produção de celulose e papel muitas vezes está condicionada à relação existente entre a proporção desse tecido para com as fibras.

Como ocorre com a madeira onde a densidade varia dentro de uma mesma árvore, entre árvores de uma espécie e entre espécies, a casca do eucalipto também mostra essa variação. Os fatores que mais influem sobre essas variações são principalmente a maior ou menor presença de material poroso resultando em densidades mais baixa, bem como o teor de extrativos que podem levar a uma super avaliação da densidade (52).

Para algumas espécies de eucalipto tem sido encontrados valores de densidade como mostrados no quadro 12.

Quadro 12 - Valores de densidade encontrados para a casca do eucalipto

Espécie	Idade (anos)	Densidade básica (g/cm3)
E.saligna	5	0,294
	7	0,371
E.grandis	5	0,322
	6	0,322
E.alba	7	0,386
E.decaisneana	5	0,294
E.citriodora	5	0,346

Em termos químicos a análise da casca está na dependência de uma série de fatores, principalmente em vista da não existência de métodos específicos para sua análise. Na realidade o que ocorre é a apresentação de diferentes métodos por diferentes pesquisadores, desde o fracionamento e análise do material até a apresentação dos resultados.

Celulose, hemiceluloses, substâncias pécticas , lignina e suberina, são os principais componentes da casca . Em comparação com a madeira, o conteúdo de celulose na casca é mais baixo. Parece haver um teor maior de hemiceluloses e substâncias pécticas na casca que na madeira (53).

Quanto à lignina parece haver diferenças básicas entre a estrutura e composição para a casca em relação à madeira.

Os extrativos que na casca do eucalipto ocorrem normalmente em maior quantidade que na madeira são representados principalmente por taninos, óleos voláteis, ceras , graxas, proteínas, amido, ácidos e álcoois de elevado peso molecular, etc. A casca também apresenta elevados teores de compostos minerais, expressos como cinzas.

O quadro 13 apresenta resultados típicos encontrados para composição química da casca de eucaliptos.

Quadro 13 - Composição química de cascas de eucaliptos do Brasil (valores em porcentagem)

Espécies	Idade (anos)	Extrativos em		Teores de			
		Água quente	Álcool-benzeno	Celulose	Lignina(*)	Pentosanas	Cinzas
E. saligna	5	35,8	10,0	39,7	11,2	13,0	8,0
	7	14,8	3,2	47,3	17,1	16,0	4,5
E. alba	7	16,4	4,8	40,5	18,9	14,0	4,8
E. grandis	5	33,7	10,2	40,0	11,1	13,5	6,4
	6	21,3	7,5	44,5	16,0	16,0	1,9
E. citriodora	5	30,3	9,7	44,0	16,3	21,5	2,6
E. decaisneana	5	31,4	7,9	43,9	12,2	14,5	2,6

(*) Lignina Klason

A produção de celulose a partir da casca isolada ou em mistura com a madeira conquanto tenha já sido estudada para algumas espécies, carece de maiores pesquisas para o caso do eucalipto. Dessa maneira todos os fatores considerados anteriormente influenciando a produção de celulose deveriam ser encarados pois potencialmente a casca representa para algumas espécies uma fonte adicional de matéria-prima.

5. ASPECTOS INDUSTRIAIS

5.1. A matéria-prima

5.1.1. Espécies de eucaliptos

Apesar da grande diversidade de espécies adequadas para a produção de celulose somente um pequeno número tem sido utilizado em nosso país destacando-se entre elas: E.saligna, E.grandis, E.alba, E.tereticornis, E.viminalis, E.robusta e E.camaldulensis.

Do ponto de vista tecnológico tal escolha se prende ao fato daquelas espécies terem adquirido com o passar dos anos uma certa tradição de uso se bem que o E.robusta e o E.camaldulensis são em parte recusadas por muitas indústrias do ramo, pelo fato de darem menor rendimento em celulose e qualidade inferior principalmente em termos de resistências físico-mecânicas.

Do ponto de vista silvicultural, a escolha está ligada inicialmente à disponibilidade da matéria-prima numa dada região. É o caso de espécies que foram plantadas visando outras utilizações, principalmente para lenha ou carvão, e com o aumento crescente do consumo, as indústrias de celulose chegam a competir por preço de mercado. Tanto é assim que, hoje, praticamente não existe mais um raio econômico para transporte da madeira para celulose.

De outro lado a escolha está na dependência de exigências climáticas e edáficas. São casos típicos o plantio de E.viminalis, E.dunnii, E.deanei em regiões susceptíveis à geada e E.robusta em terrenos hidromórficos, condições que tem se mostrado adversas para o E.saligna, E.alba e E.grandis.

A estes fatores somam-se outros como o desenvolvimento da espécie no campo e, o que é de relevante importância, a disponibilidade de sementes tanto importadas como nacionais.

Finalmente existem fatores ligados a resistência a pragas e doenças que obrigam as indústrias a lançar mão de espécies talvez menos adequadas do ponto de vista industrial porém de sucesso garantido em termos de crescimento e desenvolvimento no campo.

Todos estes problemas ligados a outros como heterogeneidade dos povoamentos em termos de espécies, espaçamentos, rítmo de crescimento, idades, etc. força a indústria a operar com o chamado "material disponível" que frequentemente leva a sensíveis oscilações no rendimento e qualidade da celulose produzida. Como resultado, a indústria não tem condições de operar dentro de esquemas padrões com reais prejuízos para o desempenho da produção de celulose. Tal fato dá margens para se generalizar o conceito de que a queda na produção e qualidade é de responsabilidade exclusiva e total da matéria-prima admitindo-se que a operação industrial não sofre oscilações decorrentes de desempenhos anormais dos equipamentos e sistemas de controles independentes da qualidade da madeira. Constituem-se em exceções, aquelas indústrias que atualmente estão em condições de operarem com material próprio proveniente de povoamentos perfeitamente caracterizados desde a origem das sementes até idade de corte.

Quanto às espécies de eucalipto disponíveis para celulose existem ainda algumas consideradas impróprias apesar da inexistência de experimentos conclusivos em escala de laboratório, piloto e industrial, destacando-se entre elas o E.citriodora, E.maculata e E.paniculata. Estas espécies se caracterizam por apresentarem densidades consideradas elevadas o que resulta numa série de vantagens ao lado de desvantagens conforme anteriormente abordado.

5.1.2. Densidade da madeira

Em termos industriais a densidade da madeira não é muito levada em consideração dado o fato da escolha do tipo de madeira estar mais ligada à espécie e idade de corte. Independente disto procura-se trabalhar com madeiras com densidade em torno de 0,50 t/m^3 na produção de celuloses químicas e semi-químicas e mesmo termo-mecânicas.

É fato reconhecido ser a densidade importante fator no rendimento volumétrico. Por outro lado o rendimento gravimétrico (peso a.s. de celulose/peso a.s. madeira) parece não ser influenciado pela densidade no caso específico do gênero Eucalyptus.

A determinação da densidade básica permite se estimar o peso por estéreo de madeira o que é importante principalmente em termos de transporte e armazenamento.

O quadro 14 fornece o peso em quilogramas por éstero de madeira descascada em função da densidade básica e admitindo-se um fator de empilhamento constante e igual a 1,4.

Quadro 14 - Peso estimado de madeira (kg) por estéreo.

Densidade básica (t/m3)	Peso (kg) de 1 estéreo	
	Madeira abs. seca	Madeira com 50% umidade
0,40	286	572
0,42	300	600
0,44	314	628
0,46	328	656
0,48	343	686
0,50	357	714
0,52	371	742
0,54	386	772
0,56	400	800
0,58	414	818
0,60	428	856

Por outro lado, o conhecimento da densidade aliado ao rendimento do processo em termos de celulose branqueada permite se prever a produção por hectare e por ano diretamente em celulose.

O quadro 15 apresenta o peso em toneladas de celulose branqueada por hectare e por ano em função da densidade básica e do incremento médio anual (ésteres de madeira descascada por hectare e por ano) admitindo-se um fator de empilhamento de 1,4 e um rendimento de 48,0 em celulose branqueada absolutamente seca.

Quadro 15 - Toneladas de celulose branqueada por hectare e por ano.

Densidade básica (t/m^3)	Incremento em madeira descascada (st/ha/ano)						
	15	20	25	30	35	40	45
0,40	2,02	2,69	3,36	4,03	4,70	5,38	6,05
0,42	2,12	2,82	3,53	4,23	4,94	5,65	6,35
0,44	2,22	2,96	3,70	4,43	5,17	5,91	6,65
0,46	2,32	3,09	3,86	4,64	5,41	6,18	6,96
0,48	2,42	3,22	4,03	4,84	5,64	6,45	7,26
0,50	2,52	3,36	4,20	5,04	5,88	6,72	7,56
0,52	2,62	3,49	4,37	5,24	6,12	6,99	7,86
0,54	2,72	3,63	4,54	5,44	6,35	7,26	8,16
0,56	2,82	3,76	4,70	5,64	5,59	7,53	8,47
0,58	2,92	3,90	4,87	5,85	6,82	7,80	8,77
0,60	3,02	4,03	5,04	6,05	7,06	8,06	9,07

Como se pode observar no quadro anterior, em termos de rendimento o ideal é se trabalhar com a madeira de densidades mais elevadas. Porém como ressaltado anteriormente a maior densidade pode acarretar uma série de inconvenientes em termos de qualidade da celulose branqueada além da inadequação da madeira para produção de pasta mecânica. Tais problemas não ocorrerão quando a celulose se destina à produção de papéis escuros de alta resistência ao rasgo em composições com fibras longas de coníferas, bambu ou sisal.

5.1.3. Presença de casca

A quantidade de casca presente na madeira é normalmente expressa como percentagem em volume e em peso.

O cálculo da percentagem de casca se baseia na determinação do volume real com casca e volume real sem casca da madeira. Desta maneira a percentagem volumétrica de casca pode ser expressa:

$$\%C_v = \frac{Vc/c - Vs/c}{Vc/c} \times 100 \quad \text{onde}$$

$\%C_v$ = percentagem de casca em volume

Vc/c = volume real com casca

Vs/c = volume real sem casca

Da mesma forma a percentagem em peso pode ser calculada pesando-se a madeira com e sem casca:

$$\%Cp = \frac{Pc/c - Ps/c}{Pc/c} \times 100 = \frac{Pc}{Pc/c} \times 100 \text{ onde}$$

%Cp = percentagem de casca em peso

Pc/c = peso da madeira com casca

Ps/c = peso da madeira sem casca

Pc = peso casca

A percentagem de casca acompanhando a madeira de eucalipto é bastante variável com limites entre 10 a 35% em volume dependendo da espécie, idade e dimensões dos toros.

A utilização da madeira com casca é um assunto controvertido em nosso meio. Inúmeras tentativas tem sido feitas pelas indústrias que produzem celuloses químicas principalmente visando a economia de mão-de-obra no descascamento manual. Inclusive algumas empresas estão produzindo na atualidade celulose com uma certa percentagem de madeira com casca (10 a 50%) para contornar principalmente problemas decorrentes de escassez de madeira ou condições desfavoráveis para explotação em certas épocas do ano. A par disto, novas indústrias no país estão sendo projetadas e construidas adaptadas para consumirem madeira com 100% de casca.

A utilização da madeira com uma certa percentagem de casca tem mostrado uma série de inconvenientes ou desvantagens dependendo do equipamento em uso.

Durante a picagem da madeira, a casca tende a formar lascas compridas que dificultam o peneiramento e transporte dos cavacos ao lado de alta percentagem de finos. Estes problemas, todavia, podem ser contornados picando-se a madeira recém cortada ou com um breve período de estocagem (2 a 4 meses dependendo da época do ano). Isso requer um eficiente esquema de abastecimento e perfeito controle da madeira armazenada no páteo da indústria.

De outro lado, não se tem encontrado até o momento resultados satisfatórios na produção de celulose através de digestores contínuos nos quais a casca dificulta a circulação do licor dentro da coluna de cavacos e entope as peneiras. Outras vezes, as cascas pelo fato de serem menos densas sobrenadam no licor e podem formar bolsões dentro do digestor dificultando seu desempenho. Estes problemas não são sentidos nos digestores descontínuos principalmente naqueles em que o aquecimento é direto.

O uso da madeira com casca aumenta o consumo de reagentes e produz um licor negro mais rico em substâncias orgânicas que podem sobrecarregar o equipamento de recuperação.

Em termos de rendimentos industriais tem- se observado uma diminuição diretamente relacionada com o aumento da percentagem de casca.

O problema do aumento do teor de rejeitos e sujeira na celulose branqueada tem sido perfeitamente contornado quando se usa um adequado sistema de depuração . Por outro lado as alterações da qualidade da celulose em termos de resistência físico-mecânicas não tem se mostrado significativas para o caso do eucalipto.

Finalmente, do ponto de vista tecnológico o ideal é se trabalhar com a madeira totalmente descascada. Porém, do ponto de vista da economia global da empresa, como indústria e floresta, talvez, a alternativa mais condizente com a realidade seja a utilização da madeira integral.

5.1.4. Consumo de madeira

O consumo de madeira em metros cúbicos sólidos para a produção de uma tonelada de celulose ou pasta está diretamente relacionado com a densidade básica da madeira e rendimento do processo. Conhecendo-se estes parâmetros é possível se estimar, com relativa precisão, as necessidades de madeira.

Já a quantidade de madeira em ésteres, além dos dados anteriores, necessitará do conhecimento prévio do fator de empilhamento que é função do diâmetro, conicidade e retidão dos toros.

O quadro 16 apresenta os valores para metros cúbicos sólidos de madeira descascada, recém cortada, necessários para a produção de 1 tonelada absolutamente seca de celulose não branqueada ou pasta. Sua transformação para ésteres será conseguida multiplicando-se o valor encontrado pelo fator de empilhamento que oscila entre 1,4 e 1,6 para os eucaliptos em nosso meio.

Quadro 16 - Metros cúbicos sólidos de madeira descascada, recém cortada, para a produção de 1 tonelada absolutamente seca de celulose não-branqueada ou pasta.

