

## A Relação Guaiacil / Siringil como Critério de Seleção de Árvores e sua Importância no Processo de Deslignificação

Dâmaris Emília Doro Pereira, Braz José Demuner, Fernando de Lellis Garcia Bertolucci e Sílvia Maria Pasquali.  
Aracruz Celulose - Centro de Pesquisa e Tecnologia - CEP 29190 - 000 - Aracruz - ES, Brasil

### **Abstract:**

Em estudo exploratório, foi avaliada a oportunidade de utilização da medida da proporção entre grupos Guaiacil e Siringil de ligninas, como critério de seleção de árvores, visando melhorias na deslignificação e no branqueamento da polpa kraft de eucalipto. A relação Guaiacil / Siringil foi determinada via FTIR, em diferentes espécies e híbridos de eucalipto. Foram estimados parâmetros genéticos e fenotípicos e a herdabilidade associada à esta relação, para conhecer o seu controle genético. O estudo ainda fundamentou os efeitos do cozimento kraft, lavagens por difusão e por filtros rotativos, sobre as características da lignina, identificando as variações dos teores de Guaiacil / Siringil e outros grupos funcionais. Foi estimado o potencial de reduções de químicos e aumento do rendimento do cozimento kraft cujos benefícios, associados à alta herdabilidade da relação Guaiacil / Siringil, resultaram na recomendação da inclusão desta característica em programas de seleção de árvores.

### **Introdução:**

A relação Guaiacil / Siringil em ligninas de diversos tipos de madeiras é tida como proporcional à capacidade de deslignificação e também à ausência de condensações durante o cozimento (1,2). A presença de unidades siringila, mais frequentes em hardwood, facilita a fragmentação da lignina e resulta em unidades de fenil propano do tipo siringil, solúveis à temperaturas inferiores a 150 °C (3).

Desde 1969, Fergus e Goring (4) concluíram que a velocidade de deslignificação não dependia da acessibilidade da molécula de lignina e sim, de sua estrutura química. Através de estudos com modelos (5), foi verificado que a quebra da ligação beta - aril - éter pela soda nos licões kraft era facilitada quando havia o envolvimento de unidades siringila.

Chiang et alii (6) conseguiram alimentar plantas com DMSO (dimetil sulfóxido) obtendo maiores valores de siringil em suas raízes, porém ainda não foi publicado o mesmo incremento no caule e nos ramos.

É sabido que existe uma grande evolução nos estudos de deslignificação e, se concretizados com sucesso, esses estudos culminarão na possibilidade de modificação genética de árvores com baixa concentração de siringila, na tentativa de majorar esta quantidade.

---

Trabalho apresentado no 1º Congresso Latino - Americano de Deslignificação, realizado em Vitória - ES - Brasil, de 8 a 12 de agosto de 1994

As metodologias para análise da relação Guaiacil / Siringil retratadas em literatura são basicamente três. A primeira delas, que é mais trabalhosa (7), parte para analisar os subprodutos da degradação da lignina com trifluoreto de boro, que são os guaiacóis e catecóis, oriundos das unidades guaiacila, e outros três derivados do pirogalol, originários das unidades siringila.

Um outro método analisa, por Ressonância Magnética Nuclear, os sub produtos da reação do cloreto de 1,3,2-dioxafosfolanila. Este método é bastante preciso, porém nem todos os laboratórios contam com as facilidades deste equipamento, bastante oneroso (8a).

O terceiro método (8), mais simples, parte também da MWL (Milled Wood Lignin), determina o teor de metoxilas via FTIR e aplica uma série de equações matemáticas de fácil e rápida resolução em computador, para a determinação de unidades siringila. Considerando as unidades guaiacila = 100 - unidades siringila, a relação Guaiacil / Siringil é assim facilmente determinada.

A maioria das publicações sobre polpação referem-se à deslignificação apenas como o processo que ocorre dentro do digestor. Entretanto, foi postulado que prensas, difusores e filtros lavadores não apenas permitem redução das DQO e perda alcalina, como também promovem de certa forma a deslignificação.

