

Sazonalidade no abate da madeira de Eucalyptus: efeitos sobre a polpação kraft e formação do pitch

MFN -0384

N CHAMADA:

TITULO: Sazonalidade no abate da madeira de Eucalyptus: efeitos sobre a polpação kraft e formação do pitch

AUTOR(ES): RATNIEKS, E.BUSNARDO, C.A.GONZAGA, J.V.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO: 02. Celulose

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual de Celulose e Papel, 22

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 20-24.11.1989

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1989, ABTCP

PAG/VOLUME: p.93-118,

FONTE: Congresso Anual de Celulose e Papel, 22, 1989, São Paulo, p.93-118

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR: extrativos da madeira, processo kraft, piche, madeira, Eucalyptus saligna, Eucalyptus tereticornis, densidade básica, pastas não branqueada, polpa clorada

RESUMO: O estudo em questão visa verificar o efeito do armazenamento da madeira em forma de toras estocadas em pátio de madeira sobre o conteúdo e potencialidade de deposição dos extrativos. É natural pensar que durante a estocagem ocorra o "envelhecimento" da madeira, com conseqüente alteração dos seus conteúdos estruturais e moleculares. Esta relação entre o conteúdo de extrativos, qualidade das polpas obtidas e potencialidade de deposição de pitch serão abordados. As madeiras de fibra curta, cujos extrativos e qualidade da polpa serão discutidos, devido ao valor comercial para produção de polpa kraft são provenientes do gênero Eucalyptus. Neste trabalho estudam-se as madeiras de E. saligna e E. tereticornis

**SAZONALIDADE NO ABATE DA MADEIRA DE Eucalyptus:
EFEITOS SOBRE A POLPAÇÃO KRAFT E FORMAÇÃO DO PITCH**

Edvins Ratnieks

Carlos Alberto Busnardo

Jorge Vieira Gonzaga

Riocell S. A. - Guaíba - RS - Brasil

1. Introdução

O estudo a nível de matéria-prima empregada na indústria é de fundamental importância, visto que a variabilidade biológica das madeiras determina inicialmente diferentes composições químicas dos extrativos. Mundialmente os estudos das diferentes madeiras polpeadas comercialmente vêm sendo realizados, mas existe uma lacuna quando se trata de discutir extrativos e suas influências em madeiras comercialmente utilizadas no Brasil, principalmente o eucalipto, bem como os efeitos de estocagem de madeiras sobre a polpação.

Os termos "pitch" e "resina" referem-se ao material orgânico solúvel contido na celulose e em depósitos que ocorrem nos equipamentos da fabricação de celulose e papel, originário dos extrativos da madeira. Sua natureza química não é conhecida em todos os detalhes, desde que representa uma mistura não completamente investigada de algumas substâncias razoavelmente ativas da madeira, as quais sofreram uma seqüência de diversos tratamentos químicos.

2. Objetivos

O estudo em questão visa verificar o efeito do armazenamento da madeira em forma de toras estocadas em pátio de madeira sobre o conteúdo e potencialidade de deposição dos extrativos. É natural pensar que durante a estocagem ocorra o "envelhecimento" da madeira, com conseqüente alteração dos seus conteúdos estruturais e moleculares. Esta relação entre o conteúdo de extrativos, qualidade das polpas obtidas e potencialidade de deposição de pitch serão abordados.

As madeiras de fibra curta, cujos extrativos e qualidades da polpa serão discutidos, devido ao valor comercial para produção de polpa kraft são provenientes do gênero Eucalyptus. Neste trabalho estudam-se as madeiras de E. saligna e E. tereticornis.

3. Aspectos bibliográficos

É geralmente aceito que a madeira verde, se não polpeada imediatamente após o abate, causará problemas de resinas, o que não ocorre após longo tempo de estocagem. Tem sido colocado que compostos voláteis, ao

desaparecerem durante a estocagem da madeira, poderiam polimerizar juntamente com substâncias resinosas ao se processar madeira não estabilizada. O desaparecimento de voláteis poderia também influenciar o comportamento do material remanescente, especialmente quanto à sua adesividade. Outra explicação está no fato de que extrativos de madeira reagem com oxigênio na estocagem e portanto modificam seu caráter físico. De qualquer forma, é geralmente aceito que a estocagem torna os extrativos menos pegajosos e também a fração solúvel em éter diminui(26).

O assunto "estocagem da madeira" prévia à polpação tem sido estudado ao longo dos anos, e foi exaustivamente discutido nas décadas de 50-60, quando então numerosos trabalhos foram realizados nos países escandinavos acerca dos problemas e formas de controle do pitch. Notadamente as bases que, de uma forma geral, são ainda atualmente praticadas, provêm destas décadas. Na literatura avaliada são notáveis as revisões bibliográficas do Comitê de Resinas do SPCI - Suécia(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 23).

Para madeiras de folhosas, e em especial na polpação kraft, poucos estudos foram realizados(25), sendo a maioria de revisão bibliográfica(24), quando se tratava de eucalipto. O fato é que temos estudado pouco esta área do conhecimento tecnológico.

Um dos fatores mais discutidos e teorizados é acerca da modificação sofrida pelos extrativos da madeira ao longo da estocagem. A seguir apresentamos, com o intuito de estimular discussões posteriores no corpo do relatório, as principais reações que podem ocorrer na estocagem. Mas, não há neste caso interesse na revisão extensiva da matéria. Como reações e mecanismos citam-se:

- Hidrólise de gorduras - que são principalmente representadas pelos triglicerídios, sendo sua reação predominante durante o período de secagem da madeira, quando então presume-se que os sistemas enzimáticos da madeira estão atualmente ativos, quando ainda não há muita possibilidade de dissolução de oxigênio, devido à grande quantidade de água na madeira(2, 26).

- Hidrólise de ceras - representadas principalmente por ésteres de ácidos graxos com álcoois superiores. São também possíveis de hidrolisar, visto a ação enzimática ser inespecífica. Em geral estas taxas de hidrólise são lentas, talvez devido a menor fluidez destas substâncias (2, 26).

- Auto-oxidação - foi provado que a auto-oxidação somente ocorre em razoável extensão após a madeira ter sido seca ao ar por tempo razoável. Isto porque o oxigênio penetra mais livremente no interior da madeira, não necessitando dissolução na água, o que limita a difusão. No caso de auto-oxidação, ocorrem reações sobre as insaturações moleculares (2, 26).

Quanto ao metabolismo, pode-se notar ao longo da estocagem que substâncias saturadas também começam a desaparecer. Visto o oxigênio não atacar substâncias saturadas nas condições ordinárias e que enquanto há células vegetais viáveis, ocorre absorção de oxigênio e liberação de dióxido de carbono, pode-se acreditar na ocorrência de metabolismo oxidativo, quer seja, a manutenção de vida celular, pelo consumo de substâncias energéticas até a exaustão. Neste caso os extrativos, tais como ácidos graxos saturados seriam consumidos, por exemplo. Note-se aqui que a atividade de respiração celular ocorre a um máximo de 30-40°C(2). O fenômeno foi estudado para diversas espécies ao nível mundial e é considerado importante em certas reações da madeira durante a estocagem(14, 16, 26). Vale a pena citar que há observações que mostram que ao empilhar-se madeira verde no outono, na Europa, e estocá-la até o próximo verão, a madeira já secou so-

bremaneira, de modo que as células de parênquima já estão mortas, sendo que as reações enzimáticas já não ocorrem, mesmo com temperaturas favoráveis para estas reações(2, 26).

- Microorganismos - na estocagem ocorrem naturalmente infecções da madeira por meio de microorganismos. Visto a infecção ser limitada à acessibilidade anatômica da madeira, a estocagem de cavacos é mais suscetível do que de toras(19). Por outro lado, os microorganismos normalmente têm seus sistemas metabólicos muito complexos e que necessitam, por exemplo, da energia de carboidratos para degradar a lignina e inclusive utilizar a energia de materiais graxos degradados nas rotas metabólicas específicas. Por isto, é muito difícil estabelecer claramente, no caso de madeiras com alta área superficial, o que foi degradado por microorganismos do que o foi por metabolismo oxidativo da própria madeira. De qualquer forma são ambos considerados mecanismos importantes(2).

A seguir descrevemos o que se estudou no nível de estocagem de madeira na forma de toras ao ar livre:

- variação no conteúdo de extrativos - é conhecido desde o começo do século que a estocagem de madeira reduz consideravelmente o teor de extrativos.

Um dos estudos mais completos realizados para madeira de pinho com e sem casca, mostra reduções nos extrativos etéreos de 3,6% para 2,2% em 5 anos. Em madeira parcialmente descascada o estudo indicou redução maior, até 2,0%(2).

Com respeito ao alburno de abeto foi demonstrado que o decréscimo é maior nas camadas mais externas, diminuindo em direção ao cerne. A resina do cerne é pouco atacada durante a estocagem(2).

Com bétula cortada no final do inverno, o conteúdo de extrativos iniciou a decrescer somente quando a temperatura aumentou durante a primavera. A taxa de decréscimo era maior nas extremidades da madeira do que no seu interior. Uma diferença entre o conteúdo de resinas de madeira com e sem casca foi observado primeiro após a madeira ter sido estocada por um ano, sendo o conteúdo de resina menor na madeira com casca. Esta diferença tornou-se mais notável a medida que a estocagem prolongou-se(2).

Como diferenças entre gêneros, a madeira de bétula estocada por dois anos perdeu menos resina do que a de abeto estocada por um verão (2).

Quanto à auto-oxidação de extrativos, ela pode ser provada por diversos experimentos, mas que é variável em extensão, dependendo da espécie vegetal analisada.

A hidrólise de ésteres ocorre durante a estocagem(2, 25), havendo inclusive a ocorrência simultânea de hidrólise e auto-oxidação, que por seu lado até aumenta o peso de extrativos(2, 24, 26), enquanto a hidrólise não. É relatado, que devido aos dois mecanismos, o teor de ácidos livres passa por um máximo em cerca de 4 meses de estocagem(2, 24, 26).

O material insaponificável quase não decresce durante a estocagem, ou decresce pouco. O pequeno decréscimo acredita-se ser devido à auto-oxidação de compostos insaturados, tais como os esteróis, durante a estocagem da madeira(2, 24, 26).

De um modo geral é considerado que durante a estocagem os extrativos ficam mais hidrofílicos, devido às reações ocorridas.

Quanto às folhosas é considerado que células de parênquima per fazem de 15 a 20% do volume total das árvores de zona temperada e de 10 a 70% das de região tropical. Estas células contêm amido, lipídios, proteínas.

No cerne as células de parênquima estão mortas, mas no albúrnio elas são células vivas, responsáveis por um número de funções que incluem a produção e estocagem de resinas. O parênquima do albúrnio continua suas funções por longo período após a árvore ter sido abatida. A continuidade do funcionamento das células é considerada como a maior causa de redução de material formador de pitch durante a estocagem de madeira de folhosas (24).

4. Métodos utilizados

O presente trabalho visou o estudo básico acerca do material resinoso presente em diversas madeiras utilizadas na Riocell, bem como a avaliação de suas transformações ao longo da estocagem na forma de toras, no cozimento kraft e na etapa inicial de branqueamento - estágio de cloração.

As madeiras estudadas foram as descritas no preâmbulo deste relatório, portanto, provenientes de Eucalyptus saligna e Eucalyptus tereticornis.

Foram coletadas toras recém abatidas de 2,2 m de comprimento provenientes de exploração comercial em duas datas distintas. Isto devido a se ter estudado a madeira abatida no inverno e após, no verão. O intuito era avaliar a influência da sazonalidade de ocorrências de pitch no âmbito da empresa, fato este pouco avaliado inclusive pela literatura revisada.

Das coletas foram obtidas as seguintes informações:

	<u>E. saligna</u>	<u>E. tereticornis</u>
Procedência	Horto Florestal Feijó - RS	Horto Florestal São Francisco - RS
Data de plantio	maio 77	maio 77
Data de corte	<u>inverno</u> : julho 84; <u>verão</u> : janeiro 85	<u>inverno</u> : julho 84; <u>verão</u> : janeiro 85;
Procedência das sementes	Austrália	desconhecida
Área de plantio	34,8 ha	5,1 ha
Espaçamento	3 x 2 m	2 x 2 m
Volume de madeira amostrado	- 60 st	- 60 st

Estas toras foram estocadas no terminal de madeira da fábrica, empilhadas na forma trivialmente utilizada pela empresa. Após cada coleta para amostragem, nos devidos tempos de estocagem, a pilha era rearrumada de forma aleatória.

Periodicamente foram coletadas amostras ao acaso para operações analíticas de:

- picagem industrial,
- classificação de cavacos laboratorial,
- obtenção laboratorial de serragem (fração 40/60),
- polpação kraft laboratorial,
- cloração em estágio próprio de branqueamento, com relação C/D = 70/30 e taxa de aplicação de cloro ativo conforme usualmente praticada no estágio (% cloro ativo = número kappa x 0,17).

Destas etapas, quer sejam, a partir da obtenção de madeira a diferentes períodos de estocagem(0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 240 e 360 dias), tanto para a madeira abatida no inverno, como no verão foram realizadas as análises de:

4.1. Madeira

- 4.1.1. Teor de secos
- 4.1.2. Densidade básica
- 4.1.3. Extrativos em diclorometano(DCM)
- 4.1.4. Extrativos em álcool:benzeno 1:2
- 4.1.5. Extrativos em éter etílico
- 4.1.6. Índice de pitch depositável

4.2. Polpa não branqueada

Obtida a partir das seguintes condições fixas:

Álcali ativo	13,5% como Na ₂ O
Sulfidez	20%
Relação licor:madeira	4:1
Temperatura máxima	170°C
Tempo até temperatura máxima	90 min
Tempo à temperatura máxima	60 min
Fator H	aproximadamente 1050

- 4.2.1. Extrativos diclorometano
- 4.2.2. Extrativos álcool-benzeno
- 4.2.3. Extrativos éter etílico
- 4.2.4. Índice de pitch depositável
- 4.2.5. Rendimentos bruto e depurado
- 4.2.6. Número kappa
- 4.2.7. Viscosidade
- 4.2.8. Alvura
- 4.2.9. Solubilidade em NaOH - 5%(S-5)

4.3. Polpa clorada

- 4.3.1. Extrativos diclorometano(DCM)
- 4.3.2. Extrativos álcool:benzeno
- 4.3.3. Extrativos éter etílico
- 4.3.4. Índice de pitch depositável

Todas as análises foram realizadas conforme metodologias internacionalmente aceitas(TAPPI e SCAN) e manualizadas pela RIOCELL. O índice de pitch depositável consiste num método de valor relativo, adaptado da literatura(4) e que mede gravimetricamente o depósito gerado por uma suspensão de fibras na interface ar-água da parede de vidro de um copo de becker, após agitação da suspensão de polpa em condições controladas.

