LUÇIANO XAVIER MEZZOMO

POTENCIALIDADE DE

EUCALYPTUS CLOEZIANA S. MUELL,

E. CITRIODORA HOOK, E. UROPHYLLA St BLAKE E

E.UROPHYLLA X E.GRANDIS, CULTIVADOS NA

BAHIA, PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE SOLÚVEL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SANTA MARIA, RS - BRASIL

1996

POTENCIALIDADE DE EUCALYPTUS CLOEZIANA S. MUELL, E. CITRIODORA HOOK, E. UROPHYLLA St BLAKE E E.UROPHYLLA X E.GRANDIS, CULTIVADOS NA BAHIA, PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE SOLÚVEL

por

Luciano Xavier Mezzomo (4741)

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Eng. Florestal, na área de concentração em Tecnologia de Produtos Florestais, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Florestal.

TE-171

Santa Maria, RS - BRASIL

1996

(916) celulose solvel (3710) E. Cloegiana (3709) E. Citriodora (1605) E. Urophylla (101) E grandus (46) celulose

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

A COMISSÃO EXAMINADORA, ABAIXO ASSINADA, APROVA A DISSERTAÇÃO

POTENCIALIDADE DE

EUCALYPTUS CLOEZIANA S. MUELL, E. CITRIODORA HOOK,

E. UROPHYLLA St BLAKE E E.UROPHYLLA X E.GRANDIS,

CULTIVADOS NA BAHIA, PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE SOLÚVEL

ELABORADA POR
LUCIANO XAVIER MEZZOMO

COMO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA FLORESTAL

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. M.Sc. Marco Aurélio Luiz Martins

Prof. M.Sc. Celso E/B Footkel

Profa Dra Martha Bohrer Adaime

A meus pais Arlei e Luci, meu irmão Alessandro e namorada Mariane, pelo constante carinho,incentivo e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar meu agradecimento a todos que contribuiram na elaboração deste trabalho, especialmente :

- à Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade de realização do curso;
- à RIOCELL S.A., pela oportunidade, por ceder gentilmente suas instalações e pelo suporte financeiro;
- à COPENER/ NORCELL, por ceder as amostras de madeira utilizadas neste trabalho;
- ao Eng. Alberto Lima (BACEL) pelo suporte técnico,.
- ao Eng. Marco Aurélio Luiz Martins (RIOCELL S.A.), pela orientação, dedicação e paciência;
- à Prof^a Maria Cladis M. da Silva (UFSM), pela orientação, apoio e dedicação;
- ao Eng. Celso E. B. Foelkel (RIOCELL S.A.), pela orientação, paciência, exemplo e incentivo;
- a todos os consultores da UNITEC-RIOCELL S.A. pela amizade e colaboração;
- a todos os funcionários dos laboratórios da UNITEC-RIOCELL S.A. pelo auxílio, ajuda e amizade;
- enfim, a todos que de uma maneira ou de outra auxiliaram na realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

LUCIANO XAVIER MEZZOMO, filho de Arlei Mezzomo e Luci Xavier Mezzomo, nasceu em Santa Maria, estado do Rio Grande do Sul, no dia 18 de fevereiro de 1969.

Em 1986, ingressou na Universidade Federal de Santa Maria, graduando-se em Engenharia Química, no primeiro semestre de 1991.

Entre 1991 e 1992, trabalhou na Universidade Federal de Santa Maria, como professor substituto no curso de Engenharia Química.

Em 1992, iniciou o curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, opção Tecnologia de Produtos Florestais, na Universidade Federal de Santa Maria, concluíndo os requisitos para obtenção do grau de " Magister Scientiae" em Março de 1996.

SUMÁRIO

| RESUMO | IX |
|---|------|
| ABSTRACT | X |
| LISTA DE QUADROS | XI |
| LISTA DE ANEXOS | XIII |
| LISTA DE FIGURAS | XIV |
| 1 - INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 - Objetivos | 3 |
| 1.1.1 - Objetivos Gerais | 3 |
| 1.1.2 - Objetivos específicos | 3 |
| 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1 - Matéria-prima | 4 |
| 2.2 - Produção de celulose solúvel | 11 |
| 2.2.1 - Pré-hidrólise e cozimento kraft | 11 |
| 2.2.2 - Produto final | 18 |
| 3 - MATERIAL E MÉTODOS | 22 |
| 3.1 - Espécies estudadas | 22 |
| 3.2 - Localização da área de coleta das amostras | 22 |
| 3.3 - Caracterização da área de coleta das amostras | 23 |
| 3.3.1- Área no Rio Grande do Sul | 23 |
| 3.3.2- Área na Bahia | 23 |
| 3.4 - Amostragem no campo | 26 |
| 3.5 - Pré-hidrólise | 29 |
| 3.6 - Cozimento kraft | 31 |
| 3.7 - Análica actatíctica dos recultados | รว |

| 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO | 33 |
|---|----|
| 4.1 - Análise da densidade básica da madeira | 33 |
| 4.2 - Composição química da madeira | 34 |
| 4.2.1 - Análise do teor de extrativos em diclorometano na madeira | 34 |
| 4.2.2 - Teor médio de lignina da madeira | 35 |
| 4.2.3 - Teor médio de pentosanas na madeira | 36 |
| 4.2.4 - Solubilidade da madeira em solução de NaOH 8% | 37 |
| 4.2.5 - Teores médios de cinzas e cátions na madeira | 38 |
| 4.3 - Análises químicas após processos de pré-hidrólise e cozimento | 41 |
| 4.3.1- Variação dos teores médios de extrativos em diclorometano | 41 |
| 4.3.2 - Solubilidade em solução de NaOH 5% | 42 |
| 4.3.3 - Comportamento dos teores de pentosanas e lignina após pré-hidrólise | 43 |
| 4.3.3.1 - Variação dos teores médios de lignina | 44 |
| 4.3.3.2 - Variação no teor médio de pentosanas | 45 |
| 4.4 - Processo de pré-hidrólise | 47 |
| 4.4.1 - Rendimentos após pré-hidrólise | 47 |
| 4.4.2 - Acidez do licor de pré-hidrólise | 48 |
| 4.5 - Cozimento kraft | 50 |
| 4.5.1 - Rendimentos após cozimento kraft | 50 |
| 4.5.2 Teor de rejeitos após cozimento kraft | 51 |
| 4.5.3 - Análise do licor de cozimento | 52 |
| 4.5.4 - Qualidade da polpa marrom | 53 |
| 5 - CONCLUSÕES | 56 |
| 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 58 |
| 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 59 |
| ANEXÓS | 63 |

RESUMO

POTENCIALIDADE DE

EUCALYPTUS CLOEZIANA S. MUELL, E. CITRIODORA HOOK,

E. UROPHYLLA St BLAKE E E.UROPHYLLA X E.GRANDIS,

CULTIVADOS NA BAHIA, PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE SOLÚVEL

Autor: Luciano Xavier Mezzomo

Orientador: Msc. Marco Aurélio Luiz Martins

Membro de Orientação: Msc. Celso Edmundo Bochetti Foelkel

Prof^a Msc. Maria Cládis Mezzomo da Silva

Neste trabalho analisou-se o comportamento de quatro espécies de *Eucalyptus*: *E. cloeziana* F. Muell, *E. citriodora* Hook, *E. urophylla* St. Blake e o híbrido *E. urograndis* para produção de celulose solúvel, usando como referência *Eucalyptus saligna* Smith e *Acacia mearnsii* De Wild. Avaliaram-se densidade básica, cinzas, cátions e composição química da madeira original, e, após a pré-hidrólise, analisaram-se extrativos em diclorometano, pentosanas, lignina, S5%, S8%. Os cavacos pré-hidrolisados foram submetidos a cozimento kraft com teor de álcali ativo entre 20 a 22% para obter número kappa 10 ± 2. A celulose marrom resultante foi caracterizada em seus aspectos físico-químicos (alvura, viscosidade, número kappa, S5%, S10%, S18% e teores de extrativos em diclorometano). As espécies analisadas apresentaram viabilidade para produção de celulose solúvel, com destaque para *E. citriodora*, que apresentou para celulose marrom menor número kappa (8,40), maior alvura (41,64% ISO) e viscosidade (1247 cm³/g) aproximando-se dos valores obtidos para as referências *A. mearnsii*

e E. saligna.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal

ABSTRACT

POTENTIALITY OF

EUCALYPTUS CLOEZIANA S. MUELL, E. CITRIODORA HOOK,
E. UROPHYLLA St BLAKE AND E.UROPHYLLA X E.GRANDIS, GROWN
IN THE BAHIA STATE, FOR PRODUCTION OF DISSOLVING PULP

Author: Luciano Xavier Mezzomo

Advisor: Msc. Marco Aurélio Luiz Martins

Committee member: Msc. Celso Edmundo Bochetti Foelkel

Profa^a Msc. Maria Cládis Mezzomo da Silva

This paper shows the evaluation of 4 Eucalyptus species: *E. cloeziana* F. Muell, *E. citriodora* Hook, *E. urophylla* St. Blake and the hybrid *E. urophylla* x *E. grandis*, using the *Eucalyptus saligna* Smith and *Acacia mearnsii* De Wild as standard references to the production of dissolving pulp. The pulp woods were evaluated in terms of density, ashes, cations and chemical composition. After the prehydrolisis it was also performed DCM extractives, pentosans and solubility at 5% and 8% NaOH. The prehydrolised wood chips were cooked by kraft process using 20-22% active alkaline charge as NaOH, in order to achieve a kappa number of 10±2. The unbleached dissolving pulp was characterized in its physical and chemical aspects (brightness, viscosity, kappa number, S5%, S10%, S18% and DCM extractives). The species evaluated are suitable for dissolving pulp production, with a highlight for the *E. citriodora*, whitch presented the lower kappa number for the unbleached pulp (8,40), higher brightness (41,64% ISO) and viscosity (1247 cm³/g), being closer to the values obtained with the

standards references A.mearnsii and E.saligna. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA POST-GRADUATE IN FOREST ENGINEERING Master's Dissertation in Forest Engineering

LISTA DE QUADROS

| Quadro 2.1 - Dimensões das fibras e densidade básica de madeiras de <i>Eucalyptus</i> | |
|---|-----|
| (FOELKEL & BARRICHELO, 1975). | 6 |
| Quadro 2.2 - Composição química da madeira de algumas espécies de Eucalyptus | |
| (FOELKEL & BARRICHELO, 1975). | 6 |
| Quadro 2.3 - Propriedades de celulose kraft de algumas espécies de Acacia (LOGAN, | |
| 1987) | 10 |
| Quadro 2.4 - Propriedades de papéis de polpas kraft de algumas espécies de Acacia | |
| (LOGAN, 1987) | 10 |
| Quadro 2.5 - Rendimento de pasta de polpações kraft com e sem pré-hidrólise (RYDHO | DLM |
| ,1967) | 13 |
| Quadro 2.6 - Propriedades da celulose solúvel (FOELKEL et al., 1979) | 20 |
| Quadro 2.7 Propriedades químicas de celulose de <i>E.globulus</i> (FOELKEL, 1978) | 20 |
| Quadro 2.8 - Propriedades de celulose solúvel (MARENGO J.V.,1986) | 21 |
| Quadro 3.1 - Composição do solo da região amostrada na Bahia | 24 |
| Quadro 4.1 - Densidade básica das espécies-avaliadas | 33 |
| Quadro 4.2 - Teor médio de extrativos em diclorometano da madeira. | 35 |
| Quadro 4.3 - Teor médio de lignina insolúvel em ácido da madeira | 35 |
| Quadro 4.4 -Teor médio pentosanas da madeira. | 37 |
| Quadro 4.5 - Solubilidade da madeira em NaOH 8% | 37 |
| Quadro 4.6 - Teores médios de extrativos em diclorometano | 41 |
| Quadro 4.7 - Solubilidade em NaOH | 42 |
| Quadro 4.8 - Teores relativos de lignina. | 44 |
| Quadro 4.9 - Variação do teor corrigido de lignina no processo de pré-hidrólise | 45 |
| Quadro 4.10 - Variação do teor de pentosanas no processo de pré-hidrólise | 46 |
| Quadro 4.11 - Análise do rendimento da pré-hidrólise | 47 |
| Quadro 4.12 Pandimentos anós cozimento kraft | 50 |

| Quadro 4.13 - Teor de rejeitos após cozimento kraft | 51 |
|---|----|
| Quadro 4.14 - Análise do licor de cozimento | 52 |
| Quadro 4.15 - Qualidade da pôlpa marrom | 53 |
| Quadro 4.16- Análise da celulose após cozimento | 55 |

LISTA DE ANEXOS

| ANEXO I - Cálculos para pré-hidrólise | 64 |
|---|----|
| ANEXO II - Cálculos para cozimento : | 66 |
| ANEXO III - Cáculos da acidez do licor de pré-hidrólise : | 69 |
| ANEXO IV - Dados dendrométricos e cálculo do incremento médio anual sem casca (IMA _{SC} , m ³ _{SC} /ha/ANO): | 77 |
| ANEXO V - Dados silviculturais das espécies avaliadas e cálculo da produtividade por (ha): | |

LISTA DE FIGURAS

| Figura 3.1 - Exemplo de corte de discos | 27 |
|--|----|
| Figura 3.2 - Exemplo de digestor. | 30 |
| Figura 4. 1- Teores médios de cinzas na madeira (%) | 38 |
| Figura 4.1 - Teores médios de sílica na madeira (ppm) | 39 |
| Figura 4.2 - Teores médios de cálcio e magnésio na madeira (ppm) | 39 |
| Figura 4.3 - Teores médios de ferro e cobre na madeira (ppm) | 39 |
| Figura 4.4 - Teores médios de manganês na madeira (ppm) | 40 |
| Figura 4.5 - Variação do pH do licor de pré-hidrólise das espécies estudadas | 48 |
| Figura 4.6 - Acidez do licor de pré-hidrólise | 49 |
| Figura 4.7 - Resistência da celulose à solubilidade em álcali | 55 |
| | |

1 - INTRODUÇÃO

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

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

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

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

Este gênero e o processo kraft, são utilizados no Brasil desde os anos 40, e vem se destacando no mercado internacional. O sucesso deste gênero, deve-se à fácil adaptação do eucalipto em solos impróprics à agricultura e sua rotação ser de apenas 6 a 8 anos. Atualmente existe ampla disponibilidade de várias espécies de eucaliptos com ciclo curto de desenvolvimento e grande potencialidade para produção de celulose e

derivados. O gênero *Eucalyptus* pertence a família das Mirtáceas, sendo quase a totalidade oriunda da Austrália, mas hoje encontra-se disseminado por todo o mundo.

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

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

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

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

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

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

1.1 - Objetivos

1.1.1 - Objetivos Gerais

Avaliar a potencialidade e a viabilidade de produção de celulose solúvel pelo processo kraft, a partir de 4 (quatro) espécies de *Eucalyptus*: *E. saligna*, *E. cloeziana*, *E.urophylla* e o híbrido *E. urograndis*.

1.1.2 - Objetivos específicos

Conhecer o comportamento, em relação à produção de celulose solúvel, de algumas espécies de *Eucalyptus* provenientes da Bahia, referencialmente às polpas solúveis de eucalipto e acácia do Rio Grande do Sul.

2.- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Matéria-prima

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

Embora as folhosas apresentem um teor de pentosanas mais elevado que as coníferas a sua remoção é mais rápida (RICHTER, 1955-56).

As coníferas também são usadas no processo kraft com pré-hidrólise, mas devido ao seu teor mais elevado de lignina e sua tendência a sofrer condensação ácida, torna a pré-hidrólise mais complexa. Esta madeira dá uma polpa com viscosidade mais reduzida pois para se evitar alto teor de rejeitos e grande consumo de cloro no branqueamento, as condições de cozimento precisam ser mais severas (RYDHOLM, 1967).

Atualmente algumas espécies de *Eucalyptus* tem se constituído numa das principais fontes de matéria-prima de fibras curtas. Entretanto, devido à grande diversidade de espécies existentes, é difícil considerá-la

como fornecedora de madeira bem definida para a produção de celulose. Aliado a isto, a facilidade de hibridação entre muitas espécies, colabora também para a desuniformidade de suas madeiras e suas características. Tendo em vista estes fatores deve-se pesquisar a melhor espécie, de acordo com suas características, para o fim que se deseja (FOELKEL & BARRICHELO, 1975).

