

INFLUÊNCIA DA DENSIDADE BÁSICA DA MADEIRA DE CLONES DE *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* NA QUALIDADE DA POLPA BRANQUEADA

WOOD BASIC DENSITY EFFECT OF *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* CLONES ON BLEACHED PULP QUALITY

Sheila Rodrigues dos Santos¹ Cláudio Angeli Sansígolo²

RESUMO

O estudo analisou a influência da densidade básica de dois clones do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* (440 kg/m³ e 508 kg/m³) na qualidade da polpa branqueada (dimensões de fibras e propriedades físico-mecânicas). O desempenho das madeiras nos resultados da polpação, branqueamento e refino foram analisados. As polpações Kraft foram realizadas em digestor de circulação forçada para obtenção de números kappa de 17 ± 1. As polpas não-branqueadas foram submetidas a uma pré-deslignificação com oxigênio e branqueadas pela seqüência D₀E_{OP}D₁ visando à alvura de 90 ± 1. Os resultados obtidos mostraram que a polpa branqueada do clone de menor densidade básica apresentou, significativamente, menor número de revoluções no moinho PFI para atingir o índice de tração de 70 N.m/g, baixo grau. Schopper Riegler, para atingir esse nível de tração, gerou folhas com valores mais elevados de volume específico e opacidade. Essas características e propriedades permitem concluir que a polpa do clone de menor densidade foi mais indicada para a fabricação de papéis de imprimir e escrever. A polpa branqueada do clone de maior densidade básica apresentou valores mais elevados de volume específico aparente, ascensão capilar Klemm e menor índice de retenção de água quando analisada sem refino. A polpa branqueada do clone de maior densidade básica mostrou características mais favoráveis para a fabricação de papéis para fins sanitários.

Palavras-chave: Densidade básica; polpa Kraft; clones; propriedades da polpa branqueada.

ABSTRACT

The study analyzed the wood basic density effect in two *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* hybrid clones (440 kg/m³ e 508 kg/m³) on bleached pulp quality (fiber dimensions and physical-mechanical properties). The woods performance on pulping, bleaching and beating results were analyzed. The Kraft pulping was carried out in forced circulation digester in order to obtain 17±1 kappa number targets. The pulps were bleached to 90±1 using delignification oxygen and D₀E_{OP}D₁ bleaching sequence. Bleached pulp of low basic density clone showed, significantly, lowest revolutions number in the PFI mill to reach tensile index of 70 N.m/g, low Schopper Riegler degree and generated sheets with higher values to bulk and opacity. These characteristics and properties allow concluding that bleached pulp of low basic density clone was the most indicated to produce printing and writing sheets. The bleached pulp of high basic density clone showed higher values of bulk and capillarity Klemm and lower water retention value when analyzed without beating. The bleached pulp of high basic density clone showed more favorable characteristics to the production of tissue papers.

Keywords: Basic density; Kraft pulping; clones; bleaching pulp properties.

INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de polpa Kraft branqueada de *Eucalyptus* spp e detentor de elevado nível científico-tecnológico em plantações florestais desse gênero. A produção brasileira de polpa branqueada de eucalipto é destinada sobretudo aos mercados de papéis de impressão/escrita e sanitários. Os papéis desses dois mercados têm características e propriedades particulares e necessitam de polpas com especificações diferenciadas (Silva Junior, 1996; Fonseca, 1996; Whiteman *et al.*, 1996; Dinus e Welt, 1997; Foelkel, 1997; Cotterill e Macrae, 1997 e Rudie, 1998). Na fabricação de papéis para impressão/escrita, as exigências mais requisitadas visam a obter menor consumo de energia de refino, maior volume específico e

1. Engenheira Florestal, Mestranda pela Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, CEP 13.418-900, Piracicaba (SP). srsantos@esalq.usp.br

2. Engenheiro Florestal, Dr., Professor Adjunto do Departamento de Recursos Naturais – Ciência Florestal, Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, CEP 18.603-970, Botucatu (SP). sansigolo@fca.unesp.br

opacidade mais elevada em índice de tração pré-estabelecida. Esses atributos são, freqüentemente, alcançados com madeiras de menores densidades básicas, as quais apresentam fibras com menores espessuras e geram polpas com menores massas por comprimento de fibras (“coarseness”). Na fabricação de papéis sanitários, são importantes a elevada capacidade de absorção de água e o aumento de maciez. Esses atributos podem ser atingidos com madeiras de maiores densidades básicas, que apresentam fibras com maiores espessuras e produzem polpas com maiores massas por comprimento de fibras (fibras mais pesadas).

A densidade básica pode ser considerada como um índice universal para avaliar a qualidade da madeira por causa da sua facilidade de determinação e pelas excelentes relações com as utilizações da madeira. Entretanto, essa universalização não pode e não deve ser absoluta (Foelkel *et al.*, 1992). Dinus e Welt (1997) relataram que a densidade básica da madeira é um parâmetro muito importante na produção de papel, pois contribui para a sua resistência. Embora seja geralmente considerada como característica única, a densidade básica é um componente dependente das proporções de lenho inicial e tardio, do tamanho e número de fibras e da espessura da parede da fibra. Em madeiras de coníferas, a proporção de lenho tardio e a espessura da parede do lenho tardio exercem forte influência na densidade básica. Em madeiras de folhosas, a densidade básica é influenciada por esses fatores e pela proporção e tamanho dos elementos de vasos e outros tipos de células. Segundo os autores, a alta densidade básica em *Pinus taeda* é em consequência da alta proporção de lenho tardio com fibras de paredes espessas. Entretanto, a alta densidade básica em híbridos de *Eucalyptus* pode ser em razão de um elevado número de fibras com lume estreito e paredes celulares relativamente finas e flexíveis. A composição química da madeira também contribui para a densidade básica, porém, de maneira não bem esclarecida. Esses trabalhos mostram que a densidade básica da madeira deve ser analisada com ressalvas, ou seja, em conjunto com outras variáveis influentes.

