



VÂNIA APARECIDA DE SÁ

**INFLUÊNCIA DA MADEIRA DE CLONES DE
Eucalyptus spp. NA DESLIGNIFICAÇÃO E NA
QUALIDADE DA POLPA KRAFT**

LAVRAS - MG

2014

VÂNIA APARECIDA DE SÁ

**INFLUÊNCIA DA MADEIRA DE CLONES DE *Eucalyptus* spp. NA
DESLIGNIFICAÇÃO E NA QUALIDADE DA POLPA KRAFT**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Pós-Graduação em Ciência da Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para obtenção do título de Doutor.

Orientadora

Dra. Maria Lucia Bianchi

LAVRAS - MG

2014

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Sá, Vânia Aparecida de.

Influência da madeira de clones de *Eucalyptus spp.* na
deslignificação e na qualidade da polpa kraft / Vânia Aparecida de
Sá. – Lavras : UFLA, 2014.

100p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: Maria Lucia Bianchi.

Bibliografia.

1. Madeira - qualidade. 2. Madeira - produção para celulose. 3.
Polpa de eucalipto. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 676.126

VÂNIA APARECIDA DE SÁ

**INFLUÊNCIA DA MADEIRA DE CLONES DE *Eucalyptus* spp. NA
DESLIGNIFICAÇÃO E NA QUALIDADE DA POLPA KRAFT**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Pós-Graduação em Ciência da Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 22 de abril de 2014.

Dr. Paulo Fernando Trugilho	UFLA
Dr. Gustavo Henrique Denzi Tonoli	UFLA
Dra. Vássia Carvalho Soares	IFMG
Dra. Margarete M. L. Volpato	EPAMIG

Dra. Maria Lucia Bianchi
Orientadora

**LAVRAS - MG
2014**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por nunca me ter faltado nos momentos de dificuldades, por ter me dado muita força, persistência e coragem.

Aos meus familiares, principalmente à minha mãe, Francisca, minha irmã, Viviane, aos meus irmãos, Willian e Wedson, que me viram saindo de casa em busca de um sonho.

Às minhas amigas de infância, Graziela, Maxmiliane, Fernanda, Josyele, Rutele, por terem apostado e acreditado nos meus objetivos, apoiando-me sempre, mesmo estando distantes. Aos meus amigos de Lavras que fizeram parte da minha história durante esses 6 anos.

À CENIBRA e toda à equipe que possibilitou a realização deste trabalho, oferecendo oportunidade de parceria e aprendizagem. Em especial, aos técnicos, Renatinho Beatriz, Silvano e Cleide, que foram fundamentais na execução da pesquisa. Ao Leonardo e ao Antônio Marcos, que tornaram possível a parceria.

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pela concessão de bolsa.

À professora Maria Lucia Bianchi, pelas oportunidades concedidas, pela orientação, amizade, compreensão e confiança no meu trabalho.

A todos os professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, em especial ao professor Paulo Trugilho, pela coorientação.

A todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A madeira é a principal matéria-prima para a produção de celulose e a elevada variabilidade das suas propriedades fundamentais, como as anatômicas, físicas e químicas, podem afetar significativamente o seu comportamento durante o processo de polpação e branqueamento das polpas. O melhor conhecimento de como essas características afetam os processos de cozimento é crucial para a seleção e melhoria de clones, otimização dos processos, melhoria da qualidade do produto final e redução do impacto ambiental na indústria. Objetivou-se neste trabalho: avaliar a qualidade da madeira para produção de celulose; avaliar as relações entre as características do processo e avaliar técnicas estatísticas multivariadas como meio de seleção de clones de *Eucalyptus* spp. para produção de polpa de celulose. Neste estudo, foram avaliados 9 clones comerciais de *Eucalyptus* spp. Foram analisadas as seguintes propriedades da madeira: densidade básica, teores de extrativos, cinzas, carboidratos (açúcares monoméricos, celulose, hemiceluloses) e ácidos urônicos. As polpas foram produzidas sob as seguintes condições operacionais: 400 g de cavacos; temperatura máxima de 170 °C; tempo até a temperatura máxima, 90 minutos; tempo de permanência à temperatura máxima, 60 minutos. As cargas de álcali foram estabelecidas experimentalmente, de modo a obter polpas com número kappa $17 \pm 0,5$. Foram realizados três cozimentos para cada clone, totalizando 27 polpas. Foram avaliadas as seguintes características das polpas: alvura ISO; viscosidade; rendimento depurado; rendimento total; lignina residual; carboidratos; ácidos urônicos e ácidos hexenurônicos. Para o licor negro, avaliaram-se o pH e o teor de sólidos. As propriedades da madeira apresentaram valores compatíveis com a literatura para clones de *Eucalyptus* spp. destinados à produção de celulose. As características da polpa também apresentaram valores satisfatórios, principalmente para rendimento em polpa. A variação da carga álcali efetivo afetou significativamente as seguintes propriedades da polpa: ácidos hexenurônicos, lignina residual, rendimento depurado, relação rendimento total/kappa e o teor de sólidos do licor negro. A variação de 40,18 a 53,56 mmol.kg⁻¹ dos ácidos hexenurônicos afetou significativamente as seguintes propriedades da polpa: lignina residual, rendimento depurado, relação rendimento total/kappa e o teor de sólidos do licor negro. Foi encontrada correlação linear significativa entre teor de xilose da polpa e viscosidade. Com análise de componentes principais e agrupamento foi possível obter 3 grupos. Os clones D, E e G apresentaram-se como melhores materiais genéticos para a produção de polpa celulósica; já os clones F e H apresentaram as piores desempenhos para essa finalidade.

Palavras-chaves: Qualidade da madeira. Propriedades de polpas de eucaliptos.
Seleção de clones para produção de celulose.

ABSTRACT

Wood is the main raw-material for cellulose production and the wide variability in fundamental properties, such as anatomical, physical and chemical ones, may significantly affect its behavior during pulping and bleaching processes. The deep knowledge on the effect of those characteristics on the pulping process is crucial for the selection and improvement of clones, process optimization, improvement of the final product, and reduction of environmental impact in the industry. This work had the following objectives: to evaluate wood quality for cellulose production; to evaluate the relations between the process characteristics; and to evaluate the feasibility of multivariate statistical techniques as tools for *Eucalyptus* spp. clone selection destined to cellulose pulp production. Nine commercial *Eucalyptus* spp. clones were evaluated. The following wood properties were analyzed: basic density; extractive, ash, and carbohydrate (monomeric sugars, cellulose, hemicelluloses) contents; and uronic acids. The pulps were produced under the following operational conditions: 400 g of wood chips; maximum temperature of 170 °C; time until maximum temperature is reached of 90 minutes; reaction time kept at maximum temperature of 60 minutes. Alkali loads were experimentally established in order to obtain pulps with Kappa number 17 ± 0.5 . Three cooking procedures were carried out for each clone, totalizing 27 pulps. The following characteristics of the pulps were evaluated: ISO-whiteness; viscosity; purified yield; total yield; residual lignin; carbohydrates; uronic acids; and hexenuronic acids. Solid content and pH were evaluated for the black liquor. Wood properties depicted values compatible with those of literature for *Eucalyptus* spp. destined to cellulose production. Values of pulp characteristics were also considered adequate, especially those obtained for pulp yield. Variation in alkali loads significantly affected the following pulp properties: hexenuronic acids; residual lignin; purified yield; total yield/Kappa relation; and solid content of the black liquor. Hexenuronic acids variation from 40.18 to 53.56 mmol.kg⁻¹ had significant effect on the following pulp properties: residual lignin; purified yield; total yield/kappa relation; and solid content of the black liquor. Positive linear correlation was found between xylose content of the pulp and viscosity. Principal components analysis and grouping allowed the establishment of 3 groups. Clones D, E and G showed the best genetic materials for cellulose pulp production, while clone F and H presented the worst performance for this purpose.

Keywords: Wood quality. Properties of eucalyptus pulps. Selection of clones for pulp production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura química da celobiose.....	19
Figura 2	Ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular da celulose.....	20
Figura 3	Fórmulas dos açúcares componentes das hemiceluloses.....	21
Figura 4	Estrutura química parcial das <i>O</i> -acetil-(4- <i>O</i> -metilglicouronico)-xilanas de folhosas.....	23
Figura 5	Álcoois precursores da lignina: A) cumarílico; B) coniferílico; C) sinapílico.....	24
Figura 6	Conversão do 4- <i>O</i> -metil-glicuronoxilanas em hexenuroxilana durante a polpação Kraft.	31
Figura 7	Grupos funcionais do ácido hexenurônico.....	32
Figura 8	Oxidação dos ácidos hexenurônicos por permanganato de potássio.....	33
Figura 9	Esquema ilustrativo do método de amostragem.....	36
Figura 10	Etapas adotadas para caracterização da madeira.....	37
Figura 11	Etapas adotadas para caracterização das polpas celulósicas.....	43
Figura 12	Densidade Básica dos clones comerciais de <i>Eucalyptus</i> spp. para produção de polpa de celulose. CV: Coeficiente de variação; *: Valor de F significativo pela análise de variância ($P \leq 0,05$). Médias seguidas de mesma letra minúscula não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ($P \leq 0,05$).....	48
Figura 13	Teores de extrativos totais dos clones comerciais para produção de polpa de celulose. CV: Coeficiente de variação; *: Valor de F significativo pela análise de variância ($P \leq 0,05$). Médias seguidas de mesma letra minúscula não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ($P \leq 0,05$).....	50
Figura 14	Teores de lignina total e insolúvel dos clones comerciais de <i>Eucalyptus</i> spp. para produção de polpa de celulose.....	52
Figura 15	Teores de cinzas dos clones comerciais de <i>Eucalyptus</i> spp. para produção de polpa de celulose. CV: Coeficiente de variação; *: Valor de F significativo pela análise de variância ($P \leq 0,05$). Médias seguidas de mesma letra minúscula não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ($P \leq 0,05$).....	54
Figura 16	Polissacarídeos da madeira dos clones comerciais de <i>Eucalyptus</i> spp.....	56
Figura 17	Monossacarídeos dos clones comerciais de <i>Eucalyptus</i> spp.: i) glicose; ii) xilose; iii) arabinose; iv) galactose; v) manose; vi) ácidos urônicos.....	57

Figura 18	Carboidratos dos clones comerciais de <i>Eucalyptus</i> spp.: i) Celulose; ii) Hemiceluloses.....	59
Figura 19	Propriedades das polpas: i) Rendimento depurado e rendimento total; ii) Viscosidade; iii) Lignina residual; iv) Alvura ISO.....	63
Figura 20	Carboidratos das polpas: i) glicose; ii) xilose; iii) arabinose; iv) galactose; v) manose; vi) ácidos urônicos.....	67
Figura 21	Hemiceluloses: i) Hemiceluloses da polpa; ii) Remoção das hemiceluloses após o processo de polpação.....	68
Figura 22	Teores de ácidos hexenurônicos (HexA's) na polpa de <i>Eucalyptus</i> spp.....	69
Figura 23	Propriedades do licor negro: i) Teor de sólidos; ii) pH.....	70
Figura 24	Relações entre álcali efetivo e as seguintes propriedades: i) Extrativos totais; ii) HexA's; iii) Lignina residual; iv) Rendimento depurado; v) Rendimento total/kappa e; vi) Teor de sólidos.....	76
Figura 25	Relações entre HexA's e as seguintes propriedades: i) Lignina residual; ii); Rendimento depurado; iii); Rendimento total/kappa e; iv) Teor de sólidos.....	79
Figura 26	Relações entre a viscosidade e os carboidratos: i) xilose; ii) hemiceluloses.....	81
Figura 27	Variância explicada e acumulada pelas componentes principais.....	81
Figura 28	Projeções espaciais da ordenação dos autovetores das variáveis (i) e das escores (ii) das componentes principais 1 e 2. Ext: Extrativos totais; Lig: Lignina total; DB: Densidade básica; AU: Ácidos urônicos; AE: Álcali efetivo; RD: Rendimento depurado.....	83
Figura 29	Projeções espaciais da ordenação dos autovetores das variáveis (i) e das escores (ii) das componentes principais 1 e 3. Ext: Extrativos totais; Lig: Lignina total; DB: Densidade básica; AU: Ácidos urônicos; AE: Álcali efetivo; RD: Rendimento depurado.....	84
Figura 30	Dendograma de similaridade e agrupamento dos clones de <i>Eucalyptus</i> spp.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Relação dos materiais genéticos e seus respectivos diâmetros e alturas.....	35
Tabela 2	Composição mineral dos clones comerciais de <i>Eucalyptus</i> spp.....	55
Tabela 3	Cargas de álcali efetivo e números kappa das polpas marrons de <i>Eucalyptus</i> spp.....	61
Tabela 4	Parâmetros das regressões lineares simples ajustadas para a predição das variáveis da madeira e da polpa em função da carga de álcali efetivo (AE).....	72
Tabela 5	Parâmetros das regressões lineares simples ajustadas para a predição das variáveis da polpação em função do HexA's.	77
Tabela 6	Parâmetros das regressões lineares simples ajustadas para a predição da viscosidade em função da xilose (xil) e das hemiceluloses (hem).....	80
Tabela 7	Autovetores normalizados das três primeiras componentes principais.....	82
Tabela 8	Análise de correlação Pearson entre as propriedades da madeira e parâmetros de polpação.....	100

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1	Qualidade da madeira para produção de celulose e papel	16
2.2	Densidade Básica	17
2.3	Composição química da madeira	18
2.3.1	Celulose	19
2.3.2	Hemiceluloses	21
2.3.3	Lignina	23
2.3.5	Componentes inorgânicos	26
2.4	Processo de polpação kraft ou sulfato	27
2.4.1	Formação dos ácidos hexenurônicos (HexA's)	29
3.1	Material biológico	35
3.2	Amostragem	35
3.3	Plano de análises da madeira	37
3.3.1	Densidade básica	37
3.3.2	Composição química	38
3.3.3	Polissacarídeos por métodos gravimétricos	38
3.3.4	Teor de ácidos urônicos	39
3.3.5	Análise dos carboidratos da madeira por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	40
3.4	Polpações Kraft	42
3.4.1	Caracterização da polpação Kraft	42
3.4.1.1	Número kappa	43
3.4.1.2	Rendimento em polpa	43
3.4.1.3	Viscosidade	44
3.4.1.4	Alvura	44
3.4.1.5	Ácidos hexenurônicos	45
3.4.1.6	Ácidos urônicos	45
3.4.1.7	Carboidratos da polpa marrom	45
3.4.2	Análises do licor	46
3.5	Análise dos dados	46
3.5.1	Análise de variância univariada (ANOVA)	46
3.5.2	Análises de correlação e regressão linear	46
3.5.3	Análise de componentes principais (PCA)	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	Caracterização da madeira	48
4.1.1	Densidade Básica	48
4.1.2	Teor de extrativos	50
4.1.3	Teor de lignina	52

4.1.4	Teor de cinzas e composição mineral	53
4.1.5	Carboidratos	55
4.2	Polpação Kraft	61
4.2.1	Caracterização da polpa	62
4.2.2	Carboidratos da polpa	66
4.2.3	Caracterização do licor negro	70
4.3	Relações entre as variáveis do processo	71
4.3.1	Relação entre álcali efetivo e as propriedades da madeira e da polpa	72
4.3.2	Relação entre HexA's e as propriedades da polpa.....	77
4.3.3	Relação entre os carboidratos e a viscosidade	79
4.4	Análise dos componentes principais (PCA)	81
5	CONCLUSÕES	86
	REFERÊNCIAS	88
	ANEXO	100

1 INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca como um dos maiores produtores mundiais de celulose e maior produtor de celulose branqueada de fibra curta. A produção total de celulose no ano de 2013 foi da ordem de 15,13 milhões de toneladas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL - BRACELPA, 2014). Esse sucesso se deve, em grande parte, ao bom desempenho silvicultural das espécies do gênero *Eucalyptus* às condições edafoclimáticas brasileira, além dos fortes investimentos em pesquisas e desenvolvimento dos programas de melhoramento genético, o que possibilitou a obtenção de clones mais produtivos, resistentes e com melhores índices de qualidade tecnológica.

Para a produção de celulose, o material lignocelulósico empregado necessita passar por processos de modificações físicas e/ou químicas denominado genericamente de polpação. O cozimento kraft é o processo de polpação químico mais utilizado no Brasil, que utiliza como licor de cozimento uma solução aquosa concentrada de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio e opera sob temperaturas elevadas. Esse processo de produção de celulose tem como objetivo promover a separação das fibras pela decomposição e dissolução da lignina. O produto final resultante é a polpa marrom e o licor negro.

Nas últimas décadas, várias e importantes modificações ocorreram na tecnologia do processo kraft motivadas, principalmente, pela necessidade de reduzir o consumo de reagentes nas etapas de branqueamento da polpa marrom. Em algumas situações, essas modificações de processo podem apresentar variações significativas de rendimento depurado, branqueabilidade e qualidade da polpa. Muitas dessas variações podem ser relacionadas com a variabilidade da qualidade das madeiras, mas outras, certamente, estão relacionadas aos processos de polpação. As condições de polpação afetam tanto

a natureza química da lignina residual como a constituição da fração de carboidratos e o teor de ácidos hexenurônicos na polpa (GOMIDE; GOMIDE, J. L.; FANTUZZI NETO et al., 2000).

A madeira é a principal matéria-prima para a produção de celulose e apresenta elevada variabilidade na sua estrutura anatômica, propriedades físicas e composição química. Essas variações podem afetar significativamente o seu comportamento durante o processo de polpação e branqueamento das polpas. A compreensão de como as características da madeira afeta o seu comportamento nos processos de cozimento e branqueamento é crucial para a seleção e melhoria de clones, otimização dos processos, melhoria da qualidade do produto final e redução do impacto ambiental na indústria (PASCOAL NETO et al., 2005).

De forma geral, os estudos da qualidade tecnológica da madeira industrial concernem somente na avaliação de propriedades básicas da madeira, principalmente a densidade básica. Nesse contexto, uma avaliação mais minuciosa das propriedades químicas da madeira e as relativas influências dessas e dos parâmetros do processo de polpação na qualidade da polpa podem auxiliar, de forma mais efetiva, na seleção de clones comerciais.

O objetivo geral neste trabalho foi avaliar a qualidade da madeira para produção de celulose, envolvendo os seguintes aspectos: caracterização física (densidade básica); caracterização química da madeira; características da transformação da madeira em polpa celulósica. Os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Avaliar os clones comerciais de *Eucalyptus* spp. quanto aos aspectos de densidade básica e composição química para a produção de celulose.
- Avaliar as características da polpação.

- Avaliar o comportamento das hemiceluloses da madeira durante o processo de polpação, quanto aos aspectos de remoção e transformação química das xilanas.
- Avaliar as relações entre as propriedades do processo por meio de análises de correlações lineares.
- Avaliar técnicas estatísticas multivariadas como meio de seleção de clones de *Eucalyptus* spp. para produção de polpa de celulose.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Qualidade da madeira para produção de celulose e papel

No passado, as empresas do setor florestal buscavam a produção de madeira com base nas características silviculturais e dendrométricas. Atualmente, há uma crescente preocupação com as propriedades de avaliação da qualidade da madeira. Rozenberg e Cahalan (1997) afirmaram que o termo qualidade da madeira é utilizado para expressar um conjunto de características relacionadas a uma determinada utilização. A qualidade da madeira é um fator de extrema importância quando o objetivo é a produção de polpa celulósica com alto rendimento industrial, baixo custo e elevada qualidade (GOUVÊA et al., 2009).

No Brasil, as empresas de celulose e papel têm atingido altos níveis de produtividade florestal, devido, principalmente, aos investimentos em programas de melhoramento, o que possibilitou a clonagem de *Eucalyptus*. Os estudos de clonagem de *Eucalyptus* para estabelecimento de florestas com a qualidade requerida pelas empresas requerem análises e testes de milhares de clones potenciais. A seleção de clones inicia-se com os aspectos silviculturais e, após uma seleção preliminar é indispensável a avaliação da qualidade da madeira de, ainda, centenas de clones remanescentes. Apenas depois desses estudos é que são selecionados os clones para multiplicação e implantação de floresta de alta produtividade, com madeira de alta qualidade tecnológica para produção de polpa celulósica (GOMIDE; FANTUZZI NETO; REGAZZI, 2010).

O estudo da caracterização da qualidade da madeira para produção de polpa celulósica envolve vários parâmetros, que são classificados como: físicos, sendo o principal a densidade básica; químicos, como teores de carboidratos, extrativos, conteúdo e estrutura da lignina e; anatômicos, como porcentagem e

dimensões das fibras, vasos e parênquimas (SHIMOYAMA; BARRICHELO, 1991). Além das características da madeira, os parâmetros de polpação devem ser considerados.

2.2 Densidade Básica

A densidade básica ou massa específica é uma das propriedades mais importantes para a classificação da madeira e determina, muitas vezes, o seu uso final, porque se relaciona diretamente com as propriedades físicas, mecânicas e químicas da madeira (TRUGILHO; LIMA; MENDES, 1996). É uma propriedade física que varia conforme o gênero, espécie e dentro do próprio indivíduo, nas diferentes regiões (medula-casca; base-topo). Essa variação ocorre devido à variação nos constituintes que compõem a madeira; portanto, a densidade pode variar devido a fatores como: frequência e tamanho de vasos; dimensões das fibras (espessura da parede e comprimento das fibras); porcentagem de parênquima e composição química da madeira (PANSHIN; ZEEUW, 1970).

A densidade básica da madeira, juntamente com o rendimento em polpa, tem sido os principais parâmetros adotados pelos programas de seleção de clones de *Eucalyptus* spp. para a produção de celulose.

Para a indústria de celulose e papel, uma avaliação adequada da densidade básica fornece indicações bastante precisas acerca dos seguintes parâmetros: impregnação dos cavacos, rendimento do processo, consumo de reagentes de cozimento, teor de rejeitos e, geralmente, está associada às características de qualidade e de resistências físico-mecânicas da polpa (QUEIROZ et al., 2004; GOMIDE; FANTUZZI NETO; LEITE, 2004).

Madeiras de densidade básica menores apresentam fibras com menor espessura de parede e geram polpas com menores massas por comprimento de fibras (*coarseness* baixo). Já as madeiras de densidades básicas maiores

apresentam fibras com maior espessura e produzem polpas com maiores massas por comprimento de fibras (*coarseness* alto, fibras mais pesadas) (SANTOS; SANSÍGOLO, 2006). Assim, madeiras de menor densidade são indicadas para a fabricação de papéis para impressão/escrita, pois a fabricação desses papéis visa a obter menor consumo de energia de refino, maior volume específico e opacidade mais elevada em índice de tração pré-estabelecido. Entretanto, madeiras de maior densidade são indicadas para a fabricação de papéis sanitários (“tissue”), pois, na fabricação desses papéis, são importantes a elevada capacidade de absorção de água e a maciez (SANTOS; SANSÍGOLO, 2006; MOKFIENSKI et al., 2008).