Dentro do gênero *Eucalyptus* existe uma série de variáveis que influem na produção de celulose tais como: espécie, idade, porte da árvore, qualidade silvicultural e qualidade da madeira; mas os principais determinantes do comportamento destas madeiras para a produção de celulose são densidade e extrativos químicos. Estes influenciam diretamente os processos químicos e semi-químicos de produção de celulose.

A principal característica da madeira de eucalipto é o baixo comprimento da fibra, que varia normalmente entre 0,7 a 1,2 mm (microscopia ótica). Já a acácia negra (*Acacia mearnsii*) possui um comprimento médio de sua fibras em torno de 1mm (FOELKEL & BARRICHELO, 1975).

Estes autores estudaram várias espécies de eucalipto em relação à dimensões de suas fibras, densidade básica das madeiras e composição química (quadros 2.1 e 2.2) com a finalidade de verificar suas potencialidades para a produção de celulose.

Quadro 2.1 - Dimensões das fibras e densidade básica de madeiras de *Eucalyptus* (FOELKEL & BARRICHELO, 1975). .

| | | | FIBRA | | | |
|-----------------|------|------------------|-----------------|--------------------------------|---|--|
| ESPÉCIE (anos) | | Comprimento (mm) | (hw) Faidnis | Espessura da parede (µm) | Básica da Madeira (g/cm ³⁾ | |
| E. saligna | 8,0 | 0,759 | 15,770 | 4,610 | 0,530 | |
| E. saligna | 13,0 | 0,945 | 18,440 | 5,220 | 0,610 | |
| E. maculata | 10,0 | 0,938 | 16,940 | 6,160 | 0,721 | |
| E. citriodora | 7,0 | 0,915 | 15,500 | 5,370 | 0,637 | |
| E. citriodora | 13,0 | 0,943 | 15,890 | 5,740 | 0,738 | |
| E. maculata | 7,0 | 0,885 | 17,150 | 4,510 | 0,647 | |
| E. tereticornis | 7,0 | 0,828 | 14,800 | 4,230 | 0,512 | |
| E. grandis | 7,0 | 1,060 | 18,600 | 3,200 | 0,512 | |
| E. globulus | 4,0 | 1,030 | 17,300 | 3,400 | 0,479 | |
| E. robusta | 6,5 | 1,070 | 19,000 | 3,400 | 0,452 | |
| E. viminalis | 11,0 | 1,130 | 16,800 | 3,400 | 0,512 | |

Quadro 2.2 - Composição química da madeira de algumas espécies de *Eucalyptus* (FOELKEL & BARRICHELO, 1975). .

| | SOLUBILIDADE (%) TEOR DE (%) | | | %) | | |
|----------------------------|------------------------------|-------------------|---------------|------------------------------|---------|------------|
| ESPÉCIE | Água Quente | Álcool Benzeno | NaOH (1%) | Celulose Cross & Bevan | Lignina | Pentosanas |
| E. saligna (8 anos) | 4,71 | 1,57 | 17,76 | 61,52 | 18,56 | 18,75 |
| E. saligna (13 anos) | 7,42 | 1,67 | 20,77 | 57,36 | 21,60 | 16,85 |
| E. paniculata (6anos) | 4,34 | 0,95 | 15,43 | 62,98 | 17,76 | 24,95 |
| E. paniculata (10 anos) | 5,52 | 1,32 | 16,11 | 58,44 | 26,48 | 19,62 |
| E. citriodora (7 anos) | 4,09 | 2,86 | 16,89 | 61,45 | 15,30 | 23,53 |
| E. citriodora (13anos) | 4,48 | 2,68 | 19,32 | 56,72 | 17,75 | 18,12 |

FOELKEL et al. (1979), trabalhando com madeira de *Eucalyptus* saligna para a produção de celulose solúvel a partir do processo préhidrólise aquosa / kraft, e branqueamento com a seqüência C-E₁-H-D₁-E₂-D₂ da celulose, determinou que, pela facilidade de sua obtenção e devido a sua qualidade, pode ser comparável às celuloses do mercado internacional. Portanto, a celulose a partir de madeira de *Eucalyptus saligna* merece ser encarada como altamente viável para produção de celulose solúvel.

Enrique Gremler, citado por FOELKEL et al. (1978), estudando *E. globulus* Cabill, cultivado no Chile, no processo pré-hidrólise kraft, conclui que esta espécie produz uma boa polpa para dissolução, com teor de pentosanas residual na polpa solúvel de 2,3 a 3,7% em comparação com 18,4% da polpa convencional. Com um aumento da severidade da pré-hidrólise tem-se uma elevação do teor de α-celulose e queda do consumo de cloro no branqueamento.

Eucalyptus camaldulensis Dehnh, submetido ao processo préhidrólise kraft seguido por branqueamento e purificação alcalina a quente apresentou rendimento de 32% grau de polimerização de aproximadamente 800, considerados baixos pelos autores que recomendam reduzir o teor de pentosanas usando condições suaves de préhidrólise e purificação da polpa com tratamento alcalino a frio. Os rendimentos e grau de polimerização foram maiores quando as celuloses foram purificadas por soda cáustica à 25 °C (FAHMY & ASHMANY 1959, citados por FOELKEL et al, 1978).

SWAN, citado por FOELKEL et al. (1978), avaliou o teor de resinas em celulose solúvel pelo processo pré-hidrólise kraft de *E. globulus*, determinando que durante o cozimento os polifenóis, quase todos ácidos graxos, e cerca de um terço das substâncias insaponificáveis são dissolvidas, ficando assim na celulose não branqueada, resinas não saponificáveis. No branqueamento com dois estágios com dióxido de cloro, houve a formação de ácidos orgânicos, constituíndo uma resina polar que permanece na celulose branqueada mostrando-se favorável a celulose solúvel, pois melhorou suas qualidades de processamento.

FOELKEL et al. (1978) analisaram *E. saligna* sob o processo préhidrólise e cozimento kraft seguido de branqueamento (C-E₁-H-D₁-E₂-D₂). Estes autores concluiram que *E. saligna* é capaz de produzir polpa para dissolução de excelente qualidade. O rendimento no final do processo atingiu 35,4%, sendo que a pré-hidrólise removeu quase 70% das pentosanas. O cozimento apresentou bom rendimento e viscosidade. No branqueamento a alvura chegou a 90°GE com 96,50% de alfa-celulose e 2,12% de pentosanas. No caso de purificação alcalina a quente, o teor de alfa celulose aumentou para 96,75%, reduzindo o teor de pentosanas para 2,04% e concluindo que este tratamento final é perfeitamente dispensável. Concluiu finalmente que a celulose solúvel de *E. saligna* comparada com outras encontradas no mercado internacional, apresenta excelente qualidade.

A Acacia mearnsii (acácia negra) é originária da Austrália. Sua implementação no Brasil ocorreu no início do século para utilização da casca na remoção de tanino. Esta espécie encontrou maior aceitação no Rio Grande do Sul devido à aspectos climáticos e qualidade do solo (MARTINS, 1983).

O gênero Acacia pertence a família Leguminosae, possuindo vantagens em seu cultivo, como: rápido crescimento, tornando-as aptas a superar competidoras; adaptação a uma larga faixa de terrenos impróprios para produção de alimentos; madeira de coloração clara; etc. (LOGAN, 1987).

A acácia negra tem ciclo de aproveitamento em torno de 7 a 10 anos, sendo que na idade de 7 anos produz de 170 a 200 estéres de madeira,

aumentando com a idade até o limite de 12 a 14 anos onde a mortalidade da árvores torna-se acentuada(FOELKEL, ZVINAKEVICIUS, et al,1977).

MANTEROLA (1979), realizou estudos com *Acacia mearnsii, Acacia melanoxylon* R. Brown, visando a obtenção de polpa de celulose, em diversos cozimentos com soda fria, sulfato e sulfito semi químico. Obteve polpa para miolo de papelão ondulado. Este autor não obteve bons resultados, sendo que a dureza das madeiras constituiu um dos fatores negativos, com consequente aumento no preço do processo de picagem.

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

LOGAN (1987), realizou produção de celulose kraft e papel de seis tipos de acácias australianas, conforme quadro 2.3. Estas espécies, segundo o autor, têm densidade básica geralmente maior que outras madeiras de fibras curtas com crescimento rápido. A alta densidade básica é uma vantagem para boa produção de celulose porque um maior peso de cavacos pode ser acomodado no digestor aumentando a eficiência e produção deste. Em relação à exportação de cavacos, os custos de frete podem ser reduzidos porque as cargas são geralmente medidas em base volume.

Quadro 2.3 - Propriedades de celulose kraft de algumas espécies de *Acacia* (LOGAN, 1987).

| ESPÉCIE | IDADE (anos) | Densidade Básica (kg/m²) | Álcali Ativo (% Na₂O) | Rendimento após cozimento (%) | Teor de Rejeitos. (%) | Nº KAPPA |
|-------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|-------------|
| A. auriculiformis | 10,0 | 517,00 | 13,00 | 55.00 | 0,30 | 19.90 |
| A. dealbata | madura | 553,00 | 13,50 | 52.80 | 0,70 | 20,70 |
| A. mangium | 9,0 | 420,00 | 14,00 | 52.30 | 0,10 | 21,00 |
| A. mearnsii | 10,0 | 598,00 | 13,00 | 52.40 | 1,70 | 21,00 |
| A. elata | 15,0 | 672,00 | 13,00 | 58.70 | 0.10 | 13,10 |

Continuando os estudos sobre espécies de Acacia, LOGAN (1987) afirmou que estas são prontamente polpeadas com moderadas quantidades de álcali ativo, para um nº kappa na faixa de branqueamento, e também que altos rendimentos são obtidos (>50%). Papéis produzidos a partir destas polpas demonstram boas propriedades de resistência. O nível de resistência ao rasgo foi particularmente satisfatório para polpas de madeira de fibra curta e geralmente as resistências ao estouro e tração atingiram altos níveis nas polpas branqueadas, conforme indica o quadro 2.4.

Quadro 2.4 - Propriedades de papéis de polpas kraft de algumas espécies de *Acacia* (LOGAN, 1987).

| ESPÉCIES | Freeness (CSF) | Volume específico (cm³/g) | Índice de estouro (kPa.m²/g) | Índice de tração (Nm/g) | Índice de rasgo (mN.m²/g) |
|-------------------|-------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| A. auriculiformis | 250,00 | 1,34 | 7.40 | 111,00 | 11,60 |
| A. dealbata | 250,00 | 1,37 | 7.20 | 90.00 | 9.70 |
| A. decurrens | 350,00 | 1,26 | 6.60 | 95,00 | 10,00 |
| A. mangium | 250,00 | 1,27 | 8.70 | 119.00 | 9,80 |
| A. meamsii | 250,00 | 1,38 | 7.00 | 88,00 | 9,60 |
| A. elata | 346,00 | 1,50 | 6.10 | 84,00 | 8,90 |

2.2 - Produção de celulose solúvel

2.2.1 - Pré-hidrólise e cozimento kraft

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

Na pré-hidrólise aquosa, a água à temperatura ambiente solubiliza apenas alguns extrativos e muito pouca hemicelulose. Elevando-se a temperatura, quantidade de solubilizado а material aumenta significativamente. A água, à temperatura entre 150 e 170 °C, provoca hidrólise e degradação de ramificações das cadeias principais das hemiceluloses (ácidos urônicos e de radicais acetil). Desta forma, a fase líquida será enriquecida com ácidos orgânicos (ácidos glucurônicos, galacturônicos e acético), caindo então o pH para três a quatro, ocorrendo assim a hidrólise ácida de hemiceluloses, amido e extrativos, lignina e também celulose. Neste processo injeta-se água ou vapor sobre os cavacos e a medida que a temperatura se eleva, o pH diminui, aumentando então a eficiência da hidrólise. Porém a temperatura não deve aumentar indefinidamente pois pode ocorrer degradação da celulose e polimerização da lignina, dificultando assim a deslignificação subseqüente. O licor resultante deste processo é rico em açúcares simples e furfural (FOELKEL et al., 1979).

LIMA (1981) cita que Harris observou que um aumento de 10 °C na pré-hidrólise de folhosas praticamente dobra a velocidade de reação da hidrólise.

FOELKEL et al. (1979), determinou que as madeiras de folhosas são facilmente hidrolisadas com água quente por apresentarem alto teor de pentosanas com maior quantidade de radicais ácidos, e sua lignina é mais facilmente convertida a produtos de decomposição de caratér ácido. Fato verificado no pH final do licor pré-hidrolisado que é menor do que em madeiras de coníferas. Com este processo consegue-se um rendimento, após a pré-hidrólise, de 85 a 90% para coníferas e 70 a 85% para folhosas.

Segundo RYDHOLM (1967) o processo de polpação kraft é adaptável a diversos tipos de madeiras, plantas anuais e resíduos agrícolas.

O quadro 2.5 demonstra valores de rendimentos de diferentes espécies de madeira com o processo kraft comum e com pré-hidrólise.

Quadro 2.5 - Rendimento de pasta de polpações kraft com e sem pré-hidrólise (RYDHOLM ,1967) .

| RENDIMENTO (%) | | | |
|----------------|-------------------------|--|--|
| Kraft normal | Kraft com pré-hidrólise | | |
| 40,00 | 34.00 | | |
| 33,00 | 28.00 | | |
| | 28,00 | | |
| | 29,00 | | |
| <u> </u> | 24,00 | | |
| | Kraft normal 40,00 | | |

LIMA (1981), estudando a cinética química e influência de algumas variáveis na pré-hidrólise de madeiras de *Eucalyptus saligna*, concluiu que o tempo e temperatura influenciam o rendimento do processo de pré-hidrólise e a remoção de pentosanas. A medida em que as condições do processo são mais enérgicas, a extração dos componentes da madeira é maior e a acidez do licor aumenta. Também verificou que a solubilidade em etanolbenzeno da madeira pré-hidrolisada sofre um ligeiro aumento com a diminuição do tamanho dos cavacos e o mesmo efeito é observado utilizando-se hidróxido de sódio a 1%.

Com relação às condições de pré-hidrólise, os carboidratos serão mais degradados com aumento de intensidade destas. Em consequência haverá um aumento do teor de açúcares redutores no licor final do processo (LIMA, 1981).

Considerando tempo e temperatura da pré-hidrólise e baseando-se em parâmetros cinéticos calculados, foi possível estabelecer o fator FH, que engloba em um único índice as variáveis tempo e temperatura. Portanto, o fator FH pode ser utilizado como controle desta etapa, visando a produção de polpas com teor reduzido de pentosanas e com menor demanda energética (LIMA, 1981).

Conforme JAYME (1940), citado por FOELKEL et al. (1979), as celuloses para dissolução devem conter menos de 5% de pentosanas porque a reação entre pentosanas e o dissulfeto de carbono forma uma solução coloidal de difícil filtração. Ocorre, também, que as pentosanas se combinam com a celulose dificultando a reação de xantação. Nesta reação irá influir o teor de hemiceluloses da polpa. Quando este teor for alto obteremos um produto de xantação irregular. Segundo FOELKEL et al. (1979), este problema é devido as hemiceluloses possuírem diversos tipos de unidades monoméricas que reagem diferentemente com o CS₂, em função de seus grupos hidroxilas com acessibilidade diferentes.

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

BRASCH et al. (1965) e WENZL (1970) mostraram que a relação licor-madeira na pré-hidrólise é de importância secundária em relação às características do material pré-hidrolisado e da celulose obtida, uma vez que o ponto de saturação da solução empregada não é atingido e a quantidade de solvente utilizado (3 - 5 l/kg madeira) é suficiente para o processo.

Annergren, citado por LIMA (1981), utilizando digestor contínuo em escala piloto determinou que as condições mais favoráveis na pré-hidrólise para a relação licor madeira é de 3:1 para pinho e 3,5:1 para eucalipto, isto devido às folhosas terem a tendência de formar dióxido de carbono durante este estágio, provocando um fluxo ascendente de licor quente desregulando assim a circulação de licores dentro do digestor.