O presente trabalho aborda a adoção da relação Guaiacil / Siringil como critério de seleção de árvores, buscando melhorias na floresta que resultem em maior rendimento e facilidade de deslignificação, verificado pelo desempenho dos equipamentos envolvidos no processo.

## **Material e Métodos:**

Foram analisadas 29 árvores de diferentes espécies, a saber: 10 árvores de *E. grandis* (Híbridos Naturais), 7 árvores de *E. pellita*, 9 clones de Híbridos naturais do *E. grandis*, 2 árvores de *E. grandis* puro e 1 árvore de *E. urophylla*.

Os critérios de escolha das árvores envolveram principalmente valores extremos nos teores de lignina e cargas alcalinas. Foram selecionadas árvores com teores de lignina tão baixos quanto 25 % e tão altos quanto 33 %. As cargas alcalinas selecionadas variaram de 11,7 a 16,9 % (álcali efetivo, como NaOH). As determinações de rendimento, densidade básica dos cavacos e extrativos foram também consideradas.

Primeiramente foi verificado se a relação Guaiacil / Siringil afeta o consumo de álcali no cozimento, através da caracterização dos diversos tipos de árvores.

Numa segunda fase, foi montado um experimental de 9 árvores do mesmo clone, plantados em diferentes sítios. Deste resultado foi estimada a herdabilidade da relação Guaiacil / Siringil, o que permitiu a fundamentação da inclusão desta medida como critério de seleção de árvores a serem plantadas comercialmente.

As ligninas dos cavacos foram isoladas segundo Bjorkmann (9). Determinações da Relação Guaiacil / Siringil foram feitas conforme Sarkanen (8), em método por FTIR, adaptado e automatizado no Centro de Pesquisa e Tecnologia da Aracruz Celulose.

Os espectros infra vermelhos foram obtidos no FTIR - Perkin Elmer, modelo 1725X. As pastilhas foram preparadas com 2 mg de lignina e 300 mg de KBr, conforme Faix (10). Foi padronizada a obtenção de 64 scans, 4 cm<sup>-1</sup> de resolução, apodização triangular e os procedimentos de normalização, atenuação do ruído e correção de linha base tradicionalmente executados no FTIR.

Este experimento possibilitou a obtenção da estimativa da herdabilidade ao nível de média de clones, da relação Guaiacil / Siringil, utilizando o modelo apresentado por Bertolucci et alii, 1992 (11).

Foram finalmente analisadas ligninas de polpas da Aracruz Celulose, durante diferentes etapas do processo, sendo elas, à descarga do digestor, dos filtros lavadores e das prensas. As amostras foram coletadas, lavadas e secas em estufa e analisadas, polpas e respectivos filtrados em equipamento FTIR. A análise de FTIR foi efetuada de acordo com Banerjee, 1990.

## Resultados e Discussão:

A Tabela 1 nos mostra os resultados de Guaiacil / Siringil entre as árvores de Híbridos Naturais de *E. grandis*.

Conforme esperado, os valores encontrados para a relação Guaiacil / Siringil não se correlacionaram com os teores de ligninas. Goring obteve essa mesma conclusão em 1967.

**Tabela 1: Relação Guaiacil / Siringil em Híbridos de *E. grandis*.**

ARVORE	SIRINGIL, %	GUIAIACIL/SIRINGIL	LIGNINA, %	CARGA ALCALINA, % como NaOH	RENDIMENTO, %	DENS.BASICA	EXTRATIVOS ET - TOL. %
10814	65	0,54	27,8	13,3	53,4	567	3,05
4862	57	0,75	26,8	14,3	48,8	500	1,76
10823	56	0,79	29,2	13,1	54,4	513	2,00
10996	53	0,89	32,0	13,2	ND	497	1,68
F	48	1,08	30,8	14,5	48,1	473	4,38
20013	47	1,13	27,7	14,8	53,6	436	2,28
4746	46	1,17	27,4	14,7	52,9	544	2,11
E	44	1,27	30,2	14,5	48,8	474	4,21
10819	43	1,33	26,7	14,4	55,1	536	2,86
10937	42	1,38	26,9	15,0	53,3	529	3,39

ND = dado não disponível

Houve correlação (0,66) entre os dados de carga alcalina e a relação Guaiacil / Siringil. As maiores cargas de álcali foram dispendidas para as árvores de maior valor para a relação Guaiacil / Siringil, porém, nem sempre as menores cargas foram dispensadas para as árvores com o menor teor de siringila (menor valor de G / S). Uma provável explicação é que outros fatores (tais como extrativos) estejam afetando a carga de químicos.