Segundo Gomide et al. (2005), a densidade da madeira representa o somatório de diversas características do material, e nem sempre é possível estabelecer correlações perfeitas entre os resultados da produção de celulose e essa característica. A densidade da madeira apresenta fortes relações com as características das fibras (MOKFIENSKI et al., 2008; QUEIROZ et al., 2004); porém, as relações entre a densidade básica e o rendimento do processo nem sempre apresentam correlações bem definidas. Nesse contexto, estudos relatados na literatura têm mostrado vários exemplos de não correlação, ou apenas uma fraca relação entre rendimento em polpa e densidade da madeira (MOKFIENSKI et al., 2008; GOMIDE; FANTUZZI NETO; REGAZZI, 2010; SANTOS et al., 2012a).

2.3 Composição química da madeira

A madeira é composta basicamente por substâncias macromoleculares (celulose, hemiceluloses e lignina) e substâncias de baixo peso molecular, divididas entre as de origem orgânica (extrativos) e as de origem inorgânica (cinzas ou minerais).

2.3.1 Celulose

A celulose constitui o principal componente do material lignocelulósico e é definido como um polissacarídeo linear e estéreo regular, formado por unidades do monossacarídeo β -D-glicose, que se ligam entre si pelos carbonos 1 e 4. A unidade de repetição do polímero de celulose é denominada celobiose (Figura 1), a qual é composta por duas unidades de anidro-glucopiranose, ligadas por ligações glicosídicas (D'ALMEIDA, 1988; MÓRAN et al., 2008).

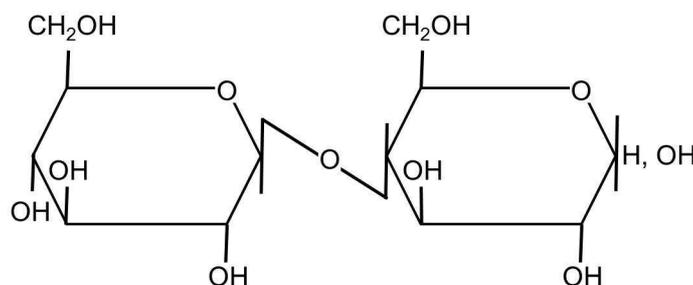


Figura 1 Estrutura química da celobiose.

As hidroxilas ou grupos OH são responsáveis por algumas das propriedades físicas e químicas da celulose, sendo capazes de formar dois tipos de ligações de hidrogênio em função do posicionamento na unidade glicosídica. Existem ligações de hidrogênio entre grupos OH de unidades glicosídicas adjacentes (da mesma molécula de celulose), que são as ligações intramoleculares responsáveis por certa rigidez das cadeias unitárias. Existem também ligações entre grupos OH de moléculas adjacentes de celulose, constituindo as chamadas ligações intermoleculares (Figura 2), que agregam as cadeias celulósicas em “fibrilas elementares” com alto grau de cristalinidade (SJÖSTROM, 1981).

A celulose pode ser classificada como um polímero semicristalino composto de regiões cristalinas ordenadas e regiões amorfas. A celulose pode ser classificada como celulose I e II.

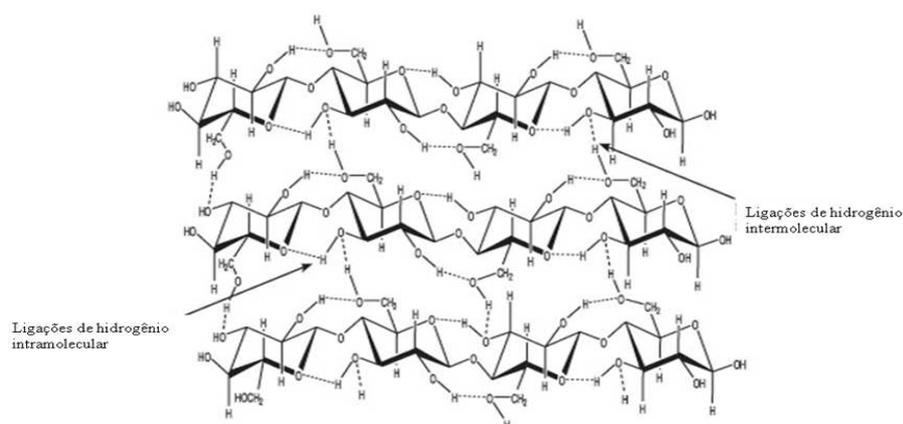


Figura 2 Ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular da celulose.
Fonte: SANTOS et al. (2012b).

A celulose I é a forma de celulose cristalina mais abundante na natureza, sendo formada por cadeias paralelas que se mantêm por forças de Van der Waals fracas. As cadeias são unidas por ligações de hidrogênio e apresentam seção transversal aproximadamente quadrada (PÄÄKO et al., 2007; MÓRAN et al., 2008; NISHIYAMA, 2002; NISHIYAMA, 2003; OKSMAN et al., 2006; LILITIÄ et al., 2000). A celulose I ocorre de duas formas distintas na natureza; I α e I β . A celulose I α é meta-estável e pode ser convertida na forma mais estável I β com a utilização de calor. A proporção dessas estruturas varia de acordo com a espécie (NISHIYAMA; LANGAN; CHANZY, 2002).

A celulose II é formada quando o tratamento alcali (mercerização) é realizado na celulose I, de forma a mudar as conformações hidroximetil e polaridade das cadeias (CORREA et al., 2010; SIQUEIRA et al., 2009).

2.3.2 Hemiceluloses

Hemiceluloses são polissacarídeos de cadeia curta, ramificada e amorfa, composta de diferentes monossacarídeos cíclicos, que podem aparecer condensados em proporções variadas. As unidades de açucares são: β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glicose, α -D-galactose. Ligados à cadeia aparecem em proporções menores alguns ácidos carboxílicos, como os ácidos β -D-glucourônico, ácido β -D-galactourônico e ácido α -D-4-O-metilglucourônico (Figura 3), os quais variam amplamente entre espécies (LAN; LIU; SUN, 2011; FENGEL; WEGENER, 1984).

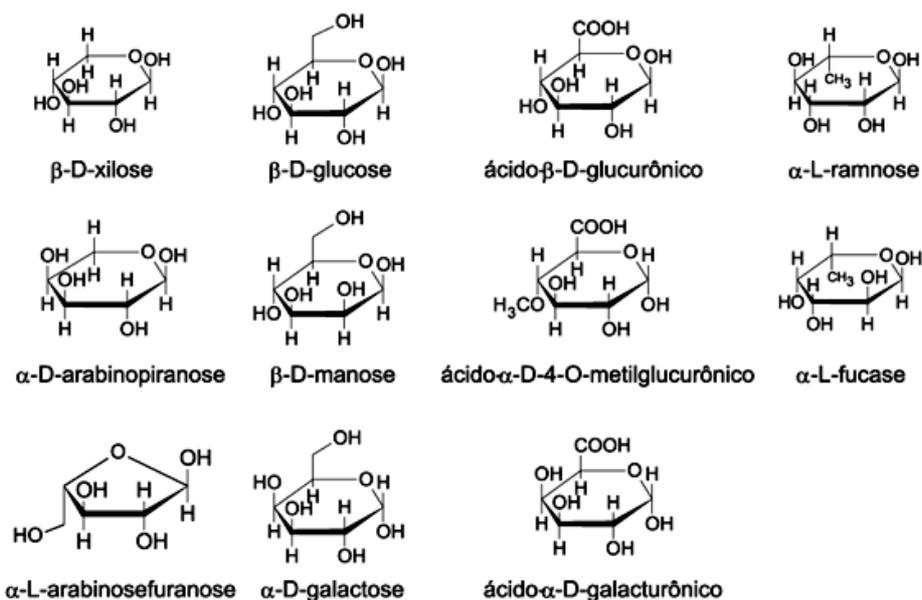


Figura 3 Fórmulas dos açucares componentes das hemiceluloses.

Fonte: adaptado de D'Almeida, 1988.

A cadeia principal das hemiceluloses pode ser tanto homopolimérica, constituída somente de um único açúcar, quanto heteropolimérica, constituída de dois ou mais açúcares (FENGEL; WEGENER, 1984).

As hemiceluloses são usualmente classificadas em duas classes de substâncias: as pentosanas, formadas por polimerização de pentoses, e as hexosanas, formadas pela polimerização de hexoses. As xilanas são as substâncias mais importantes entre as pentosanas, e entre as hexosanas, são as glicomananas. As xilanas compõem o principal tipo de hemicelulose da parede primária de folhosas e plantas anuais. A parede secundária de dicotiledôneas, em geral, também contém quantidade considerável de xilanas (PENG et al., 2011). Em madeiras de coníferas, são encontradas, tipicamente, as galactoglucomananas (WEI et al., 2011), embora existam xilanas em sua estrutura, porém em proporções pequenas.

Por não possuir regiões cristalinas, as hemiceluloses são atingidas mais facilmente por produtos químicos, sendo a maior parte solúvel em soluções alcalinas diluídas e são facilmente hidrolisadas em soluções ácidas diluídas. Devido à perda de alguns substituintes da cadeia, as hemiceluloses podem sofrer cristalização induzida pela formação de ligações de hidrogênio, a partir de hidroxilas de cadeias adjacentes, dificultando, dessa forma, a atuação de um produto químico com o qual esteja em contato (FENGEL; WEGENER, 1984; SJÖSTROM, 1981).

Para as madeiras destinadas à produção de celulose, o estudo das hemiceluloses tem despertado interesse, devido às suas influências nos parâmetros de polpação e na qualidade da polpa.

As hemiceluloses mais importantes para madeiras do gênero *Eucalyptus* spp. e que têm ganhado destaque no meio científico são as *O*-acetil-(4-*O*-metilglucouronico) xilanas (MAGATON et al., 2013).. A estrutura química parcial das *O*-acetil-(4-*O*-metilglucouronico) xilanas está apresentada na Figura

4. Essa importância se deve ao comportamento das xilanas durante o processo de polpação kraft, que ocorre em condições de altas temperaturas e alta alcalinidade. Nesse processo, as cadeias de xilanas podem ser despolimerizadas, resultando em polissacarídeos de menor massa molecular, ou ainda, serem dissolvidas no licor de cozimento, mantendo parcialmente a natureza polimérica. Além disso, a estrutura das xilanas é quimicamente modificada pela conversão, via β -eliminação, de parte dos seus grupos de ácidos 4-*O*-metilglicurônicos a ácidos hexenurônicos (MAGATON; VELOSO; COLODETTE, 2008; TELEMAN et al., 1995).

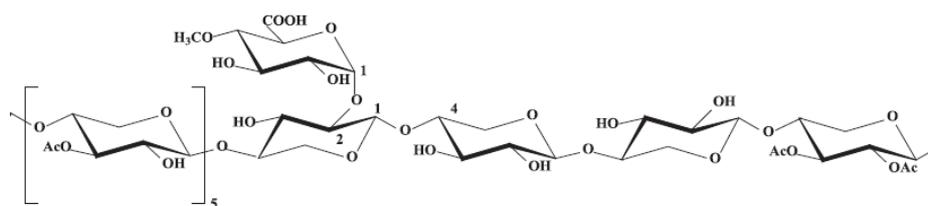


Figura 4 Estrutura química parcial das *O*-acetil-(4-*O*-metilglicouronico)-xilanas de folhosas.
Fonte: MAGATON; VELOSO; COLODETTE, 2008.

2.3.3 Lignina

A lignina é um componente estrutural que, além da função de proteger os elementos vasculares, funciona como um elemento de suporte para toda a árvore. As ligninas são a fração não carboidrato da madeira livre de extrativos, extremamente complexas e difíceis de caracterizar. Ela compreende de 20 a 40% da massa seca de madeira, não ocorre sozinha na natureza e é impossível de ser removida quantitativamente da estrutura da madeira sem considerável degradação. A lignina é formada pela polimerização desidrogenativa de três compostos: álcool *p*-cumarílico, *p*-coniferílico e sinapílico (Figura 5), os quais

diferem no número de grupos metoxil no anel aromático, formados devido aos diferentes graus de oxigenação/substituição FENDEL; WEGENER, 1984; NEUTELINGS, 2011, LEWIS; YAMAMOTO, 1990).

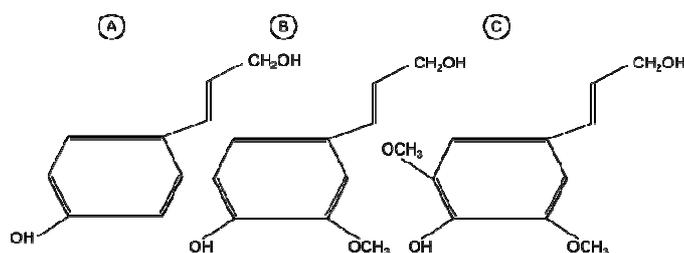


Figura 5 Álcoois precursores da lignina: A) cumarílico; B) coniferílico; C) sinapílico.

Os álcoois formam as unidades, siringil, guaiacil e p-hidroxifenil do polímero de lignina (NEUTELINGS, 2011; ZHOU et al., 2010).

A lignina forma uma barreira protetora contra degradação enzimática e microbiana ao redor da holocelulose da biomassa vegetal (BEUKES; PLETSCHE, 2011). Assim como a celulose, a lignina fornece resistência mecânica para toda a planta, além de conferir propriedades hidrofóbicas às células condutoras de água (NEUTELINGS, 2011; SAKAGAMI et al., 2011).

Apesar de benéfica para as plantas, a presença da lignina aumenta os custos de processamento industrial (VANHOLME et al., 2010). A quantidade de lignina pode afetar negativamente a deslignificação no cozimento kraft, ocorrendo variações no número kappa (teor de lignina residual da polpa), no rendimento e alvura da polpa marrom. O rendimento em polpa tende a aumentar com a diminuição da quantidade de lignina contida na árvore KIBBLEWHITE; RIDELL; SHELBOURNE, 1998).

Não somente o teor de lignina total, mas as estruturas químicas da lignina, principalmente as do tipo siringil e guaiacil, apresentam significativas

influências no rendimento da polpação. Baixa relação entre as estruturas siringil e guaiacil (S/G) exige maior carga de álcali. Segundo Pereira et al. (1994), as unidades siringilas, mais frequentes em madeiras de folhosas, facilitam as reações de hidrólise alcalina de fragmentação da lignina, mesmo em temperaturas inferiores a 150°C. As estruturas de ligninas siringilas, por não possuírem o carbono reativo C5 disponível para reação na etapa de polimerização da biossíntese da lignina, apresentam estrutura química menos condensada e, conseqüentemente, são mais favoráveis à deslignificação pelo licor de cozimento kraft.

2.3.4 Extrativos

Os compostos orgânicos, conhecidos como extrativos, não fazem parte da substância madeira, mas estão depositados no lúmen da célula e paredes celulares (TSOUMIS, 1968). Os extrativos se referem às substâncias de baixa ou média massa molecular, que podem ser extraídas com água ou solventes orgânicos (SILVÉRIO et al., 2006), como álcool, benzeno ou acetona.

Os extrativos podem variar quantitativa ou qualitativamente, oscilando, em materiais provenientes de madeiras, de 2% a 5%, podendo alcançar teores de 15% em algumas espécies tropicais (MIYAUCHI; MORI; ITO, 2005; ZHANG et al., 2007). Extrativos orgânicos incluem gorduras, ceras, alcaloides, proteínas, fenóis simples e complexos, açúcares simples, pectinas, mucilagens, gomas, resinas, terpenos, amido, glicosídeos, saponinas e óleos essenciais (PETTERSEN, 1984).

Entre os diferentes extrativos, os do tipo lipofílicos, frequentemente referidos como resina da madeira, são considerados os mais indesejáveis na indústria de papel e celulose (GUTIÉRREZ; DEL RÍO; MARTÍNEZ, 2009). Esses compostos podem se aglomerar em etapas posteriores de processamento

da pasta de celulose, formando depósitos denominados de “pitch”. A formação do “pitch” e suas incrustações nas indústrias de celulose e papel provocam redução dos níveis de produção, aumento de custos com manutenção dos equipamentos e expressivo aumento de imperfeições no produto final, o que afeta a sua qualidade (GUTIÉRREZ; DEL RÍO; MARTÍNEZ, 2009; SILVÉRIO et al., 2006; BACK; ALLEN, 2000).

Embora os compostos lipofílicos não excedam 2% da madeira seca, não são totalmente removidos nos processos de polpação e branqueamento (SILVÉRIO et al., 2006). Gomide et al. (2005) mencionam que as empresas brasileiras têm agido com adoção de medidas paliativas e práticas para minimizar a ação dos depósitos de “pitch”, com a utilização de aditivos, como talco, para combater os seus efeitos maléficos. A seleção de clones com baixos teores de extrativos potencialmente formadores de “pitch” ainda não é priorizada pelas empresas de celulose branqueada de eucalipto.

2.3.5 Componentes inorgânicos

O material inorgânico (cinzas) da madeira corresponde aos componentes minerais dos vegetais, que variam muito entre as diferentes espécies e entre os indivíduos de uma mesma espécie, sendo alguns desses minerais considerados essenciais para o desenvolvimento fisiológico da árvore. Os principais componentes inorgânicos da madeira são constituídos, principalmente, de carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfatos, de potássio, cálcio e magnésio. (IPT, 1988; FENGEL; WEGENER, 1989; DUEÑAS, 1997; BAXTER et al., 1998).

Os minerais podem apresentar importante influência no processo industrial de produção de celulose. Os elementos podem entrar no processo de polpação por sistemas processuais e não-processuais. Os processuais são Na e S. Entre os não-processuais estão Ca, Mg, K, Cl, P, Mn, Al, Si, Fe e, em menores

quantidades, Zn, Cr, Pb, Hg, Ni e Cd, podendo ainda ocorrer outros elementos. Destes elementos não-processuais, aproximadamente 60% entram via madeira, 35% como forma de produtos químicos ou suas impurezas e 5% com a água (FREDDO et al.,1999).

O cálcio e o magnésio são elementos que podem causar incrustações nos equipamentos durante o processo industrial de produção de celulose. O manganês e o ferro são os principais metais que reagem com compostos oxigenados nos estágios de branqueamento, reduzindo a eficiência e aumentando o consumo de reagentes (MOKFIENSKI et al., 2008).

Segundo Costa e Colodette (2002), para minimizar os impactos adversos dos metais, estágios ácidos ou quelantes podem ser incorporados no início da sequência de branqueamento para solubilizar e remover ou inativar os metais.

2.4 Processo de polpação kraft ou sulfato

A polpação kraft é um processo químico de produção de celulose que permite a separação das fibras de madeira pela dissolução da lignina. O cozimento kraft apresenta seletividade relativamente baixa nas reações de remoção da lignina. Durante o cozimento, removem-se extrativos, parte dos carboidratos e lignina. No final do cozimento, a remoção dos carboidratos continua e a remoção de lignina diminui (SJÖSTROM, 1981).

O processo de cozimento kraft é o processo de polpação químico que utiliza como licor de cozimento solução aquosa concentrada de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio e opera a temperaturas elevadas (160° C – 190° C). Os agentes que levam à deslignificação neste processo são íons hidroxila (OH⁻), sulfeto (S²⁻) e hidrogenossulfeto (HS⁻) (FENGEL; WEGENER, 1984).

Segundo a norma TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI (1999), na polpação alcalina, empregam-se as

definições relacionadas a seguir: (1) álcali ativo: $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ /madeira seca (expresso em Na_2O ou NaOH); (2) sulfidez: porcentagem do Na_2S no álcali ativo, ambos expressos em NaOH ou Na_2O ; (3) Álcali Efetivo: $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$ /madeira seca.

O desempenho da polpação kraft e a qualidade das polpas resultantes são influenciados por variáveis associadas com a matéria-prima e com o processo de polpação. Entre as variáveis relacionadas à matéria-prima, pode-se citar: espécie, densidade básica, dimensões dos cavacos, impregnação dos cavacos e tempo de armazenamento da madeira. Para o processo de polpação, as variáveis referentes são: tipo de digestor (por batelada ou contínuo), composição do licor de cozimento, carga alcalina, relação licor/madeira, tempo e temperatura de cozimento (fator H) (FENGEL; WEGENER, 1984).

A deslignificação kraft ocorre em três fases distintas, definidas como fase de deslignificação inicial, deslignificação principal e deslignificação residual. Na fase inicial, são removidas apenas estruturas de lignina de baixa massa molecular, principalmente em razão das rupturas das ligações α e β -aril éter em estruturas fenólicas. A deslignificação principal pode ser determinada pela clivagem das ligações β -aril éter em estruturas não fenólicas, sendo essa clivagem muito dependente da concentração de hidróxido (relação linear) e ligeiramente dependente da concentração de sulfeto. Já a fase residual acontece de forma lenta e a remoção da lignina residual é afetada pela concentração de álcali e pela temperatura, mas independe da concentração dos íons hidrossulfeto. Essa fase de cozimento é importante para remover parte da lignina residual, que possui estrutura muito condensada, com várias ligações do tipo C-C, tanto as originalmente presentes na protolignina, como as formadas durante a polpação (reação de condensação) (GOMIDE; FANTUZZI NETO, 2000).

Quanto à degradação das polioses durante a polpação kraft, embora a priori não desejada, é praticamente necessária para o sucesso da deslignificação.

Agarwal e Gustafvsson (1995) citam que as perdas dos carboidratos ocorrem, pelo menos, de três maneiras distintas: 1) dissolução rápida de hemiceluloses de baixa massa molecular, 2) reação de despolimerização terminal e 3) hidrólise alcalina de ligações glicosídicas.

A dissolução de hemiceluloses de baixa massa molecular provoca perda de rendimento. Fundamentalmente, a presença de grupos acetilas nas xilanas aumenta a demanda de álcali necessária para alcançar um determinado número kappa durante a polpação kraft. Como consequência, ocorrem: diminuição do rendimento, aumento da carga recuperável de álcali e diminuição da produtividade da fábrica. A reação de despolimerização terminal ocorre, principalmente, na fase de aquecimento e pode causar considerável perda de rendimento da polpa. A degradação dos polissacarídeos inicia-se nos grupos terminais redutores e é completada pela clivagem de ligações glicosídicas (GOMIDE; FANTUZZI NETO, 2000).