Densidade básica (t/m³)	Rendimento do processo										
	48	49	50	51	52	53	54	55	65	75	85
0,40	5,2	5,1	5,0	4,9	4,8	4,7	4,6	4,5	3,8	3,3	2,9
0,42	5,0	4,9	4,7	4,6	4,6	4,5	4,4	4,3	3,7	3,2	2,8
0,44	4,7	4,6	4,5	4,4	4,3	4,2	4,2	4,1	3,5	3,0	2,7
0,46	4,5	4,4	4,3	4,2	4,1	4,0	4,0	4,0	3,3	2,9	2,6
0,48	4,3	4,2	4,1	4,0	4,0	3,9	3,8	3,7	3,2	2,8	2,4
0,50	4,1	4,0	4,0	3,9	3,8	3,7	3,7	3,6	3,1	2,7	2,4
0,52	4,0	3,8	3,8	3,7	3,7	3,6	3,5	3,4	3,0	2,6	2,3
0,54	3,9	3,7	3,7	3,6	3,5	3,5	3,4	3,3	3,8	2,5	2,2
0,56	3,7	3,6	3,5	3,5	3,4	3,3	3,3	3,2	2,7	2,4	2,1
0,58	3,6	3,5	3,4	3,3	3,3	3,2	3,2	3,1	2,6	2,3	2,0
0,60	3,4	3,4	3,3	3,2	3,2	3,1	3,0	3,0	2,6	2,2	2,0

Para a produção de celulose pelo processo sulfato as principais indústrias do setor tem consumido cerca de 5,0 a 6,0 estéreos por tonelada de celulose branqueada seca ao ar (10% umidade), dependendo da espécie e idade de corte.

5.1.5. Idade de corte e diâmetro dos toros

A idade de corte da madeira para a produção de celulose tem sido bastante variável. A faixa ideal tem se mostrado estar entre 5 e 8 anos dependendo da espécie, condições de clima e solo, espaçamento, etc. Quando a indústria adquire madeira de terceiros nem sempre é possível se determinar a idade exata de plantio sendo a mesma estimada em função do desenvolvimento geral do povoamento.

O uso de sementes selecionadas e técnicas adequadas de manejo tem propiciado um desenvolvimento cada vez maior em termos de incremento volumétrico por hectare refletido através de maiores diâmetros e alturas em menor prazo. Tal fato tem levado algumas indústrias a tentarem utilizar madeiras ainda mais jovens com idades compreendidas entre 3 a 5 anos.

Se de um lado isto se constitui em vantagens do ponto de vista silvicultural pelo fato de abreviar o ciclo de rotação e reduzir os investimentos em terras, do ponto de vista industrial tal madeira dá menor rendimento e celulose de qualidade inferior.

Quanto à idade máxima não há critérios definidos sendo o uso de madeiras velhas mais uma decorrência de escassez temporária da madeira normal ou grande disponibilidade daquelas numa dada região. A exemplo do que ocorre com madeiras muito jovens, dependendo da espécie, aumentando-se a idade poderá haver uma diminuição no rendimento e resistências da celulose produzida.

O diâmetro mínimo dos toros tem estado ao redor de 5 a 6 cm. Tal limite é estabelecido considerando- se o menor rendimento de descascamento de peças finas e inferior qualidade do material para a produção de celulose.

O diâmetro máximo, que entre nós oscila entre 30 e 45 cm, é função do diâmetro da boca do picador e sistema de manuseio empregado pela empresa tanto no campo como no páteo da indústria. Maiores diâmetros são passíveis de serem utilizados mediante o desdobro ou rachamento das toras para adequá-las ao equipamento disponível.

5.1.6. Estocagem da madeira

A estocagem da madeira pode ser feita na forma de toros ou cavacos, sendo o primeiro caso mais comum entre nós.

Após a picagem os cavacos são armazenados em silos ou, o que já está sendo largamente empregado, em pilhas ao ar livre.

O período de estocagem oscila bastante desde alguns dias até anos dependendo do fluxo de chegada e consumo da madeira. Em condições normais de operação das indústrias a estocagem dura de 3 a 6 meses.

Com raras exceções, o aumento no tempo de estocagem poderá ocasionar o ataque de insetos e microorganismos (fungos e bactérias) com reflexos sobre:

a) maior consumo de reagentes no cozimento

b) queda no rendimento em celulose

c) queda na qualidade da celulose

d) aumento do teor de sólidos no licor residual

Devido estes fatos, sempre que possível, deve-se trabalhar com a madeira recém cortada ou com tempo mínimo de estocagem. Se bem que existem alguns tipos de madeira que causam problemas quando processadas logo após o corte produzindo um anormal teor de rejeitos. Com o armazenamento tal inconveniente desaparece podendo-se atribuir ao fenômeno o fato da madeira estocada e consequentemente seca produzir cavacos menores e porisso mais facilmente impregnáveis pelo licor de cozimento.

5.2. Processos de produção

5.2.1. Introdução

A preparação de celulose ou pasta é a fase inicial da manufatura do papel, visto que é impossível se produzir papel sem primeiro reduzir a matéria-prima ao estado fibroso . O passo seguinte é a purificação da celulose obtida a um grau que depende do uso final da mesma.

As propriedades do papel e da celulose vão depender especialmente do processo de obtenção de celulose utilizado pelo fabricante. Serão vistos aqui somente os processos que alcançaram grande projeção industrial, não obstante possam ser utilizados outros processos que forneçam celulose de qualidade satisfatória. O grande adversário de muitos processos é o preço proibitivo da celulose obtida, embora às vezes de qualidade mesmo superior às obtidas pelos processos tradicionais.

As fibras se mantêm unidas na madeira e em outras matérias fibrosas por meio de forças adesivas próprias dos polímeros intercelulares (lignina e carboidratos). A simples explicação de que a lignina atua como o único adesivo das fibras celulósicas não é uma explicação satisfatória: durante a maioria das reações que ocorrem na obtenção de celulose(por processos químicos), eliminam-se outros compostos diferentes da lignina e que se encontram copolimerizados ou "enxertados" com a lignina. Na obtenção de pasta mecânica (sem eliminação da lignina) a separação das superfícies ocorre tanto entre as fibras como através das paredes das mesmas (quebra das fibras).

Compreende-se então que o caráter da celulose depende da forma e da quantidade de energia ministrada para separar ou subdividir as fibras. Utilizam-se para isso energia mecânica ou química, ou então uma combinação de ambas.

Quando só se utiliza energia química as fibras se separam inteiras, completamente individualizadas. Quando além da energia química é utilizada a mecânica obtem-se fibras inteiras, fibras danificadas e pedaços de fibras. A utilização só de energia mecânica permite a obtenção de fibras inteiras, fibras danificadas, pedaços e aglomerados de fibras e material fino, sem estrutura.

Com os diversos métodos de que se dispõe atualmente para repartir as duas formas de energia, podem-se obter celuloses de propriedades bastante diversas.

Ao se moer, por exemplo, um pedaço de madeira úmida contra uma pedra de um desfibrador, os elementos fibrosos produzidos não tem forma nem tamanho definidos (pasta mecânica), obtendo-se o tipo de material que foi citado quando da utilização unicamente de energia mecânica. Este é um processo desordenado e que se denomina Processo Mecânico.

Se um outro pedaço de madeira for agora amolecido em NaOH diluído e depois desfibrado mecanicamente, nota-se uma menor necessidade de energia mecânica. A energia química do NaOH rompeu algumas forças intercelulares adesivas (processo soda a frio). No produto final notam-se fibras mais completamente separadas que no caso anterior. Há neste caso muito pouca eliminação de lignina, mas algumas hemiceluloses se dissolvem. A este tipo de processo dá-se o termo geral de Processos Químico-mecânicos ou Mecano-químicos.

Ao se tratar cavacos de madeira com Na_2SO_3 e Na_2CO_3 em condições de elevada temperatura (170°C), alta concentração de reativos químicos e próximo a pH 7, dissolve-se quantidade alta de lignina e carboidratos, e a madeira assim tratada pode ter suas fibras separadas mais facilmente, com um gasto pequeno de energia mecânica: Processos Semi-químicos.

Nos Processos Químicos a separação das fibras se consegue mediante o emprego de energia química segundo condições específicas de tempo, pressão, temperatura e concentração de reagentes. Conforme o balanço entre estas condições de deslignificação podem-se obter celuloses "mais duras" (maior teor de lignina residual), "mais moles" ou celuloses em início de degradação em virtude de condições drásticas de cozimento.

Do ponto de vista comercial os processos são classificados como segue:

Processos	Rendimentos (%)
Mecânicos	90 - 95%
Termo-mecânicos	80 - 90%
Químico-mecânicos e semi-químicos.	65 - 90%
- Soda a frio	
- Sulfito Neutro	
- Bissulfito semi-químico	
- Sulfato semi-químico	
- Soda semi-químico	
- Outros	
Químicos	
- Processos de alto rendimento ...	50 - 65%
Kraft e algumas de suas modificações	
Sulfito e algumas de suas modificações	

Processos	Rendimentos (%)
Químicos (continuação)	
- Normais	40 - 50%
Sulfato	
Soda	
Sulfito ácido	
Bissulfito	
Outros	

5.2.2. Processo mecânico

Conforme o próprio nome sugere, estes processos se valem exclusivamente de energia mecânica para a conversão da madeira a uma massa denominada pasta mecânica. Praticamente toda a madeira é aproveitada, na qual se tem tanto celulose como lignina. O rendimento destes processos é assim bastante alto, variando entre 90 - 95%.

Embora a maior parte da pasta mecânica produzida seja empregada na fabricação de papel jornal (onde entra em sua composição na proporção de 70-90%), com algumas operações adicionais pode-se produzir pasta mecânica de melhor qualidade, possível de ser usada para confecção de livros e outros tipos comerciais de papel. Pastas mecânicas de qualidades inferiores são utilizadas na fabricação de produtos moldados (suporte para ovos, pratos e bandejas de papel, etc.), papelão, papel higiênico, etc. Outros produtos como toalhas e guardanapos de papel carregam alta porcentagem de pasta mecânica.

Existem inúmeras razões para o grande uso da pasta mecânica:

a) baixo custo
b) alta opacidade
c) alta absorvência
d) maciez
e) facilidade de impressão: as fibras quebradas podem absorver tinta com rapidez nas impressoras a altas velocidades
f) não tem necessidade de refinação, pois seu grau de moagem é elevado após a manufatura
g) desagua facilmente na máquina formadora de papel
h) responde bem à prensagem (prensa úmida) na máquina de papel

Apesar das vantagens citadas o processo encontra muitas limitações. Uma delas é que, devido sua extrema simplicidade, o controle de qualidade do produto final é mais difícil de se conseguir. A maior limitação entretanto é que papéis que contém alto teor de pasta mecânica tem baixas permanências e resistências. Um papel é permanente quando a perda de sua alvura com consequente amarelecimento, é bastante lenta. Como a pasta mecânica contém alto teor de compostos não celulósicos, estes sofrem oxidação devido a ação da luz solar e do calor, formando compostos coloridos. O papel obtido de pasta mecânica tem portanto baixa resistência e baixa durabilidade.

Outra limitação do processo é a alvura da pasta mecânica que é de 40 a 50%, quando se processa uma madeira clara. O alvejamento da pasta mecânica é feito com hidrossulfitos de zinco ou sódio ou com peróxidos. O ganho em alvura é porém muito pequeno, atingindo-se elevações na alvura de 8 a 11%.

Um detalhe importantíssimo a ser considerado na produção de pasta mecânica é a qualidade da matéria-prima . Os primeiros fabricantes de pasta mecânica experimentaram diversas fibras vegetais como as provenientes de palhas, resíduos de culturas agrícolas e outras, para finalmente optarem pelas fibras de madeira. Hoje, a fonte mais importante de matéria-prima é a madeira e ela é, ao mesmo tempo, a responsável direta pelas variações na qualidade da pasta mecânica produzida. A qualidade da pasta variará com as diferentes espécies, com a umidade da madeira, com sua idade, com seu grau de deterioração, com sua cor, com sua densidade, etc.As madeiras densas requerem maior gasto de energia e outras condições especiais para processamento, enquanto as madeiras leves são mais facilmente processadas. A preferência é para madeiras leves e claras a fim de se obter a pasta mecânica mais facilmente e de cor mais clara. São usadas, por estas razões, as madeiras de coníferas, embora a moderna tecnologia possibilite a obtenção de pasta mecânica de folhosas, notadamente de eucaliptos claros e pouco densos.

5.2.3. Processo termo-mecânico

No processo termo-mecânico a madeira é inicialmente transformada em cavacos e a seguir impregnada com vapor a altas temperaturas (180-200°C) visando plastificar a lignina e permitir a separação das fibras em refinadores ou desintegradores a disco.

Este processo foi inventado em 1931 por Arne Asplud, ganhando por isso o nome de processo Asplund.

No Brasil, atualmente, o maior consumo de pasta termo-mecânica de eucalipto é para a fabricação de chapas de fibras (duras e moles).

A literatura registra amplas possibilidades para uso de pasta termo-mecânica de eucalipto para papel de jornal.

5.2.4. Processos químico-mecânicos ou mecano-químicos

Os processos químico-mecânicos são aqueles que se baseiam num ligeiro amolecimento da madeira pela ação química para depois completar o desfibramento por ação mecânica. São processos quase que exclusivamente usados para folhosas e resíduos agrícolas. Consistem inicialmente na impregnação da madeira na forma de toras, lascas, cavacos ou palitos com um agente químico ($NaOH$, Na_2SO_3, $NaHSO_3$, etc.), a quente ou a frio, com ou sem pressão, por difusão, etc. Do ponto de vista industrial a impregnação é uma operação interessante, pois permite uma ruptura de muitas ligações entre as fibras e facilita a separação das mesmas de forma mais econômica. O único inconveniente é que muitas vezes a impregnação é acompanhada por um escurecimento da madeira, o que diminui a alvura da pasta final.

A seguir, a madeira amolecida é desfibrada em desfibradores ou refinadores de discos.

O rendimento dos processos químico-mecânicos é por volta de 65-90%. Pastas mecano-químicas de boa qualidade são obtidas de madeira de Eucalyptus. Estas pastas normalmente entram na proporção de 40% na fabricação do papel jornal brasileiro, sendo o restante composto de 26% de celulose sulfito branqueada e 35% de pasta mecânica de Araucaria angustifolia.

O processo soda a frio é o mais difundido entre os processos químico-mecânicos, porém seu estudo mais detalhado não é finalidade deste trabalho.

5.2.5. Processos químicos alcalinos

5.2.5.1. Introdução

Pelos processos químicos a separação ou individualização das fibras é conseguida através do uso de produtos químicos que agem principalmente sobre a lignina que compõe a lamela média e que une os elementos fibrosos entre si.

Essa operação inicial de deslignificação recebe o nome de cozimento ou digestão que é conduzido sob determinadas condições de temperatura, tempo, composição do licor, etc.

Os processos alcalinos são aqueles nos quais os licores de cozimento são constituídos de hidróxidos ou bases inorgânicas e/ou sais de reação básica.

Entre os processos alcalinos, o processo sulfato ou kraft é o mais importante e o mais difundido. As principais razões estão apoiadas na sua simplicidade, rapidez, ver-

satilidade quanto às matérias-primas bem como pelas excelentes características da celulose produzida e possibilidade de recuperação econômica do licor residual.