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

LIMA (1981) cita que o licor de pré-hidrólise é uma solução de açúcares proveniente da hidrólise das hemiceluloses e celulose da madeira, sendo então aproveitado por diversas fábricas na produção de energia através da queima na caldeira de recuperação. Os açúcares existentes neste licor o possibilitam para produção de diversos outros derivados como: xilose, xilitol, furfural, proteínas e etanol. Xilose e xilitol são

empregados na indústria alimentícia e farmacêutica como adoçante para diabéticos. Furfural é obtido de materiais lignocelulósicos, pois é produzido a partir de pentoses, é empregado como solvente seletivo, em sínteses orgânicas, na industrialização de resinas, fibras artificiais, indústria farmacêutica e de plásticos. Já as proteínas são substâncias de alto valor nutritivo, complemento na alimentação humana e animal. O etanol é utilizado como combustível ou matéria-prima em inúmeras indústrias químicas.

FOELKEL et al. (1979), trabalhando com madeira de Eucalyptus saligna para a produção de celulose solúvel a partir do processo pré-hidrólise/kraft, determinou que o cozimento kraft que segue após a pré-hidrólise aquosa da madeira precisa ter condições mais severas que as usuais, pois a lignina é mais polimerizada e além disso há necessidade de álcali para neutralizar a acidez gerada na hidrólise.

MARTINS (1983), estudando a otimização de cozimento de madeiras de Acacia mearnsii comparada com Eucalyptus saligna, concluiu que a Acacia mearnsii é boa matéria-prima para produção de celulose kraft destinada à fabricação de papel, com altos rendimentos e propriedades físico mecânicas e óticas adequadas.

BUTTURE et al.(1983), verificaram as características de produção de celulose solúvel com madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Acacia mearnsii* picadas em picadores industriais e selecionadas em peneiras de laboratório (retidos nas malhas de 2 e 4 mm), e utilização de antraquinona, chegando a conclusão que nos processos kraft-AQ em baixa e normal sulfidez e soda-AQ é viável a produção de celulose solúvel.

FOELKEL também avaliou os rendimentos de celulose sulfato de *E. robusta* Smith, *E. tereticornis* Smith, *E. saligna*, *E. grandis* Hill en Maiden, *E. citriodora*, *E. propinqua* Deane et Maiden, *E.maculata* Hook e *E.paniculata* Smith, em função do grau de deslignificação e da densidade da madeira, concluíndo que existe uma forte influência das espécies sobre os rendimentos obtidos a graus de deslignificação constante, tendo uma relação linear entre o número kappa e o rendimento bruto volumétrico e gravimétrico, mas não houve proporcionalidade entre rendimento gravimétrico e densidade básica, havendo sim correlação entre esta e o rendimento volumétrico, provando que para madeiras de morfologias diferentes a melhor correlação é esta última.

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

Uma comparação entre *E. saligna* e *E. citriodora* para produção de celulose kraft em relação à influência do tamanho dos cavacos foi realizada por MIRANDA & BARRICHELO (1991), onde o *E. saligna* apresenta maiores valores para comprimento, largura e diâmetro do lúmem de suas fibras, mas *E. citriodora* possui espessura de parede e índice de Runkel superior com

menor índice de flexibilidade, determinando a rigidez de suas fibras que é prejudicial paras as resistências físico mecânicas dependentes de ligações interfibras, como tração e arrebentamento, mas melhorando o índice de rasgo. Quanto à análise química, a madeira de *E. citriodora* apresenta elevado teor de extrativos totais e holocelulose, com baixo nível de lignina. Já na comparação entre as espessuras, os cavacos de *E. citriodora* com espessura de 2 mm, apresentaram melhores valores para rendimento depurado, baixos valores de rejeitos com bom número kappa e viscosidade, comparáveis aos cavacos de 4mm de espessura de *E. saligna*. Com isso pode-se utilizar a madeira de *E. citriodora* na indústria com redução da dimensão dos cavacos.

2.2.2 - Produto final

Celulose solúvel destina-se a produção de diversos derivados, então é de relevante importância o alto teor de pureza da celulose. Impurezas, tais como: hemicelulose, resinas, cinzas, sílica e lignina são indesejáveis no processo. Desta forma, a presença de hemiceluloses podem causar deterioração das propriedades da viscose, estas são xantogenadas mais rapidamente que a celulose, com velocidade de 2 a 3 vezes maior, consumindo CS₂ e diminuindo a quantidade deste para reação com a celulose.

A intensidade de oxidação da celulose em média alcalinidade é menor e as hemiceluloses possuem maior número de grupos aldeídos consumindo então mais O₂ para oxidação, influenciando então o tempo de envelhecimento para viscose.

Quando há presença de resinas após a dissolução do xantato de celulose ocorrerá obstrução dos filtros. Uma maior presença desta aumenta a turbidez da viscose, e seu tempo de desaeração da em até 3 vezes para um aumento de 0,1 a 0,4 % no nível de resina. Além disso., o excesso na polpa promove a formação de espumas hidrofóbicas que se depositam nas tubulações e tanques (SACON & MEZZOMO, 1995).

Já nas cinzas, os sais e hidróxidos de elementos presentes nas cinzas, como ferro e cálcio combinam-se com os grupos COOH da celulose diminuíndo a velocidade de filtração. As cinzas podem ser classificadas em sais metálicos que agem como catalisadores, aumentando a oxidação da celulose em meio de média alcalinidade (cobalto, manganês, níquel e cromo) (SACON & MEZZOMO, 1995).

Ferro, manganês e cobalto têm efeito específico de envelhecimento da álcali celulose; e sais metálicos inibidores da oxidação (berílio, alumínio e cobre). Quanto a sílica, esta eleva a turbidez da viscose diminuindo a filtrabilidade e afetando as propriedades do rayon (SACON & MEZZOMO, 1995).

A lignina residual reduz a reatividade da celulose, alterando o inchamento e as propriedades de solubilidade e retardando o envelhecimento da celulose. Sendo assim quanto maior for o teor de lignina residual na polpa menor será a solubilidade do xantato, e, consequentemente menor a filtrabilidade da viscose (SACON & MEZZOMO, 1995).

Segundo FOELKEL et al. (1979), a pureza química é a principal característica de um polpa para dissolução usada na fabricação de rayon,

acetato de celulose e outros derivados. O quadro 2.6 indica valores limites desejáveis na celulose kraft pré-hidrolisada.

Quadro 2.6 - Propriedades da celulose solúvel (FOELKEL et al., 1979).

| teor de alfa-celulose | > 93,00% |
|--------------------------------------|----------------------|
| teor de extrativos em álcool/benzeno | < 0,50% |
| teor de cinzas | < 0,20% |
| teor de lignina | < 0,10% |
| teor de pentosanas | < 5,00% |
| teor de sílica | < 0.05% |
| teor de ferro | < 20,00 ppm |
| teor de cobre | < 3,00 ppm |
| teor de manganês | < 0,50 ppm |
| alvura | > 88 ^O GE |
| viscosidade | 10 a 20 cps |

Com relação ao grau de polimerização médio, este varia em função do tipo de derivado de celulose que se quer produzir. A celulose solúvel possui normalmente grau de polimerização (DP) de aproximadamente 800, calculado a partir das medições de viscosidade. As celuloses com DP maior e alto teor de alfa-celulose são utilizadas para a produção de fios de rayon de alta resistência. A alvura e viscosidade são mais importantes na fabricação de acetato do que na de rayon (FOELKEL et al., 1979).

AHLËM & GORANSON, citados por FOELKEL (1978), apresentam os resultados de análise em celulose obtida a partir de *E.globulus*, quadro 2.7.

Quadro 2.7 Propriedades químicas de celulose de E.globulus (FOELKEL, 1978)

| ANÁLISE | | | |
|------------------------|-----------|--|--|
| Insolúveis em NaOH 18% | 97,00% | | |
| Insolúveis em NaOH 10% | 95,00% | | |
| Teor de pentosanas | 2,5,% | | |
| Viscosidade | 20 cps | | |
| Cinzas | 0,2, % | | |
| Ca | 65,00 ppm | | |
| SiO2 | 25,00 ppm | | |
| Mn | 1,00 ppm | | |
| Alvura | 92,00 ISO | | |

MARENGO J.V. (1986), caracterizou diferentes celuloses solúveis disponíveis no mercado-em relação a diferentes derivados. Estes resultados se encontram no quadro 2.8.

Quadro 2.8 - Propriedades de celulose solúvel (MARENGO J.V.,1986).

| | Rayon Viscose | Celofane | Acetato | Nitratos | Éteres de celulose |
|---------------------|------------------|----------|---------|----------|--------------------|
| S5% (%) | 2,77 | 2,88 | - | 0,90 | - |
| S10% (%) | 8,89 | 11,02 | 4,70 | 5,66 | 10,19 |
| S18% (%) | 5,10 | 5,00 | 3,80 | 3,22 | 8,39 |
| R10% (%) | 91,24 | 89,00 | 95,30 | 94,34 | 91,12 |
| R18% (%) | 94,56 | 95,00 | 98,00 | 96,78 | 92,91 |
| α-celulose % | 91,67 | 90,60 | 97,70 | 95,08 | 95,26 |
| R18 -R10 (%) | 3,94 | 6,00 | 1,80 | 2,44 | 1,79 |
| Cinzas (%) | 0,10 | 0,10 | 0,19 | 0,13 | 0,24 |
| Sílica (ppm) | 141,00 | 211,00 | 50,00 | 324,00 | 195,00 |
| Cálcio (ppm) | 102,00 | 177,00 | 29,00 | 32,70 | 56,00 |
| Ferro (ppm) | 9,50 | 10,00 | 3,70 | 15,40 | 7,00 |
| Manganês (ppm) | - | 0,10 | - | 0,00 | 0,00 |
| Extrativos (%) | 0,14 | 0,14 | 0,05 | 0,11 | 0,21 |
| N° cobre | 0,76 | 1,01 | 0,94 | 0,20 | 0,35 |
| Viscosidade (cm3/g) | 548,00 | 458,00 | 738,00 | 650,00 | 937,00 |
| Alvura (° GE) | 91,30 | 94,00 | 93,40 | 92,50 | 92,50 |

3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - Espécies estudadas

Com o objetivo de avaliar o comportamento de algumas espécies vindas da COPENE Energética - COPENER / NORCELL - Bahia com outras já utilizadas na RIOCELL - R.S., em relação à produção de celulose solúvel, foram utilizadas as espécies *Eucalyptus cloeziana*, *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus urophylla*, o híbrido *Eucalyptus urograndis*, *Eucalyptus saligna* e *Acacia mearnsii*, com idades e localização topográfica semelhantes para as oriundas da mesma região.

3.2 - Localização da área de coleta das amostras

As espécies Eucalyptus saligna e Acacia mearnsii foram retiradas do horto florestal Barba Negra, município Barra do Ribeiro e Horto Florestal Campo Bom, município de Guaíba, respectivamente. Estas espécies são consideradas de referência, pois estão sendo utilizadas industrialmente para a produção de celulose solúvel pela RIOCELL S.A.

As espécies Eucalyptus cloeziana, Eucalyptus citriodora, Eucalyptus urophylla e o hibrido Eucalyptus urograndis são provenientes de hortos florestais da COPENE Energética - COPENER/NORCELL, município de Alagoinhas, estado da Bahia.

3.3 - Caracterização da área de coleta das amostras

3.3.1- Área no Rio Grande do Sul

Segundo LEMOS(1973), a temperatura média anual varia de 16,8 a 19,4°C, e a precipitação média anual é de 1690 mm, podendo ocorrer chuvas de 126mm em 24 horas e geadas de abril a novembro. Os períodos secos são frequentes entre os meses de novembro a março. A região faz parte da unidade do mapeamento de São Gerônimo. O solo predominante é o laterítico bruno avermelhado, textura argilosa, relevo ondulado e substrato de granito.

3.3.2- Área na Bahia

Conforme COPENER (1989) a temperatura média anual situa-se em 24°C. A precipitação média anual varia entre 900 e 1600 mm/ano, variando conforme a região. Os solos são em geral latosolos podzolisados profundos, distróficos, com ausência de pedregosidade, textura arenosa, barrenta ou argilosa; drenagem boa ou razoável, coloração amarelada e vermelho-amarelada, álicos, com saturação de alumínio trocável acima de 50%, baixa fertilidade natural, acidez moderada a forte.

A composição do solo onde as amostras foram coletadas é apresentado no quadro 3.1.

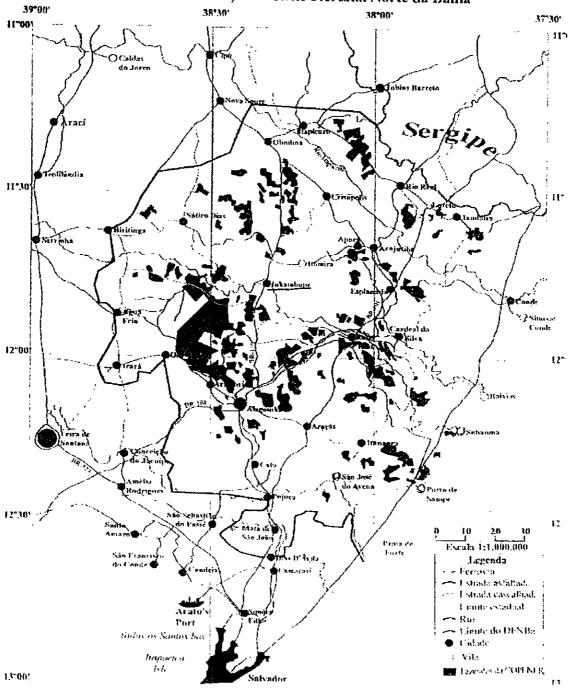
Quadro 3.1 - Composição do solo da região amostrada na Bahia.

| PROFUNDIDADE (cm) | | | | |
|---------------------|-------|-------|--------|---------|
| COMPOSIÇÃO | 0-25 | 25-55 | 55-110 | 110-200 |
| Areia grossa (%) | 55,00 | 58,0 | 53,00 | 53,00 |
| Areia fina (%) | 38,00 | 32,00 | 29,00 | 29,00 |
| Silte (%) | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 4,00 |
| Argila (%) | 5,00 | 8,0 | 16,00 | 14,00 |
| Água útil (%) | 3,00 | 1,00 | 2,00 | 3,00 |
| pH - H2O | 4,60 | 4,50 | 4,80 | 5,10 |
| Ca+++ (mg/100g) | 0,20 | 0,20 | 0,40 | 0,30 |
| Mg++ (mg/100g) | 0,40 | 0,10 | 0,40 | 0,30 |
| K+ (mg/100g) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,00 |
| Na+ (mg/100g) | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,01 |
| S (mg/100g) | 0,60 | 0,30 | 0,80 | 0,60 |
| Al+++ (mg/100g) | 0,40 | 0,60 | 0,50 | 0,40 |
| C (%) | 0,29 | 0,16 | 0,14 | 0,20 |
| N(%9 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,02 |
| C/N | 14,00 | 16,00 | 14,00 | 10,00 |
| P assimilável (ppm) | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |

O mapa a seguir demonstra parcialmente a localização dos povoamentos onde foi feita a retirada das amostras para *E. citriodora*, *E. cloeziana*, *E. urophylla* e o híbrido *E. urophylla* X *E. grandis*.



Plantios de Eucalyptus da COPENER e sistema de Transporte (Rodoviário e Ferroviário) do Distrito Florestal Norte da Bahia



3.4 - Amostragem no campo

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

Para amostragem florestal tomou-se um número ideal de árvores (N) que foram abatidas. Este número foi igual a 15 árvores.

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

Aleatoriamente dentro do talhão, foram determinadas parcelas com tamanho mínimo de 20x20m, evitando-se linha de bordadura. O número e tamanho das parcelas variou conforme o espaçamento (no caso 3x2m), e tamanho do talhão. Foram tomadas três parcelas por talhão para se ter boa representatividade. Dentro das parcelas mediu-se o diâmetro no DAP de todas as árvores sadias (neste exemplo 198 árvores), onde construiu-se uma tabela de distribuição de frequência, conforme indicado abaixo :

| Classe de diâmetros (cm) | Número de árvores na classe n | Frequência (F) % (n/T)x100 | Número de árvores abatidas por classe (FxN) |
|--------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|---|
| 10 - 15 | 63.00 | 31.82 | 5.00 |
| 15 - 20 | 68.00 | 34.34 | 5.00 |
| 20 - 25 | 67.00 | 33.84 | 5.00 |
| TOTAL(T) = | 198.00 | | N= 15.00 |

Onde:

- Classe de diâmetros (cm) estas classes foram determinadas através da análise do inventário do talhão, onde determinou-se os diâmetros mínimo e máximo e a variação;
- Número de árvores na classe (n) quantidade de indivíduos cujo diâmetro do DAP se enquadra na faixa da classe;
- Frequência (F) % percentagem que esta classe representa dentro do total de árvores medidas;
- Número de árvores abatidas por classe quantidade de indivíduos que foram abatidos dentro da classe, respeitando o número desejado N.