As amostragens foram inteiramente casualizadas nas diversas e tapas, sendo realizadas duas repetições por análise.

5. Resultados e discussão

Os dados básicos das análises realizadas, expressos como médias de testes em duplicata, estão nos Quadros I, II para E. saligna e Quadros III e IV para E. tereticornis.

A seguir passaremos a discutir os dados destes quadros, mas com o auxílio de figuras elaboradas para ilustrar os fenômenos observados.

5.1. Secagem da madeira

A análise das Figuras 1 e 2, respectivamente as curvas de secagem de E. saligna e E. tereticornis quando confrontadas qualitativamente mostram-se semelhantes. No verão, há alta taxa de secagem inicial completando-se em cerca de 60 dias. É conhecido dos trabalhos de SCHÖNAU, citado por FERREIRA(13) que a época mais seca propicia rápida secagem inicial, o que não acontece no abate de inverno, quando então temos a fase acelerada de secagem em cerca de 150 dias. Após esta fase acelerada, há uma tendência à estabilização do grau de secagem, parecendo estar mais associada com variações ambientais momentâneas. Não se julga terem havido efeitos de amostragem em alturas diferenciadas, pois após cada amostragem, a pilha era remanejada ao acaso para evitar secagem diferencial. Há a evidência ainda, que após um ano, a madeira abatida no verão, sendo novamente submetida à estação seca, aumenta de novo rapidamente o seu grau de secagem. De um modo geral, deve-se considerar que a madeira analisada e de uso na RIOCELL, teria um período observável de secagem até o equilíbrio, entre 60-150 dias, dependendo da época do abate.

No aspecto quantitativo, notou-se que E. saligna apesar do mesmo comportamento de E. tereticornis, alcança valores de secagem menos elevados que este. O fato pode ser explicado neste caso, como a diferença entre espécies de eucalipto, especialmente considerando que em geral o diâmetro de toras de E. tereticornis é menor a mesma idade.

Curvas de secagem de madeira são também importantes para o conhecimento do seu efeito na impregnação da madeira no cozimento, fato este não estudado neste trabalho.

5.2. Densidade básica

Nas Figuras 3 e 4 observam-se respectivamente os dados de densidade básica da madeira de E. saligna e E. tereticornis. Para ambas madeiras não se notaram variações significativas da densidade básica nos cortes de inverno ou verão. Portanto, foram plotados gráficos com as médias de todos os valores coletados durante o experimento.

Nota-se que ambos os eucaliptos analisados apresentam variação de densidade básica; onde E. tereticornis tem a variação acentuada até cerca de 120 dias de estocagem, enquanto E. saligna possui pequena variação e somente notável até cerca de 60 dias de estocagem. Considerando-se a variável densidade básica, pode-se inferir que há sensível variação dimensional para E. tereticornis, que inclusive teve os maiores graus de secagem observados na Figura 2. Para E. tereticornis, assumindo-se conservação de massa, há uma retração volumétrica de cerca de 5% em relação a um dado volume inicial aos 120 dias de estocagem, enquanto para E. saligna a variação é desprezível. Também, parece-nos haver alguma influência de amostragem ou condições de clima, pois notam-se algumas oscilações bruscas ao longo do ano de estocagem das madeiras.

QUADRO I - Valores das análises químicas referente a madeira, polpa marrom e polpa clorada do Eucalyptus saligna

ANÁLISES	No.	% EXTRATIVOS ALCOL-BENZENO						% EXTRATIVOS DICLOROMETANO					
		MADEIRA		POLPA MARRON		POLPA CLORADA		MADEIRA		POLPA MARRON		POLPA CLORADA	
AMOSTRA	DIAS	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO
1a	0	1.40	1.11	0.17	0.17	0.28	0.13	0.14	0.27	0.05	0.11	0.00	0.04
2a	15	1.53	1.12	0.16	0.10	0.34	0.30	0.21	0.18	0.00	0.07	0.02	0.11
3a	30	1.14	1.39	0.31	0.21	0.36	0.41	0.24	0.28	0.07	0.08	0.03	0.02
4a	60	1.52	1.73	0.25	0.12	0.39	0.27	0.43	0.31	0.09	0.05	0.08	0.03
5a	90	1.21	1.42	0.15	0.10	0.32	0.37	0.31	0.15	0.07	0.04	0.09	0.04
6a	120	1.85	1.28	0.14	0.09	0.43	0.29	0.29	0.14	0.06	0.05	0.07	0.08
7a	150	1.29	1.46	0.07	0.09	0.31	0.26	0.13	0.17	0.00	0.03	0.04	0.04
8a	240	1.16	1.60	0.08	0.10	0.33	0.25	0.13	0.26	0.02	0.03	0.05	0.04
9a	360	1.52	0.98	0.12	0.11	0.28	0.20	0.25	0.11	0.03	0.08	0.07	0.06

ANÁLISES	No.	% EXTRATIVOS ETHER ETILICO						ÍNDICE DE PITCH DEPOSITAVEL					
		MADEIRA		POLPA MARRON		POLPA CLORADA		MADEIRA		POLPA MARRON		POLPA CLORADA	
AMOSTRA	DIAS	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO
1a	0	0.21	0.26	0.05	0.10	0.02	0.05	0.94	3.97	1.87	6.60	0.73	6.67
2a	15	0.23	0.21	0.01	0.06	0.06	0.10	1.73	2.07	0.00	4.13	1.20	2.33
3a	30	0.19	0.31	0.06	0.11	0.09	0.11	9.67	2.34	4.40	9.70	0.40	3.60
4a	60	0.38	0.36	0.08	0.05	0.12	0.08	1.07	1.80	2.60	3.15	1.53	2.31
5a	90	0.29	0.24	0.07	0.04	0.15	0.10	5.14	1.93	3.00	1.87	5.20	1.91
6a	120	0.48	0.16	0.06	0.07	0.12	0.11	1.73	2.01	6.47	1.07	5.82	1.73
7a	150	0.16	0.24	0.00	0.02	0.07	0.08	0.13	1.24	0.49	6.36	4.53	2.22
8a	240	0.17	0.32	0.02	0.02	0.09	0.06	1.53	5.93	5.07	1.62	2.71	2.53
9a	360	0.28	0.23	0.06	0.08	0.10	0.08	1.33	2.80	3.27	2.53	5.33	2.53

Obs: - Os valores originais de polpa marrom e polpa clorada(*) foram multiplicados por seus respectivos rendimentos bruto com o objetivo de proporcionar resultados em percentuais base madeira.
 (*) - Foi considerado 100% o rendimento do estágio de cloração

QUADRO II - Resultados obtidos após cozimentos kraft da madeira de Eucalyptus saligna

ANÁLISES	No.	RENDIMENTOS, em %						NUMERO KAPPA	VISCOSIDADE INTRINSECA	ALVURA	SOLUBILIDADE em NaOH 5%	RELACAO VISCOSIDADE/ KAPPA	RELACAO ALVURA/ KAPPA						
		BRUTO	DEPURADO	REJEITO	ca3/g	% ISO	%												
PERIODOS		INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO						
1a	0	51.2	52.4	51.2	52.1	0.0	0.3	15.2	19.7	1204	1106	38.2	40.1	9.5	10.6	79.2	56.1	2.5	2.0
2a	15	51.2	52.9	51.0	52.8	0.2	0.1	16.6	17.8	1188	1297	41.2	42.5	9.4	11.2	71.6	72.9	2.5	2.4
3a	30	51.5	52.9	51.4	52.4	0.1	0.5	17.3	20.4	1226	1207	40.7	38.7	9.2	11.5	70.9	59.2	2.4	1.9
4a	60	51.1	49.8	51.1	49.5	0.1	0.4	17.0	17.6	1128	1193	40.1	35.0	9.2	10.2	66.4	67.8	2.4	2.0
5a	90	51.4	50.4	51.2	50.2	0.2	0.1	17.9	17.2	1205	1209	39.9	38.7	10.0	10.7	67.3	70.3	2.2	2.3
6a	120	51.7	52.2	51.2	51.8	0.5	0.4	19.0	15.7	1185	971	36.5	42.3	11.1	10.4	62.4	61.8	1.9	2.7
7a	150	53.5	49.9	53.4	49.6	0.1	0.3	19.6	15.9	1208	961	35.4	35.9	10.8	10.1	61.6	60.4	1.8	2.3
8a	240	51.2	48.4	50.9	48.3	0.2	0.0	17.9	15.5	1139	1044	39.1	34.3	10.0	9.8	63.6	67.4	2.2	2.2
9a	360	50.4	50.5	50.2	50.0	0.3	0.4	17.4	17.9	1053	1072	36.0	29.3	13.5	9.6	60.5	59.9	2.1	1.6

QUADRO III - Valores das análises químicas referente a madeira, polpa marrom e polpa clorada do Eucalyptus tereticornis

ANÁLISES	No.	% EXTRATIVOS ALCOL-BENZENO						% EXTRATIVOS DICLOROMETANO					
		MADEIRA		POLPA MARRON		POLPA CLORADA		MADEIRA		POLPA MARRON		POLPA CLORADA	
AMOSTRA DIAS		INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO
1a	0	1.48	0.99	0.14	0.09	0.26	0.19	0.13	0.13	0.10	0.07	0.05	0.03
2a	15	1.18	0.98	0.14	0.11	0.30	0.35	0.10	0.37	0.05	0.07	0.09	0.08
3a	30	1.01	1.24	0.12	0.15	0.32	0.35	0.26	0.18	0.04	0.07	0.04	0.07
4a	60	1.07	1.28	0.16	0.18	0.36	0.40	0.32	0.24	0.05	0.09	0.02	0.08
5a	90	1.28	1.29	0.15	0.12	0.32	0.31	0.25	0.18	0.06	0.05	0.06	0.04
6a	120	1.02	1.05	0.14	0.11	0.33	0.25	0.13	0.15	0.07	0.06	0.06	0.08
7a	150	1.14	1.55	0.08	0.14	0.33	0.30	0.14	0.26	0.04	0.09	0.03	0.07
8a	240	1.15	1.12	0.11	0.12	0.37	0.28	0.16	0.14	0.06	0.03	0.09	0.04
9a	360	1.33	0.75	0.12	0.08	0.23	0.18	0.28	0.19	0.05	0.05	0.06	0.05

ANÁLISES	No.	% EXTRATIVOS ETÉRILICO						ÍNDICE DE PITCH DEPOSITÁVEL					
		MADEIRA		POLPA MARRON		POLPA CLORADA		MADEIRA		POLPA MARRON		POLPA CLORADA	
AMOSTRA DIAS		INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO
1a	0	0.25	0.11	0.06	0.05	0.09	0.03	3.39	4.08	16.44	4.27	1.80	1.47
2a	15	0.16	0.23	0.05	0.07	0.10	0.12	1.02	0.27	1.93	2.20	2.53	3.33
3a	30	0.17	0.23	0.06	0.10	0.10	0.10	2.48	0.40	4.27	3.67	3.33	0.89
4a	60	0.18	0.28	0.04	0.10	0.04	0.16	7.40	3.88	3.73	8.67	6.53	2.60
5a	90	0.26	0.29	0.08	0.06	0.09	0.08	0.40	1.27	0.33	3.40	1.93	1.87
6a	120	0.11	0.15	0.06	0.07	0.12	0.10	4.08	3.13	2.80	8.44	1.60	4.13
7a	150	0.23	0.26	0.04	0.10	0.08	0.10	0.27	1.87	5.47	2.87	0.33	1.87
8a	240	0.23	0.23	0.08	0.04	0.14	0.08	0.40	1.00	1.73	1.60	3.73	0.20
9a	360	0.28	0.18	0.06	0.07	0.09	0.07	3.88	1.93	10.53	3.87	2.60	3.13

Obs: - Os valores originais de polpa marrom e polpa clorada(s) foram multiplicados por seus respectivos rendimentos bruto com o objetivo de proporcionar resultados em percentuais base madeira.
(a) - Foi considerado 100% o rendimento do estágio de cloração

QUADRO IV - Resultados obtidos após cozimentos kraft da madeira de Eucalyptus tereticornis

ANÁLISES	RENDIMENTOS, em %						NUMERO KAPPA	VISCOSIDADE		ALVURA	SOLUBILIDADE		RELACAO		RELACAO				
	BRUTO		DEPURADO		REJEITO			INTRINSECA	% ISO		em NaOH 5%	VISCOSIDADE/ KAPPA	ALVURA/ KAPPA						
AMOSTRA DIAS	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO	INVERNO	VERAO			
1a	0	48.3	46.8	48.2	46.6	0.1	0.2	16.2	19.1	1029	1083	42.5	41.3	10.6	11.3	63.5	56.7	2.6	2.2
2a	15	48.6	48.1	48.5	47.9	0.0	0.1	16.2	18.3	1252	1238	44.0	40.1	10.2	10.2	77.3	67.7	2.7	2.2
3a	30	48.5	48.6	48.4	48.4	0.1	0.2	15.7	18.5	1025	988	43.0	42.8	10.4	11.0	65.3	53.4	2.7	2.3
4a	60	49.8	46.8	49.5	46.5	0.3	0.3	20.7	19.4	1169	1013	42.7	40.2	10.6	11.2	56.5	52.2	2.1	2.1
5a	90	49.7	47.7	49.6	47.6	0.1	0.1	17.1	19.1	1039	1032	42.5	42.1	11.9	11.4	60.8	54.0	2.5	2.2
6a	120	49.2	47.0	49.1	46.8	0.1	0.1	16.2	15.8	960	804	44.1	42.1	10.8	10.6	59.3	50.9	2.7	2.7
7a	150	48.2	47.5	48.1	47.4	0.1	0.1	17.0	15.1	1005	828	44.0	40.3	10.9	11.3	59.1	54.8	2.6	2.7
8a	240	48.6	48.9	48.3	48.9	0.3	0.0	17.0	14.2	997	863	43.2	37.2	11.5	10.1	58.6	60.8	2.5	2.6
9a	360	48.9	46.9	48.7	46.7	0.1	0.2	17.0	16.3	944	897	37.8	37.7	12.8	10.9	55.5	55.0	2.2	2.3