2.4.1 Formação dos ácidos hexenurônicos (HexA's)

Tanto no processo de cozimento da madeira quanto no branqueamento da polpa, as estruturas das hemiceluloses sofrem significativas alterações. A alta alcalinidade do licor de cozimento e alta temperatura empregada na polpação kraft provocam modificações na estrutura química das xilanas. Durante o cozimento, são verificados fenômenos de despolimerização parcial das cadeias e dissolução de carboidratos no licor de cozimento, degradação dos grupos laterais e redeposição das cadeias sobre as fibras (MAGATON; VELOSO; COLODETTE, 2008).

As principais estruturas de ácido carboxílico que ocorrem nos polissacarídeos da madeira são os grupos de ácidos glucurônicos, usualmente na forma dos ácidos mono metil éter, 2-*O*-(4-metil- α -D-glucopiranosilurônico) e

galacturônico. As unidades de ácido glucurônicos são predominantes nas xilanas (hemiceluloses) e as de ácido galacturônico são constituintes das pectinas (VENTORIM et al., 2009).

Os ácidos hexenurônicos representam a maior fração de ácidos urônicos na polpa, sendo encontrados também agregados à fração de xilanas dissolvida nos licores de cozimento kraft (TELEMAN et al., 1996).

Os ácidos hexenurônicos são formados durante o cozimento kraft pela conversão do grupo 2-*O*-4-metil- α -D-glucopiranosilurônico (4-*O*-metil-glucurônico), presente nas laterais das cadeias de xilanas, em ácido 4-deoxi- β -L-*threo*-4-hexenurônico (ácido hexenurônico), via β -eliminação do grupo metoxila (VOURINEN et al., 1996, TELEMAN et al., 1996). A presença dos ácidos hexenurônicos na polpa contribui para a não diminuição do rendimento por proteger as xilanas contra a reação de despolimerização terminal (MAGATON; VELOSO; COLODETTE, 2008).

O mecanismo de formação dos ácidos hexenurônicos é apresentado na Figura 6. A formação dos ácidos hexenurônicos é influenciada pelas características e constituição química da madeira e, entre outros fatores, como a carga de álcali, sulfidez, tempo e temperatura de cozimento. O aumento de álcali, assim com o da temperatura, acarreta uma maior perda de metoxilas nas 4-*O*-metil-glucuranoxilanas e, conseqüentemente, há uma maior formação de ácidos hexenurônicos. No entanto, as condições severas de cozimento degradam os ácidos hexenurônicos formados, à medida que a deslignificação é estendida. (QUEIROZ et al., 2004; GOMIDE et al., 2005; VENTORIM et al., 2009).

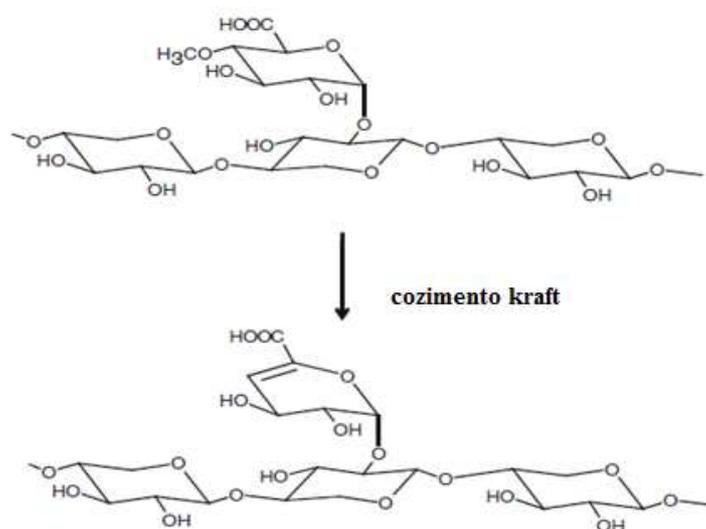


Figura 6 Conversão do 4-*O*-metil-glicuronoxilanas em hexenuroxilana durante a polpação Kraft.

Fonte: TAKAHASHI; NAKAGAWA-IZUMI; OHL., 2011.

Embora os ácidos hexenurônicos protejam as xilanas contra as reações de despolimerização terminal no processo de polpação, a presença de ligações duplas e conjugadas em suas estruturas é prejudicial ao processo de branqueamento da polpa, por aumentar o consumo de reagentes (VUORINEN et al., 1999;). Dessa maneira, contribuem para o aumento do número kappa (LI e GELLERSTEDT, 1997), causam reversão de alvura de polpas branqueadas (CADENA; VIDAL; TORRES, 2010), retêm íons metálicos por quelação (DEVENYNS e CHAUVEHEID, 1997) e são fontes de ácido oxálico, responsável por incrustações em equipamentos industriais (ELSANDER; EK; GELLERSTEDT, 2000).

Os ácidos hexenurônicos não são reativos no branqueamento alcalino com oxigênio e peróxido de hidrogênio. Apenas os reagentes de branqueamento que promovem o ataque eletrofílico (O₃, Cl₂ e outros) são capazes de remover

esses ácidos, mas o estágio de branqueamento com dióxido de cloro também os remove, devido aos reagentes formados durante o estágio de branqueamento (VENTORIM et al., 2009; MARQUES et al., 2010).

Os ácidos hexenurônicos contêm grupos funcionais de enol-éter ou de ácidos carboxílicos α , β -insaturados que influenciam sua estabilidade e reatividade (Figura 7). Em geral, ambos os grupos são inertes sob condições ligeiramente ácidas. Sob fortes condições ácidas, os grupos de enol-éter sofrem hidrólise rápida, levando à formação de aldeído ou cetona e álcool (EIRAS; COLODETTE, 2005).

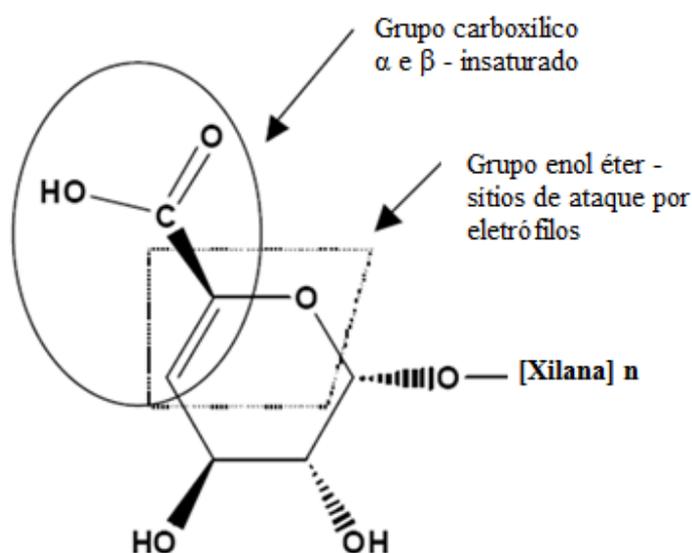


Figura 7 Grupos funcionais do ácido hexenurônico.
Fonte: JIANG et al., 2000.

Segundo Li e Gellerstedt (1997), os ácidos hexenurônicos são capazes de se oxidar com o permanganato de potássio, aumentando o consumo desse reagente, e como consequência, favorecem o aumento do número kappa e, ao

final, superestimando o valor da lignina residual. Os autores avaliaram a relação entre os ácidos hexenurônicos e o número kappa na polpa e encontraram um coeficiente de determinação de 93% ($R^2=0,93$), confirmando que o aumento do teor deste proporciona significativos acréscimos no número kappa. A Figura 8 apresenta o mecanismo de reação para o consumo de permanganato de potássio pelos ácidos hexenurônicos.

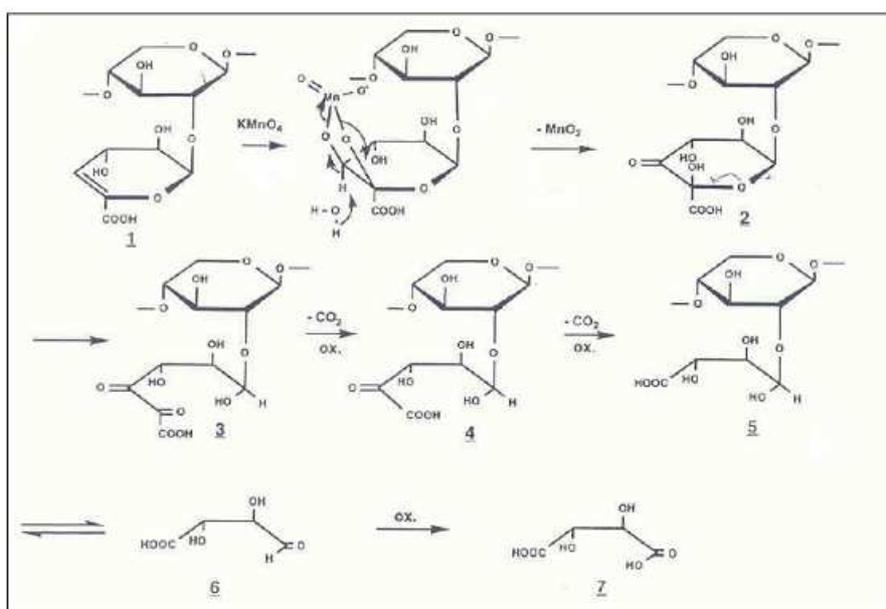


Figura 8 Oxidação dos ácidos hexenurônicos por permanganato de potássio.
Fonte: LI e GELLERSTEDT, 1997.

Queiroz et al. (2004), estudando o comportamento de dois clones de *Eucalyptus* spp., de densidades distintas (447 kg/m³ e 552 kg/m³), na qualidade de polpa kraft com aplicação de diferentes cargas de álcali efetivo (17,7 e 19,6), encontraram valores de ácido hexenurônicos de 45,31 mmol/kg e 61,20 mmol/kg, respectivamente, para madeiras de baixa densidade e alta densidade. Sobre esse aspecto, Gomide et al. (2005) caracterizaram tecnologicamente clones de *Eucalyptus* spp. para produção de celulose e

observaram que o aumento da carga de álcali proporcionou, como tendência geral, maior formação de ácidos hexenurônico, cujo coeficiente de correlação encontrado foi próximo de 77%.

Ventorim et al. (2009), estudando a influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa kraft em diferentes temperaturas, encontraram valores de ácido hexenurônico de 61,3 mmol/kg e 49,4 mmol/kg, respectivamente, para temperaturas de 156 °C e 170 °C.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material biológico

Nesta pesquisa, foram utilizados 9 clones de híbridos de *Eucalyptus urophylla* com *Eucalyptus grandis*, aos 6,5 anos de idade, procedentes de plantios comerciais da Celulose Nipo-Brasileira (CENIBRA S.A), localizada no município de Belo Oriente, Minas Gerais.

A Tabela 1 apresenta os materiais genéticos utilizados com seus respectivos diâmetros médios e alturas comerciais.

Tabela1 Relação dos materiais genéticos e seus respectivos diâmetros e alturas.

Clone	Codificação	DAP (cm)	Alt. Comercial (m)
1274	A	13,9	17,7
57	B	15,1	17,7
1206	C	14,5	17,0
908	D	17,5	19,6
386	E	16,7	21,0
957	F	17,6	21,8
2719	G	14,8	16,7
C129	H	12,4	10,7
1046	I	16,1	19,1

3.2 Amostragem

As madeiras foram coletadas no mesmo sítio, com condições edafoclimáticas, índice pluviométrico, relevo e altitude idênticos, com o objetivo de minimizar os efeitos desses fatores sobre as características físico-químicas dos materiais. Para cada material genético, foram selecionadas e abatidas 5 árvores, totalizando 45 indivíduos. Foram obtidos toretes de 1,0 m de comprimento, retirados nas posições correspondentes a 0%, 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial do fuste, cujo diâmetro mínimo considerado foi de

7 cm. Além desses, foram obtidos discos de 5,0 cm de espessura, a 1,30 m do solo (disco DAP), para a determinação da densidade básica e caracterização química (Figura 9).

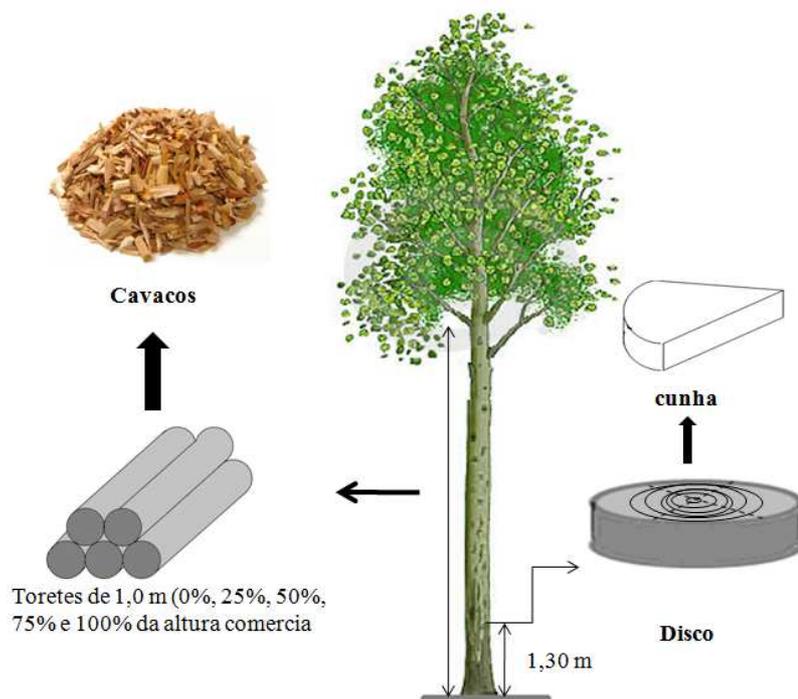


Figura 9 Esquema ilustrativo do método de amostragem.

Inicialmente, os discos de madeira foram transformados em quatro cunhas, sendo duas opostas destinadas à análise de densidade básica, e as outras duas destinadas às análises de lignina, extrativos totais e cinzas.

Os toretes de madeira foram transformados em cavacos em um picador laboratorial. Os cavacos foram classificados em peneiras de 12,0 x 12,0 mm de abertura; em seguida, foram retirados manualmente os nós e os cavacos com defeito de corte. Foram separados 10 kg de madeira (cavacos) de cada árvore e misturados perfazendo uma amostra composta com o total de 50 kg de madeira

por material genético, no qual foram fracionados e armazenados em sacos de polietileno. Esse material foi utilizado para caracterização química (ácidos urônicos, açúcares e minerais) e realização das polpações.

3.3 Plano de análises da madeira

Na Figura 10 estão representadas as etapas de trabalho para caracterização da madeira.

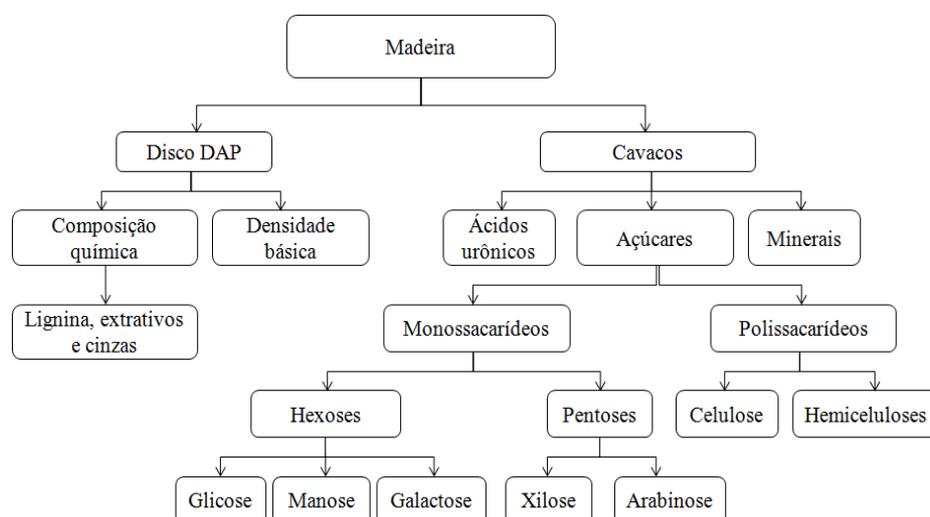


Figura 10 Etapas adotadas para caracterização da madeira.

3.3.1 Densidade básica

A densidade básica da madeira foi determinada pelo método hidrostático, conforme descrito na norma NBR 11942, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, 2003).

3.3.2 Composição química

Inicialmente, as amostras foram moídas em moinho tipo Willey e, em seguida, classificadas em conjuntos de peneiras, sendo utilizado para os ensaios químicos o material que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retido na peneira de 60 mesh.

O teor de extrativos totais foi determinado em extrator tipo Soxhlet com solução de etanol/tolueno, de acordo com as especificações descritas na norma ABNT NBR 14853 (ABNT, 2010b).

O teor de lignina insolúvel (Klason) foi obtido a partir de hidrólise ácida com H_2SO_4 , seguindo as especificações descritas na norma NBR 7989 (ABNT, 2010). O teor de lignina solúvel em ácido sulfúrico foi determinado em espectrofotômetro, conforme a metodologia proposta por Goldschimid (1971). O teor de lignina total foi determinado pelo somatório das ligninas solúvel e insolúvel.

O teor de cinzas foi determinado segundo a norma ABNT NBR 13999 (ABNT, 2003a). Os teores de cálcio, magnésio, manganês, cobre e ferro da madeira foram medidos por espectrofotometria de absorção atômica, conforme descrito na norma analítica SCAN-CM 38:05 SCAN-P 74:05 (SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD TESTING COMMITTEE, 2005), após digestão nitroperclórica das amostras moídas, de acordo com a metodologia proposta por Malavolta; Vitti e Oliveira (1997). As análises quantitativas dos minerais foram realizadas no Laboratório de Análise Foliar, localizado no Departamento de Química/UFLA.

3.3.3 Polissacarídeos por métodos gravimétricos

O teor de holocelulose foi obtido por oxidação da lignina em clorito de sódio e ácido acético, seguindo a metodologia adaptada de BROWNING (1963).

O teor de celulose foi determinado a partir da holocelulose isolada pelo método anterior. O isolamento da celulose foi feito com KOH, de acordo com a metodologia proposta por Kennedy, Phillips e Williams (1987).

3.3.4 Teor de ácidos urônicos

Para o preparo das amostras, foi utilizado material absolutamente seco e livre de extrativos, de acordo com as especificações descritas na norma NBR 14853, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2010b). Inicialmente, as amostras foram hidrolisadas em ácido sulfúrico, de acordo com as especificações descritas na norma NBR 7989 (ABNT, 2010). O hidrolisado foi transferido para um balão volumétrico de 250 mL e o volume completado com água deionizada.

O método utilizado para determinar os teores de ácidos urônicos é uma modificação do método apresentado por Englyst e Curnmings (1984). Foram adicionados 0,3 mL do hidrolisado e 0,3 mL de uma solução de (NaCl + H₃BO₃) em tubos de ensaios dotados de tampas. As amostras foram agitadas por 10 segundos em agitador tipo Vortex. Em seguida, foram adicionados 5 mL de H₂SO₄ concentrado e a solução foi imediatamente agitada por mais 10 segundos. Os tubos foram colocados em banho-maria a 70 °C, por 40 min e, em seguida, resfriados em água corrente. Finalmente, foram adicionados 0,2 mL de solução de 3,5 dimetilfenol + ácido acético. Esses tubos foram agitados imediatamente. Após 10 a 15 min, foram obtidas as leituras de absorbâncias a 400 e 450 nm em espectrofotômetro. Como referência, seguiu-se o mesmo procedimento em amostra contendo todas as soluções para análise, exceto a amostra de madeira. A concentração de ácidos urônicos foi determinada a partir da curva de calibração

feita com leituras de ácidos glucurônicos em diferentes concentrações (25, 50, 75, 100, 125 e 150 μ /mL).

3.3.5 Análise dos carboidratos da madeira por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Para o preparo das amostras, foi utilizado material absolutamente seco e livre de extrativos de acordo com as especificações descritas na norma NBR 14853, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2010b). Inicialmente foi feita uma hidrólise em H₂SO₄ (72%), a 30° C, por 1 hora. Para a completa hidrólise dos oligômeros, essa amostra passou por outra hidrólise em meio diluído (4%), adicionando 84 mL de água destilada. As amostras foram autoclavadas com pressão de 1,1 bar, a 121 °C, durante 1 hora e, em seguida, filtradas. A realização da hidrólise ácida seguiu as especificações descritas na norma NBR 7989 (ABNT, 2010).

Para a derivatização dos açúcares, aplicou-se a metodologia adaptada de Strydom (1994), Dai et al. (2010) e LV; YAN; ZHAO (2009).

O pH do hidrolisado contendo os açúcares foi ajustado para 5,3 com Ba(OH)₂. Após a neutralização, as amostras foram centrifugadas para retirada do precipitado (sal de bário). Numa alíquota 2 mL do hidrolisado, foram adicionados 90 μ L de NaOH (0,3 mol.L⁻¹) e 50 μ L de solução metanólica de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona. Essa solução permaneceu em banho-maria a 70 °C sob agitação ocasional durante 75 min. Depois de resfriado, foram adicionados 90 μ L de HCL (0,3 mol.L⁻¹). A solução resultante foi extraída com clorofórmio (2 mL) em três estágios. Em seguida, a camada aquosa foi filtrada em membrana de 0,45 μ m.

Os açúcares (glicose, manose, galactose, xilose e arabinose) foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC – Shimadzu),

equipado com detector DAD (arranjo de diodos), injetor automático SIL – 20A, bombas LC-20AT, CBM-20A e DGU-20A. A coluna utilizada foi a Shim-pack VP-ODS (250 mm x 4,6 mm) e o comprimento de onda de detecção no UV foi de 250 nm. A eluição foi realizada a uma taxa de 1,0 mL.min⁻¹ a 35°C. A fase móvel A consistiu-se de acetonitrila e a fase móvel B de 0,045% H₃PO₄ em tampão trietilamina 0,05%, com pH ajustado para 4,75±0,05, com solução de KOH (3,0 mol.L⁻¹), usando o gradiente de eluição com redução linear. O volume de injeção foi de 20 µL e as amostras foram injetadas em triplicata.

Para obter a curva de calibração externa, foram preparadas soluções utilizando padrões (2,0 mmol.L⁻¹) de glicose, xilose, arabinose, manose e galactose, preparadas com solução aquosa contendo 10% de metanol.

Para quantificação dos carboidratos na forma polimérica, foram levados em consideração seus respectivos fatores de hidrólise e de decomposição ácida. Os fatores de correção proporcionais à decomposição ácida das pentoses e das hexoses são, respectivamente, 1,055 e 1,155. Já os fatores de hidrólise decorrentes da incorporação de uma molécula de água durante o processo hidrolítico das pentosanas (xilanas, arabinanas) e das hexosanas (glicanas, galactanas e glicomananas) são 0,88 e 0,90, respectivamente.