A Tabela 2 retrata o comportamento do *E. pellita*, em relação ao teor de Guaiacil / Siringil e as outras variáveis. Neste grupo foram encontradas as maiores variações de Guaiacil / Siringil ( de 0,67 a 1,56 ) dentro de pequena variação do elevado percentual de ligninas. Aparentemente, o teor de siringila nada significou, dentro da faixa de árvores com alto teor de ligninas. Não foram detectadas variações significativas na carga alcalina.

O baixo rendimento e a elevada carga alcalina deste grupo pode ser justificado por outros fatores tais como valores elevados de lignina, densidade básica e extrativos.

**Tabela 2. Relação Guaiacil / Siringil em árvores de *E. pellita* (7 anos)**

ARVORE	SIRINGIL, %	GUAIACIL/SIRINGIL	LIGNINA, %	CARGA ALCALINA, % como NaOH	RENDIMENTO, %	DENS.BASICA	EXTRATIVOS ET - TOL. %
4808	39	1.56	32.6	16.0	45.8	693	3.85
4812	43	1.33	32.9	15.5	46.6	679	3.93
4806	54	0.80	30.2	15.5	47,0	625	2.96
4815	55	0.82	33.5	16.9	44,1	675	5.42
4817	55	0.82	32.9	16.8	46,9	591	4.49
4810	56	0.79	32.8	16.3	46,9	665	4.84
4809	60	0.67	33.9	16.5	44,7	661	4,66

A Tabela 3 mostra resultados de 2 árvores de *E. grandis* puro. O pequeno número de amostras nos impediu de tirar maiores conclusões sobre as correlações, porém nos alertou sobre as árvores com o mesmo teor de ligninas fornecendo diferentes cargas alcalinas. Nas amostras em questão, a árvore de maior teor de siringila foi aquela que consumiu menor carga alcalina, conforme esperado.

**Tabela 3: Relação Guaiacil / Siringil em *E. grandis* puro:**

ARVORE	SIRINGIL, %	GUAIACIL/SIRINGIL	LIGNINA, %	CARGA ALCALINA, % como NaOH	RENDIMENTO, %	DENS.BASICA	EXTRATIVOS ET - TOL. %
57Y	52	0.92	27,4	14,5	52,7	525	2.13
14Y	57	0.75	27,4	13,8	51,8	513	2.09

A Tabela 4 mostra o comportamento de 9 árvores de clones híbridos de *E. grandis*. A carga alcalina e o teor de lignina se correlacionam aos teores de siringila.

**Tabela 4: Relação Guaiacil / Siringil em clones de Híbridos de *E. grandis* (5 anos):**

ARVORE	AREA	SIRINGIL %	GUAIACIL/ SIRINGIL	LIGNINA %	CARGA ALCALINA	RENDIMENTO %	DENS BASICA	EXTRATIVOS ET - TOL. %
2225J3-5	-	42	1,38	32,0	15,0	51,7	475	2,45
2225J1-5	-	45	1,22	30,0	14,9	50,5	584	2,17
2225G1-5	-	53	0,89	30,0	14,3	49,0	527	2,85
2225G1-5	-	53	0,89	30,0	14,3	49,0	527	2,85
15015-2	23-03	44	1,27	27,2	12,0	52,4	502	1,28
12485-2	23-03	49	1,04	29,6	14,5	52,2	506	1,41
12485-3	92-02	53	0,89	29,9	16,5	45,5	508	1,89
12055-3	77-05	54	0,85	28,3	13,5	55,0	518	1,58
15015-1	23-03	57	0,75	28,9	13,5	55,0	518	1,40
15015-1	77-05	57	0,75	28,3	12,0	52,6	506	1,25

Dentre as várias observações que fazemos podemos destacar que as mesmas árvores plantadas em diferentes solos apresentaram diferentes valores para a relação Guaiacil / Siringil.