FIGURA 1 - Secagem da madeira de *E. saligna*

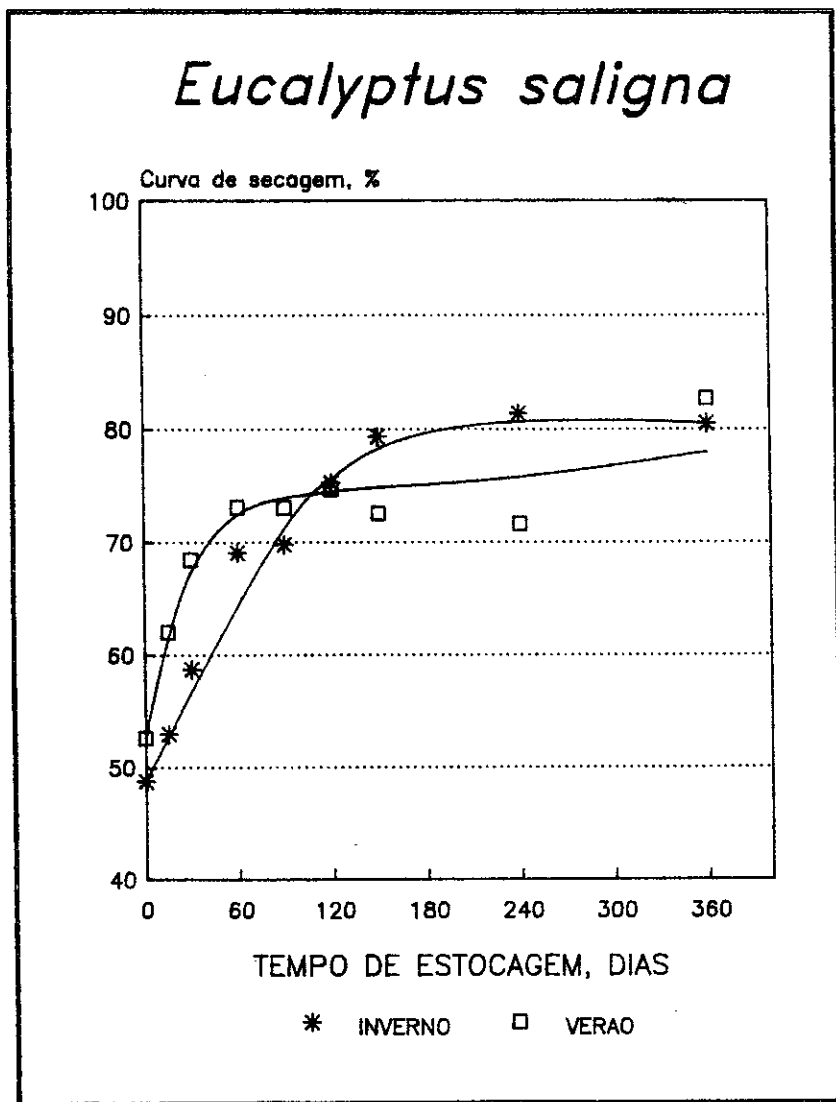
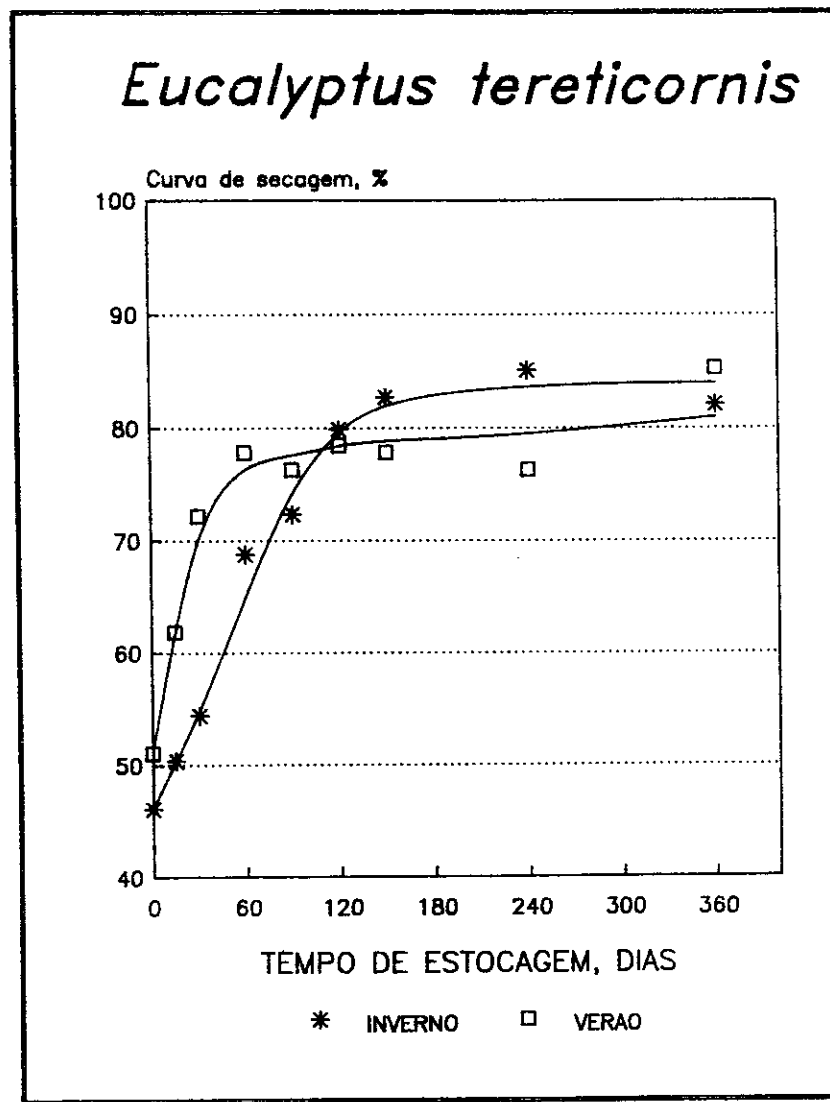


FIGURA 2 - Secagem da madeira de *E. tereticornis*



5.3. Polpação kraft

Todas as madeiras foram submetidas à polpação kraft em condições idênticas, especificadas no item 4.

5.3.1. Efeitos sobre o número kappa

Nas Figuras 5 e 6 estão os resultados de número kappa respectivamente para E. saligna e E. tereticornis. Notadamente há o mesmo comportamento altamente diferenciado entre madeiras de inverno e verão, reproduzido em ambas espécies. Neste caso, pode-se afirmar que há interação forte das condições ambientais (no caso, climáticas) sobre a maior ou menor facilidade de deslignificação, tanto nas árvores recém abatidas, como no seu comportamento durante a estocagem. É claro que não se podem estabelecer grandes generalizações acerca do achado em relação ao gênero Eucalyptus, devido ao experimento não ter sido especificamente desenhado para tal. De qualquer modo há no experimento realizado, inequívoca indicação de grau de dificuldade de polpação associada com condição ambiental de crescimento de eucalyptos. Poder-se-ia atribuir especulativamente que tal efeito é causado pelo que chamamos aqui de "estado biossintético da árvore", onde, em condições ambientais favoráveis estivesse com suas reações metabólicas estabilizadas em um patamar qualquer, num dado momento, que permitisse que o balanço de materiais circulantes no seu interior fosse mais ou menos consumidor de álcali no cozimento. Curiosamente, o que parece um "estado biossintético" inicial oposto entre inverno e verão, continua a manifestar-se após o abate, como se as reações de degradação biológica ainda dependessem do estado inicial. Isto gera curvas antagônicas após o abate também, onde o que era difícil de polpear inicialmente, torna-se fácil com a estocagem e vice-versa, estabilizando-se em cerca de 120 dias.

5.3.2. Efeitos sobre a viscosidade intrínseca

Quanto à viscosidade das polpas, estas têm tendência de correlação positiva em relação ao comportamento da deslignificação de madeiras abatidas no verão, enquanto para as de inverno a correlação não é evidente. De qualquer forma, a tendência geral é de declínio com o passar do tempo, sugerindo que há algo de degradação da celulose associada ao fenômeno da estocagem de madeira.

Nos aspectos práticos, as curvas diferenciadas de deslignificação para inverno e verão, bem como o efeito da estocagem, podem ser sentidos no processamento industrial, pois ciclicamente temos períodos onde há extrema facilidade e outros com extrema dificuldade de deslignificação.

5.3.3. Efeitos sobre o rendimento

Nas Figuras 7 e 8 estão os valores de rendimento depurado de E. saligna e E. tereticornis respectivamente. Os valores de rendimento bruto não se mostraram significativamente diferentes em forma e quantidade, portanto não são apresentados. Nenhum tratamento mostrou teor de rejeitos excessivo. De início, é nítida a diferença de rendimento entre as duas espécies. É interessante no entanto, observar que o E. tereticornis não sofre perda de rendimento tão acentuada quando o E. saligna no abate de verão, quando ambos têm melhor deslignificação com o tempo de estocagem, reduzindo o número kappa. No corte de inverno, novamente E. tereticornis tem menor perda de rendimento, apesar de existir. O fenômeno mais marcado é a correlação direta com o grau de deslignificação obtido, para ambas espécies.

5.3.4. Efeitos sobre a alvura

A seguir analisamos o efeito sobre a alvura nas Figuras 9 e 10 para E. saligna e E. tereticornis na polpa não branqueada. Não há maiores diferenças entre polpas de madeiras abatidas em diferentes períodos,