O teor total de hemiceluloses da madeira foi calculado como sendo o somatório de xilanas, arabinanas, galactanas, glicomananas e ácidos urônicos. Os grupos acetilas também fazem parte da fração de hemiceluloses, mas esses não foram quantificados neste estudo.

A fração de glicose das glicomananas foi estimada partindo-se do teor de manose, com base nas relações manose: glicose relatadas na literatura (MOKFIENSKI et al., 2008). Neste estudo, a relação manose: glicose foi estipulada como sendo de 1:1.

O teor de celulose foi calculado como sendo o teor total de glicanas menos a glicose presente nas glicomananas.

3.4 Polpações Kraft

Os cozimentos foram realizados em digestor laboratorial da CENIBRA-S.A, dotado de 3 células. As condições operacionais foram: 400 g de cavaco; temperatura máxima de 170 °C; tempo até a temperatura máxima, 90 minutos; tempo de permanência à temperatura máxima, 60 minutos. As cargas de álcali foram estabelecidas experimentalmente, de modo a obter polpas com número kappa $17 \pm 0,5$. Foram realizados três cozimentos para cada clone, totalizando 27 polpas.

Após os cozimentos, foram coletadas amostras de licor negro para análise de pH e teor de sólidos. Os cavacos foram lavados com água desmineralizada; em seguida, as fibras foram individualizadas em *hydrapulper* durante 1 minuto. As polpas foram depuradas em um depurador laboratorial, lavadas abundantemente em água corrente, durante 5 horas. Finalizado o período de lavagem, as polpas foram desaguadas em centrífuga a aproximadamente 30% de consistência. As amostras de cada célula de cozimento foram novamente misturadas, perfazendo uma amostra composta de cada material genético. As polpas foram armazenadas em sacos de polietileno e guardadas em refrigerador.

3.4.1 Caracterização da polpação Kraft

Na Figura 11 estão representadas as etapas de trabalho adotadas para a caracterização das polpas celulósicas.

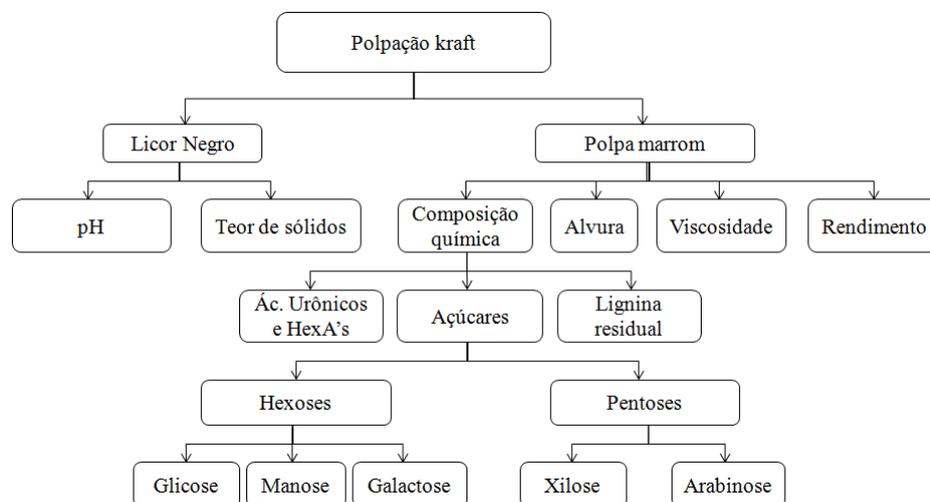


Figura 11 Etapas adotadas para caracterização das polpas celulósicas.

3.4.1.1 Número kappa

O número kappa (medida da lignina residual na polpa) foi determinado pela oxidação por permanganato de potássio e titulação iodométrica com tiosulfato de sódio, seguindo a metodologia Tappi 236 cm-85 (TAPPI, 1993).

3.4.1.2 Rendimento em polpa

Os rendimentos em polpa, total e depurado, foram obtidos por método gravimétrico. As Equações 1 e 2 foram aplicadas para obtenção dos rendimentos total (Rt) e depurado (RD), respectivamente.

$$Rt = \frac{m \times 100}{M} \quad (01)$$

em que:

Rt = rendimento total (%);

M = massa de cavacos (g) (base seca);

m = massa de polpa obtida após o término da polpação (g) (base seca).

Para obtenção do rendimento depurado, foi inicialmente calculado o teor de rejeitos (Tr), obtido pela relação percentual entre a massa seca de rejeitos e a massa seca de madeira.

$$R_d = R_b - T_r \quad (02)$$

em que:

Rd = rendimento depurado (%);

Rb = rendimento bruto (%);

Tr = teor de rejeito após depuração (%) (base seca).

3.4.1.3 Viscosidade

A viscosidade da polpa foi determinada em viscosímetro após dissolução total das fibras em solução de etilenodiamina cúprica, seguindo as especificações descritas pela norma analítica Tappi T230 om-94 (TAPPI, 1994).

3.4.1.4 Alvura

A alvura das polpas foi determinada conforme descrito na norma analítica Tappi T525 om-92 (TAPPI, 1992).

3.4.1.5 Ácidos hexenurônicos

Os ácidos hexenuônicos (HexA's) da polpa foram determinados por espectrofotometria na região do UV, de acordo com a metodologia descrita por Vuorinen et al. (1996). Adicionaram-se 80 ml de uma solução de ácido fórmico ($0,01\text{mol.L}^{-1}$) em tubos contendo 0,3000 g da amostra de polpa seca. Os tubos foram mantidos sob agitação constante por 3 horas para a desintegração. As amostras foram autoclavadas com pressão de 1,1 bar, a $121\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 1 hora, em seguida filtradas. O filtrado foi transferido para um balão volumétrico e seu volume aferido para 250 mL com água deionizada. Foram obtidas leituras de absorbância a 250 nm na região UV do espectro.

3.4.1.6 Ácidos urônicos

Os procedimentos adotados para determinação dos ácidos urônicos estão descritos no item 3.4.1.4.

3.4.1.7 Carboidratos da polpa marrom

A determinação dos carboidratos da polpa seguiu a mesma metodologia descrita no item 3.4.1.5.

3.4.1.8 Remoção das hemiceluloses

A remoção das hemiceluloses foi determinada de acordo com a equação 3.

$$\text{Remoção das hemi} = \frac{(\text{HM} - \text{HP})}{\text{HM}} \times 100 \quad (03)$$

em que:

Remoção das hemit = Remoção das hemiceluloses (%);

HM = Teor de hemiceluloses da madeira (%);

HP = Teor de hemiceluloses da polpa (%).

3.4.2 Análises do licor

O teor de sólidos foi obtido seguindo as especificações da norma analítica Tappi T625 cm-85 (TAPPI, 1985).

O pH foi determinado pela leitura direta em aparelho peagâmetro.

3.5 Análise dos dados

3.5.1 Análise de variância univariada (ANOVA)

Foram realizadas análises de variância univariadas utilizando-se o delineamento inteiramente casualizado (DIC), considerando como fator de variação o efeito de clone para as seguintes variáveis da madeira: densidade básica; teor de extrativos; teores de lignina (insolúvel e total) e teor de cinzas. Para comparação múltipla das médias, foi aplicado o teste de Skot Knott, a 5% de significância ($P \leq 0,05$).

3.5.2 Análises de correlação e regressão linear

A análise de regressão foi aplicada quando o interesse era estabelecer uma relação funcional entre variáveis. Os modelos foram ajustados e avaliados de acordo com a significância da regressão testada pelo teste “F”, coeficiente de

determinação e significância dos coeficientes de regressão testados pelo teste “t” de Student a 5% de significância.

Quando o interesse foi obter uma associação entre variáveis, utilizou-se Análise de Correlação linear de Pearson, em que os coeficientes foram testados pelo teste “t” de Student, adotando-se um nível de significância de 5% ($P \leq 0,05$).

Os gráficos de dispersão foram apresentados para as correlações de maior interesse.

3.5.3 Análise de componentes principais (PCA)

Para análise de PCA (Análise de componentes principais), foram consideradas as seguintes características da madeira: densidade básica, lignina total, extrativos totais, celulose, hemiceluloses e ácidos urônicos. Os parâmetros do processo de polpação foram: carga de álcali efetivo e rendimento depurado.

A análise multivariada foi realizada utilizando-se o software R versão 2.14.1 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2011). Para a análise de componentes principais (PCA) e análise de similaridade, utilizou-se o pacote stats (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2011) e SensoMineR (HUSSON et al., 2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da madeira

4.1.1 Densidade Básica

As densidades básicas dos clones comerciais de *Eucalyptus* spp. estão apresentadas na Figura 12. Os valores médios variaram de 0,454 a 0,500 g.cm⁻³ e a média geral foi de 0,474 g.cm⁻³. A análise de variância dos dados mostrou que os clones avaliados apresentaram diferenças estatísticas significativas pelo Teste F ($P \leq 0,05$). Pelo teste de média, verificou-se que os clones D, G e H apresentaram valores estatisticamente inferiores aos demais.

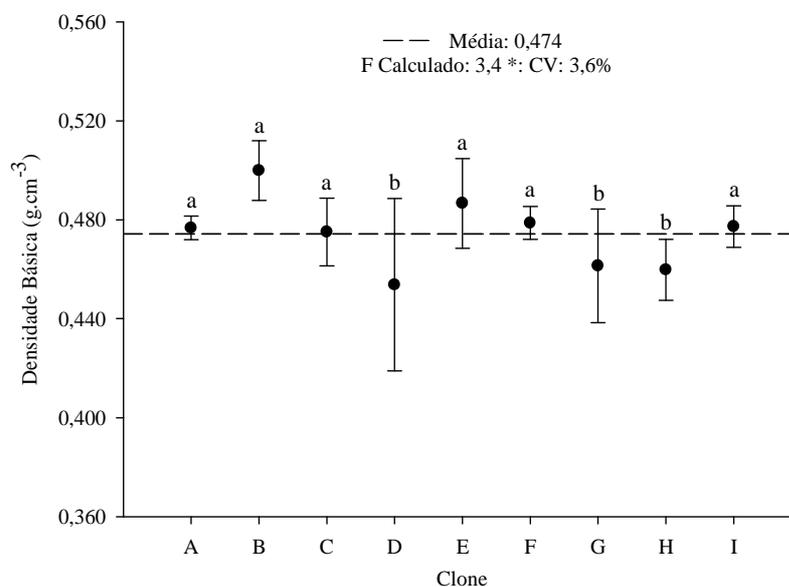


Figura12 Densidade Básica dos clones comerciais de *Eucalyptus* spp. para produção de polpa de celulose. CV: Coeficiente de variação; *: Valor de F significativo pela análise de variância ($P \leq 0,05$). Médias seguidas de mesma letra minúscula não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ($P \leq 0,05$).

Nas fábricas de produção de polpa de celulose, a madeira utilizada apresenta, muitas vezes, grandes variações quanto às suas propriedades, mesmo quando se trata de clones de mesma espécie. A densidade básica é considerada uma das principais características para seleção de material em programas de melhoramento da qualidade da madeira para celulose e papel (GOMIDE; FANTUZZI NETO; REGAZZI, 2010).

Wehr e Barrichello (1992) mencionam que a densidade básica de madeiras do gênero *Eucalyptus* destinadas à produção de polpa de celulose deve variar entre 0,450 e 0,550 g.cm⁻³. Gomide et al. (2005) avaliaram diversos clones de *Eucalyptus* spp. das principais empresas de celulose do Brasil e encontraram valores para densidade básica variando de 0,465 a 0,510 g.cm⁻³. Segundo os autores, esses resultados indicam que as empresas nacionais de celulose têm priorizado, na seleção de clones, densidades básicas próximas a 0,500 g.cm⁻³, com tendência para densidades ligeiramente inferiores.

A utilização de madeiras com densidades básicas mais baixas para a produção de celulose pode apresentar algumas vantagens, como a utilização de menores cargas alcalinas, refletindo no rendimento e na viscosidade da polpa e, também, na carga mais baixa de sólidos para o setor de recuperação. Já o processo que utiliza madeiras mais densas requer cargas de álcali mais fortes, para possibilitar maior eficiência de difusão dos íons e obtenção do kappa adequado (GOMIDE et al., 2005), além de temperaturas mais elevadas, que penalizam o rendimento em polpa (MOKFIENSKI et al., 2008). A utilização de madeiras de baixa densidade, entretanto, irá resultar em consumo específico de madeira mais elevado, o que constitui uma desvantagem, principalmente quando a empresa possui alguma limitação no fornecimento de matéria-prima (GOMIDE et al., 2005).

4.1.2 Teor de extrativos

Os valores médios de extrativos totais dos clones comerciais de *Eucalyptus* spp. estão apresentados na Figura 13. Os valores variaram de 3,6 a 5,9% e a média geral foi de 5,0%. A análise de variância dos dados de extrativos totais mostrou que os clones avaliados apresentaram diferenças estatísticas significativas pelo Teste F ($P \leq 0,05$). Pelo teste de média, verificou-se que o clone I apresentou média estatisticamente inferior aos demais.

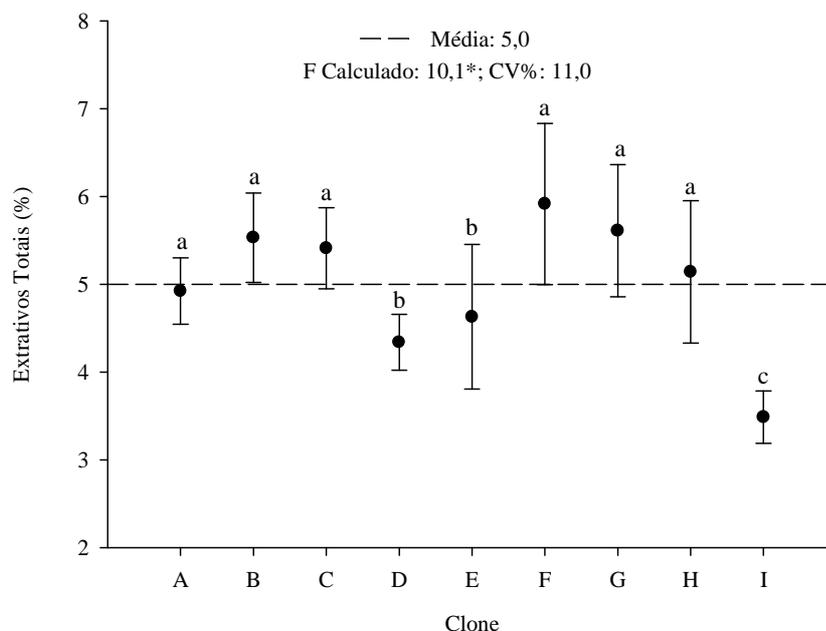


Figura 13 Teores de extrativos totais dos clones comerciais para produção de polpa de celulose. CV: Coeficiente de variação; *: Valor de F significativo pela análise de variância ($P \leq 0,05$). Médias seguidas de mesma letra minúscula não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ($P \leq 0,05$).

Os valores de extrativos totais obtidos neste estudo foram compatíveis com os encontrados na literatura para madeiras de *Eucalyptus* spp. destinadas à

produção de celulose e papel. Gomide; Fantuzzi Neto; Regazzi (2010) estudaram diferentes clones de *Eucalyptus* spp. das principais empresas produtoras de celulose do Brasil e encontraram valores para extrativos solúveis em álcool/tolueno variando de 1,76 a 4,13%. Santos e Sansígolo (2007) encontraram valores de 3,29 e 3,87%, respectivamente, para clones de *Eucalyptus urograndis* aos 6,5 e 6,0 anos de idade. Gomide et al. (2010) encontraram valores variando de 1,24 a 7,29% para 75 madeiras de clones de *Eucalyptus* spp. Segundo Silvério (2007) e Zhang et al. (2007), a composição química dos extrativos pode variar quantitativa ou qualitativamente entre diferentes espécies de madeira e dentro das diferentes partes da árvore, oscilando entre 2% e 5%, podendo alcançar níveis de 15% em algumas espécies tropicais. Além disso, a quantidade e composição dos extrativos na madeira podem mudar consideravelmente, dependendo dos procedimentos que antecedem o processo de fabricação da polpa, como a época de colheita, a forma de transporte e o tempo de estocagem da madeira (SILVÉRIO et al., 2007).

No processo de produção de polpa de celulose, os extrativos podem ser indesejáveis por provocar incrustações nos equipamentos, de tubulações e tanques, além de prejudicar a qualidade da polpa com a formação de “pitch”. Além disso, podem causar redução no rendimento, aumentar o consumo de reagentes de cozimento, inibir as reações de deslignificação (ALMEIDA; SILVA, 1997) e dificultar a impregnação dos cavacos (WEHR e BARRICHELO, 1992). Segundo Gomide et al. (2005), madeiras com altos teores de extrativos podem provocar queda de até 4% do rendimento do processo de polpação, devido, exclusivamente, à remoção desses compostos da madeira.

4.1.3 Teor de lignina

Os valores de lignina total e lignina insolúvel dos clones avaliados não apresentaram diferenças estatísticas significativas pelo Teste F ($P \leq 0,05$). A lignina insolúvel e a lignina total variaram de 25,5 a 29,9% e de 28,4 a 32,7%, respectivamente (Figura 14).

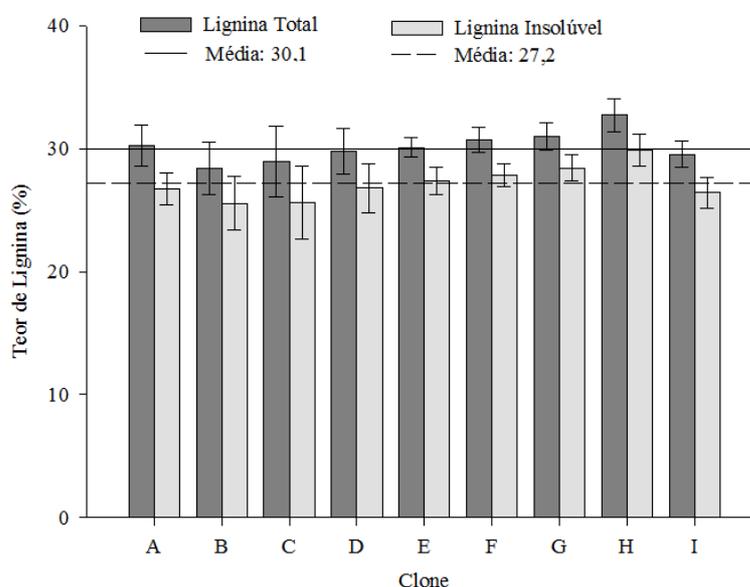


Figura 14 Teores de lignina total e insolúvel dos clones comerciais de *Eucalyptus* spp. para produção de polpa de celulose.

Esses valores são compatíveis aos encontrados por Gomide et al. (2005), os quais encontraram valores variando de 22,4 a 28,6% e de 27,5 a 31,7%, respectivamente, para lignina insolúvel e lignina total. Santos e Sansígolo (2007) estudaram a influência da densidade básica de clones de *Eucalyptus* spp. na qualidade da polpa e encontraram valores variando de 27,49 a 28,64% e de 29,59 a 31,52%, respectivamente, para lignina insolúvel e lignina total. Gouvêa et al. (2009) estudaram clones de *Eucalyptus* spp. para produção de celulose de

diferentes regiões e encontraram valores para lignina total variando de 27,9 a 32,2%.

Alto teor de lignina na madeira pode afetar negativamente a deslignificação no processo de cozimento kraft. Esse composto em quantidades maiores pode produzir um elevado número kappa e menor alvura, ou exigirem maiores quantidades de álcali para que ocorra a deslignificação necessária (MEZZOMO et al., 1997). Um aumento na carga de álcali provocaria maior degradação e dissolução dos polissacarídeos da madeira, provocando redução no rendimento. O objetivo da polpação é justamente a remoção seletiva da lignina para a liberação das fibras de madeira; portanto, um baixo teor de lignina e de extrativos na madeira favorece o desempenho da polpação e economizam reagentes (MOKFIENSKI et al., 2008).

O interessante para este estudo seria avaliar não somente o teor de lignina, mas também sua estrutura química, principalmente as estruturas dos tipos siringil e guaiacil. Uma maior relação entre as estruturas siringil e guaiacil (S/G) seria desejável no processo de polpação, pois as estruturas siringil da lignina são degradadas com maior facilidade, requerendo uma menor carga de álcali do que as estruturas guaiacil, assim resultando em menores perdas de rendimento (PEREIRA et al., 1994; MOKFIENSKI et al., 2008; GOMIDE et al., 2005).

4.1.4 Teor de cinzas e composição mineral

Os valores médios de cinzas variaram de 0,14% (clone F) a 0,34% (clone H) e a média geral foi de 0,23% (Figura 15). A análise de variância dos dados de cinzas mostrou que os clones avaliados apresentaram diferenças estatísticas significativas pelo Teste F ($P \leq 0,05$). Pelo teste de média, verificou-se que os clones B, C, D e F foram estatisticamente inferiores aos demais, ao

passo que os clones E, G e H apresentaram os maiores teores de cinzas. Em madeiras do gênero *Eucalyptus*, os teores de minerais variam entre 0,20% a 1% da massa seca (COLODETTE et al., 1999; BRASILEIRO; COLODETTE, 2001).

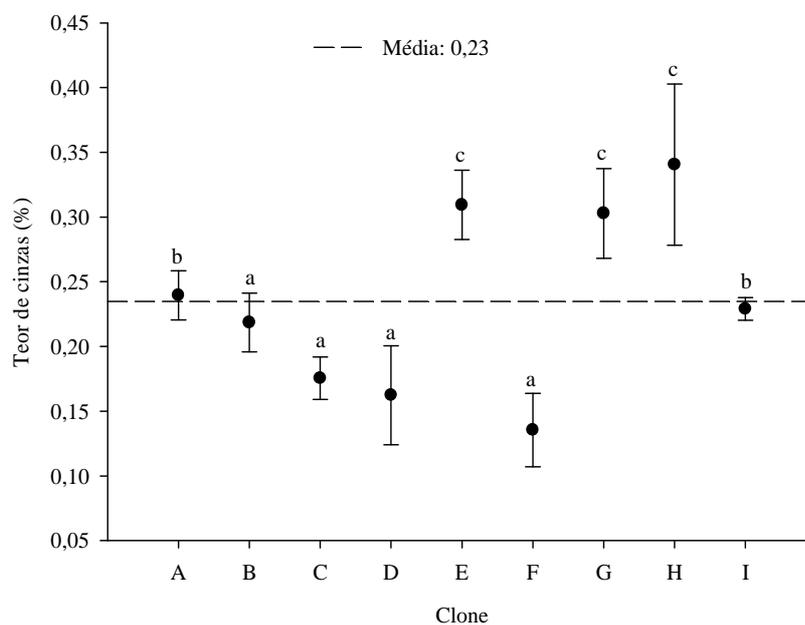


Figura 15 Teores de cinzas dos clones comerciais de *Eucalyptus* spp. para produção de polpa de celulose. CV: Coeficiente de variação; *: Valor de F significativo pela análise de variância ($P \leq 0,05$). Médias seguidas de mesma letra minúscula não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ($P \leq 0,05$).