5.2.5.2. Classificação dos processos alcalinos

Os principais tipos de processos alcalinos são:

a) Processo cal

Utiliza como agente de deslignificação o hidróxido de cálcio - $Ca(OH)_2$. É empregado para resíduos agrícolas como palhas de cereais, bagaço de cana-de-açúcar, etc. A celulose produzida é do tipo semi-químico, de qualidade inferior, e empregada na fabricação de papelão ondulado (miolo).

b) Processo soda

O agente de deslignificação é o hidróxido de sódio - NaOH. É um dos processos mais antigos sendo ainda hoje empregado em inúmeras indústrias de pequena e média capacidade, principalmente naquelas que não dispõem de sistema de recuperação. Este processo vem sendo substituido por outros mais aperfeiçoados.

c) Processo soda-enxofre

É uma variação do processo soda no qual ao licor de cozimento se adiciona uma certa quantidade de enxofre elementar. Durante o preparo do licor o enxofre reage com o hidróxido de sódio através de uma reação não totalmente elucidada.

A presença do enxofre inibe em parte o ataque da soda sobre os polissacarídeos da madeira e como consequência o processo permite a obtenção de celuloses mais resistentes.

d) Processo soda-cloro

É um processo no qual o cozimento é feito em dois estágios: no primeiro há um tratamento relativamente suave com soda que remove uma certa porção da lignina. No segundo estágio a deslignificação é complementada pela ação do cloro gasoso.

Este processo é especialmente indicado para resíduos agrícolas nos quais o material celulósico se encontra parcialmente desintegrado o que facilita a ação dos agentes de deslignificação.

e) Processo soda-oxigênio

É outra variação do processo soda convencional no qual a madeira é digerida com solução de hidróxido de sódio sob pressão de oxigênio.

É um processo de descoberta recente, ainda utilizado em escala restrita.

f) Processo sulfato ou kraft

Fundamentalmente, o processo sulfato ou kraft é semelhante ao processo soda. A maior diferença reside no licor de cozimento no qual parte do hidróxido de sódio é substituída por sulfeto de sódio. Esta substituição traz uma série de vantagens entre as quais cozimentos mais uniformes e melhor qualidade da celulose. A principal desvantagem é produzir uma celulose mais escura.

Os termos sulfato e kraft podem ser usados indistintamente para se referir ao mesmo processo. Entretanto na Europa, costuma-se estabelecer diferenças entre eles. A diferença entre processo sulfato e kraft estaria no fato deste último produzir uma celulose com teor de lignina residual mais elevado o que torna, na maioria dos casos, anti-econômico e não recomendado tecnicamente o branqueamento da mesma.

O processo sulfato seria empregado geralmente para folhosas na produção de celulose branqueável. O kraft seria empregado para coníferas visando a obtenção de celulose não-branqueável com excepcionais resistências físico-mecânicas. Aliado a este fato obtém-se altos rendimentos.

As principais variações do processo sulfato ou kraft são: fase vapor, pré-hidrólise, com polissulfetos, com H_2S e com agentes redutores.

5.2.5.3. Processo sulfato ou kraft tradicional

Além da matéria-prima vegetal, as principais variáveis do cozimento são: licor, relação licor-madeira, tempo e temperatura de cozimento e tipo de digestor.

a) Licor de cozimento

O licor de cozimento do processo sulfato ou kraft, fundamentalmente, é uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfato de sódio (Na_2S) que atuam como agentes de deslignificação.

O licor industrial contém uma série de outros sais de sódio que aparecem durante o cozimento ou na recuperação. Os principais são: carbonato (Na_2CO_3), sulfato (Na_2SO_4), sulfito (Na_2SO_3) e tiossulfato ($Na_2S_2O_3$).

As principais variáveis do processo relacionadas com a composição do licor de cozimento são: álcali ativo e sulfidez.

Álcali ativo

Comercialmente se emprega uma percentagem de álcali ativo que varia de 10 a 20%, dependendo do tipo de madeira, tipo e qualidade da celulose que se quer obter, e dependendo inclusive das outras variáveis do processo. Por exemplo, é fundamental que se pré-fixe a concentração do licor em termos de g/l, o que pode ser conseguido conhecendo-se a relação licor-madeira, o que será visto mais a frente.

Mantendo-se constantes todas as variáveis envolvidas no cozimento, o aumento do álcali ativo conduz a uma diminuição do rendimento, % de rejeitos, teor de lignina residual, etc.

Para a produção de um dado tipo de celulose, a diminuição do álcali ativo geralmente requer em contrapartida, menor relação licor-madeira, maior temperatura ou maior tempo de cozimento.

Altas concentrações de álcalis ativos não são recomendadas dado o ataque que a celulose e hemiceluloses podem sofrer o que diminue o rendimento e produz uma celulose de resistências físico-mecânicas inferiores.

Sulfidez

A sulfidez do licor é dada pela presença do Na_2S. Normalmente se emprega de 20 a 30% de sulfidez o que corresponde de 2 a 6% de Na_2S, como Na_2O, sobre a madeira absolutamente seca empregada no cozimento.

O sulfeto de sódio em solução se hidrolisa conforme mostrado a seguir:

$$Na_2S + H_2O \rightleftharpoons NaOH + NaHS$$

Esta reação é reversível e como tal existe um equilíbrio entre os quatro reagentes mostrados na equação. Dado este fato, o sulfeto de sódio presente ao licor aumenta a disponibilidade de hidróxido de sódio conforme vai sendo consumido durante o cozimento.

Por outro lado o sulfeto de sódio aumenta a velocidade e efetividade da remoção da lignina, provavelmente porque o grupo SNa reage com a mesma tornando-a mais solúvel e evitando reação de condensação. Isto posto, durante o cozimento, sulfato ou kraft forma-se tiolignina juntamente com lignina sódica.

Outra vantagem da presença do sulfeto de sódio é inibir em parte o ataque do hidróxido de sódio sobre a celulose e com isso melhorar a qualidade da pasta celulósica final. A natureza redutora do Na_2S evita a oxidação da celulose dando como resultado pasta celulósica com reduzidos teores de oxi-celulose.

Um dos inconvenientes do sulfeto de sódio é formar durante o cozimento uma série de compostos de odores desagradáveis entre os quais se destacam os mercaptanos e tioéteres.

b) Relação licor-madeira

A relação licor-madeira fornece o volume de licor empregado para uma determinada quantidade absolutamente seca de madeira. É expresso em termos de litros/kg ou m^3/t.

A relação licor-madeira está intimamente ligada à concentração do licor em termos de álcali ativo, sulfidez , etc. e à concentração em termos de g/l ou kg/m^3. Desta maneira pré-fixando-se uma destas variáveis, qualquer alteração na segunda se reflitirá numa alteração da terceira.

Normalmente se emprega relações licor-madeira entre 3:1 a 6:1. Dependendo do tipo de digestor pode-se trabalhar com relações bastante baixas o que se constitui numa vantagem quando o licor é recuperado.

c) Tempo e temperatura de cozimento

O tempo de cozimento está associado a outras variáveis como a temperatura, concentração, relação licor-madeira, etc. Qualquer alteração nestas variáveis tende a aumentar ou diminuir o tempo de cozimento para se conseguir uma celulose a um dado rendimento e qualidade.

Normalmente o tempo de cozimento é expresso em função de: "tempo até temperatura máxima" e "tempo à temperatura máxima".

Para nossas condições o tempo até temperatura máxima oscila de 1 a 2 horas e o tempo à temperatura máxima entre 30 minutos a 1 hora para madeira de eucalipto.

As temperaturas máximas usuais oscilam entre 160 e 170°C. O licor de cozimento à temperatura ambiente dis-

solve apreciáveis quantidades da madeira. A velocidade de dissolução é sobremaneira aumentada a altas temperaturas, quando chega a dobrar a cada acréscimo de 10°C. O efeito da temperatura em si tem pequeno efeito sobre as resistências da celulose enquanto que o rendimento tende a cair com o seu aumento, pois a altas temperaturas, o rítmo de remoção da holocelulose tende a exceder ao da lignina.

Fator H - é um fator que combina o tempo e a temperatura como uma única variável: qualquer combinação do tempo com a temperatura de cozimento que dê o mesmo fator H conduz a celuloses similares. O fator H é útil quando se deseja alterar o tempo ou temperatura do cozimento e obter um mesmo tipo de celulose.

d) Tipo de digestor

Os digestores empregados na produção de celulose sulfato ou kraft podem ser:

a) contínuos
b) descontínuos ("Batch")

Os digestores descontínuos podem ser:

a) estacionários
b) rotatórios ou giratórios

Quanto ao aquecimento, o mesmo pode ser direto e indireto.

A circulação do licor pode ser natural ou forçada.

5.2.5.4. Processo sulfato ou kraft fase-vapor: deslignificação alcalina rápida

O conceito de deslignificação alcalina rápida foi desenvolvido por Kleinert.

O processo consiste basicamente em:

a) pré-vaporização dos cavacos

b) penetração forçada do licor nos cavacos com a remoção a seguir do excesso do licor

c) rápido aquecimento dos cavacos impregnados até a temperatura de reação

d) manutenção desta temperatura por um pequeno período de tempo

No processo tradicional, conforme a temperatura se eleva gradualmente, os reagentes químicos penetram na madeira por processos de difusão. Neste cozimento rápido os agentes químicos devem estar presentes na madeira antes do aquecimento e este aquecimento deve ser rápido.

É sabido que o licor se move no interior da madeira através dos sistemas capilares devido a diferenças de pressões aplicadas. Este fluxo depende das características morfológicas da madeira e principalmente do ar presente na mesma. A remoção do ar da madeira, seguida por penetração forçada do licor, pode ser realizada de inúmeras formas, todas se baseando em diferenças de pressões: aplicação de ciclos de vácuo e pressão consecutivos, aquecimento, vaporização e condensação do vapor criando vácuo, etc.

5.2.5.5. Processo sulfato ou kraft com pré-hidrólise

O processo sulfato ou kraft com pré-hidrólise foi proposto por G.A.Richter em 1930.

O processo é essencialmente uma hidrólise ácida das hemiceluloses seguida de um cozimento sulfato ou kraft convencional.

A hidrólise pode ser conseguida por ácidos minerais fortes a temperaturas relativamente baixas, porém a subsequente remoção dos ácidos é complicada. A técnica moderna utiliza a acidez desenvolvida na própria madeira em cozimento com água: os grupos acetilos das hemiceluloses formam ácido acético para dar um pH entre 3 e 4. Para se conseguir uma hidrólise efetiva nesta acidez são requeridas temperaturas similares aquelas dos cozimentos normais ou seja de 160 a 180°C durante 30 minutos a 2 horas.

Durante a pré-hidrólise são dissolvidos 15 a 20% da madeira: parte é constituída de lignina de baixo peso molecular, parte são extrativos solúveis em água, porém a principal fração dissolvida é constituída de hemiceluloses. Porisso, a pré-hidrólise tem particular interesse quando se deseja preparar celulose com alto teor de alfa-celulose e baixo teor de pentosanas. A pré-hidrólise pode ser ainda usada para aumentar a branqueabilidade ou para produzir celulose de resistências superiores.

As principais variáveis envolvidas na fase da pré-hidrólise são: temperatura máxima, tempo até e a temperatura máxima. A relação água-madeira tem se mostrado de importância secundária.

Enquanto um cozimento normal dá um rendimento de 45-55%, dependendo da espécie, o rendimento do cozimento com

pré-hidrólise é de 35-40%.

Após a pré-hidrólise a celulose sulfato ou kraft das folhosas tende a conter mais pentosanas que a celulose das coníferas. Apesar disto as folhosas são mais viáveis pelo fato das coníferas conterem maior teor de lignina com tendências a reações de condensação ácida do que decorre em maior teor de rejeitos e maior dificuldade para branqueamento.

5.2.5.6. Processo sulfato ou kraft com polissulfetos (Na_2S_n)

O processo sulfato ou kraft com polissulfetos se caracteriza por conter um maior teor de enxofre no licor de cozimento.

A grande vantagem deste processo é resultar em rendimentos excepcionalmente altos em termos de celulose e acelerar o rítmo de deslignificação da madeira, o que resulta numa celulose de qualidade superior.

Uma das desvantagens reside no fato de que os sistemas de recuperação normalmente empregados para o processo sulfato ou kraft convencional são inadequados para o processo em questão. Outra desvantagem relacionada com a recuperação é aumentar a poluição gasosa dado o fato do licor conter elevadas quantidades de compostos redutores de enxofre.

5.2.5.7. Processo sulfato ou kraft com sulfeto de hidrogênio (H_2S)

É um processo empregado em dois estágios: na primeira fase os cavacos são tratados com sulfeto ácido de sódio dentro do digestor. Em seguida o pH é abaixado para formação de H_2S que penetra para dentro dos cavacos.

Na segunda fase os cavacos são tratados com um licor contendo NaOH e Na_2S, aquecidos a 170°C durante certo tempo para se conseguir o grau de deslignificação desejado.

As vantagens deste processo em relação ao sulfato ou kraft convencional são:

a) maior rendimento
b) menor teor de rejeitos
c) celulose não-branqueada resultante mais clara
d) requer menor álcali ativo

5.2.5.8. Processo sulfato ou kraft com boroidreto de sódio

Este processo é uma variação do convencional ao qual se adiciona em torno de 1% de $NaBH_4$ o que resulta numa série de vantagens:

a) menor consumo de álcalis
b) maior rendimento
c) maior rítmo de deslignificação
d) maior alvura da celulose

5.2.6. Processos químicos ácidos

À semelhança dos alcalinos, estes processos visam a produção de celulose química para papel e outros derivados.

O principal processo ácido é o PROCESSO SULFITO, que apresenta sobre o processo sulfato ou kraft as seguintes vantagens: dá maior rendimento em celulose; a celulose não-branqueada é mais clara e pode ser refinada mais facilmente. São desvantagens: o processo sulfito não pode ser aplicado a todas as espécies vegetais, necessita geralmente períodos de cozimentos mais longos, a recuperação do licor residual apresenta em certos casos e a qualidade da celulose é inferior à sulfato em termos de resistência.

O processo sulfito pode ser assim classificado:

Sulfito ácido - quando o pH do licor de cozimento está entre 1,5 e 2,5.

Bissulfito - aquele em que o pH do licor de cozimento varia de 2,5 a 5,5.

Sulfito neutro - processo que é considerado como semi-químico no qual o pH do licor de cozimento está entre 5,5 a 8,5.