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

Para retirada dos discos, afim de evitar contato destes com o solo e possíveis contaminações utilizou-se o procedimento demonstrado na Figura 3.1.



Figura 3.1 - Exemplo de corte de discos

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

De cada árvore selecionou-se um disco por altura, deste determinou-se diâmetro com e sem casca e diâmetro de cerne e alburno, para determinação dos dados dendrométricos, anexo IV, utilizando-se o programa LDA desenvolvido pela RIOCELL S.A.. Após, foram retiradas do disco selecionado, duas cunhas opostas, fracionadas em cerne e alburno para obtenção da densidade básica, pelo método da balança hidrostática.

Destes dados dendrométricos, utilizou-se somente a densidade básica, pelo método da balança hidrostática, para comparação entre as espécies, e o volume de casca para o cálculo do IMA (incremento médio sem casca, m³_{sc}/ha/ano), através do IMA com casca, cálculo no anexo IV.

O restante do disco selecionado foi fracionado manualmente em cavacos de mesmo tamanho e espessura.

Destes cavacos, através de quarteamento foi separado uma fração para cada cozimento (três por espécie). De cada fração separou-se outra menor para produção de serragem em moinho tipo Wiley. Esta foi classificado através de peneira vibratória em partículas com granulometria entre 40 e 60 mesh destinando-se a realização das análises químicas da madeira. As determinações realizadas sobre esta serragem foram as seguintes:

• teor de lignina (TAPPI 222 om-88)

- teor de pentosanas (TAPPI 223 cm-84)
- extrativos em diclorometano (TAPPI 204 om-88)
- teor de cinzas (TAPPI 211 om-85)
- teor de cátions (TAPPI 266 om-88)

3.5 - Pré-hidrólise

Em sequência realizou-se sobre os cavacos já selecionados uma pré-hidrólise aquosa, em digestor rotativo, especialmente desenvolvido para estudo de pesquisa ou controle laboratorial de processos de digestão e cozimento.

O digestor é constituído basicamente em vaso interior de aço inox altamente resistente a ataques ácidos e alcalinos, com capacidade de 20 l. Possui aquecimento elétrico com resistência externa em forma de manta com 4kW de dissipação e 220V, controlada por termostato modelo AV/EA. Fornece pressão máxima de 18 atm (260 psi) regulada por válvula de segurança, testada a 36 atm, isolamento de lã de vidro e motor trifásico 220V, 1/6 HP com caixa de redução para 2rpm. Peso total de 90kg, figura 3.2.

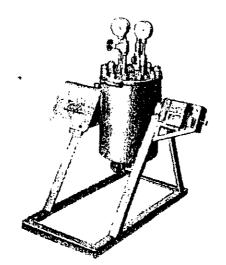


Figura 3.2 - Exemplo de digestor.

As condições da pré-hidrólise foram as seguintes: Temperatura máxima de 170°C, tempo até a temperatura máxima igual a 75 min, tempo à temperatura máxima de 20 min, relação licor/madeira igual a 3,5/1.

Após a pré-hidrólise os cavacos foram secos ao ar e amostrados para cálculo do rendimento do processo de pré-hidrólise e para realização de análises químicas da madeira pré-hidrolisada (seguindo o mesmo procedimento do preparo de amostras para análise química da madeira descrito anteriormente). As análises efetuadas foram as seguintes:

- teor de lignina (TAPPI 222 om-88)
- teor de pentosanas (TAPPI 223 cm-84)
- extrativos em diclorometano (TAPPI 204 om-88)
- teor de cinzas (TAPPI 211 om-85)
- teor de cátions (TAPPI 266 om-88).

Sobre o licor usado no processo, determinou-se pH e acidez do licor (quantidade em kg de de NaOH/ kg de madeira para neutralizar e elevar o pH do licor até 12). Neste método titula-se 100 ml de licor com solução de

NaOH de concentração conhecida, onde a cada 1 ml adicionado mede-se o pH do licor. O cálculo para esta determinação se encontra descrito em anexo.

3.6 - Cozimento kraft

Para o cozimento dos cavacos pelo processo kraft, calculou-se primeiramente o peso seco de madeira para o cozimento, pois como retirouse uma fração de material para análises químicas após pré-hidrólise, esta fração deve ser descontada da quantidade inicial de madeira. Para isto levou-se em conta o rendimento da pré-hidrólise, conforme a fórmula l:

$$P_{\text{seco cozimento (g)}} = P_{\text{seco inicial(g)}} - (P_{\text{seco retirado(g)}} / \text{Rendimento da pré-hidrólise})$$
 (I)

Este cálculo é necessário para uma transformação de base, pois o material retirado para análise sofre remoção de constituíntes pela hidrólise, e industrialmente a carga alcalina do cozimento é aplicada sobre a quantidade de madeira anterior a pré-hidrólise.

O cozimento kraft obedeceu as seguintes condições:

- Álcali ativo (base madeira inicial) como NaOH : 20-22 %
- Sulfidez: 30%
- Temperatura máxima: 165 °C
- Tempo até a temperatura máxima: 60 min
- Tempo à temperatura máxima: 60 min
- Relação licor/madeira: 4/1

O álcali variou devido ao objetivo de se manter o número kappa na faixa de 10±2.

Os fatores analisados sobre o licor de cozimento foram: álcali consumido, álcali residual e pH final do licor (TAPPI 625 cm-85).

Todos os cálculos para o processo de pré-hidrólise e cozimento encontram-se descritos em anexo.

O produto obtido, celulose marrom, foi lavado cuidadosamente em máquina, colocando-se telas de 400 mesh nas saídas de água, para se evitar perda de finos.

Uma parte desta celulose foi depurada para análise dos rendimentos bruto e depurado bem como para a obtenção do teor de rejeitos.

Sobre esta celulose depurada foram realizados os seguintes testes:

- N° kappa (TAPPI 236 cm-85)
- Viscosidade (SCAN-16)
- Solubilidade em soda 5% , 10% e 18% (TAPPI 235 cm-85)
- Alvura (ALVURA ISO)

3.7 - Análise estatística dos resultados

Todos os dados resultantes das análises sofreram tratamento estatístico de comparação de médias por ANOVA e teste de Tukey a nível de 5% de probabilidade, através do programa SAEG .

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este estudo concentra-se na avaliação e comparação estatística entre quatro espécies provenientes da Bahia. Adicionalmente *E. saligna* e *A. mearnsii* foram utilizados como referência, já que são utilizadas industrialmente há mais de vinte anos no sul do Brasil.

4.1 - Análise da densidade básica da madeira

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

A densidade básica tem grande influência na produção mássica diária, pois com densidades elevadas pode-se ter, em um mesmo volume, maior produção de celulose. Desta forma *E. cloeziana* e *E. citriodora* foram as espécies com maiores valores de densidade básica entre as espécies analisadas e as referências, 0,61 e 0,63 g/cm³ respectivamente. Já *E.urophylia* e *E. urograndis* estão dentro da faixa observada pelas referências. *A. mearnsii* e *E. saligna*, quadro 4.1.

Quadro 4.1 - Densidade básica das espécies-avaliadas.

| Espécie | Densidade Básica | (g/cm3) |
|---------------|------------------|---------|
| E. saligna | 0,450 | |
| A. mearnsii | 0,540 | |
| E. cloeziana | 0,610 | а |
| E. citriodora | 0,630 | а |
| E. urophylla | 0,520 | b |
| E. urograndis | 0,530 | b |

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

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

Segundo FOELKEL (1979), madeiras como *E.citriodora* e *E.cloeziana* com densidades de aproximadamente 0,65 g/cm3 possuem picagem difícil e ocorre aumento no consumo de produtos químicos no cozimento e no teor de rejeitos.

4.2 - Composição química da madeira

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

4.2.1 - Análise do teor de extrativos em diclorometano na madeira

Na produção de celulose solúvel os extrativos causam diversos problemas. No cozimento acarretam aumento do consumo de reagentes e aumento da impermeabilidade da madeira dificultando assim a impregnação, além de dificuldades na recuperação dos licores de cozimento e incrustações no processo. Já na qualidade da pasta celulósica, estes a tornam mais escura e difícil de ser branqueada e aumentam a contaminação por pitch. Nos derivados de celulose solúvel, causam aumento da turbidez na viscose (D'ALMEIDA, 1988).

No quadro 4.2, estão representados os valores encontrados para as espécies estudadas. O Eucalyptus citriodora destaca-se negativamente com o maior valor (1,06%), enquanto Eucalyptus cloeziana (0,24%) e o híbrido Eucalyptus urograndis (0,29%), foram as espécies que mais se aproximaram das espécies em referência (E. saligna e A. mearnsii).

Quadro 4.2 - Teor médio de extrativos em diclorometano da madeira.

| Espécie | Extrat | ivos em | DCM (9 | %) |
|---------------|--------|---------|--------|------------|
| E. saligna | 0,230 | | | |
| A. mearnsii | 0,270 | | ·· | |
| E. cloeziana | 0,240 | | | С |
| E. citriodora | 1,060 | а | | |
| E. urophylla | 0,370 | | b | |
| E. urograndis | 0,290 | | b | С |

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

4.2.2 - Teor médio de lignina da madeira

No quadro 4.3, estão representadas as médias encontradas para as espécies estudadas.

Quadro 4.3 - Teor médio de lignina insolúvel em ácido da madeira.

| Espécie | Teor de Ligni | na % | |
|---------------|---------------|------|----|
| E. saligna | 24,150 | | |
| A. mearnsii | 20,130 | | |
| E. cloeziana | 25,940 | а | |
| E. citriodora | 22,260 | b | b_ |
| E. urophylla | 25,620 | a | |
| E. urograndis | 27,000 | а | |

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

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

quantidades maiores de lignina podem produzir maior número kappa e menor alvura.

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

4.2.3 - Teor médio de pentosanas na madeira

O teor de pentosanas é um importante fator para celulose solúvel. Valores elevados produzem efeitos negativos nos derivados obtidos, como por exemplo a viscose onde pode ocorrer perda de rendimento e dificuldades na etapa de filtração (SACON & MEZZOMO, 1995).

A quantidade de pentosanas presente na madeira das espécies estudadas está representada no quadro 4.4. Neste caso o teor mais desfavorável é apresentado pela referência *Acacia mearnsii* (20,74%). Entre as espécies procedentes da Bahia a que se destaca negativamente é o *Eucalyptus citriodora* (17,91%), sendo que as demais apresentaram valores inferiores e foram consideradas semelhantes estatisticamente. Ressalta-se que a referência *Acacia mearnsii* apresenta o maior teor (20,74%).

Como todas estão dentro da faixa obtida pelas referências, apresentam quanto a este constituínte, potencialidade para produção de celulose solúvel.

Quadro 4.4 -Teor médio pentosanas da madeira.

| Espécie | Teor de Pentos | anas (%) |
|---------------|----------------|----------|
| E. saligna | 14,950 | |
| A. mearnsii | 20,740 | |
| E. cloeziana | 13,890 | b |
| E. citriodora | 17,910 | а |
| E. urophylla | 14,360 | b |
| E. urograndis | 15,140 | b |

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

4.2.4 - Solubilidade da madeira em solução de NaOH 8%

Solubilidade da madeira em NaOH, é um fator bastante utilizado pela indústria para expressar o grau de solubilidade das hemiceluloses presentes.

Quadro 4.5 - Solubilidade da madeira em NaOH 8%.

| Espécie | S8% | (%) |
|---------------|--------|-----|
| E. saligna | 7,560 | |
| A. mearnsii | 16,170 | |
| E. cloeziana | 9,260 | b |
| E. citriodora | 9,420 | b |
| E. urophylla | 11,530 | а |
| E. urograndis | 11,660 | а |

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

Neste caso deseja-se maiores valores, pois este indica a facilidade de remoção das hemiceluloses em condições alcalinas. E esta substância produz efeitos negativos nos processos de polpação, celulose final e derivados. Ao contrário do observado em relação ao teor de pentosanas, Eucalyptus citriodora não apresentou os valores maiores.

As espécies provenientes da Bahia apresentaram um bom comportamento, pois possuem valores dentro da faixa das referências.

4.2.5 - Teores médios de cinzas e cátions na madeira

Em relação aos teores de cátions, cinzas e sílica, os dados são apresentados em gráficos, porque a metodologia de análise utiliza amostras compostas para cada espécie. Deste modo, em cada dado a espécie analisada está totalmente representada, não sendo possível o tratamento estatístico para médias. Assim gráficos representam melhor as tendências.

Os teores médios de cinzas, sílica e cátions da madeira das espécies em análise, encontram-se indicados nas figuras 4.1 à 4.5.

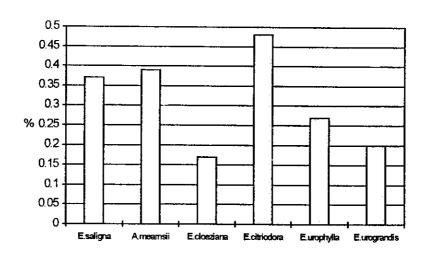


Figura 4. 1- Teores médios de cinzas na madeira (%)

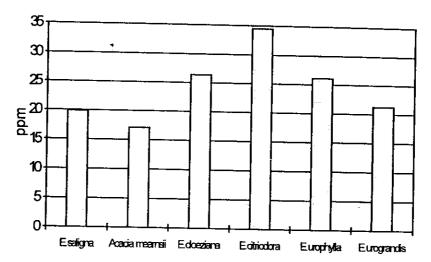


Figura 4.1 - Teores médios de sílica na madeira (ppm)

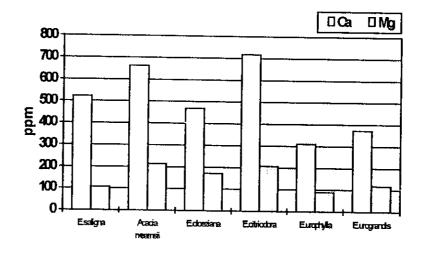


Figura 4.2 - Teores médios de cálcio e magnésio na madeira (ppm)

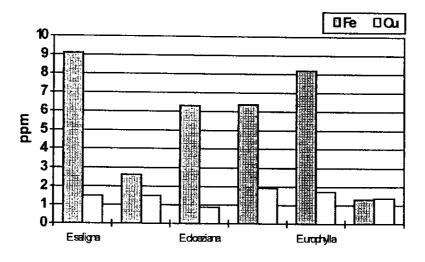


Figura 4.3 - Teores médios de ferro e cobre na madeira (ppm)

-.

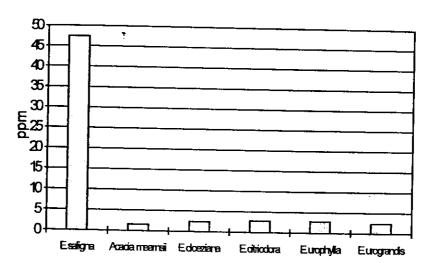


Figura 4.4 - Teores médios de manganês na madeira (ppm)

Nota-se que o *Eucalyptus citriodora* se destaca no teor de cinzas, sílica, cobre e cálcio, com o maior valor, mas quanto a magnésio, ferro e manganês está entre a faixa abrangida pelas referências.

Já no teor de sílica as quatro espécies avaliadas apresentaram valores maiores que as referências, figura 4.2. Nos demais cátions, com exceção de cobre, *E.cloeziana*, *E.urophylla* e o híbrido *E.urograndis* estão na faixa apresentada pelas referências *E.saligna* e *Acacia mearnsii*. Uma pequena variação ocorreu nos teores de cobre, neste caso, *E.cloeziana* possui o menor teor.

Eucalyptus saligna, tido como referência, pois já é largamente utilizado na produção de celulose solúvel, apresentou um elevado teor de manganês, em relação as demais espécies.