Na Tabela 2 estão apresentados os valores médios dos minerais Ca, Mg, Cu, Mn e Fe presentes nos clones comerciais de *Eucalyptus* spp.

Houve uma variação considerável do teor de cinzas para os diferentes materiais genéticos. O teor de minerais na madeira é muito influenciado pelo tipo de solo, pela fertilização química das plantas e pela fisiologia de cada espécie.

Entre os componentes inorgânicos, o Ca tem grande facilidade em formar carbonato de cálcio durante o processo de polpação, podendo, posteriormente, causar incrustações nos equipamentos. Alguns metais de transição, principalmente o Cu, o Fe e o Mn, podem afetar negativamente o desempenho dos estágios de branqueamento. Eles reagem e decompõem os compostos oxigenados empregados no processo (oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio), reduzindo a sua efetividade. Eles podem estar presentes na polpa, porém, associados com os ácidos hexenurônicos, contribuindo com o aumento do consumo de reagentes químicos de branqueamento, favorecendo, assim, a reversão de alvura das polpas branqueadas (COLODETTE et al., 1999; BRASILEIRO et al., 2001).

Tabela 2 Composição mineral dos clones comerciais de *Eucalyptus* spp.

Clone	Ca (%)	Mg (%)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)
A	0,02	0,01	0,4	44,6	54,0
B	0,09	0,02	0,2	28,8	44,4
C	0,03	0,02	0,7	17,7	44,3
D	0,03	0,01	1,6	26,2	56,3
E	-	0,01	-	21,8	51,1
F	0,01	0,01	-	17,2	47,4
G	0,02	0,02	0,2	26,3	42,1
H	0,02	0,02	-	12,0	38,5
I	0,02	0,02	1,4	18,1	56,9

4.1.5 Carboidratos

Na Figura 16 estão apresentados os valores dos polissacarídeos dos clones comerciais de *Eucalyptus* spp. obtidos pelo método gravimétrico. O teor de holocelulose variou de 74,0% (clone B) a 80,8% (clone I). O teor de celulose variou de 43,7% (clone B) a 49,7% (clone E).

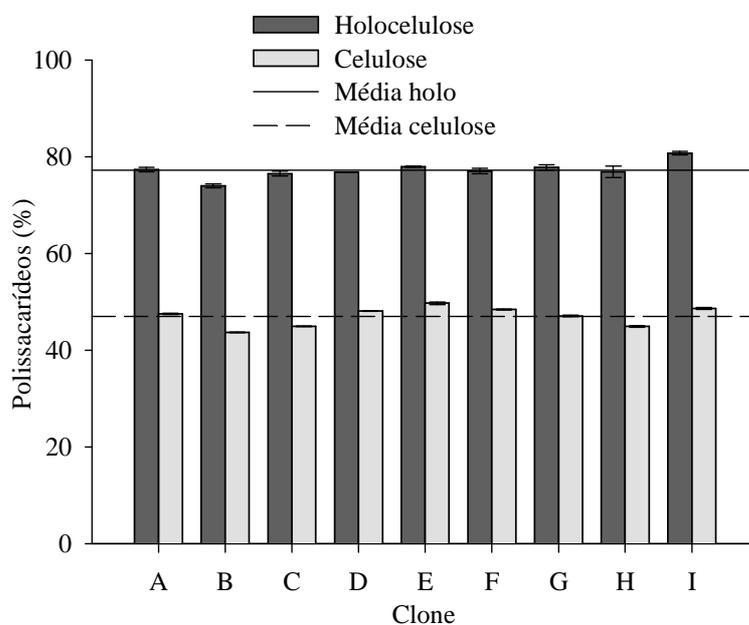


Figura 16 Polissacarídeos da madeira dos clones comerciais de *Eucalyptus* spp.

Os resultados obtidos estão equivalentes aos encontrados por Trugilho et al. (2005). A determinação dos carboidratos pelo método gravimétrico, muitas vezes, apresenta valores superestimados. Perissotto (2005) explica que essa extrapolação é devida à metodologia aplicada para análise da holocelulose. O processo de oxidação pelo clorito de sódio pode não ser efetivo na remoção total da lignina. Segundo Sjostrom e Alén (1999), a separação efetiva dos constituintes químicos pelos métodos gravimétricos pode ser muito difícil, por esses materiais estarem intrinsecamente associados na parede celular.

Na Figura 17 estão apresentados os valores médios dos monossacarídeos obtidos pelo método HPLC e dos ácidos urônicos das madeiras de *Eucalyptus* spp.

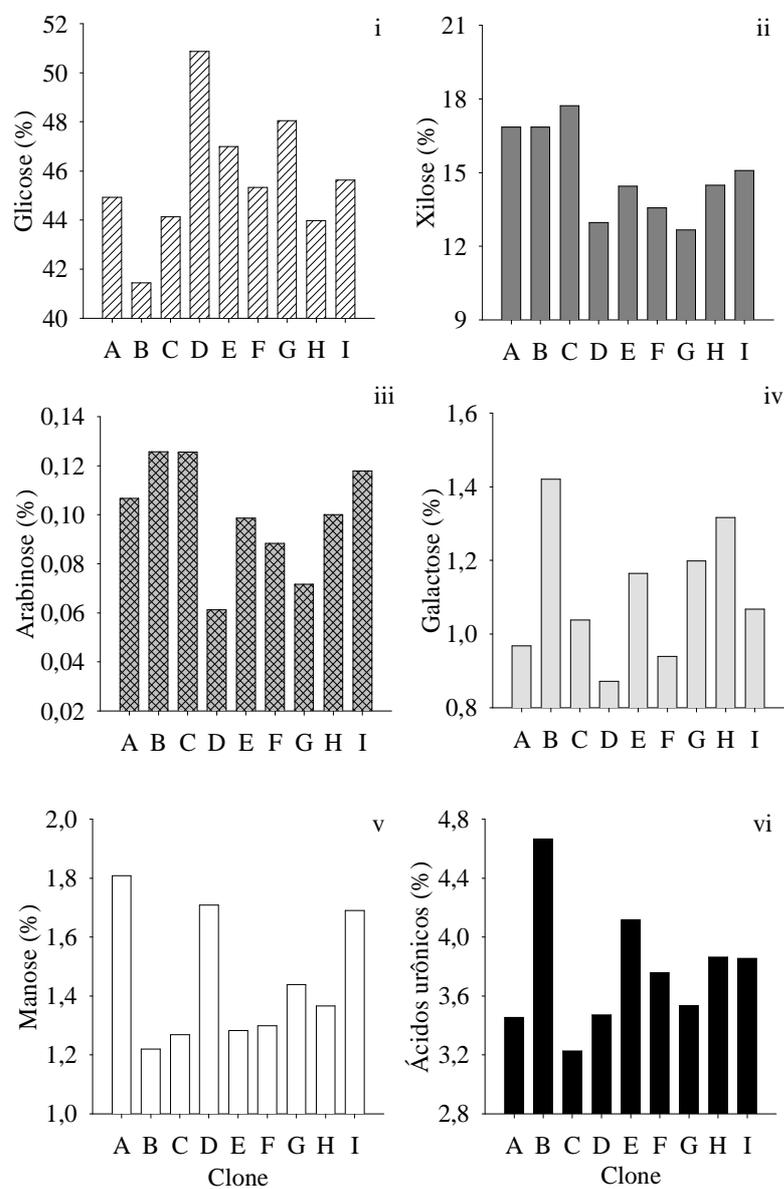


Figura 17 Monossacarídeos dos clones comerciais de *Eucalyptus* spp.: i) glicose; ii) xilose; iii) arabinose; iv) galactose; v) manose; vi) ácidos urônicos.

Para os monossacarídeos neutros da madeira, verificou-se que a glicose constituiu a maior porção dos carboidratos (Figura 17-i), apresentando média geral de 47,5% e variação de 41,4% (clone B) a 50,9% (clone D). Esse resultado era esperado, visto que uma quantidade majoritária da glicose compõe o polissacarídeo mais abundante da madeira, que é a celulose. Somente uma pequena fração desse monossacarídeo forma a glicomanose. A xilose apresentou uma variação expressiva entre os materiais genéticos, apresentando valores entre 12,7% (clone G) e 17,7% (clone C) (Figura 17-ii). A forma anidra da xilose é a xilana, sendo esse açúcar a fração dominante das hemiceluloses em madeiras de folhosas. Os outros açúcares, que incluem a arabinose (Figura 17-iii), a galactose (Figura 17-iv) e a manose (Figura 17-v), foram os constituintes minoritários, apresentando médias de 0,12%, 1,11% e 1,45%, respectivamente. Os resultados dos açúcares monoméricos obtidos neste estudo estão de acordo com outros valores encontrados na literatura para madeiras do gênero *Eucalyptus* (MOKFIENSKI et al., 2008; ZANÚNCIO et al., 2013; LOURENÇO; GOMINHO; PEREIRA, 2012).

Na constituição química das xilanas, foram determinados, além da unidade monomérica básica de xilose, os teores de ácidos urônicos (Figura 17-vi). Seus valores médios apresentaram uma variação de 3,2% (clone C) a 4,7% (clone B). Esses valores, obtidos pelo método colorimétrico, estão compatíveis com alguns encontrados na literatura. Gomide et al. (2005) avaliaram diferentes clones das principais indústrias de celulose do Brasil e também encontraram valores variando de 3,2 a 4,7%. Magaton et al. (2013), avaliaram o comportamento das xilanas de diferentes espécies de *Eucalyptus* spp. e encontraram valores entre 4,0% (*E. dunni*) a 5,3% (*E. nitens*).

Os ácidos urônicos fazem parte da estrutura química de algumas hemiceluloses, principalmente das xilanas, como os ácidos glucurônicos e os 4-*O*-metilglucurônicos e também o principal constituinte das pectinas, como os

ácidos galacturônicos. Eles representam uma fração significativa da madeira, em média cerca de 4-5% da sua massa seca (GOMIDE et al., 2005; MAGATON et al., 2006). Gomide et al. (2005) mencionam que os ácidos urônicos aumentam o consumo de álcali durante o processo de polpação, com conseqüente hidrólise e dissolução. A importância do estudo desses componentes é devido, principalmente, à modificação química dos ácidos 4-*O*-metilglucurônicos (AMeGlc) ligados às cadeias das xilanas em ácidos hexenurônicos (HexA's) durante o processo de polpação kraft. Os HexA's contribuem para a preservação das xilanas na polpa (MAGATON et al., 2013; porém, influenciam negativamente as operações de branqueamento (GOMIDE et al., 2005; LOURENÇO; GOMINHO; PEREIRA, 2010; ZANUNCIO et al., 2013).

A Figura 18 apresenta os valores médios de celulose e hemiceluloses dos clones comerciais de *Eucalyptus* spp.

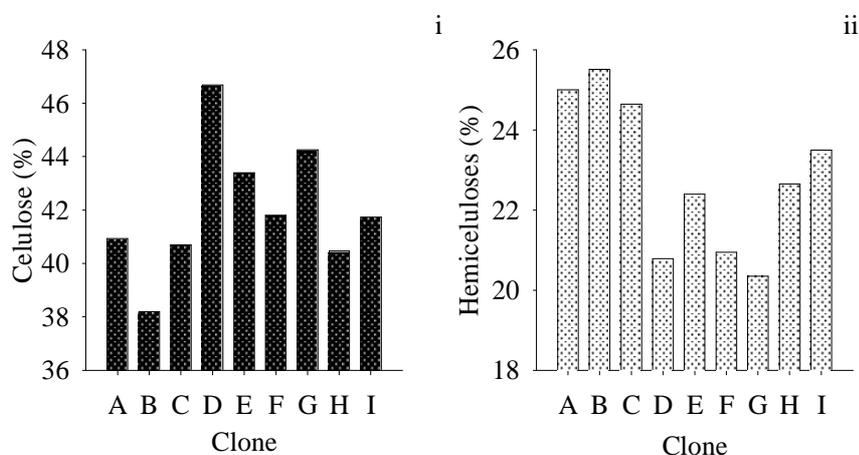


Figura 18 Carboidratos dos clones comerciais de *Eucalyptus* spp.: i) Celulose; ii) Hemiceluloses.

Para obtenção do cálculo da celulose, foi utilizado o teor total de glicose, subtraído do teor de glicose associado às glicomananas. Neste estudo não foi

considerado o teor de amido da madeira na análise dos carboidratos. Pelo fato do amido ser constituído por monômeros de glicose, ele pode afetar os resultados dos teores de glicanas (MOKFIENSKI et al., 2008). Após aplicação de fator de correção, o teor médio de celulose dos diferentes materiais genéticos apresentou considerável variação, com média geral de 42,0%, sendo o valor máximo de 46,7% (clone D) e o mínimo de 38,2% (clone B) (Figura 18-i).

Os teores das hemiceluloses presentes nas madeiras foram calculados pela soma dos ácidos urônicos e os açúcares monoméricos: arabinose, galactose, manose e glicose das glicomananas. Os grupos laterais de acetila também fazem parte das hemiceluloses, por estarem conectados à cadeia de xilanas, porém, eles não foram quantificados neste estudo. Gomide et al. (2005) encontraram valores de grupos acetila entre 2,6 e 3,1% para clones comerciais de *Eucalyptus*. Os autores mencionam que a presença de grupos acetila nas xilanas, além de consumir álcali durante o cozimento kraft, afeta o rendimento, uma vez que são totalmente hidrolisados e solubilizados durante o cozimento.

Após aplicação dos fatores de correção, o teor médio das hemiceluloses dos clones apresentou considerável variação, com média geral de 22,9%, sendo o valor mínimo de 20,3% (clone G) e o máximo de 25,6% (clone B) (Figura 18-ii). Os teores de hemiceluloses das madeiras de *Eucalyptus* utilizadas comercialmente no Brasil, *Eucalyptus grandis* e o híbrido *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* são relativamente baixos se comparados aos de outras madeiras de fibra curta, como *Eucalyptus globulus* e *Betula pendula* (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE, 2011).

Entre os polissacarídeos que compõem a madeira, a celulose é a principal matéria-prima na produção de polpa de celulose, porém, as hemiceluloses têm uma importância significativa no processo de polpação e nas propriedades da polpa. As hemiceluloses contribuem para aumentar o rendimento em polpa e facilitam a fabricação do papel, visto que possibilitam

maior hidratação das fibras, diminuindo o tempo de cozimento e favorecem o processo de refino (COLODETTE et al., 2002; WAN; WANG; XIAO, 2010). Além disso, a preservação das hemiceluloses durante o processo de polpação mantém índices mais altos de viscosidade na polpa.

4.2 Polpação Kraft

As cargas de álcali efetivo utilizadas para obtenção de polpas com valores de kappa $17 \pm 0,5$ estão apresentadas na Tabela 3.

A demanda de carga de álcali para produção de polpas com kappa $17 \pm 0,5$ apresentou uma variação expressiva, com valores de 14,0 a 18,4%. Demanda de altas cargas de álcali constitui uma característica altamente desfavorável, uma vez que provoca perda de rendimento, degradação mais intensa das cadeias dos carboidratos, sobrecarga da caldeira de recuperação e aumento do custo de produção (GOMIDE et al., 2005).

Tabela 3 Cargas de álcali efetivo e números kappa das polpas marrons de *Eucalyptus* spp.

Clone	Álcali efetivo, %	Kappa
A	14,5	16,8
B	14,8	17,2
C	16,4	17,3
D	14,0	16,9
E	14,6	16,9
F	18,4	17,4
G	14,9	16,9
H	16,7	17,3
I	14,3	16,8

4.2.1 Caracterização da polpa

Os valores médios para rendimento depurado, rendimento total, viscosidade, lignina residual e alvura ISO estão apresentados na Figura 19.

O rendimento depurado e o rendimento total variaram de 46,2% (clone F) a 52,7% (clone D) e de 46,5% (clone F) a 53,9% (clone D), respectivamente (Figura 19-i). Esses resultados estão compatíveis com estudos encontrados na literatura para polpas de madeiras de *Eucalyptus* spp. como os apresentados por Gomide et al. (2005), Trugilho et al. (2005) e Fernandes et al. (2011).

Os produtos resultantes do processo de polpação são o licor de cozimento e a polpa marrom, cujo rendimento gravimétrico é de aproximadamente 50%. No processo, são perdidos, em maior parte, a lignina, que é indesejada, extrativos, minerais e parte dos carboidratos sensíveis às condições mais severas de cozimento (carga de álcali, sulfidez, temperatura e tempo). Esses componentes removidos estão dissolvidos no licor negro.

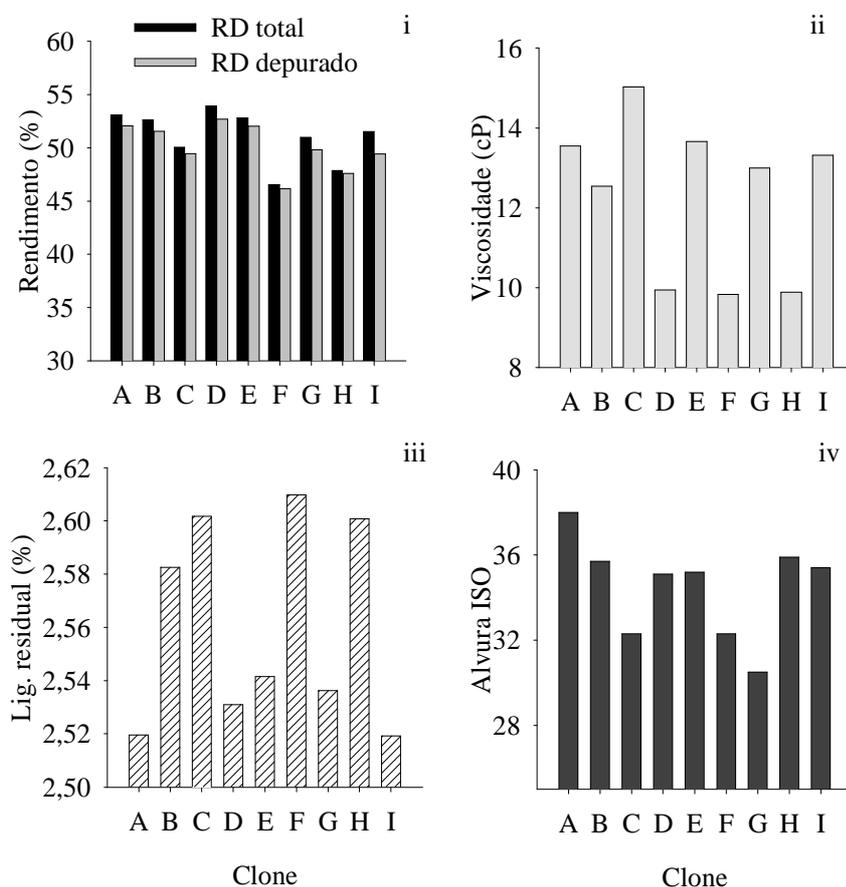


Figura 19 Propriedades das polpas: i) Rendimento depurado e rendimento total; ii) Viscosidade; iii) Lignina residual; iv) Alvura ISO.

O rendimento é um parâmetro muito importante para o processo industrial, pois quanto menor o seu valor, maior será o consumo específico de madeira. Além desse fator, influenciará na maior geração de teor de sólidos no licor, podendo resultar até na redução da produção devido à sobrecarga da caldeira de recuperação (CALDEIRA, 2007).

O rendimento pode ser influenciado pelas características da madeira e pelas variáveis do processo. Gomide; Fantuzzi Neto e Regazzi (2010) verificaram que a carga de álcali ativo, o teor de lignina e o teor de extrativos apresentaram efeitos significativos no rendimento da polpação kraft.

A viscosidade apresentou média geral de 12,3 cP (Figura 19-ii). A viscosidade é uma medida indireta do grau de polimerização e está relacionada com a degradação dos carboidratos provocada pelas condições de cozimento. Ela dá ideia da seletividade do cozimento kraft (GOUVÊA, et al., 2009). De maneira geral, quanto maior a viscosidade, maior a preservação dos carboidratos e, conseqüentemente, melhores propriedades de resistência do papel devido à forte ligação entre fibras.

A variação da lignina residual foi de 2,52% (clone I) a 2,61% (clone F) (Figura 19-iii). O teor de lignina residual é função direta do produto do número kappa da polpa multiplicado pelo fator 0,147 (D' ALMEIDA, 1988). O número kappa monitora o teor de lignina residual, sendo esse um parâmetro industrial de avaliação do processo de polpação, da propriedade da polpa e para planejamento das etapas de branqueamento. Quanto maior o teor de lignina residual na polpa, maior será o teor de rejeitos, menor taxa de deslignificação e maior será o consumo de reagentes de branqueamento. Assim, as variáveis que interferem no número kappa também influenciam o teor de lignina residual. Segundo Caldeira (2007), as propriedades da madeira como teor de lignina, teor de extrativos e densidade básica, bem como a espessura dos cavacos influenciam diretamente o parâmetro kappa da polpa. A autora afirma ainda que a carga alcalina aplicada e a temperatura são os principais parâmetros utilizados para controle do processo de polpação kraft com o objetivo de reduzir as variações nos teores de lignina das polpas celulósicas. Lourenço; Gominho e Pereira (2010), estudaram a polpação das madeiras do cerne e do alburno do *Eucalyptus globulus*, verificaram que a remoção da lignina da madeira é aumentada com o aumento

da temperatura, reduzindo o teor de lignina residual na polpa. Sob temperatura de 170 °C, o teor de lignina diminuiu rapidamente e de forma constante durante os primeiros 25 minutos de reação e atingiu o conteúdo de lignina residual constante após 35 minutos.

Outra característica que também exerce grande influência indireta na lignina residual é teor de ácidos hexenurônicos na polpa. Li e Gellerstedt (1997) afirmam que o consumo de permanganato de potássio, reagente utilizado para determinação do número kappa, é aumentado com a presença de HexA's na polpa, interferindo na quantificação dessa análise.