FIGURA 3 - Densidade básica da madeira de E. saligna

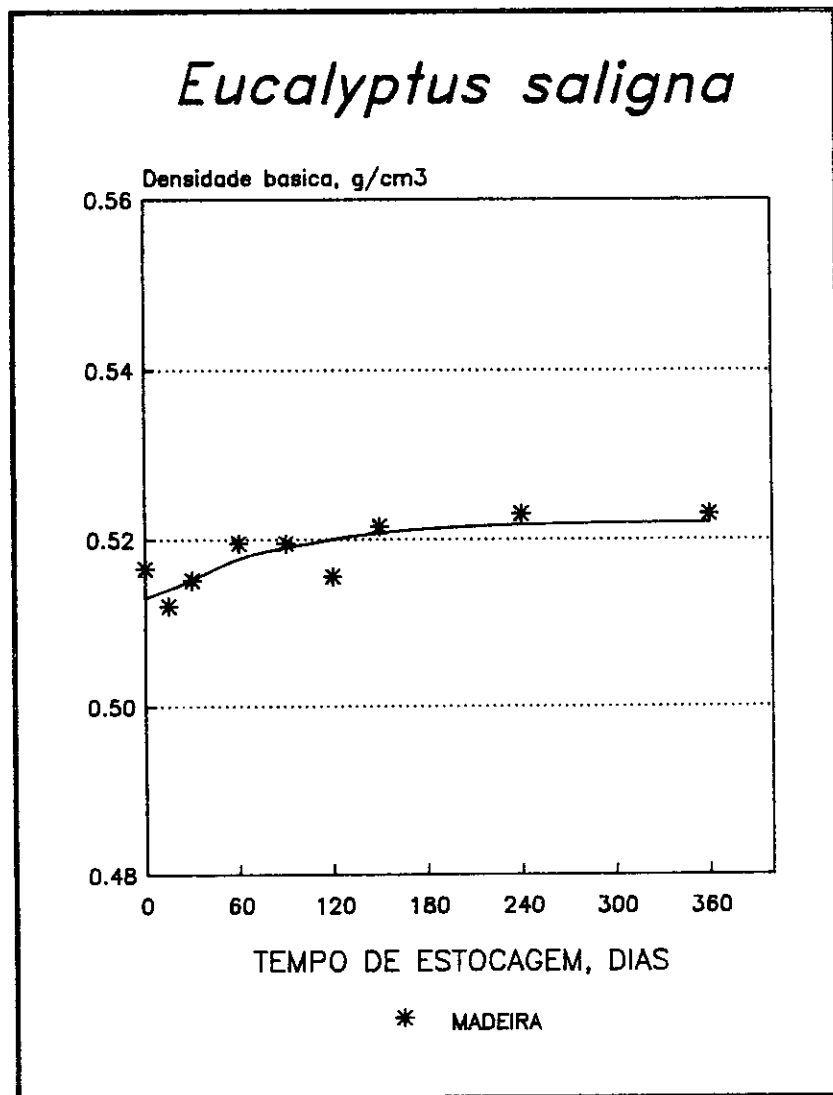


FIGURA 4 - Densidade básica da madeira de E. tereticornis

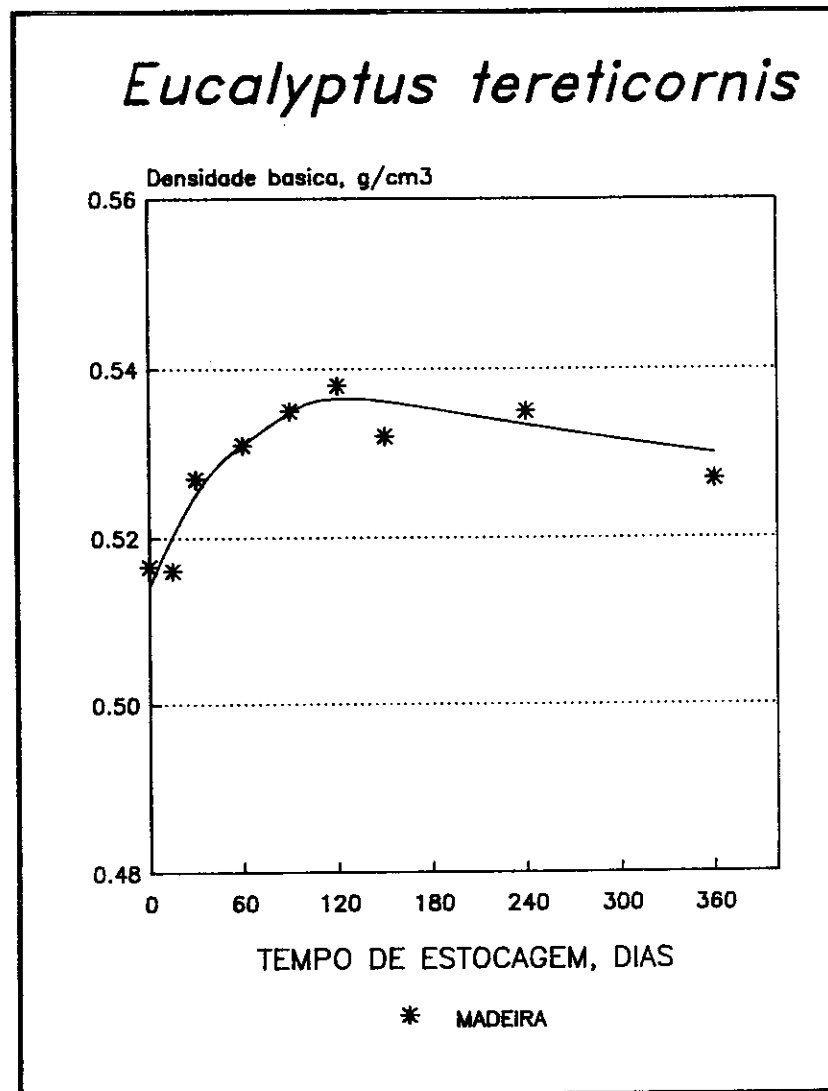


FIGURA 5 - Número kappa e viscosidade intrínseca das polpas de E. saligna

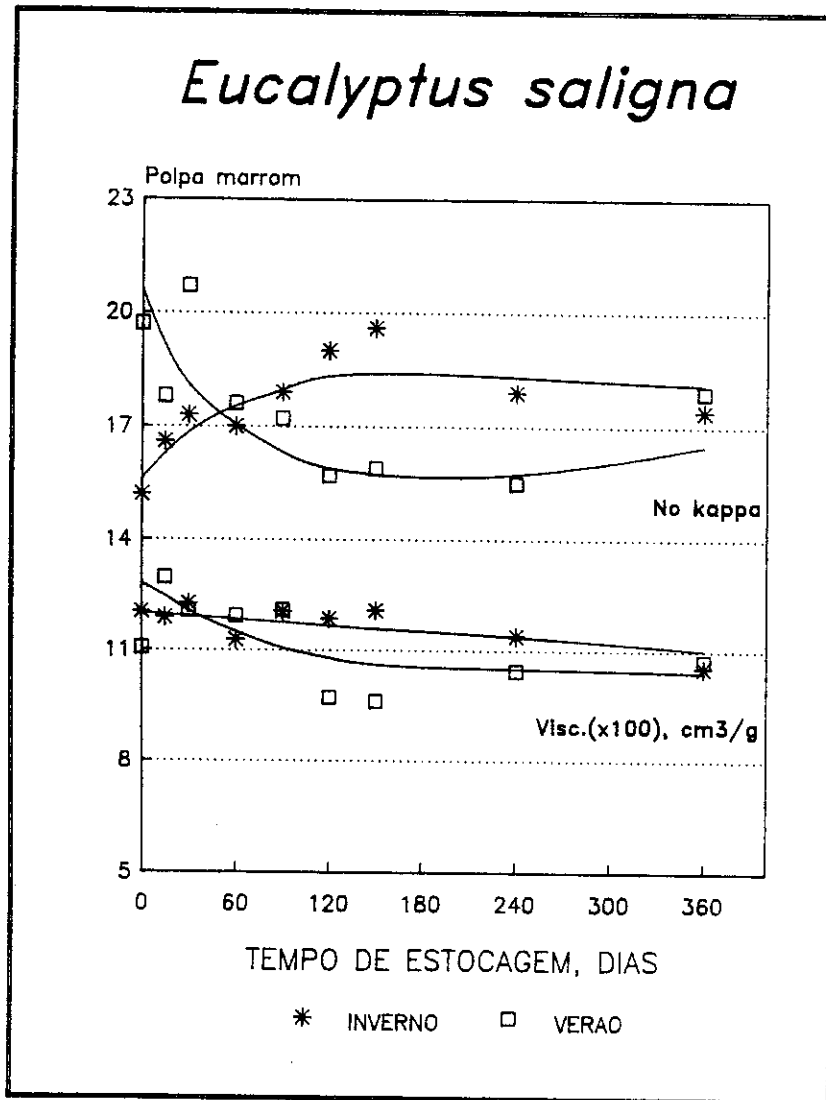
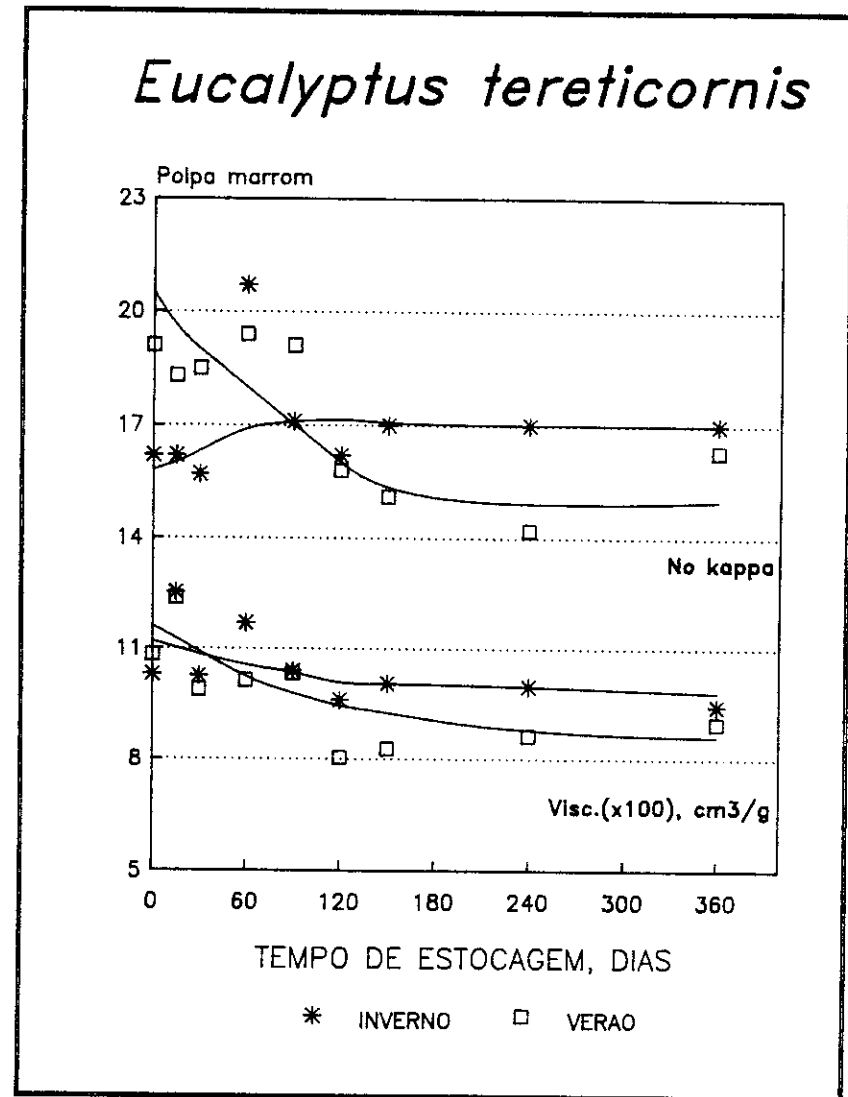


FIGURA 10 - Número kappa e viscosidade intrínseca das polpas de E. tereticornis



sugerindo falta de associação com época do abate. No entanto, é nítido o efeito da estocagem prolongada sobre a perda de alvura. Ela gera perda acentuada para E. saligna ao longo de 360 dias, o que não ocorre inicialmente nos primeiros 150 dias para E. tereticornis, mas que após, passa a declinar fortemente também. É interessante citar que a alvura das polpas comporta-se independentemente inclusive do grau de deslignificação diferenciado observado nos diversos períodos de estocagem de madeira.

5.3.5. Efeito sobre o S-5

A solubilidade em NaOH 5%, Figuras 11 e 12 a seguir, mostra invariavelmente leve tendência ascendente para ambas espécies. Imaginando-se que após o abate não há mais biossíntese de hemiceluloses (que poderiam ser expressas indiretamente por esta análise), pode-se inferir que na verdade há aumento de presença de fragmentos de celulose solúvel no álcali a 5%, compatível com aspectos degradativos. Lembrar ainda que foi observada perda de viscosidade das polpas produzidas de madeiras estocadas, além dos aspectos ligados a diferentes graus de deslignificação observados.

5.4. Teores de extrativos nas madeiras, polpas não branqueadas e cloradas

Considerando que não houve deslignificação até número kappa semelhante, nem os rendimentos das espécies são semelhantes nos diversos tratamentos averiguados, optou-se por expressar todas as análises de extrativos com base na madeira seca, para que fossem possíveis as comparações.

5.4.1. Extratos em álcool:benzeno 1:2

No tocante a análise em álcool:benzeno 1:2, mostradas nas Figuras 13 e 14, nota-se que quantitativamente E. saligna tem teores muito similares a E. tereticornis. O mesmo ocorre qualitativamente durante a estocagem da madeira, e produção de polpas, bem como não se nota influência da época do abate. O que é notável e bem repetitivo para ambas espécies, é a elevação gradual dos teores de extrativos até cerca de 120 dias, especialmente na madeira, de acordo com o citado na literatura (2, 24, 26). O fenômeno, provavelmente ligado à auto-oxidação de substâncias insaturadas e solubilização de outras substâncias a princípio insolúveis neste solvente influencia até mesmo na cloração da polpa, supondo-se que mesmo as substâncias tornando-se mais hidrofílicas na estocagem pelos efeitos acima citados, não há reflexo benéfico disto no processamento de polpa. Coloca-se aqui que o aumento de massa, sem sua maior facilidade de retirada na lavagem não branqueada e cloração, pode significar aumento do potencial de deposição do pitch no sistema industrial.

5.4.2. Extratos em éter etílico

Para a extração por éter etílico, qualitativamente observamos o mesmo comportamento observado para o álcool:benzeno. A maior diferença é quantitativa, onde o éter etílico extrai proporcionalmente menos substâncias, fato este largamente conhecido. As Figuras 15 e 16 confirmam também o achado nos extratos em álcool:benzeno, bem como supõe-se ser de mesmo significado estas curvas de aumento em cadeia dos teores de extrativos no processo de fabricação de polpa kraft.