Quanto a estes constituíntes da madeira, deve-se avaliar com cuidado a utilização de *E.citriodora*, e também o teor de sílica nas outras espécies provenientes da Bahia. Estes constituíntes da madeira são de grande importância devido aos sais e hidróxidos de elementos como ferro e

cálcio diminuírem a velocidade de filtração na produção de derivados. Além disso, as cinzas classificadas como sais metálicos agem como catalisadores aumentando a oxidação da celulose e causando o envelhecimento da álcali celulose. Estes metais também influenciam negativamente o branqueamento da celulose com peróxidos, catalisando a decomposição deste, aumentando assim o consumo de químicos, para se obter alvuras desejadas (SACON & MEZZOMO, 1995).

•

4.3 - Análises químicas após processos de pré-hidrólise e cozimento

4.3.1- Variação dos teores médios de extrativos em diclorometano

Os teores médios de extrativos solubilizados em diclorometano, da madeira original, na madeira após pré-hidrólise e na celulose após cozimento encontram-se indicados no quadro 4.6.

Quadro 4.6 - Teores médios de extrativos em diclorometano.

| | TEOR DE EXTRATIVOS EM DCM % | | | | | | | | | |
|---------------|-----------------------------|---|-------|---|---------|--------------------------|--|--|--|--|
| Espécie | Madeira Original |] | | | a | elulose pós imento | | | | |
| E. saligna | 0.230 | | 1,930 | | 0,080 | | | | | |
| A. mearnsii | 0,270 | | 1,250 | | 0,120 | | | | | |
| E. cloeziana | 0,240 | С | 1,650 | b | 0,150 | b | | | | |
| E. citriodora | 1,060 a | | 2,930 | а | 0,610 | а | | | | |
| E. urophylla | 0,370 |) | 1,270 | | c 0,160 | b | | | | |
| E. urograndis | 0,290 | С | 2,030 | b | 0,110 | b | | | | |

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

O Eucalyptus citriodora apresenta um comportamento que pode ser considerado negativo, pois seu alto teor de extrativos segue até a polpa marrom, com valor absoluto de 0,61%. Isto demonstra a necessidade de

utilização de variações no processo afim de diminuir este valor na celulose final, que deve ser próximo a 0,10%. Após cozimento kraft as demais espécies apresentaram valores de extrativos em diclorometano próximos a 0,10%, sendo assim aceitáveis para produção de celulose solúvel.

Em relação a madeira original, os valores mais elevados após préhidrólise, devem-se às substâncias da madeira, como a lignina, que age como um composto fenólico e após o processo de pré-hidrólise torna-se solúvel em diclorometano, mas é extraída no cozimento.

4.3.2 - Solubilidade em solução de NaOH 5%

Quadro 4.7 - Solubilidade em NaOH.

| | SOLUBILIDADE EM NaOH5% (%) | | | | | | | | |
|---------------|----------------------------|---|------------------------|-------|---|---|---|--|--|
| Espécie | Na ma apć pré-hid | | celul após zimer | | | | | | |
| E. saligna | 22,970 | | | 2,660 | | | | | |
| A. meamsii | 24,220 | | | 3,980 | | | | | |
| E. cloeziana | 24,690 | а | b | 2,180 | | | С | | |
| E. citriodora | 19,880 | | b | 3,330 | а | | | | |
| E. urophylla | 21,110 | | b | 2,320 | | b | C | | |
| E. urograndis | 27,710 | а | | 3,060 | а | b | | | |

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

Este é um fator utilizado pela indústria de celulose para expressar a intensidade de hemicelulose, frações celulósicas de cadeia curta presentes na madeira após pré-hidrólise e na celulose.

Uma das consequências deste acréscimo após pré-hidrólise, segundo LIMA (1981), é a necessidade de uma carga maior de álcali no cozimento kraft, pois parte deste álcali é utilizado para solubilizar e extrair estes carboidratos. Se a carga de álcali no cozimento não for suficiente, pode ocorrer um decréscimo no teor deste álcali ativo durante o cozimento,

resultando em um número kappa maior devido a cozimento imparcial ou reprecipitação de lignina.

Após cozimento kraft, considerando-se polpas de eucalipto para produção de viscose, industrialmente o teor de S5% deve estar na faixa de 2,0-3,0%.

No quadro 4.7, pode-se notar que as espécies *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus urograndis* e a referência *Acacia mearnsii* apresentaram os maiores valores de S5% após cozimento kraft, indicando que para estas espécies há necessidade de ligeira drastificação nas condições de préhidrólise, afim de se remover uma maior quantidade destes elementos, expressos no valor de S5% da celulose marrom. Isto é comprovado mais adiante no quadro 4.9 onde estas espécies apresentaram maiores teores corrigidos de pentosanas

As demais espécies avaliadas de *Eucalyptus* apresentaram teores de S5% entre 2,0 - 3,0%

4.3.3 - Comportamento dos teores de pentosanas e lignina após préhidrólise

No processo de pré-hidrólise ocorre solubilização de parte da madeira modificando consequentemente a distribuição percentual relativa dos seus constituíntes.

Com o objetivo de apresentar os resultados de lignina e pentosanas após pré-hidrólise base madeira original, subtraindo assim os efeitos da remoção diferencial dos materiais durante a pré-hidrólise, os valores obtidos nas análises foram corrigidos conforme a equação abaixo:

$V = R \times T$ (!!)

Onde:

V= valor corrigido, (base madeira original)

R= rendimento do processo de pré-hidrólise (Quadro 4.11)

T= valor obtido pela análise laboratorial dos cavacos pré-hidrolisados (teor relativo).

4.3.3.1 - Variação dos teores médios de lignina

Comparando-se o teor de lignina entre a madeira original das espécies estudadas (quadro 4.3) e após pré-hidrólise das mesmas, comprovou-se que o comportamento estatístico destes teores de lignina, manteve-se inalterado, como demonstrado no quadro 4.8. O aumento na quantidade relativa de lignina após pré-hidrólise é aparente, em conseqüência da solubilização diferenciada de outros materiais durante este processo.

Quadro 4.8 - Teores relativos de lignina.

| Espécie | Teor relativo de lignina após pré-hidrólise | | | | |
|---------------|---|---|---|--|--|
| E. saligna | 26,070 | | | | |
| A. mearnsii | 21,890 | | | | |
| E. cloeziana | 28,830 | а | | | |
| E. citriodora | 22,640 | | b | | |
| E. urophylla | 28,890 | а | | | |
| E. urograndis | 28,730 | а | | | |

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

Quadro 4.9 - Variação do teor corrigido de lignina no processo de pré-hidrólise.

| | TEOR CORRIGIDO DE LIGNINA (%) | | | | | | | |
|---------------|-------------------------------|---|---|--|--|--|--|--|
| Espécie | apó pré-hid | | Redução em relação a madeira original (% | | | | | |
| E. saligna | 24,670 | * | - | | | | | |
| A. meamsii | 19,510 | | 3,080 | | | | | |
| E. cloeziana | 25,630 | а | - | | | | | |
| E. citriodora | 19,260 | b | 13,500 | | | | | |
| E. urophylla | 25,750 | а | - | | | | | |
| E. urograndis | 25,840 | а | 4,300 | | | | | |

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

Aplicando-se a equação II sobre os valores relativos de lignina após pré-hidrólise, tem-se no quadro 4.9 os valores corrigidos. Pode-se observar que o comportamento estatístico ainda se mantém, e a única espécie que apresentou a maior extração, foi o *Eucalyptus citriodora*. As demais espécies apresentaram valores maiores que as referências, o que pode indicar dificuldades na deslignificação.

Nota-se, no quadro 4.9, que após pré-hidrólise houve extração de lignina para as espécies *Acacia mearnsii*, *E.citriodora* e o híbrido *E.urograndis*, evidenciando assim as diferenças nas estruturas da lignina. As demais espécies apresentaram variações, quanto a redução, que não foram consideradas por estarem dentro da sensibilidade do método de análise.

4.3.3.2 - Variação no teor médio de pentosanas

A equação II é novamente utilizada, pois para se ter o comportamento deste constituínte em relação a madeira original , deve-se saber o teor corrigido.

Quadro 4.10 - Variação do teor de pentosanas no processo de pré-hidrólise.

| | | TEOR DE PENTOSANAS | | | | | | | | |
|---------------|---|--------------------|-------------|--|--------|--|---|--------|---|---|
| Espécie | Espécie Teor relativo após pré-hidrólise | | corri ap | Teor corrigido após pré-hidrólise | | Redução em relação ao valor na madeira original | | | | |
| E. saligna | 11,870 | | | | 11,230 | | | 24,750 | | |
| A. mearnsii | 15,330 | | | | 13,660 | | | 34,140 | | |
| E. cloeziana | 10,140 | | b | С | 8,950 | | b | 35,530 | а | b |
| E. citriodora | 12,170 | а | b | | 10,360 | а | b | 42,020 | а | |
| E. urophylla | 9,890 | | | С | 8,810 | | b | 38,610 | а | b |
| E. urograndis | 12,420 | а | | | 11,170 | а | | 26,180 | | b |

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

Neste caso observa-se redução nos teores de pentosanas em relação ao valor corrigido e o encontrado na madeira. Devido aos efeitos negativos que este constituínte produz na celulose solúvel e derivados, menores teores absolutos são desejados, deste modo *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus cloeziana* apresentam as melhores tendências porque possuem os menores valores corrigidos após pré-hidrólise.

A pré-hidrólise promoveu uma redução no teor de pentosanas na faixa de 24-42% em relação ao valor inicial das espécies. Pode-se concluir então, que a escolha das condições de pré-hidrólise para cada espécie é decisiva para se atingir os valores finais desejados em relação ao teor de pentosanas, pois os cavacos após pré-hidrólise retem em sua estrutura física muitas cadeias de hemiceluloses fragmentadas em peso molecular menor, que serão extraídas em grande parte no subsequente cozimento kraft.

4.4 - Processo de pré-hidrólise

4.4.1 - Rendimentos após pré-hidrólise

Quadro 4.11 - Análise do rendimento da pré-hidrólise.

| Espécie | Rendin % | nento |
|--------------|----------|-------|
| E.saligna | 94,650 | |
| A. mearnsii | 89,120 | |
| E.cloeziana | 88,900 | a |
| E.citriodora | 85,080 | a |
| E.urophylla | 89,140 | a |
| E.urograndis | 89,940 | a |

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

Tempo e temperatura são significantes nos resultados de rendimento, assim como um balanço de massa do processo. Pode-se notar que a maior extração é de pentosanas, podendo esta ser tomada como controle do processo de pré-hidrólise. Devido a este fato as espécies apresentaram rendimentos semelhantes estatísticamente, sob as mesmas condições de pré-hidrólise.

O rendimento apresentado pelo *Eucalyptus saligna* (94,65%), pode ser atribuido às características da madeira, onde o tempo de pré-hidrólise não foi suficiente para remoção do material solubilizado do interior dos cavacos.

Todas as espécies provenientes da Bahia apresentaram bons rendimentos, estando próximas à referência Acacia mearnsii.

4.4.2 - Acidez do licor de pré-hidrólise

As variações do pH do licor da pré-hidrólise para as espécies estudadas encontram-se na figura 4.6.

Na pré-hidrólise ocorre remoção de material na forma de liberação de grupos acetila da madeira e formação de ácido acético, diminuindo o pH do meio para 3 a 4 (figura 4.6). Grande parte do material presente no licor é formado por carboidratos, extrativos e lignina de baixo peso molecular. Com aumento da taxa de remoção de pentosanas na madeira, tem-se elevação do teor de açúcares no licor de pré-hidrólise, o que contribui para formação de ácidos e queda do pH. Mas se a pré-hidrólise for muito severa, a concentração destes açúcares pode diminuir pela degradação para furfural e hidroximetil furfural, que volatilizam na degasagem do digestor, fato que pode influenciar na acidez do licor (LIMA, 1981).

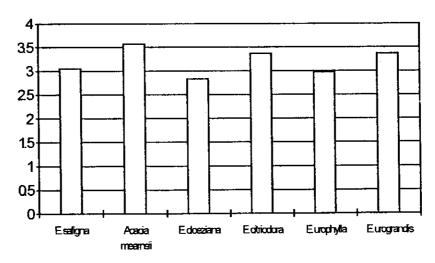


Figura 4.5 - Variação do pH do licor de pré-hidrólise das espécies estudadas.

Após a pré-hidrólise, há a necessidade de uma carga maior de álcali no cozimento para neutralizar a solução ácida. Esta carga adicional pode ser calculada através da acidez do licor, medida indiretamente pelo consumo de álcali do licor de pré-hidrólise, e expressa base madeira, ou seja g de NaOH/kg de madeira, conforme cálculos em anexo. Quanto mais ácido e rico em carboidratos maior será o consumo de álcali pelo licor, necessitando um aumento de carga alcalina para neutralizar o meio e elevar até o pH de cozimento.

Na figura 4.7 está a quantidade de NaOH/kg de madeira, adicionada ao licor, para elevar o pH de 7 até 12.

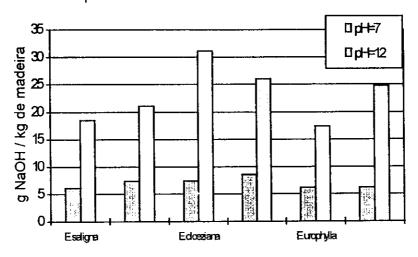


Figura 4.6 - Acidez do licor de pré-hidrólise.

Neste caso, no processo industrial, *Eucalyptus cloeziana* necessita uma maior carga de álcali para neutralizar o licor de pré-hidrólise ainda presente e elevar o pH até 12, ao contrário do *Eucalyptus urophylla*, onde a quantidade de NaOH/kg de madeira é menor, e estas diferenças podem estar relacionadas com a constituição química das substâncias da madeira presentes no licor de pré-hidrólise. Isto é notado para a *Acacia mearnsii* que possui um pH mais elevado no licor de pré-hidrólise, mas a carga de alcali necessária para elevar o pH do meio a 12 não é a menor, evidenciando uma relação estreita com a constituição das substâncias presentes no licor de pré-hidrólise.

4.5 - Cozimento kraft

4.5.1 - Rendimentos após cozimento kraft

Os dados do rendimento em celulose marrom após cozimento kraft encontram-se citados no quadro 4.13.

Para rendimentos em celulose marrom base madeira inicial, após o cozimento kraft, as espécies provenientes da Bahia apresentaram valores menores que as referências *Eucalyptus saligna* e *Acacia mearnsii*.

Com exceção do *Eucalyptus cloeziana* e *Eucalyptus urograndis*, que tiveram cozimentos mais drásticos, devido ao aumento do álcali ativo (22%), afim de se atingir a número kappa desejado (10±2), as diferenças obtidas, nos rendimentos de celulose marrom, devem-se a constituição física e química destas madeiras, pois as variações mássicas obtidas na préhidrólise foram consideradas no cálculo de material seco para cozimento após a pré-hidrólise, conforme fórmula descrita no ítem material e métodos.

Quadro 4.12 - Rendimentos após cozimento kraft.

| | REND | RENDIMENTOS APÓS COZIMENTO KRAFT | | | | | | | | | |
|---------------|--------|----------------------------------|---------------|--------|---|---|--|--|--|--|--|
| Espécie | | Bruto % | Depurado % | | | | | | | | |
| E. saligna | 43,020 | | | 42,980 | | | | | | | |
| A. mearnsii | 42,800 | | | 42,750 | • | | | | | | |
| E. cloeziana | 38,910 | а | b | 38,730 | а | b | | | | | |
| E. citriodora | 40,010 | а | b | 39,940 | а | b | | | | | |
| E. urophylla | 40,990 | а | | 40,830 | а | | | | | | |
| E. urograndis | 37,310 | | b | 37,170 | | b | | | | | |

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

4.5.2 Teor de rejeitos após cozimento kraft

Nos processos de cozimento, procura-se minimizar o teor de rejeitos, pois teores elevados produzem diminuição do teor depurado de celulose, além de necessitar melhorias no sistema de depuração de polpa marrom e nas operações de recuperação do licor de cozimento.

Os valores dos teores de rejeitos para as espécies estudadas estão representados no quadro 4.14. Estes dados apresentam o mesmo comportamento estatístico que o teor de lignina na madeira. As madeiras com maior teor de lignina apresentam maiores teores de rejeitos. Assim o Eucalyptus citriodora apresentou bom comportamento na deslignificação, seu teor de rejeitos esta próximo ao obtido pelas referências.

