Eucalyptus Online Book & Newsletter

ABTCP
Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel

Celsius Degree / Grau Celsius

Individualização das Fibras da Madeira do Eucalipto para a Produção de Celulose Kraft

Celso Foelkel

www.celso-foelkel.com.br
www.eucalyptus.com.br
www.abtcp.org.br

Julho 2009

Empresas patrocinadoras:

BOTNIA

INTERNATIONAL PAPER

KSH CRA

KSH-CRA ENGENHARIA LTDA.

SUZANO
PAPEL E CELULOSE

VCP
Votorantim

Individualização das Fibras da Madeira do Eucalipto para a Produção de Celulose Kraft

Celso Foelkel

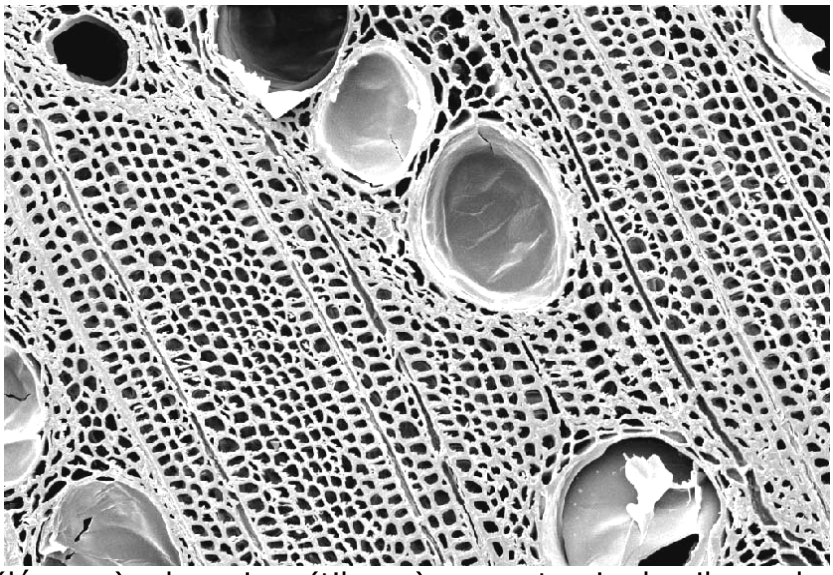
CONTEÚDO

- FALANDO UM POUCO SOBRE O PROCESSO KRAFT
- ASPECTOS FÍSICO-ANATÔMICOS DAS MADEIRAS DOS EUCALIPTOS
- ASPECTOS QUÍMICO-ANATÔMICOS DAS MADEIRAS E POLPAS DOS EUCALIPTOS
- TOPOQUÍMICA DOS CONSTITUINTES DA MADEIRA
- TOPOQUÍMICA DA LIGNINA E CARBOIDRATOS NA PAREDE CELULAR DA FIBRA
- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA DO EUCALIPTO E SUA RELAÇÃO COM A POLPAÇÃO KRAFT
- O MECANISMO DE INDIVIDUALIZAÇÃO DOS CONSTITUINTES ANATÔMICOS DA MADEIRA DO EUCALIPTO PELA POLPAÇÃO KRAFT
- DESCORTINANDO O QUE OCORRE COM A MADEIRA DO EUCALIPTO E COM O LICOR DE COZIMENTO DENTRO DO DIGESTOR KRAFT
- OTIMIZANDO A SELETIVIDADE DO PROCESSO KRAFT DE POLPAÇÃO DOS EUCALIPTOS
- CONSIDERAÇÕES FINAIS
- REFERÊNCIAS DA LITERATURA E SUGESTÕES PARA LEITURA

Individualização das Fibras da Madeira do Eucalipto para a Produção de Celulose Kraft

Celso Foelkel
www.celso-foelkel.com.br
www.eucalyptus.com.br
www.abtcp.org.br

FALANDO UM POUCO SOBRE O PROCESSO KRAFT



Caminhos (lúmens) e barreiras (tiloses) na anatomia do xilema dos eucaliptos
Uma constante no dia-a-dia da polpação kraft...
Foto: Gomide, 2003c

Processo kraft e madeira de eucalipto têm sido duas coisas que se aliaram muito bem, tanto na adequação tecnológica, como na utilidade prática e nos fins comerciais.

O processo kraft é o meio dominante de produção de celulose química. Desde sua descoberta acidental em 1879, e posterior patente de Carl Dahl em 1884, esse processo tem sido imbatível em termos de promover a separação das fibras de inúmeras matérias-primas para a fabricação de polpas celulósicas orientadas à manufatura de variados tipos de papéis, derivados de celulose, etc.

Por outro lado, as fibras dos eucaliptos despontam cada vez mais como sendo as grandes vencedoras na disputa dos mercados papeleiros, crescendo vertiginosamente em importância no todo desse segmento industrial, em quaisquer dos países grandes produtores de papéis. Isso se deve às altas produtividades das florestas plantadas de eucalipto e à perfeita adaptação da qualidade de sua madeira para produção tanto de celuloses como de papéis. A indústria de celulose kraft de eucalipto para abastecer os mercados papeleiros tem sido referenciada como uma das mais promissoras e com amplo potencial de crescimento. Esse crescimento tem acontecido em países como Brasil, Chile, Uruguai, África do Sul, Portugal, China, Espanha, etc. Fábricas kraft estado-da-arte operam nesses países usando as madeiras dos eucaliptos para produzir fibras celulósicas para abastecer tanto as fábricas locais de papel, como para serem vendidas nos mercados globais via exportação. É importante ficar muito claro que a grande maioria da celulose de eucalipto tem sido produzida pelo processo kraft e em especial para a fabricação de polpas branqueadas. Em geral, as fibras curtas não branqueadas dos eucaliptos têm poucas destinações papeleiras. Entretanto, as branqueadas, pelo contrário, entram na composição de uma enorme variedade de papéis, tais como: imprimir e escrever, sanitários, revestidos, cartões multi-camadas, papéis especiais, etc., etc.

Frente a essas importâncias a nível mundial e também para a indústria brasileira, temos buscado com intensidade mostrar mais conhecimentos sobre o processo kraft de produção de celulose com foco nos eucaliptos. Através de nosso **Eucalyptus Online Book** queremos alcançar e divulgar novidades para essa sociedade internacional que sempre tem interesse em conhecer mais sobre essas fantásticas matérias-primas fibrosas. Começamos a falar sobre a produção de celulose kraft a partir dos eucaliptos em nosso capítulo anterior, quando escrevemos sobre a impregnação dos cavacos pelo licor kraft de cozimento. Na introdução daquele capítulo lhes trouxemos algumas informações básicas sobre o processo kraft, suas vantagens, razões de sucesso, etc. Também lhes descrevemos com detalhes a impregnação dos cavacos, uma fase vital para a polpação kraft.

No presente capítulo, tenho por objetivo lhes apresentar o processo de separação e individualização das fibras e a conversão da madeira em celulose kraft não branqueada. A meta desse capítulo não é a de ser um tratado científico repleto de grandes conhecimentos teóricos e de fórmulas. Pelo contrário, queremos lhes oferecer algo prático e vital, para ser lido por qualquer interessado em conhecer mais sobre como a madeira de eucalipto se transforma em polpa celulósica. Também não descreveremos máquinas e nem processos comerciais que foram patenteados por fornecedores de equipamentos, tais como os conhecidos processos Lo-Solids, RDH, Compact Cooking, etc., etc. Todos se apoiam nas fundamentações teóricas e conceituais da química do processo kraft, nas reações que ocorrem com os

componentes químicos das madeiras para que as fibras sejam liberadas e possam adquirir o "status" de polpa, pasta ou massa celulósica, ou simplesmente, celulose.

No capítulo anterior, vimos que esse processo todo ocorre em equipamentos denominados digestores, que são grandes vasos de pressão onde os cavacos de madeira reagem com o licor de cozimento em condições adequadas de temperatura e de pressão. A otimização dessas condições de cozimento é a meta dos fabricantes de equipamentos e dos produtores de celulose. Todos querem a máxima eficiência nas operações, os melhores rendimentos possíveis na conversão e o atingimento das especificações de qualidade nos produtos. Todos ainda objetivam mínimo impacto ambiental, mínimo custo de produção e máximos resultados para as empresas e para as partes interessadas. Tudo nas conformidades do desenvolvimento sustentável. É o que esperamos que façam, com máximo esforço.

O grande vantagem do processo kraft consiste em sua capacidade de ter mínimas perdas químicas e máxima eficiência energética. Cerca de 96 a 97% dos reagentes químicos utilizados na polpação são recuperados. Além disso, hoje uma fábrica de celulose kraft não branqueada pode ser considerada como capaz de gerar sua própria energia a partir da fração da madeira dissolvida no licor residual de cozimento (licor preto). Como cerca de metade do peso da madeira é dissolvida nesse processo de separação das fibras, essa madeira dissolvida e na forma líquida se converte em um bio-combustível nas fábricas de celulose kraft. Pela concentração desse licor preto residual a altos níveis de sólidos secos (60 a 80%) em evaporadores de múltiplos efeitos e concentradores, esse licor ganha características ideais para queima. A seguir, esse combustível rico em matéria orgânica e em elementos minerais (sódio, sulfetos, carbonatos, hidróxidos, etc.) é queimado em uma caldeira especial (caldeira de recuperação) gerando energia térmica e elétrica e permitindo a recuperação dos reagentes químicos minerais para novo ciclo de cozimento. Um ciclo muito fechado e de grande sucesso tecnológico.

A madeira do eucalipto se adaptou muito bem ao processo kraft. Isso se deve a algumas características vitais que ela apresenta e que interagem muito bem com a físico-química e cinética da tecnologia kraft. A madeira do eucalipto é facilmente penetrada pelo licor de cozimento, sua lignina é de relativamente fácil remoção e o rendimento na conversão em celulose é de satisfatório a muito bom, dentro das realidades da polpação kraft. Como resultado, é possível se produzir celulose kraft de eucalipto com consumos específicos de madeira por tonelada de celulose muito mais baixos do que com madeiras de coníferas. Somando-se a isso os preços mais baixos das madeiras obtidas das produtivas árvores de eucalipto, criou-se a receita ideal de sucesso que todos esperavam: qualidade, eficiência, custos de produção, adequação ao uso, satisfação do consumidor e capacitação tecnológica.

Apenas a título de conhecimento para vocês, observem na tabela que estamos lhes oferecendo a seguir, como é fantástica e vantajosa a produção

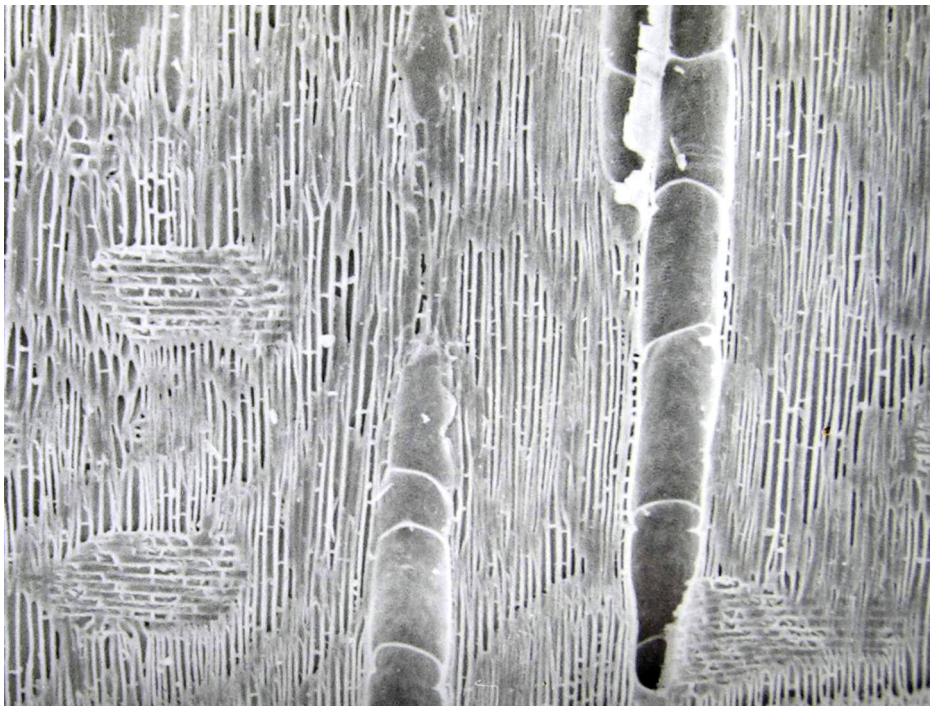
de celulose kraft a partir do eucalipto em relação às madeiras de fibras longas das coníferas. São por todas essas razões que as fibras curtas dos eucaliptos estão gradualmente substituindo as fibras longas na fabricação do papel. Como as polpas de mercado dos eucaliptos podem ter preços menores pelos menores custos de fabricação, isso é repassado como uma agregação de valor para os clientes papeleiros e para os clientes finais (consumidores do papel na cadeia produtiva). Isso é muito atrativo para os fabricantes de papel não integrados, que fazem de tudo para incrementar a participação dos eucaliptos em suas receitas mágicas de fibras e com isso, reduzir seus custos e ao mesmo tempo, encantar seus clientes.

Madeira	*E.globulus*	*E.urograndis*	*Pinus taeda*	NHSW "Northern Hemisphere Softwood"
Densidade básica da madeira, g/cm³	0,6	0,5	0,38	0,45
Teor Lignina Klason total, % base madeira seca	23	28	32	30
Número kappa na polpa digestor	14 - 15	16 - 17	23 - 25	23 - 25
Rendimento cozimento kraft, %	56 - 58	51 - 54	43 - 45	44 - 46
Fator H	300 - 400	400 - 600	1000 - 1500	1000 - 1500
Carga de Álcali Efetivo, % como NaOH	15 - 16	17 - 20	23 - 24	22 - 25
Consumo específico madeira, m³/odt polpa (polpa não branqueada absolutamente seca)	~3	~3,7 – 3.8	~6	~5,0 – 5,5

Todos os papeleiros têm consciência de que as fibras longas e as fibras curtas possuem características e performances diferentes na máquina de papel. Entretanto, a possibilidade de misturar polpas para compor receitas e as tecnologias de máquinas cada vez mais adequadas para as fibras dos eucaliptos têm levado a um aumento significativo na participação das fibras curtas na produção mundial de papel. Dentre as fibras curtas, as que mais crescem nos mercados são justamente as fibras dos eucaliptos. Bom para os papeleiros, que produzem papéis de qualidade a custos mais baixos. Bom para os plantadores de árvores de eucaliptos, que podem orientar suas madeiras com maiores qualidades para a fabricação de celulose kraft e com isso melhoram os resultados econômicos de suas plantações.

==========

ASPECTOS FÍSICO-ANATÔMICOS DAS MADEIRAS DOS EUCALIPTOS



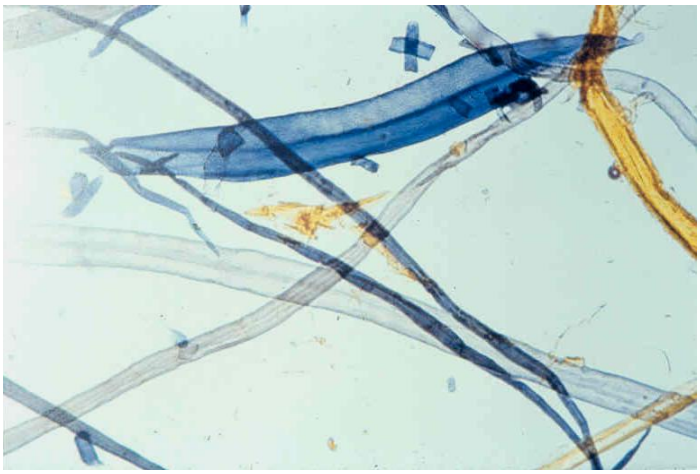
Vista radial da madeira do eucalipto
Observar os canais formados pelos vasos (axiais) e os raios medulares (radiais)

A performance do processo kraft não é a mesma para as diferentes matérias-primas que alimentam os digestores. Inclusive, entre os eucaliptos, existem diferenças importantes. Por exemplo, são reconhecidos a maior

facilidade nos digestores para individualização das fibras e os melhores rendimentos em celulose base madeira seca para as madeiras de *Eucalyptus globulus* em comparação a outras espécies como *E.grandis*, *E.saligna*, *E.urograndis* (híbrido), *E.nitens*. Isso se deve às diferenças anatômicas, físicas e químicas dessas madeiras.

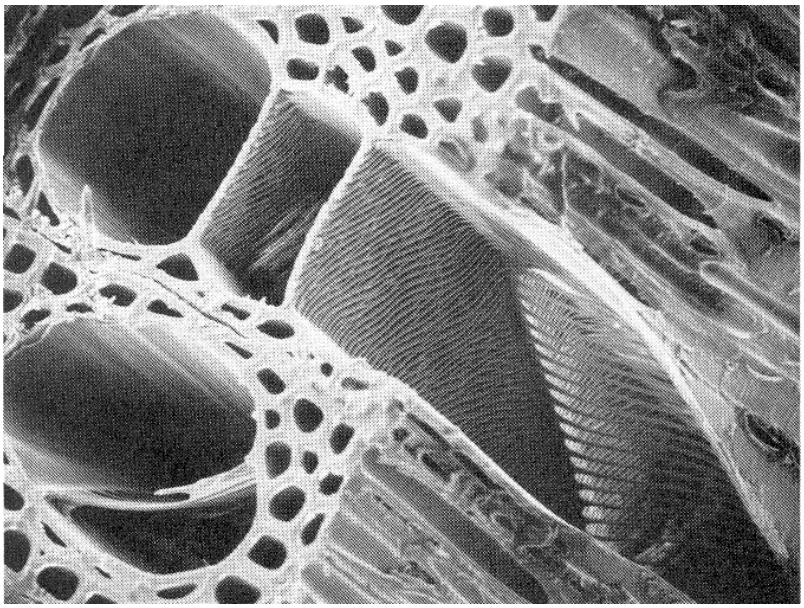
Na presente seção desse capítulo apresentaremos a vocês alguns aspectos relevantes e importantes características das madeiras comerciais dos eucaliptos frente ao seu potencial para produção de celulose kraft. Já vimos isso com bastante ênfase no capítulo 14 de nosso **Eucalyptus Online Book** (http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT14_PropPapeleiras.pdf), quando lhes mostrei quais considero serem as mais vitais características das árvores e das madeiras dos eucaliptos para a fabricação de polpas kraft. Por essa razão, complementaremos nessa seção tentando lhes explicar de que forma algumas dessas propriedades da madeira interferem na polpação e porque elas são vitais nesse processamento. A anatomia, a física e a química da madeira exercem fortes papéis nisso tudo. Por essa razão, procuraremos lhes mostrar um pouco de cada em nossos considerandos que se seguirão. Com isso, vocês adquirirão uma base teórica que permitirá bem entender as seções que se seguirão, especialmente aquela ligada à topoquímica da polpação.