FIGURA 7 - Rendimento depurado de E. saligna

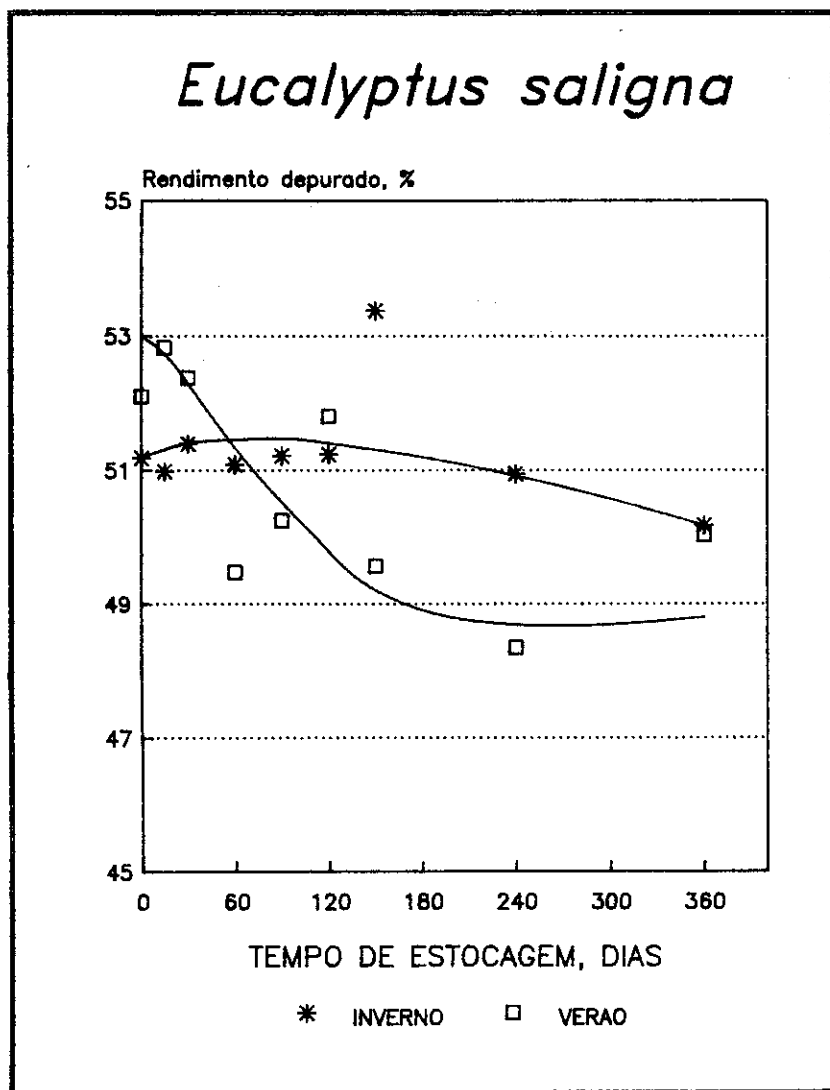


FIGURA 8 - Rendimento depurado de E. tereticornis

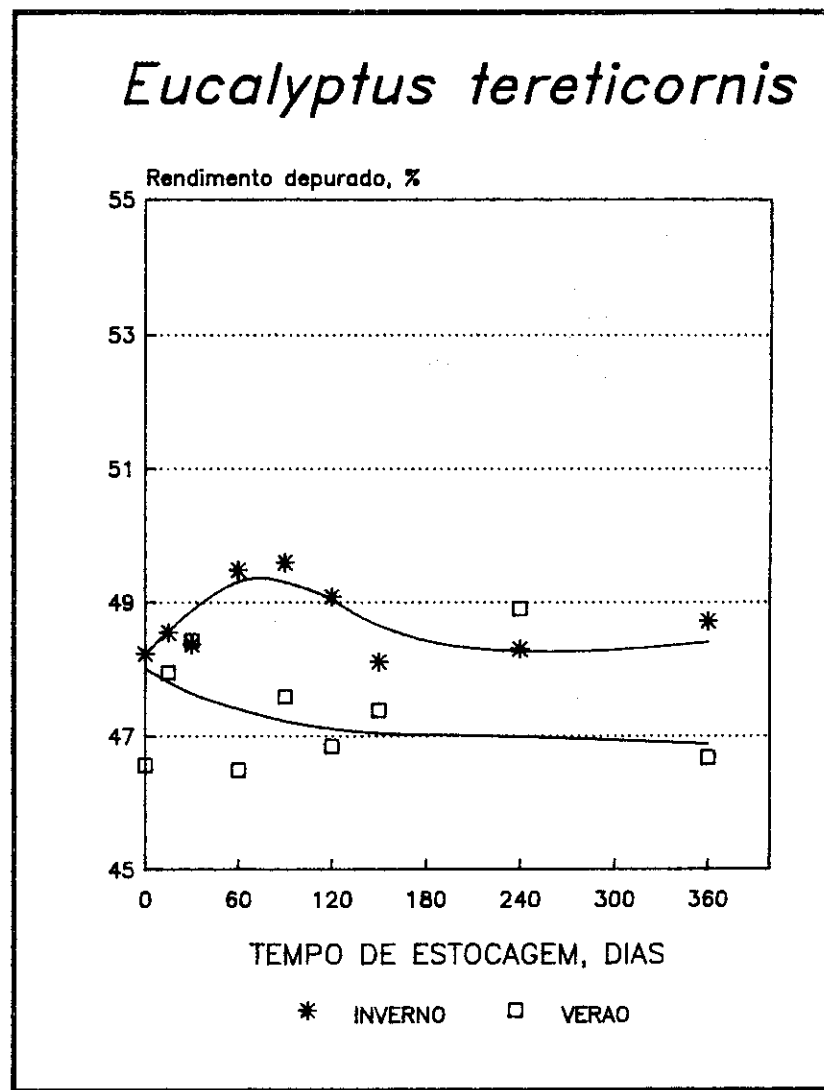


FIGURA 9 - Alvura das polpas de E. saligna

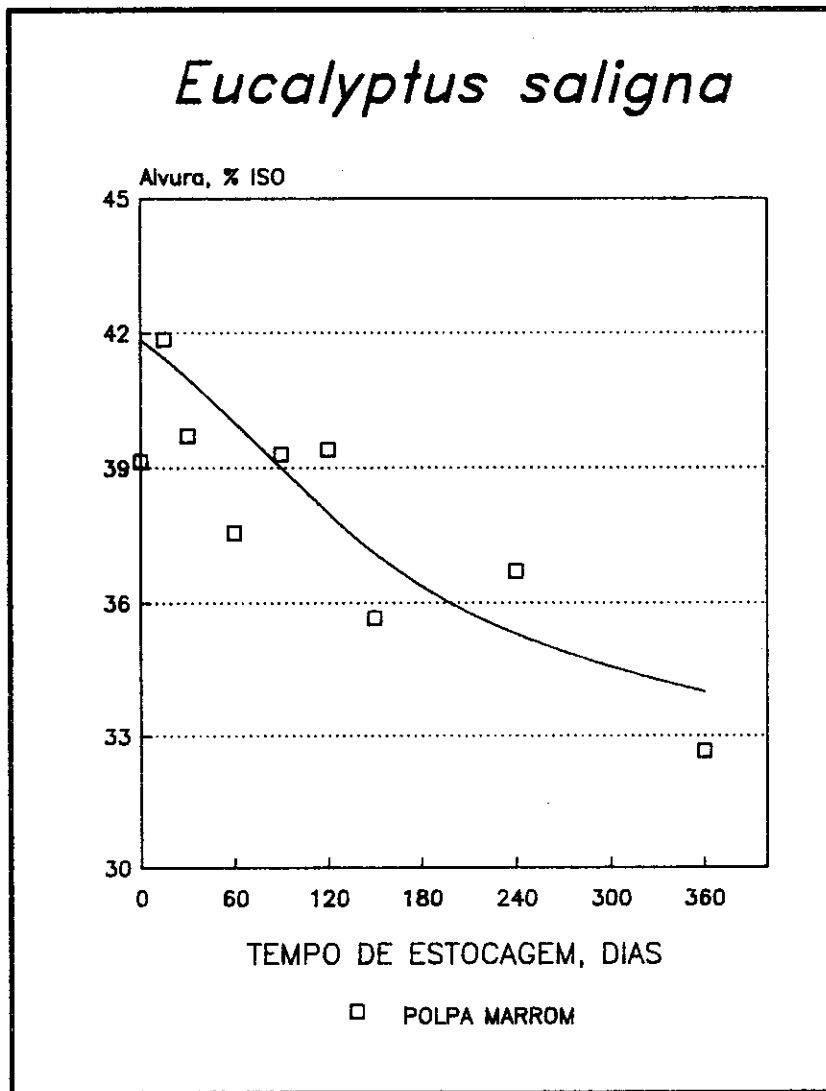


FIGURA 10 - Alvura das polpas de E. tereticornis

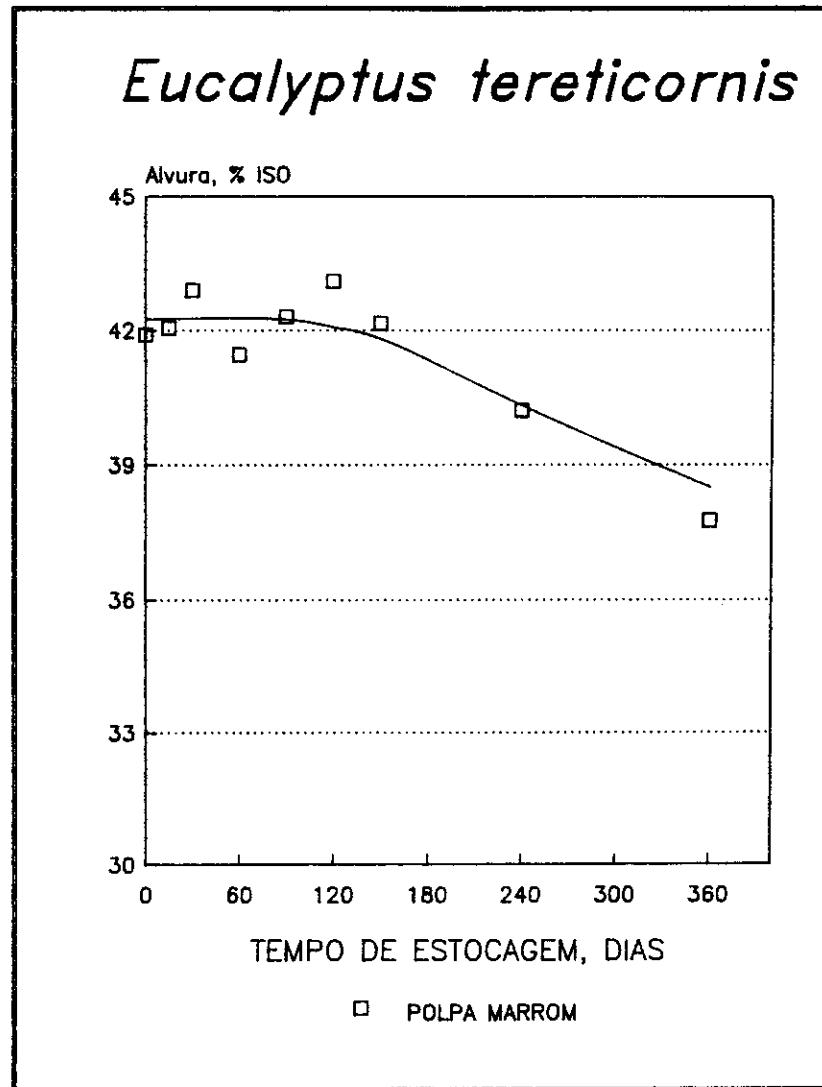


FIGURA 11 - Solubilidade em NaOH - 5% de polpas de E. saligna

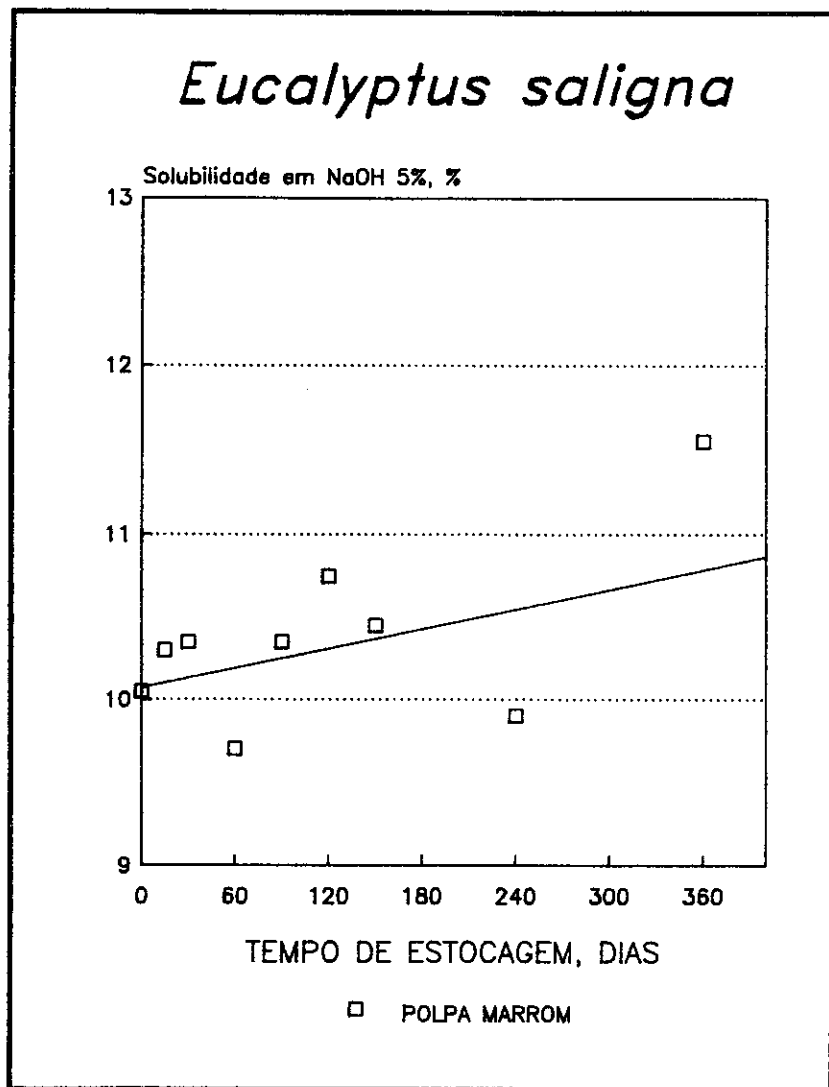
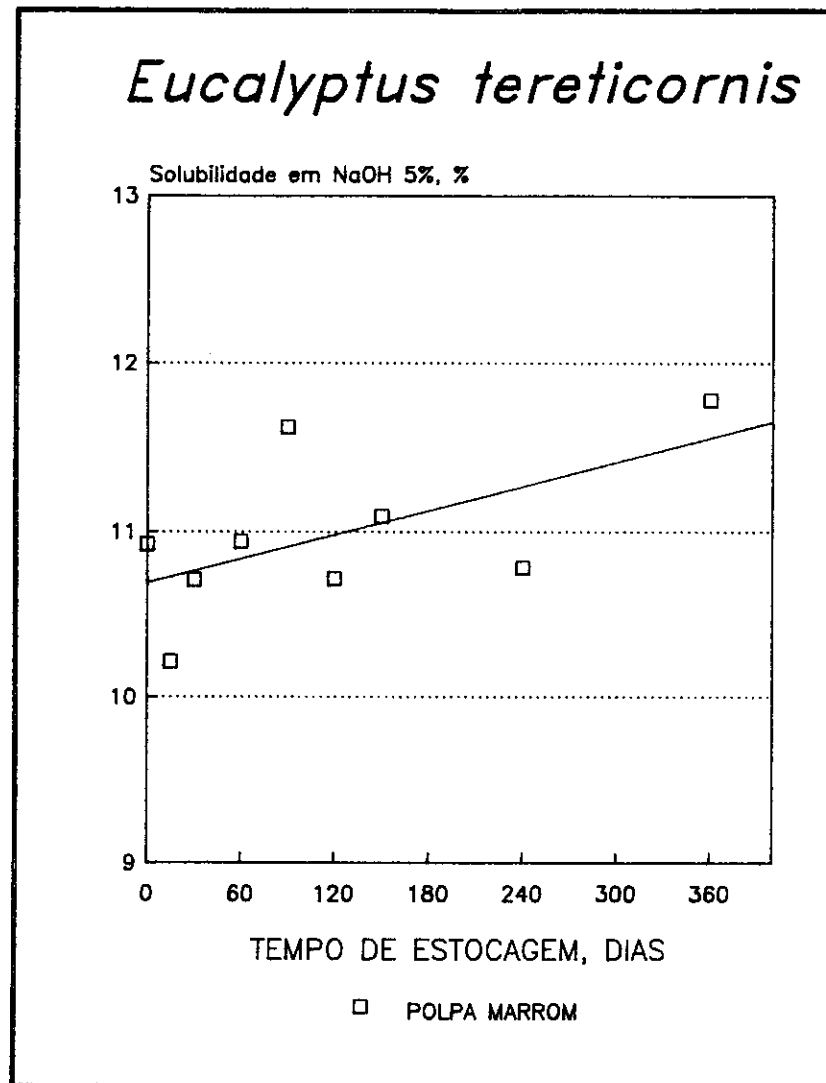


FIGURA 12 - Solubilidade em NaOH - 5% de polpas de E. tereticornis



5.4.3. Extratos em diclorometano

Nas análises com diclorometano (Figuras 17 e 18), tidas como as mais seguras do ponto de vista de segurança do trabalho, bem como quantitativamente semelhantes ao éter etílico, nota-se que apesar de similares para madeira e polpa não branqueada, geram resultados algo mais erráticos que o éter etílico, não se tendo explicação para tal. Por outro lado, para a polpa clorada, não há muita similaridade entre os solventes, como sugerido na literatura(4). Por outro lado, o formato das curvas para ambas espécies é de longe similar ao observado por os outros dois solventes empregados, mas com maior indefinição para E. tereticornis.