Freqüentemente as dimensões e outras propriedades das fibras nas polpas branqueadas para papel vêm sendo determinadas em analisadores ópticos automáticos de fibras em vez do método tradicional envolvendo maceração e dimensões das fibras na madeira. Esse procedimento é outra variável que pode ter influência nas relações entre densidade básica e dimensões de fibras pelo método tradicional. As dimensões das fibras alteram-se quando determinadas na madeira e na polpa branqueada (Trepanier, 1998; Levlin e Söderhjem, 1999; Braaten e Molteberg, 2004 e Santos, 2005). Os resultados desses trabalhos permitem inferir que as dimensões de fibras analisadas na madeira (método tradicional) e na polpa branqueada (analisador óptico automático) podem ser diferentes e interferirem nas conhecidas relações com densidade básica da madeira. Além disso, a densidade básica da madeira em folhosas é resultante da combinação de diversos parâmetros (espessura da parede, tamanho e número de fibras, proporção de lenho inicial e tardio e proporção e tamanho dos elementos de vasos e outros tipos de células).

O estudo teve como principal objetivo a análise da influência da densidade básica de dois clones do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* (440 kg/m³ e 508 kg/m³) na qualidade da polpa branqueada (dimensões de fibras e propriedades físico-mecânicas). O desempenho das madeiras nos resultados da polpação, branqueamento e refino foram analisados.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Os materiais utilizados foram árvores de um clone de menor densidade básica e árvores de outro clone de densidade básica mais elevada, plantadas na região de Itapetininga/SP. A Tabela 1 mostra as características dos clones utilizados no presente estudo.

TABELA 1: Características dos materiais genéticos.

TABLE 1: Genetic materials characteristics.

Parâmetros	Material Genético	
	Clone de menor densidade básica	Clone de maior densidade básica
Espécie	<i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus urophylla</i>	<i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus urophylla</i>
Idade	6,5 anos	6,0 anos
IMA (5,5 anos), m ³ /ha/ano	47	38
Solo	LV	LVA

Em que: IMA = Incremento Médio Anual; LV = Latossolo Vermelho; LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo.

Métodos

Amostragem das árvores

A amostragem consistiu na colheita de 12 árvores com DAP médio para cada material genético. Cada árvore foi abatida e seccionada em toretes de 0,5 m de comprimento na base, 20, 40, 60, 80 e 100% da altura comercial e transformada em cavacos por meio de picador. Os cavacos correspondentes a cada árvore foram individualmente identificados e armazenados em sacos de polietileno. Os cavacos de cada árvore foram analisados em relação à densidade básica e ao teor de umidade. Após a obtenção desses resultados, realizou-se para cada clone individualmente, um sorteio para a formação de três amostras, sendo cada amostra composta por quatro árvores. Portanto, para cada clone obtiveram-se três amostras compostas, as quais foram consideradas as repetições do experimento. Para a confecção de cada amostra composta, pesaram-se o equivalente a 7 kg absolutamente secos de cavacos de cada árvore, homogeneizaram-se e, em seguida, as amostras compostas foram armazenadas em sacos de polietileno. Posteriormente, determinaram-se o teor de umidade e a densidade básica das amostras compostas. As análises químicas foram realizadas em uma parte de cada amostra composta obtida por quarteamento. Os cavacos obtidos, dessa forma, foram moídos em moinho tipo Wiley, e a serragem obtida foi classificada para a obtenção da fração 40/60 mesh. As análises químicas foram realizadas em triplicata.

Caracterização da madeira

As madeiras dos clones foram caracterizadas em relação à densidade básica (Método do Máximo Teor de Umidade - Foelkel *et al.*, 1971), extrativos totais (TAPPI T 12 wd-82), lignina Klason (TAPPI T 222 om-98) e holocelulose [$H=100 - (\% \text{ Lignina} + \% \text{ Extrativos Totais})$].

Polpação Kraft da madeira

Os cavacos foram classificados antes da polpação Kraft. Cada amostra composta de cavacos passou em classificador dotado de movimento vibratório e provido de cinco peneiras com orifícios com diâmetro de 1 1/8" (28,56 mm), 7/8" (22,23 mm), 5/8" (15,88 mm), 3/8" (9,53 mm) e 3/16" (4,76 mm). As frações de cavacos retidas na peneira com orifícios de 1 1/8" (28,56 mm) e as que ultrapassaram a peneira com orifícios de 3/16" (4,76 mm) foram desprezadas – grossos e finos, respectivamente. As frações selecionadas foram secas ao ar e armazenadas em sacos de polietileno. As deslignificações Kraft foram realizadas em digestor de circulação forçada, com dois reatores individuais de 6,7 litros de capacidade. Em cada polpação, foram utilizados o equivalente a 800 g de cavacos secos. As polpações foram efetuadas em duplicata. Portanto, a polpação Kraft foi realizada em 12 amostras compostas de cavacos (2 clones x 3 amostras compostas de madeira/clone x 2 repetições da polpação). A Tabela 2 mostra as condições empregadas nas deslignificações das amostras compostas de cavacos de cada clone estudado.

TABELA 2: Condições nas deslignificações Kraft.

TABLE 2: Kraft delignification conditions.

Parâmetros	Condição
Álcali ativo, % como Na ₂ O	13,5 ¹
Sulfidez, %	25
Temperatura, C	166
Tempo de subida, h	1
Tempo à temperatura, h	2
Relação licor/madeira, L/kg s.e.	4/1

Em que: 1 = Polpações preliminares em digestor de circulação forçada nos níveis de álcali ativo de 12,5%, 13,5% e 14,5% (como Na₂O) mostraram que essa carga é suficiente para obtenção de número kappa na faixa de 17 ± 1 para as madeiras de diferentes densidades básicas.