Sulfito em dois estágios - no qual o pH do licor de cozimento pode apresentar os seguintes intervalos:

1º estágio: 5,0 a 7,5 ou 1,5 a 5,5
2º estágio: 1,5 a 3,0 ou 7,5 a 9,0

As principais variáveis destes processos, além da matéria-prima são: licor de cozimento, temperatura máxima, pressão de cozimento, tempo e relação licor-madeira.

a) Licor de cozimento

O licor de cozimento do processo sulfito é constituído de uma solução de bissulfito de cálcio, magnésio, sódio ou amôneo, isolados ou em mistura, na qual poderá haver ou não um excesso de anidrido sulfuroso dissolvido ou combinado com a água para formar ácido sulfuroso. O processo bissulfito base magnésio recebe industrialmente o nome de processo magnefite.

No processo sulfito ácido, dado o baixo pH do licor de cozimento, há um excesso relativamente grande de anidrido sulfuroso. No processo bissulfito o anidrido sulfuroso em excesso poderá ser bastante reduzido ou praticamente não existir livre.

A composição do licor é estimada por procedimentos analíticos adequados e os resultados expressos como: $\%SO_2$ total, $\%SO_2$ livre, $\%SO_2$ combinado, pH e % da base (como óxido).

b) Concentração do licor

Em termos de SO_2 total normalmente é empregado um licor com 4 a 7%. A vantagem de se trabalhar com licores mais concentrados reside no fato de se poder diminuir a temperatura máxima de cozimento.

Os teores de SO_2 livre e combinado são muito variáveis em função do pH do licor de cozimento. A principal função do SO_2 combinado é impedir a polimerização da lignina em produtos de condensação de coloração marrom-escuro a negro.

A principal reação que ocorre durante o cozimento é a sulfonação através da qual a lignina reage com o bissulfito dando ácidos lignossulfônicos ou lignossulfonatos que dissolvem no licor.

Os lignossulfonatos são de grande importância prática e obtidos como sub-produtos do processo sulfito.

c) Penetração do licor

Ao contrário dos licores alcalinos, o licor sulfito penetra os cavacos somente através da direção longitudinal e através de aberturas naturais como poros, pontuações e lúmem das fibras. Isso se deve ao fato das paredes celulares serem impermeáveis a licores de natureza ácida. Como visto anteriormente a penetração do licor é grandemente influenciada pela densidade da madeira e teor de umidade. Outro fator importante a ser considerado é a presença de tilose que pode obstruir os vasos dos eucaliptos dificultando a passagem do licor de cozimento.

d) Temperatura máxima

A temperatura máxima de cozimento é, talvez, a variável mais importante. Com elevação da temperatura, a velocidade da reação aumenta, a deslignificação se processa mais rapidamente ao mesmo tempo que a celulose e hemiceluloses são atacadas diminuindo o rendimento. Durante a primeira parte do cozimento a rapidez de remoção dos polissacarídeos excede a da lignina, mas só são removidos aqueles facilmente hidrolisáveis.

Um aquecimento rápido "queima" o cozimento devido a condensação da lignina ou lignossulfonatos na presença de SO_2 e na ausência de aniônios bissulfito (HSO_3^-) ou catiônios (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, NH_4^+).

A velocidade de penetração do SO_2 na forma gasosa é maior que do bissulfito que penetra dissolvido no licor. Atingindo-se a temperatura máxima, o SO_2 na ausência do HSO_3^- causa os efeitos acima citados. Porisso a temperatura não deve exceder 110°C se os cavacos não estiverem completamente em

bebidos pelo licor de cozimento. Devido a esse fato costuma-se manter a temperatura de cozimento durante 1 a 3 horas ao redor de 105°C ou aplicar pressão para favorecer a penetração do licor de cozimento, após o que a temperatura é elevada até a temperatura máxima de cozimento.

O rendimento e a qualidade da celulose aumentam com o cozimento conduzido a temperaturas mais baixas.

É comum usar-se temperaturas máximas de 140 a 150°C para o processo sulfito-ácido e entre 160 e 170°C para o bissulfito.

f) Pressão de cozimento

Sua importância reside no controle exercido sobre a composição do licor de cozimento dentro do digestor.

É normal se trabalhar com pressões variando de 5 a 10 kg/cm^2.

g) Tempo de cozimento

O tempo de cozimento é bastante variável em função da composição do licor, tipo de madeira empregada, temperatura máxima, tipo de celulose a ser obtida, etc.

Normalmente os processos sulfitos-ácidos requerem mais tempo de cozimento que os bissulfitos. Os primeiros operam com tempo variando de 8 a 20 horas e os segundos entre 3 a 8 horas.

h) Relação licor-madeira

Expresso em funçãc de litros ou m^3 de licor por kg ou t de madeira a.s. Variam de 2:1 a 6:1. Relações mais estreitas apresentam a vantagem de produzirem licores residuais mais concentrados e portanto mais facilmente recuperáveis.

5.2.7. Processos semi-químicos

Os processos semi-químicos são intermediários entre os processos químicos e mecânicos anteriormente descritos. Consistem basicamente na produção de celulose através de dois estágios: no primeiro a matéria-prima é submetida a um tratamento químico suave que visa a remoção parcial da lignina ou sua degradação e amolecimento. Este estágio é imediatamente seguido por um tratamento mecânico através de refinadores que visam separar ou individualizar as fibras.

Estes processos foram desenvolvidos primordialmente visando o aproveitamento integral da madeira, resíduos de serrarias, etc., com sensível redução dos custos. Em segundo lugar, visando a produção de celulose com rendimentos excepcionalmente elevados. E finalmente, objetivando a utilização de folhosas para a obtenção de celulose com propriedades que, por um lado, se aproxima das celuloses químicas e por outro das pastas mecânicas provenientes de coníferas.

Atualmente, a produção mais generalizada é na produção de celulose semi-química para "miolo" de papelão a partir de madeira de folhosas.

Em princípio, qualquer dos processos químicos poderão ser aplicados na produção de celulose semi-química bastando para isso utilizar condições de cozimento mais suaves, tais como: diminuição da concentração dos agentes de deslignificação no licor, menor temperatura ou tempo de cozimento, etc.

5.2.7.1. Matérias-primas

Qualquer matéria-prima fibrosa pode ser empregada nos processos semi-químicos, porém é usual e mais difundido o uso de madeira tanto de folhosas como coníferas.

As folhosas são mais viáveis pois são menos resistentes ao tratamento químico dado o fato de possuirem menos lignina que as coníferas e ainda darem uma celulose com maior rendimento e de qualidade superior para as finalidades atualmente em uso.

De u'a maneira geral a madeira sem casca produz uma celulose semi-química de qualidade superior e consome menos reagentes no tratamento químico.

Quanto aos cavacos, são recomendados cavacos menores que aqueles utilizados para a produção de celulose química visando uma melhor e mais rápida penetração do licor de cozimento.

5.2.7.2. Classificação dos processos semi-químicos

Existe um número muito grande de processos semi-químicos viáveis técnica e economicamente. Os mais importantes atualmente são:

- Sulfito neutro base sódio ou amôneo (NSSC)
- Bissulfito semi-químico
- Kraft semi-químico usando licor verde

5.2.7.3. Processo sulfito neutro

De todos os processos semi-químicos o sulfito neutro é o mais difundido.

O licor de cozimento consiste de uma solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3) ou sulfito de amôneo $(NH_4)_2SO_3$ tamponado por um dos bufferes seguintes: carbonato de sódio (Na_2CO_3), bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) ou licor verde do processo sulfato ou kraft (Na_2CO_3 + Na_2S). Quando se usa sulfito de amôneo o rítmo de deslignificação é mais rápido porém a celulose produzida é mais escura e de qualidade inferior. A presença das substâncias-tampões ("buffers") é para manter o pH do licor de cozimento em torno de 7-8 pois as mesmas neutralizam os ácidos orgânicos que são formados acima de 120°C. Além disso esses compostos controlam a corrosão do equipamento e aumentam o rendimento. De todos eles o $NaHCO_3$ é o mais recomendado pelo fato de produzir uma celulose mais clara. Neste caso específico o licor de cozimento é preparado borbulhando-se anidrido sulfuroso numa solução de carbonato de sódio.

Buffer consistindo de licor verde é gralmente empregado quando a indústria que emprega este processo possui em anexo uma linha de produção de celulose sulfato ou kraft, com recuperação de licor negro. Isto posto, parte do licor verde é desviada para a unidade de produção de celulose sulfito neutro.

A relação reagente/buffer é em torno de 4:1 quando se deseja obter celuloses branqueáveis e 7:1 para celulose não branqueável.

Normalmente são empregadas as seguintes condições para a produção de celulose:

- %Na_2SO_3 sobre a madeira a.s. ..... 8 - 20%
- % buffer sobre a madeira a.s. ..... 2,5 - 5%
- Relação licor-madeira (m^3/t) ..... 3 a 5:1
- Temperatura máxima de cozimento (^oC) 160-185
- Tempo total de cozimento (h) ..... 2 - 6

O rendimento do processo gira em torno de 65 a 75%. Devido este alto rendimento e a baixa percentagem de produtos químicos empregados por tonelada de celulose, o licor residual do processo normalmente possui um baixo teor de sólidos (7 a 10%). Apesar disto, a recuperação dos agentes de deslignificação é tecnicamente possível e empregada em diversas unidades que operam em escala industrial.

5.2.7.4. Outros processos

Dos demais processos citados, o processo bissulfito semi-químico produz uma celulose de resistências físico-mecânicas inferiores a produzida pelo NSSC. Apesar de deslignificar a matéria-prima mais facilmente, este processo é relativamente pouco empregado.

O processo kraft semi-químico usando licor verde é de introdução recente e a grande vantagem sobre o NSSC é o menor custo da instalação da indústria e particularmente atraente para as fábricas que utilizam o processo sulfato ou kraft convencional.

5.3. Branqueamento

Branquear significa eliminar os compostos não celulósicos ou transformá-los em outros que refletem a luz. É um processo de purificação da celulose.

Existem portanto dois procedimentos para branquear a celulose.

A. Branqueamento sem deslignificação

Baseia-se na utilização de agentes seletivos de branqueamento, que transformam uma parte dos grupos cromóforos, sem alterar porém a lignina. Este método se usa para celuloses com alto teor de lignina (pasta mecânica) semi-química e químico-mecânica.

Nestes casos a deslignificação não é desejável já que diminuiria em muito o rendimento.

B. Branqueamento com deslignificação

Este último método permite uma eliminação quase total da lignina e compostos cromóforos. É utilizado para celuloses químicas, que contêm um teor relativamente pequeno de lignina residual. Unicamente mediante este método é que se pode efetuar um branqueamento permanente a altos valores de alvura (30-90°GE).

Com branqueamento sem deslignificação é difícil alcançar valores de alvura superiores a 70°GE.

5.3.1. Produtos químicos para branqueamento

A eliminação ou transformação parcial dos gripos cromóforos pode ser conseguida usando agentes oxidantes e redutores. Atualmente, por processos de oxidação chega- se a um branqueamento melhor e mais permanente. Nem o método redutor, nem o oxidante produzem um efeito permanente no branqueamento. Pela ação combinada da luz e do oxigênio do ar, certos grupos químicos se transformam gradualmente em compostos coloridos. Este efeito, chamado reversão da cor, é particularmente pronunciado para o branqueamento com redu tores.

<u>Principais Oxidantes</u>

Cl_2, $NaClO_2$, $NaClO$ e $Ca(ClO)_2$, ClO_2, Na_2O_2, H_2O_2, $KMnO_4$, O_2, O_3

<u>Principais redutores</u>

SO_2, Na_2SO_3, $Ca(HSO_3)_2$, $Mg(HSO_3)_2$, $Na_2S_2O_4$, ZnS_2O_4

5.3.2. Indicações da lignina residual

Antes de se iniciar o branqueamento deve-se conhecer a celulose em questão e sua finalidade. Isto é necessário para tornar o processo mais econômico, sem desperdício de agentes químicos e de fibras que seriam degradadas por efeitos drásticos do branqueamento.

A quantidade a se usar do agente de branqueamento é função do teor de lignina e compostos não celulósicos presentes na celulose. Como a análise química destes é demorada, são usados outros métodos mais rápidos, para indicar o teor dos mesmos na celulose:

- Número de permanganato
- Número kappa
- Número de Roe

O índice mais usual no Brasil é o número de permanganato.

Conforme varia o número de permanganato, varia a facilidade de branqueamento:

Nº $KMnO_4$	Branqueamento
menor que 10	muito fácil
de 10 a 25	fácil
de 25 a 35	difícil

Celuloses com número de permanganato maior que 25 são passíveis de serem branqueadas, porém isto não é feito uma vez que haveria consumo elevado de produtos químicos.

5.3.3. O processo de branqueamento

O branqueamento das fibras celulósicas é uma importante etapa na fabricação da celulose para papel.

5.3.3.1. Procedimento padrão

O branqueamento da celulose pode-se conseguir com um ou mais estágios. O estágio é a fase do branqueamento que se inicia com a adição do produto químico, reação do mesmo e concluída com a lavagem da celulose.

O desenvolvimento de processos com vários estágios propiciou a obtenção de celuloses com elevada brancura a custos econômicos.

O procedimento mais comum em branqueamento envolve 3 estágios:

a) Cloração ácida (C)

Visa degradar a lignina, transformando-a em cloro-ligno-compostos solúveis.

b) Extração alcalina (E)

Remoção de parte dos cloro-ligno-compostos insolúveis em água, mas solúveis em solução alcalina quente.

c) Branqueamento propriamente dito com Hipoclorito (H)

Consiste na oxidação dos compostos não celulósicos restantes, por ação do hipoclorito. Deve-se ter um mínimo de produtos a serem oxidados, porque quantidades elevadas de hipoclorito degradam a celulose.

Os principais esquemas de uso pelas fábricas brasileiras que produzem celulose química de eucalipto são:

C / E / H

C / E / H / E / H

C / E / H / D

C / E / D / E / D

C / E / H / D / E / D

P = peróxido

D = dióxido de cloro

6. PRINCIPAIS ENSAIOS DE PRODUÇÃO DE CELULOSES QUÍMICAS REALIZADOS NO BRASIL

O quadro 17 apresenta os principais ensaios de produção de celuloses químicas em escala de laboratório, realizados no Brasil.

Quadro 17 - Espécies e processos ensaiados, rendimento e propriedades das celuloses não-branqueadas.