É válido salientar ainda que o fenômeno de aumento de massa de extrativos não só ocorre devido aos fenômenos de oxidação durante a estocagem de madeira. É conhecido que a cloração gera reações de adição sobre os extrativos insaturados, aumentando substancialmente o seu peso(22). Este fato pode ser sistematicamente observado em todas as curvas de extrativos, sendo considerado que além do aumento de massa, estes extrativos tornam-se muito instáveis e pegajosos.

Como se vê de um modo geral para todos os solventes analisados, se não há maior facilidade de remoção de extrativos devido à sua oxidação, portanto não se pode afirmar que este fenômeno auxilie na remoção do pitch da madeira. Por outro lado sabe-se que a formação de ácidos graxos, citados por OTSUKI(24) nas reações de hidrólise após estocagem da madeira, deixam sempre álcoois graxos insaturados e insolúveis que permanecem no sistema, enquanto os ácidos são removidos na digestão e lavagem alcalina. Pode-se dizer que, salvo a prova de que material extrativo hidrolisado e oxidado seja menos pegajoso e mais estável, o que na prática industrial só confirma-se esporadicamente, a estocagem de madeira com esta finalidade não se justifica. Deve-se procurar portanto nova abordagem para entender o problema e enunciar política correta.

De influências como estas pode-se retirar também a lição de que a abordagem meramente química dos problemas ligados ao pitch, nos faz ter em geral uma visão distorcida do que é(são) a(s) melhor(es) estratégia(s) de combate ao pitch. Ora, se conhecemos hoje soluções tão antagônicas quanto adicionar "tall oil" aos cozimentos com "hardwoods" para melhorar a relação saponificáveis/insaponificáveis ou adicionais doses maciças de dispersantes sintéticos; enquanto ao mesmo tempo prega-se que o extrativo pegajoso pode aderir-se a superfícies lamelares do talco para que seja retirado seguramente do sistema industrial, estamos falando de abordagem físico-química, especificamente da estabilidade coloidal. E para isto devemos observar os fenômenos com outras ferramentas analíticas.

Portanto, introduzimos neste trabalho o uso do Índice de pitch depositável, que possui um enfoque físico-químico da questão. É lógico que existem outras ferramentas, tais como o pH, concentração de partículas de pitch, potencial eletrocinético, que, se bem utilizadas na prática de controle de qualidade industrial, podem surtir efeitos positivos no controle do pitch.

5.5. Índice de pitch depositável

A despeito do valor de análises laboratoriais de predição da deposição do pitch ser algo questionável, visto ser realizada em condições que nem sempre são as industriais predominantemente causadoras de problemas de sujidade na polpa e/ou papel, é interessante apresentarem-se os resultados obtidos neste estudo, quando há indicação de consistência no com portamento.

As análises de pitch depositável para E. tereticornis geraram

FIGURA 13 - Extrato em álcool:benzeno de madeira, polpa marrom e clorada de *E. saligna*

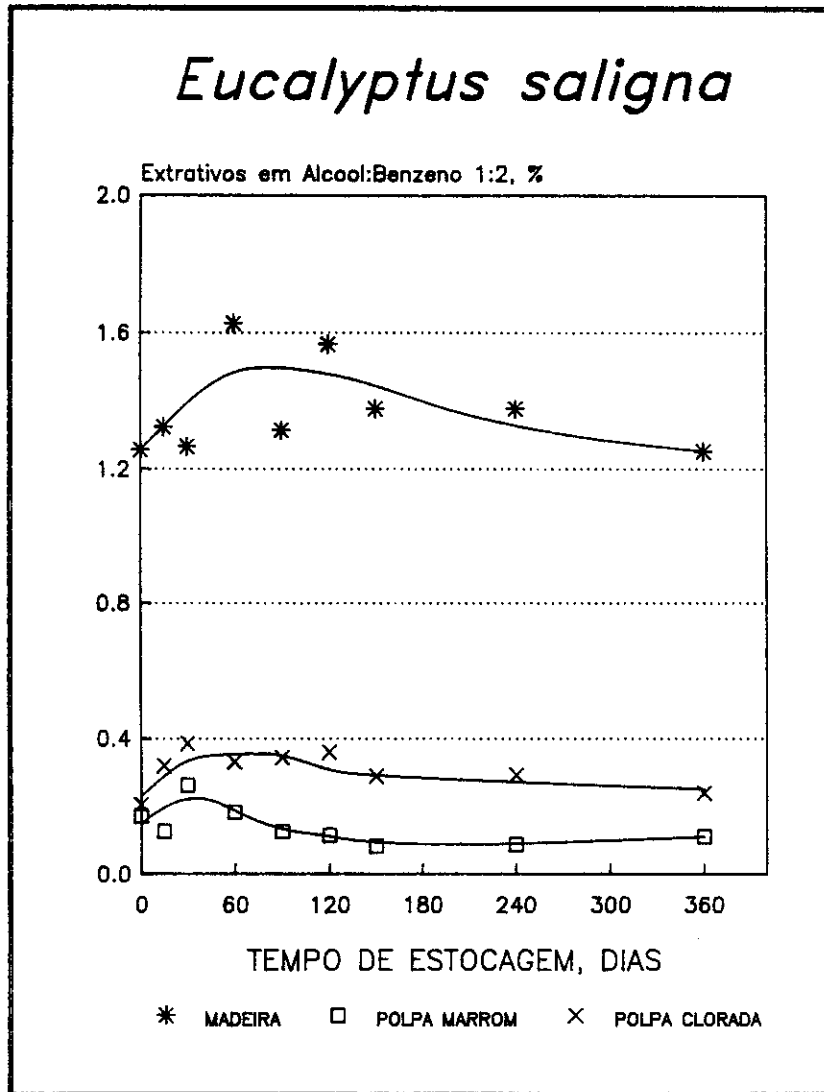


FIGURA 14 - Extrato em álcool:benzeno de madeira, polpa marrom e clorada de *E. tereticornis*

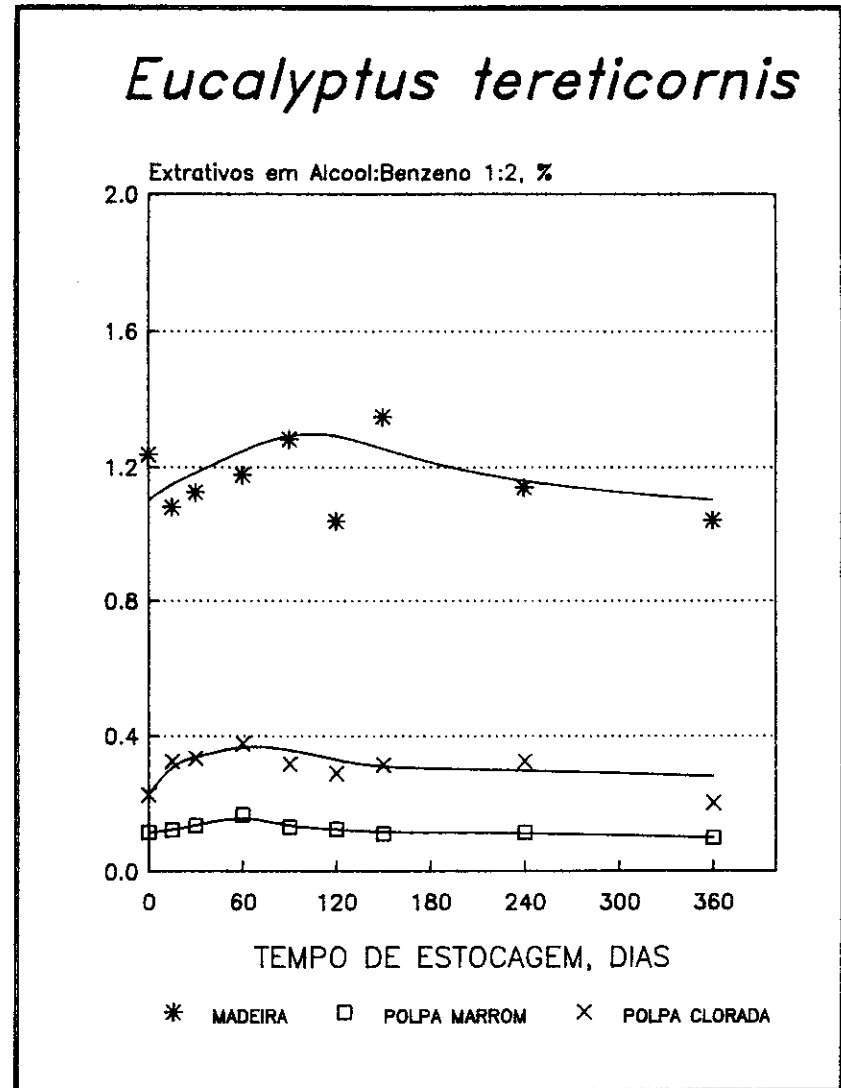


FIGURA 15 - Extrato em éter etílico de madeira, polpa marrom e clorada de E. saligna

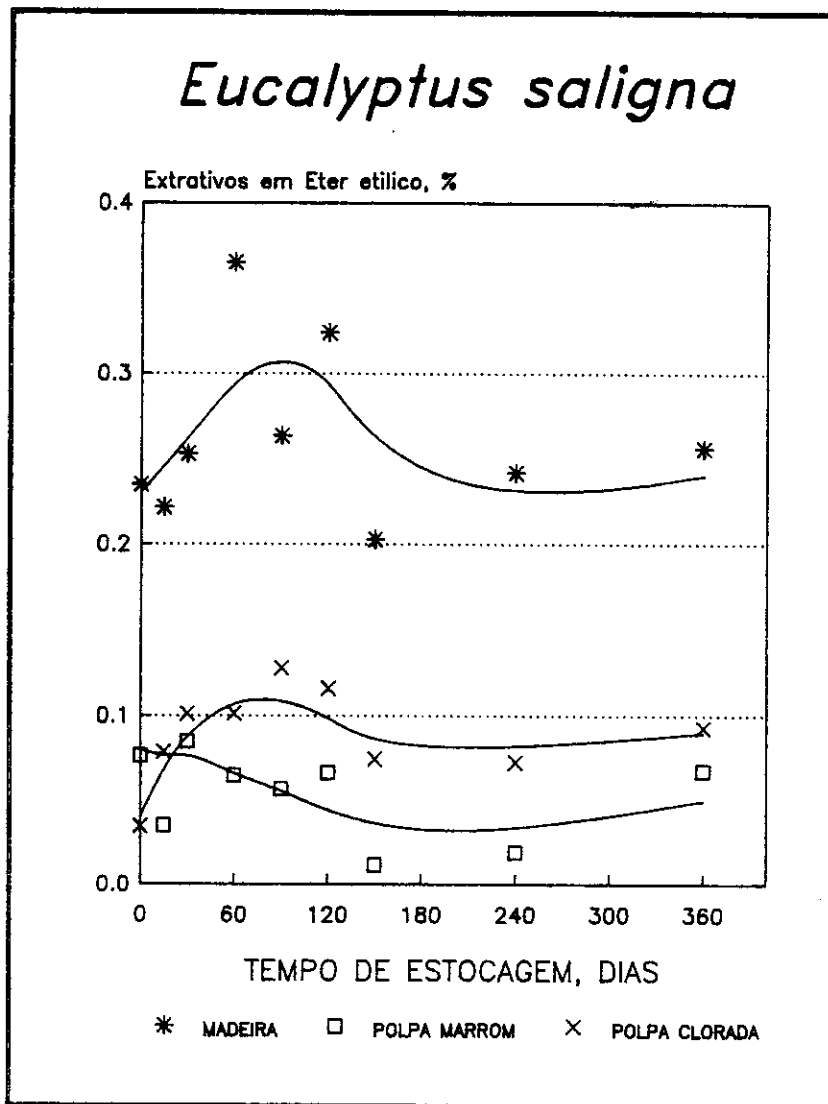


FIGURA 16 - Extrato em éter etílico de madeira, polpa marrom e clorada de E. tereticornis