Caracterização da polpa não-branqueada

Os cavacos de madeira, após as deslignificações, foram lavados com água em excesso. A polpa foi desintegrada, e a separação dos rejeitos da polpa foi efetuada em depurador com fenda de 0,2 mm. Posteriormente a essas etapas, procederam-se à determinação do teor de rejeitos, rendimento bruto, rendimento depurado, número kappa (TAPPI T 236 cm-85) e viscosidade intrínseca da celulose (SCAN C 15:62).

Caracterização do licor preto residual

O licor preto proveniente das polpações dos clones foi caracterizado em relação aos residuais de álcali (TAPPI T 625 cm-85), pH (TAPPI T 625 cm-85) e teor de sólidos solúveis (TAPPI T 650 om 89).

Pré-deslignificação com O₂ e branqueamento da polpa

As polpas não-branqueadas foram submetidas a uma pré-deslignificação com oxigênio e em seguida branqueadas por meio da seqüência ECF de branqueamento D₀ E_{OP} D₁. Os branqueamentos foram realizados em duplicata. A pré-deslignificação utilizando oxigênio foi realizada num reator/misturador usando o equivalente a 250 g de polpa absolutamente seca, nas condições apresentadas na Tabela 3. Essas condições foram mantidas constantes para todas as amostras provenientes dos dois clones estudados. A polpa foi colocada no reator com a carga preestabelecida de NaOH e na consistência adequada. Após, a polpa foi aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob efeito de agitação constante, injetou-se a carga de O₂ preestabelecida e elevou-se a pressão com nitrogênio até o valor desejado. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH. A polpa foi transferida e então lavada com água desmineralizada. O estágio E_{OP} também foi efetuado no reator/misturador, e os estágios D₀ e D₁ foram realizados em banho-maria. As condições adotadas também constam na Tabela 3. Em cada um dos estágios, a polpa foi colocada no reator ou saco de polietileno na consistência adequada e aquecida até a temperatura desejada. O controle do pH da dioxidação foi efetuado com H₂SO₄ 1N ou NaOH 1 N.

TABELA 3: Condições na pré-deslignificação com oxigênio e na seqüência de branqueamento.

TABLE 3: Oxygen delignification and bleaching sequence conditions.

Parâmetros	Estágio de branqueamento			
	Pré-O ₂	D ₀	E _{OP}	D ₁
Consistência, %	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	65	90	70
Tempo, min.	60	45	60	180
Pressão inicial, kPa	500	-	200	-
ClO ₂ , kg/t	-	25	-	10
O ₂ , kg/t	18	-	6	-
NaOH, kg/t	20	-	7	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	5	-
pH final	± 11	± 3,0	± 10	± 4,0

A determinação do número kappa e viscosidade da celulose foram efetuadas após cada estágio da seqüência de branqueamento. O branqueamento foi realizado em 12 amostras de polpas não-branqueadas (2 clones x 3 compostas de madeira x 2 repetições do branqueamento).

Qualidade da polpa branqueada

Dimensões de fibra na polpa branqueada

A dimensão de fibra na polpa branqueada foi avaliada pelo analisador óptico automático. Os seguintes parâmetros foram analisados: comprimento médio ponderado por comprimento, largura, diâmetro do lume, espessura da parede, índice de enfeitramento, coeficiente de flexibilidade, fração parede, índice de Runkel, curvatura da fibra, massa por comprimento de fibra ("coarseness"), população fibrosa, teor de finos menores que 0,1 mm aritmético e teor de finos menores que 0,2 mm aritmético. Essas determinações foram efetuadas em 12 amostras de polpas branqueadas (2 clones x 3 compostas de madeira/clone x 2 repetições do branqueamento).

Refino da polpa branqueada

As polpas branqueadas foram refinadas em moinho PFI (norma NBR 14345), utilizando o equivalente a 30 g secas, a uma consistência de 10%, nos níveis zero, 900, 1800 e 2700 revoluções. O grau de refino foi avaliado pela determinação do grau Schopper-Riegler (SCAN-M3:65). Os refinamentos foram realizados em duplicata. O refino foi realizado em 48 amostras de polpas branqueadas (2 clones x 3 compostas de madeira/clone x 2 repetições do branqueamento x 4 níveis de refino/clone).

Propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas em índice de tração constante e igual a 70 N.m/g

A formação de folhas laboratoriais para os ensaios físico-mecânicos das polpas branqueadas foi confeccionada em formador tipo TAPPI. Após, as folhas foram acondicionadas em ambiente climatizado, nas condições de $50 \pm 2\%$ de umidade relativa e temperatura de 23 ± 2 C (TAPPI T 402 om-03). As seguintes propriedades físico-mecânicas foram avaliadas: peso específico aparente e volume específico aparente (TAPPI T 220 sp-96), propriedades da tração (TAPPI T 494 om-96), índice de arrebentamento (TAPPI T 403 om-97), índice de rasgo (TAPPI T 414 om-98), permeância ao ar (TAPPI T 406 om-96), ascensão capilar Klemm (SCAN P 13:64), índice de retenção de água (Britt e Unbehend, 1976) e opacidade (TAPPI T 425 om-91). Essas propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas foram analisadas em índice de tração constante e igual a 70 N.m/g visando a analisar as diferenças dos clones de diferentes densidades básicas nessa condição. O índice de tração é um importante parâmetro para definir o grau de refino de diferentes polpas e a 70N.m/g pode ser considerado como padrão para muitos usos finais da polpa de eucalipto (Cotterill e Macrae, 1997), especialmente para papéis de imprimir e escrever.

Propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas sem refino

As propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas foram analisadas sem refino visando a analisar as diferenças de clones para fabricação de papéis para fins sanitários.

Análise estatística dos resultados

Todos os resultados obtidos no presente estudo foram analisados utilizando o programa SAS pela análise de variância e teste de comparação de médias Tukey no nível de 5% de significância. A dispersão dos resultados em relação à média foi expressa pelo desvio-padrão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO**Propriedades da madeira dos clones de diferentes densidades básicas**

A Tabela 4 mostra que a madeira do clone de maior densidade tem 68 kg/m^3 a mais que o clone de menor densidade (+15,5%). As propriedades químicas avaliadas mostram para a madeira do clone de menor densidade valores superiores de extrativos totais (+0,6%), lignina total (+1,9%), lignina insolúvel (+1,2%) e lignina solúvel (+0,8%) e menor teor de holocelulose (-2,5%) quando comparada com a madeira do clone de maior densidade. As propriedades avaliadas diferiram significativamente, exceto para o teor de lignina solúvel. Os valores de lignina encontrados neste trabalho foram superiores aos encontrados por Queiroz *et al.* (2004). Esses autores analisaram clones de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* de densidade básica alta (552 kg/m^3) e baixa (447 kg/m^3). Obtiveram valores próximos nas madeiras de alta e baixa densidade básica para teor de lignina total (26,7 - 27,2%), insolúvel (23,7 - 23,7%), solúvel (3,0 - 3,5%) e extrativos em etanol/tolueno (3,45 - 2,73%). No presente estudo, a amplitude de variação da densidade básica não foi elevada, mas as propriedades químicas diferiram significativamente.

TABELA 4: Densidade básica e propriedades químicas das madeiras.

TABLE 4: Wood basic density and chemical properties.

Parâmetros	Clone de menor densidade básica		Clone de maior densidade básica	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
Densidade básica, kg/m^3	440 a	3	508 b	1
Holocelulose, %	64,61a	0,79	67,12 b	0,22
Extrativos totais, %	3,87 a	0,11	3,29 b	0,12
Lignina total, %	31,52 a	0,76	29,59 b	0,17
Lignina insolúvel, %	28,64 a	0,47	27,49 b	0,07
Lignina solúvel, %	2,88 a	0,36	2,10 a	0,11

Valores seguidos de letras iguais na linha, não difere entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Polpação Kraft

A Tabela 5 mostra os resultados da polpação dos clones de menor e maior densidade básica. A carga de 13,5% de álcali ativo foi suficiente para obtenção de número kappa na faixa de 17 ± 1 , embora se tratar de madeiras com diferentes densidades básicas e composição química. A deslignificação da madeira é função dos seguintes parâmetros: teor de lignina na madeira, densidade básica da madeira e espessura dos cavacos

(fenômenos de transporte) e estrutura da lignina (teor de guaiacila/siringila). O número kappa na faixa estipulada da madeira do clone de menor densidade básica pode ser atribuído a esta propriedade (melhor facilidade de penetração e difusão dos reagentes nucleofílicos da polpação), embora com maior teor de lignina na madeira (Tabela 4). O número kappa na mesma faixa pré-estabelecida da madeira do clone de maior densidade pode ser atribuído ao menor teor de lignina (menor consumo de reagentes da polpação), embora com maior densidade básica da madeira (pior penetração e difusão dos reagentes da polpação). Esse resultado mostra que a deslignificação deve ser explicada analisando os parâmetros influentes em conjunto e não de forma isolada. Em um trabalho sobre qualidade da madeira, Silva Junior. *et al.* (1996) mostraram linhas de iso-kappas para *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*, como função do teor de lignina e densidade básica da madeira. A interpretação das linhas de iso-kappa revela que madeiras de alta densidade básica com baixo teor de lignina e madeiras de baixa densidade com alto teor de lignina podem gerar polpas de mesmo número kappa quando submetidas a uma mesma condição de polpação.

Os rendimentos bruto e depurado da polpação foram semelhantes (não diferiram significativamente). A madeira de maior densidade básica apresentou maior teor de holocelulose, e essa propriedade não interferiu nos rendimentos bruto e depurado. Para madeira de *Eucalyptus*, Wright e Wallis (1998) relatam que o rendimento em polpa Kraft é, na maioria das vezes, fortemente correlacionado com o teor de celulose e fraca e negativamente com o teor de hemiceluloses. Então, o teor de holocelulose na madeira não pode ser considerado como um indicativo dos rendimentos da polpação. O teor de rejeitos na polpa do clone da madeira de maior densidade básica foi mais elevado em comparação com o clone da madeira de menor densidade, sendo significativo quando expresso base polpa. Esse resultado está de acordo com aquele obtido por Vasconcelos Dias e Cláudio-da-Silva Jr. (1985) que concluíram que há uma elevação constante no teor de rejeitos quando a densidade básica aumenta de 470 kg/m³ a 666 kg/m³. O resultado da viscosidade intrínseca da celulose do clone da madeira de maior densidade mostrou valor, significativamente, mais elevado. A determinação da seletividade (relação viscosidade/número kappa) mostrou valor de 71,4 para a polpa do clone da madeira de menor densidade e 73,3 para a polpa do clone da madeira de maior densidade, indicando melhor seletividade para esse último clone. Como era esperado, o consumo específico de madeira do clone de menor densidade foi significativamente superior, em razão da menor densidade básica desta madeira.

TABELA 5: Polpação Kraft da madeira dos clones de menor e maior densidade básica.

TABLE 5: Wood Kraft pulping of low and high basic density clones.