Esses resultados sugeriram que a relação Guaiacil / Siringil seria possivelmente afetada pelo ambiente. Por isso foram avaliadas 27 árvores de um delineamento específico que permitiu estimativas de herdabilidade. Os dados estão expressos na Tabela 5.

Tabela 5: Relação Guaiacil / Siringil em diferentes clones plantados no mesmo solo

CLONE	LIGNINA. %	CARGA ALCALINA. %	G/S REP 1	G/S REP 2	G/S REP 3	MEDIA
1320	32,23	14,0	1,27	1,22	1,26	1,25
1205	29,64	13,5	1,23	1,17	1,27	1,22
4135	29,87	13,9	1,14	0,91	1,12	1,06
1248	29,66	14,2	1,12	1,22	1,22	1,18
1501	29,59	13,7	1,17	1,13	1,13	1,14
034	28,61	13,3	1,09	1,12	1,07	1,09
1225	30,06	13,7	1,09	1,13	1,03	1,08
2277	30,05	13,1	1,09	1,13	1,20	1,14
2185	31,16	14,5	1,25	1,23	1,22	1,23

Foi confirmada a relação direta e positiva entre a carga alcalina (para Kappa constante) e a Relação Guaiacil / Siringil, conforme literatura. Observou-se também na Tabela anterior, uma alta variabilidade da Relação Guaiacil / Siringil entre os clones (de 0,91 a 1,27).

Este experimental permitiu a obtenção da estimativa da herdabilidade no sentido amplo ao nível de média de clones para a relação Guaiacil / Siringil, que foi de 0,87. O valor encontrado é coerente com a tendência observada por **Demuner e Bertolucci (1993)**, que encontraram herdabilidades elevadas (acima de 0,70) para características relacionadas à madeira e polpa de eucalipto.

Conforme relatado pelos mesmos autores, estimativas de herdabilidade desta magnitude refletem um alto grau de confiabilidade para a seleção de genótipos superiores. Assim, ficou evidenciado o grande potencial da inclusão da relação Guaiacil / Siringil como critério de seleção de árvores, no Programa de Melhoramento Genético da Aracruz Celulose.

A última etapa deste trabalho foi a determinação da Relação Guaiacil / Siringil em amostras do processo.

A Figura 1 retrata os espectros das polpas coletadas após a descarga do digestor, dos filtros lavadores e das prensas desaguadoras.

Visualmente podemos notar a deslignificação gradativa de cada um dos equipamentos envolvidos no processo, removendo consideravelmente diversas bandas da lignina da polpa coletada após o digestor, permitindo assim, a obtenção de um espectro de bandas menos acentuadas para a lignina nos filtros lavadores.

Em Tabela, é mais fácil a visualização dos grupos funcionais específicos de cada polpa, a saber, que grupamentos permanecem após a passagem da lignina através de cada um dos equipamentos.

**Tabela 6: Absorbância das bandas encontradas nas polpas coletadas após digestor, filtros lavadores e prensas.**

Banda	Digestor	F. Lavador	Prensa	Descrição
3355	10,95			C - H aromático
3030		3,21		estiramento C - H
3274	20,23			OH fenólico e alifático
2943	7,03			C - H aromático, metílico e metilênico
2682		6,20		radicais sulfurosos
1506	11,58			vibração do anel aromático da lignina
1371	8,39	5,01		C - O de fenóis e metoxilas (siringil)
1339	15,61	6,21	3,57	estiramentos de OH fenólicos (siringil)
1264	11,96			vibração do anel guaiacil
1203	10,80			vibração do anel guaiacil
1160	14,93	7,90	5,27	deformação C - H fora do plano (anel)
1070	8,54	8,33	5,63	C - O de celuloses e hemiceluloses *
985	4,80			C = C alfa e beta conjugadas com o anel
992		86,57		bandas típicas de licores
988				bandas típicas de licores
< 900 > 600				bandas típicas de licores

\* ligações alquil - aril - éter

Algumas bandas aparecem apenas na polpa coletada após o digestor e desaparecem pela ação dos difusores ou filtros lavadores. Trata-se das bandas à 3355 (C - H aromático), 2943 (C - H aromático), 1506 ( anéis aromáticos), 1264 e 1203 ( anéis guaiacílicos) e 985  $\text{cm}^{-1}$  ( C = C alfa e beta conjugadas com o anel).