Uma madeira, para ser de boa qualidade para o processamento kraft, deve mostrar boa acessibilidade ao licor de cozimento. Por acessibilidade, vamos entender a facilidade que os cavacos vão oferecer para a penetração, difusão e reações do licor de cozimento no interior da madeira. Sem a entrada do licor para dentro dos cavacos de madeira, não ocorrerão as reações químicas necessárias para a dissolução dos constituintes da madeira que unem as fibras umas às outras. Sem que ocorram essas reações em sua plenitude e nas doses corretas, sobrarão muitas regiões da madeira que não terão suas fibras individualizadas. Essas regiões se converterão em problemas para a fabricação, pois se tornarão em impurezas de diferentes tipos e tamanhos. As mais conhecidas são os nós ou rejeitos do digestor (as maiores em dimensões) ou os palitos ou "shives"(as menores). Todas representam ineficiências e necessidades de remoção, depuração, recuperação, reciclagem ou disposição como resíduos sólidos.

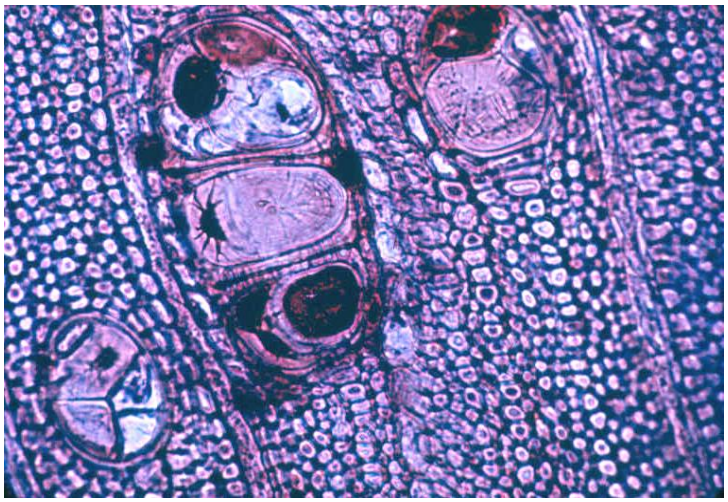


Fibras e células de parênquimas juntas a um pequeno "shive" ou palito – região com polpação inacabada

A acessibilidade da madeira é função de sua porosidade livre. Não basta apenas que a madeira possua boa quantidade de poros (espaços vazios dos lúmens). Essa porosidade deve estar livre e desobstruída para ser perfeitamente penetrada pelo licor. Por "poros" ou macro-poros, nesse caso, vamos entender toda abertura anatômica capaz de ser penetrada pelo licor, sendo isso válido para os elementos de vaso, células de parênquima e fibras libriformes.



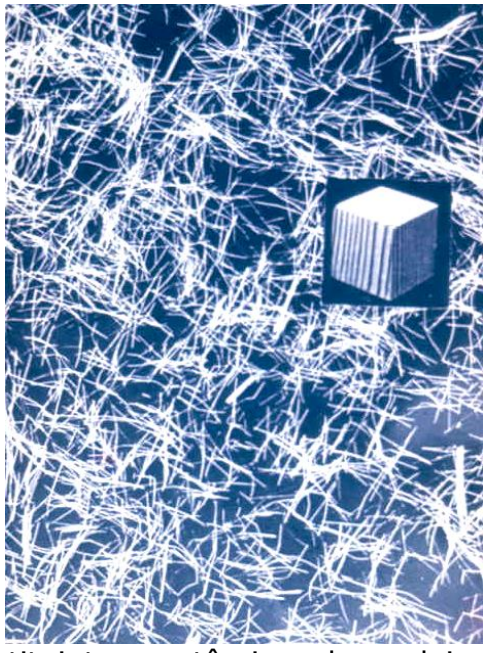
Porosidade natural da madeira (Foto: Gomide, 2003c)



Poros obstruídos por tiloses

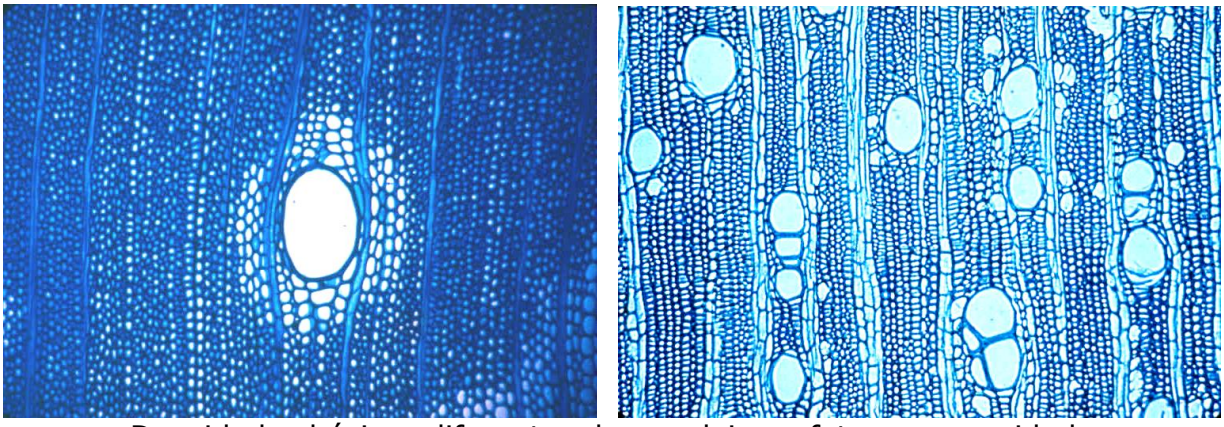
Caso a porosidade seja adequada e bem interligada e distribuída, o licor de cozimento tem facilidades para entrar na madeira e levar consigo os reagentes químicos para dissolver os constituintes da madeira que precisam ser dissolvidos para individualizar as fibras.

Além dessa macro-porosidade, existe ainda a micro-porosidade, que são as chamadas fraturas, fissuras e vazios na parede celular das células. Elas também permitem o espalhamento melhor do licor dentro da estrutura da madeira, enchendo-a assim de íons ativos. Uma parte dessas fraturas ocorrem pelo próprio processo de picar as toras em cavacos.



Individualizar os constituintes anatômicos da madeira é a base de todos os processos de polpação

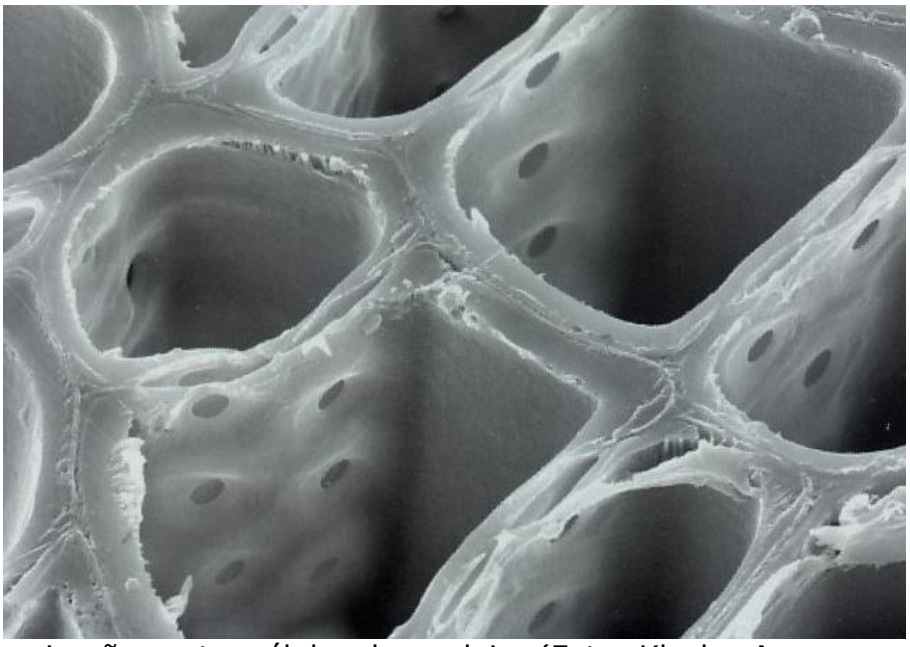
Esses diferentes canais formados dentro da estrutura da madeira, sua boa distribuição espacial e a ausência de obstruções sérias (tiloses e deposições de cristais) ajudam em muito o cozimento kraft das madeiras.



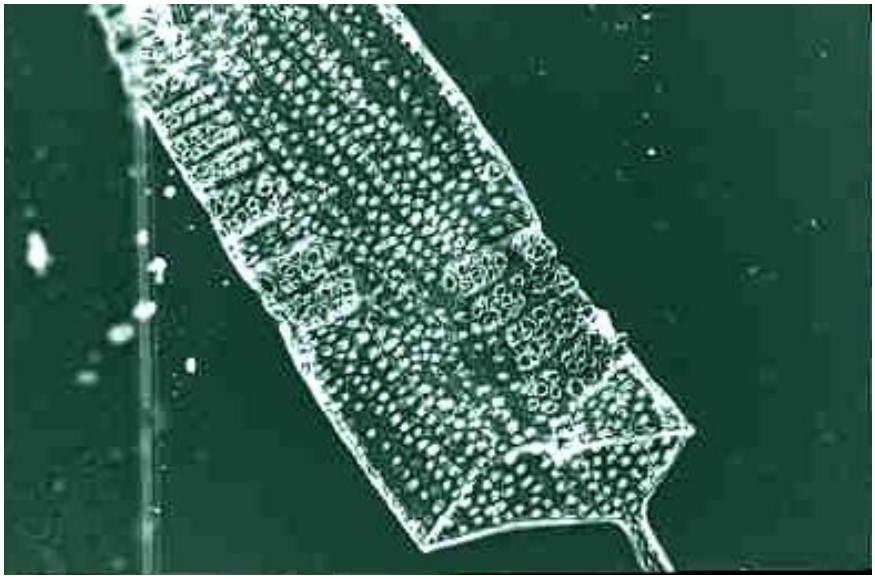
Densidades básicas diferentes das madeiras afetam a porosidade natural das mesmas
(quantidade e distribuição dos poros e elementos de vasos)

Os eucaliptos, nas idades em que são consumidos para fabricação de celulose kraft, possuem madeiras bastante porosas. Isso porque são madeiras com relativamente baixos teores de extrativos e medianas densidades básicas. Densidades básicas elevadas reduzem a porosidade da madeira e dificultam a entrada e a quantidade de licor nos cavacos. Quando se cozinham madeiras muito densas (maior que 0,7 g/cm³ de densidade básica), há que produzir cavacos de pequenas dimensões, especialmente na espessura (2 a 4 mm) e no comprimento (1,5 a 2 cm).

Por outro lado, os constituintes anatômicos das madeiras dos eucaliptos se arranjam de maneira bastante apropriada para o cozimento kraft. Os eucaliptos possuem vasos bem distribuídos e dispersos na seção transversal da madeira. São em geral vasos simples ou agrupados em no máximo 3. Ao redor dos elementos de vaso temos um parênquima axial muito bem comunicado aos elementos de vasos com uma enormidade de quantidade de pontuações (pequenas aberturas nas paredes que inter-comunicam as células vegetais).

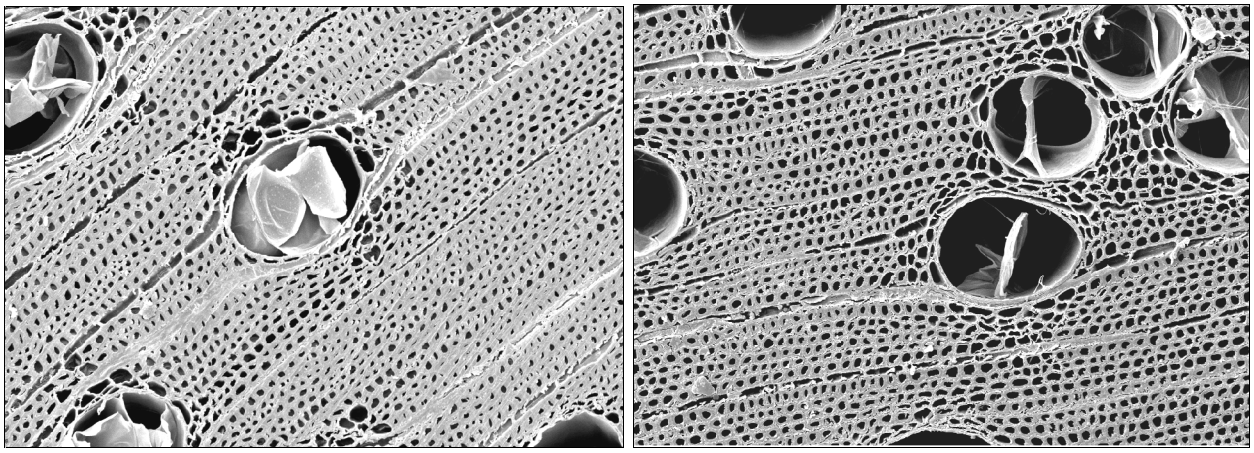


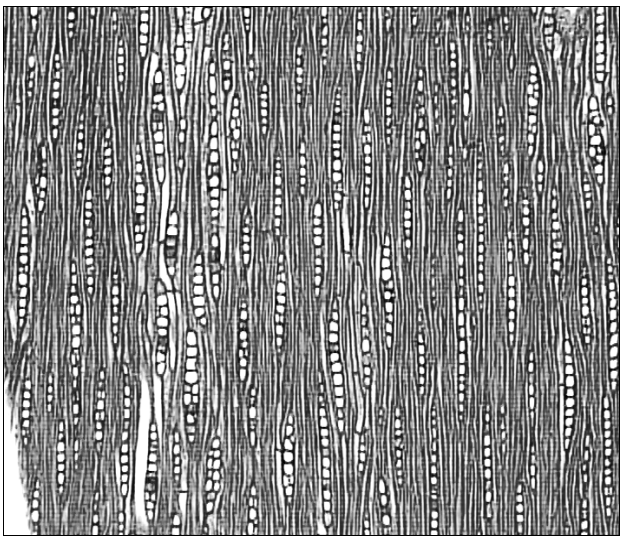
Comunicações entre células da madeira (Foto: Klock - Acesso em 2009)



Elemento de vaso ricamente pontuado

Outra vantagem que as madeiras de eucaliptos oferecem são seus inúmeros e bem distribuídos parênquimas radiais ou raios medulares. Esses se alinham no sentido do raio do tronco da árvore e são em geral numerosos, mono ou bisseriados. Eles ajudam a que o licor penetre na madeira no sentido radial, espalhando-se pelo corpo dos cavacos.





Vasos e parênquimas radiais
Sinônimos de boa acessibilidade para a polpação kraft

Observem amigos, essa engenharia notável que a Natureza criou para os eucaliptos é perfeitamente favorável à permeabilidade do licor kraft, o qual vai trafegar sem grandes problemas nessas madeiras, levando seus constituintes químicos ativos de deslignificação. Ao mesmo tempo, na fase líquida do licor dentro dos cavacos, os íons ativos não têm dificuldades para se movimentarem por difusão. Também os componentes da madeira que foram dissolvidos podem também migrar para fora dessa estrutura, igualmente por difusão. Uma beleza isso tudo, não é mesmo?

No nosso capítulo sobre impregnação dos cavacos, vimos que existem dois mecanismos principais para a entrada dos íons ativos do licor de cozimento para dentro da madeira: penetração e difusão. Só recordando: a penetração consiste na entrada pura e simples do licor para dentro da madeira, através de toda essa porosidade que vimos até agora. Vejam as fotos apresentadas e imaginem o que estará acontecendo com nossos

cavacos no digestor. Nossos sonhos de imaginação não vão terminar só com essa primeira viagem, aguardem um pouco mais.

Conforme o licor penetra na madeira, ele leva seus princípios ativos que vão reagindo com os constituintes químicos da madeira. Ao mesmo tempo, novas quantidades de íons ativos vão repondo aqueles consumidos, através da difusão das zonas de maior concentração para as de menores (onde está ocorrendo o consumo). Essas zonas de menor concentração são exatamente onde estão acontecendo mais intensamente as reações de cozimento entre o licor e a madeira. Com essas reações de dissolução e de neutralização, há intenso consumo dos íons ativos do licor e sua concentração baixa. Para que o licor readquira a "força" necessária, novos íons ativos precisam entrar no cavaco, das zonas mais concentradas (externas aos cavacos) para as menos concentradas (internas).

A difusão é o fenômeno mais importante para a reincorporação de íons ativos para o interior dos cavacos. A quantidade de íons que penetra fisicamente por penetração para dentro dos cavacos é bem menor do que aquela difundida. Vamos lhes mostrar agora isso de forma numérica, voltando àquele nosso exemplo de um cavaquinho de madeira de eucalipto com uma grama seca de peso.

Exemplo de um cavaquinho isolado de madeira de eucalipto:

Um pequeno cavaco de madeira de eucalipto tem umidade de 35% e densidade básica de 0,5 g/cm³. Ele é alimentado para um vaso de pré-vaporização e pela condensação da água do vapor sua umidade interna aumenta para 42% e seu volume se expande em 4%. Dessa umidade que o cavaco passa a ter, vamos admitir que 8% da água seja de água superficial livre, sem estar na estrutura do cavaco, apenas molhando-o por fora. Nesse momento, o licor de cozimento encontra esse cavaquinho e deverá iniciar a "penetração" para o interior do mesmo, via porosidade da madeira.

Esse cavaquinho tem as seguintes características, em média e aproximadamente:

Peso seco = 1 grama
Volume inicial de madeira = (1 g seca) : (0,5 g/cm³) = 2 cm³
Volume expandido de madeira = 2 cm³ x 1,04 = 2,08 cm³
Volume de "substância madeira" = 1 g seca : 1,53 g/cm³ = 0,654 cm³
Densidade da "substância madeira" = 1,53 g/cm³
Umidade = 0,42 (42%)
Consistência = 0,58 (58%)
Peso úmido = 1 g / 0,58 = 1,724 gramas úmidas
Peso de água = 0,724 gramas
Água superficial livre no cavaquinho = 0,724 x 0,08 = 0,058 gramas

Água interna na estrutura do cavaco = 0,724 – 0,058 = 0,666 g ou cm^3

O volume que sobra com ar e para ser penetrado pelo licor de cozimento será então:

$$V = 2,08 - 0,666 - 0,654 = 0,76\ cm^3$$

Essa seria a porosidade ainda livre (0,76 cm^3), que vamos admitir possa ser enchida de licor de cozimento, após as usuais dificuldades para expulsar o ar interno, etc.