No processo de polpação kraft, maior parte da lignina é removida, porém, ao final do processo, permanece uma porcentagem de lignina residual. Para obter alvura com padrões comerciais, a lignina residual necessita ser degradada da polpa ou modificada quimicamente para a remoção dos grupos cromóforos. A seletividade da lignina ocorre pela deslignificação com oxigênio (pré-O₂), seguido por estágios de branqueamento. Segundo Mokfienski (2004), a deslignificação com oxigênio pode reduzir em mais de 50% o teor de lignina residual da polpa marrom e também tem capacidade de remover parte dos extrativos saponificáveis remanescentes.

A alvura ISO das polpas marrons variou de 30,5% (clone G) a 38,0% (clone A) (Figura 19-iv). A alvura ISO é um parâmetro de controle para a celulose de mercado. Quanto maior a alvura da polpa após o processo de polpação kraft, menor será a quantidade de reagentes de branqueamento para obter um produto de mercado (SJÖSTROM, 1998). Baixos valores de alvura da polpa após o processo de polpação e baixa estabilidade de alvura após branqueamento se devem, principalmente, ao teor de lignina residual e aos grupos cromóforos gerados no processo e associados aos carboidratos e à lignina residual (COSTA et al., 2003).

4.2.2 Carboidratos da polpa

Na Figura 20, estão apresentados os teores dos açúcares monoméricos e os valores percentuais dos ácidos urônicos das polpas de *Eucalyptus* spp.

Entre os monossacarídeos neutros da polpa, a glicose constituiu a maior porção dos carboidratos (Figura 20-i), apresentando média geral de 44,6%. A xilose, maior constituinte das hemiceluloses, apresentou uma variação expressiva entre os materiais genéticos, apresentando valores entre 8,2% (clone G) e 11,7% (clone C) (Figura 20-ii). Os outros açúcares minoritários, que incluem a arabinose (Figura 20-iii), a manose (Figura 20-vi) e a galactose (Figura 20-v), apresentaram médias de 0,08%, 0,95% e 0,87%, respectivamente. A variação dos ácidos urônicos da polpa foi de 2,20% (clone F) a 2,93% (clone G) (Figura 20-vi).

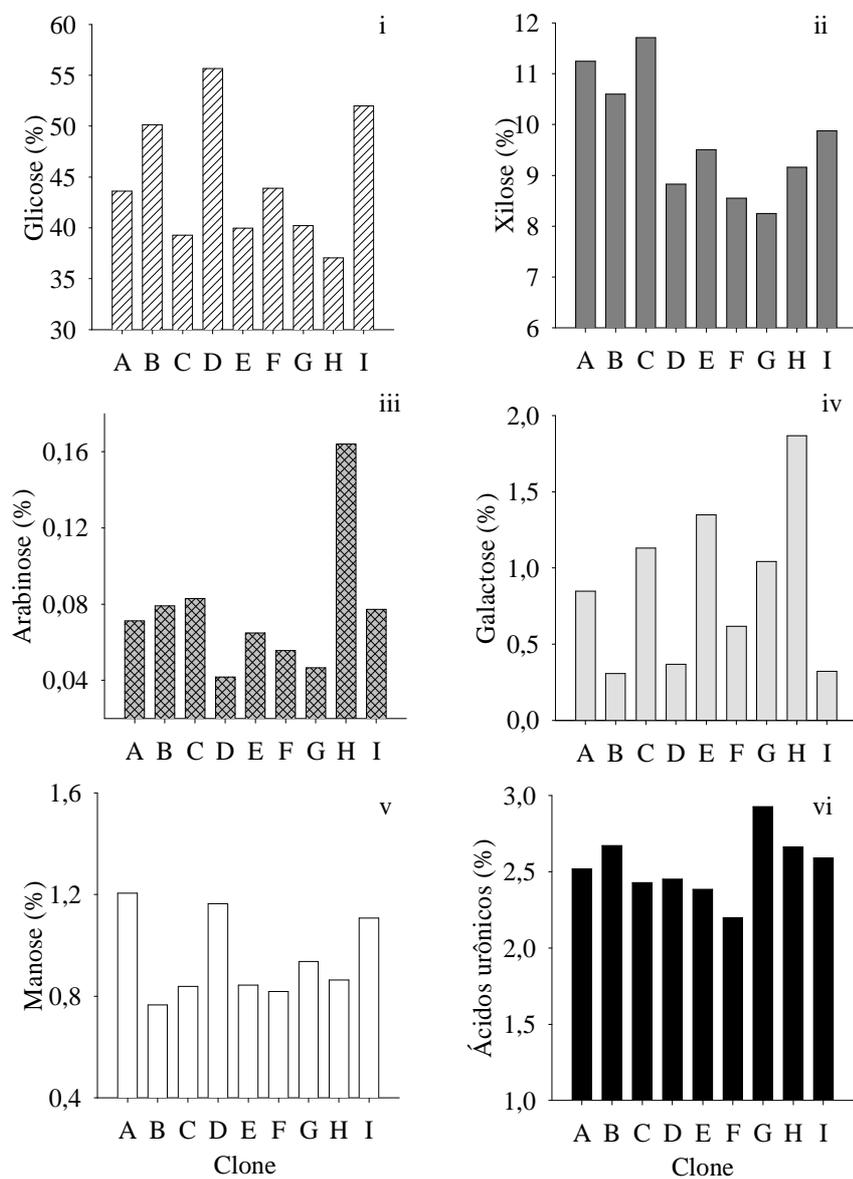


Figura 20 Carboidratos das polpas: i) glicose; ii) xilose; iii) arabinose; iv) galactose; v) manose; vi) ácidos urônicos.

Os cálculos das hemiceluloses foram obtidos após aplicação dos fatores de correção e seus valores variaram de 13,1% (clone F) a 17,1% (clones A e C) (Figura 21-i). A porcentagem de remoção (perda) das hemiceluloses (Figura 21-ii) durante o processo de polpação apresentou valores médios variando entre 30,5% (clone G) a 40,5% (clone B).

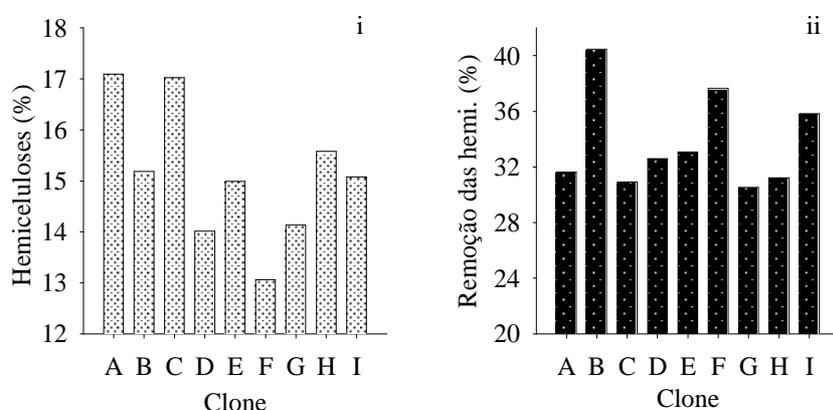


Figura 21 Hemiceluloses: i) Hemiceluloses da polpa; ii) Remoção das hemiceluloses após o processo de polpação.

As hemiceluloses das madeiras de *Eucalyptus* spp. são constituídas, quase na sua totalidade, por xilanas, que são facilmente solubilizadas em condições alcalinas sob altas temperaturas. Durante a polpação kraft, as cadeias de xilanas podem ser dissolvidas no licor de cozimento (LONGUE JUNIOR e COLODETTE, 2011) e despolimerizadas, resultando em polissacarídeos de menor massa molecular, mantendo parcialmente a natureza polimérica. No final no cozimento e com o decréscimo do pH, parte das xilanas dissolvidas pode-se precipitar ou ser adsorvida na superfície da polpa. Esse processo de sorção das xilanas favorece o aumento do rendimento da polpação e afeta as propriedades da polpa (MAGATON; VELOSO; COLODETTE, 2008; SILVA et al., 2011; MAGATON et al., 2013). A degradação dos polissacarídeos durante o processo

de polpação se inicia nos grupos terminais redutores e é completada pela clivagem de ligações glicosídicas (GOMIDE; FANTUZZI NETO, 2000).

Segundo Sjoström e Alén (1999), a perda de hemiceluloses de madeiras do gênero *Eucalyptus* durante a polpação kraft pode alcançar valores consideráveis (50-60%). Essa perda se deve a vários fatores inerentes à sua estrutura química, como baixa massa molecular, baixa cristalinidade, ramificação de suas cadeias poliméricas, baixa estabilidade dos monômeros (xilose, galactose, manose, arabinose e raminose), e à presença de grupos acetila. Uma alta concentração de hemiceluloses na polpa é desejável para aumentar as propriedades de resistência da mesma (DEUTSCHLE et al., 2014).

A Figura 22 apresenta os valores de HexA's das polpas de celulose dos clones comerciais de *Eucalyptus* spp. A variação encontrada neste estudo foi de 40,18 a 53,56 mmol.kg⁻¹. Mokfienski et al. (2008) encontraram uma variação de 36,90 a 49,65 mmol/kg para polpas kraft de diferentes espécies do gênero *Eucalyptus*, sob condições de cozimento semelhantes às deste estudo.

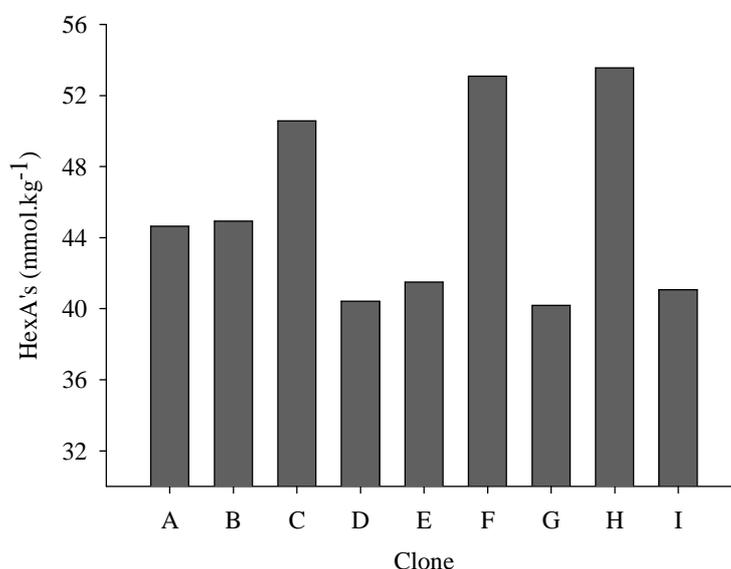


Figura 22 Teores de ácidos hexenurônicos (HexA's) na polpa de *Eucalyptus* spp.

Os grupos de HexA's são formados durante a polpação kraft via desmetilação dos grupos de ácido 4-*O*-metilglucurônico ligados lateralmente à cadeia principal de xilana da madeira (TELEMAN et al., 1996). Embora esses protejam as xilanas contra as reações de despolimerização terminal no processo de polpação (JIANG et al., 2000), a presença de ligações duplas e conjugadas em suas estruturas é prejudicial ao processo de branqueamento da polpa, por aumentarem o consumo de reagentes de branqueamento (VUORINEN et al., 1999), contribuem para o aumento no número kappa (LI e GELLERSTEDT, 1997), causarem reversão de alvura de polpas branqueadas (CADENA; VIDAL; TORRES, 2010), reterem íons metálicos por quelação (DEVENYNS e CHAUVEHEID, 1997) e serem fontes de ácido oxálico, responsável por incrustações em equipamentos industriais (ELSANDER; EK; GELLERSTEDT, 2000).

4.2.3 Caracterização do licor negro

Na Figura 23 são apresentadas as propriedades do licor negro.

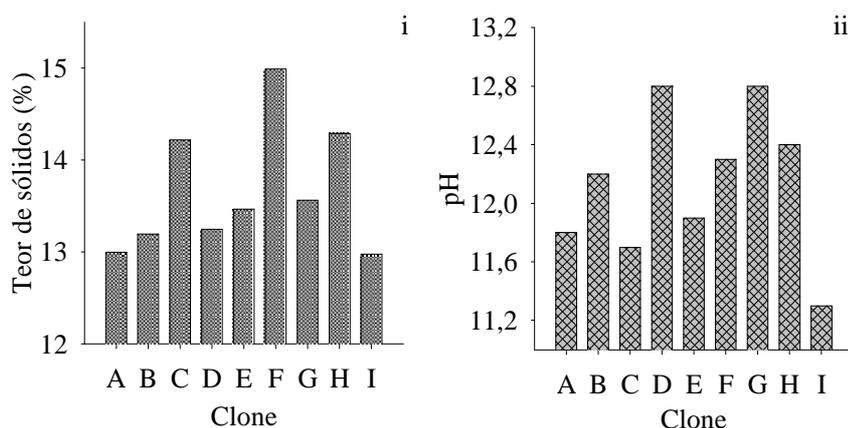


Figura 23 Propriedades do licor negro: i) Teor de sólidos; ii) pH.

A média total encontrada para teor de sólidos do licor negro foi de 13,7%, e a variação dos valores foi de 13,0% a 15,0% (Figura 23 -i). O que pode aumentar relativamente o teor de sólidos totais no licor é o aumento de carga de álcali ativo no cozimento. Quanto maior o teor de sólidos dissolvidos no licor negro, maior a intensidade de deslignificação e perdas de carboidratos.

Para pH foi encontrado média de 12,1 (Figura 23-ii). Esse resultado era esperado, já que o cozimento kraft é altamente alcalino. Para este tipo de cozimento o pH não deve ser inferior a 11, evitando a precipitação da lignina na polpa, podendo comprometer o desempenho do pré-O₂ e os estágios de branqueamento (GOMES et al., 2002).

4.3 Relações entre as variáveis do processo

Como critério para avaliação das relações entre as variáveis de interesse e ajuste da regressão linear foi realizado inicialmente a análise de correlação linear de Pearson (ANEXO A). Os ajustes dos coeficientes e as análises dos parâmetros estatísticos só foram realizados para as relações de interesse que apresentaram coeficientes de correlação (r) positivos, acima de 0,65, e negativos, abaixo de -0,65. Logo, exceto para extrativos totais, não foram encontradas boas correlações das propriedades da madeira com os parâmetros da polpação. Entretanto, foram encontrados boas correlações e bons ajustes entre algumas variáveis relacionadas ao processo de polpação e as análises importantes estão discutidas a seguir.

4.3.1 Relação entre álcali efetivo e as propriedades da madeira e da polpa

Na Tabela 4, estão apresentados os parâmetros das regressões lineares simples ajustadas para a predição das variáveis da polpação e extrativos totais madeira em função da carga de álcali efetivo.

Tabela 4 Parâmetros das regressões lineares simples ajustadas para a predição das variáveis da madeira e da polpa em função da carga de álcali efetivo (AE).

Modelo	tc dos coeficientes		Fc	R ²	R
	β_0	β_1			
Ext = f(AE)	-0,16 ^{ns}	0,34 ^{ns}	5,01 ^{ns}	0,42	0,65 ^{ns}
HexA's = f(AE)	-6,57 ^{ns}	3,38*	30,07*	0,81	0,90*
Lig residual = f(AE)	2,22*	0,022*	20,23*	0,74	0,86*
Rd = f(AE)	70,65*	-1,34*	23,79*	0,77	-0,88*
Rt/kappa = f(AE)	4,84*	-0,12*	93,22*	0,93	-0,96*
Teor de sólidos = f(AE)	6,58*	4,46*	102,47*	0,94	0,97*

Ext.: Teor de extrativos totais da madeira; AE: álcali efetivo; HexA's: Ácidos hexenurônicos; Lig residual: lignina residual; Rd: Rendimento depurado; Rt: Rendimento total; tc: t calculado; Fc: F calculado; R²: coeficiente de determinação; r: coeficiente de correlação; ^{ns}: não significativo a 5%; *: significativo a 5%.

A relação entre o teor de extrativos totais da madeira e álcali efetivo apresentou uma tendência linear positiva, em que foi obtido um coeficiente de correlação de 0,65. Porém, o coeficiente de correlação linear de Pearson, a análise de variância e o modelo de regressão linear ajustado foram não significativos ($P > 0,05$). Dessa forma, a relação entre as referidas variáveis não pode ser explicada pela equação ajustada. Para as relações entre o álcali efetivo e as variáveis HexA's, lignina residual, rendimento depurado, rendimento/kappa e teor de sólidos, os coeficientes de correlações lineares de Pearson e os modelos de regressões lineares ajustados foram estatisticamente significativos ($P < 0,05$), pelos testes "t" de Student e "F", respectivamente. De forma análoga, os coeficientes β_0 e β_1 também foram significativos pelo teste "t" de

Student ($P < 0,05$), com exceção do modelo ajustado entre HexA's e álcali efetivo, que apresentou β_0 não significativo.

Os maiores coeficientes de determinação (R^2) foram encontrados para os modelos ajustados entre álcali efetivo e as variáveis: teor de sólidos, Rt/kappa e HexA's. Esse resultado indica o percentual de variabilidade dessas variáveis em função da variação da carga de álcali efetivo. Portanto, verifica-se que as variações do teor de sólido, Rt/kappa e HexA's foram explicadas em 94%, 93% e 81%, respectivamente, pelo álcali efetivo. Já para os ajustes entre o álcali efetivo e as variáveis lignina residual e o rendimento depurado, as variações foram explicadas em 74% e 77%, respectivamente.

Analisando-se o coeficiente β_1 das equações, é possível observar a alteração esperada na variável dependente (y) quando a independente (x) sofre uma variação unitária. Assim, o acréscimo de uma unidade no álcali efetivo ocasiona acréscimos para o teor de HexA's, lignina residual e teor de sólidos, relativos aos seus coeficientes, ao passo que as variáveis rendimento depurado e Rt/kappa decrescem com o aumento do álcali efetivo.

Gomide et al. (2005) também observaram efeito significativo da carga de álcali na formação dos ácidos hexenurônicos, cujo coeficiente de correlação obtido foi de quase 77%. Nos estágios iniciais do cozimento, há um aumento do consumo de álcali efetivo devido a uma maior exigência de neutralização dos ácidos hidroxicarboxílicos formados, originados da degradação de hemiceluloses. Isso indica claramente que a concentração de íons de hidróxido e o nível de temperatura são parâmetros decisivos que controlam a concentração de HexA's (SIXTA; RUTKOWSKA, 2007). De acordo Chai et al. (2001), o teor de HexA's nas polpas de madeira de fibra curta aumenta durante as fases iniciais da deslignificação principal e não se reduz até que se atinja números kappa muito baixos.

A lignina residual é uma medida obtida a partir do número kappa; assim, as relações atribuídas ao kappa são análogas a essa propriedade. É importante notar que o comportamento encontrado para a relação entre álcali efetivo e lignina residual foi o oposto do esperado, em que o acréscimo de álcali efetivo ocasiona redução do teor de lignina total. No entanto, para o presente estudo, vale ressaltar que as cargas de álcali foram estabelecidas experimentalmente, de modo a obter polpas com número kappa $17 \pm 0,5$. Portanto, esse resultado merece uma análise mais aprofundada, com ênfase no conteúdo e nas estruturas químicas da lignina, principalmente as do tipo siringil e guaiacil. Baixa relação entre as estruturas siringil e guaiacil (S/G) exige maior carga de álcali. Outra variável importante que pode influenciar esse resultado é o teor de ácidos hexenurônicos na polpa. Os HexA's interferem na análise do número kappa, por aumentar o consumo de permanganato de potássio e, como consequência, superestima o valor da lignina residual.

As relações entre álcali efetivo e as variáveis rendimento depurado e $Rt/kappa$ demonstraram um comportamento semelhante e dentro do esperado. Quanto maior a carga de reagente de deslignificação, maior serão as perdas dos componentes químicos da madeira, como extrativos, lignina e hemiceluloses, que influenciam no rendimento final das polpas. A relação Rendimento total/kappa é uma variável importante para controle de processo onde existe alta exigência de mercado com relação a valores de alvura. Esta relação indica que o melhor desempenho de cozimento é obtido quando o rendimento da polpa é alto e o número kappa é baixo (SANTOS et al., 2012a).

Gomide et al. (2010) encontraram uma tendência semelhante a este estudo para a relação entre carga de álcali e rendimento de polpas de *Eucalyptus* spp., cujo coeficiente de correlação encontrado foi de -0,86, confirmando que acréscimos do álcali proporcionam significativa queda no rendimento.

A relação entre álcali efetivo e teor de sólidos apresentou um coeficiente de correção significativamente expressivo ($r = 0,94$). Esse resultado é coerente, pois o aumento da carga de álcali aumenta a intensidade de deslignificação e degradação de carboidratos que estarão dissolvidos no licor negro.

Na Figura 24 estão apresentadas as representações gráficas das correlações e modelos ajustados.

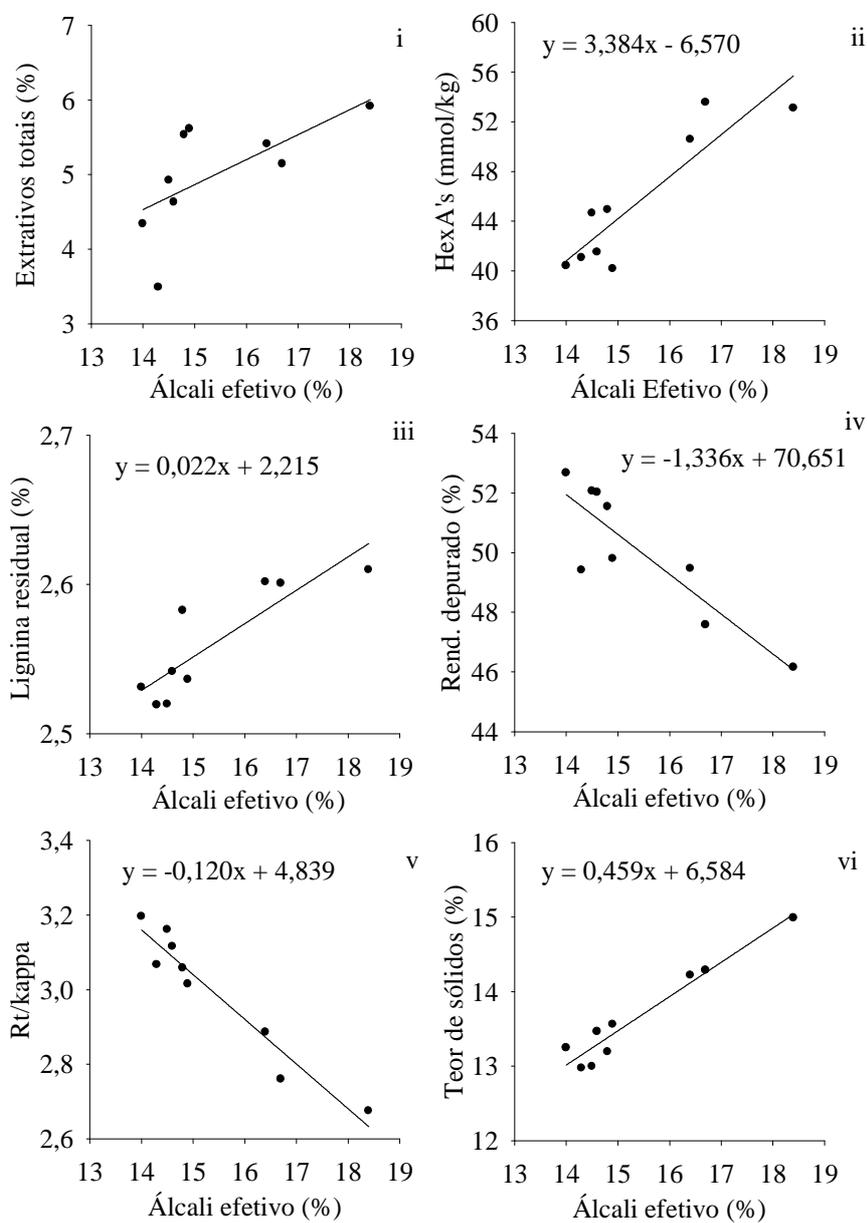


Figura 24 Relações entre álcali efetivo e as seguintes propriedades: i) Extrativos totais; ii) HexA's; iii) Lignina residual; iv) Rendimento depurado; v) Rendimento total/kappa e; vi) Teor de sólidos.