Segundo Chiang & Funaoka (1), durante a fase bulk de deslignificação, as ligninas do tipo guaiacil ainda possuem sítios reativos nas unidades guaiacilas, que são passíveis de lavagem e dissolução.

Nesta fase da deslignificação ocorre maior remoção de ligninas do tipo siringil e aquelas, que ainda permanecem no final da deslignificação (digestor a 170 °C), mesmo em quantidade reduzida (ca. 4%) não possuem sítios disponíveis para reação, indo direto para o branqueamento. Essas moléculas caracterizam o efluente típico de branqueamento hardwood através da formação de clorosiringóis e siringaldeídos.

Figura 1 :Espectro FTIR de ligninas de polpas coletadas após digestor, filtro lavadore e prensa.

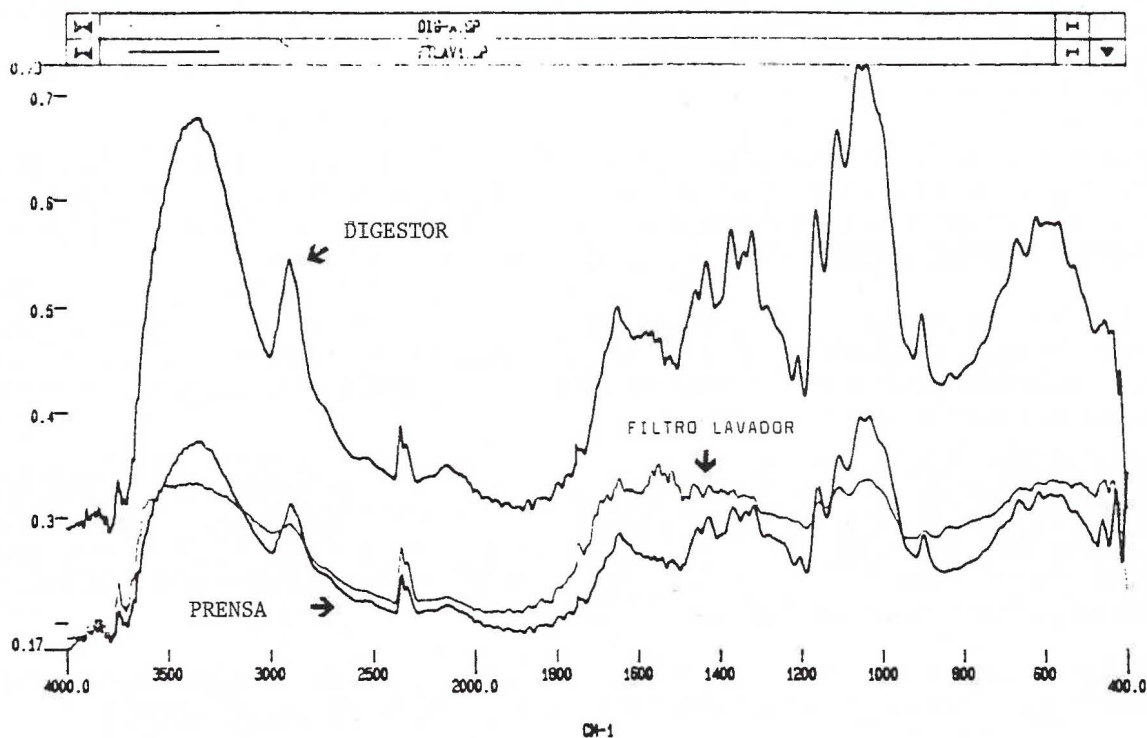
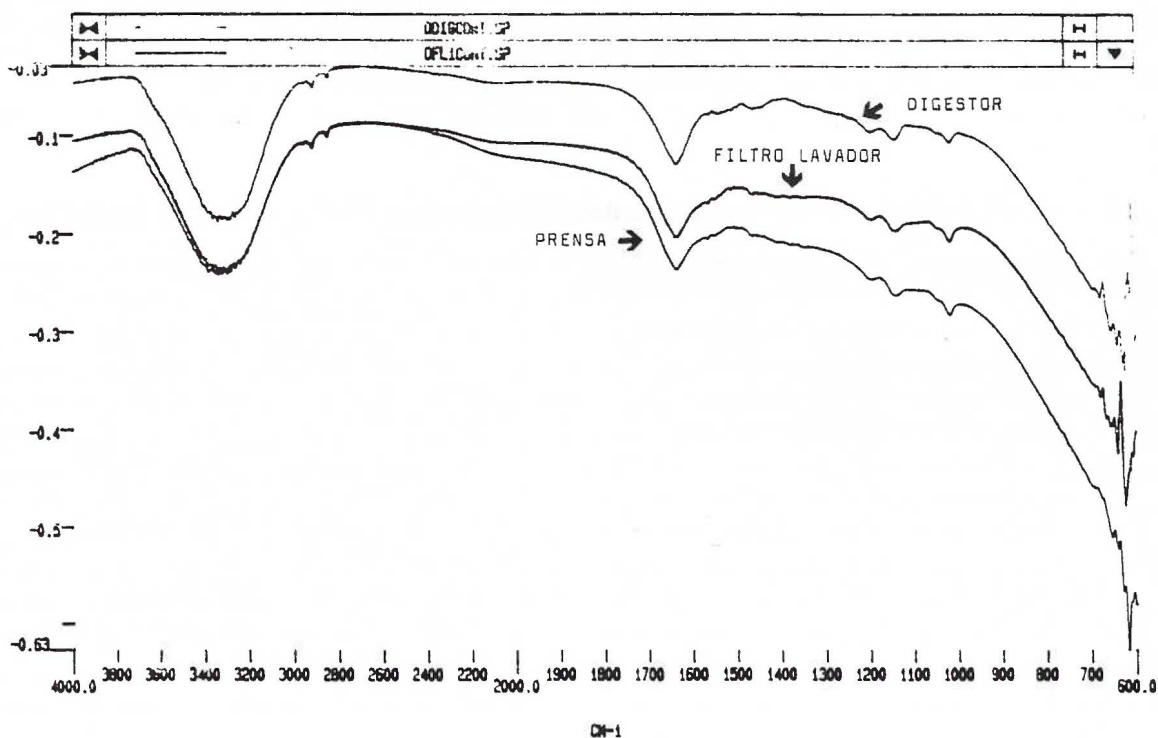


Figura 2: Espectro FTIR de ligninas de licores espremidos de polpas coletadas após digestor e filtro lavadore e prensa.



Realmente, as bandas à 1371 (C - O de fenóis e metoxilas de unidades siringilas), 1339 ( OH fenólicos de unidades siringila) e 1160  $\text{cm}^{-1}$  ( C - H fora do plano, de anéis) são intensas nas polpas coletadas após o digestor, e são minimizadas pela ação dos difusores e filtros lavadores, confirmando uma ação parcial dos mesmos sobre esses grupamentos da lignina.

Algumas bandas aparecem apenas nas ligninas dos filtros lavadores. Pela tabela acima observamos este comportamento nas bandas de compostos sulfurosos (2682  $\text{cm}^{-1}$ ), C - O alquil - aril - éter de celulosas e hemicelulosas (1070  $\text{cm}^{-1}$ ) e algumas bandas de lignina solubilizada, típicas de licores.

As bandas referentes à compostos sulfurosos podem estar mascaradas na polpa após o digestor, por bandas típicas de celulose, como é o caso das C - O alquil - aril - éter. Esse efeito, também chamado de *overlapping*, anula ambas as bandas, o que impede sua manifestação no espectro.