Em geral, a concentração do licor de cozimento colocado de início no cozimento varia entre 40 a 50 gramas de NaOH efetivo por litro de licor, ou mesmos valores numéricos em mg NaOH efetivo / ml de licor de cozimento.

Para simplificações de cálculos, vamos considerar nesse nosso exemplo que seja de 50 mg/ml. Com isso, a quantidade de álcali efetivo que penetra inicialmente no cavaco seria de:

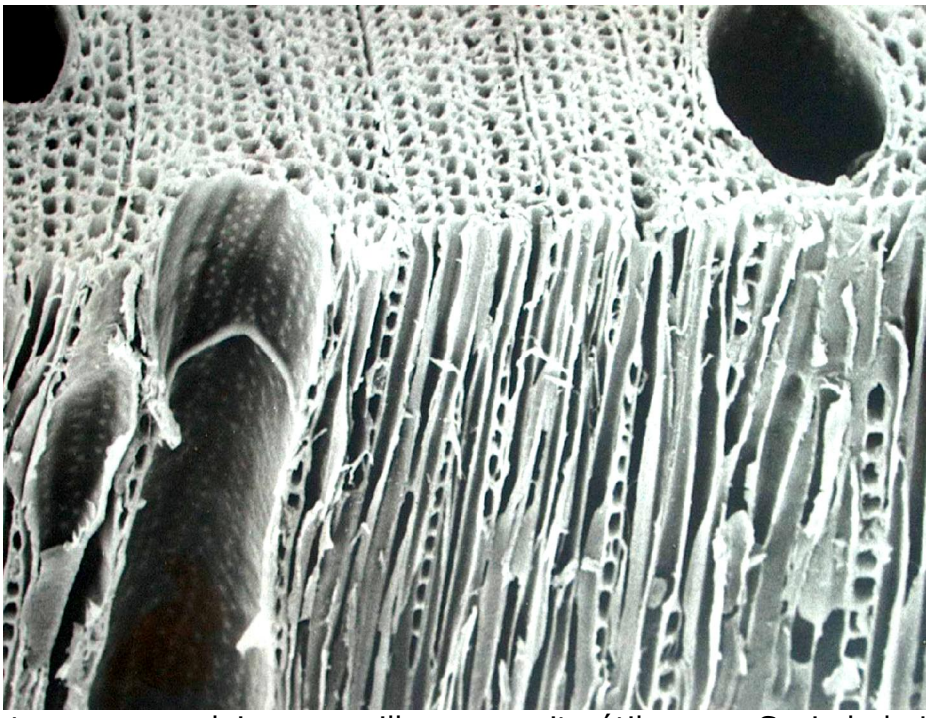
0,76 cm^3 (mililitros) x 50 mg/ml = 38 mg de álcali efetivo

Desses 38 mg de álcali efetivo, para condições usuais do processo kraft para eucaliptos, cerca de 35% seria de Na_2S e 65% de NaOH, ambos expressos como NaOH.

Teremos então 38 mg de NaOH efetivo que entraram no cavaco através do licor através do mecanismo de penetração. Isso corresponde a 3,8% de álcali efetivo base madeira seca. Ora, sabemos que em geral aplicamos cargas de álcali efetivo que variam entre 16 a 20% base madeira seca de eucalipto. Desse total aplicado, os cavacos consomem cerca de 65 a 80% e o restante sobre como residual, o que é extremamente necessário para manter o pH final da polpação ainda elevado. Caso contrário, teremos re-precipitações terríveis de lignina no processamento kraft. Vamos admitir que no caso de nosso cavaquinho exemplo, que uma carga de álcali efetivo de 20% tenha sido aplicada e que o consumo tenha sido de 70%. Isso significa um consumo de 14% de álcali efetivo base madeira seca. Ora meus amigos, desses 14%, uma parte entrou via penetração do licor (3,8%) e o restante certamente por difusão (14 – 3,8 = 10,2% base madeira).

Torna-se assim mais do que claro que o processo de difusão do licor é muito importante e a maior fonte de álcali efetivo/ativo para a polpação kraft. Quanto mais úmida a madeira que entrar no digestor, mais fundamental e vital se torna o processo de difusão como forma de veiculação dos íons ativos para o interior dos cavacos. Ficou fácil de entender isso?

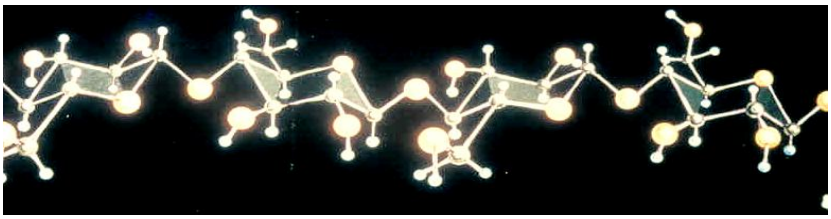
Portanto, aqueles que acreditam que cavacos bem secos são mais indicados para o processamento kraft porque vão receber mais licor por penetração e vão deslignificar mais rápido estão enganados por acreditarem que muito álcali vai penetrar nos cavacos e muito menos será difundido. As diferenças serão mínimas e a difusão continuará sendo o processo mais importante para suprir íons ativos para deslignificação da madeira do eucalipto. Cavacos muito secos são ricos em ar interno e ocluso na estrutura dos cavacos. No capítulo sobre impregnação dos cavacos vimos que é definitivamente o ar a maior barreira para o sucesso da entrada do licor por penetração nos cavacos.



Eucalipto – uma madeira maravilhosa e muito útil para a Sociedade Humana

==========

ASPECTOS QUÍMICO-ANATÔMICOS DAS MADEIRAS E POLPAS DOS EUCALIPTOS



Até o momento, temos falado muito sobre a física e sobre a anatomia das madeiras dos eucaliptos. Entretanto, logo após o licor penetrar na madeira, as reações químicas passam a ser dominantes. Sabemos que o cozimento kraft de madeiras de eucalipto conduzem a rendimentos que variam entre 48 a 57% dependendo do tipo de madeira, número kappa desejado e otimizações nas variáveis de processo. Isso significa que entre cerca de 43 a 52% da madeira será dissolvida e solubilizada, passando para a fase líquida. Essa fração deixa de ser transformada em peso de polpa final produzida para virar material orgânico no licor preto residual. Seu destino será arder na caldeira de recuperação, gerando energia ao processo. Essa parte que não vira polpa vendável é absolutamente enorme. Afinal, a cada 100 gramas secas de madeira que entra no digestor, somente cerca de 50 gramas virarão polpa seca e o restante, entrará para a fase orgânica do licor residual, como o nome mesmo diz, será residual.

Quais seriam esses constituintes da madeira que são mais facilmente degradados? Porque eles se perdem nessa intensidade? Onde estariam localizados na madeira? Como minimizar essas perdas enormes? Será possível isso para se ganhar em rendimento na polpação?

Todas essas questões são angustiantes para os pesquisadores, já que inúmeros esforços têm sido alocados em investigações desse tipo: entretanto, sem grandes e notáveis ganhos no rendimento final da polpação. Como romper as barreiras do baixo rendimento do processo kraft? Essa tem sido a maior das dúvidas e inquietudes dos pesquisadores e fabricantes de tecnologias de polpação kraft.

O objetivo do processo kraft é a **deslignificação** da madeira, ou seja a hipotética remoção seletiva da lignina. Para polpas branqueáveis, a meta é se ter uma polpa branca final praticamente isenta de lignina e de fragmentos de lignina. Entretanto, nem toda lignina deve ser removida pela polpação kraft. Esse processo é de baixa seletividade e se quisermos remover

intensamente a lignina, vamos degradar muito mais os carboidratos da madeira (celulose e hemiceluloses = holocelulose).

Cabe ao produtor de celulose e antes dele, aos desenvolvedores de tecnologias de polpação, optar pelo melhor nível de lignina a deixar na polpa no momento de encerrar o cozimento kraft. Para os eucaliptos, encerra-se o cozimento kraft quando se tem um teor de lignina residual de cerca de 2 a 3,5% de lignina base polpa não branqueada seca. Isso eqüivale a cerca de 1 a 2% base madeira original. Percebe-se então que o termo deslignificação é inadequadamente atribuído ao processo de polpação kraft já nem toda a lignina é removida (remoção é de 90 a 95%) e nem só lignina se dissolve da madeira. Há enormes remoções de extrativos, hemiceluloses, amidos, pectinas, sais minerais e cadeias celulósicas degradadas.

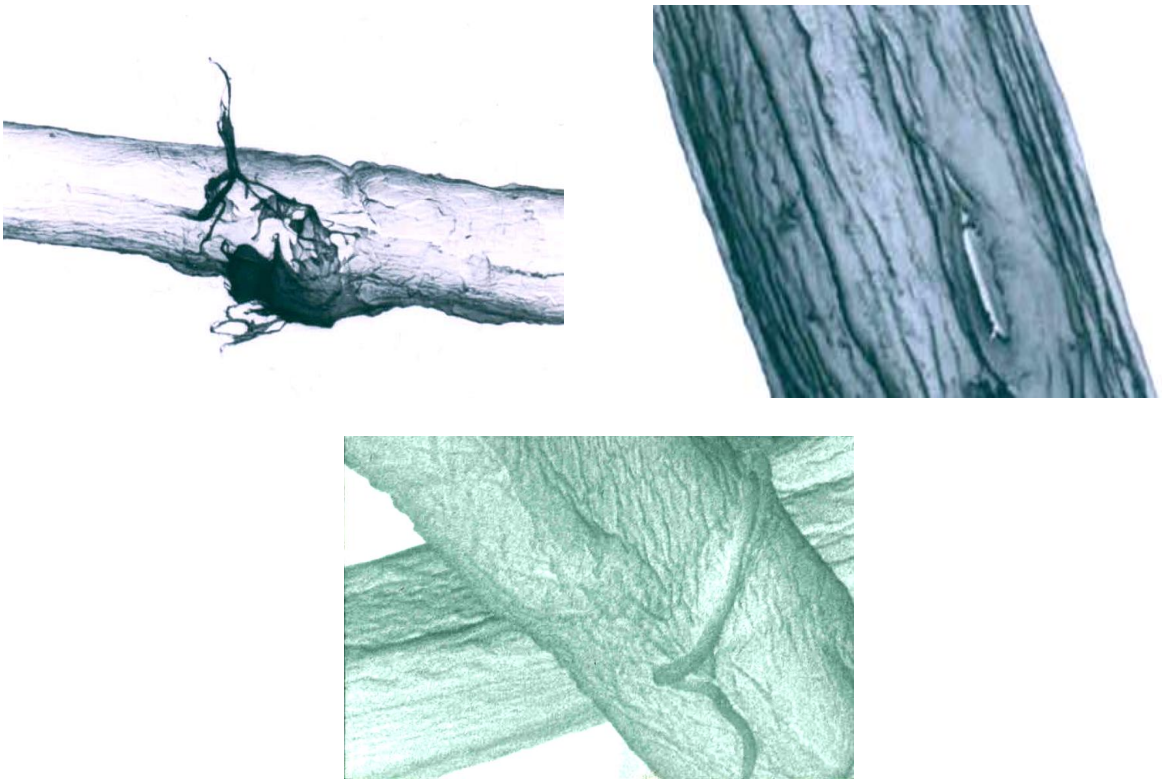
Considerando que o teor de lignina na madeira do eucalipto varia entre 20 a 30% de seu peso seco, quando temos rendimentos de polpação base madeira seca de 50 a 55%, fica claro que tiramos muito mais do que apenas a lignina. Praticamente, e dependendo das condições de matéria-prima e do processo, as quantidades de outros materiais que removemos da madeira são praticamente do mesmo nível da quantidade de lignina extraída.

Vejam esses pequenos e singelos exemplos na tabela que se segue:

Tipo de eucalipto	*E.globulus*	*E.urograndis*
Propriedades	.....	.....
Teor de lignina base madeira seca, %	**22**	**28**
Rendimento da polpação kraft, %	**56**	**51**
Remoção da lignina presente	**95**	**95**
Remoção lignina base madeira, %	**20,9**	**26,6**
Remoção de outros constituintes da madeira, % base madeira	**23,1**	**22,4**
Relação entre remoção de lignina e outros constituintes da madeira, base seca	**1 Lignina: 1,10 Outros**	**1 Lignina : 0,85 Outros**

Ou seja, para cada uma unidade em peso seco de lignina que se remove pelo processo kraft da madeira do eucalipto, estaremos removendo entre 0,8 a 1,2 unidades em peso de outros importantes constituintes da

parede celular dessa madeira. Isso porque no cozimento, destruímos grande parte da lamela média, da parede primária e parte da parede secundária dos elementos anatômicos da madeira. Acabamos fazendo alguns "buracos" e canais microscópicos na parede celular. Com isso, a parede fica como um "micro-queijo suíço", com nova micro-porosidade adicionada. Aumenta assim a sua capacidade de absorver e de reter líquidos e de se hidratar mais. Entretanto, a parede celular se enfraquece, perde rigidez e resistência, ficando mais vulnerável ao colapso, deformações e até mesmo à quebra e dobramento.



Fibras residuais do processo kraft
segundo muito bem se refere nosso estimado amigo Dr. Panu Tikka

Nas condições do término do cozimento kraft, com as fibras muito quentes, com paredes inchadas e muito alcalinas, elas ficam extremamente vulneráveis às ações mecânicas, perdendo muito de sua resistência pelos esforços brutais que realizam ou sofrem pelas remoções de constituintes, hidratações, bombeamentos, misturas dinâmicas, desfibramentos, prensagens, etc. Nesse momento, as microfibrilas estão completamente afrouxadas na parede celular, em uma situação completamente nova para elas. Afinal, cada fibra teve seu peso seco reduzido em quase 50% do peso inicial. Dela foram extraídas substâncias importantes que compunham sua matriz estrutural e que lhe davam resistência e rigidez. A lignina foi bastante

removida, quer da lamela média, parede primária e parede secundária, onde é muito abundante também. As hemiceluloses são extraídas de todas as camadas que formam a parede celular, em especial das paredes primária e secundária. Em resumo, cada fibra perde peso e resistência individual. Ganham entretanto, capacidade de hidratação, flexibilidade, capacidade de se ligar melhor e colapsabilidade.

Quando o cozimento kraft é encerrado, os cavacos ainda mantêm suas fibras semi-unidas, encharcadas pelo licor de cozimento. A forma dos cavacos é inclusive mantida, apesar das fibras poderem ser individualizadas com o mínimo esforço mecânico. Quando nós passamos agora a tentar desestruturar essa massa, transformado-a em polpa pelo desfibramento final, também afetamos a rede de microfibrilas das paredes celulares. Efeitos como deformações, desarranjo de fibrilas, desfibrilamento e afrouxamento da parede celular passam a ser criados e significativamente. A parede S_2 que estava em sua máxima organização na madeira, vai-se sentir de um momento para outro desorganizada, degradada e afrouxada. Ela está muito sensibilizada e vulnerável. Pior que vai encontrando coisas completamente novas para ela, tais como: bombas, misturadores dinâmicos, prensas, válvulas de controle, "manifolds", caixas de vácuo, etc. Ao final, ainda sofrerão outros danos mecânicos e físicos com a secagem, histerese, hornificação, etc., etc.

As ações sofridas no cozimento acabam se somando a outras importantes que vão ocorrer nos estágios do branqueamento e demais fases da fabricação da celulose e depois do papel. Temos portanto um continuado e sucessivo conjunto de ações e de reações sobre os elementos anatômicos das polpas, que antes e um dia formavam a madeira de eucalipto.

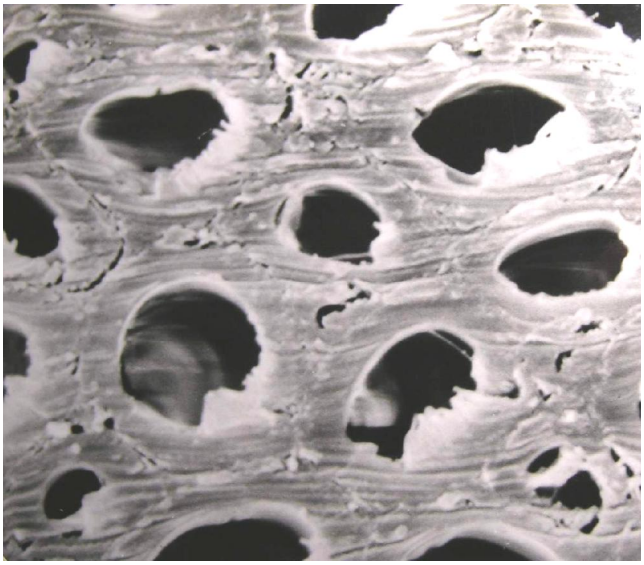
Como muito bem disse uma vez nosso estimado amigo Dr. Panu Tikka:

"Instead of talking about residual lignin in the kraft cooking, it would be better start thinking about the residual fibers".