4.3.2 Relação entre HexA's e as propriedades da polpa

Na Tabela 5, estão apresentados os parâmetros das regressões lineares simples ajustadas para a predição das variáveis da polpação em função dos HexA's.

Tabela 5 Parâmetros das regressões lineares simples ajustadas para a predição das variáveis da polpação em função do HexA's.

Modelo	tc dos coeficientes		Fc	R ²	R
	β_0	β_1			
Lig residual = $f(\text{HexA's})$	2,28*	0,006*	26,15*	0,79	0,89*
Rd = $f(\text{HexA's})$	63,811*	-0,301*	8,75*	0,56	-0,75*
Rt/kappa = $f(\text{HexA's})$	4,324*	-0,029*	24,79*	0,78	-0,88*
T. de sólidos = $f(\text{HexA's})$	8,85*	0,106*	16,23*	0,70	0,84*

Ext.: teor de extrativos totais; AE: álcali efetivo; HexA's: ácidos hexenurônicos; Lig residual: lignina residual; Rd: Rendimento depurado; Rt: Rendimento total; tc: t calculado; Fc: F calculado; R²: coeficiente de determinação; r: coeficiente de correlação; ^{ns}: não significativo a 5%; *: significativo a 5%.

Para as relações entre o HexA's e as variáveis lignina residual, rendimento depurado, Rt/kappa e teor de sólidos, os coeficientes de correlações lineares de Pearson e os modelos de regressões lineares ajustados foram estatisticamente significativos ($P < 0,05$), pelos testes "t" de Student e "F", respectivamente. Os coeficientes β_0 e β_1 também foram significativos pelo teste "t" de Student ($P < 0,05$).

Analisando as relações apresentadas na Tabela 5, verifica-se uma tendência análoga às relações apresentadas para álcali efetivo. As variáveis afetadas pelo álcali efetivo também foram influenciadas pelo HexA's.

Os maiores coeficientes de determinação (R^2) foram encontrados para os modelos ajustados entre HexA's e as variáveis lignina residual e Rt/kappa. Portanto, verifica-se que as variações da lignina residual e do Rt/kappa e foram explicadas pelo HexA's em 79% e 78%, respectivamente. Já o coeficiente de

determinação (R^2) encontrado para o modelo ajustado entre HexA's e o rendimento depurado foi mais baixo ($R^2=0,56$), ou seja, o aumento do teor de HexA's não explica de forma considerável o rendimento depurado em polpa.

Como mencionado anteriormente, a lignina residual é uma medida obtida a partir do número kappa. Dessa forma, o aumento do HexA's ocasiona o aumento da lignina residual na polpa. A presença de HexA's em polpas kraft de madeira de fibra curta contribui com 25-30% no número kappa da polpa (SIXTA; RUTKOWSKA, 2007). Segundo Li (1997), cada 11,6 mmol de HexA's corresponde ao aumento de 1 unidade kappa.

Não se esperava encontrar uma tendência negativa para as correlação entre HexA's e rendimento depurado, pois é relatado na literatura que a formação do HexA's, ocorrida pela modificação química do ácido urônico, protege as xilanas contra a despolimerização terminal, preservando as hemiceluloses, e assim, contribuindo para o rendimento. Dessa forma, o rendimento depurado pode ter sofrido influências de outras variáveis, como o álcali efetivo, a lignina, teor de extrativos e densidade básica. Outra variável que poderia explicar essa perda de rendimento, embora não tenha sido analisada neste estudo, seria o teor de grupos acetila. A presença de grupos acetila nas xilanas, além de aumentar o consumo de álcali durante o cozimento kraft, representa perda de rendimento, uma vez que são totalmente hidrolisados e solubilizados durante o cozimento (GOMIDE; FANTUZZI NETO, 2000).

A relação entre HexA's e Rt/kappa apresentou comportamento semelhante ao apresentado para a relação entre HexA's e rendimento; porém, o coeficiente de determinação foi superior ($R^2= 0,78$), ou seja, o aumento do teor de HexA's explica de forma considerável a relação Rt/kappa. Nesse caso, essa relação foi superior devido ao número kappa. Um menor valor da relação Rt/kappa indica baixo rendimento e alto kappa, indicando alto teor de lignina residual.

Na Figura 25 estão apresentadas as representações gráficas das correlações e modelos ajustados que foram significativos entre HexA's e as propriedades da polpa.

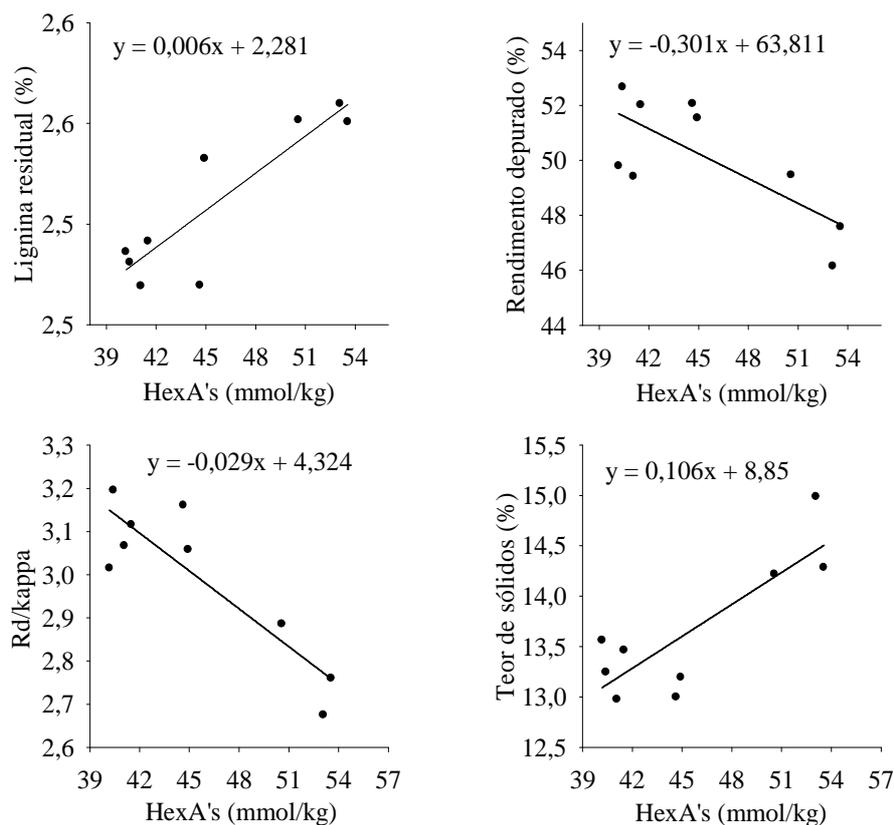


Figura 25 Relações entre HexA's e as seguintes propriedades: i) Lignina residual; ii) Rendimento depurado; iii) Rendimento total/kappa e; iv) Teor de sólidos.

4.3.3 Relação entre os carboidratos e a viscosidade

Na Tabela 6, são apresentados os parâmetros das regressões lineares simples ajustadas para a predição da viscosidade em função da xilose e das hemiceluloses.

Tabela 6 Parâmetros das regressões lineares simples ajustadas para a predição da viscosidade em função da xilose (xil) e das hemiceluloses (hem).

Modelo	tc dos coeficientes		Fc	R ²	R
	β_0	β_1			
Viscosidade =f(xil)	1,76 ^{ns}	1,08*	5,97*	0,46	0,68*
Viscosidade =f(hem)	-1,96 ^{ns}	0,94 ^{ns}	5,06 ^{ns}	0,42	0,65 ^{ns}

Fc: F calculado; R²:coeficiente de determinação; r: coeficiente de correlação; ^{ns}: não significativo a 5%; *: significativo a 5%.

O coeficiente de correlação linear de Pearson e o modelo de regressão linear ajustado para a relação entre xilose e viscosidade foram estatisticamente significativos, respectivamente, pelos testes “t” de Student e “F”, a 5% de significância. Para os coeficientes β_0 e β_1 , somente o β_1 foi significativo pelo teste “t” de Student ($P < 0,05$). O coeficiente de determinação (R²) encontrado foi relativamente baixo (R²=0,42), ou seja, somente uma porcentagem de 42% da variação da viscosidade foi explicada pela variação da xilose.

A relação entre as hemiceluloses e a viscosidade apresentou uma tendência linear positiva, já que foi obtido um coeficiente de correlação de 0,65. Porém, o coeficiente de correlação linear de Pearson, a análise de variância e o modelo de regressão linear ajustado foram não significativos ($P > 0,05$). Dessa forma, a relação entre as referidas variáveis não pode ser explicada pela equação ajustada para a regressão linear (Figura 26-ii).

De maneira geral, maior valor de viscosidade indica maior preservação dos carboidratos e, conseqüentemente, maior rendimento e melhor ligação entre as fibras, o que proporciona melhores propriedades de resistência do papel.

Na Figura 26, são apresentadas as representações gráficas das correlações e modelos ajustados entre a viscosidade e os carboidratos (xilose e as hemiceluloses).

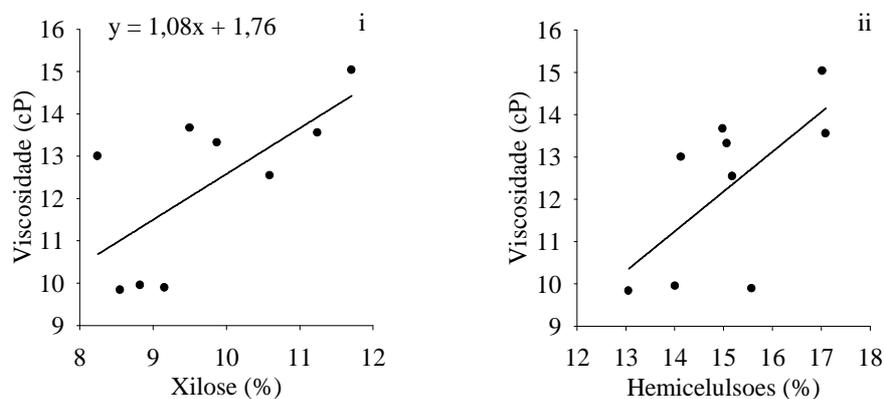


Figura 26 Relações entre a viscosidade e os carboidratos: i) xilose; ii) hemiceluloses.

4.4 Análise dos componentes principais (PCA)

A Figura 27 ilustra a variância explicada e a variância acumulada das componentes principais. As três primeiras componentes principais explicaram em 82,1% da variância total.

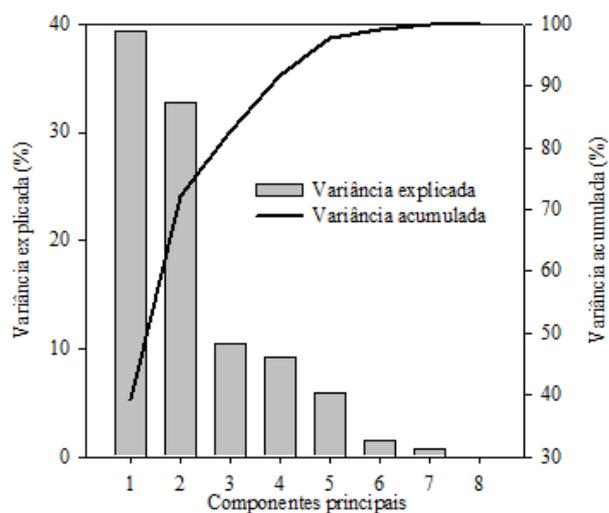


Figura 27 Variância explicada e acumulada pelas componentes principais.

A Tabela 7 apresenta os autovetores normalizados das três primeiras componentes principais.

Tabela 7 Autovetores normalizados das três primeiras componentes principais.

Variáveis	Componentes principais		
	1	2	3
EXT	0,05	-0,45	0,10
LIG	0,40	-0,18	-0,31
DB	-0,50	-0,18	-0,17
AU	-0,36	-0,12	-0,80
Hemiceluloses	-0,47	-0,07	0,44
Celulose	0,37	0,40	-0,15
AE	0,19	-0,55	0,11
RD	-0,24	0,50	0,03

Ext: Extrativos totais; Lig: Lignina total; DB: Densidade básica; AU: Ácidos urônicos; AE: Álcali efetivo; RD: Rendimento depurado.

Analisando-se a componente principal 1, observa-se que os maiores autovetores positivos são relativos à lignina total e à celulose. Nessa componente principal, nota-se um contraste entre as variáveis lignina total e celulose com as variáveis densidade básica, hemiceluloses e ácidos urônicos.

Para a componente principal 2, verifica-se que os autovetores negativos são referentes aos teores de extrativos e álcali efetivo. Para celulose e rendimento depurado, foram obtidos os maiores autovetores positivos. Nessa componente principal, nota-se um contraste entre as variáveis extrativos, lignina, densidade básica e álcali efetivo com o rendimento. Assim, quanto maiores os escores dessa componente principal, mais propício será o clone de *Eucalyptus* spp. para a produção de polpa de celulose, pois maior será o rendimento em polpa com menor carga de álcali efetivo para o cozimento.

Quanto à componente principal 3, os maiores coeficientes positivos estão relacionados com as hemiceluloses e álcali efetivo. Para os teores de ácidos urônicos e lignina total, foram obtidos os autovetores negativos mais

expressivos. Logo, quanto maiores os teores dos ácidos urônicos e da lignina da madeira, menores serão as escores dessa componente principal, sendo o menos indicado para a produção de polpa de celulose.

As três primeiras componentes principais reuniram as características favoráveis e mais relevantes para o agrupamento e seleção de clones de *Eucalyptus* spp. para a produção de polpa de celulose.

A dispersão dos clones de *Eucalyptus* spp. em função dos escores e diagrama de ordenação dos autovetores das duas primeiras componentes principais para as características da madeira está apresentada na Figura 28.

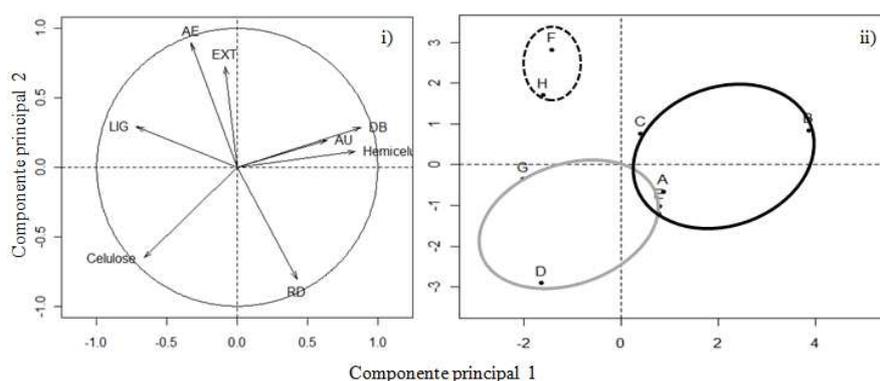


Figura 28 Projeções espaciais da ordenação dos autovetores das variáveis (i) e das escores (ii) das componentes principais 1 e 2. Ext: Extrativos totais; Lig: Lignina total; DB: Densidade básica; AU: Ácidos urônicos; AE: Álcali efetivo; RD: Rendimento depurado.

Observa-se que os autovetores das variáveis AE, LIG e EXT apresentaram a mesma ordenação, no qual se correlacionaram inversamente com o rendimento depurado. Dessa forma, conjuntamente, essas variáveis poderiam ser utilizadas como parâmetro fundamental na escolha de um material genético para produção de polpa de celulose, uma vez que, quanto maiores seus teores, menores serão os rendimentos do processo de polpação. Assim, analisando a

Figura 28ii, verifica-se que os clones F e H são passíveis de serem excluídos pela empresa para produção de polpa de celulose.

Santos et al. (2012a) analisaram as propriedades da madeira e da polpa de *Acacia melanoxylon* e também verificaram correlações inversas do rendimento de polpa com o teor de glicose, consumo de álcali, ligninas (Klason e total) e número kappa.

Na Figura 29, está apresentada a dispersão dos clones de *Eucalyptus* spp. em função dos escores e diagrama de ordenação dos autovetores das componentes principais 1 e 3.

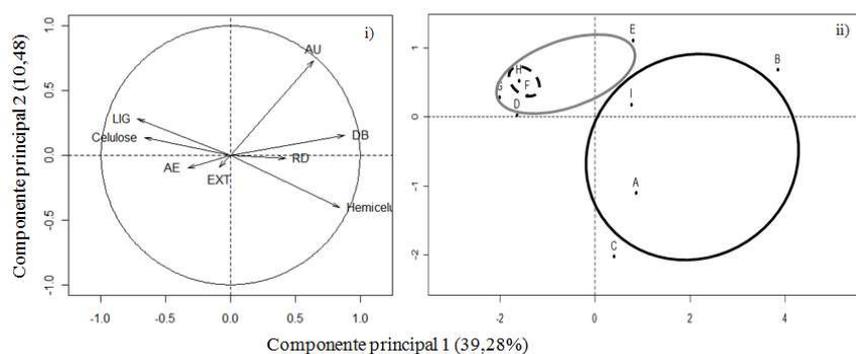


Figura 29 Projeções espaciais da ordenação dos autovetores das variáveis (i) e das escores (ii) das componentes principais 1 e 3. Ext: Extrativos totais; Lig: Lignina total; DB: Densidade básica; AU: Ácidos urônicos; AE: Álcali efetivo; RD: Rendimento depurado.

Pela análise de agrupamento apresentado no dendrograma de similaridade, obtida a partir da análise de cluster (Figura 30), e pela dispersão dos escores, foi possível obter três grupos, em que o primeiro foi formado pelos clones D, E e G, o segundo pelos clones F e H e o terceiro pelos clones B, A, C e I.

Os clones D, E e G (Grupo 1) apresentaram-se como melhores materiais genéticos para a produção de polpa de celulose, devido aos maiores conteúdos

de celulose e maior rendimento em polpa. Já os clones F e H (grupo 2) apresentaram os piores índices para produção de polpa de celulose, devido aos seus maiores teores de extrativos, lignina total e maior carga de álcali efetivo para cozimento.

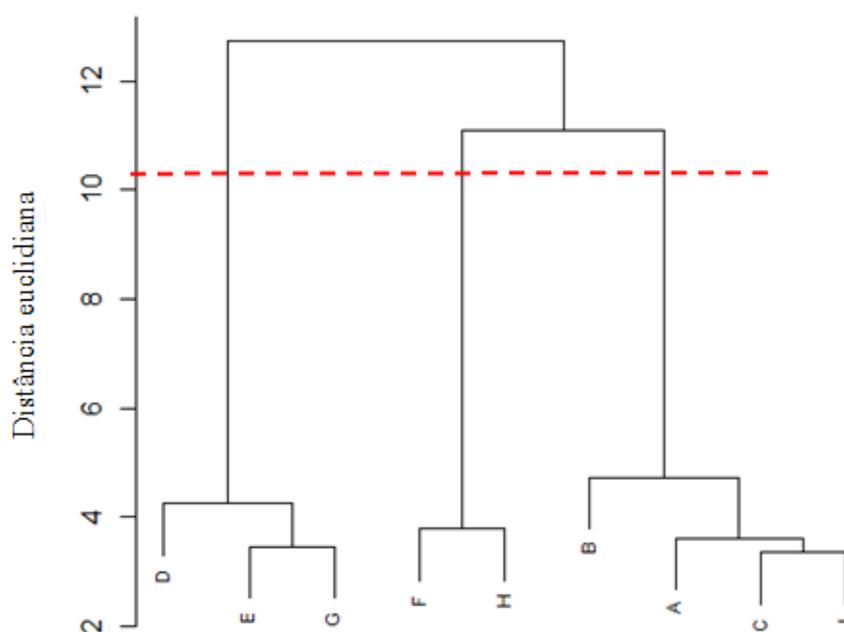


Figura 30 Dendrograma de similaridade e agrupamento dos clones de *Eucalyptus* spp.

A análise de componentes principais é eficiente para ranquear os materiais quanto à qualidade da madeira, e o método de agrupamento é capaz de estratificar com sucesso os clones pela qualidade da madeira (CASTRO et al., 2013).

5 CONCLUSÕES

Além da densidade básica, as características químicas das madeiras comerciais de *Eucalyptus* spp. destinadas à produção de polpa de celulose devem ser estudadas, visto que essas propriedades afetam diretamente o processo de produção industrial. As propriedades físico-químicas avaliadas apresentaram valores compatíveis com outros estudos para madeiras de clones de *Eucalyptus* spp destinados à produção de celulose.

No processo de transformação da madeira em polpa com kappa de $17 \pm 0,5$, a carga de álcali sofreu variação, devido, principalmente, às características intrínsecas da madeira.

Quanto aos aspectos das características das polpas, o rendimento é considerado o principal parâmetro do processo, e os valores obtidos para essa característica foram satisfatórios, indicando o uso desses clones para a produção de celulose.