A prensa atuou sobre a lignina ainda existente nos filtros lavadores e promoveu a eliminação da grande maioria das bandas. Restaram ainda, de forma minimizada, grupamentos referentes à compostos siringílicos (banda 1339  $\text{cm}^{-1}$ ), anéis aromáticos ( banda à 1160  $\text{cm}^{-1}$ ) e ligações de éteres dialquílicos, referentes à celulosas e hemicelulosas (banda à 1070  $\text{cm}^{-1}$ ).

As polpas citadas anteriormente foram coletadas em sua consistência original e portanto, contendo licores que foram espremidos e também caracterizados.

A Figura 2 contém o espectro das amostras dos licores "espremidos" das 3 polpas acima, coletadas após digestor, filtro lavador e prensa da Linha 1, Fábrica A.

São singelas as intensidades de absorbância das bandas dos espectros de licores, uma vez que ligninas solubilizadas possuem estruturas muito semelhantes.

Dentre as principais diferenças acusadas na Tabela 7, notamos que as bandas de OH fenólicos são mais intensas nas ligninas dos filtrados de polpas da prensa e do filtro lavador que do filtrado de polpa do digestor. Este fato é esperado pois, ao final do cozimento, mais de 96 % das unidades siringilas das hardwood já estão solubilizadas, elevando assim a concentração de unidades guaiacila.

**Tabela 7: Absorbância das bandas encontradas nos espectros FTIR dos licores analisados.**

Banda	Digestor	F. Lavador	Prensa	Descrição
3274	50,23			OH fenólico e alifático
2943	37,03	27,36	17,87	C - H aromático, metílico e metilênico
2866	58,02	26,20	16,20	C - H em grupamentos terciários
2682		24,65	5,20	radicais sulfurosos
1506	11,58	12,50	10,30	vibração do anel aromático da lignina
1371	8,39	5,01		C - O de fenóis e metoxilas (siringil)
1339	15,61	6,21	3,57	estiramentos de OH fenólicos (siringil)
1264	11,96			vibração do anel guaiacil
1070	61,20	18,33	5,63	C - O de celulosas e hemicelulosas *
985	4,80			C = C alfa e beta conjugadas com o anel
992		86,57		bandas típicas de licores
< 900 > 600				bandas típicas de licores

\* ligações alquil - aril - éter



Considerando as conclusões de Chiang & Puumala (3), de que as unidades guaiacilas em hardwood possuem maior concentração de OH fenólicos que as unidades siringilas (pelo fato de possuírem mais sítios reativos disponíveis), é de se esperar que nos estágios finais do cozimento sejam encontrados principalmente fragmentos hidroxilados de guaiacilas em polpas.

Outro fato notado na análise de licores foi a ausência dos radicais metílicos e metilênicos nas amostras dos filtros lavadores e das prensas.

Foram encontradas bandas típicas de polpas (1487 e 1397  $\text{cm}^{-1}$ ) no filtrado do digestor, que desaparecem nas demais amostras: provavelmente trata-se de fragmentos de polpa ainda presentes no licor negro.

Este fato sinaliza outra aplicação do FTIR junto ao digestor, como instrumento para avaliação da degradação da polpa durante a deslignificação.

De modo geral, podemos perceber a importância da medida da Relação Guaiacil / Siringil para aplicações em previsões nas cargas da seqüência de branqueamento adotada, para estudos de novos agentes de branqueamento e para a fundamentação de novos investimentos, haja visto o comportamento diferenciado dos equipamentos envolvidos na deslignificação.

## **Conclusão:**

A análise dos grupos de cada uma das espécies descritas neste experimental revelou que existe relação entre a carga alcalina e o teor de siringila, nas amostras de Híbridos Naturais de *E. grandis*, clones e *E. grandis* puro, ou seja, quanto maior o teor de siringila, (menor relação Guaiacil / Siringil), menor é a carga alcalina.