Espécies	Idade (anos)	Processo	Rendimento (%)		Nº Permanganato	Res. Cel. não Refinada				Res. Cel. Refinada				Ref.
			Bruto	Depurado		(a) °SR	(b) Tração	(c) Arreb.	(d) Rasgo	(a) °SR	(b) Tração	(c) Arreb.	(d) Rasgo	
E. saligna	4	A	54,0	53,0	17,5	-	-	-	-	40	10,7	81,6	112	20
	5	A	50,2	49,1	15,2	17	3,2	11,4	63	40	9,7	65,1	125	23
	5	B	66,0	53,2	101,1(*)	13	2,5	9,5	51	45	6,9	39,8	81	21
	5	B	54,1	53,8	60,3(*)	17	3,4	15,7	76	45	5,5	32,2	66	21
	5	B	56,0	55,5	64,9(*)	17	3,4	14,9	65	45	6,3	38,1	80	21
	5	B	51,0	50,8	41,6(*)	17	3,0	11,9	63	45	4,1	20,6	54	21
	5	B	64,8	57,9	96,7(*)	14	3,0	11,7	58	45	7,5	42,6	82	21
	5	B	53,6	53,5	55,5(*)	16	3,7	17,7	75	45	6,0	36,1	84	21
	5	B	56,3	56,1	64,0(*)	16	3,9	18,4	80	45	6,8	39,4	90	21
	5	B	48,6	48,4	31,0(*)	16	3,0	13,0	69	45	5,0	24,6	62	21
	5	A	47,7	47,0	-	15	1,3	0,28(**)	19	41	6,7	3,8(**)	109	169
	5	A	54,9	54,8	15,0	-	-	-	-	45	12,2	79,0	130	192
	7	A	55,3	55,0	15,0	-	-	-	-	45	11,2	74,4	129	192
	8	C	50,9	49,6	28,4	-	-	-	-	40	7,3	47,5	120	104
	8	C	47,5	47,0	14,3	-	-	-	-	40	8,7	57,2	115	104
	8	A	50,0	46,6	19,9	-	-	-	-	40	9,4	73,6	122	104
	8	A	50,3	46,6	16,0	-	-	-	-	45	10,1	65,8	130	106
	8	A	46,3	45,0	-	14	1,2	0,16(**)	20	36	5,6	3,0(**)	86	169
	10	A	43,9	43,0	-	14	1,2	0,22(**)	20	37	5,8	2,8(**)	90	169
	13	A	46,5	44,5	16,0	-	-	-	-	45	7,9	53,0	133	106
	15	A	47,0	45,1	-	14	1,1	0,22(**)	30	48	6,2	3,5(**)	122	169
	20	A	41,2	40,7	-	14	1,3	0,21(**)	19	44	6,6	3,6(**)	91	169

continua ...

Quadro 17 - Espécies e processos ensaiados, rendimento e propriedades das celuloses não-branqueadas (continuação)

Espécies	Idade (anos)	Processo	Rendimento (%)		Nº Permangato	Res. Cel. não Refinada				Res. Cel. Refinada				Ref.
			Bruto	Depurado		(a) °SR	(b) Tração	(c) Arreb.	(d) Rasgo	(a) °SR	(b) Tração	(c) Arreb.	(d) Rasgo	
E. grandis	5	A	51,4	51,2	14,0	12	2,6	9,7	45	40	6,6	50,0	153	204
	7	A	49,6	48,1	14,4	14	3,8	9,8	57	45	9,8	62,4	138	23
	7	A	54,6	54,3	15,0	-	-	-	-	45	11,6	65,0	121	192
E. alba	5	A	56,0	55,6	15,0	-	-	-	-	45	11,0	71,7	122	192
	7	A	54,0	53,8	15,0	-	-	-	-	45	10,2	64,5	130	192
E. deçais-peana	1	A	46,7	35,2	25,4	16	2,5	7,4	55	44	8,4	55,2	107	23
	1	A	43,1	37,1	21,2	16	3,0	8,8	57	39	8,7	59,2	128	23
	1	A	38,2	36,2	13,4	17	2,9	10,1	49	40	9,2	67,5	111	23
	3	A	54,3	44,1	30,8	11	2,4	3,5	61	44	8,8	57,9	132	23
	3	A	48,9	48,0	15,5	14	3,1	8,5	54	39	8,2	59,1	123	23
	3	A	47,7	47,4	13,2	14	3,0	9,5	41	42	8,4	56,8	110	23
E. paniculata	6	A	47,1	44,3	16,0	-	-	-	-	45	8,0	50,7	121	106
	10	A	51,7	49,6	16,0	-	-	-	-	45	7,7	52,7	144	106
E. citriodora	7	A	49,2	44,5	16,0	-	-	-	-	45	8,3	52,5	135	106
	13	A	47,8	44,6	16,0	-	-	-	-	45	8,4	58,3	150	106

continua ...

Quadro 17 - Espécies e processos ensaiados, rendimento e propriedades das celuloses não-branqueadas (continuação)

Espécies	Idade (anos)	Processo	Rendimento (%)		Nº Permanganato	Res. Cel. não Refinada				Res. Cel. Refinada				Ref.
			Bruto	Depurado		(a) °SR	(b) Tração	(c) Arreb.	(d) Rasgo	(a) °SR	(b) Tração	(c) Arreb.	(d) Rasgo	
E. globulus	3,5	A	55,3	43,5	20,1	17	5,4	21,8	85,0	41	10,5	87,0	103	23
E. dunnii	5	A	53,7	52,8	12,0	14	3,4	7,1	60,0	35	8,2	69,4	171	204
	5	A	57,5	55,0	20,8	10	2,2	10,7	72,0	40	9,2	78,2	157	204
E. robusta	6,5	A	50,2	42,1	26,7	15	3,0	15,0	65,0	40	8,4	69,5	122	23
	6,5	A	49,8	46,2	22,0	15	4,0	10,0	68,0	40	13,1	69,5	121	23
	6,5	A	48,2	45,5	14,8	15	3,2	12,5	70,0	40	10,8	76,0	127	23
E. deanei	7	A	51,2	50,5	15,1	14	3,0	15,1	70,0	34	8,6	72,8	147	204
E. maculata	7	A	48,7	45,0	16,0	-	-	-	-	45	8,6	60,2	139	106
E. viminalis	11	A	50,4	49,4	16,1	15	3,2	11,6	68,0	44	9,3	76,4	109	23
	11	A	48,9	48,7	12,1	16	3,2	14,6	58,0	45	9,7	58,2	116	23
	11	A	46,5	45,7	10,6	15	3,4	11,9	60,0	48	8,4	42,9	124	23

A = Processo sulfato B = Processo magnefita C = Deslignificação alcalina rápida

(a) = grau de moagem expresso em graus Schopper-Riegler

(b) = resistência à tração, expressa como auto-ruptura, em km

(c) = resistência ao arrebentamento, expressa pelo índice de arrebentamento

(d) = resistência ao rasgo, expressa pelo índice de rasgo

(*) = número de kappa (**) = kg/cm^2

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS SOBRE ESPÉCIES DE EUCALIPTO E PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE CELULOSE E PASTA

1) E.amygdalina (28)
   a) Proc. soda (54)

2) E.alba (183, 247)
   a) Proc. sulfato (192, 206)
   b) Proc. soda a frio (230)

3) E.botryoides (46, 247)
   a) Proc. sulfato (206)

4) E.bridgesiana (148)

5) E.calophylla (247)
   a) Proc. sulfato (5, 16, 199, 200)
   b) Proc. NSSC (199, 200)

6) E.camaldulensis (46, 63, 76, 148, 176, 181, 195, 197, 247)
   a) Proc. sulfato (18, 19, 26, 85, 94, 119, 161, 182, 206, 209, 250)
   b) Proc. sulfito (209)
   c) Proc. NSSC (18, 55)
   d) Proc. soda a frio (18, 55, 149, 162)
   e) Proc. mecânico (10, 11, 12, 18, 44)

7) E.capitellata (148, 247)

8) E.citriodora (195, 247)
   a) Proc. sulfato (64, 66, 106, 115)
   b) Proc. NSSC (64)
   c) Proc. soda a frio (64)

9) E.cladocalyx (247)

10) E.cloeziana (195, 247)
    a) Proc. sulfato (26)

11) E.consideniana (148, 247)

12) E.cypellocarpa
    a) Proc. sulfato (249)

13) E.dalrympleana (247)

14) E.decaisneana
    a) Proc. sulfato (23)

15) E.deanei
    a) Proc. sulfato (204)

16) E.deglupta (128, 183, 195, 247)
    a) Proc. sulfato (78, 154)

17) E.delegatensis (54, 148, 237, 247)
    a) Proc. sulfato (29, 51)
    b) Proc. soda (28, 29, 79, 236)
    c) Proc. sulfito (31)
    d) Proc. NSSC (230)
    e) Proc. soda a frio (86, 188, 221)
    f) Proc. mecânico (30, 188)

18) E.diversicolor (247)
    a) Proc. sulfato (199, 200)
    b) Proc. NSSC (199, 200, 246)

19) E.dunnii (183)
    a) Proc. sulfato (204)

20) E.elaeophora
   a) Proc. sulfato (18)
   b) Proc. NSSC (18)
   c) Proc. soda a frio (18)
   d) Proc. mecânico (18)

21) E.eugenioides (148, 247)

22) E.fastigata (148)

23) E.globulus (46, 59, 61, 76, 89, 126, 148, 176, 203, 247)
   a) Proc. sulfato (7, 8, 18, 19, 23, 32, 33, 36, 37, 56, 67, 126, 129, 142, 182, 206, 209, 217, 250, 251)
   b) Proc. sulfito (31, 209, 217)
   c) Proc. soda (146)
   d) Proc. NSSC (18, 55, 129, 207, 235, 251)
   e) Proc. soda a frio (18, 34, 55)
   f) Proc. mecânico (18, 30, 35, 217)

24) E.gomphocephala (46)
   a) Proc. soda a frio (162)

25) E.goniocalix (148)

26) E.grandis (148, 183, 247)
   a) Proc. sulfato (23, 26, 38, 118, 120, 168, 182, 192, 223)
   b) Proc. soda (146)
   c) Proc. NSSC (38)
   d) Proc. soda a frio (118, 168)
   e) Proc. mecânico (118, 168)

27) E.hemipholia (247)
    a) Proc. sulfato (73)

28) E.kertoniana (230)

29) E.lindleyana (148)

30) E.macarthuri
    a) Proc. sulfato (182)

31) E.maculata (247)
    a) Proc. sulfato (106)

32) E.maideni
    a) Proc. sulfato (206)

33) E.marginata (247)
    a) Proc. sulfato (199, 200)
    b) Proc. NSSC (199, 200, 246)

34) E.mielleriana (148)

35) E.nitens (148)

36) E.obliqua (54, 148, 203, 247)
    a) Proc. soda (28)
    b) Proc. sulfito (31, 212)
    c) Proc. NSSC (177, 207)
    d) Proc. soda a frio (221)
    e) Proc. mecânico (30)

37) E.occidentalis (45)

38) E.ovata
    a) Proc. soda (28)

39) E.paniculata
    a) Proc. sulfato (106)

40) E.pilularis (247)

41) E.radiata (148)

42) E.regnans (40, 43, 54, 77, 82, 135, 148, 166, 167, 174, 203, 224, 225, 247, 248)

a) Proc. sulfato (4, 71, 74, 80, 171, 175, 182, 230)

b) Proc. soda (28, 71, 140, 175)

c) Proc. sulfito (6, 31)

d) Proc. NSSC (131, 175, 177, 207, 246)

e) Proc. soda a frio (188, 221, 240, 243, 244)

f) Proc. mecânico (3, 30, 35, 71, 188, 220, 234)

43) E.robusta (195, 197, 247)

a) Proc. sulfato (23, 64, 117)

b) Proc. NSSC (64, 153, 230)

c) Proc. soda a frio (64)

44) E.rubida (148)

45) E.rudis (206)

46) E.saligna (76, 148, 176, 183, 195, 196, 197, [illegible], 247)

a) Proc. sulfato (1, 18, 20, 25, 58, 64, 100, [illegible], 105, 106, 112, 141, 157, 169, 184, 192, 206, 209, 230)

b) Proc. soda (58, 69)

c) Proc. sulfito (21, 31, 69, 108, 147, 186, 209, 230)

d) Proc. NSSC (18, 57, 58, 64, 186, 187)

e) Proc. soda a frio (18, 64, 230)

f) Proc. termomecânico (87)

g) Proc. mecânico (18)

47) E.sideroxylon (18)

48) E.sieberi (54, 148, 247, 249)

49) E.tesselaris

a) Proc. sulfato (26)

50) E.tereticornis (67, 76, 183, 195, 197, 247)

a) Proc. sulfato (64, 106, 121, 125, 176, 230)

b) Proc. sulfito (230)

c) Proc. NSSC (64,84)

d) Proc. soda a frio (64, 124, 149, 151, 230

e) Proc. mecânico (116, 123)

51) E.tetrodonta

a) Proc. sulfato (74, 75, 76)

52) E.torelliana

a) Proc. sulfato (26, 122)

53) E.trabuti (46, 247)

54) E.urophylla

a) Proc. sulfato (26)

55) E.viminalis (46, 54, 148, 183, 247)

a) Proc. sulfato (23, 182, 206)

b) Proc. soda (28)

c) Proc. sulfito (212)

d) Proc. soda a frio (149)

8. BIBLIOGRAFIA

1. ANÔNIMO, 1953 - Pulping of South-American-grown Eucalyptus saligna. Rep. Commonw. sci. industr. Res. Organ. Aust. (2):89. (FA)

2. ANÔNIMO, 1955 - The pulping of tension wood. Rep. Commonw. sci. industr. Res. Organ. Aust. (FA)

3. ANÔNIMO, 1956 - Pulping of tension wood - Rep. Commonw. sci. industr. Res. Organ. Aust. (FA)

4. ANÔNIMO, 1957 - Mechanism of delignification. Rep. Commonw. sci. industr. Res. Organ. Aust. (FA)

5. ANÔNIMO, 1970 - Eucalyptus calophylla as a source of pulpwood. Rep. For. Prod. Aust., 1969/1970. (FA)

6. ANÔNIMO, 1973 - Pulping of Eucalyptus regnans with sulphur dioxide solutions. Appita, Melbourne, 27(2):123-6. (FA)

7. AGUILA, J.O., 1961 - Eucalyptus sulfate digestion. Sulfidity as variable. Ion 20(234):1-3. (CA)

8. AHLEN,L. & GORANSSON,S., 1968 - Properties of prehydrolysis - kraft dissolving pulp from Eucalyptus globulus. Svensk Papperstid 71(1):1-6. (ABIPC)

9. ALMEIDA,M.M., 1971 - Pastas mecano-químicas de eucaliptos. O Papel, São Paulo, 32(3):27-36.

10. AMICI,V. & PASTINA,F., 1961 - Mechanical pulp from Eucalyptus camaldulensis. Cellulosa e Carta, Roma,17(3): 17-34. (CA)

11. AMICI,V. & PASTINA,F., 1964 - The operation of a pocket grinder and the determination of grinding pressure . Second report on mechanical pulp from Eucalyptus camaldulensis Dehn. Cellulosa e carta, Roma,15(2):7-32. (ABIPC)

12. AMICI,V. & PASTINA,F.,1965 - Third communication on Eucalyptus rostrata mechanical pulp. Cellulosa e Carta Roma,16(7):14-20. (FA)

13. ANDRADE,E.N., 1961 - O eucalipto, Jundiaí, 2ª ed., Cia. Paulista de Estradas de Ferro, 667 p.

14. ANSEJO,J.L.M. & BARBADILLO,G.P., 1958 - Pastas de eucaliptos espanhois: seu emprego na fabricação de papel. Convenção Anual da ABCP, 1ª, São Paulo, 11 p.