Parâmetros	Clone de menor densidade		Clone de maior densidade	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
Rendimento bruto, %	51,00 a	0,51	50,76 a	0,54
Rendimento depurado, %	50,84 a	0,53	50,45 a	0,53
Rejeitos base madeira, %	0,16 a	0,04	0,32 a	0,04
Rejeitos base polpa, %	0,32 a	0,08	0,63 b	0,07
Número Kappa	16,2 a	0,2	16,6 a	0,1
Viscosidade intrínseca, cm ³ /g	1157 a	21	1217 b	10
Consumo específico, m ³ /t depurada	4,475 a	0,067	3,903 b	0,047

Valores seguidos de letras iguais na linha, não difere entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Licor residual da polpação Kraft

A Tabela 6 refere-se aos resultados do licor residual. Os valores encontrados para pH, teor de sólidos solúveis, densidade e residuais de álcali foram semelhantes (não diferiram significativamente) nos licores residuais das madeiras de menor e maior densidade básica. O álcali ativo consumido expresso base madeira e produto químico foi maior no clone de menor densidade básica. Esse resultado considera a massa de orgânicos solúveis da madeira para o licor residual na polpação (calculada partindo do rendimento bruto), o volume de licor residual (determinada partindo da densidade do licor residual) e a concentração de álcali ativo no licor residual. A massa de orgânicos solúveis na madeira de menor densidade foi ligeiramente inferior (rendimento bruto pouco mais elevado, conforme Tabela 5); gerou volume de licor residual inferior (as densidades dos licores residuais foram iguais, conforme Tabela 6) e a concentração de álcali ativo nesse

licor foi ligeiramente inferior. Esse resultado mostra que o consumo de álcali deve ser analisado usando as variáveis influentes em conjunto (frações orgânicas e inorgânicas do licor residual) e não somente o residual de álcali. A madeira de menor densidade básica consumiu mais álcali ativo base madeira e produto químico em razão dos teores mais elevados de extrativos totais e lignina total, insolúvel e solúvel presentes nessa madeira (Tabela 4).

TABELA 6: Licor residual da polpação Kraft dos clones de menor e maior densidade básica.

TABLE 6: Kraft pulping residual liquor of low and high basic density clones.

Parâmetros	Clone de menor densidade		Clone de maior densidade	
	Média	Des. padrão	Média	Des. padrão
pH	11,6 a	0,17	11,5 a	0,12
Teor de sólidos solúveis, %	14,58 a	0,41	14,21 a	0,18
Densidade, g/cm ³	1,065 a	0,005	1,065 a	0,002
Álcali ativo residual, g/L	10,02 a	1,10	11,22 a	0,83
Álcali efetivo residual, g/L	4,69 a	0,24	5,10 a	0,51
Álcali total residual, g/L	22,9 a	2,01	24,38 a	0,12
Álcali ativo consumido base madeira, %	9,28 a	0,45	7,77 b	0,37
Álcali ativo consumido base químico, %	68,76 a	3,29	57,52 b	2,70

Valores seguidos de letras iguais na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Branqueamento das polpas

A Tabela 7 mostra os resultados do branqueamento. A eficiência na pré-O₂, e os números kappa (após pré-O₂, após D₀ e após E_{OP}) foram semelhantes para as polpas provenientes das madeiras de menor e maior densidade básica. A viscosidade intrínseca da celulose (após pré-O₂, após D₀, após E_{OP} e após D₁) foi significativamente superior para a polpa do clone de maior densidade básica. A determinação da seletividade (relação viscosidade/número kappa) após pré-O₂ mostra valores de 102,5 e 103,2 para polpas de madeiras de menor e maior densidade básica respectivamente. A alvura da polpa do clone de maior densidade básica foi ligeiramente superior, mas significativa, quando comparada com a alvura da polpa do clone de menor densidade. A explicação desse resultado pode ser atribuída à maior degradação dos polissacarídeos na polpa do clone de baixa densidade na polpação e branqueamento (a viscosidade após polpação – Tabela 5 e após pré-O₂, D₀, E_{OP} e D₁ no branqueamento – Tabela 7 foi inferior na polpa do clone de menor densidade básica). A menor viscosidade significa mais degradação e introdução de grupos cromóforos nas cadeias de celulose remanescente, e ligeira perda de alvura.

TABELA 7: Branqueamento da polpa dos clones de menor e maior densidade básica.

TABLE 7: Pulp bleaching of low and high basic density clones.

Parâmetros	Clone de menor densidade		Clone de maior densidade	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
Eficiência na pré-O ₂	38,0 a	1,9	36,9 a	1,0
Número kappa pré-O ₂	10,0 a	0,3	10,5 a	0,2
Viscosidade intrínseca pré-O ₂ , cm ³ /g	1025 a	46	1084 b	10
Número kappa D ₀	3,1 a	0,2	3,3 a	0,2
Viscosidade intrínseca D ₀ , cm ³ /g	959 a	36	1039 b	11
Número kappa E _{OP}	2,0 a	0,2	2,1 a	0,1
Viscosidade intrínseca E _{OP} , cm ³ /g	821 a	59	907 b	32
Viscosidade intrínseca D ₁ , cm ³ /g	787 a	51	856 b	12
Alvura final, % ISO	90,1 a	0,1	90,7 b	0,3

Valores seguidos de letras iguais na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Qualidade da fibra na polpa branqueada