Quadro 4.13 - Teor de rejeitos após cozimento kraft.

| Espécie | | eor le tos % | |
|--------------|-------|--------------------|---|
| E.saligna | 0,040 | | |
| A. mearnsii | 0,050 | | |
| E.cloeziana | 0,180 | a | |
| E.citriodora | 0,070 | | b |
| E.urophylla | 0,160 | a | |
| E.urograndis | 0,140 | а | |

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

4.5.3 - Análise do licor de cozimento

Quadro 4.14 - Análise do licor de cozimento.

| | IMEN | NTO | | | | | | |
|---------------|-----------------------------------|-----|--|---|-----|---|---|--|
| Espécie | pH do licor de cozimento | | Álcali ativo aplicado base madeira | Álcal ativo consum base madei | ido | Álcali ativo residual base madeira | | |
| <u> </u> | | | % |] % | | % | _ | |
| E. saligna | 12,360 | | 20,00 | 13,290 | | 6,700 | | |
| A. mearnsii | 12,810 | | 20,00 | 14,230 | | 5,770 | | |
| E. cloeziana | 12,690 | а | 22,00 | 13,650 | а | 8,350 | а | |
| E. citriodora | 12,840 | а | 20,00 | 12,980 | а | 7,010 | а | |
| E. urophylla | 11,920 | b | 20,00 | 13,490 | а | 6,420 | а | |
| E. urograndis | 12,830 | a | 22,00 | 13,650 | а | 8,350 | а | |

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

Através da análise do licor de cozimento, visualizamos que todas as espécies apresentaram o mesmo comportamento, quadro 4.15. Os *Eucalyptus cloeziana* e *Eucalyptus urograndis* utilizaram maior carga alcalina no cozimento.

Em relação ao álcali consumido, as espécies provenientes da Bahia apresentaram comportamento semelhante estatísticamente, neste caso pode-se dizer que estão dentro da faixa apresentada pelas referências, mas o *E.citriodora* apresentou menor valor absoluto (12,98%). Já *A. mearnsii* por apresentar maior teor de hemiceluloses na madeira é a espécie que consumiu maior quantidade de álcali ativo.

No álcali residual também as espécies são semelhantes estatísticamente, mas possuem valores acima das referências, sendo que em valor absoluto o *E.urophylla* é o único que está dentro da faixa de referência.

4.5.4 - Qualidade da polpa marrom

O teor de lignina influencia também no número kappa e alvura, conforme demonstrado no quadro 4.15, onde as madeiras com maiores teores obtiveram um número kappa maior e alvura menor.

Tem-se que levar em conta as diferenças entre as espécies estudadas pois *Eucalyptus cloeziana* e *Eucalyptus urophylla* mesmo com teores de lignina semelhantes, necessitaram uma carga de álcali ativo maior para atingir o número kappa desejado (10±2). Este cozimento mais drástico resultou em viscosidades da celulose mais baixas que as demais para estas espécies.

Quadro 4.15 - Qualidade da polpa marrom.

| | QUALIDADE DA POLPA MARROM | | | | | | | | | |
|---------------|---------------------------|---|---|-----------------|---|---|------------------------|---|---|--|
| Espécie | Número KAPPA | | | Alvura % ISO | | | Viscosidade cm³ / g | | | |
| E. saligna | 10,070 | | | 41,920 | | | 1224,00 | | | |
| A. mearnsii | 9,370 | | | 40,880 | | | 1277,00 | | | |
| E. cloeziana | 11,070 | а | | 36,100 | | b | 1017,00 | | b | |
| E. citriodora | 8,400 | | b | 41,640 | а | | 1247,00 | a | | |
| E. urophylla | 11,620 | а | | 33,710 | | b | 1223,00 | а | | |
| E. urograndis | 11,310 | а | | 34,350 | | b | 1067,00 | | b | |

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

Conforme estes resultados, o *Eucalyptus citriodora* apresentou melhor comportamento entre as espécies analisadas e as referências, pois sob uma mesma condição de cozimento, obteve menor kappa (8,4) e maior alvura (41,64), onde concluímos que *Eucalyptus citriodora* demandaria menor carga alcalina no cozimento kraft para atingir número kappa semelhante as demais espécies.

Quadro 4.16- Análise da celulose após cozimento.

| Espécie | Solubilidade em NaOH 5% , | | Solubilidade em NaOH 10% % | | Solubilidade em NaOH 18% % | | | | | |
|---------------|---------------------------------|---|-------------------------------------|---|-------------------------------------|--------------|-------|---|---|---|
| E. saligna | 2,660 | | | | 3,610 | | 3,810 | | | |
| A. meamsii | 3,980 | | | | 4,550 | - | 4,460 | | | |
| E. cloeziana | 2,180 | | | С | 3,530 | b | 2,660 | | | С |
| E. citriodora | 3,330 | а | | | 4,670 | а | 3,330 | а | b | |
| E. urophylla | 2,320 | | b | С | 3,740 | b | 2,910 | | b | С |
| E. urograndis | 3,060 | а | b | | 4,850 | а | 3,550 | а | | |

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

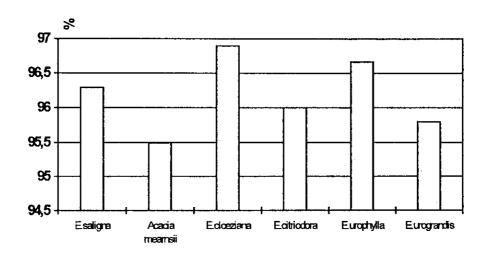


Figura 4.7 - Resistência da celulose à solubilidade em álcali

Analisando o gráfico acima, comprovamos que duas espécies se destacam em termos de resistência a solubilidade em álcali, empiricamente denominado teor de α-celulose: *E. cloeziana* e *E. urophylla*. Estas apresentaram teores mais elevados que as referências, porém estes dados de teores de α-celulose não servem como suporte para indicações de espécies mais potenciais para celulose solúvel, por serem determinados através de valores indiretos e em polpa marrom.

Em trabalhos futuros recomenda-se dar continuidade através de branqueamentos e caracterização final destas celuloses solúveis para produção de derivados.

As viscosidades semelhantes estatisticamente podem ser relacionadas com a utilização de mesma carga de álcali ativo no cozimento tanto para *E. cloeziana* e *E. urograndis* como para *E. citriodora* e *E.urophylla*.

A quantidade de α , β e γ -celulose na polpa marrom pode ser avaliada empiricamente, pelos teores de S5%, S10% e S18%, quadro 4.16. Onde S5% demonstra o teor de xilanas, apresentando boa correlação com a análise do teor de pentosanas, e por ser mais rápida operacionalmente, é mais adotada nas análises de rotina laboratorial. Dentro deste contexto, tem-se no quadro 4.16 o S5% encontrado para as espécies estudadas. Os valores estão dentro da faixa apresentada pelas referências, mas um pouco altas para utilização na obtenção de derivados, em que o teor máximo deve ser 3,0%. Como trata-se de celulose marrom, estes valores devem diminuir levemente após branqueamento, ou segundo LIMA (1981) isto pode ser obtido com um aumento da temperatura de pré-hidrólise.

O teor de β -celulose é indicado pela diferença entre S10 e S18. A quantidade de material resistente ao álcali é determinada subtraíndo-se de 100 a quantidade solúvel (R10 e R18). A média entre R10 e R18 resulta aproximadamente no teor de α -celulose. A figura 4.8 representa graficamente estas médias para as espécies estudadas.

5 - CONCLUSÕES

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

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

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

Quanto a qualidade silvicultural (anexo IV e V), o *E. cloeziana* possui o maior incremento médio anual em volume de madeira por área (32.69 m³_{sc}/ha/ano) e a maior produtividade de celulose por área (8.45 t_{ad}/ha/ano), ao contrário do *E. citriodora* (7.87 m³_{sc}/ha/ano e 2.17 t_{ad}/ha/ano, respectivamente).

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

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

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

6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir, listam-se sugestões para futuros trabalhos, afim de dar continuidade ao estudo do comportamento das espécies analisadas para produção de celulose solúvel.

- Investigar melhorias no processo de pré-hidrólise e cozimento para se reduzir o teor de S5% e extrativos em diclorometano da polpa marrom.
- Estudar o comportamento da celulose marrom destas espécies de eucalipto frente à diferentes sequências de branqueamento bem como na produção de derivados.
- Estudar técnicas para redução do teor de extrativos e cinzas para o E. citriodora.
- 4. Avaliar madeiras de outros povoamentos de *E. urograndis*, que por ser um híbrido, pode mostrar carcterísticas tecnológicas instáveis e então justificar os resultados inferiores encontrados neste trabalho.
- Testar diferentes misturas entre estas espécies, afim de determinar qual é a melhor forma de utilização destas madeiras para produção de celulose solúvel.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EXPORTADORES DE CELULOSE. Cultura do Eucalipto pela Indústria Brasileira Exportadora de Celulose. Rio de Janeiro: ABECEL, [1985]. 16p.
- BRASCH, D.J. Prehydrolysis sulfate pulps. Tappi, v. 48, n. 4, Apr. 1965.
- BUSNARDO, C.A. et al. Eucalyptus citriodora Matéria-prima para produção de celulose. Guaíba: RIOCELL.,1984. n.p.
- BUTTURE, N.S., PINHO, M.R.R. et. al. Aspectos da utilização de antraquinona na produção de polpa solúvel. **O Papel,** São Paulo, p.41-45, mar. 1983.
- COPENER. **Projeto celulose**: relatório de impacto ambiental. São Paulo, 1989.
- D'ALMEIDA, Maria Luiza Otero. Caracterização química e físico-química de materiais lignocelulósicos. In: LIMA, Alberto Ferreira, RODES, Leopold, PHILIPP, Paul et al. Celulose e Papel: tecnologia da pasta celulósica. São Paulo: SENAI IPT, 1988. v.1. Cap. 4.
- FOELKEL, C. E. B., ZVINAKEVICIUS, C., ANDRADE, J. O. M. de. Processo pré-hidrólise kraft para produção de celulose para dissolução a partir de madeira de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, v.60, p.54-62, ago. 1979.
- ---. A Acacia mollissima como matéria prima fibrosa para produção de celulose kraft. Belo Oriente: CENIBRA PESQUISA, 1977. 11p.

- FOELKEL, C. E. B., BARRICHELO, L. E. G. Tecnologia de Celulose e Papel. Piracicaba: Centro Acadêmico "Luiz de Queiroz ", USP/ESALQ, 1975. 207 p.
- FOELKEL, C.E.B. et al. Processo pré-hidrólise kraft para produção de celulose para dissolução a partir de eucalipto. CENIBRA. 1978.
- KURBEGOVIC, M., MLADEN, R. Einfluss der temperatur und der dauer der wasservorhydrolyse auf die eigenschaften von sulfatzellstoff. **Das**Papier, 1967.
- LEMOS, Raimundo Costa, AZOLIM, Miguel Angelo D., ABRÃO, Paulo Ubirajara et al. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul. Recife: Ministério da Agricultura/DRNR/DPP, 1973. 431p.
- LIMA, Alberto Ferreira, JARA, Ervin Renato Peres, AŁFONSO, Verônica Angyalossy. Madeira como matéria-prima para fabricação de pasta celulósica. In: CELULOSE E PAPEL: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. São Paulo: SENAI / IPT, 1988
- LIMA, Alberto Ferreira. Estudo da pré-hidrólise de madeira: influência de algumas variáveis e cinética química. São Paulo: USP, 1981. 126p. Dissertação (Mestrado em Eng. Química) Universidade de São Paulo, 1981.
- LIMA, A.F., GAMA, D.T.B. Degradação de carboidratos em cavacos de eucalipto: I - Cinética da hidrólise aquosa. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 9., 1976. São Paulo. ABTCP, 1976.

- LOGAN, A. F. Australian Acacias for Pulpwood. In: Turnbull, J.W. Australian Acacias in Developing Countries. Australia, p.89-94, aug. 1986.
- MANTEROLA, J.R. Pastas de celulose a partir de madeira de *Acacia* melanoxilon, mollissima y picnantha. **Anales Institute de Investigaciones Agrarias**, Recurso Naturales, n. 1, p. 227-52, 1974.
- MARENGO, J.V. et al. Características físico-químicas de polpas solúveis RT 048/1982 para usos específicos. Nota-técnica. Guaíba: RIOCELL, 1982.
- MARTINS, Marco Aurélio Luiz. Estudo tecnológico da polpação kraft de *Acacia mearnsii* de Wild. Viçosa: UFV,1983. 72p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) Universidade Federal de Viçosa, 1983.
- MIRANDA C.R., BARRICHELO L.E.G. Celulose de madeira de *E. citriodora*: influência do tamanho dos cavacos. **O Papel**, dez. 1991.
- RICHTER, G.A. Some aspects of prehydrolysis pulping. **Tappi**, v. 39, n. 4, Apr. 1956.
- ---. Production of high alpha cellulose wood pulps and their properties. **Tappi**, v. 38, n. 3, Mar. 1955.
- RYDHOLM, S.A. Pulping Process. New York: Interscience, 1967.
- SACON, V., MEZZOMO, L. Generalidades sobre produção de celulose solúvel. Guaíba: RIOCELL, 1995.

- SCAN-C 16. Viscosidade da celulose em solução cuproetilenodiamina (CED). Guaíba: RIOCELL, 1985. 02p. (Série Manual de Bancada, Físico 6 Depto. de Controle de Qualidade).
- TAPPI TEST METHODS. Acid insoluble lignin in wood and pulp. Atlanta, 1992-1993. (TAPPI 222 om-88).
- ---. Alkali solubility of pulp at 25°C. Atlanta,1992-1993. (TAPPI 235 cm-85).
- ---. Analysis of soda and sulfate black liquor. Atlanta,1992-1993. (TAPPI 625 cm-85).
- ---. Ash in wood and pulp. Atlanta, 1992-1993. (TAPPI 2110m-85).
- ---. Determination of sodium, calcium, copper, iron and manganese in pulp and paper by atomic absortion spectroscopy. Atlanta, 1992-1993. (TAPPI 266 om-88).
- ---. Kappa number of pulp. Atlanta, 1992-1993. (TAPPI 236 cm-85).
- ---. Solvent extractives of wood and pulp. Atlanta, 1992-1993. (TAPPI 204 om-88).
- ---. Pentosans in wood and pulp. Atlanta, 1992-1993. (TAPPI 223 cm-84).
- UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA. Pró-reitoria de Pósgraduação e Pesquisa. Estrutura da dissertação/tese e sua apresentação gráfica. 3.ed. Santa Maria, 1993. 53p.
- WENZL, H.F.J. The chemical technology of wood. New York: Academic Press, 1967.

ANEXOS

Anexo I - Cálculos para pré-hidrólise

1.1 - Cálculo da consistência dos cavacos

Cas%= (Pas/Pum)x100

Onde:

Cas% = consistência dos cavacos

Pas= peso seco dos cavacos (g)

Pum= peso úmido dos cavacos (g)

1.2 - Cálculo do peso úmido dos cavacos para pré-hidrólise

Pum = (Pas/Cas%)x100

Onde:

Pum= peso úmido dos cavacos (g)

Pas= peso seco dos cavacos (g)

Cas%= consistência dos cavacos %

1.3 - Cálculo da quantidade de água na madeira

H2Omad = Pum - Pas

Onde:

H2Omad= quantidade de água presente na madeira (ml)

1.4 - Cálculo da quantidade de água a adicionar na pré-hidrólise

Vtl = Pas x Rl/m

H2O ad = Vtl - H2Omad

Onde:

H2Omad= quantidade de água presente na madeira (ml)

Vtl= volume total de água a ser utilizado (ml)

H2O ad = volume de água a ser adicionado para completar o volume (ml)

RI/m= relação licor / madeira (I/kg)

1.5 - Rendimento da pré-hidrólise

R=(PHas/Pas)x100

Onde:

R= rendimento do processo (%)

PHas= peso seco dos cavacos hidrolisados (g)

Pas = peso seco dos cavacos iniciais (g)

Anexo II - Cálculos para cozimento:

Para este cálculo segue-se idêntico até o ítem 1.3 , utilizando os cavacos pré-hidrolisados.