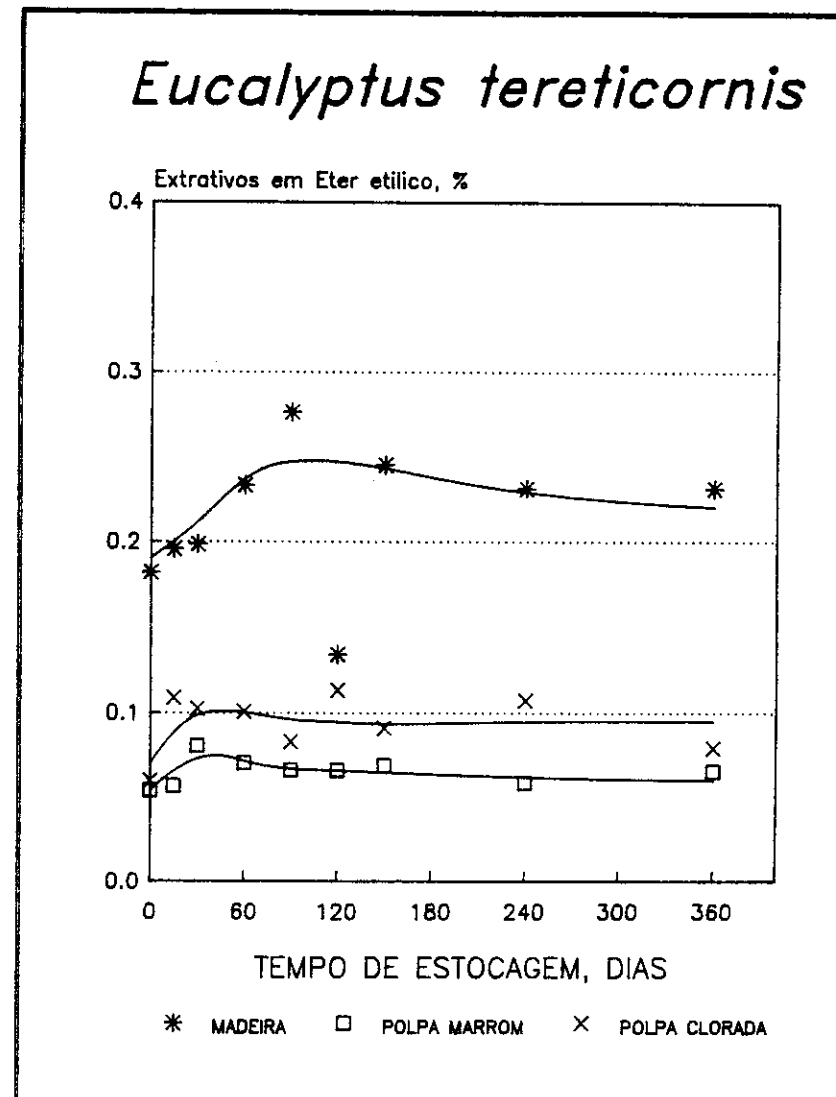


FIGURA 17 - Extrato em diclorometano de madeira, polpa marrom e clorada de E. saligna

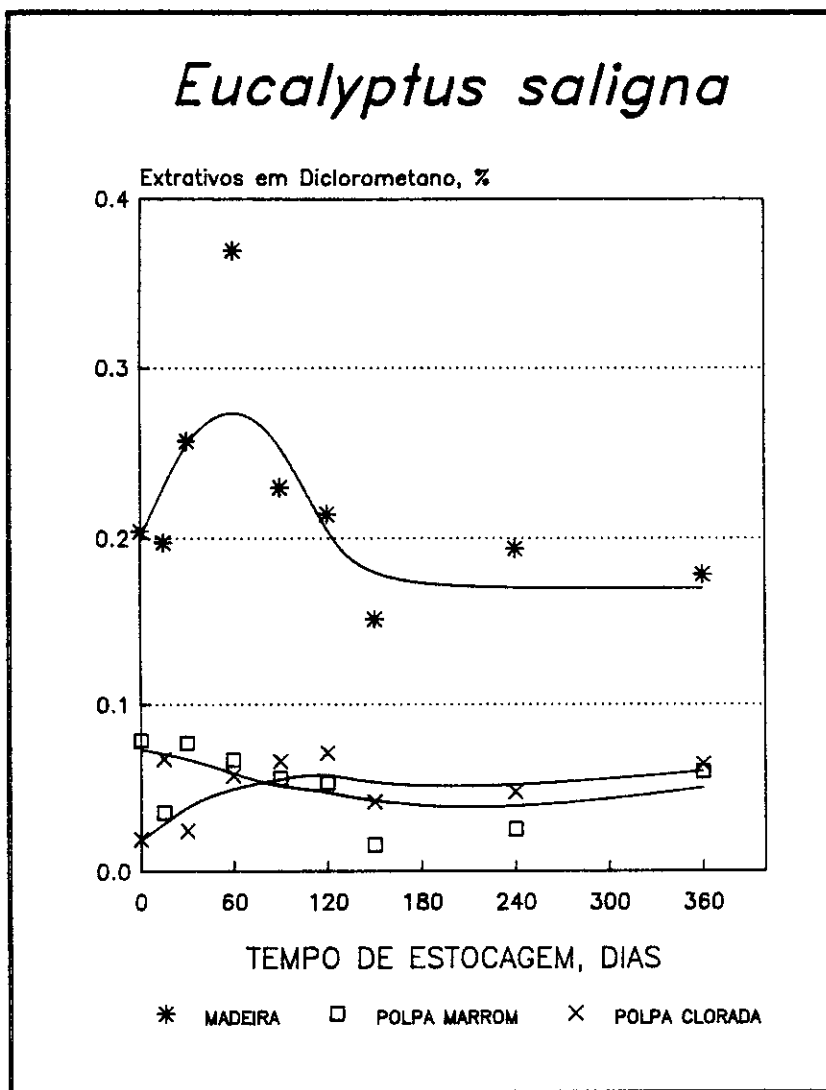


FIGURA 18 - Extrato em diclorometano de madeira, polpa marrom e clorada de E. tereticornis

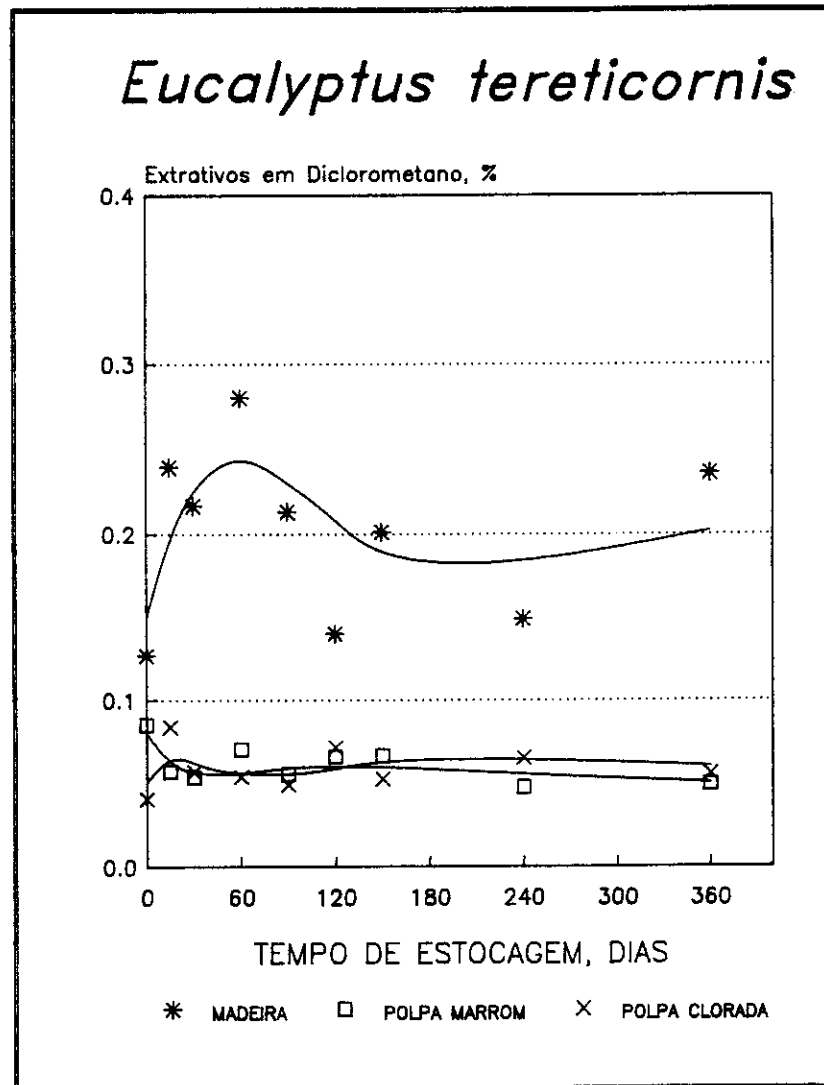


FIGURA 19 - Índice de pitch depositável para madeira, polpa marrom e clorada de *E. saligna* no inverno

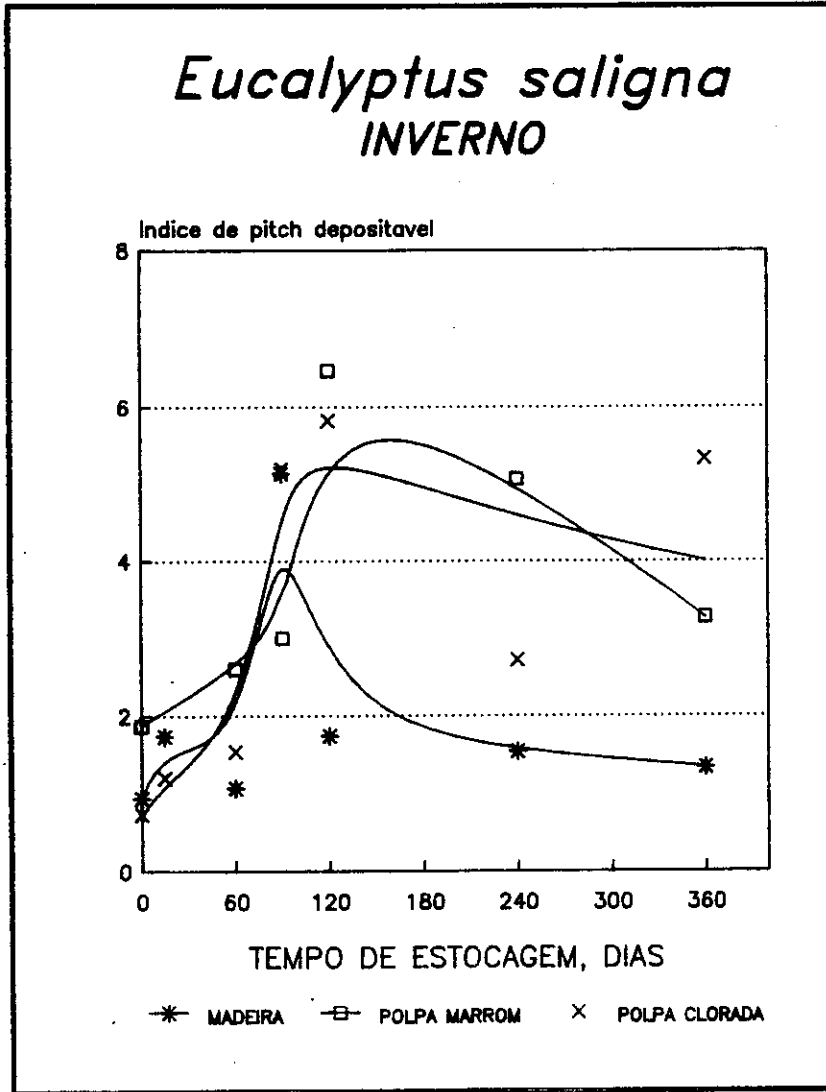
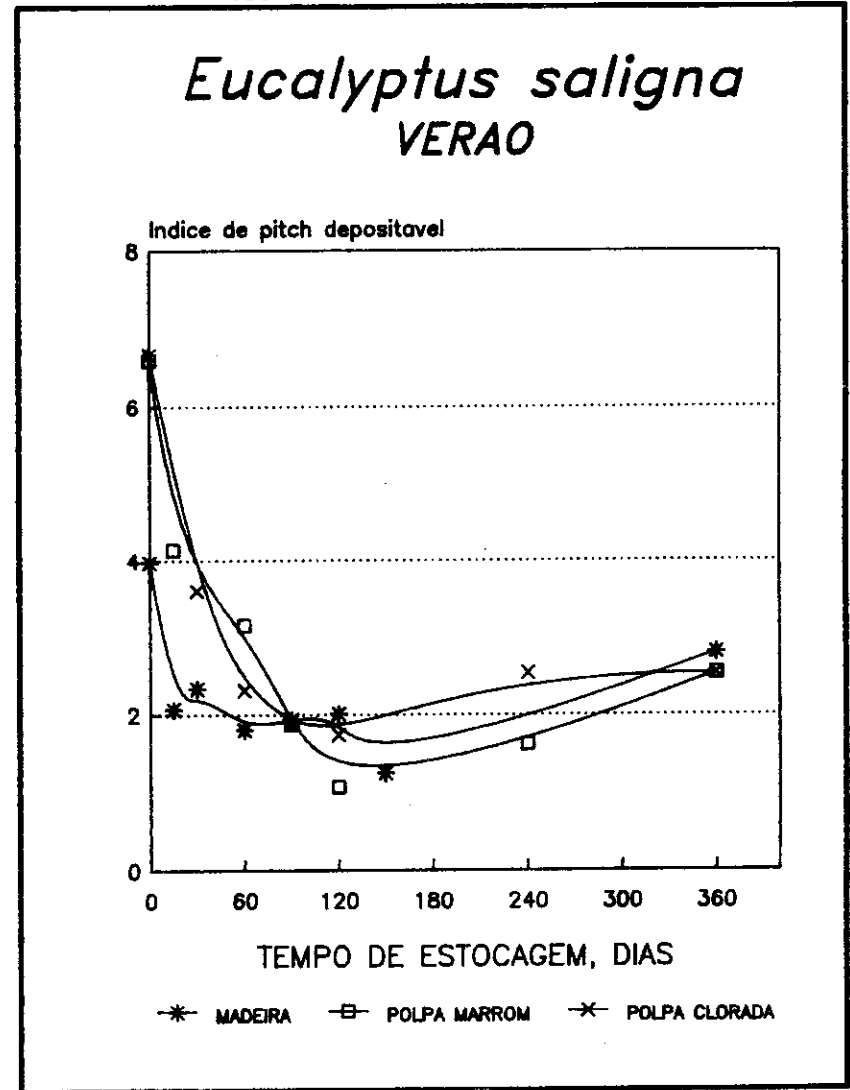


FIGURA 20 - Índice de pitch depositável para madeira, polpa marrom e clorada de *E. saligna* no verão