Amostras de *E. pellita* analisadas não confirmaram correlação entre a relação Guaiacil / Siringil e a carga alcalina. Nesse caso, os elevados teores de lignina, extrativos e a alta densidade podem ter sido mais significativos para a carga alcalina.

A estimativa da herdabilidade ao nível de média de clones mostrou-se elevada (0,87), indicando o alto potencial da relação Guaiacil / Siringil como um dos critérios de seleção de árvores. Contudo, é necessário ampliar o estudo, considerando maior diversidade de clones e ambientes.

Foram identificadas as principais características de deslignificação dos digestor, filtro lavador e prensa. Também foram reconhecidos os componentes da lignina que permanecem na polpa a ser branqueada, e os que são retirados no licor, através da identificação de suas principais bandas espectrais.

Por cozimento são retirados preferencialmente radicais metílicos e metilênicos. Por deslocamento ou difusão são retirados parcialmente os grupamentos hidroxílicos fenólicos sulfurosos: esses últimos permanecem nas ligninas de polpas dos filtros lavadores e da prensa.

Ligninas do tipo guaiacil são extraídas no digestor, enquanto que apenas as do tipo siringil permanecem nas polpas dos filtros lavadores e, em menor intensidade, nas polpas coletadas após a prensa.

A prensa atuou sobre a lignina ainda existente nos filtros lavadores e promoveu a eliminação da grande maioria das bandas. Restaram ainda, de forma minimizada, grupamentos referentes à compostos siringílicos (banda 1339  $\text{cm}^{-1}$ ), anéis aromáticos ( banda à 1160  $\text{cm}^{-1}$ ) e ligações de éteres dialquílicos, referentes à celulosas e hemicelulosas (banda à 1070  $\text{cm}^{-1}$ ).

Considerando a importância da relação Guaiacil / Siringil para a facilidade de deslignificação, assim como a confiança em selecionar genótipos superiores (em função de sua alta herdabilidade) recomendou-se a inclusão da Relação Guaiacil / Siringil como critério de seleção.

## 6. Bibliografia:

1. Chiang V. L. e Funaoka, M. Holzforchung 44 : 309 - 313, 1990.
2. Sarkanen, K.V. 1971. Precursors and Their Polymerization. In: "Lignins : Occurrence, Formation, Structures and Reaction". Ed by K. V. Sarkanen e C.H. Ludwig. Wiley Interscience, NY Ch 4 pp 95 - 163.
3. Chiang, V. V., Puumala, R. J., Takenchi, H. & Eckert, R. C. Tappi 71 (9) : 173 - 176, 1988.
4. Fergus, B. J. & Goring, D. A. Pulp and Paper Mag. Can. 19 : T 314 - 322, 1969.
5. Kondo, R. Y., Tsutsumi, Y. & Imamura, H. 1985. On the reaction of Softwood Type - and Hardwood Type - Lignin Model Compounds during Alkaline Pulping - International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Vancouver, BC. aug 26 - 30, pp 165 - 166.
6. Chiang, V. L., Zhao, S., Yu, J. & Sako, T. Wood and Pulping Chemistry : 257 - 259, 1989.
7. Chiang, V., Kolppo, K. & Stokke, D.D. Wood and Pulping Chemistry, 593 - 597, 1989.
- 8a. Argyropoulos. D. S. et alii. Journal of wood Chemistry and Technology. 13 (2), 187 - 212 (1993)
8. Sarkanen, K.V., Chang, H.M. & Allan, G.G. Tappi, 50 (12) : 583 - 590, 1967.
9. Bjorkman, A. & Person, B. Svensk papperstidn 60 : 158, 1957.
10. Faix, O., Grunwald, C. e Beinhoff, O. Holzforchung, 46 (5) : 425 - 432, 1992.

11. Bertolucci, et alii. Trabalho apresentado no 8º Encontro Nacional da TECNICELPA - Figueira da Foz - Portugal
12. Banerjee, S. Tappi Journal (aug): 147 - 149, 1992.
13. Demuner, B. J. e Bertolucci, F. L. G. XXV Congresso Anual da Associação Brasileira de Celulose e Papel - SP, 1993.