15. ASSOCIAÇÃO PAULISTA DOS FABRICANTES DE PAPEL E CELULOSE, 1975 - Relatório Estatístico, São Paulo, 200 p.

16. BAIN, R.B. et allii, 1973 - Bleached sulfate pulp from representative sample of marri (Eucalyptus calophylla) from Western Australia. CSIRO, Melbourne, 4:1-23.

17. BAKLIEN,A., 1960 - The effects of extraction on black liquor from eucalypt pulping. Appita, Melbourne,14(1): 5-17.

18. BARBADILLO,G.P., 1967 - Summary of Spanish experiments on the pulping of eucalypts. Appita, Melbourne,21(2): 27-40. (CA)

19. BARBADILLO,G.P., 1967 - Sulfate pulps from Eucalyptus mixtures. Bol. Assoc. Mex. Tec. Ind. Celul. Pap., 7(1):46-56. (ABIPC)

20. BARRICHELO,L.E.G., 1968 - Celulose sulfato de madeira de kiri e eucalipto: Convenção Anual da ABCP, 1ª, São Paulo, 16 p.

21. BARRICHELO, L.E.G., 1972 - Celulose magnefita de madeira de Eucalyptus saligna Smith. Convenção Anual da ABCP , 5ª, São Paulo, 293-316.

22. BARRICHELO, L.E.G., 1972 - Química da Madeira, Piracicaba, ESALQ-CALQ. 40 p. mimeografado.

23. BARRICHELO, L.E.G. & FOELKEL, C.E.B., 1975 - Estudos para a produção de celulose sulfato de seis espécies de eucalipto. In: Seminário de Integração Floresta-Indústria - Piracicaba, IPEF, 34-68.

24. BARRICHELO, L.E.G. & BRITO, J.O., 1976 - El eucalipto como matéria-prima para celulosa en Brasil. 31 p. mimeografado.

25. BARRICHELO, L.E.G. & FOELKEL,C.E.B., 1975 - Produção de celulose sulfato a partir de misturas de madeira de Eucalyptus saligna com pequenas proporções de cavacos de Bambusa vulgaris var. vitatta. IPEF, Piracicaba,(10) : 93-9.

26. BARRICHELO,L.E.G. & BRITO,J.O., 1976 - Potencialidade de espécies tropicais de eucalipto para a produção de celulose sulfato. 55 p. mimeografado.

27. BASTOS, A.M., 1935 - Os caracteres anatômicos das madeiras. Sua variabilidade, interpretação e descrição. Separata do Boletim do Ministério da Agricultura, 1-24.

28. BATCHELOR, B.K. et alii, 1970 - Assessment of a forest for pulping. Appita, Melbourne,24(1):27-44. (ABIPC)

29. BATCHELOR, B.K. et allii, 1971 - The assessment of a forest for pulping. Appita, Melbourne, 24(4):253-60. (ABIPC)

30. BENJAMIN, L.R., 1927 - Grinding of immature eucalypts for mechanical pulp and possibilities of manufacturing newsprint in Australia. Australia Council Sci. Ind. Research Bull.31:5-38.(CA)

31. BENJAMIN,L.R. & SOMMERVILLE,J.L., 1928 - Paper pulp and cellulose from eucalypts by the sulfite process. Australia Councie Sci. and. Ind. Res. Bull. 37:5-67.

32. BHAT,R.V. & KARNIK,M.G., 1955 - Indigenous cellulosic raw materials for the production of pulp paper and board. Part XXVI - Chemical pulps and writing and printing papers from Blue gum (Eucalyptus globulus Labill.) Indian Pulp and Paper, 10:1-6.

33. BHAT,R.V. et alii, 1956 - Indigenous cellulosic raw material for the production of pulp paper and board. Parte XXVIII - Wrapping papers from Blue gum (Eucalyptus globulus Labill). Indian Forestes 82:514-21.

34. BHAT, R.V. & GUPTA,P.R., 1956 - Cold caustic soda pulps and cheap grade writing and printing papers from Blue gum (Eucalyptus globulus Labill.) Indian For. Bull.211 :1-11.

35. BHAT,R.V. & VIRMANI,K.C., 1956 - Caustic soda treatment of Blue gum ground wood. Indican For. Leafl.156:1-5.

36. BHAT,R.V. & SINGH,M.M., 1957 - Viscose rayon pulp from Blue gum (Eucalyptus globulus) by water-prehydrolysis sulfate process. Indian Forest Bull.218:1-2.

37. BHAT,R.V. et allii, 1958 - Braille paper from Blue gum (Eucalyptus globulus Labill). Research and Industry 3(10):265-6.

38. BISWAS,B., 1969 - High-yield pulping of tropical hardwoods. Ippta 6(5):65-71.

39. BLAND,D.E. et alii, 1952 - Mechanism of alkaline pulping of eucalypt woods. Sub-project pp. 16-1 - Kinetics of delignification of E.regnans wood by NaOH and Na_2S. Division of Forest Products, CSIRO, Melbourne, 1-8. (FA)

40. BLAND,D.E. & BATTERHAM, A., 1954 - Delignification of the wood of Eucalyptus regnans by sodium hydroxide and by sodium sulfite. Australian J. Appl. Sci. 5: 41-50. (FA)

41. BLAND,D.E. & MENSHUN,M., 1970 - The composition and reactive group of the lignin of E.regnans. Appita , Melbourne,23(6):427-33. (FA)

42. BLAND,D.E. & MENSHUN, 1971 - Determination of total lignin and polyphenol in eucalypt woods. Appita,Melbourne,25(2):110-5. (FA)

43. BLAND,D.E. et alii, 1975 - Colour producing reactions of Eucalypt (E.regnans) lignins with iron and air (as possible sources of colour during grinding and pulping). Appita, Melbourne,28(5):316-20.

44. BOSIA, A., 1961 - Bleaching of groundword pulp of Eucalyptus wood - Cellulosa e Carta, Roma, 12(4):5-13. (CA)

45. BOSIA,A., 1963 - Characteristics of papers made from six Eucalyptus species. Cellulosa e Carta, Roma , 14(5):9-18.

46. BOSIA,A. et allii, 1968 - Papermaking characteristics of a further six eucalypt species - Cellulosa e Carta,Roma,16(9):7-27. (FA)

47. BRASIL,M.A.M. & FERREIRA,M., 1971 - Variação da densidade básica da madeira de Eucalyptus alba Reinw,E. saligna Smith e E.grandis Hill ex-Maiden aos 5 anos de idade, em função do local e do espaçamento.IPEF, Piracicaba,(2/3):129-49.

48. BRASIL,M.A.M. & FERREIRA,M., 1972 - Variação da densidade básica e das características das fibras em Eucalyptus grandis Hill ex Maiden ao nível do DAP - IPEF, Piracicaba,(5):81-90.

49. BRASIL,M.A.M. et alii, 1972 - Variação das características e das propriedades físico-mecânicas com refinação da celulose sulfato de madeira de Eucalyptus saligna Smith - IPEF, Piracicaba (5):33-44.

50. BRAY,M.W., 1945 - Possibilities of hardwords for pulping - Paper Trade Journal 120(21):44-46.

51. BRIGGS,D.A.E. et alii, 1955 - Sulfate pulping of Eucalyptus gigantea - Australian Pulp and Paper Ind., Tech. Assoc. Proc. 9:59-66. (CA)

52. BRITO,J.O. & BARRICHELO,L.E.G., 1976 - Monografia sobre casca - SQCP - ESALQ - USP . Não publicado.

53. BROWNING,B.L., 1963 - The chemistry of wood- Interscience Publishers - New York. 689p.

54. BRYANT,L.H., 1953 - Pulp and paper from Australia eucalypts. Tech.Notes For.Comm.7(4):11-5.

55. BUSTAMENTE,E.L. & CAPEROS,S.A., 1964 - Utilizations of small dimensioned wood of Eucalyptus globulus and E. camaldulensis as a pulp raw material. Inst. Forestal Invest. Exper., Madri, Bol. 87:1-173.

56. BUSTAMANTE,E.L., 1966 - The use of small wood for pulping. An.Inst.For.Invest.Exp.I:5-24.(FA)

57. CARVALHO,J.S., 1954 - Determination of permanganate value and hypoclorite consumption in neutral sulfite pulps from Eucalyptus saligna. Anais Assoc.Brasil.Química 13: 25-30. (CA)

58. CARVALHO,J.S., 1959 - Pastas semi-químicas e químicas de Eucalyptus saligna Smith. Serviços Florestais e Agricolas, Portugal, 1-44.

59. CARVALHO,A., 1963 - Conversion and air drying of wood of Eucalyptus globulus. Serv.Flor.Agric., Portugal, nº 188-E3:1-36. (FA)

60. CARVALHO,P. de C.T. & DRUGNER,T.L., et alii, 1971 - Congresso Florestal Argentino, 1º, Sésion B-IV, 649-68.

61. CASTAGNE,E., 1953 - Chemical analyses of wood for paper. Rapp.Inst.Nat.Etude Agron.Congo belge 1953, 1954:499-500.

62. CE BAUER, 1974 - Produção em planta piloto de pastas mecânicas a partir de eucalipto, pinho araucaria e pinho elliotti. Convenção Anual da ABCP, 7ª, São Paulo, 205-11.

63. CENTOLA, G., 1963 - The possibilities of utilization of some hardwoods in the paper industry. Ind.Carta, Milão 1(5):216-28. (CA)

64. CHAO,S.C. & LIN,T.N., 1968 - Experiments on pulping and papermaking of Eucalyptus - T'ai-wan Sheng Lin Yeh Shi Yen So Ho Tso Pao Kao 16:1-10. (CA)

65. CHATURVEDI, A.N., 1976 - Eucalypts in India. Indian Forester 102(1):57-63.

66. CHAWLA,J.S. et alii, 1970 - Prehydrolysis sulfate pulp from Eucalyptus citriodora. Indian Pulp Paper 24(7): 333-5.

67. CHINCHOLE,P.R. & MEHTA,N.S., 1968 - Anatomical and chemical characteristics of Indian hardwoods with special reference to their suitability for pulp (2). Eucalyptus globulus, Erythorine suberosa, Angogeissus latifolia. Indian Pulp Paper 22(9):507-14. (ABIPC)

68. CHINCHOLE,P.R. & APTE,K.P., 1969 - Anatomical and chemical characteristics of Indian hardwoods with special reference to their suitability for pulp. Part III - (1) Hevea brasiliensis, (2) Eucalyptus tereticornis (3) Pterocarpus marsupium. Indian Pulp Paper 23(9): 521-27.

69. CHITTENDEN,A.E. & COOMBER,H.E.,1951 - Eucalyptus saligna wood from South Africa - Colonial Plant and Animal Products 1(4):299-308.

70. CLARKE,E.G.A., 1976 - Continuous cold soda semichemical pulping. Appita, Melbourne, 29(5):383-86.

71. COHEN,W.E., 1944 - Hardwood pulps for papermaking. Proc. Tech.Sect.Paper Makers' Assoc.Gt.Brit. & Ireland 24: 354-7.

72. COHEN,W.E. & MACKNEY,A.W., 1951 - Influence of wood extractives on soda and sulphate pulping. Proc.Aust. Pulp Pap.Ind.Tech.Ass.5:315-36. (FA)

73. COHEN,W.E., 1960 - Papermaking properties of dense eucalypt woods. I. Effects of physical treatments and chemical additives on Eucalyptus haemiphoia sulfate pulp. Appita , Melboune, 14:108-24.

74. COLLEY, J., 1973 - Influence of vessel elements on the picking tendency of eucalypt pulps. Paper Technol 14(5): 293-6.

75. COLLEY,J., 1973 - Properties of blends of high-and low-density eucalypt pulps. Appita, Melbourne, 26(6):430-6.

76. COLLEY,J., 1973 - Properties of blends of Eucalyptus tetrodonta and Pinus radiata pulps. Appita,Melbourne,27(1):35-41.

77. COLLEY,J., 1975 - Factors affecting the vessel picking tendency of hardwood pulps. Appita, Melbourne, 28(6):392-8.

78. COLLEY,J. & WARD,J., 1976 - Studies on the vessel picking tendency of Eucalyptus deglupta kraft pulp. Appita, Melbourne,29(5):344-8. (ABIPC)

79. CRAWFORD,I.A. et alii, 1972 - Variation in pulping quality within two trees of Eucalyptus delegatensis - Appita, Melbourne, 25(5):353-8. (CA)

80. CROOK,F.M. et alii, 1970 - Effects of high-energy radiation on the kraft pulping of eucalyptus - Holzforschung 24(6): 184-90.

81. CURRO,P., 1957 - Variazione stagionale dell'umitá e variazone della densitá basale in 4 plante di Eucalyptus camaldulensis Dehn. Publ. Cent. Sper. agric. for., Roma 1: 215-26. (FA)

82. DADSWELL,H.E. et alii, 1959 - What are the wood properties required by the paper industry in the trees of the future? Tappi, Atlanta, 42(7):521-6.

83. DADSWELL,H.E. & WATSON,A.I., 1961 - Influence of the morphology on paper properties. CSIRO, Melbourne, 1-6.

84. DATHATHREYA,C.T. et allii, 1969 - Neutral sulfite chemimechanical pulping of eucalyptus hybrid. Ippta 6(2):7-11.

85. DAUGY,L. YASIN,M., 1968 - Preliminary pulping studies on Eucalyptus tree (Eucalyptus camaldulensis) and Mazu leaves (Mannovihops ritchieana). Pakistan J. For. 18 (4):455-67. (FA)

86. DEAN,J.C. et allii, 1968 - Potencial of eucalypt cold soda pulp to produce greaseproof papers. Appita, Melbourne,22(1):30-44. (ABIPC)

87. DEFIBRATOR, 1975 - Pasta termomecânica segundo o processo defibrator com referência especial ao Eucalyptus saligna. O Papel, São Paulo, 36(2):49-56.