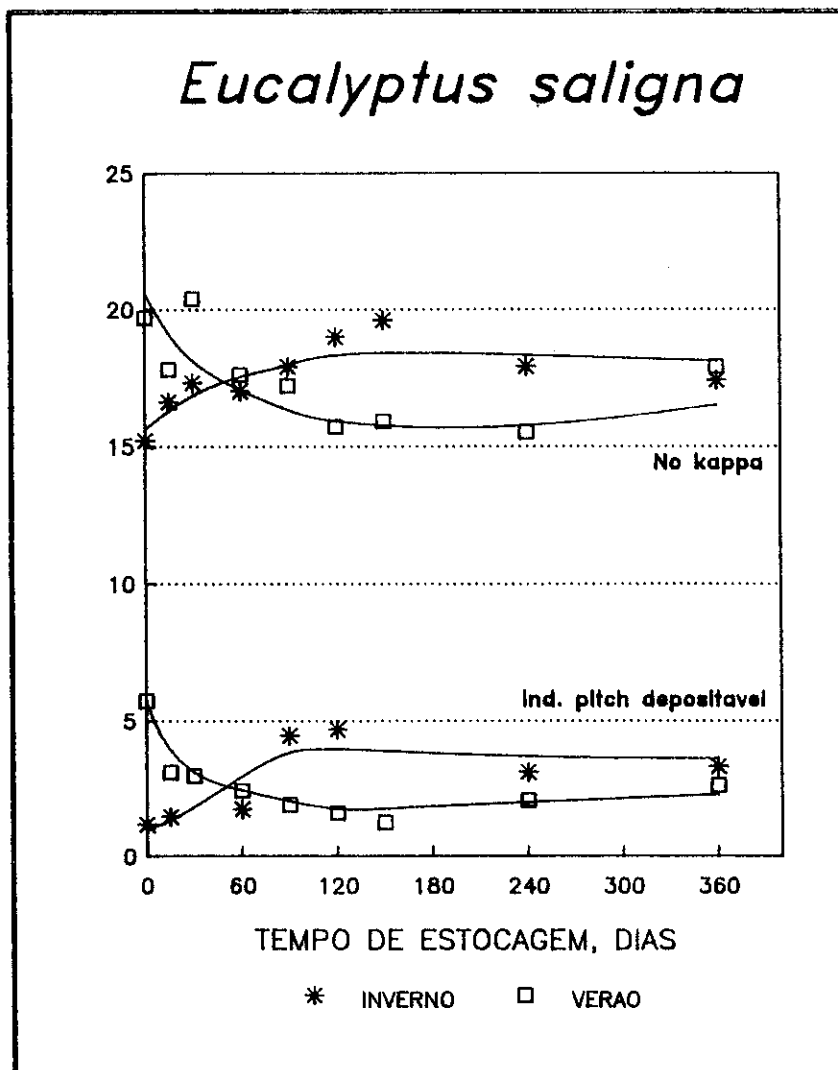
resultados sem nenhuma correlação com o tempo de estocagem da madeira, tanto para esta, como para as polpas testadas, nos diferentes períodos de abate.

Já as análises de índice depositável para *E. saligna* apresentaram ótima correlação com o tempo de estocagem e comportamento similar entre madeira, polpa não branqueada e clorada, da mesma forma que as análises de extrativos.

Interessante é mostrar que o comportamento, mostrado nas Figuras 19 e 20 para *E. saligna*, é correlacionado positivamente com o comportamento do número kappa das polpas obtidas no cozimento kraft. Vale citar que se o comportamento da deslignificação foi considerado de difícil avaliação por este trabalho, então o índice de pitch depositável, segue o mesmo raciocínio, sendo surpreendente que para *E. tereticornis* não houve tal correlação. Mesmo assim, a informação por si só tem relevante valor ao se traçarem novos estudos ou políticas de manuseio de madeira.

A Figura 21 tem somente o intuito de mostrar, através de resultados médios de madeira, polpa não branqueada e clorada, nos abates de inverno e verão, a correlação positiva com o número kappa para *E. saligna*, em relação ao pitch depositável.

FIGURA 21 - Grau de deslignificação de *E. saligna* e o índice de pitch depositável médio de madeira, polpas marrom e clorada



O que na verdade pode-se deduzir para E. saligna, é que há algum fenômeno ligado ao "estado bio sintético" da madeira abatida, que se prolonga pelo período de estocagem e que, dependendo das condições ambientais na época do abate condiciona a mais ou menos problemas de deposição posteriormente. Note-se ainda que este fenômeno ocorre em clima temperado, com estações bem marcadas. Supõe-se que para condições de clima tropical, deva prevalecer comportamento observado pela curva descrita para o abate de verão.

6. Considerações finais

Quando este experimento de avaliação dos efeitos causados pela estocagem da madeira como estratégia industrial foi proposto, esperava-se obter de forma precisa um resultado que fosse possível aplicar na indústria, tal como uma "política de estocagem da madeira". Tal política de estocagem harmonizaria os efeitos adversos causados pela estocagem da madeira sobre a polpação, com os efeitos benéficos de redução do conteúdo de extrativos.

No tocante à qualidade das polpas produzidas observou-se que estas estão intimamente relacionadas nos seus aspectos de grau de deslignificação e potencial de deposição do pitch com a época do abate das árvores (inverno ou verão). Tais comportamentos, surpreendentemente antagônicos entre as duas épocas estudadas, nos levaram à evidência de que há um estado que aqui chamamos "estado bio sintético" determinado na árvore em pé em relação ao seu meio ambiente, cujas consequências se propagam na polpação kraft e deposição do pitch. Tal achado pode explicar o porquê de possuímos alguns períodos mais marcados de deposição do pitch, e polpação mais ou menos dificultados.

Como esperado, algumas variáveis comportam-se independentemente da época do abate da árvore, mas são dependentes do tempo de estocagem da madeira. Neste caso, parece-nos estarem as variáveis alvura, viscosidade e S-5, que indicam haver uma perda de qualidade das polpas marrons produzidas com madeiras estocadas após longo período. No entanto, esta perda de qualidade citada, ao longo de um ano, não chega a gerar perda sensível de rendimento na polpação, que é determinada pelo número kappa obtido.

No aspecto ligado aos extrativos, desapontadoramente concluímos que a abordagem química de controle do teor de extrativos pela estocagem é pouco efetiva, ou pelo menos inconclusiva por si só. Indiscutivelmente consegue-se verificar efeitos de oxidação de extrativos e até mesmo alguma remoção melhor dos mesmos ao nível da polpa não branqueada lavada, pelo efeito de estocagem. No entanto, na cloração estes extrativos novamente aumentam seu teor, pelo efeito do cloro, e mostrando o mesmo comportamento que na madeira. Considerando que fábricas kraft que utilizam o eucalipto não têm problemas severos na digestão e lavagem da polpa não branqueada, conclui-se que o extrativo que resta no branqueamento não é eficientemente removido, mas sofre intensamente as reações de cloração. Poder-se-ia supor que a extração alcalina, principalmente a extração oxidativa, ajudasse subsequentemente a remover o material extrativo. Tal fato deve realmente ocorrer, e não foi testado neste experimento. No entanto, não cremos que seja solução do problema, visto na prática industrial da RIO-CELL ser praticada a estocagem da madeira, sem contudo conseguir-se, mesmo com madeira estocada por longo período, observar-se correlação com melhoria do controle do pitch.

Parece-nos corajoso, mas no entanto necessário, sugerir que em vez de se focar o problema pitch pela ótica química, enfocá-lo pela ótica físico-química quanto aos motivos de sua deposição, bem como pelo aspecto biológico, quando se tratar de uso de essências florestais sujeitas

a variações ambientais acentuadas. No controle físico-químico sugerimos o uso do monitoramento do processo de forma sistemática para o controle dos pontos onde há instabilidade coloidal. No controle biológico, sugerimos que se estudem e revejam práticas de escolha de espécies e estratégias de estocagem tendo em vista que, por exemplo para E. saligna encontramos indicações de que é possível, controlando as variáveis época do abate e tempo de estocagem, maximizar a melhor condição de deslignificação com o menor potencial de deposição do pitch. É o caso de madeiras abatidas na época quente, onde grosseiramente observa-se que a maior facilidade de polpação, maior oxidação de extrativos, menor índice de deposição de pitch, ocorrem no ápice de equilíbrio do teor de secos da madeira estocada para E. saligna, fortuitamente. No entanto, por efeitos sazonais há efeitos contrários no abate em clima frio. Devido a isto, as florestas e espécies florestais sujeitas a estas variações devem ser examinadas conjuntamente pelas áreas de pesquisa e qualidade, tanto no aspecto de conveniência industrial como florestal, para poder-se estabelecer a política de controle da estocagem da madeira mais adequada.

7. Agradecimentos

Agradecemos a todos laboratoristas que participaram deste projeto laboratorial longo. Nosso especial respeito ao Eng^o Claudio Angeli Sanfígolo, que administrou parcialmente este projeto de pesquisa, e o Sr. Sérgio Menochelli, pela cuidadosa compilação e elaboração gráfica.

8. Referências bibliográficas

1. ANDERSSON, Bengt & WÄHLEN, Svante. Hartskontroll i pappersbruk. Svensk Papperstidning, Stockholm, 72(17):537-43, 15 Sept. 1969 (Meddelande fran SPCI:s hartskomitee, Kapitel I:3).
2. ASSARSON, Anders. Avhartsning vid tillverkning av sulfitmassa. Svensk Papperstidning, Stockholm, 72(12):403-10, 30 Juni 1969 (Meddelande fran SPCI:s hartskomitee, Kapitel II:2:2).
3. _____. Hartsets forandring under vedlagring. Svensk Papperstidning, Stockholm, 72(9):304-11, 15 Maj 1969 (Meddelande fran SPCI:s hartskomitee, Kapitel II:1).
4. _____. Hartsutlosning in sulfatmassa. Svensk Papperstidning, Stockholm, 72(11):380-5, 15 Juni 1969 (Meddelande fran SPCI:s hartskomitee, Kapitel II:2:1).
5. ASSARSON, Anders & LINDGREN, Bengt. Analysis av extrativen. Svensk Papperstidning, Stockholm, 72(8):266-74, 30 Apr. 1969 (Meddelande fran SPCI:s hartskomitee, Kapitel I:5).
6. BACK, Ernst L. Fysikalisk - Kemiska aspekter pa hartsproblem. Svensk Papperstidning, Stockholm, 72(6):182-9, 31 Mars 1969 (Meddelande fran SPCI:s hartskomitee, Kapitel I:3).
7. BACK, Ernst. The mechanism of pulp resin accumulation at solid surfaces. Svensk Papperstidning, Stockholm, 63(17): 556-64, Sept. 1960.
8. _____. Mekanisemen for hartsavsattning. Svensk Papperstidning, Stockholm, 72(7):226-31, 15 Apr. 1969 (Meddelande fran SPCI:s hartskomitee, Kapitel I:4).

9. _____. Sardkilda hartsproblem i blekerier. Svensk Papperstidning, Stockholm, 72(12): 410, 30 Juni 1969 (Meddelande från SPCI:s hartskomittee, Kapitel II:2:3).
10. _____. Vedanatommiska aspekter på harts problem. Svensk Papperstidning, Stockholm, 72(4): 109-21, 28 Feb. 1969 (Meddelande från SPCI:s hartskomittee, Kapitel I:1).
11. CROON, Ingemar. Hartsets inverkan på massakvaliteten. Svensk Papperstidning, Stockholm, 72(18):583-9, 30 Sept. 1969 (Meddelande från SPCI:s hartskomittee, Kapitel III).
12. CROON, Ingemar & PONTON, Sven. Hjälpmedel för hartskontroll i massa fabriker. Svensk Papperstidning, Stockholm, 72(16):498-508; 31 Aug. 1969 (Meddelande från SPCI:s hartskomittee, Kapitel II:2:4).
13. FERREIRA, M. C. et alii. Variação na umidade da madeira de eucalipto, estocada em pátios industriais. In CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 4., Belo Horizonte, 1982. Anais. Belo Horizonte, 1982. p.779-781.
14. GUSTAFSSON, Charley et alii. On pitch troubles caused by sulphite pulp. Paperi ja Puu, Helsinki, 34(4a):121-6, 1952.
15. _____. Pitch troubles caused by sulphite pulp II. Paper and Timber (6):269-74, 1954.
16. _____. Pitch troubles caused by sulphite pulp III. Paperi ja Puu, Helsinki, 39(4a): 179-83, 1957.
17. _____. Pitch troubles caused by sulphite pulp IV. Paperi ja Puu, Helsinki, 39(5): 277-82, 1957.
18. _____. Pitch troubles caused by sulphite pulp V. Paperi ja Puu, Helsinki, 40(4):239-41, 1958.
19. HEMINGWAY, R. W. et alii. Rapid oxidation of fats and resins in pinus radiata chips for pitch control. Tappi, Atlanta, 54(1): 95-8, Jan. 1971.
20. KAHILA, Seppo K. Pitch troubles caused by sulphite pulp VI. Paperi ja puu, Helsinki, 44(3):103-6, 1962.
21. _____. Pitch trouble caused by unbleached spruce sulphite pulp. Paperi ja Puu, Helsinki, 46(11):615-24, 1964.
22. LEOPOLD, B. & MUTTON, D. B. The effect of chlorinating and oxidizing agents on derivatives of oleic acid. Tappi, Atlanta, 42(3):218-35, Mar. 1959.
23. LINDGREN, Bengt & NORIN, Torbjorn. Hartsets kemi. Svensk Papperstidning, Stockholm, 72(5):143-53, Mars 1969 (Meddelande från SPCI:s hartskomittee, Kapitel I:2).
24. OLM, L. Pitch problems and their control in kraft mills using hardwoods from temperate and tropical zones: a literature survey. Appita, 37(6):479-83, May 1984.

25. OTSUKI, Hiomi et alii. Caracterização de alguns extrativos de eu calipto que possam influir em processos de polpação. In: CENTRO TÉCNICO EM CELULOSE E PAPEL. Trabalhos apresentados pelo Centro Técnico em Celulose e Papel no XVIII Congresso Anual da Associação Técnica Brasileira em Celulose e Papel, Sao Paulo, IPT, 1980. p.7-25.
26. RYDHOLM, Sven A. Removal of impurities. In: _____ . Pulping processes. New York. Interscience Publishers, 1967. Cap. 16, p.1024-60.