A Tabela 8 mostra os resultados das dimensões da fibra na polpa branqueada em analisador óptico automático. A análise desses resultados mostra que as fibras branqueadas do clone de maior densidade básica apresentaram menor espessura de parede e menor fração parede. Esse resultado está a princípio em desacordo com vários trabalhos de literatura que relatam que maior densidade básica apresenta fibras na madeira com

maior espessura de parede e maior fração parede. A diferença do presente estudo é que as dimensões de fibras foram efetuadas na polpa branqueada, ou seja, fibras que passaram pelas condições dos processos de polpação e branqueamento. As dimensões das fibras se alteram quando determinadas na madeira e na polpa branqueada por causa de três fatores segundo Levlin e Söderhjem (1999). Primeiro, a madeira é reduzida a cavacos, e essa operação pode cortar fibras se não for efetuada de forma correta. Segundo, as condições de polpação e branqueamento alteram as dimensões das fibras. Durante esses processos, lignina e hemiceluloses são solubilizadas da parede celular e tornam as fibras mais finas e mais flexíveis. Terceiro, as fibras durante o processamento da polpa sofrem tratamentos mecânicos em misturadores, desintegradores, bombas e espessadores, os quais deformam a fibra e induzem curvatura gradual e contínua e curvatura torcida que tem influência no comprimento da fibra. Trepanier (1998) relata que o comprimento e a forma da fibra se alteram durante a polpação e branqueamento. Essas alterações podem afetar fortemente a qualidade e o desempenho do produto. Braaten e Molteberg (2004) relatam que a seção transversal da fibra pode deformar ou colapsar durante polpação, significando desvios das verdadeiras dimensões das fibras. Santos (2005) estudou a influência da qualidade da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do processo Kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada. Obteve decréscimo na largura e no diâmetro do lume na fibra proveniente de polpa branqueada quando da utilização de maiores cargas de álcali ativo na polpação. Dinus & Welt (1997) relatam que a alta densidade básica em híbridos de *Eucalyptus* pode ser em razão de um elevado número de fibras com lume estreito e paredes celulares relativamente finas e flexíveis. Considerando os resultados obtidos no presente trabalho e a literatura consultada, as relações entre densidade básica e dimensões de fibras na madeira e polpa branqueada de híbridos de *Eucalyptus* precisa ser mais bem estudada. As fibras branqueadas provenientes da madeira de maior densidade básica apresentaram maior massa por unidade de comprimento de fibra (“coarseness”) estando de acordo com o esperado.

TABELA 8: Dimensões da fibra na polpa branqueada dos clones de menor e maior densidade básica.

TABLE 8: Bleaching pulp fiber dimensions of low and high basic density clones.

Parâmetros	Clone de menor densidade		Clone de maior densidade	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
Comprimento, mm	0,856 a	0,010	0,774 b	0,007
Largura, μm	17,39 a	0,21	17,06 a	0,04
Diâmetro do lume, μm	10,92 a	0,04	11,53 b	0,03
Espessura da parede, μm	3,23 a	0,09	2,76 b	0,01
Índice de enfiamento, %	49,32 a	0,10	45,44 b	0,39
Coefficiente de flexibilidade, %	62,80 a	0,61	67,62 b	0,02
Fração parede, %	37,21 a	0,62	32,39 b	0,02
Índice de Runkel	0,60 a	0,02	0,48 b	0,00
Índice de curvatura, %	20,87 a	0,39	20,68 a	0,08
Coarseness, mg/100m	6,43 a	0,24	6,91 b	0,06
População fibrosa, $\times 10^6$	21,26 a	0,53	21,76 a	0,37
Finos < 0,1 mm aritmético %	1,87 a	0,06	1,48 a	0,21
Finos < 0,2 mm aritmético %	5,55 a	0,12	5,07 a	0,29

Valores seguidos de letras iguais na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Propriedades físico-mecânicas da polpa branqueada em índice de tração constante e igual a 70 N.m/g

A Tabela 9 mostra as propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas em índice de tração constante e igual a 70 N.m/g. O número de revoluções no PFI da polpa do clone de maior densidade básica foi significativamente superior. O número de revoluções no moinho PFI é uma determinação fundamental para avaliar o consumo de energia de refino da polpa dos clones e esta é um dos maiores custos na fabricação do papel (Cotterill e Macrae, 1997). Então, a baixa necessidade de refino da polpa do clone de menor densidade básica para atingir o índice de tração de 70 N.m/g é um atrativo para muitos fabricantes de papéis. O grau Schopper Riegler foi significativamente inferior para a polpa do clone de menor densidade básica, significando uma drenagem mais rápida dessa polpa. A polpa do clone de menor densidade básica produziu folhas com maior volume específico aparente quando comparada com a polpa do clone de maior densidade básica em índice de tração de 70 N.m/g. Esse comportamento pode ser atribuído ao menor número de

revoluções no PFI necessário para a polpa do clone de menor densidade básica (menor colapso das fibras). A polpa do clone de menor densidade básica apresentou menor alongamento, índice de energia absorvida na tração e maior índice de rigidez na tração que a polpa do clone de maior densidade básica. O índice de arrebatamento foi semelhante em índice de tração constante e igual a 70 N.m/g, ou seja, os dois índices têm o mesmo comportamento no refino. Segundo Levlin e Söderhjelm (1999), a resistência ao arrebatamento se relaciona matematicamente e fisicamente com a resistência à tração. O índice de rasgo foi superior para a polpa do clone de maior densidade básica e pode ser atribuída à maior viscosidade intrínseca da celulose (Tabela 7) e maior peso específico aparente em razão do maior nível de refino. A maior permeância ao ar e a menor ascensão capilar Klemm da polpa do clone de maior densidade básica pode ser atribuída ao maior nível de refino o qual produziu folhas com maior peso específico aparente e menos porosas. A opacidade da polpa do clone de menor densidade básica foi superior, embora não significativa, e se deve à menor intensidade de refino.

TABELA 9: Propriedades físico-mecânicas da polpa branqueada em índice de tração de 70 N.m/g dos clones de menor e maior densidade básica.

TABLE 9: Pulp bleaching mechanical physical properties on 70 N.m/g tensile index of low and high basic density clones.