A perda das hemiceluloses variou de 30,5% a 40,5% e essa remoção durante o processo não afetou de forma expressiva o rendimento em polpa. A xilana é a principal hemicelulose das madeiras de folhosas, e parte da sua estrutura é modificada durante o processo, já que formados os ácidos hexenurônicos. A variação dos ácidos hexenurônicos encontrada neste estudo foi de 40,18 a 53,56 mmol.kg⁻¹.

Mesmo conhecendo as características físico-químicas da madeira, é difícil prever o seu comportamento durante o processo de polpação, devido principalmente, à complexidade dos componentes e suas relações. Assim, além de estudar as propriedades da madeira e da polpa, é importante analisar como essas variáveis estão correlacionadas. O estudo das relações entre as variáveis do processo mostrou que:

- ✓ A variação da carga álcali efetivo afetou significativamente as seguintes propriedades da polpa: ácidos hexenurônicos, lignina residual, rendimento depurado, relação rendimento total/kappa e o teor de sólidos do licor negro.
- ✓ A variação dos ácidos hexenurônicos afetou significativamente as seguintes propriedades da polpa: lignina residual, rendimento depurado, rendimento depura, relação rendimento total/kappa e o teor de sólidos do licor negro.
- ✓ Foi encontrada correlação linear significativa entre teor de xilose da polpa e a viscosidade.

Quanto à análise dos dados, foi possível obter bons resultados utilizando a análise de componentes principais, no qual as três primeiras componentes principais explicaram em 82,1% a variância total dos dados. Esse resultado confirma a importância de técnicas multivariadas para avaliação das variações da qualidade da madeira que ocorrem nos diferentes clones de *Eucalyptus* spp., especialmente em razão das propriedades químicas. Estas variações dificultam a seleção de materiais mais adequados destinados à produção de polpa de celulose. A especificação das variáveis favoráveis, bem como o agrupamento de materiais com qualidades semelhantes, pode facilitar para os programas de melhoramento na produção de madeira com finalidade para polpação.

Pela análise de agrupamento apresentado no dendrograma de similaridade e pela dispersão dos escores, foi possível obter três grupos. Os clones D, E e G se apresentaram-se como melhores materiais genéticos para a produção de polpa de celulose, devido aos maiores conteúdos de celulose e maior rendimento em polpa. Já os clones F e H apresentaram os piores índices para produção de polpa de celulose, devido aos seus maiores teores de extrativos, lignina total e maior carga de álcali efetivo para cozimento.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, N.; GUSTAFVSSON, R. Effect of carbohydrate degradation on zero-span tensile strength. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 78, n. 1, p. 97-100, 1995.

ALMEIDA, J.M.; SILVA, D.J. Inclusão de um novo e importante parâmetro potencial de seleção de eucalipto para produção de polpa kraft. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SILVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTOS, 3., 1997, Salvador. **Anais...** Colombo: EMBRAPA-CNPF, 1997. p. 228-233.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL – BRACELPA. Setor de celulose e papel. São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br>>. Acesso em: ago. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11942**: madeira – determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13999**: papel, cartão, pastas celulósicas e madeira – determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C. Rio de Janeiro, 2010a. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14853**: madeira – determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, 2010b. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7989**: pasta celulósica e madeira – determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro, 2010. 6 p.

BRASILEIRO, L.B.; COLODETTE, J.L. A utilização de peróxido na deslignificação e no branqueamento da polpa celulósica. **Química Nova**, Viçosa, MG, v. 24, n. 6, p. 819-829, nov./dez. 2001.

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. 689p.

BEUKES, N.; PLETSCHE, B. I. Effect of alkaline pre-treatment on enzyme synergy for efficient hemicellulose hydrolysis in sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 102, n. 8, p. 5207-5213, 2011.

CADENA, E. M.; VIDAL, T.; TORRES, A. L. Influence of the hexenuronic acid content on refining and ageing in eucalyptus TCF pulp. **Bioresources Tecnology**, Oxford, v. 101, n. 10, p. 3554–3560, May 2010.

CALDEIRA, A. F. **Efeito das condições de processo sobre a produção de ácidos hexenurônicos em polpas celulósicas**. 2007. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

CASTRO, A. F. N. M. et al. Análise multivariada para seleção de clones de eucalipto destinados à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.48, n.6, p.627-635, jun. 2013.

CHAI, X.-S. et al. The fate of hexenuronic acid groups during kraft pulping of hardwoods. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v. 27, n. 12, p. 403-406, Dec. 2001.

COLODETTE, J. L. et al. Influence of pulping conditions on eucalyptus kraft pulp yield, quality, and bleachability. **TAPPI Journal**, Atlanta, v.85, n.3, p. 14-20, n. Mar. 2002.

COLODETTE, J. L. et al. D. Effect of pulping processes on bleachability with ECF, Z-ECF and TCF sequences. **Appita Journal**, Victoria, v. 52, n. 5, p. 368-374, Sept. 1999.

CORREA, A. C.; TEIXEIRA, E.D.; PESSAN, L.A. Cellulose nanofibers from curauá fibers. **Cellulose**, São Carlos, v. 17, n. 6, p. 1183-1192, Dec. 2010.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. Efeito da composição química da polpa kraft-O2 na sua branqueabilidade. **O Papel**, São Paulo, n. 8, p. 93-103, ago. 2002

COSTA, M. M. et al. Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas kraft branqueada de *Eucalyptus* spp. In: COLLOQUIUM INTERNATIONAL ON EUCALYPTUS KRAFT PULP, 1., Viçosa, MG, 2003. **Anais...** Viçosa, MG: UFV, 2003.

D'ALMEIDA, M. L. O. Composição química dos materiais ligno-celulósicos. In: INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Celulose e papel**. São Paulo: SENAI, 1988. v.1, p. 6-38.

DAI, J. et al. Sugar compositional determination of polysaccharides from *Dunaliella salina* by modified RP-HPLC method of precolumn derivatization with. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 629–635, 2010.

DEUTSCHLE, A. L. et al. Effects of cationic xylan from annual plants on the mechanical properties of paper. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 102, n. 3, p. 627–635, Oct. 2014.

DEVENYNS, J., CHAUVEHEID, E. Uronic acids and metals control. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 1., 1997, Montreal. **Proceeding...** Montreal: Canadian Pulp and Paper Association, 1997. v. 1, p. 5–9.

EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L. Investigation of hardwood kraft pulp brightness stability. **Journal Pulp and Papers. Science.**, Montreal, v. 31, n. 1, p. 13-18, Jan. 2005

ELSANDER, A.; EK, M.; GELLERSTEDT, G. Oxalic acid formation during ECF and TCF bleaching of kraft pulp. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 83, n. 2, p. 73–77, 2000.

ENGLYST, H. N.; CURNMINGS, J. H. simplified method for the measurement of total non-starch polysaccharides by gas - liquid chromatography of constituent sugars as alditol acetates. **Analyst**, Cambridge, v. 109, p. 937-942, July 1984

FENGEL, D. E.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984. 613 p.

FERNANDES, D. E. et al. Influência da produtividade de clones híbridos de eucalipto na densidade da madeira e na polpação Kraft. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 39, n. 90, p. 143-150, jun. 2011.

FREDDO, A. et al. Elementos minerais em madeiras de eucaliptos e acácia negra e sua influência na indústria de celulose kraft branqueada. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.9, n.1, p.193-209, mar. 1999.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reations**. New York: John Wiley, 1971. p. 241-266.

GOMES, C. M. et al. Can lignin precipitate during kraft pulping and washing? In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 11., 2002, Nice. **Proceedings...** Nice: CPPA, 2002. v. 3.

GOMIDE, J. L. et al. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n.1, p.129-137, fev. 2005.

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI NETO, H.; LEITE, H. G. Estratégia de análise da qualidade de madeira de *Eucalyptus* sp. para produção de celulose. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 28, n. 3, p. 443-450, 2004.

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI NETO, H.; REGAZZI, A. J. Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose Kraft. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v.34, n.2, p.339-344, mar./abr. 2010.

GOMIDE, J.L., FANTUZZI NETO, H. Aspectos fundamentais da polpação de madeira de *Eucalyptus*. **O Papel**, São Paulo, v. 61, n.3, p.62-68, mar. 2000.

GOUVÊA, A. F. G. et al. Avaliação da madeira e da polpação kraft em clones de eucaliptos. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v.33, n.6, p.1175-1185, nov./dez. 2009.

GUTIÉRREZ, A.; DEL RÍO, J. C.; MARTÍNEZ, A. T. Microbial and enzymatic control of pitch in the pulp and paper industry. **Applied Microbiology Biotechnology**, Bethesda, v. 82, n. 6, p. 1005-1018, Apr. 2009.

JIANG, Z.-H. et al. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 83, n. 1, p. 167-175, 2000.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, E. P. A. Wood and cellulose: industrial utilization, biotechnology, structure and properties, ellis horwood. Chichester: E. Horwood, 1987. 1130 p.

KIBBLEWHITE, R. P.; RIDELL, M. J. C.; SHELBOURNE, C. J. A. Kraft fibre and pulp qualities of 29 of New Zealand grown *Eucalyptus nitens*. **Appita Journal**, Victoria, v.51, n.2, p. 114-121, Mar. 1998.

LAN, W.; LIU, C. F.; SUN, R. G. Fractionation of bagasse into cellulose, hemicelluloses, and lignin with ionic liquid treatment followed by alkaline extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 59, n. 16, p. 8691-8701, Aug. 2011.

LEWIS, N. G.; YAMAMOTO, E. Lignin - occurrence, biogenesis and biodegradation. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Palo Alto, v. 41, p. 455-496, 1990.

- LI, J.; GELLERSTEDT, G. The contribution to kappa number from hexeneuronic acid groups in pulp xylan. **Carbohydrate Research**, Oxford, v. 302, n. 3-4 p. 213–218, Aug. 1997.
- LOUGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L. Remoção de hemiceluloses da madeira por tratamento de auto-hidrólise. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 541-550, maio/jun. 2011.
- LOURENÇO, A.; GOMINHO, J.; PEREIRA, H. Pulping and delignification of sapwood and heartwood from *Eucalyptus globulus*. **Journal of Pulp Papers Science**, Montreal, v.36, n.3-4, p.85-90, 2010.
- LV, Y.; YAN, X.B.; ZHAO, Y. Separation and qualification of component monosaccharides of the tea polysaccharides from *Gynostemma pentaphyllum* by HPLC with indirect UV detection. **Food Chemistry**, Oxford, v. 112, p. 742–746, Feb. 2009.
- MAGATON, A. S.; VELOSO, D. V.; COLODETTE, J. L. Caracterização das *o*-acetil-(4-*o*-metilglicurono) xilanas isoladas da madeira de *eucalyptus urograndis*. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1085-1088, set./out. 2008.
- MAGATON, A. S. et al. Caracterização dos ácidos urônicos da madeira de *Eucalyptus urograndis*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 46., Salvador, 2006. **Anais...** Salvador: ABQ, 2006.
- MAGATON, A. S. et al. Behavior of xilans from *Eucalyptus* species. Part 1. The influence of structural features of eucalyptus xylans on their retention in Kraft pulp. **Holzforschung**, Berlin, v. 67, n. 2, p. 115-122, 2013.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, A.S. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1997. 319 p.

MARQUES, G. et al. Bioresource technology delignification of eucalypt kraft pulp with manganese-substituted polyoxometalate assisted by fungal versatile peroxidase. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 101, n. 15, p. 5935-5940, 2010.

MEZZOMO, L.X. et al. Potencialidade de quatro espécies de Eucalyptus cultivados na Bahia, para produção de celulose solúvel branqueada. **O Papel**, São Paulo, v. 58, n.11, p. 71-80, nov. 1997.

MIYAUCHI, T.; MORI, M.; ITO, K. Quantitative determination of benzalkonium chloride in treated wood by solid-phase extraction followed by liquid chromatography with ultraviolet detection. **Journal of Chromatography A** Amsterdam, v. 1095, n. 1-2, p. 74-80, Nov. 2005.

MOKFIENSKI, A. et al. A importância relativa da densidade da madeira e do teor de carboidratos no rendimento de polpa e na qualidade do produto. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 18, n. 3, p. 401-413, jul./set., 2008.

MORAN, J. I.; ALVAREZ, V.A.; CYRAS, V.P. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, Dordrecht, v. 15, n. 1, p. 149-159, Feb. 2008.

NEUTELINGS, G. Lignin variability in plant cell walls: Contribution of new models. **Plant Science**, Clare, v. 181, n. 4, p. 379-386, Oct. 2011.

NISHIYAMA, Y.; LANGAN, P.; CHANZY, H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose 1 beta from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 124, n. 31, p. 9074-9082, Aug. 2002.

PANSHIN, A.J.; DE ZEEUW, C. Textbook of wood technology. v. 1: structure, identification, uses, and properties of the commercial wood of the United States and Canada. New York: McGraw-Hill, 1970. 705p.

- PASCOAL, C. et al. Química da madeira de *Eucalyptus globulus*: Especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento. **Pasta e Papel**, São Paulo, n. 7, p.32-42, 2005.
- PENG, X. W. et al. Nanocomposite Films Based on Xylan-Rich Hemicelluloses and Cellulose Nanofibers with Enhanced Mechanical Properties. **Biomacromolecules**, Washington, v. 12, n. 9, p. 3321-3329, Sept. 2011.
- PEREIRA, D. E. D. et al. A relação guacil/siringila como critério de seleção de árvores e sua importância no processo de deslignificação. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 1., Vitória. **Anais ...** Vitória: ABTCP, 1994. p . 21 – 31.
- PERISSOTTO, D. O. Estudo comparativo das propriedades químicas de polpas Kraft convencionais e MMC de eucalipto. 2005. 127 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- QUEIROZ, S. C. S. et al. Influência da densidade básica da madeira na qualidade da polpa 95fibri de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden X *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. **Revista Arvore**, Viçosa, MG, v. 28, n. 6, p. 901-909, nov./dez. 2004.
- R DEVELOPMENT CORE TEAM. **R**: a language and environment for statistical computing. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2011. Disponível em: <<http://www.R-project.org>>. Acesso em: 4 mar. 2014.
- ROZENBERG, P.; CAHALAN, C. Spruce and wood quality: genetic aspects (A Review). **Silvae Genetica**. Berlin v.46, n.5, p.270-274. 1997.
- SANTOS, A. et al. Influence on pulping yield and pulp properties of wood density of *Acacia melanoxylon*. **Journal Wood Science**, Tokyo., v. 58, n. 6, p. 479–486, Dec. 2012a.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, 1004-1010, set./ out. 2012b.

SANTOS, S. R.; SANSÍGOLO, C. A. Influência da densidade básica da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* na qualidade da polpa branqueada. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 17, n. 1, p. 53-63, jan./mar. 2007.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD TESTING COMMITTEE. Scan Test Methods, 1993. **SCAN-CM 38:05 SCAN-P 74:05**: calcium, magnesium, iron, manganese and copper content. Atomic absorption spectroscopy. Estocolmo, 2005. 8 p.

SHI, J.; YANG, Q.; LIN, L. The structural features of hemicelluloses dissolved out at different cooking stages of active oxygen cooking process. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 104, p. 182–190, Apr. 2014.

SILVA, T. C. F. et al. Adsorption of Chemically Modified Xylans on Eucalyptus Pulp and Its Effect on the Pulp Physical Properties. **Industrial Engineering Chemistry. Research.**, Washington, v. 50, n. 2, 1138–1145, Jan. 2011.

SILVÉRIO, F. O. et al. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v.30, n.6, p.1009-1016, nov./dez. 2006.

SILVÉRIO; F. O. et al. Comparative study on the chemical composition of lipophilic fractions from three wood tissues of Eucalyptus species by gas chromatography-mass spectrometry analysis. **Journal Wood Science**, Tokyo, v. 53, n.6, p.533–540, Dec. 2007.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. **Biomacromolecules**, Washington v. 10, n. 2, p. 425-432, Feb. 2009.

SIXTA, H.; RUTKOWSKA, E. W. Estudo cinético abrangente da polpação kraft de *Eucalyptus globulus*. **O papel**, p. 68-81, Fev. 2007. Disponível em: <<http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Sixta%20%20kinetics%20kraft%20pulping%20globulus%20-%20Part%201.pdf>>.

SJÖSTRÖM, E. Wood chemistry: fundamentals and applications. New York: Academic Press, 1981. 223 p.

SJÖSTRÖM, E. Wood chemistry: fundamentals and applications. New York: Academic Press, 1981. 223 p.

SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking. 15th ed. Berlin: Springer- Verlag, 1999. 316 p.

SJÖSTRÖM, K. Kraft cooking with varying alkali concentration: Influence on TCFbleachability. **Nordic Pulp Paper Research Journal**, Stockholm ,v. 13, n. 1, p. 57-63, Mar. 1998.

STRYDOM, D. J. Chromatographic separation of 1-phenyl-3-methyl-5pyrazolone-derivatized neutral, acidic and basic aldoses. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 678, n., 1, p. 17-23, 1994.

TAKAHASHI, S.; NAKAGAWA-IZUMI, A.; OHI, H. Differential behavior between acacia and Japanese larch woods in the formation and decomposition of hexenuronic acid during alkaline cooking. *J Wood Sci*, n. March 2009, p. 27-33, 2011. **Journal Wood Science**, Tokyo, v. 57, n.1, p. 27-33, Feb. 2009.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **Test methods**. Atlanta, 1999. 573p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T 230 om-94: viscosity of pulp (capillary viscometer method). Atlanta, 1994. 9 p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T 236 cm-85: Kappa number of pulp. Atlanta, 1993. 4 p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T 525 om-92: Diffuse brightness of pulp ($d/0^\circ$). Atlanta, 1992. 5 p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T 625 cm-85: Analysis of soda and sulfate black liquor. Atlanta, 1985. 8 p.

TELEMAN, A. et al. Identification of the acidic degradation products of hexenuronic acid and characterisation of hexenuronic acid-substituted xylooligosaccharides by NMR spectroscopy. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 280, n. 2, p. 197-208, 1996.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físicoquímicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Cerne**, Lavras, v.2, n.1, p. 94-111, 1996.

TRUGILHO, P.F. et al. Clones de *eucalyptus* versus a produção de polpa celulósica. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 15, n. 2, p. 145-155, 2005.

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood: structure, properties, utilization**. New York: Van Nostrand Reinold, 1991. 494 p.

TSOUMIS, G. Wood as raw material: source, structure, chemical composition, growth, degradation and identification. Oxford: Pergamom Press, 1968. 276 p.

VANHOLME, R. et al. Lignin Biosynthesis and Structure. **Plant Physiology**, Rockville, v. 153, n. 3, p. 895-905, 2010.

VENTORIM, G. et al. influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa kraft. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 373-377, mar./abr. 2009.

VUORINEN, T. et al. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington. **Proceedings...** Washington: Tappi, 1996. p. 43-51.

VUORINEN, T. et al. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. **Journal Pulp Papers Science**, Montreal, v. 25. n. 5, p. 155–162, 1999.

WAN, J.; WANG, Y.; XIAO, Q. Effects of hemicellulose removal on cellulose fiber structure and recycling characteristics of eucalyptus pulp. **Bioresource technology**, Oxford, v. 101, n. 12, p. 4577-83, July 2010.

WEHR, T. R.; BARRICHELLO, L. E. G. Cozimentos kraft com madeira de *Eucalyptus grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 25., 1992, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP. 1992. p. 161-177.

WEI, L. et al. Effects of surfactant on biochemical and hydrothermal conversion of softwood hemicellulose to ethanol and furan derivatives. **Process Biochemistry**, London, v. 46, n. 9, p. 1785-1792, Sept. 2011.

ZANUNCIO, A. J. V. et al. Composição química da madeira de eucalipto com diferentes níveis de desbaste. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 23, n. 4, p. 755-760, out./dez. 2013.

ZHANG, X. et al. Degradation of wood extractives in thermo-mechanical pulp by soybean lipoxygenase. **Enzyme and Microbial Technology**, New York, v. 40, n. 4, p. 866-873, Mar. 2007.

ZHOU, Y. P. et al. The use of natural abundance stable isotopic ratios to indicate the presence of oxygen-containing chemical linkages between cellulose and lignin in plant cell walls. **Phytochemistry**, Oxford, v. 71, n. 8-9, p. 982-993, 2010.

ANEXO A

Tabela 8 Análise de correlação Pearson entre as propriedades da madeira e parâmetros de polpação.

Variáveis	AE	Xilose	AU	Hem	HexA's	Viscosidade	Alvura	Lig res	Rd	Rt/kappa	TS	
Madeira	Extrativos	0,65	-0,06	0,01	-0,11	0,55	-0,13	-0,49	0,69	-0,39	-0,57	0,64
	Lignina Total	0,38	-0,56	0,18	-0,19	0,36	-0,53	-0,04	0,15	-0,50	-0,47	0,42
	Cinzas	-0,25	-0,17	0,61	0,20	-0,15	0,13	0,17	-0,20	0,07	0,09	-0,21
	DB	0,00	0,47	-0,22	0,17	0,03	0,42	0,23	0,17	0,13	0,06	-0,14
	AU	-0,11	-0,06	0,12	-0,22	-0,07	-0,11	0,30	0,14	0,10	0,05	-0,19
	Xilose	-0,03	0,98	-0,10	0,84	0,26	0,62	0,38	0,20	0,18	0,07	-0,17
	Hem.	-0,18	0,92	0,02	0,80	0,15	0,56	0,55	0,08	0,27	0,18	-0,34
	Celulose	-0,32	-0,60	-0,06	-0,48	-0,53	-0,25	-0,28	-0,50	0,28	0,36	-0,12
Parâmetros de polpação	AE	1,00	-0,15	-0,43	-0,21	0,90	-0,37	-0,42	0,86	-0,88	-0,96	0,97
	Xilose		1,00	-0,13	0,89	0,14	0,68	0,41	0,05	0,31	0,21	-0,26
	AU			1,00	0,11	-0,38	0,17	-0,11	-0,30	0,16	0,24	-0,43
	Hem				1,00	0,13	0,65	0,45	-0,05	0,30	0,21	-0,29
	HexA's					1,00	-0,32	-0,09	0,89	-0,75	-0,88	0,84
	Viscosidade						1,00	-0,05	-0,28	0,37	0,38	-0,40
	Alvura							1,00	-0,32	0,45	0,44	-0,53
	Lig res								1,00	-0,67	-0,85	0,85
	Rd									1,00	0,95	-0,83
	Rt										1,00	-0,91
	Rt/kappa											1,00
TS												1,00

DB: Densidade básica; AU: Ácidos urônicos; Hem.: Hemiceluloses; AE: Álcali efetivo; HexA's: Ácidos hexenurônicos; Lig res: Lignina residual; Rd: Rendimento depurado; Rt: Rendimento Total; TS: Teor de sólidos.