"Ao invés de se falar acerca da lignina residual ao término da polpação kraft, melhor se começar a pensar acerca das fibras residuais"

==========

TOPOQUÍMICA DOS CONSTITUINTES DA MADEIRA



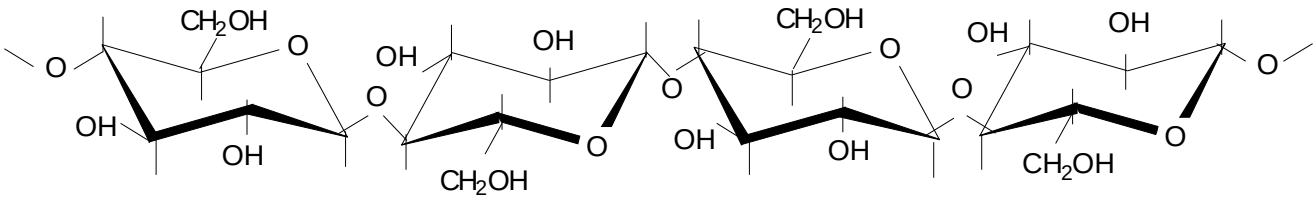
Corte transversal de madeira de eucalipto mostrando paredes celulares contíguas

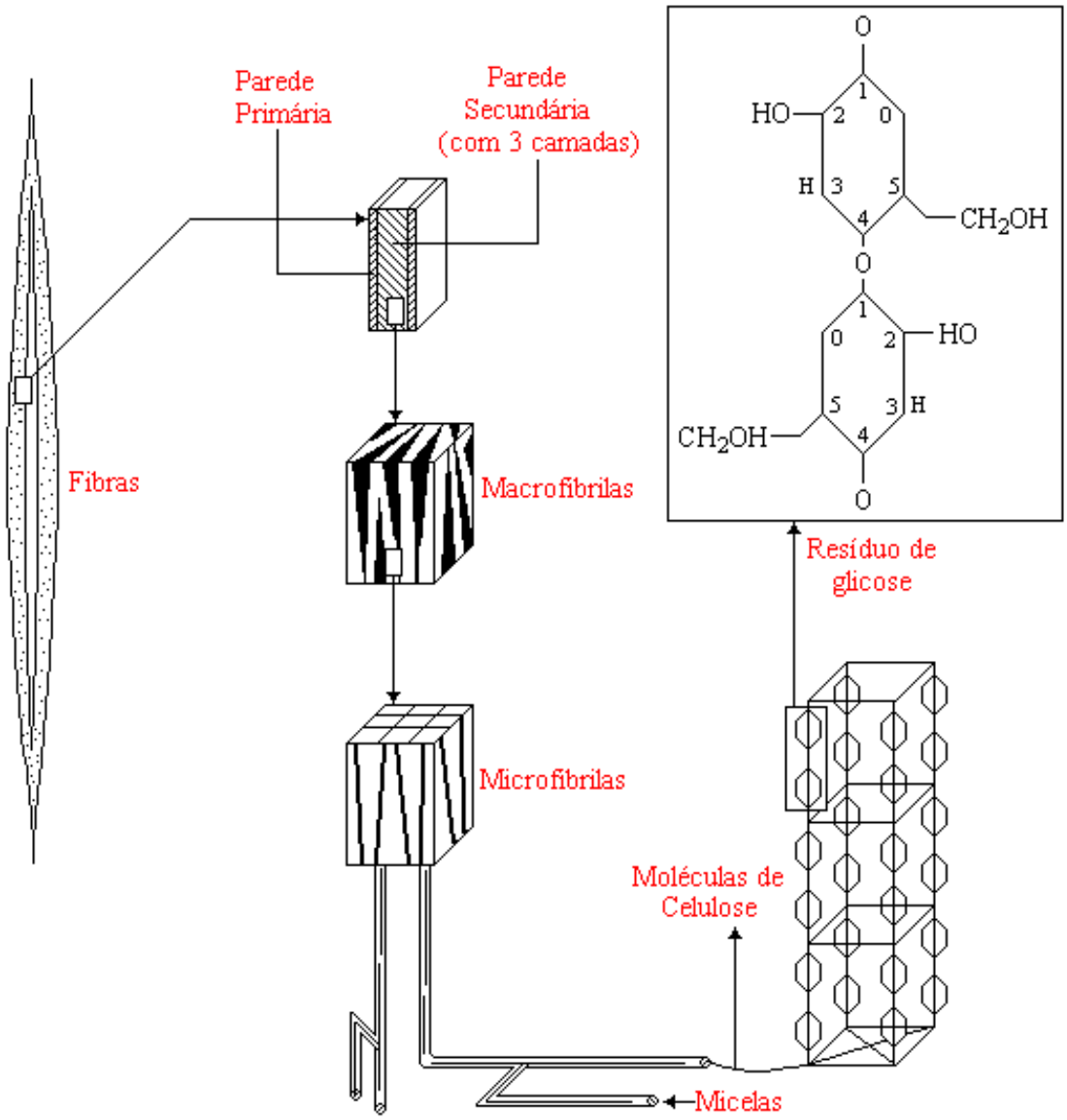
Temos procurado dar nesse capítulo não uma visão de cinética química ou de complexas reações que venham a estar acontecendo durante o processo de polpação kraft. Isso será tema de um outro capítulo posterior. Meu propósito aqui é bem outro. Não é a visão de um químico que quero lhes transmitir: quero apenas lhes contar como as coisas acontecem na realidade dos fatos de como a madeira vira celulose kraft, passando pela etapa de polpação. Como serão seus constituintes químicos afetados, onde e porquê? Para que isso possa ser entendido, é necessário lhes contar algo que poucos livros procuram contar, que é a realidade topoquímica da madeira e da polpação. Ou seja, onde os constituintes químicos estão na madeira e como eles vão sendo dissolvidos ou preservados nas paredes dos elementos anatômicos dessa madeira.

Portanto, conhecendo como a madeira está montada e como seus diversos constituintes se distribuem nas células, poderemos ter uma visão privilegiada do processo kraft. Bem diferente do que enxergar apenas cavacos, licores e indicadores como o número kappa e a viscosidade das polpas, não é mesmo?

Bom, começarei por lhes trazer algumas figuras clássicas e consagradas da literatura de anatomia da madeira, daquelas que aparecem em todos os bons livros textos para identificar as diversas camadas que se estruturam na parede celular das fibras. Essa parede é constituída de uma matriz onde se organizam as microfibrilas de celulose de forma muito organizada e típica. Essas microfibrilas estão encapsuladas e argamassadas por uma massa de hemiceluloses e lignina, cujas proporções relativas variam

conforme a espécie vegetal e a camada da parede que estivermos analisando.



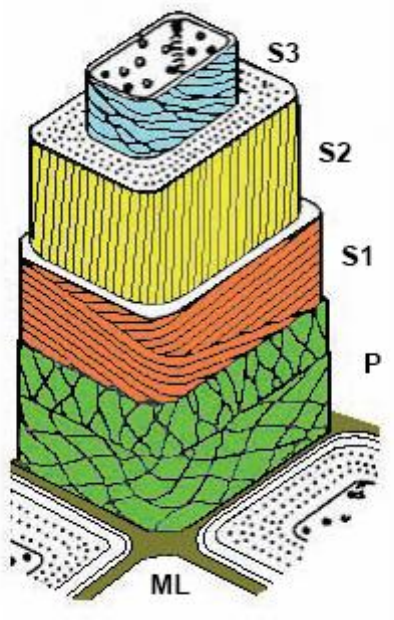


Fonte: Klock - Acesso em 2009

Lignina e hemiceluloses estão, na opinião de muitos autores, como que soldadas ou enxertadas em suas moléculas, atraídas e unidas física e quimicamente. Isso acaba por conferir resistência e rigidez à madeira. Muitos autores se referem a esse fato como se as microfibrilas de celulose constituíssem a ferragem e a lignina e as hemiceluloses, o cimento, comparando a madeira com uma estrutura construtiva de concreto feita pelo homem. Construídas as células vegetais (fibras, parênquimas, elementos de vaso, etc.), cabe a missão agora do vegetal manter as mesmas fortemente unidas umas às outras. Essa é a função da Lamela Média (M), uma camada cimentante muito rica em lignina muito condensada que "cola" um elemento anatômico ao outro.

As microfibrilas são consideradas como grupos de longas cadeias de moléculas de celulose compactadas e organizadas em forma de fios ou fitas. A face lateral das microfibrilas é achatada e não arredondada. Com isso, a ligação e adesão entre elas é ainda maior.

As microfibrilas possuem orientação definida conforme elas vão sendo formadas e colocadas nas camadas da parede celular. A função das microfibrilas é dar resistência a essa parede e a célula vegetal sabe muito bem fazer isso. Ao invés de colocar uma camada única e uniforme de microfibrilas, as células vão colocando essas microfibrilas de forma ordenada e diversa, mais ou menos como estivessem fazendo uma trança na espiral em relação ao eixo da fibra. Conforme a orientação dada às microfibrilas, essas camadas vão-se distinguindo e diferenciando a nível de ultraestrutura da parede celular.



Ultraestrutura da parede celular da fibra do xilema das árvores mostrando as camadas típicas que compõem a mesma
Fonte: Tiikkaja, 2007

As duas principais camadas da parede celular são a parede primária (P) e a parede secundária (S). A parede primária é formada pelo câmbio ainda na fase de divisão celular e nas primeiras etapas da vida dessa célula que vai acabar se diferenciando em principalmente fibras no xilema dos eucaliptos. As microfibrilas na parede primária estão distribuídas ao acaso, não há um modelo bem definido como nas outras camadas da parede secundária. A parede primária é muito fina e tem uma estrutura frouxa e flexível quando jovem. Isso é importante para ela, pois a célula conforme se diferencia, cresce em comprimento e largura e essa parede tem que acompanhar e não restringir esse crescimento. Até certo ponto, esse processo de crescimento celular explica o porque da distribuição ao acaso e irregular das microfibrilas.

A parede primária é tão fina que ela se confunde com a lamela média. Por essa razão, essas duas camadas são olhadas de forma conjunta pela maioria dos autores de anatomia da madeira. Eles denominam essa camada dupla de Lamela Média (M) e Parede Primária (P) de Lamela Média Composta (M+P).

A parede secundária (S) é bastante distinta da parede primária, porque suas microfibrilas estão alinhadas e paralelas umas às outras. A parede secundária é espessa, pouco flexível, resistente e pouco extensível. Significa que sua formação se dá quando a fibra já tomou seu tamanho final, aquele sugerido pelo seu código genético e pelas facilidades ou dificuldades encontradas no ambiente de crescimento vegetal.

Como existem sub-camadas de diferentes espessuras e níveis de alinhamento em relação ao eixo longitudinal da fibra, as sub-camadas são identificadas pelos ângulos e pela forma de disposição das microfibrilas. Essa trança microfibrilar é dividida em três zonas ou sub-camadas: S_1 , S_2 e S_3.

S_1 – Camada secundária externa
S_2 – Camada secundária intermediária
S_3 – Camada secundária interna

Essas camadas são construídas pelo citoplasma vivo da célula vegetal e nessa ordem. Quando o citoplasma morre pela intensa lignificação da célula, ele se resseca e seus constituintes se pegam sobre a camada mais interna (S_3). Por essa razão, essa camada mais interna tem alguns vestígios do citoplasma em sua face interna, na forma de pequenas verrugas, o que lhe dá também o nome de camada verrugosa.

As microfibrilas da camada S_1 formam um ângulo fibrilar aberto em relação ao eixo da fibra (entre 50 a 70º). É também uma camada bem fina.

A camada S_2 é a mais espessa da parede da fibra e seu ângulo fibrilar é bastante fechado, estando as microfibrilas dispostas quase verticalmente (ângulos de 10 a 25º para os eucaliptos). Esse ângulo fibrilar varia com a espécie de *Eucalyptus*, idade da árvore, condições de crescimento, tipo de madeira formada e condições ambientais onde vegeta a árvore. Esse ângulo

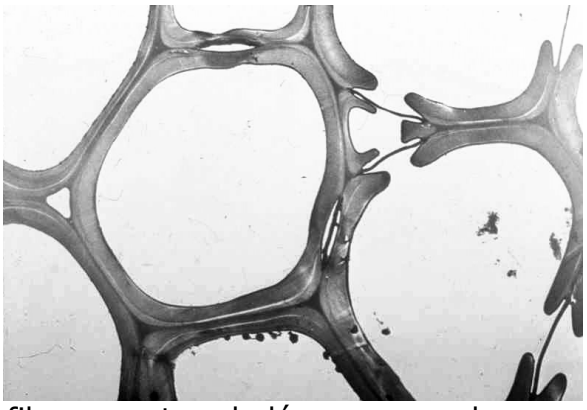
determina diferenciações no inchamento e contrações da madeira, das fibras e por extensão, do papel formado com essas fibras.

Pelo fato da camada S_2 corresponder a praticamente 80% ou mais da espessura da parede celular, será ela que vai determinar a resistência da fibra individual e também outras características importantes das polpas ("coarseness", fração parede, etc.).

As microfibrilas da parede S_3 se dispõem de forma similar à de S_1, em ângulos bem abertos.

As madeiras dos eucaliptos não possuem apenas fibras em sua constituição anatômica. As fibras representam cerca de 65 a 75% do volume da madeira, sendo o restante complementado pelos elementos de vaso e pelas células dos parênquimas axial e radial.

No processo de diferenciação celular, as células precursoras de fibras, vasos e parênquimas se comportam diferentemente. Enquanto as que vão gerar fibras sofrem uma forte elongação em seu comprimento, os vasos se diferenciam pelo crescimento lateral e transversal (na sua largura). Já as células de parênquima mantêm suas dimensões reduzidas e são muito ricas em pontuações ou pontoações.



Corte transversal de fibras mostrando lúmens, paredes e pontuações aureoladas

As dimensões mais usuais para as diferentes camadas das fibras de eucaliptos são as seguintes:

M+P - menor que 0,5 μm
S_1 – aproximadamente 0,5 μm
S_2 – entre 3 a 6 μm
S_3 – cerca de 0,3 μm

Do exposto, pode-se notar que a parede celular das fibras dos eucaliptos está estruturada de maneira muito bem orquestrada pela Natureza. Essa organização complexa se repete para as fibras e para suas

camadas. Uma beleza essa engenharia toda que nossa mãe Natureza nos brinda.

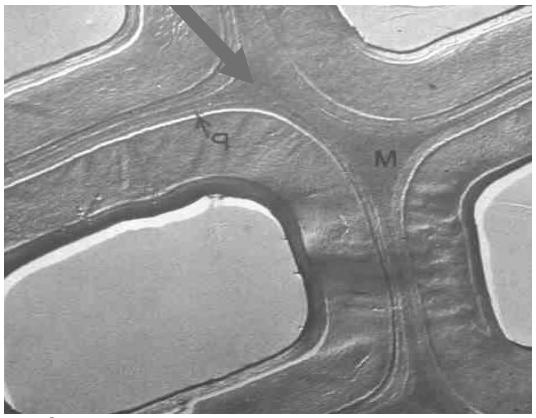
Também nos elementos de vaso e nas células de parênquima a parede celular é organizada em camadas, somente que de maneira um pouco mais desorganizada. Além disso, as paredes das células de parênquima e dos vasos são muitíssimo ricas em pontuações. A cada pontuação, as microfibrilas são ordenadas de forma a se desviarem das aberturas da mesma, mas sem se interromper. Apenas, os fios e fitas microfibrilares se desviam e passam ao lado da abertura, que fica assim com seus bordos reforçados. Os elementos anatômicos não podem ser frágeis: os eucaliptos sabem muito bem disso na construção de suas células de xilema.

Toda essa estrutura microfibrilar argamassada por lignina e hemiceluloses possui ainda regiões cristalinas (parte cristalina da celulose) e partes amorfas (regiões amorfas da celulose e da lignina e hemiceluloses).

Enquanto a celulose é constituída basicamente de unidades repetitivas de anidro glucose (muitas vezes referidas como glucanas), as hemiceluloses são camadas ramificadas de diversos tipos de polissacarídeos em forma de polímeros (unidades repetitivas de anidro xilose, anidro arabinose, anidro galactose, etc.). Já a lignina é um composto aromático complexo, constituída de unidades monoméricas distintas de fenil propano.

A grande dificuldade dos fisiologistas vegetais é entender como ocorre a biosíntese desses compostos e de que maneira o vegetal se organiza para formar os diferentes tecidos da madeira com essa orquestração notável. Sabe-se também pouco sobre a lignificação e sobre a constituição da molécula de lignina dos eucaliptos. Veremos sobre isso em futuro capítulo desse livro virtual.

Teremos um capítulo especial em nosso **Eucalyptus Online Book** para tratar do processo de "Formação da Madeira do Eucalipto", bem como outros sobre "Anatomia da Madeira" e "Química das Constituintes da Madeira". Aguardem. Por enquanto, e para as finalidades desse atual capítulo, é fundamental que vocês conheçam os conceitos que estamos tentando lhes trazer sobre a ultraestrutura da madeira e a topoquímica dos constituintes celulares.



Paredes contíguas mostrando (M+P) com muito detalhe

De qualquer forma, quando nos referirmos à madeira do eucalipto, estamos falando sobre uma estrutura de seus constituintes químicos (celulose, lignina, hemiceluloses, extrativos e cinzas minerais) organizados na forma de paredes como (M+P), S_1, S_2 e S_3 e em inclusões nos lúmens e vacúolos ressecados depositados na camada verrugosa.

Os extrativos são compostos formados pelas árvores com diferentes finalidades, sendo as principais: conferir hidrofilicidade e patogenicidade para prevenção ao ataque de predadores. Os extrativos das madeiras dos eucaliptos possuem polifenóis polimerizados, ácidos elágico e gálico, álcoois, taninos, carboidratos solúveis, ceras, ácidos graxos, etc.

Em geral, os extrativos se localizam em vacúolos que se depositam sobre a camada S_3 na parte interior da célula ou obstruindo os vasos (na forma de tiloses). Entretanto, tem-se detectado como importante a presença de extrativos tipo sitosterol impregnados nas paredes das células dos raios medulares.

Uma parte dos extrativos são insolúveis em água fria e quente, somente podendo ser extraídos por solventes orgânicos (acetona, tolueno, benzeno, álcool e éter etílicos, diclorometano, etc.). A maioria dos extrativos são dissolvidos pelo licor kraft de cozimento, que os saponifica ou destroi as moléculas. Outros resistem a essa degradação e se transformam em sabões de cálcio, por exemplo, problemáticos ao processo industrial e à qualidade da celulose ("pitch").