Parâmetros	Clone de menor densidade		Clone de maior densidade	
	Média	Desvio	Média	Desvio
Número de revoluções	966 a	49	2297 b	143
Grau Schopper Riegler	26,5 a	0,9	38,8 b	2,0
Volume específico, cm ³ /g	1,669 a	0,014	1,525 b	0,024
Peso específico, g/cm ³	0,605 a	0,004	0,646 b	0,009
Alongamento, %	3,97 a	0,07	5,26 b	0,12
Índice de energia absorvida na tração, kJ/kg	2,08 a	0,05	2,36 b	0,07
Índice de rigidez na tração, kN.m/g	9,01 a	0,08	8,01 b	0,04
Índice de arrebatamento, kPa.m ² /g	4,62 a	0,20	4,61 a	0,06
Índice de rasgo, mN.m ² /g	10,09 a	0,30	11,21 b	0,19
Permeância ao ar, s/100cm ³	4,7 a	0,1	5,8 b	0,8
Índice de retenção de água, %	217,2 a	2,9	216,4 a	5,2
Opacidade, %	73,05 a	1,41	70,90 a	0,61
Ascensão capilar Klemm, mm/10min	7,08 a	0,25	4,12 b	0,24

Valores seguidos de letras iguais na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Propriedades físico-mecânicas da polpa branqueada sem refino

A Tabela 10 mostra as propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas sem refino. A tendência do maior grau Schopper Riegler da polpa do clone de menor densidade básica em relação ao clone de maior densidade pode ser atribuída à menor massa por unidade de comprimento da fibra (“coarseness”) das fibras o que confere drenagem mais lenta. O volume específico aparente mais elevado da polpa do clone de maior densidade pode ser atribuído a essa propriedade e à maior massa por unidade de comprimento da fibra (fibras mais pesadas). Os valores mais elevados de índice de tração, alongamento, índice de energia absorvida na tração, índice de rigidez na tração e índice de arrebatamento da polpa do clone de menor densidade básica são por causa do comprimento da fibra mais elevado, ao maior índice de enfiamento da fibra, a menor massa por unidade de comprimento da fibra (“coarseness”) e ao maior peso específico aparente da folha. A maior resistência ao rasgo do clone de menor densidade básica é ocasionada pelo maior comprimento e índice de enfiamento da fibra. O maior índice de retenção de água da polpa do clone de menor densidade básica se deve à menor massa por unidade de comprimento da fibra (fibras mais leves), o qual promoveu maior capacidade de absorção de água, maior inchamento e por extensão maior ponto de saturação das fibras. A maior ascensão capilar Klemm para a polpa do clone de maior densidade básica pode ser atribuída à maior massa por unidade de comprimento das fibras (fibras mais pesadas), a qual gera folhas com maior volume específico aparente da folha e com alta rapidez para absorver água.

TABELA 10: Propriedades físico-mecânicas da polpa branqueada sem refino dos clones de menor e maior densidade básica.

TABLE 10: Pulp bleaching mechanical physical properties without beating of low and high basic density clones.

Parâmetros	Clone de menor densidade		Clone de maior densidade	
	Média	Desvio	Média	Desvio
Grau Schopper Riegler	18,5 a	0,8	17,4 a	0,3
Volume específico, cm ³ /g	1,995 a	0,053	2,177 a	0,056
Peso específico, g/cm ³	0,502 a	0,013	0,458 b	0,011
Índice de tração, N.m/g	37,81 a	2,95	23,65 b	0,23
Alongamento, %	2,80 a	0,01	2,78 a	0,15
Índice de energia absorvida na tração, kJ/kg	0,77 a	0,07	0,47 b	0,04
Índice de rigidez na tração, kN.m/g	7,23 a	0,20	5,54 b	0,06
Índice de arrebentamento, kPa.m ² /g	2,10 a	0,34	1,08 b	0,06
Índice de rasgo, mN.m ² /g	7,30 a	0,32	4,56 b	0,29
Permeância ao ar, s/100cm ³	0,6 a	0,06	0,5 a	0,06
Índice de retenção de água, %	191,6 a	3,9	163,4 b	1,9
Opacidade, %	76,82 a	0,79	75,68 a	0,36
Ascensão capilar Klemm, mm/10min	10,4 a	0,22	12,09 b	0,27

Valores seguidos de letras iguais na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo mostraram que:

A polpa branqueada do clone de menor densidade básica apresentou, significativamente, menor número de revoluções no moinho PFI para atingir o índice de tração de 70 N.m/g, menor grau Schopper Riegler para atingir esse nível de tração e produziu folhas com valores mais elevados de volume específico e opacidade. Essas características e propriedades permitem concluir que a polpa do clone de menor densidade foi mais indicada para a fabricação de papéis de imprimir e escrever.

A polpa branqueada do clone de maior densidade básica apresentou valores mais elevados de volume específico aparente e ascensão capilar Klemm e menor índice de retenção de água quando analisada sem refino. A polpa branqueada do clone de maior densidade básica mostrou características mais favoráveis para a fabricação de papéis para fins sanitários.

A madeira de menor densidade básica (com mais extrativos e lignina) e a madeira de maior densidade básica (com menos extrativos e lignina) produziram polpa na faixa de 17 ± 1 nas mesmas condições de polpação e alvuras na faixa de 90 ± 1 nas mesmas condições de branqueamento. Os rendimentos da polpação e eficiência na pré-O₂ foram semelhantes. Houve diferenças significativas em outras propriedades para as madeiras sendo detectado para a madeira de densidade básica inferior: menor viscosidade da celulose e rejeitos após polpação, maior consumo específico de madeira e álcali ativo consumido bases madeira e produto químico e menor viscosidade intrínseca da celulose branqueada.