2.1 - Cálculo do peso de álcali ativo

$$PA_{NaOH} = (Pas \times \%AA)/100$$

Onde:

PA_{NaOH}= peso do álcali ativo como hidróxido de sódio (g)

Pas=peso seco do cavacos (g)

AA%= carga de álcali ativo (%)

2.2 - Cálculo do peso de Sulfeto de sódio no Álcali ativo

$$P_{Na2S}$$
= (PA_{NaOH} x %S)/100

Onde:

P_{Na2S}= peso de sulfeto de sódio, expresso como NaOH (g)

PA_{NaOH}= peso do álcali ativo como hidróxido de sódio (g)

%S= sulfidez do álcali ativo (%)

2.3 - Cálculo do peso de Hidróxido de sódio no álcali ativo

$$P_{NaOH} = (PA_{NaOH} - P_{Na2S})$$

Onde:

P_{NaOH}= peso de hidróxido de sódio no álcali ativo (g)

PA_{NaOH} = peso do álcali ativo como hidróxido de sódio (g)

P_{Na2S} = peso de sulfeto de sódio no álcali ativo (g)

2.4 - Cálculo do volume total de licor

Onde:

Vtl= volume total de licor á ser adicionado (ml)

Pas= peso seco dos cavacos (g)

RI/m = relação licor madeira (I/kg)

2.5 - Volume de água a ser adicionada no licor para completar o volume

$$H_2O$$
 ad = VtI - H_2O_{mad} - V_{NaOH} - V_{Na2S}

Onde:

H₂O ad = volume de água a adicionar no licor de cozimento (ml)

Vtl = volume total de licor (ml)

H₂O_{mad} = volume de água presente na madeira (ml)

 V_{NaOH} = volume da solução de NaOH a ser adicionado no licor de cozimento(ml), determinado a partir da concentração da solução.

V_{Na2S} = volume da solução de Na2S a ser adicionado no licor de cozimento
 (ml), determinado a partir da concentração da solução.

Anexo III - Cáculos da acidez do licor de pré-hidrólise :

3.1 - Eucalyptus saligna

Rendimento da Pré-hidrólise = 94,65 %

Peso seco de madeira inicial =2300g

Peso seco de madeira final =2176,95g

Quantidade de matéria dissolvida =123,05g

Densidade da substância madeira = 1,53 g/cm3

Madeira dissolvida = 123,05/1,53 = 80,42 cm3 = 80,42 ml

Volume total de licor inicial = 8,05 l =8050 cm3 = 8050 ml

Quantidade total de licor ao final da hidrólise = 8050 + 80,42 = 8130,42 cm3

=8130,42 m

pH=7:

Concentração da solução de NaOH = 0,4359N

Volume de licor titulado = 100ml

Volume gasto = 10 ml

 $100 \text{ml} \rightarrow 10 \times 0.4359 = 4.36 \text{ eq}_{\text{mg}} \times 40 = 174.4 \text{ mg de NaOH}$

100ml →0, 1744g de NaOH

 $8130,42 \text{ ml} \rightarrow x$

x= 14,18g de NaOH/2,3 kg = 6,16 g de NaOH/ kg de madeira

pH = 12:

Concentração da solução de NaOH = 0,4359N

Volume de licor titulado = 100ml

Volume gasto = 30 ml

 $100ml \rightarrow 30 \times 0,4359 = 13,077 \text{ eq}_{mg} \times 40 = 523,08 \text{ mg de NaOH}$

100ml →0, 52308g de NaOH

 $8130,42 \text{ mI} \rightarrow x$

x= 4252,86g de NaOH/2,3 kg = 18,49 g de NaOH/ kg de madeira

3.2 - Eucalyptus urophylla

Rendimento da Pré-hidrólise = 89,14 %

Peso seco de madeira inicial =2300g

Peso seco de madeira =2050,22g

Quantidade de matéria dissolvida =249,78

Densidade da substância madeira = 1,53 g/cm3

Madeira dissolvida = 163,25ml

Volume total de licor inicial =8050 ml

Quantidade total de licor ao final da hidrólise= 8123,25ml

pH=7:

Concentração da solução de NaOH = 0,4359N

Volume de licor titulado = 100ml

Volume gasto = 10 ml

 $100ml \rightarrow 10 \times 0,4359 = 4,36 \text{ eq}_{mg} \times 40 = 174,4 \text{ mg de NaOH}$

100ml →0, 1744g de NaOH

8123,25ml $\rightarrow x$

x= 6,21 g de NaOH/ kg de madeira

pH = 12:

Concentração da solução de NaOH = 0,4359N

Volume de licor titulado = 100ml

Volume gasto = 28 ml

 $100ml \rightarrow 28 \times 0,4359 = 12,205 eq_{mg} \times 40 = 488,208 mg de NaOH$

100ml →0, 488g de NaOH

 $8213.25 \text{ ml} \rightarrow x$

x = 80,081 g de NaOH/2,3g = 17,43 g de NaOH / kg de madeira

3.3 - Eucalyptus cloeziana

Rendimento da Pré-hidrólise = 88,90 %

Peso seco de madeira inicial =2300g

Peso seco de madeira final =2044,7g

Quantidade de matéria dissolvida =255,3g

Densidade da substância madeira = 1,53 g/cm3

Madeira dissolvida = 166,86 ml

Volume total de licor inicial = 8,05 l =8050 cm3 = 8050 ml

Quantidade total de licor ao final da hidrólise = 8216,86

pH=7:

Concentração da solução de NaOH = 0,4349N

Volume de licor titulado = 100ml

Volume gasto = 12 ml

 $100ml \rightarrow 12 \times 0,4349 = 5,219 \text{ eq}_{mg} \times 40 = 208,75 \text{ mg de NaOH}$

100ml →0,209g de NaOH

 $8216,86 \text{ ml} \rightarrow x$

x= 17,17g de NaOH/2,3 kg = 7,46 g de NaOH/ kg de madeira

pH = 12:

Concentração da solução de NaOH = 0,4349 N

Volume de licor titulado = 100 ml

Volume gasto = 50 ml

100 ml \rightarrow 50 X 0,4349 = 21,745 eq_{mg} X 40 = 869,8 mg de NaOH

100 ml \rightarrow 0,870 g de NaOH

 $8216,86 \text{ ml} \rightarrow x$

x = 71,48g de NaOH / 2,3 kg = 31,079 g de NaOH / kg de madeira,

3.4 - Eucalyptus citriodora

Rendimento da Pré-hidrólise = 85,08 %

Peso seco de madeira inicial =2300g

Peso seco de madeira final =1956,84g

Quantidade de matéria dissolvida =343,16g

Densidade da substância madeira = 1,53 g/cm3

Madeira dissolvida em cm3 = 224,28 ml

Volume total de licor inicial = 8,05 l =8050 cm3 = 8050 ml

Quantidade total de licor ao final da hidrólise = 8274,28 ml

pH=7:

Concentração da solução de NaOH = 0,6029 N

Volume de licor titulado = 100ml

Volume gasto = 10 ml

 $100mi \rightarrow 10 \times 0,6029 \text{ N} = 6,029 \text{ eq}_{mg} \times 40 = 241,16 \text{ mg de NaOH}$

100ml →0,241g de NaOH

 $8274,28 \text{ ml} \rightarrow x$

x = 19,94 g de NaOH / 2,3 kg = 8,67 g de NaOH / kg de madeira

pH = 12

Concentração da solução de NaOH = 0,6029 N

Volume de licor titulado = 100 ml

Volume gasto = 30 ml

 $100 \text{ ml} \rightarrow 30 \text{ X } 0,6029 = 18,087 \text{ eq}_{\text{mg}} \text{ X } 40 = 723,48 \text{ mg de NaOH}$

100 ml \rightarrow 0,723 de NaOH

 $8274,28 \text{ ml} \rightarrow x$

x = 59,82 g de NaOH / 2,3 kg = 26,01 g de Na OH / kg de madeira

3.5 - Híbrido Eucalyptus urograndis

Rendimento da Pré-hidrólise = 89,94 %

Peso seco de madeira inicial =2300g

Peso seco de madeira final =2068,62g

Quantidade de matéria dissolvida =231,38g

Densidade da substância madeira = 1,53 g/cm3

Madeira dissolvida em cm3 = 151,23 ml

Volume total de licor inicial = 8,05 l =8050 cm3 = 8050 ml

Quantidade total de licor ao final da hidrólise = 8201,23 ml

pH=7:

Concentração da solução de NaOH = 0,4349N

Volume de licor titulado = 100ml

Volume gasto = 10 ml

 $100ml \rightarrow 10 \times 0,4349 = 4,35 \text{ eq}_{mg} \times 40 = 174,4 \text{ mg de NaOH}$

100 ml \rightarrow 0,1744 g de NaOH

8201,23 ml \rightarrow x

x= 14,30 g de NaOH / 2,3 kg = 6,20 g de NaOH / kg de madeira

pH = 12

Concentração da solução de NaOH = 0,4349 N

Volume do licor titulado = 100 ml

Volume gasto = 40 ml

 $100 \text{ mI} \rightarrow 40 \text{ X } 0.4349 = 17.396 \text{ eq}_{mg} \text{ X } 40 = 695.84 \text{ mg de NaOH}$

 $100 \text{ ml} \rightarrow 0,696 \text{ ml} \text{ de NaOH}$

8201,23 ml $\to x$

x= 57,067 g de NaOH / 2,3 kg = **24,80 g de NaOH / kg de madeira**

.6 - Acacia mearnsii

Rendimento da Pré-hidrólise = 89,12 %

Peso seco de madeira inicial =2300g

Peso seco de madeira final =2049,76g

Quantidade de matéria dissolvida =250,24g

Densidade da substância madeira = 1,53 g/cm3

Madeira dissolvida em cm3 = 163,56 ml

Volume total de licor inicial = 8,05 l =8050 cm3 = 8050 ml

Quantidade total de licor ao final da hidrólise = 8213,56 ml

pH=7:

Concentração da solução de NaOH = 0,4349 N

Volume de licor titulado = 100ml

Volume gasto = 12 ml

 $100 \text{ mI} \rightarrow 12 \text{ X } 0,4349 \text{ N} = 5,219 \text{ eq}_{mg} \text{ X } 40 = 208,75 \text{ mg de NaOH}$

100 ml \rightarrow 0,209 g de NaOH

 $8213.56 \text{ ml} \rightarrow x$

x = 17,15 g de NaOH / 2,3 kg = 7,46 g de NaOH / kg de madeira

pH = 12

Concentração da solução de NaOH = 0,4349 N

Volume de licor titulado = 100 ml

Volume gasto = 34 ml

 $100 \text{ ml} \rightarrow 34 \text{ X } 0,4349 = 14,787 \text{ eq}_{mg} \text{ X } 40 = 591,46 \text{ mg de NaOH}$

100 ml \rightarrow 0,591 g de NAOH

8213,56 ml → x

x = 48,58 g de NaOH / 2,3 kg = 21,12 g de NaOH / kg de madeira

Anexo IV - Dados dendrométricos e cálculo do Incremento médio anual sem casca :

1.1 - Exemplo de cálculo do IMA_{sc}:

Espaçamento: 3X2

 $Em 1 ha = 10000 m^2$

Com espaçamento = 10000 / 6 = 1666 árvores por ha

Sobrevivência = 80,80 %

Quatidade de árvores no corte = 1666 x 0,8080 = 1346 árvores/ha

Volume total de casca por árvore = 0,029 m³

Volume total de casca por ha = 0,029 x 1346 = 39,03 m³ de casca / ha

Idade das árvores = 7 anos

Incremento médio anual de casca = 39,03/7 = 5,57 m³/ha/ano

Incremento médio anual com casca = 18 m³/ha/ano

Incremento médio anual sem casca = 18 - 5,57 = 12,43 m³sc/ha/ano

Incremento médio anual sem casca = 12,43 m³ sc/ha/ano

i.2- Dados dendrométricos representativos dos talhões amostrados para as espécies estudadas :

1.2.1 - Espécie :

Acacia mearnsii

| | Fator de forma | | | Volume total | | | | rulen /0 | 2 | |
|----------|--|-----------|----------------|--------------|----------|---------|---------------|----------|---|---------|
| | | | | | | | | | | |
| | sem casca | com casca | com casca | sem casca | сеше | alburno | Casca | Germe | omide | 00000 |
| Achin | 0.07.0 | 200 | 0770 | 107 | 0,00 | | 3000 | 2::125 | albalis | casca |
| Media | 0,102 | 0,033 | 0,118 0,118 | 0,10/ | 0,046 | 0,062 | 0.012 | 40,231 | 59 766 | 9 2 1 7 |
| Ç | L 7 7 0 | 7 0 | 0000 | 1 1 (| ((| | 1 |) 1 () | 2, | - 1, |
| <u>ጉ</u> | 0,115 | 7210 | 0,062 | 0.055 | 0.029 | 0033 | 250 | 15 103 | 45 100 | 1 OF 4 |
| , | | | | 1 |)) () |)))) | 1 0.0 | 0,440 | 0,440 | 107,4 |
| Jaximo | C65 C | 7000 | 0.240 | 0000 | 7040 | 0.400 | ממט | 000 | 00000 | 0 |
| |) |) | 2 1 5 | 7,556 | 2 | 0,122 | CCCC CCCCC | 02,980 | 92.600 | 20.310 |
| Minimo | 0.570 | 0 440 | 7000 | 0000 | 7000 | 000 | , , | . 1 | | |
| | ֝֝֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֡֓֓֓֓֓֓֡֓֓֡ | 0000 | 2,0,0 | 0,020 | 0,004 | 0.023 | 0.001 | 7 390 | 34 018 | 0 725 |
| | | | | | | | |) |) | |
| | | | | | | | | | | |

| | | | Peso total | | % Gravimé | % Gravimétrica na árvore | ore | Relação ceme/alb. | e/alb. |
|---------------|----------|-------|------------|-------|-----------|--------------------------|-------|-------------------|----------------|
| | integral | сетпе | aibumo | casca | cerne | alburno | casca | gravimétrica | volumátrica |
| Viédia | 0,061 | 0,026 | 0,034 | 0,017 | 40.810 | 59.176 | 7 003 | 0.781 | 0.787 |
| DP PP | 0,038 | 0,022 | 0,020 | 0.049 | 22,621 | 22,616 | 3.475 | 0,78 | 2,00 |
| Máximo | 0,161 | 0,093 | 0,071 | 0,202 | 93 723 | 90.311 | 16,10 | 7,100 | , C, L |
| Minimo | 0,014 | 0,002 | 0,007 | 000 | 9.688 | 6.276 | 0.454 | 0.70 | 926,1 970,0 |
| | | | | , | | | .) |) | 0,0 |

| | | Densidade | Densidade básica (g/cm3) | m3) |
|--------|----------|-----------|--------------------------|-------|
| | integral | сете | alburno | casca |
| /lédia | 0,538 | 0,498 | 0,546 | 0,391 |
| J. | 0,071 | 0,063 | 0,094 | 0,065 |
| Máximo | 0,644 | 0,614 | 699'0 | 0,484 |
| Minimo | 0,342 | 0,400 | 0,313 | 0,213 |
| | | | | |