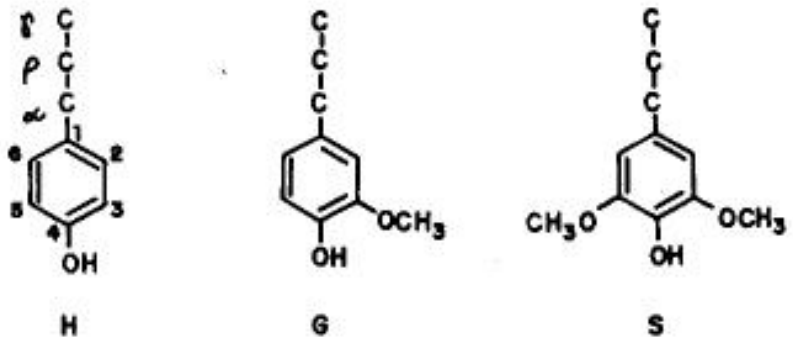
==========

TOPOQUÍMICA DA LIGNINA E CARBOIDRATOS NA PAREDE CELULAR DA FIBRA

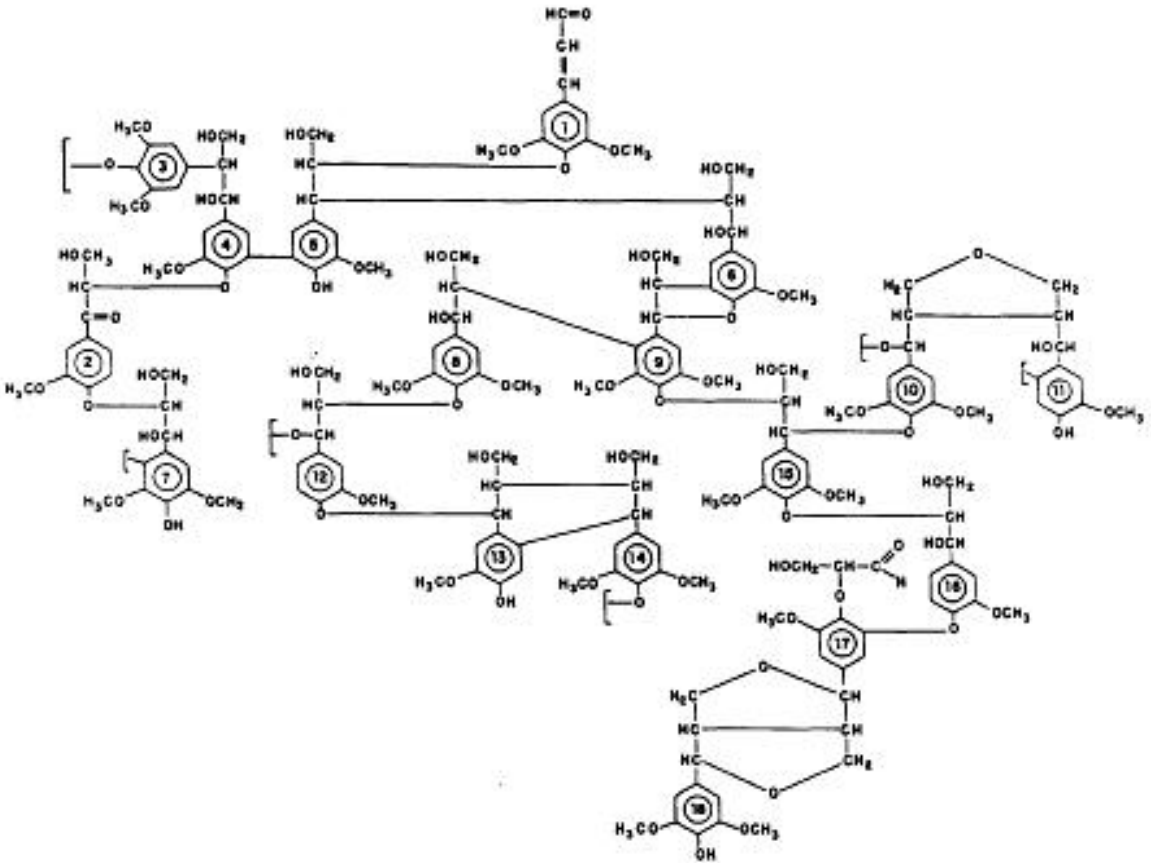
Muitos técnicos acreditam que a grande maioria da lignina da madeira do eucalipto encontra-se situada na lamela média. Sua crença se baseia em conceitos aprendidos empiricamente por sempre terem ouvido falar da necessidade de se remover a "cola" das paredes que unem as fibras para individualizá-las. Acabaram com isso criando uma associação entre lignina e lamela média. Veremos a seguir que essa crença (ou mito) é infundada.

A lignina é um composto orgânico natural e muito plástico. Ela é uma molécula tão complexa que muitos autores sugerem a existência de apenas uma enorme molécula de lignina na planta, que vai-se ramificando sem se criar uma separação entre uma molécula e outra. A lignina possui carbono, hidrogênio e oxigênio em sua composição, sendo muito mais rica em carbono em sua composição do que os carboidratos (60% para a lignina e 48% para a holocelulose). Isso porque nas holoceluloses a percentagem de oxigênio (um átomo mais pesado que o carbono) é maior (47% de oxigênio na holocelulose e 33% na lignina). É por essa razão que as madeiras densas e ricas em lignina são as ideais como lenha ou biomassa, pois geram mais calor em sua queima. O poder calorífico da lignina é de 5.700 a 6.000 kcal/kg, enquanto para a madeira como uma média é de 4.500 kcal/kg seco.

A lignina é um polímero amorfo e complexo, ramificado e constituído de unidades de fenil propano, que vão-se agrupando de forma mais ou menos organizada. Na verdade, a lignina tem sua fórmula variando em estrutura entre plantas e mesmo entre diferentes regiões da mesma planta.



Unidades de fenil propano: hidroxi-fenil; guaiacil e siringil



Lignina de eucalipto (Piló-Veloso et al., 1993)

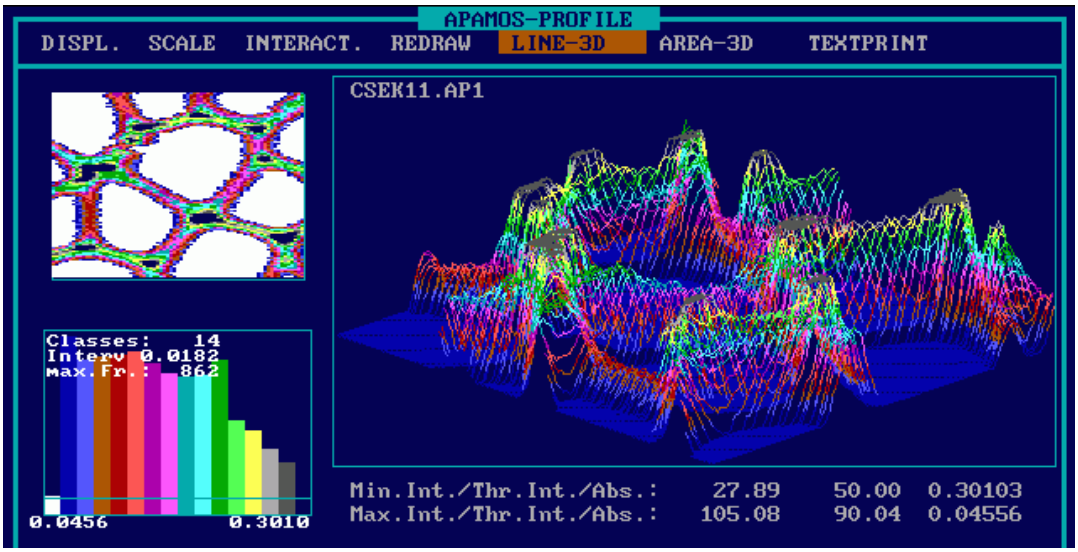
A densidade da macro-molécula de lignina não é alta em função dessa estrutura frouxa e pelo fato de seu maior constituinte, o carbono, ter baixo peso atômico (12). Ela tem sido relatada por diversos autores como variando entre 1,34 a 1,45 g/cm³.

Outra grande dificuldade é que a extração da lignina da madeira, por qualquer que seja o método empregado, acaba afetando a sua estrutura já complexa.

A lignina é intimamente ligada por covalência e ligações benzil-éter às hemiceluloses (principalmente às xilanas) naquela argamassa que se molda e agrega as microfibrilas de celulose. Portanto, já vemos aqui que há lignina em todas as paredes celulares, inclusive e principalmente em S. Por essa razão, em toda extração analítica de lignina, acabam-se extraindo alguns fragmentos de carboidratos conjuntamente. Veremos e demonstraremos um pouco mais adiante que a maior parte da lignina da madeira está na verdade na parede secundária do xilema e não na lamela média composta (M+P).

Como a molécula de lignina é bastante heterogênea em função de seu mecanismo de biosíntese e também pelo fato das hemiceluloses terem ramificações em sua cadeia principal ("backbone"), essa "argamassa" lignina+hemiceluloses é também complexa em sua organização e estrutura.

A distribuição da lignina na parede celular tem sido facilitada hoje pela técnica da microscopia eletrônica de varredura associada com espectroscopia ultravioleta ("scanning UV spectroscopy"). Através dela, fazem-se cortes de tecidos de cerca de um micromêtro de espessura e se conseguem medir os valores de absorbância (em especial a 280 nm) nos locais da parede celular onde estão os constituintes da madeira que se quer medir.



Microscopia de varredura da parede celular das fibras no ultravioleta
Fonte: Pereira, 2009

Através de diferentes tipos de metodologias, é possível se observar que os diferentes constituintes químicos da parede celular não estão uniformemente distribuídos nessa parede. Isso é altamente compreensível, já que a organização da ultraestrutura da parede nos leva a entender muito bem as razões dessa desuniformidade na distribuição de seus constituintes químicos.

Apesar das diferentes madeiras possuírem uma composição química elementar parecida, ocorre ampla variação na distribuição desses constituintes nas diferentes camadas e paredes, entre plantas e na mesma planta.

Sabe-se que os feixes de celulose e os componentes amorfos das hemiceluloses são formados em primeiro lugar pela célula em diferenciação. A lignina é primeiramente depositada na lamela média e depois, conforme se forma a parede celular secundária, ela é depositada ali também. Ao mesmo tempo que se deposita a lignina, novas moléculas de hemiceluloses também

são formadas e depositadas, daí a razão dessa intimidade entre lignina e hemiceluloses na parede celular.

A análise dos constituintes das diversas camadas da parede celular era muito difícil de ser realizada, mas agora as metodologias mais modernas permitem essa determinação de forma mais fácil. Os resultados para análises de diferentes madeiras apontam o seguinte para a lamela média composta (M+P):

50 a 70% de concentração de lignina;
25 a 40% de concentração de carboidratos sendo a maior parte pentoses;
2 - 5% de concentração de cinzas minerais

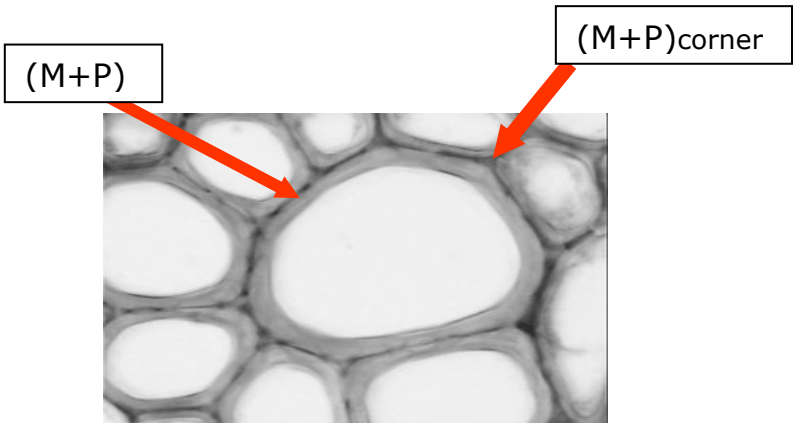
Embora a lamela média pura (M) não possua celulose em sua constituição, a lamela média composta (M+P) já a possui, embora em pequena percentagem. Em (M+P) se encontram ainda: proteínas, pectinas, xilanas, glucanas, mananas, galactanas, etc. A presença de cinzas minerais é também expressiva na lamela média composta.

A composição percentual (teores) varia em (M+P) conforme a idade fisiológica da célula, tanto maior a concentração de lignina, quanto mais velho e lignificado for o material. Na verdade, a lignina é depositada pelo citoplasma vivo e sua deposição vai enrijecendo a célula, tornando-a mais hidrófoba. Chega um momento em que a célula morre, não se sabe se por programação fisiológica ou porque a lignificação acabou por tirar as condições vitais da mesma. Há os que acreditam que a célula vegetal do lenho acaba "se suicidando" ou pratica lento suicídio quando faz sua lignificação. A célula morta se converte em um material apenas de resistência e sustentação.

A lignina presente na parede das fibras começa a ser inicialmente depositada na lamela média, especificamente nos cantos das fibras, no local onde os anatomistas de madeira denominam de $(M+P)_{corner}$. É nessa região que a lignina atinge máxima concentração na madeira, podendo atingir entre 85 a 100% de concentração. Em $(M+P)_{corner}$ se encontra a lignina mais pura da madeira. Já se notou que essa lignina tem maior proporção de unidades de siringil do que de guaiacil, sendo por isso de mais fácil remoção do que o restante da lignina da lamela média (M). A lignina de M é mais condensada, mais hidrófoba e com menor relação S/G. A partir da lamela média composta a lignina começa a ser formada para toda a parede celular.

A região conhecida como $(M+P)_{corner}$ consiste na mais pura expressão da verdadeira lamela média, praticamente isenta de carboidratos. Os poucos carboidratos que existem são de pentoses. Porém, em $(M+P)_{corner}$ existem ainda pectinas, proteínas, cinzas e algumas hexoses.

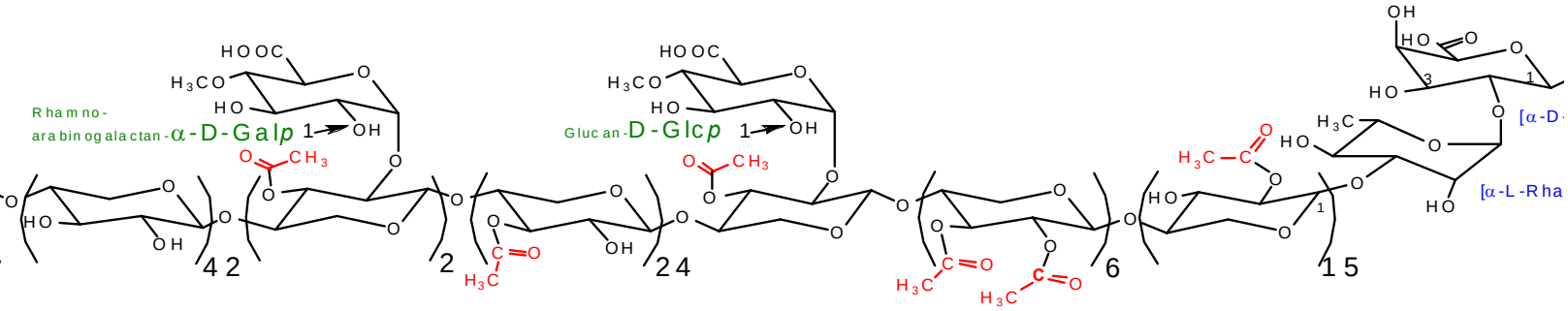
A concentração absoluta de lignina diminui de (M+P) em direção a S3, enquanto a de holocelulose cresce no mesmo sentido.



Fonte: Klock - Acesso em 2009

A maioria da celulose está presente na camada S2, exatamente por ela ser mais espessa e com maior teor de microfibrilas. A parede S2 corresponde a cerca de 65 a 80% do volume sólido da fibra, fácil verificar então porque a maior parte da celulose e das hemiceluloses está presente nela. Além disso, nessa camada S2, a concentração de celulose varia de 55 a 65% de seu peso seco.

Já as camadas S1 e S3 são muito mais ricas em xilanas, especialmente a camada S3 que é a mais rica em concentração de hemiceluloses (concentração em hemiceluloses de 50 a 70%). As hemiceluloses ocorrem portanto em todas as camadas da parede celular, crescendo sua concentração de cerca de 20% em P para cerca de 70% na S3.



Hetero-Xilana (Fonte: Sixta, 2009)

Tem-se ainda notado que as células de parênquima e os elementos de vaso possuem mais lignina em suas paredes e que essa lignina é mais hidrófoba e condensada, sendo também mais baixa a relação S/G.

Os extrativos, como já mencionado, localizam-se preferencialmente nas células de parênquima, canais de goma e nas tiloses que obstruem os vasos.

As cinzas ou elementos minerais estão presentes nos elementos de vaso, células de parênquima (com diminutos cristais) e na lamela média.

O teor de lignina na madeira do eucalipto varia entre 22 a 30% determinada como Lignina Klason total (frações solúvel e insolúvel em ácido sulfúrico a 72%). A maior concentração está na lamela média na forma de uma fina lâmina compacta e envolvente à célula. Ela é muito difícil de ser separada sozinha do restante da célula, pela sua fina espessura. Por essa razão, a maioria dos estudos sobre a composição e dimensão da lamela média se faz na lamela média composta (M+P).

Como a lignina é o composto mais importante a ser separado no processo kraft de deslignificação, é muito importante se conhecer sobre sua topoquímica, onde ela está na parede celular. Como estaria a lignina distribuída na parede celular das fibras do eucalipto? Seria uma camada tão fina como (M+P) capaz de abrigar a maior parte da lignina da sua madeira, como acreditam muitos?

Um dos grandes problemas para se avaliar muito bem a topoquímica da lignina são as dificuldades de medição. A molécula de lignina é irregular em sua estrutura e composição, variando a mesma conforme a região da madeira. Além disso, as unidades de siringil e guaiacil absorvem luz violeta de forma diferente e se comportam por isso diferentemente nas varreduras UV. Outra dificuldade, já mencionada, é a dificuldade de se remover seletivamente a lignina, sem que venham juntos contaminações de carboidratos. Como extrair e testar a lignina, sem que venham juntos carboidratos também? Como individualizar muito bem cada um deles sem estragar sua fórmula química natural? Muitos pesquisadores têm atacado esse problema e por isso que ficará mais fácil lhes apresentar algo mais sobre a topoquímica da lignina nessa seção.

O que sabemos hoje é que (M+P) representa entre 7 a 15% do volume sólido da nossa fibra, variando para mais ou para menos dependendo da espessura total da parede celular. Quando a parede secundária é muito espessa, diminui a proporção relativa de (M+P). De qualquer forma, a lamela média composta é uma parede fina, apesar de ser a de maior largura e comprimento de todas as camadas da célula. O restante do volume sólido da fibra é parede secundária (S_1 + S_2 + S_3). Isso corresponde a 85 a 93% de parede secundária na fibra, enorme a sua contribuição, portanto.

Um exemplo numérico para a topoquímica da lignina na parede celular

Vamos considerar em nosso exemplo hipotético que a lamela média composta representasse em média 12% do volume sólido da fibra de uma madeira de um eucalipto. Essa lamela média composta possui uma concentração de lignina que pode variar entre 55 a 70%, sendo o restante carboidratos (cerca de 25 a 40%) e cinzas (cerca de 5%).

Para esse nosso exemplo, vamos admitir que estejamos falando de uma madeira do híbrido *Eucalyptus urograndis* de densidade básica de madeira de 0,5 g/cm³, densidade da "substância madeira" de 1,53 g/cm³ e densidade da molécula de lignina de 1,4 g/cm³. O teor de lignina total dessa madeira foi estabelecido como sendo de 26%, incluindo tanto a fração solúvel como insolúvel em ácido da lignina Klason.

Isso posto, significa que 100 gramas secas dessa madeira contém 26 gramas de lignina total e um volume de madeira como tal de 200 cm³. Por outro lado, essas 100 gramas secas de madeira seca possuem um volume de "substância madeira" de 100g : 1,53 g/cm³ = 65,4 cm³.

Desconsiderando as diferenças entre vasos, parênquimas e fibras, vamos admitir que 12% desse volume sólido seja (M+P), algo perfeitamente aceitável em nosso exemplo. Portanto, teremos 7,85 cm³ de (M+P) e 88% ou 57,55 cm³ de parede secundária (S_1 + S_2 + S_3).

Em geral, a proporção de S3 é baixa, entre 5 a 10%, mas isso é muito importante para o processo kraft porque ela é muito afetada e atacada pelo licor de cozimento. Sua rica constituição em xilanas, pectinas e proteínas (das verrugas do citoplasma morto) é muito sensível às drásticas condições alcalinas da polpação kraft.

Voltando à lamela média composta de nosso exemplo, ela representa 7,85 cm³. Vamos admitir que a concentração de lignina seja nela de 65%. O restante seriam distribuídos entre carboidratos (33%) e cinzas (2%).