88. DINWOODIE,J.M., 1965 - The relationship between fiber morphology and paper properties: a review of literature - Tappi, Atlanta,46(8):440-46.

89. DUPONT,G. & SOUM,M., 1927 - Investigation on the utilization of some Maroccan woods. Bull inst. pin 33:41-4. (CA)

90. ELLOY,E.H.C. et allii, 1974 - Determination of cooking degree in NSSC pulping of eucalypts. Appita, Melbourne, 28(1):21-8.

91. ESLYN,W.E. & LAUNDRIE,J.F., 1973 - How anaerobic storage affects quality of Douglas-fir pulpwood chips. Tappi, Atlanta ,56(7):125-31.

92. ESLYN,W.E. and LAUNDRIE,J.F., 1975 - Effect of anaerobic storage upon quality of aspen pulpwood chips. Tappi, Atlanta, 58(6):109-10.

93. FAO, 1973 - Guia para planificar empresas y fabricas de pasta y papel. Roma, 425 p.

94. FAHMY,Y.A. & ASHMAWY,E.E., 1959 - Suitability of Eucalyptus camaldulensis for the productions of viscose pulps. Appita, Melbourne, 12(20):210-15. (CA)

95. FEIST,W.C. et allii, 1972 - Determining loss of wood substance in outside chip storage: a comparision of two methods. USDA Forest Service-Madison Research Paper FPL 189:1-8.

96. FEIST,W.C. et alii, 1973 - Effect of storing green wood chips at elevated temperatures - Tappi, Atlanta, 56(8): 91-5.

97. FERREIRA,M., 1970 - Estudo da variação da densidade básica da madeira de Eucalyptus alba Reinw e Eucalyptus saligna Smith, IPEF, Piracicaba (1):83-96.

98. FERREIRA,M., 1972 - Variações na densidade básica da madeira de plantações de Eucalyptus grandis a 11, 12, 13, 14 e 16 anos de idade. IPEF, Piracicaba (4):65-89.

99. FOELKEL,C.E.B. et alii, 1971 - Métodos para determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. IPEF, Piracicaba,(2/3):65-74.

100. FOELKEL,C.E.B. & BARRICHELO,L.E.G., 1974 - Variações nas propriedades físico-mecânicas de celulose kraft de Araucaria angustifolia quando substituída parcialmente por celulose sulfato de Eucalyptus saligna. Convenção Anual da ABCP, 7ª, São Paulo, 131-5.

101. FOELKEL,C.E.B., 1975 - Rendimentos em celulose sulfato de Eucalyptus spp em função do grau de deslignificação e da densidade da madeira. IPEF, Piracicaba(9):61-77.

102. FOELKEL,C.E.B. & BARRICHELO,L.E.G., 1975 - Tecnologia de celulose e papel, Piracicaba, ESALQ, CALQ, 207p.

103. FOELKEL,C.E.B. & BARRICHELO, L.E.G., 1975 - Avaliação das madeiras para produção de celulose através de suas características estruturais: uma referência especial para o gênero Eucalyptus. Seminário de Integração Floresta-Indústria. Piracicaba,IPEF,5-33.

104. FOELKEL,C.E.B. & BARRICHELO,L.E.G., 1975 - Deslignificação rápida de madeira de Eucalyptus saligna para produção de celulose. O Papel, São Paulo, 36(9):59-62.

105. FOELKEL,C.E.B. & BARRICHELO,L.E.G., 1975 - Mistura de celulose de Eucalyptus saligna e Pinus caribaea var. caribaea. IPEF, Piracicaba (10):63-76.

106. FOELKEL,C.E.B. et allii, 1975 - Estudo comparativo das madeiras de Eucalyptus saligna, E.paniculata, E.citriodora, E.maculata, E.tereticornis para produção de celulose sulfato. IPEF, Piracicaba,(10):17-37.

107. GALVÃO,A.P.M., 1974 - Anatomia da madeira - Curso de Engenharia Florestal - ESALQ-USP - 35p. mimeografado.

108. GIERTZ,H.N., 1974 - Chemimechanical pulping of hardwoods. Symposium International EUCEPA, Madrid. Paper 11:1-35.

109. GIORDANO,G., 1969 - Alterations of stored pulpwood.Cellulosa e Carta, Roma, 20(10):23-6. (ABIPC)

110. GLEESON,G.L., 1960 - Eucalypt as a raw material for pulp and paper in Australia. Svensk Pappertidning 15:477-483.

111. GOLFARI,L. & PINHEIRO NETO,A., 1970 - Escolha de espécies de eucalipto potencialmente aptas para diferentes regiões do Brasil. Brasil Florestal 1(3):1-23.

112. GOMIDE,J.L. et alii, 1972 - Kraft pulping and fiber characteristics of five brazilian woods. Wood Fiber 4 (4):158-69. (CA)

113. GONZALEZ QUEIROZ, M., 1971 - Behavior of several species of Eucalyptus in sulfate pulping. Timber Bull. Europa 23, Suppl. nº 5. (ABIPC)

114. GREAVES,H., 1970 - Biodeterioration in wood chips. CSIRO Melbourne,(378).1-3.

115. GUHA,S.R.D. & PRASAD,B.D., 1961 - Chemical pulps for writing and printing papers from Eucalyptus citriodora . Indian Forester 87(12):768-70.

116. GUHA,S.R.D. et alii, 1962 - Mechanical pulp from Eucalyptus tereticornis. Indian Forester 18(7):512-15.

117. GUHA,S.R.D. et allii, 1965 - Chemical pulps for writing and printing papers from Eucalyptus robusta. Indian Forester 9(15):294-96.

118. GUHA,S.R.D. et allii, 1967 - Chemical semichemical and mechanical pulps from Eucalyptus grandis. Indian Forester 93(6):360-72.

119. GUHA,S.R. & KUMAR,K., 1968 - Chemical pulps for writing and printing paper from Eucalyptus camaldulensis . Indian Forester 94(2):191-3.

120. GUHA,S.R.D. et allii, 1968 - Studies on the effects of pulp blending. Indian Pulp Paper 23(2):157-61.

121. GUHA,S.R.D. et allii, 1968 - Utilization of Eucalyptus hibrid (Mysore gum) grown in U (TTAR) P(RADESH) for the production of wrapping paper, writing paper, and rayon - grade pulp Ippta5(3):T169-74.

122. GUHA,S.R.D. et allii, 1970 - Eucalyptus torreliana as a raw material for paper pulp. Indian Forester 96(7) : 530-4.

123. GUHA,S.R.D. et allii, 1970 - Production of newsprint grade paper from a mixture of mechanical pulp from Eucalyptus - Hybrid and soda semi-chemical pulp from bagasse. Indian Forester 96(10):732-9.

124. GUHA,S.R.D. et allii, 1970 - Production of newsprint from a mixture of cold-soda pulps from bagasse and Mysore gum. Ippta 7, conference Nº 49:1-59.

125. GUHA,S.R.D. et allii, 1970 - Effect of age on pulping properties of Eucalyptus hybrid (E.tereticornis). Indian Forester 96(5):361-5.

126. GUPTA,M.K., 1966 - Rayon-grade pulp from Indian hardwood (1) Processing of Eucalyptus globulus (Blue gum). Indian Pulp Paper 21(4) 271-7.

127. HANS,A.S. et allii, 1972 - Wood quality in E.grandis (Hill) Maiden, grown in Zambia: Holzforschung 26(4): 138-41.

128. HARRIS,E.D. et allii, 1973 - A quantitative assessment of defective wood in plantation - grown Eucalyptus deglupta BL. IUFRO-5 Proceedings (2):428-37.(ABIPC)

129. HATA,K. et allii, 1971 - Some experiments of pulping of Eucalyptus wood. Tech.Bull.Faculty of Agriculture Kagwa University 23(1):92-6. (FA)

130. HEMINGWAY,R.N. & HILLIS,W.E., 1972 - Alkaline oxidation of eucalypt extractives - Appita, Melbourne,25(6):445-54. (FA).

131. HIGGINS,H.G. et alii, 1967 - Some basic aspects of NSSC pulping (of eucalypts). Appita, Melbourne,20(6):126-36.

132. HIGGINS,H.G., 1969 - Fibras longas e curtas na fabricação de papel. O Papel. São Paulo 30(5):35-40.

133. HIGGINS,H.G., 1969 - Technical assessment of Eucalypt pulps in the papermaking economy. Appita, Melbourne, 23(6):417-26.

134. HIGGINS,H.G. et alii, 1958 - The structure and properties of paper. Tappi, Atlanta, 41:193-204.

135. HIGGINS,H.G. et alii, 1973 - Sequential alkaline digestion. Appita, Melbourne, 27(1):41-6.

136. HIGGINS,H.G. et alii, 1973 - The density and structure of hardwoods en relation to paper suface characteristics and other properties. Appita, Melbourne 1-56.

137. HILLIS,W.E. & CARLE,A., 1959 - Influence of extractives on eucalypt pulping and papermaking. Appita, Melbourne, 13:74-81. (CA)

138. HILLIS,W.E., 1969 - The contribution of polyphenolic wood extractives to pulp colour. Appita, Melbourne, 23(2):89-101. (FA)

139. HILLIS,W.E., 1972 - Formation and properties of some extractives. Phytochemistry 11:1207-18. (FA)

140. HOBDEN,J.F., 1956 - Mechanism of alkaline pulping. Australian Pulp & Paper Ind., Tech.Assoc.Proc. 10:99-127.

141. HOLINGREN,H. et allii, 1949 - Cellulose production from Eucalyptus saligna by the sulfate process. 4th Mee - ting Tech. Comm. Wood Chem. Brussels, Food and Agr. Organization United Nations, Rome, Italy, 106:1-10.

142. HOPNER,T., 1958 - Raw material for pulp from the whole world. Papier 12(5/6):92-100. (FA)

143. HULME,M.A. & SHIELDS,J.K., 1973 - Treatments to reduce chip deterioration during storage. Tappi, Atlanta , 56(8):88-90.

144. INSTITUTO BRASILEIRO DE DESENVOLVIMENTO FLORESTAL, 1967 - Reflorestamento no Brasil, Rio de Janeiro, 10p. mimeografado

145. ISTAS,J.R. et alii, 1954 - Suitability of Belgian Congo hardwoods for paper pulp. Publ. Inst. nat. Etude agron. Congo Belge (Ser. Tech.);43:1-121.

146. ISTAS,J.R. & RAEKELBOOM,E.L., 1959 - Study of the chemi cal biometrical, and paper-making characteristics of the wood of five fast-growing broadleaved species . Bull Agr. Congo Belge 50(4):1037-51.

147. JAYME,G. & BRANSCHEID,F., 1959 - High-strength sulfite pulps from Eucalyptus saligna. Das Papier 13:284-6.

148. JEFFRENS,R.B., 1954 - Pulp and paper making from eucalypts in Australia. The world's Paper Review, 142(22): 1825-44.

149. JOHNSON,W., 1969 - Ensaios do sistema cold-soda com espécies brasileiras de eucalipto. Seminário de Celulose da ABCP, 1º, São Paulo, 7p.

150. JONES,D., 1969 - Spotlight on eucalypts at technical meeting in Brazil. Pulp and Paper Mag. Can. 70(4):50-3.

151. JOSHI,P.P. e BIHANI,B.L., 1968 - Newsprint from eucalypts hibrid. I. Laboratory trials. Indian Pulp.Paper 23(6):377-81.

152. KAVATHERAR, A.V., 1964 - Eucalyptus pulping in Australia. Ippta Souvenir nº 115-18.

153. KELLER,E.L. et allii, 1958 - Neutral sulfite semichemical pulping of guaba (Inga vera), yagrumo hembra (Cecropia peltata) and eucalyptus (Eucalyptus robusta) from Puerto Rico. Forestry Prod. Laboratory, Madison, EUA. Reprt. 2127:1-14.

154. KOEPPEN,A.VON, 1958 - Pulping studies on Eucalyptus deglupta Bl., Bruguiera parviflora Wight and Arn., Avicennia marina (Forsk) Vierh. Tappi, Atlanta,41 (8):460-4. (FA)

155. KROGH,G., 1960 - Data with regard to cellulose production from Eucalyptus in Brazil. Svensk Papperstidn 63.

156. KROGH,G., 1975 - O Problema da casca do eucalipto. In: Seminário de Integração Floresta-Indústria, Piracicaba, IPEF, 157-64.

157. LEBRÃO,R.M. et allii, 1963 - Influência do teor de umidade da madeira de E.saligna, sobre o processo de fabricação de celulose. Seminário da Comissão de Celulose e Conexos, 2º, ABCP, São Paulo, 12p.

158. LEON,A. & BORGES,L.C., 1967 - Paper making of Eucalyptus species. Appita, Melbourne,21(2):41-8.

159. LEONARDOS,R.B., 1970 - Fábrica de papel do Brasil supera problemas usando celulose 100% de eucalipto. O Papel, São Paulo, 31(7):39-52.

160. LETHLEAN,H.V., 1949 - Production of mechanical pulp from eucalypt wood. Proc.Australian Pulp Paper Ind., Tech. Assoc.3:1-13.

161. LEWIN,M. & LENGYEL,M., 1956 - Preparation of pulps by the sulfate process from Eucalyptus rostrata grown in Israel and their bleaching. Bulletin of the Research Council of Israel 5(2-3):181-214.

162. LEWIN,M. et allii, 1961 - Cold alkali pulping of eucalyptus wood - The Bulletin of the Research Council of Israel 10(3):1.

163. LEE,R.S., 1953 - Importance of eucalyptus as a raw material in the Australian paper industry. Assoc. Tech. Ind. Pap. Bull 132-7.

164. LAWSON,J.D. & FISH,E.J., 1963 - Flow of paper pulp suspensions through pipes: preliminary investigations . Appita, Melbourne, 17(1):3-8.

165. LOSCHBRSDNT,F., 1952 - Tropical fibre materials for pulp. Norsk Shogind 6(8):226-41.

166. MAMERS,H. & GRAVE,N.C., 1973 - Pulping of Eucalyptus regnans with concentrated sulfur dioxide solutions. Appita, Melbourne, 27(2):123-6.

167. MAMERS,H. & GRAVE,N.C., 1974 - Vapor-phase sulfur dioxide pulping of Eucalyptus regnans. Appita, Melbourne , 28(3):159-63.

168. MATHUR,G.M. & SHARMA,Y.K., 1969 - Newsprint from Eucalyptus grandis. Indian Pulp Paper 23(11)609-11.

169. MAZZEI,F.M. & OVERBECK,W., 1966 - Investigação da influência da idade nos característicos físicos e químicos do lenho e das pastas celulósicas de Eucalyptus saligna, São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas. (Publicação nº 758), 29p.