A relação entre densidade básica e espessura da parede (ou fração parede) nas fibras branqueadas de híbridos de eucalipto avaliadas em analisador óptico automático deve ser mais bem estudada, pois neste trabalho a madeira de menor densidade básica produziu fibras branqueadas com maior espessura de parede (ou fração parede), embora com menor “coarseness” (fibras mais leves). Duas hipóteses foram consideradas: a densidade básica de híbridos de eucalipto não se relaciona diretamente com a espessura da parede da fibra ou houve alteração na seção transversal da fibra em razão dos processos de polpação e branqueamento e manuseamento da polpa.

AGRADECIMENTOS

À Votorantim Celulose e Papel, por meio da Pesquisa e Desenvolvimento Florestal e da Pesquisa e Desenvolvimento de Celulose, pelo apoio financeiro concedido que permitiu a realização deste trabalho e por ceder o laboratório para a realização das análises.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Normas técnicas**. Rio de Janeiro, 1999. Pasta Celulósica - Refinação em Laboratório - Método PFI, Norma NBR 1435.
- BRAATEN, K. R.; MOLTEBERG, D. A mathematical method for determining fiber wall thickness and fiber width. **Tappi Journal**, v. 3, n. 2, p. 9-12, 2004.
- BRITT, K. W.; UNBEHEND, J. E. New methods for monitoring retention. **TAPPI**, v.59, n.2, p.67-70, 1976.
- COTTERILL, P.; MACRAE, S. Improving *Eucalyptus* pulp and paper quality using genetic selection and good organization. **Tappi Journal**, v. 80, n. 6, p. 82-89, 1997.
- DINUS, R. J.; WELT, T. Tailoring fiber properties to paper manufacture: recent developments. **Tappi Journal**, v. 80, n. 4, p. 127-139, 1997.
- FOELKEL, C. E. B.; BRASIL, M. A. M.; BARRICHELO, L. E. G. Métodos de determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. **IPEF**, n. 2/3, p. 65-74, 1971.
- FOELKEL, C. E. B.; MORA, E.; MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. **O Papel**, p. 35-40, maio, 1992.
- FOELKEL, C. E. B. Qualidade da madeira de eucalipto para atendimento das exigências do mercado de celulose e papel. **IUFRO**, v.1, p.1, 1997.
- FONSECA, S. M., OLIVEIRA, R. C., SILVEIRA, P. N. Seleção da árvore industrial: procedimentos, riscos, custos e benefícios. **Revista Árvore**, v. 20, n. 1, p.69-85, 1996.
- LEVLIN, J. E.; SÖDERHJELM, L. **Pulp and paper testing**. Atlanta: Tappi Press, 1999. v.17, 288 p. 1999. (Papermaking Science and Technology Series).
- QUEIROZ, S. C. S.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. Influência da densidade básica da madeira na qualidade da polpa Kraft de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. **Revista Árvore**, v. 28, n. 6, p.901-909, 2004.
- RUDIE, A. W. Wood and how it relates to paper products. **Tappi Journal**, v. 81, n. 5, p. 223-228, 1998.
- SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD - SCAN. **Normas técnicas**. Stockholm, 1980.
- Viscosity of Cellulose in Cupriethylenediamine Solution (CED), Norma SCAN C 15:62. Drainability by the Schopper-Riegler Method, Norma SCAN M 3:65. Capillary Rise of Water by the Klemm Method, Norma SCAN P 13:64.
- SANTOS, S. R.. **Influência da qualidade da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do processo Kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada**, 2005. 172f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.
- SILVA JÚNIOR, F. G.; VALLE, C. F.; MUNER, J. C. G. Programa de qualidade da madeira da Votorantim Celulose e Papel - VCP. **O Papel**, v. 57, n. 1, p. 35 - 43, 1996.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. . **Normas técnicas**. Atlanta, 1999. Preparation of Wood for Chemical Analysis, Norma TAPPI T 12 wd-82. Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp, Norma TAPPI T 222 om-98. Kappa Number of Pulp, Norma TAPPI T 236 cm-85. Analysis of Soda and Sulfate Black Liquor, Norma TAPPI T 625 cm-85. Solids Content of Black Liquor, Norma TAPPI T 650 om 89. Standard Conditioning and Atmospheres for Paper, Board, Pulp Handsheets, and Related Products, Norma TAPPI T 402 om-03. Physical Testing of Pulp Handsheets, Norma TAPPI T 220 sp-96. Tensile Breaking Properties of Paper and Paperboard, Norma TAPPI T 494 om-96. Bursting Strength of Paper, Norma TAPPI T 403 om-97. Internal Tearing Resistance of Paper (Elmendorf-Type Method), Norma TAPPI T 414 om-98. Air Resistance of Paper (Gurley Method), Norma TAPPI T 460 om-96. Opacity of Paper, Norma TAPPI T 465 om-96.
- TREPANIER, R. J. Automatic fiber length and shape measurement by image analysis. **Tappi Journal**, v. 81, n. 6, p. 152-154, 1998.
- VASCONCELOS DIAS, R.L.; CLAUDIO-DA-SILVA JÚNIOR, E. A influência da densidade básica da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* em suas características químicas, e propriedades de polpação e do papel. In. CONGRESSO ANUAL DA ABTCP : Semana do Papel, 18., São Paulo, 1985. **Anais...** São Paulo, 1985. p.31-55.
- WHITEMAN, P. H., CAMERON, J. N., FARRINGTON, A. Breeding trees for improved pulp and paper production: review. **Appita**, v. 49, n. 1, p. 50, 1996.
- WRIGHT, P. J.; WALLIS, A. F. A. Rapid determination of cellulose in plantation eucalypt woods to predict Kraft pulp yields. **Tappi Journal**, v. 81, n. 2, p. 126-130, 1998.