Podemos montar um sistema simples de algumas poucas equações para esse caso de (M+P), somente nos referindo aos elementos maiores e desconsiderando as cinzas minerais pelo fato de ocuparem pouco espaço e peso:

(1 - Volumes) $\mathbf{V}_{lignina} + \mathbf{V}_{carboidratos} = 7{,}85\ cm^3$

(2 – Pesos) $\mathbf{P}_{lignina} + \mathbf{P}_{carboidratos} = P_{(M+P)}$

(3 – Concentrações) $(\mathbf{P}_{lignina}) : (\mathbf{P}_{lignina} + \mathbf{P}_{carboidratos}) = 0{,}65$

Resolvendo a equação 3 temos:

$$(\mathbf{P}_{lignina}) = 0{,}65 \times (\mathbf{P}_{lignina} + \mathbf{P}_{carboidratos})$$

(4 - Isolando $P_{carboidratos}$) $\mathbf{P}_{carboidratos} = 0{,}35\ (\mathbf{P}_{lignina}) : 0{,}65$

Admitindo que a densidade da "substância lignina" seja de 1,4 g/cm³ e que a da fração restante (carboidratos) seja de 1,6 g/cm³, poderemos desenvolver a equação 1 em:

$$(\mathbf{P}_{lignina}) : 1{,}4 + (\mathbf{P}_{carboidratos}) : 1{,}6 = 7{,}85$$

ou

$$1{,}6\ (\mathbf{P}_{lignina}) + 1{,}4\ (\mathbf{P}_{carboidratos}) = 17{,}58$$

Substituindo o valor de ($\mathbf{P}_{carboidratos}$) encontrado na equação 4:

$$1{,}6\ (\mathbf{P}_{lignina}) + 1{,}4\ [\ 0{,}35{:}0{,}65\ (\mathbf{P}_{lignina})]$$

cuja resolução conduz a

$$(\mathbf{P}_{lignina}) = 7{,}47 \text{ gramas de lignina em } (M+P)$$

Ou seja, do total de 26 gramas de lignina que temos nessas 100 gramas de madeira, apenas 7,47 gramas podem estar fisicamente abrigadas em (M+P). Isso corresponde a cerca de 28,7% da lignina total da madeira. Os demais 71,3% devem estar necessariamente abrigados na parede secundária, distribuídos em (S_1 + S_2 + S_3). Apesar de termos desprezado os valores de cinzas nesses cálculos, para fins de simplificação, os resultados serão praticamente do mesmo nível, caso eles fossem considerados.

Essa conclusão matemática de extrema simplicidade é muito importante e reforça o que muitos autores definem hoje para a topoquímica da lignina. Eles relatam que entre 25 a 35% da lignina total da madeira deve estar na lamela média composta e o restante na parede secundária (S_1 + S_2 + S_3).

Por outro lado, os pesos proporcionais de (M+P) e de S_3 no peso total da madeira são também bastante importantes. Isso porque essas duas camadas são as mais visadas pelo licor de cozimento. Queremos destruir (M+P), mas para fazer isso degradamos muito S_3 e também S_1 e S_2. O que

não removermos na polpação, acabamos concluindo no branqueamento. São as camadas mais expostas por fora e por dentro das fibras.

Qual poderia ser o peso de (M+P) em nosso exemplo, já que seu volume é de 7,85 cm³?

Vamos desenvolver para isso a equação 2:

(2– Pesos) $\mathbf{P}_{lignina} + \mathbf{P}_{carboidratos} = \mathbf{P}_{(M+P)}$

lembrando que a equação 4 nos dá a relação entre $\mathbf{P}_{carboidratos}$ e ($\mathbf{P}_{lignina}$).

(4– Relacionando pesos) $\mathbf{P}_{carboidratos} = 0{,}35\ (\mathbf{P}_{lignina}) : 0{,}65$

A resolução desse sistema de equações nos conduz a

$$\mathbf{P}_{carboidratos} = 4{,}02 \text{ gramas}$$

e

$$\mathbf{P}_{lignina} + \mathbf{P}_{carboidratos} = \mathbf{P}_{(M+P)}$$

$$\mathbf{P}_{(M+P)} = 7{,}47 + 4{,}02 = 11{,}49 \text{ gramas}$$

Resumindo, das 100 gramas secas de madeira, teremos cerca de 11,5 gramas localizadas na lamela média composta, ou seja, 11,5% do peso total dessa madeira.

Já para a camada S_3 da parede celular de nosso exemplo, vamos considerá-la como representando 7,5% do volume sólido da fibra (e por extensão simplificada, da nossa madeira exemplo). Esse valor é bastante razoável para os eucaliptos. Como ela é rica em carboidratos e pobre em lignina, podemos considerar que a densidade da substância S_3 possa ser de 1,55 g/cm³.

Como o volume sólido total de nossa madeira exemplo como substância era de 65,4 cm³, a parede S_3 com seus 7,5% representa 4,9 cm³. Já que admitimos que a densidade da substância dessa parede é de 1,55 g/cm³, teremos nela um peso de madeira de 1,55 g/cm³ x 4,9 cm³ = 7,60 gramas secas.

Portanto, do peso total de 100 gramas secas nessa madeira exemplo de *Eucalyptus urograndis*, teremos a seguinte distribuição de pesos por paredes:

Peso total de madeira seca = 100 gramas
Peso total de lignina = 26 gramas
Peso de lignina na lamela média composta = 7,47 gramas
Peso total da lamela média composta = 11,49 gramas
Peso da camada S_3 = 7,60 gramas
Peso de lignina na camada S_3 = 1,52 gramas (admitida como sendo 20% do peso de S_3)
Peso de lignina em S_1 + S_2 = 17,01 gramas

Se ao longo do cozimento kraft as camadas (M+P) e S_3 forem drasticamente removidas, uma parte importante da perda de rendimento será devida às essas extrações. Vamos admitir que em nosso cozimento exemplo dessa madeira, que 90% do peso de (M+P) e S_3 juntas seja extraído e dissolvido pelo processo de cozimento kraft.

Dessa maneira, a remoção de 90% de (M+P) e S_3 representa uma perda de peso de:

(11,49 + 7,60) x 0,9 = 17,2 gramas extraídas

Ou seja, pela polpação kraft, somente a dissolução dos constituintes da lamela média composta e de S_3 representam uma perda de peso de 17,2% da madeira do nosso eucalipto-exemplo. Essa enorme perda de rendimento se deve basicamente à necessidade de se ter que extrair (M+P) e se degradar também outras paredes, como é o caso de S_3. São perdas inexoráveis de rendimento da polpação, frente às peculiaridades desse processamento.

Como se perderiam então os demais constituintes, já que o rendimento da polpação base seca varia entre valores usuais de 48 a 54% para o *Eucalyptus urograndis*?

Tem-se que ser extraída ainda a maior parte da lignina. Apenas cerca de 25 a 30% da lignina total é removida de (M+P) e S_3. Essa grande quantidade de lignina está distribuída entre S_1 e S_2. Por outro lado, lembram-se, essa lignina está intimamente unida às hemiceluloses, naquela argamassa que consolida as microfibrilas de celulose. Por essa razão, para se remover essa lignina, vamos sem querer, atacar e muito as hemiceluloses dessas camadas e também a celulose.

Nesse nosso exemplo hipotético com a madeira-exemplo, faltariam ainda serem extraídas de lignina:

26 gramas – (7,47 x 0,9) de (M+P) – (1,52 x 0,9) de S_3 = 17,9 gramas

Entretanto, ao final do cozimento kraft ainda teremos um residual de cerca de 1,5% de lignina base madeira seca original. Isso porque temos que encerrar o cozimento na fase de deslignificação residual ainda não completada para evitar sérios danos às fibras e ao rendimento.

Portanto, faltam ainda para serem extraídas e dissolvidas:

17,9 – 1,5 = 16,4 gramas de lignina

Dessas 1,5 gramas que estariam sobrando ao final do cozimento, teremos uma parte em (M+P) e outra pequena parte em S_3. A maior parte estaria em (M+P) e pelos nossos cálculos hipotéticos no nosso exemplo corresponderiam a 7,47 x 0,1 = 0,75 gramas. Em S_3 ainda restariam 1,52 x 0,1 = 0,15 gramas.

Portanto, a quantidade de lignina residual em S_1 + S_2 seria de:

(1,5 – 0,75 – 0,15) = 0,6 gramas secas

Todos esses valores estão relatados base madeira original. Como temos um valor original de madeira de 100 gramas secas, esses valores representam também os percentuais.

A quantidade de lignina que será removida de S_1 + S_2 pode ser também calculada. Tínhamos em S_1 + S_2 a quantidade de 17,01 gramas de lignina, lembram-se disso? Sobram 0,6 gramas, então a maior parte da lignina da madeira é removida de S_1 + S_2 e isso corresponde a 17,01 – 0,6 = 16,41 gramas.

Portando, um percentual de cerca de 16,4% do peso da madeira é retirado como lignina apenas das camadas S_1 + S_2. Impressionante, não é mesmo? Somado-se essas 16,41 gramas de lignina removida de S_1 + S_2 com as quantidades removidas em (M+P) de 6,72 gramas e em S_3 de 1,37 gramas teremos a remoção total de 24,5 gramas. Sobram então os 1,5% ou 1,5 gramas de lignina residual base madeira na polpa saindo do digestor. Simples tudo isso, quando olhado do ponto de vista da topoquímica, concordam?

Paralelamente a essa enorme remoção de 24,5% do peso da madeira original só em lignina, teremos remoções de extrativos, celulose e hemiceluloses também.

Admitamos por exemplo que os extrativos nessa nossa madeira hipotética fossem 2,5% do peso inicial da madeira e que eles tenham sido

removidos em 95% na polpação kraft de nosso exemplo. Isso significa uma remoção de 2,38 gramas de extrativos e do peso original da madeira.

Se considerarmos que nesse nosso exemplo o rendimento seja de 50% base madeira original podemos com alguma segurança analisar o que aconteceu com a madeira e seus constituintes, de uma forma numérica aproximada. Como em nosso exemplo partimos de 100 gramas secas de madeira, todos os valores removidos ou remanescentes em gramas já eqüivalem também a percentuais, como já mencionamos antes.

Remoções de constituintes da madeira para 50% de rendimento na polpação kraft dessa madeira hipotética exemplo:

- 2,38% correspondem a extrativos removidos;
- 6,72% correspondem a lignina de (M+P);
- 1,37% correspondem a lignina de S_3;
- 16,41% correspondem a lignina de S_1 + S_2;
- 3,62% correspondem a constituintes holocelulósicos e minerais de (M+P);
- 5,47% correspondem a constituintes holocelulósicos e minerais de S_3;
- 14,03% corresponde a constituintes holocelulósicos e minerais de S_1 + S_2.
- 0,3% está sendo estimado como sendo a remoção somada dos minerais extraídos das diferentes paredes e células (incluídos nos valores anteriores).

As quantidades totais removidas base madeira original foram então:

- Lignina = 24,5% (94,2% da lignina total presente na madeira em sua constituição bruta);
- Extrativos = 2,38% (95% dos extrativos totais da madeira);
- Minerais = 0,3%
- Holocelulose total = 22,82% (cerca de 32% do total de carboidratos holocelulósicos presentes nessa madeira)

A relação de remoção entre lignina e carboidratos, calculada com base nesse nosso exemplo de polpação kraft seria:

1 grama de lignina para 0,93 gramas de holocelulose

exatamente dentro dos conformes da teoria e da prática industrial

Acredito que fica claro para vocês a enorme importância do teor de lignina da madeira. A cada 1% a menos de lignina na constituição química da madeira, cresce praticamente nessa proporção o teor de holocelulose e maior será o teor remanescente de carboidratos na polpa. Evidentemente, as condições drásticas da polpação kraft não permitem estabelecer uma relação direta nos ganhos de rendimento, mas nossa experiência diz o seguinte:

- Para uma mesma espécie de madeira de eucalipto, a cada 1,2 a 1,5% de redução no teor de lignina, ganha-se cerca de 1% no rendimento da polpação.
- Além disso, consegue-se reduzir a carga de álcali ativo expresso como NaOH em 0,2 a 0,3% base madeira para essas reduções entre 1,2 a 1,5% de lignina.

==========

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA DO EUCALIPTO E SUA RELAÇÃO COM A POLPAÇÃO KRAFT

Essa seção não tem o objetivo de ser uma aula sobre a química da madeira dos eucaliptos. Teremos mais adiante capítulos específicos para esse tema. Entretanto, é muito importante que vocês se fundamentem com alguns embasamentos acerca dos constituintes dessas madeiras para bem entender o processo kraft de polpação. Durante a individualização das fibras há grandes e importantes modificações químicas na madeira, como recém vimos na seção anterior. Gostaria que vocês pudessem acompanhar ao nível anatômico e químico quais são exatamente as alterações que as madeiras sofrem em seu caminho para virarem polpas celulósicas kraft.

Diversos e renomados pesquisadores no Brasil, Portugal, Áustria e Austrália têm estudado as madeiras dos eucaliptos com o foco na química da madeira e na cinética química da polpação kraft. Posso com tranqüilidade homenagear alguns deles, como meus amigos professores José Lívio Gomide

e Jorge Colodette, na Universidade Federal de Viçosa; meu estimado Herbert Sixta na Lenzing – Áustria e na UTH - Helsinki; Carlos Pascoal Neto em Aveiro, Maria Graça Carvalho na Universidade de Coimbra e José Graça no ISA – Portugal; e meus caros amigos Bob Evans e Paul Kibblewhite - na Austrália. Além disso, temos mais uma enormidade de muitos bons trabalhos na literatura virtual. Naveguem em alguns disponibilizados para vocês na seção de referências da literatura desse capítulo.

De início, é importante se reconhecer que existe bastante variabilidade na composição química dos eucaliptos, principalmente no que se refere aos constituintes químicos vitais para a polpação kraft: lignina, hemiceluloses, celulose e extrativos. Temos variações que dependem da espécie, do clone, da idade, do ambiente onde está crescendo a árvore, dos tratos silviculturais, da posição da madeira na árvore, etc., etc.

Para os fins desse capítulo, que é acompanhar a remoção da lignina e dos constituintes associados na individualização das fibras, faremos uma rápida navegação sobre esses constituintes principais e suas quantidades na madeira. Devemos colocar muito foco sobre alguns desses constituintes como os carboidratos passíveis de sofrerem dissolução, a lignina e os extrativos orgânicos. Os extrativos, por exemplo, são bastante removidos na polpação. Portanto, quanto maior for seu teor na madeira, menor poderá ser o rendimento da polpação base madeira inicial seca.

Tendo por base uma ampla gama de artigos disponibilizados para vocês na seção de literatura para consulta, procurei elaborar uma tabela bastante ampla, colocando nelas valores mais típicos da constituição química de algumas madeiras de eucaliptos. Claro que reconheço as imperfeições, mas é algo aproximado para se ter uma breve indicação das presenças dos constituintes das madeiras dos eucaliptos.

Como temos grandes grupos muito distintos de espécies de *Eucalyptus*, procurei apenas esboçar as principais constituições do que chamei de grandes grupos: híbrido *E.urograndis*; *E.globulus* e *E.nitens*. Similar a *E.urograndis* temos *E.urophylla, E.grandis* e *E.saligna*.

É muito comum se expressar os constituintes da madeira com base em madeira isenta de extrativos, já que os extrativos podem interferir em algumas avaliações químicas, como da lignina. Outros autores não fazem assim, calculam seus teores com base na madeira inicial, fazendo as correções devidas em função dos teores de extrativos. Por essas razões, algumas vezes os teores somados dos constituintes podem ultrapassar ou não os 100%.

São significativas as diferenças encontradas em relação à composição química das madeiras de eucaliptos. Acredito que em parte isso se deva às diferenças em metodologias, na forma de se amostrar a madeira e também de como os resultados são relatados (base madeira original ou base madeira

isenta de extrativos). Existe também a forte contribuição das diferenças entre as espécies, clones, etc., já mencionadas para vocês. Enfim, para algo tão importante como é a composição dos constituintes vitais para o processo de polpação kraft, nota-se que ainda existe muita coisa a melhorar. Uma sugestão seria a melhor padronização das metodologias e na forma de relatar os resultados. Também considero crítica a necessidade de se esclarecer mais os leitores sobre a caracterização da amostra e resultados (espécie, clone, idade, posição na árvore, número de indivíduos amostrados, número de repetições, erro assumido nas estatísticas, desvio padrão e amplitudes dos valores, etc.). Noto que existe muita simplificação analítica e amostral muito grande entre muitos autores, o que pode ser muito perigoso.

Enfim amigos, esse é mais um problema a ser resolvido não apenas pelos estudiosos dos eucaliptos, mas das madeiras de forma geral.

Eucaliptos: madeiras e madeiras

Seguem alguns dados numéricos importantes sobre a composição química das madeiras de eucaliptos para vocês conhecerem:

Espécie	*E.urograndis*	*E.globulus*	*E.nitens*
Característica			
Densidade básica, g/cm³	0,43 – 0,53	0,52 – 0,63	0,43 – 0,50
Teor de celulose, % base madeira	45 - 50	44 - 50	42 - 48
Extrativos orgânicos, % base madeira	2 – 3,5	1,8 - 3	2 – 3,5
Lignina Klason solúvel em ácido, % base madeira	1,5 - 4	3 – 4,5	-
Lignina Klason insolúvel em ácido, % base madeira	23 - 28	18 - 23	-
Lignina Klason total, % base madeira	25 - 30	22 - 26	23 - 28
Relação β-0-4/unidade aromática	0,5 – 0,6	0,5 – 0,6	0,5 – 0,6
Relação entre unidades de lignina condensadas e não condensadas	4 – 4,5	3,5 - 4	-
Relação S/G na lignina	2,2 – 3,5	3,8 - 6	3 - 4
Carboidratos totais (Holocelulose), % base madeira	69 - 72	70 - 75	70 - 72
Pentosanas, % base madeira	12,5 - 16	17 - 19	17 - 21
Glucanas (principalmente celulose), % base madeira	45 - 55	45 - 55	45 - 55
Xilanas, % base madeira	10 - 14	14 – 20	16 - 22
Grupos acetila, % base madeira	2 - 3	2,8 – 3,5	4 - 5
Acetilas/10 xiloses	6 - 7	6 - 7	5 - 6
Ácido metil glucurônico, % base madeira	2,5 – 4,2	2,5 – 4,5	3,5 - 4
Relação xiloses/grupos urônicos	5 - 7	5 - 7	5 - 7
Arabinanas, % base madeira	0,4 – 0,7	0,4 – 0,7	-
Galactanas, % base madeira	1,2 – 2,1	1,5 - 2	-

Espécie	*E.urograndis*	*E.globulus*	*E.nitens*
Característica			
Mananas, % base madeira	1 – 2,5	1,1 – 2,5	-
Hemiceluloses totais, % base madeira	18 - 24	23 - 28	27 - 33
Cinzas minerais, % base madeira	0,2 – 0,5	0,3 – 0,7	0,2 – 0,6

Fonte: Diversos e variados autores mencionados na seção Referências da Literatura

==========

O MECANISMO DE INDIVIDUALIZAÇÃO DOS CONSTITUINTES ANATÔMICOS DA MADEIRA DO EUCALIPTO PELA POLPAÇÃO KRAFT

O processo de separação das fibras e dos demais constituintes anatômicos da madeira forma a base conceitual de todos os métodos de produção de polpa celulósica. Uma polpa ou pasta ou simplesmente celulose nada mais é do que uma madeira ou outro material fibroso cujos constituintes celulares foram individualizados e colocados em uma forma de suspensão aquosa para posterior processamento e conversão a papel. Conforme o tipo de energia utilizada nessa separação das fibras, os processos são classificados em químicos, mecânicos, semi-químicos, termo-mecânicos, quimi-termo-mecânicos, etc.