170. MELLER,A., 1952 - Chemical pulps from Australian Eucalyptus. Tappi, Atlanta, 35(4):178-80.

171. MELLER,A., 1950 - Eucalyptus pulps from water prehydrolysis and sulphate pulping. Tappi, Atlanta, 33(5) : 248-53.

172. MELLO,H.A., 1958 - Aspectos do emprego de fertilizantes minerais no reflorestamento de solos de cerrados do Estado de São Paulo com Eucalyptus saligna Smith. Convenção Anual da ABCP, 1ª, São Paulo, 18p.

173. MELO, R.J., 1973 - Identificação micrográfica de fibras celulósicas. Contribuição para a análise de pastas e papéis. Instituto de Investigação Agronômica de Angola. Série Científica nº 31.

174. MEREWETHER,J.W.T., 1954 - Effect of alkaline pulping on the lignin of Eucalyptus regnans. Tappi, Atlanta, 37:483-7.

175. MICHELL,A.J., WATSON,A.J., HIGGINS,H.G., 1965 - An infrared spectroscopic study of delignification of Eucalyptus regnans. Tappi, Atlanta, 48(9):520-32.

176. MORUD,B., 1972 - Papermaking properties of hardwood pulps. Nor Skogind 26(2):30-2.

177. MURPHY,D.C., 1964 - Neutral sulphite pulping of Huon valley eucalypt. Appita, Melbourne,18(2):69-78.

178. NELSON,P.F., 1969 - Ellagic acid and the pulping of Eucalypts. Holzforschung 19(4):102-105.

179. NELSON,P.F. et allii, 1970 - The influence of extractives on some properties of Eucalyptus kraft pulp. Appita, Melbourne, 24(2):101-7.

180. NELSON,N.D. & HEATHER,W.A., 1972 - Wood color basic density and decay resistance in heartwood of fast-grown E.grandis Hill ex Maiden. Holzforchung 26(2):54-60.

181. NISI,D., 1966 - Tannin chemistry and the isolation of a precursor compound of the red color of Eucalyptus camaldulensis wood. Cellulosa e Carta, Roma,17(6):18 - 23.

182. ORDONEZ,C.V. & ZILLI,N., 1973 - Study of the papermaking properties of several varieties of Eucalyptus cultivated in our country (Argentina). ATIPCA, Buenos Aires,12(1):2-6, 8-28, 30-31

183. OUDSHOORN, W., 1974 - Pine and Eucalyptus plantations in South America: their establishment, yield, and potential as a source of pulp and/or wood fibre markets. Symposium of Utilization New Forest Resources (Madri): 535-49.

184. OVERBECK,W., 1968 - Ensaios de branqueamento com pastas celulósicas de Eucalyptus saligna obtidos pelo processo-sulfato. Boletim Informativo da ABCP, São Paulo, 9(1):16-22.

185. OYE,R. et alii, 1970 - Influence of extractives on eucalyptus pulping. Timber Bull. Europe 23, Suppl. nº 5: 24-48.

186. PANCIROLLI,F., 1954 - Semichemical pulps from Eucalyptus saligna. Cellulosa e Carta, Roma,5(3):8-21.

187. PANCIROLLI,F. & GERAGIOLI,G., 1954 - Preparazione di cellulose semichimiche dall' Eucalyptus saligna. Cellulosa e Carta, Roma, 5(3):8-21.

188. PEARSON,A.J., 1969 - Production of high-quality newsprint from Eucalypts. Tappi, Atlanta, 52(5):865-9.

189. PEARSON,A.J. et alii, 1964 - The grinding of eucalyptus wood in the presence of caustic soda. Appita, Melbourne, 18(1):16-25.

190. PENFOLD,A.R. & WILLIS,J.L., 1961 - The Eucalyptus, Londres, Leonard Hill, 551p.

191. PEREIRA,J.A., 1933 - A identificação micrográfica das nossas madeiras. Boletim do Laboratório de Ensaios de Materiais nº 9. Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo.

192. PEREIRA,R.A.G., 1969 - Celulose sulfato de madeiras de espécies de eucalipto. Convenção Anual da ABCP, 2ª, São Paulo, 33p.

193. PEREIRA,R.A.G. e BARRICHELO,L.E.G., 1968 - As fibras de eucalipto na indústria brasileira de celulose e papel, Piracicaba, ESALQ, Departamento de Silvicultura, 9p. mimeografado .

194. PETROFF,G., 1964 - A study of the suitability for papermaking of some samples of Madagascan Eucalyptus. Bois Forest Tropiques 94:25-39.

195. PETROFF,G., 1965 - Papermaking study of some samples from Congo-grown eucalypts. Bois For. Trop. 103:27-38.

196. PETROF,G., 1969 - A pulp and paper plant in Brazil - the Klabin Association, Monte Alegre, Paraná. Bois For. Trop. 123:37-45.

197. PETROFF,G. et alii, 1968 - Papermaking qualities of some tropical species used in afforestation. Publ.Centre Tech.For.Trop.31, 195p.

198. PHILLIPS,F.W.J., 1965 - Methods and equipment for determining the specific gravity of wood. Proceeding of IUFRO Vol. 2. 14p.

199. PHILLIPS,F.H. & WATSON,A.J., 1962 - Pulping studies on three eucalypt species from Western Australia. CSIRO, Melbourne, nº 18, 24p.

200. PHILLIPS,F.H., BAIN,R.B., WATSON,A.J., 1967 - An assessment of the pulping potencial of various western australian wood species. CSIRO, Melbourne, Div. of For. Prod. Tech. Paper nº 49, 30p.

201. PHILLIPP,P., 1974 - Relações entre estrutura morfológica de fibras e propriedades de folhas manuais. Convenção Anual da ABCP, 7ª, São Paulo, 5p.

202. POWELL,D.C., 1969 - Mercado nacional e internacional para celulose de fibra curta. Curso sobre Usos y Comercializacion de Produtos Forestales, Piracicaba, 13p.

203. PREBLE,B., 1929 - Suitability of Eucalyptus for paper pulp. Paper Trade Journal (26):228-35.

204. PROGRAMA de pesquisa com Eucalyptus spp e Pinus spp em regiões frias do sul do Brasil: aspectos de qualidade e utilização da madeira de Eucalyptus spp, 1976. Boletim informativo, IPEF, Piracicaba,4(11):27-46.

205. PROGRAMA NACIONAL DE PAPEL E CELULOSE, 1974 - Brasília, 63p.

206. QUEIROZ,M.G., 1972 - Comportamento de várias espécies de eucalipto na obtenção de pastas sulfato. O Papel, São Paulo 33(3):51-55.

207. REID,R.B. & RODD,C.J., 1965 - Manufacture of neutral sulfite semichemical pulp from eucalypt woods at Port Hun. Appita, Melbourne,18(4):139-51.

208. RUDMAN,P. et alii, 1969 - Quantitative determination of wood density by X-ray densiometry. J.inst.Wood sci. 4 (6) nº 24:37-43.

209. RYDHOLM,S.A., 1966 - Production and properties of Eucalyptus pulp. Papier 20(10A):711-20.

210. RYDHOLM,S.A., 1967 - Quality and economy of pulps in fine paper productions. Paper Technology 8(6):217-28.

211. RYS,L.J., 1964 - Pulping with clorates. A preliminary study. Pulp Paper Mag. Can 65(1):25-31.

212. SADLER,H. e TRANTINA,O., 1957 - The preparation of pulp from eucalyptus by the sulfite process. Holzforsch u. Holzverwert 9:37-45.

213. SANI,A., 1967 - Eucalipto, a escolha adequada. Boletim Informativo, ABCP, São Paulo,(1):12-3.

214. SANI,A., 1969 - Papel, possibilidades das fibras curtas. O Papel, São Paulo, 30(11):29-30.

215. SCARAMUZZI,G., 1966 - A comparasion of some methods for determining the basic density of increment cores euramerican poplar hybrids. Proceedings of Sixth World Forestry Congress Vol. III.

216. SCURFIELD,G., 1976 - Structural features of hardwoods and their influence on paper properties. Tappi, Atlanta, 59(7):110-113.

217. SEABRA,L., 1974 - Eucalyptus: raw material for the pulp industry. AITIPE Symp.Utiliz.New Forest Resources, Madrid:685-701.

218. SIEGEL,E.A. et alii, 1968 - Relationship between fiber characteristics and pulp-sheet properties of Philippine hardwoods. Tappi, Atlanta, 51(6).

219. SLOMAN,A.R., 1947 - Assessment of the suitability of eucalypt species for soda pulping. Australian Pulp & Paper Ind. Tech. Assoc. Proc. 1, 141-50.

220. SOMERVILLE,J.L. & BURKITT,J.S., 1951 - Physical agregation of eucalypt groundwood. Australian Pulp & Paper Ind. Tech. Assoc., Proc.5:146-69.

221. SOMERVILLE,J.L. & PEARSON,A.J., 1958 - Applications of the cold soda process in the use of eucalypts for newsprint manufacture. Appita, Melbourne, 12(3):57-72.

222. SPRINGER,L.E. et alii, 1969 - Control of pulp chip deterioration with kraft green liquor U.S.D.A. Forest Service. Paper FPL 110 - 4p.

223. SRIVASTAVA,J.S. & MATHUR,G.M., 1964 - Chemical pulps for Eucalyptus grandis. Indian Pulp and Paper 19(3): 2p.

224. STEWART,C.M., 1955 - Hydrolytic treatments of Eucalyptus regnans wood and their significance in commercial pulping. Australian Pulp & Paper Ind. Tech. Assoc. Proc. 8:50-80.

225. STEWART,C.M. et al., 1961 - The process of fibre separation III. Hydrolytic degradation whithin living trees and its effects on the mechanical pulping and other properties of wood. Tappi, Atlanta,44(11):798-813.

226. STOCKAN,L.G., 1970 - General properties of short fibred raw materials and their influence on pulping. Proceedings of the UNESCO/FAO. Regional Symposium on Pulp Research and Technology in the Midle East and North Africa.

227. STONIS,A., 1971 - Consideração sobre cozimento de eucalipto pelo processo-sulfato em relação ao tamanho de cavacos. O Papel, São Paulo,32(7):29-33.

228. STONIS,A., 1975 - Eucalyptus para a fabricação de celulose. Seminário de Integração Floresta-Indústria, Piracicaba, IPEF, 165-72.

229. SUCHEK,V.I., 1975 - As florestas plantadas e a indústria de polpa e papel no Brasil. Rio de Janeiro, PRODEPEF, 175p. (Série estudos, 2).

230. SUMMARY, 1958 - Pulping and Papermaking Experiments on Eucalyptus, Madison, Forest Products Laboratory.(Rept. 2126). 18p.

231. SUSMEL,L., 1952 - Peso específico del legno di Eucalyptus rostrata Schlevht dell' Agro Pontino. Monti e Boschi 3(2):75-8.

232. TAMOLANG,F.N. & WANGAARD,F.F., 1961 - Relationships between hardwood fibre characteristics and pulp-sheet properties. Tappi, Atlanta,44(3):201-16.

233. TAMOLANG,F.N. et allii, 1968 - Hardwood fiber strength and pulp sheet properties . Tappi, Atlanta,51(1):19-24.

234. TARDIF,J.W., 1959 - Improving the brightness of eucalypt ground-wood. Appita, Melbourne, 13:58-73.

235. TAYAMA,M. & ISHIKAWA,S., 1955- Eucalyptus pulp. Journal of the Japonese Technical Association of Pulp and Paper Industry, Tokyo 8(2):2-7.

236. TURNER,C.H., 1952 - Soda pulping of Eucalyptus gigantea. Australian Pulp and Paper Ind., Tech. Assoc. Proc. 1952:89-103.

237. TURNER,C.H. e BRIGGS,D.A.E., 1971 - Use of sodium hydrosulfide in two-stage alkaline pulping. Appita, Melbourne, 24(6):444-51.

238. WANGAARD,F.F. et allii, 1966 - Variation in wood fiber characteristics and pulp-sheet properties of slash pine. Tappi, Atlanta, 49(6):263-77.

239. WARDROP,A.B., 1969 - Fiber morphology and papermaking. Tappi, Atlanta, 52(3).

240. WARDROP,A.B.; DADSWELL,H.E., 1958 - Changes in wood and fiber structure observed in the preparation of cold-soda pulps. J.Inst.Wood Sci.2(8):8-21.

241. WATSON,A.J., 1956 - Pulping characteristics of eucalypt tension wood. Australian Pulp & Paper Ind., Tech. Assoc.Proc.10:43-54.

242. WATSON,A.J., 1957 - Pulping investigations. Cold-soda pulping. Australian Pulp Paper Ind., Coop. Res.Conf. Proc.16:64-9.

243. WATSON,A.J. et allii, 1958 - The process of fiber separation. II. Cold soda pulps from Eucalyptus regnans. Appita, Melbourne, 11:145-55.

244. WATSON,A.J., 1961 - Influence of chemical constituents on the papermaking of pulps from Eucalyptus regnans F.Muell. Appita, Melbourne, 14(4):144-58.

245. WATSON,A.J. & DADSWELL,H.E., 1962 - Influence of the morphology of woodpulp fibres on paper properties. Melbourne, CSIRO.

246. WATSON,A.J., 1966 - Some characteristics of eucalypt NSSC pulps. Appita, Melbourne, 19(6):139-44.

247. WATSON,A.J. & COHEN,W.E., 1969 - Pulping of eucalypts - An historical survey. Appita, Melbourne, 22(4):27-31.

248. WATSON,A.J. & PHILLIPS,F.H., 1969 - Pulps from Eucalyptus regnans holocellulose. Appita, Melbourne, 22(4): 88-96.

249. WATSON,A.J. et allii, 1974 - Extension of pulpwood resources in Southern New South Wales Forests. Utilization of Eucalyptus cypellocorpa and Eucalyptus sieberi. Appita, Melbourne, 28(3):175-80.

250. WIEDERMANN,A., 1972 - Kraft pulping of several unbarked European hardwoods. Tappi, Atlanta, 55(8):1209-11.

251. YONEZAWA,Y.; KAYAMA,T. e TAKANO,I., 1954 - Pulp from Japanese Eucalyptus globulus. I. Sulfate and neutral sulfite semi-chemical process. Bull.Gont.Forest Expt.Sta.76:181-8.

252. KOZMÁL,F. e CERVINKA,C., 1959 - Pulping trials of eucalyptus. Papir a celulosa 14:196-8.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA
IMPRENSA UNIVERSITÁRIA