1.2.3 - Espécie : Espécie :

| Fator de forma Volume total Cerne albumo % volumétrica na árvore Média 0,611 0,696 0,178 0,154 0,061 0,093 0,012 38,709 61,288 23,3 Dp 0,080 0,327 0,087 0,079 0,036 0,049 0,089 8,044 8,043 14,2 Máximo 0,800 1,882 0,312 0,314 0,152 0,190 0,062 48,240 82,600 76,2 Míximo 0,530 0,040 0,031 0,007 0,007 0,024 -0,314 17,400 51,760 15,5 | | | | | | | | | | | |
|--|----------|----------------|-----------|-----------|--------------|-------|--------|--------|--------|-------------|--------|
| sem casca com casca ceme casca cerne albumo casca ceme albumo 0,611 0,696 0,178 0,154 0,061 0,093 0,012 38,709 61,288 0,080 0,327 0,087 0,079 0,036 0,049 0,089 8,044 8,043 0,800 1,882 0,312 0,314 0,152 0,190 0,062 48,240 82,600 0,530 0,528 0,040 0,031 0,007 0,024 -0,314 17,400 51,760 | | Fator de forma | | | folume total | | | | y volu | umétrica na | árvore |
| 0,611 0,696 0,178 0,154 0,061 0,093 0,012 38,709 61,288 0,080 0,327 0,087 0,079 0,036 0,049 0,089 8,044 8,043 0,800 1,882 0,312 0,314 0,152 0,190 0,062 48,240 82,600 0,530 0,528 0,040 0,031 0,007 0,024 -0,314 17,400 51,760 | | sem casca | com casca | com casca | sem casca | cerne | albumo | casca | сете | alburno | casca |
| 0,080 0,327 0,087 0,079 0,036 0,049 0,089 8,044 8,043 0,800 1,882 0,312 0,314 0,152 0,190 0,062 48,240 82,600 0,530 0,528 0,040 0,031 0,007 0,024 -0,314 17,400 51,760 | Média | 0,611 | 969'0 | 0,178 | 0,154 | 0,061 | 60'0 | 0,012 | 38,709 | 61,288 | 23,399 |
| 0,800 1,882 0,312 0,314 0,152 0,190 0,062 48,240 82,600 0,530 0,528 0,040 0,031 0,007 0,024 -0,314 17,400 51,760 | PP PP | 0,080 | 0,327 | 0,087 | 0,079 | 960,0 | 0,049 | 680,0 | 8,044 | 8,043 | 14,254 |
| 0,530 0,528 0,040 0,031 0,007 0,024 -0,314 17,400 51,760 | Máximo | 0,800 | 1,882 | 0,312 | 0,314 | 0,152 | 0,190 | 0,062 | 48,240 | 82,600 | 76,219 |
| | Minimo | 0,530 | 0,528 | 0,040 | 0,031 | 0,007 | 0,024 | -0,314 | 17,400 | 51,760 | 15,594 |

| integral cerne albumo casca cerne albumo 0,095 0,033 0,089 0,039 34,244 65,957 0,057 0,022 0,112 0,097 7,423 7,472 0,223 0,100 0,489 0,402 54,700 79,880 0,003 0,003 0,003 0,003 0,003 0,003 | | | : ! | Peso total | _ | % Gravimétrica na árvore | rica na árve | ore | Relação cerne/alb. | e/alb. 🕡 |
|---|--------|----------|--------|------------|-------|--------------------------|--------------|--------|--------------------|-------------|
| 0,095 0,033 0,089 0,039 34,244 65,957 0,057 0,022 0,112 0,097 7,423 7,472 0,223 0,100 0,489 0,402 54,700 79,880 0,017 0,013 0,013 0,004 20,110 45,300 | | integral | cerne | alburno | casca | cerne | afburno | casca | gravimétrica | volumétrica |
| 0,057 0,022 0,112 0,097 7,423 7,472 0,23 0,100 0,489 0,402 54,700 79,880 0,003 0,013 0,004 20,110 45,300 | Média | 0,095 | 0,033 | 680'0 | 0,039 | 34,244 | 65,957 | 18,097 | 505'0 | 0,661 |
| 0,223 0,100 0,489 0,402 54,700 79,880 (| OP | 0.057 | 0,022 | 0,112 | 0,097 | 7,423 | 7,472 | 13,478 | 0,186 | 0,189 |
| 0012 0003 0013 0004 20110 45300 | Máximo | 0,223 | 0,100 | 0,489 | 0,402 | 54,700 | 79,880 | 64,376 | 0,815 | 0,933 |
| 2000 | Mínimo | 0,017 | 0,003 | 0,013 | 0,004 | 20,110 | 45,300 | 8,570 | 0,078 | 0,211 |

| Média 0,611 0,526 0,647 0, DP 0,057 0,063 0,062 0, Máximo 0,708 0,652 0,753 0, Mínimo 0,530 0,391 0,550 0, | | | Densidade | Densidade básica (g/cm3) | m3) |
|--|--------|----------|-----------|--------------------------|-------|
| 0,611 0,526 0,647 0,057 0,063 0,062 0,708 0,652 0,753 0,530 0,391 0,550 | J | integral | сете | аlbито | casca |
| 0,057 0,063 0,062 0,708 0,652 0,753 0,530 0,391 0,550 | Média | 0,611 | 0,526 | 0,647 | 0,393 |
| , 0,708 0,652 0,753 0,530 0,391 0,550 | DP | 0,057 | 0,063 | 0,062 | 0,071 |
| 0,530 0,391 0,550 | Máximo | 0,708 | 0,652 | 0,753 | 0,626 |
| | Minimo | 0,530 | 0,391 | 0,550 | 0,301 |

I.2.2 - Espécie :

E.citriodora

| | Fator de forma | | | /olume total | | | | o | % volumétrica na árvore | árvore |
|---------------------|----------------|-----------|-----------|---------------------|-------|--------|-------|--------|-------------------------|--------|
| | sem casca | com casca | com casca | sem casca | ceme | albumo | casca | ceme | alburno | casca |
| Aédia | 0.664 | 0.983 | 0,186 | 0,119 | 0,027 | 0,092 | 290'0 | 14,600 | 84,076 | 31,213 |
| | 0,23 | 1 269 | 0,142 | 0.114 | 0.042 | 0,078 | 0,077 | 14,327 | 17,820 | 17,811 |
|)r 8 £:m.n | - 0 | 5,710 | 0.484 | 0.380 | 0,150 | 0,230 | 0.292 | 47,826 | 100,000 | 90,260 |
| MAXITIO | 0,930 | 2 0 0 | 0,10 | 0,000 | 0000 | 0000 | 0.002 | 000.0 | 32,350 | 16,970 |
| JIIIIIO JIIIIIIO | 0,470 | 200,0 | 20,0 | 100,0 | 2,000 | | | | | , |

| | | | Peso total | | % Gravimétrica na árvore | trica na árv | ore | Relação cerne/alb. | ne/alb. |
|--------|----------|-------|------------|-------|--------------------------|--------------|--------|--------------------|-------------|
| | integral | cerne | alburno | casca | cerne | albumo | casca | gravimétrica | volumétrica |
| Média | 0.097 | 0.024 | 0,075 | 0,023 | 18,977 | 81,023 | 23,042 | 0,192 | 0,291 |
| 900 | 0.094 | 0,035 | 990'0 | 0,026 | 26,371 | 26,374 | 19,302 | 0,230 | 0,513 |
| Mávimo | 2,000 | 0.116 | 0.227 | 0.107 | 87,560 | 100,000 | 85,240 | 0,711 | 2,091 |
| Maximo | 0,203 | 0000 | 0.001 | 0,001 | 000,0 | 12,430 | 6,056 | 000'0 | 000,0 |
| | 2,00,0 | | | | | | | | |

| | | Densidade básica (g/cm3) | básica (g/c | m3) |
|--------|----------|--------------------------|-------------|-------|
| • | integral | сете | albumo | casca |
| Média | 0.630 | 0,537 | 0,664 | 0,382 |
| a | 0.075 | 0.277 | 0,074 | 0,120 |
| Máximo | 662.0 | 0,849 | 0,791 | 0,776 |
| Mínimo | 0,480 | 0,000 | 0,480 | 0,204 |

.2.4 - Espécie :

E. saligna

| | Fator de forma | | | /olume total | | | | lov % | % volumétrica na árvore | árvore |
|--------------|----------------|-----------|-----------|---------------------|-------|---------|-------|--------|-------------------------|--------|
| | sem casca | com casca | com casca | sem casca | сете | alburno | casca | сегле | albumo | casca |
| Média | 0,596 | 0,583 | 0,270 | 0,252 | 0,070 | 0,183 | 0,018 | 27,269 | 72,729 | 908'9 |
| P P | 0,061 | 0,056 | 0,150 | 0,141 | 0,052 | 0,112 | 0,010 | 11,601 | 11,602 | 1,597 |
| ¶áximo | 0,703 | 689'0 | 0,588 | 0,550 | 0,180 | 0,497 | 0,038 | 45,830 | 93,460 | 9,524 |
| √línimo | 0,496 | 0,499 | 0,066 | 090'0 | 0,006 | 0,035 | 900'0 | 6,540 | 54,170 | 3,443 |

| Média 0,113 0,041 0,085 0,008 Máximo 0,260 0,135 0,245 0,031 | | | | | | | | | |
|--|----------|-------|------------|-------|-----------|--------------------------|--------|--------------------|-------------|
| integral cerne alburno 0,113 0,041 0,081 0,066 0,036 0,055 0,245 | | | Peso total | | % Gravimé | % Gravimétrica na árvore | ore | Relação cerne/alb. | e/alb. |
| 0,113 0,041 0,081 0,066 0,036 0,055 0,260 0,135 0,245 | integral | cerne | alburno | casca | ceme | alburno | casca | gravimétrica | volumétrica |
| 0,066 0,036 0,055 0,260 0,135 0,245 | 0,113 | 0,041 | 0,081 | 600'0 | 34,646 | 65,351 | 7,826 | 0,558 | 0,410 |
| 0,260 0,135 0,245 | 990'0 | 0,036 | 0,055 | 0,008 | 19,694 | 19,694 | 8,334 | 0,353 | 0,224 |
| | | 0,135 | 0,245 | 0,031 | 75,890 | 92,110 | 37,426 | 1,247 | 0,846 |
| Minimo 0,031 0,004 0,015 0,002 | | 0,004 | 0,015 | 0,002 | 7,880 | 24,110 | 2,647 | 0,091 | 0,070 |

| | | Densidade | Densidade básica (g/cm3) | m3) |
|----------|----------|-----------|--------------------------|-------|
| | integral | cerne | albumo | easca |
| Média | 0,445 | 0,469 | 0,434 | 698'0 |
| <u>م</u> | 0,042 | 990'0 | 0,044 | 0,063 |
| Máximo | 0,540 | 0,595 | 0,529 | 0,559 |
| Minimo | 0,383 | 0,390 | 0,380 | 0,281 |

- Espécie : E. urophylla

| | Fator de forma | | | /olume total | | | | lov % | % volumétrica na árvore | árvore |
|--------|----------------|-----------|-----------|---------------------|-------|---------|-------|--------|-------------------------|--------|
| | sem casca | com casca | com casca | sem casca | cerne | alburno | casca | ceme | alburno | Casta |
| B | 0,658 | 0,652 | 0,174 | 0,146 | 0,067 | 0,078 | 0,029 | 38,023 | 61.975 | 18311 |
| | 0,121 | 0,119 | 0,148 | 0,129 | 990'0 | 0,064 | 0.021 | 13.819 | 13 820 | 3 186 |
| a O | 0,940 | 0,867 | 0,507 | 0,450 | 0,220 | 0,230 | 0.068 | 54,390 | 100 000 | 22,552 |
| ٦ و | 0,520 | 0,520 | 0,020 | 0,016 | 0,000 | 0,016 | 0,004 | 0000 | 45.600 | 12,275 |

| | | | | |) (a) | 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 | | | |
|---------|----------|-------|------------|-------|-------------|---------------------------------------|------------|--------------------|-------------|
| | | | าซรด เดเลเ | | 7⁄0 Gravime | % Gravimetrica na arvore | ore ore | Kelação cerne/alb. | e/aib. |
| | integraf | cerne | alburno | casca | cerne | alburno | casca | gravimétrica | volumétrica |
| a | 920'0 | 0,035 | 0,042 | 0,011 | 29,810 | 70,188 | 11,941 | 0,660 | 0.687 |
| | 0,064 | 0,035 | 0,031 | 0,008 | 15,522 | 15,523 | 1,773 | 0,356 | 0.318 |
| шо | 0,197 | 0,118 | 0,106 | 0,023 | 50,097 | 100,000 | 15,646 | 1,479 | 1.182 |
| JO L | 200'0 | 000'0 | 0,007 | 0,001 | 0,000 | 49,900 | 8,791 | 0,000 | 0,000 |

| | | Densidade | Densidade básica (g/cm3) | m3) |
|----|----------|-----------|--------------------------|-------|
| | integral | сете | afburno | casca |
| a | 0,521 | 0,471 | 0,532 | 0,316 |
| | 0,053 | 0,136 | 0,074 | 0,036 |
| 9E | 0,622 | 0,580 | 0,653 | 0,382 |
| 20 | 0,424 | 0,000 | 0,350 | 0,250 |

.6 - Espécie :

E. urograndis

| | Total do Annual | | | | | j |
|----|-----------------|-------------|--------------|--------------------|-----------------|--------|
| | rator de lorma | | Volume total | | W Vol na árvora | 'Are |
| | Sem casco | 20000 0000 | | ļ | A 110 00 00 | ole |
| | Sell casea | Seni casca | сеше | alprimo | Сеше | alhimo |
| ٥ | ראמ כ | 00,0 | 000 | | | CHECK |
| 1 | 5,5 | ב כ כ | 080,0 | 0.087 | 45 173 | 54 ROA |
| | | | | |) : : | 1,0,1 |
| | 0,149 | 0.108 | 0.056 | 0.057 | 77 770 | 707 |
| • | • |)) |) | ָ ֪֖֖֖֖֖֖֖ ֞ | n | 20 |
| CE | ر م | 0000 | 0 | 000 | | |
| } | 20. | 0,000 | 32.0 | C 760 | 59 590 | 76 150 |
| 3 | 007.0 | 000 | | |) | 2 |
| 2 | 2,400 | 0.00% | 0.000 | 200 000 | 72 R50 | 200 |
| | | | | | 0000 | 224.04 |

| | Dance + Catal | | | | | | |
|-----|---------------|-------|--------|-------------------|----------|---|----------|
| | 1 530 IUIAI | | | % Grav. na árvore | árvore | Rol corno/alb | 41.6 |
| | o co | | | | 01011 | וויבויכפווופיני | |
| | iliegiai | сеше | alpnmo | Сете | ahimo | Ora, | 1000 |
| q | | 1,00 | | | Ollinain | glav. | VOIUITI. |
| 3 | 0,030 | 0,040 | 0,084 | 46.229 | 53 769 | 0 883 | 308 U |
| | 7000 | 100 | | |)) :[]) | 000,0 | 0,00,0 |
| | 100,0 | C,C30 | 0.146 | 14.801 | 14 800 | 0.416 | 0.36.0 |
| 3 | 0000 | 7 | | |) | ֝֝֜֝֜֝֓֜֝֝֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֡֓֓֓֡֓֓֓֓֡֓֓ | 200,0 |
| } | 0,232 | | 0,619 | 88.810 | 79.570 | 1382 | 1 150 |
| E C | 7000 | 200 | | |) | 100, | 2 |
| | t 00.'0 | 0,00 | 0,003 | 20,430 | 11.190 | 0.057 | 0.333 |
| | | | | | | | 2,000 |

| | Dene de la la | | |
|----------|---------------------------|-------------|--------|
| | Derisidade basica (g/cm3) | Ica (g/cm3) | |
| | integral | cerne | albumo |
| <u>.</u> | 0,529 | 0,538 | 0.530 |
| | 0,037 | 0.056 | 0.038 |
| mo | 0,597 | 989'0 | 0.603 |
| mo | 0,439 | 0,461 | 0,420 |

Anexo v - Dados silviculturais das espécies avaliadas e cálculo da produtividade por área :

1.1 - Exemplo de cálculo da produtividade por área (ha) :

Incremento médio anual sem casca (IMA_{sc}) = 32,69 m³/ha/ano

Densidade básica = 610 kg/m³

Incremento em peso de madeira = 610 x 32,69 = 19,94 t / ha/ano

Rendimento depurado de celulose após cozimento = 38,73%

incremento em celulose = $0.3873 \times 19.94 = 7.72 t_{as}/ha/ano$

Considerando perdas de 1,5% no processo = 7,72 x 0,985 = 7,604 t_{as} /ha/ano

Transformando de peso absolutamente $seco(t_{as})$ para seco ao ar $(t_{ad}, 10\% de)$ umidade) = 7,604/0,9 = 8,45 t_{ad} /ha/ano

Rendimento em celulose após cozimento por área (ha) = 8,45 t_{ad} /ha/ano.

1.2- Dados silviculturais e rendimento das espécies estudadas:

| | Sobrevivência | IMA _{cc} | IMA _{casca} | IMA _{sc} | Rend. |
|--------------|---------------|-------------------|----------------------|-------------------|-------------------------|
| Espécie | % | m3/ha/ano | m3/ha/ano | m3/ha/ano | t _{ad} /ha/ano |
| E.citriodora | 84,400 | 18,820 | 10,950 | 7,870 | 2,170 |
| E.cloeziana | 81,600 | 34,590 | 1,900 | 32,690 | 8,450 |
| E.urophylla | 80,800 | 18,000 | 4,500 | 13,500 | 3,140 |
| Ę.urograndis | 65,100 | 20,520 | 3,660 | 16,860 | 3,630 |

ì