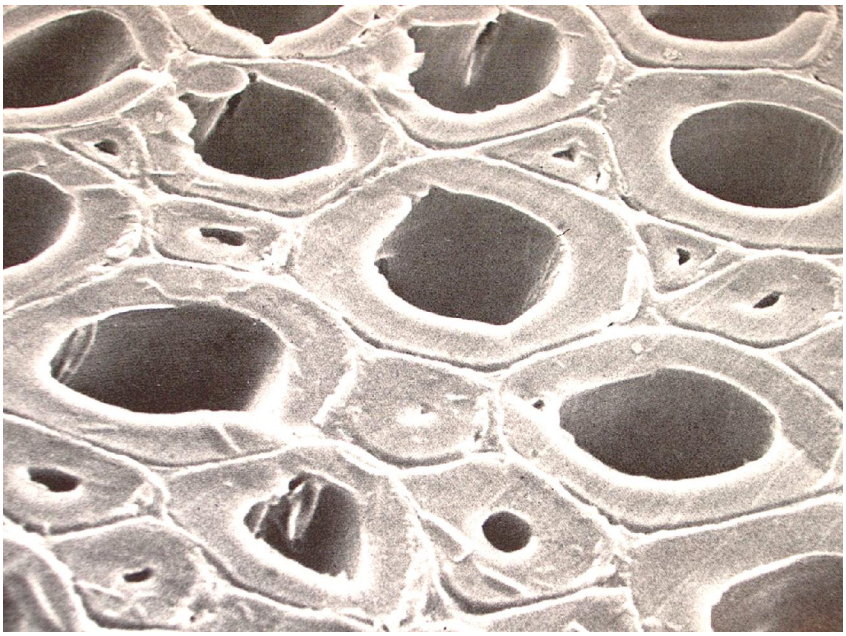
O processo kraft é um processo químico alcalino porque utiliza o poder dos reagentes químicos NaOH, NaHS e Na_2S para promover a dissolução dos componentes que cimentam as fibras umas às outras, sob condições favoráveis e otimizadas de pressão e temperatura.

A finalidade da polpação é desestruturar a madeira que se encontra em uma organização sólida, compacta e resistente. As fibras, após a separação, poderão ser reorganizadas pelo fabricante de papel na forma de uma folha ou lâmina, o papel. Pode-se então dizer que o papel nada mais seria do que uma madeira reconstituída na forma de uma folha, simples de entender, não é mesmo?

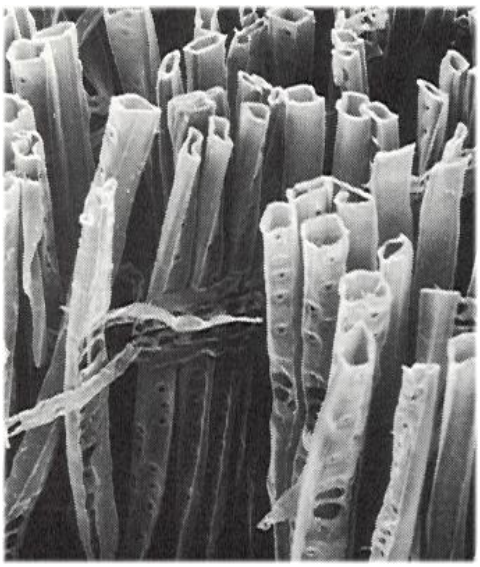
Para uma perfeita separação e individualização dos elementos anatômicos da madeira pelos processos químicos, é necessário que a lamela média seja quase que praticamente toda dissolvida ou enfraquecida. Essa

lamela média rica em lignina deverá então ter essa lignina degradada e plastificada, sendo assim enfraquecidas as forças de união fibra a fibra na madeira. Ao final do cozimento kraft, os constituintes anatômicos da madeira estarão praticamente soltos. Uma leve ação mecânica de mistura com uma solução aquosa já é suficiente para individualizá-los.

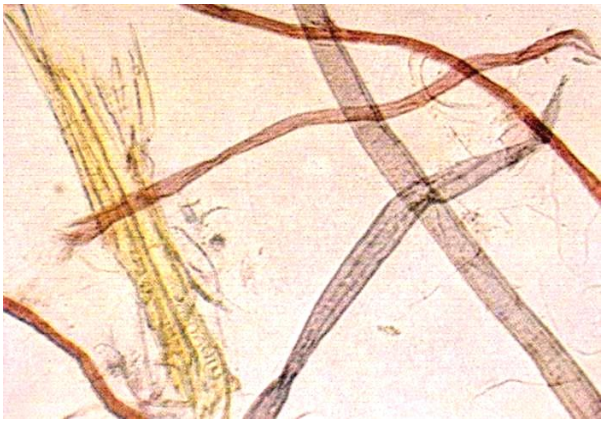
O processo químico ideal seria aquele que apresentasse altíssima seletividade (só removendo a lignina) e excepcional eficiência (praticamente toda ela). A remoção da lignina, a mais completa possível, é necessária em caso da fabricação de polpas branqueadas. Isso porque os fragmentos residuais da lignina são cromóforos, possuem cor escura e escurecem ainda mais com o tempo, a oxidação, modificações na sua estrutura química, etc. Infelizmente, a remoção completa e seletiva da lignina não consegue ser feita pelo processo kraft, por razões de sua baixa seletividade. O processo kraft tem maravilhosas vantagens energéticas e econômicas, mas carece de seletividade. Tampouco temos uma deslignificação uniforme. Muitas fibras ao final do cozimento ainda mostram resíduos de lamela média não dissolvida. Outras, não conseguem ser completamente individualizadas, formando grupos de fibras denominados feixes ou "shives". Outros pedaços de madeira maiores (cavacos grandes) ou com madeiras anormais (nós de inserção de ramos) acabam sofrendo deslignificação parcial e se convertem em rejeitos incozidos na saída do digestor. Esses demandarão um recozimento ou algum outro reprocessamento ou disposição final.



Fibras da madeira a separar na polpação kraft



Fibras parcialmente individualizadas em cavaco semi-cozido



Fibras e feixes de constituintes anatômicos

Já que o processo de individualização das fibras exige a reação química do álcali ativo do licor com a lamela média da forma mais uniforme possível, torna-se fundamental que sejam postas juntas as partes interessadas (lamela média e licor de cozimento). Isso significa que quanto melhor for a impregnação dos cavacos pelo licor alcalino kraft, melhor a polpação. Mas não é apenas a entrada física do licor que é essencial. As condições de concentrações de álcali, temperatura e tempo de reação são também variáveis vitais nesse processo.

Já vimos em capítulo anterior a importância da porosidade da madeira para garantir o fluxo de licor (penetração) e de íons por difusão. A difusão não seria apenas a de íons ativos para dentro dos cavacos, mas também o contra-fluxo dos constituintes químicos dissolvidos da madeira, saindo e

liberando-se dessa estrutura da madeira na forma de cavacos. Tudo isso está acontecendo na deslignificação ou polpação química da madeira do eucalipto.

Podemos então dividir a polpação kraft em sete etapas físico-químicas, envolvendo os seguintes fenômenos:

1. Penetração do licor para o interior dos cavacos;
2. Difusão dos íons ativos de cozimento para as frentes de reações com os constituintes da madeira que precisam ser dissolvidos;
3. Reações químicas entre os íons ativos do licor e os componentes químicos da madeira;
4. Difusão dos produtos resultantes das reações para o exterior dos cavacos;
5. Continuidade das reações na fase líquida;
6. Desfibramento mecânico final para a individualização dos constituintes anatômicos;
7. Separação das fibras e demais constituintes anatômicos individualizados do licor residual e das impurezas (depuração e lavagem).

Essas etapas não são estanques, elas ocorrem de forma simultânea entre algumas delas.

A fase de interrupção da continuidade do cozimento kraft depende muito do tipo de produto que se está produzindo e outras vezes, das limitações que o fabricante tem como gargalos em sua fábrica. No caso dos eucaliptos, o processo kraft é basicamente utilizado para a produção de polpa a ser branqueada. Isso significa que a polpa deve conter baixo teor de lignina residual para não consumir demasiadamente os reagentes oxidantes e caros de branqueamento. Entretanto, conduzir a polpação kraft a níveis exagerados (número kappa abaixo de 15, por exemplo, para os eucaliptos brasileiros) pode resultar em perdas sérias de rendimento da polpação. Esses níveis de número kappa baixos só se justificam quando a polpa tem enorme facilidade de deslignificação (baixo teor de lignina e alta relação S/G – siringil/guaiacil). É o conhecido caso da madeira do *Eucalyptus globulus*.

Quando a polpação kraft da madeira do eucalipto é conduzida de forma a resultar em números kappa abaixo de 20, a separação final das fibras é obtida com muito leve ação mecânica. A própria remoção dos cavacos cozidos de dentro do digestor e seu bombeamento a média ou baixa consistência já são suficientes para essa individualização.

O nível ideal de cozimento é em geral definido caso-a-caso, dependendo muito da madeira usada, da tecnologia disponível e dos gargalos operacionais do processo, tais como: qualidade dos cavacos, disponibilidade de licor branco, disponibilidade de reagentes químicos para o branqueamento, quantidade de rejeitos formados, etc., etc.

Em resumo, meus amigos, o objetivo básico do processo de individualização das fibras seria a dissolução e remoção da lamela média que é rica em lignina e cimenta as fibras entre si. Para que isso ocorra, o licor tem que penetrar a madeira e atingir fisicamente a lamela média, o que não é nada fácil para ele. É por essa razão que existe também uma forte dissolução de carboidratos da madeira. Vimos que essa relação de dissolução entre a lignina e outros componentes químicos da madeira varia entre valores de 1 : 0,8 até 1: 1,2 , com base em pesos secos. Ou seja, a deslignificação está longe de ser uma operação seletiva e específica. Sequer deveria ser denominada de deslignificação em minha opinião. Ela agride a madeira e reduz os ganhos dos fabricantes de celulose.

Ora, então porque os fabricantes de celulose se mantêm ligados a um processo tão pouco eficaz? Certamente por ter sido a madeira até agora um produto barato e por outras facilidades que o processo kraft oferece, como: disponibilização de polpa facilmente branqueável, estável alvura, boa resistência, economia energética, fechamento químico dos circuitos de licor, baixas necessidades de reposições de álcali, etc.

Vamos tentar agora nessa seção acompanhar o caminho feito pelo licor de cozimento para fazer o seu serviço. Ele é rico e concentrado em íons ativos - assim precisa ser para realizar sua missão...

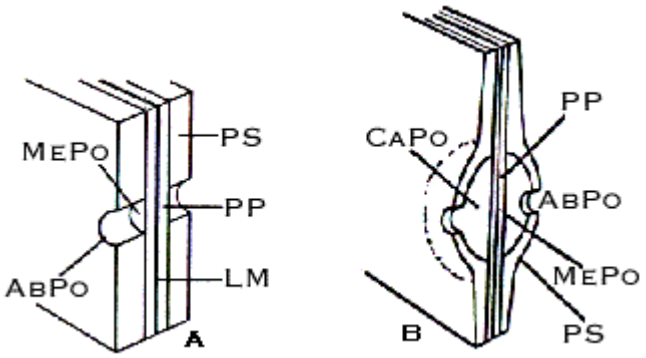
Já mencionamos que para a produção de polpa química kraft de qualidade, o licor deve entrar nos cavacos, ensopando-os. Qualquer parte da madeira que ficar sem receber o licor de cozimento não sofrerá deslignificação e resultará em sobra como rejeito na descarga do digestor.

A penetração do licor vai ocorrer através dos vazios da madeira, de sua porosidade capilar (lúmens das células) e micro-capilar (fraturas e fissuras, ocos e micro-poros da parede celular).

O licor de cozimento entra primeiramente para o interior da madeira através dos lúmens dos elementos de vaso, isso quer dizer, no sentido longitudinal da madeira. Alguma penetração também ocorre pelos lúmens das fibras e parênquimas, mas de forma mais lenta.

O movimento lateral do licor se dá através dos lúmens dos parênquimas radiais ou raios medulares. Ou através de algum outro elemento vascular disposto radialmente (exemplo: traqueídos vasculares).

Entrando rapidamente pelos elementos de vaso no sentido axial e pelos raios no sentido lateral, o licor de cozimento vai chegando às fibras libriformes através das pontuações (pequenas aberturas que conectam uma célula à outra). Definitivamente, a riqueza em pontuações é um dos fatores chaves para a rápida impregnação dos cavacos de madeira.



Pontuação ou Pontoação (terminologia varia conforme os anatomistas)
ABPo = abertura da pontuação; MEPo = membrana da pontuação; CAPo = câmara da pontuação; PP = parede primária; PS = parede secundária e LM = lamela média

O fluxo de licor e mesmo a difusão iônica através dos vasos são rápidas, a menos que eles estejam obstruídos por tiloses (extrativos). Os vasos são, na verdade, longas tubulações que percorrem a madeira no sentido axial. Dos vasos, o licor flui para outras células (inicialmente para os parênquimas axial e radial) através das pontuações. O fluxo através das pontuações pode sofrer algumas restrições tais como: presença de membrana na pontuação, pontuação obstruída por extrativos, poucas e diminutas pontuações, tórus aspirado ou fechado na pontuação, presença de guarnições ou ornamentações na câmara da pontuação, etc. Muitas pontuações dos eucaliptos são do tipo ornamentadas ou guarnecidas, o que significa que a câmara da pontuação está parcialmente ocluída por tecidos na forma de rendas que se extrudam da parede celular. A planta faz isso para garantir que a câmara da pontuação não se colapse. Esse tipo de tecido rendado e que ornamenta a pontuação também restringe o fluxo de licor, até que ele seja removido e degradado e o caminho se torne mais aberto ao licor.

A membrana da pontuação é constituída apenas de lamela média e parede primária (M+P) com estrutura frouxa e semi-aberta. Ela é altamente permeável. Entretanto, o licor kraft perde algum tempo para eliminar os obstáculos e com isso, consomem-se íons ativos para degradar extrativos e alguns carboidratos da madeira.

Outro fator complicador para a entrada do licor nos lúmens das fibras é que as aberturas das pontuações são diminutas e o número de pontuações é pequeno nessas fibras. No caso dos eucaliptos, as pontuações possuem cerca de 0,4 a 0,6 μm de diâmetro e a profundidade da parede celular (entre 2,5 a 6 μm).

Além das obstruções das tiloses nos elementos de vaso , principalmente no cerne de árvores mais velhas, existem outros obstáculos para o licor caminhar e cumprir sua missão de atingir e dissolver a lamela média. Os raios medulares são em geral ricos em tecidos residuais dos vacúolos, com altas concentrações em extrativos polifenólicos, amidos,

oxalatos, silicatos, etc. Tudo isso atrapalha o fluxo de licor e também demandam íons ativos, que vão sendo consumidos pelos constituintes químicos da madeira.

Quando o licor atinge o lúmen das células as paredes já estão se tornando mais inchadas. Agora o licor precisa caminhar através da parede celular, começando por S_3 e depois na ordem: S_2, S_1 e finalmente (M+P). Ele vai embebendo e ensopando a parede celular em todas as direções, mas no sentido de dentro para fora das fibras.

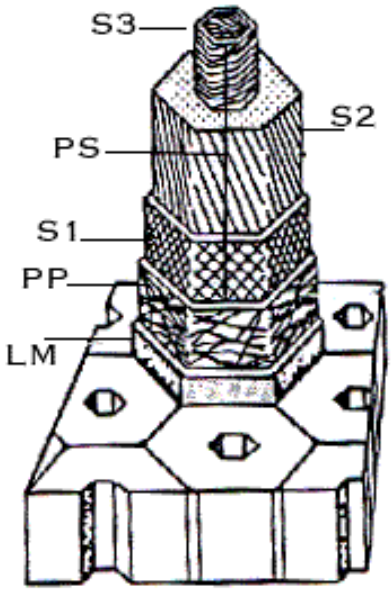
Existem algumas controvérsias acerca da maneira como o licor remove (M+P). Ela é a última camada a tomar contato com o licor e é exatamente ela que nos interessa dissolver. É nela que é máxima a concentração de lignina e quando o licor a atinge está bem mais fraco em sua concentração. Isso porque ele foi perdendo forças no caminho. Por isso, não é surpresa encontrar fibras com restos de (M+P) ou de $(M+P)_{corner}$ nas suas superfícies.

Devido a essas dificuldades de acessibilidade de (M+P), as camadas S_1, S_2 e S_3, justamente por possuírem maiores concentrações de carboidratos, ficam mais tempos expostas ao licor que está mais concentrado no início do que ao final do cozimento. Por essa razão que alguns processos mais modernos de polpação se baseiam em repartir as adições do licor branco de forma a manter uma concentração mais uniforme ao longo do cozimento. Apesar disso, o sacrifício a que se submetem as demais paredes da fibra é grande. Na verdade, trata-se de um desperdício causado pela anatomia e pela forma de entrada do licor até chegar onde precisa chegar para agir. Essa é a grande razão para a enorme degradação de carboidratos sensíveis ao álcali e também pela quebra de cadeias da celulose, enfraquecendo a fibra sendo individualizada.

Existem outras teorias para explicar o atingimento da lamela média pelo licor. Uma é que o licor também penetra e atinge a lamela média através da câmara da pontuação. Isso é absolutamente verdadeiro e possível, só que tem baixo alcance pelo número escasso de pontuações nas fibras para facilitar esse tipo de dissolução. Já nos elementos de vaso e nas células de parênquima, isso ocorre mais acentuadamente.

Ao término do cozimento, alguns autores têm reportado que a camada S_3 ainda apresenta uma quantidade incompreensivelmente alta de xilanas, em função da intensa degradação que essa camada sofre. Essas xilanas são mais cristalinas, com cadeias mais simples e organizadas e sem ramificações. Eles atribuem essa xilana presente em S_3 a uma reprecipitação de fragmentos de xilana que estavam no licor de cozimento. Essa reprecipitação é citada como muito usual quando o pH baixa no final do

cozimento. Como o lúmen está carregado de licor preto residual rico em constituintes dissolvidos, essa reprecipitação pode ocorrer com mais intensidade justamente sobre a parte interna de S3. Outra possibilidade argumentada é a de que os cordões de microfibrilas em S3 teriam maior resistência à degradação justamente pelo fato das xilanas serem mais cristalinas e ordenadas. Essas microfibrilas em S3 têm a difícil missão de manter e segurar as microfibrilas de S2, impedindo que elas se desarranjem em relação ao eixo da fibra. Seria algo que poderia ser explicado com uma pequena analogia. Os feixes de microfibrilas em S2 estão dispostos quase longitudinalmente, graças ao seu baixo ângulo fibrilar em relação ao eixo da fibra. Em S3, os feixes de microfibrilas precisam ser quase horizontais, para amarrar esses feixes de microfibrilas de S2, impedindo que a parede secundária se expanda para dentro do lúmen, entupindo-o. Algo como ter que amarrar com um barbante um conjunto de canudinhos de refrigerantes colocados quase de pé.



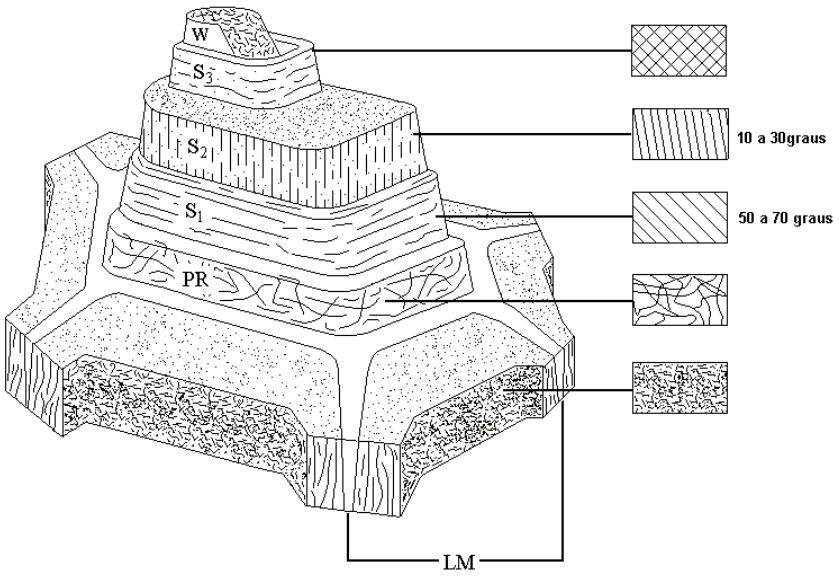
Colocando uma visão melhor ao que acabamos de falar sobre as fibrilas

Acontece que tudo isso que acontece no interior do digestor é de um extremo dinamismo. Conforme o licor vai encontrando os constituintes da madeira aos quais tem mais afinidade reativa, ele vai de imediato reagindo com eles. Isso acontece inclusive em temperaturas baixas, antes mesmo de se atingir a fase de deslignificação principal (entre 135 a 145ºC). Os primeiros e mais afetados constituintes da madeira são as ramificações acetila e grupos urônicos das hemiceluloses, alguns extrativos e alguma lignina solúvel em álcali. Outros carboidratos são também removidos. Lembrem-se que já lhes contamos algumas vezes ao longo desse nosso livro virtual de que ao se atingir temperaturas de 140ºC no cozimento kraft, ou seja, com baixíssimo fator H, cerca de 25% do peso seco da madeira de

eucalipto já se dissolveu. E pior, consumiu-se para isso, cerca de 50% do álcali ativo aplicado para o cozimento todo.

Por isso tudo, essa fase inicial de impregnação e pré-deslignificação deve ser feita em baixas temperaturas para facilitar o inchamento da madeira e a expansão do ar interno que ocupa vazios na estrutura dos cavacos semi-secos. Somente quando a lamela média estiver impregnada de licor (e com concentração de íons ativos) é que devemos aumentar a temperatura e drastificar as condições para acelerar o cozimento e a dissolução do restante da lignina que ainda temos que tirar.

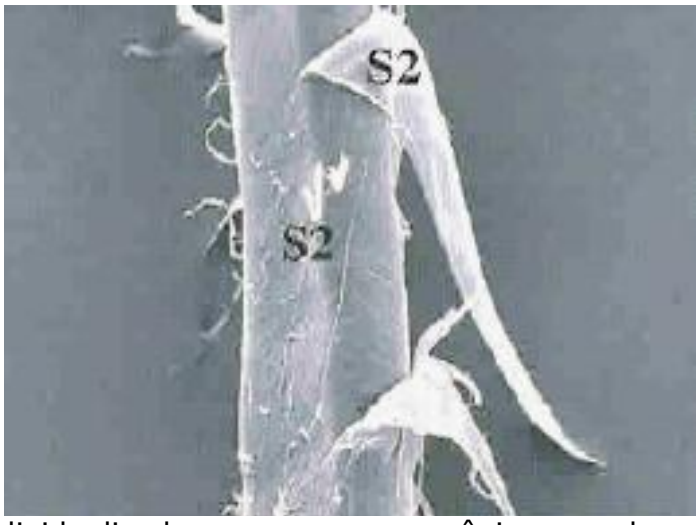
Acontece que para se degradar e dissolver a lamela média, justamente a região mais difícil de ser acessada, acabamos atacando bastante os demais constituintes da madeira. Além disso, definitivamente a camada mais difícil de ser deslignificada é justamente (M+P) e (M+P)corner. Isso por duas razões: aí está a maior concentração de lignina e ela é bastante condensada e hidrófoba. (M+P) promove a ligação de um elemento anatômico da madeira ao outro imediatamente ao lado. Apesar da lamela média ser comum em duas fibras contíguas, cada uma delas possui sua parede primária. Portanto, existe uma íntima relação entre (M+P) de duas fibras contíguas, inclusive colocando muito próximos os constituintes químicos de ambas essas fibras. A natureza dessas forças adesivas entre fibras é bastante discutida, pois essa rede (P+M+P) contem fibrilas de carboidratos, pectinas, lignina e carboidratos amorfos, todos colaborando para essa união e ligação rígida entre as fibras contíguas.



Paredes e paredes (Fonte: Klock - Acesso em 2009)

A separação das fibras demanda que se enfraqueçam essas forças de adesão. Isso pode ser feito de três formas: aumento de temperatura para plastificação da lignina (processos mecânicos), inchamento da madeira (por reagentes alcalinos ou ácidos) e deslignificação (processos químicos). A separação mecânica das fibras resulta em rendimentos mais elevados, mas a qualidade da polpa em resistência e estabilidade da alvura é baixa. Isso porque a lignina fica preservada nas fibras e tende a se transformar em grupos coloridos. Além disso, a parede celular sofre bastante com a individualização mecânica e se enfraquece ou se quebra. Os processos quimo-mecânicos mais modernos, combinando soda cáustica e peróxido de hidrogênio, oferecem polpas mais resistentes e mais alvas que os processos mecânicos tradicionais. Os eucaliptos estão-se mostrando bastante promissores para esses tipos de processos de polpação, também.

A individualização das fibras requereria uma separação ideal ao longo da lamela média ou entre a lamela média e a parede primária da fibra. Entretanto, essa separação ideal não é tão simples, pela pequeníssima espessura de (M+P). Em processos mecânicos, é comum que essa separação ocorra em qualquer posição de (M+P), em S_1 e até mesmo em S_2. Enquanto a separação ocorrer em (M+P), ou até mesmo em S_1, a resistência da fibra não sofre muito, já que S_2 é uma parede muito espessa em relação às demais. Afinal, é a camada S_2 que comanda a resistência da fibra individual, com suas microfibrilas alinhadas em ângulo fechado em relação ao eixo da fibra. Desde que ela esteja intacta em sua estrutura, apenas ligeiramente atacada quimicamente, a fibra perde algo de sua resistência à tração, mas ainda se mantém resistente. Caso hajam danos mecânicos à camada S_2, então a situação se complica para o papeleiro.



Fibra individualizada por processo mecânico com dano em S_2
(Extraído de Tiikkaja, 2007 – referência de Fernando & Daniel, 2004)

Nos processos mecânicos, como a lamela média é muito rica em lignina, ela é por isso mesmo, mais hidrófoba e rígida. Com isso, é comum a separação entre as fibras ocorrer na parte mais externa da parede secundária (S_1). Lembrar que em (M+P) e S_1 existe uma matriz contínua onde carboidratos e lignina estão praticamente enxertados e ligados de forma absolutamente íntima e resistente.

Nos diversos tipos de processos mecânicos, o princípio básico é o enfraquecimento das ligações entre as fibras pelo aquecimento que provoca a plastificação da lignina. Fica assim mais fácil se descolar uma fibra da outra pela ação mecânica. A separação das fibras acaba ocorrendo pelo arrancamento mecânico das fibras da estrutura da madeira. Os processos mecânicos possuem variações que se valem de aplicação de calor (vapor) ou de reagentes químicos para facilitar essa separação das fibras.

Além da plastificação e amolecimento da lignina, que ocorre a cerca de 155ºC, temos outra forma muito importante para enfraquecer essas forças de adesão entre as fibras - trata-se do inchamento da parede celular. Os íons hidroxila da soda cáustica são grandes aceleradores do inchamento da madeira. Esse inchamento enfraquece as pontes de hidrogênio entre carboidratos e com a lignina. Deixa-se a estrutura toda mais afrouxada ou amolecida. A madeira do eucalipto sofre amolecimento e inchamento pela penetração do licor alcalino kraft e a quente. As hemiceluloses abundantes colaboram para isso. Em relação às madeiras de coníferas, as de eucalipto são bem mais sensíveis ao inchamento: bom para os eucaliptos, já que suas madeiras se deslignificam mais facilmente por causa disso.

Finalmente, a terceira e mais importante forma de individualizar as fibras é eliminar a camada aglutinante, ou seja, a lamela média. Isso se faz pela deslignificação, como já vimos. A deslignificação alcalina kraft consiste hoje na mais importante forma de se produzir celulose química no mundo. Esse processo venceu a todas as disputas com outros processos de deslignificação, como os ácidos (sulfito e bissulfito) ou os organosolvs (ASAM, etanol, etc.).

O objetivo do processo alcalino kraft é a deslignificação da lamela média até o ponto em que as fibras consigam se separar uma das outras sem praticamente a necessidade de esforço mecânico. Esse ponto de separação das fibras, sem necessidade de se aplicar energia, é conhecido como PIF – Ponto de Individualização das Fibras. Ele é conseguido quando cerca de 90 a 95% da lignina original da madeira do eucalipto é removida, o que corresponde a números kappa de 20 a 25 e a rendimentos entre 55 a 60%. Para rendimentos acima disso, a separação só pode ser conseguida pela aplicação de energia mecânica de desfibramento mais intenso. O processo então passa as ter características de semi-químico, o que na verdade ele realmente passa a ser.

O PIF consiste então na linha demarcatória entre os processos kraft químico e semi-químico. O PIF também indica se a separação das fibras está ocorrendo preferencialmente em (M+P), como processo químico; ou em (M+P) e S, como processo semi-químico.

Quando conduzimos a polpação kraft para valores de número kappa abaixo do PIF, que é a situação mais comum, continuamos a remoção da lamela média, mesmo sabendo que a fibra já estaria individualizada. Nessa altura, a maior parte da lignina da madeira já foi removida (cerca de 95%). Entretanto, junto com ela se extraem também uma fração significativa de outros constituintes químicos da madeira. Afortunadamente, esse não é um problema tão grave porque os constituintes dissolvidos acabam virando um biocombustível na caldeira de recuperação. Entretanto, não se iludam meus amigos, as fábricas de celulose são construídas para produzir polpa e não licor preto de baixo poder calorífico para queima.

O processo alcalino kraft conduz à produção de polpas de excelente qualidade final, tanto para papéis não branqueados (embalagens) como para papéis de altíssima brancura (imprimir e escrever, sanitários, etc.).

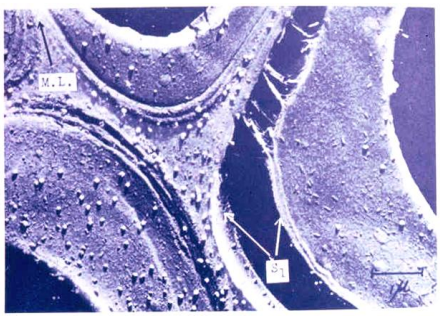
Pela remoção da lignina e dissolução dos constituintes que dão rigidez e estrutura à madeira, as fibras ganham uma característica de mais flexibilidade e se tornam mais "moles" ou "plásticas". Elas ficam mais facilmente deformáveis e colapsáveis, além de seu inchamento e hidrofilicidade aumentarem bastante. No final do cozimento, com muito menos lignina nas paredes e com altos pHs, esse inchamento está em sua plenitude.

Na produção de celulose kraft química branqueável de eucalipto, deseja-se a remoção a mais econômica da lignina: aquela que dá maior rendimento no cozimento kraft e máxima efetividade e facilidade no branqueamento subsequente.

No caso de fabricação de celulose para dissolução, pode-se utilizar o processo kraft com pré-hidrólise. Nesse caso, deseja-se remover ao máximo as hemiceluloses, que são indesejáveis na produção de derivados de celulose. Lignina e hemiceluloses passam a ser os alvos para extração. Teremos no futuro um capítulo especialmente sobre esse tipo de polpa a partir dos eucaliptos. Portanto, a dissolução dos carboidratos hemicelulósicos que era um crime no processo kraft, passa a ser objetivo no processo pré-hidrólise kraft. Nesse processo deseja-se a maior pureza possível em teor de alfa-celulose e que o grau de polimerização seja mantido dentro de faixas estreitas de variação. O processo é conduzido para purificar a polpa das hemiceluloses e lignina e para se terem graus de polimerização dentro de faixas controladas e desejadas, caso-a-caso. O grau de polimerização é definido de forma simples, como sendo o número médio de unidades de anidro-glucose nas moléculas de celulose das polpas.

As xilanas são mais tolerantes ao ataque alcalino do que à hidrólise ácida. Por isso que no processo pré-hidrólise kraft existe uma fase aquosa e ácida a pH entre 3,0 a 4. No caso dos eucaliptos, toda a acidez necessária para essa pré-hidrólise acaba sendo gerada pela formação de ácido a partir dos grupos acetila e urônicos das próprias xilanas. A seguir, a molécula central da xilana (sua espinha dorsal) é degradada pela sua própria acidez gerada no hidrolisado.

Depois de pronta, a celulose kraft se torna muito sensível aos danos mecânicos que o processo oferece a ela. Passam a ocorrer deformações tipo enrolamento, encanoamento, fraturas, dobramento, etc. Já falamos sobre isso. A camada S_2 continuará sofrendo até virar uma folha de papel - mas isso não terminará aí, já que os papéis hoje são altamente reciclados.



Paredes celulares se descolando na polpação

Enfim amigos, essa é a realidade do processo kraft de produção de celulose que estou querendo lhes trazer. Pena que poucos tenham a chance de ver isso aos níveis molecular, anatômico, químico e topoquímico. Espero que eu possa estar agregando algo àqueles que ainda não tinham olhado o processo sob essa ótica para os eucaliptos. Em geral, ficamos todos só enxergando os valores de rendimentos, viscosidade e de número kappa das polpas, as concentrações de álcali ativo ou efetivo e quando muito, alguma medição de hemiceluloses de forma indireta (solubilidade da polpa em solução de soda cáustica). Mas essa é a nossa realidade há quase 150 anos. Eu tenho muitas esperanças de dias melhores com mais sabedoria para nossas fibras e madeiras. Também acredito que está chegando um novo momento, quando será essencial se conhecer e se atuar de forma mais sábia na conversão da madeira do eucalipto a polpa celulósica e a outros produtos químicos derivados da mesma madeira. O empirismo terá que deixar mais espaço para a ciência, concordam? Caso sim, é tempo de retornar aos livros, em papel ou virtuais, não importando quais, mas onde estejam os melhores conhecimentos e ensinamentos.

==========

DESCORTINANDO O QUE OCORRE COM A MADEIRA DO EUCALIPTO E COM O LICOR DE COZIMENTO DENTRO DO DIGESTOR KRAFT

Essa seção tem a missão de lhes desvendar o que acontece com a madeira do eucalipto conforme o cozimento kraft vai acontecendo. Serão relatadas as alterações mais significativas que ocorrem principalmente com a madeira, mas também algumas com o licor de cozimento. Não pretendemos agora lhes contar quais as reações químicas que estariam acontecendo com os constituintes da madeira a nível molecular. Essa química das reações será motivo de algum dos próximos capítulos do **Eucalyptus Online Book**. Teremos alguns capítulos adicionais sobre a polpação kraft dos eucaliptos, sobre as condições operacionais, suas influências na polpação e na qualidade da polpa e um capítulo só para analisar a química e cinética do processo. Esse último, bem da forma como os químicos gostariam de ver a polpação. Os outros, mais práticos, endereçados aos fabricantes de celulose e papel. Não lhes contarei sobre as máquinas de polpação, pois elas são aplicáveis a quaisquer matérias-primas e não são exclusivas aos eucaliptos. Além disso, existem excelentes livros sobre elas.

Nesse capítulo lhes apresentei até agora os fundamentos sobre s madeiras dos eucaliptos em suas interfaces com a polpação kraft. Agora, vamos ver como ocorre a remoção dos carboidratos, lignina e extrativos ao longo do cozimento kraft, sem entrar nos detalhes moleculares.

Apesar da lignina ser o componente da madeira que mais sofre o impacto dos íons ativos do licor de cozimento, os carboidratos são também bastante degradados e solubilizados por esse licor. A celulose tem suas moléculas reduzidas em tamanho e parte de suas unidades de glucose são arrancadas e passam para a fase líquida, onde continuam a ser degradadas. As hemiceluloses são bastante atacadas, principalmente as unidades de xilose e manose.

Os carboidratos da madeira tendem a sofrer os seguintes tipos de reações e alterações ao longo do processo kraft:

- Inchamento alcalino;
- Clivagem da cadeia principal ("backbone");
- Hidrólise alcalina dos grupos acetila;
- Hidrólise alcalina dos grupos urônicos;
- Despolimerização terminal, com arrancamento de monômeros terminais;
- Reação de bloqueio a essa despolimerização;
- Hidrólise alcalina de ligações β-1–4 da molécula de celulose;

- Reprecipitação e adsorsão de fragmentos maiores de hemiceluloses que estavam semi-dissolvidos no licor preto.

Já a deslignificação ocorre pela gradual degradação e fragmentação da molécula da lignina, cujos fragmentos vão sendo solubilizados e incorporados ao licor preto residual do cozimento.

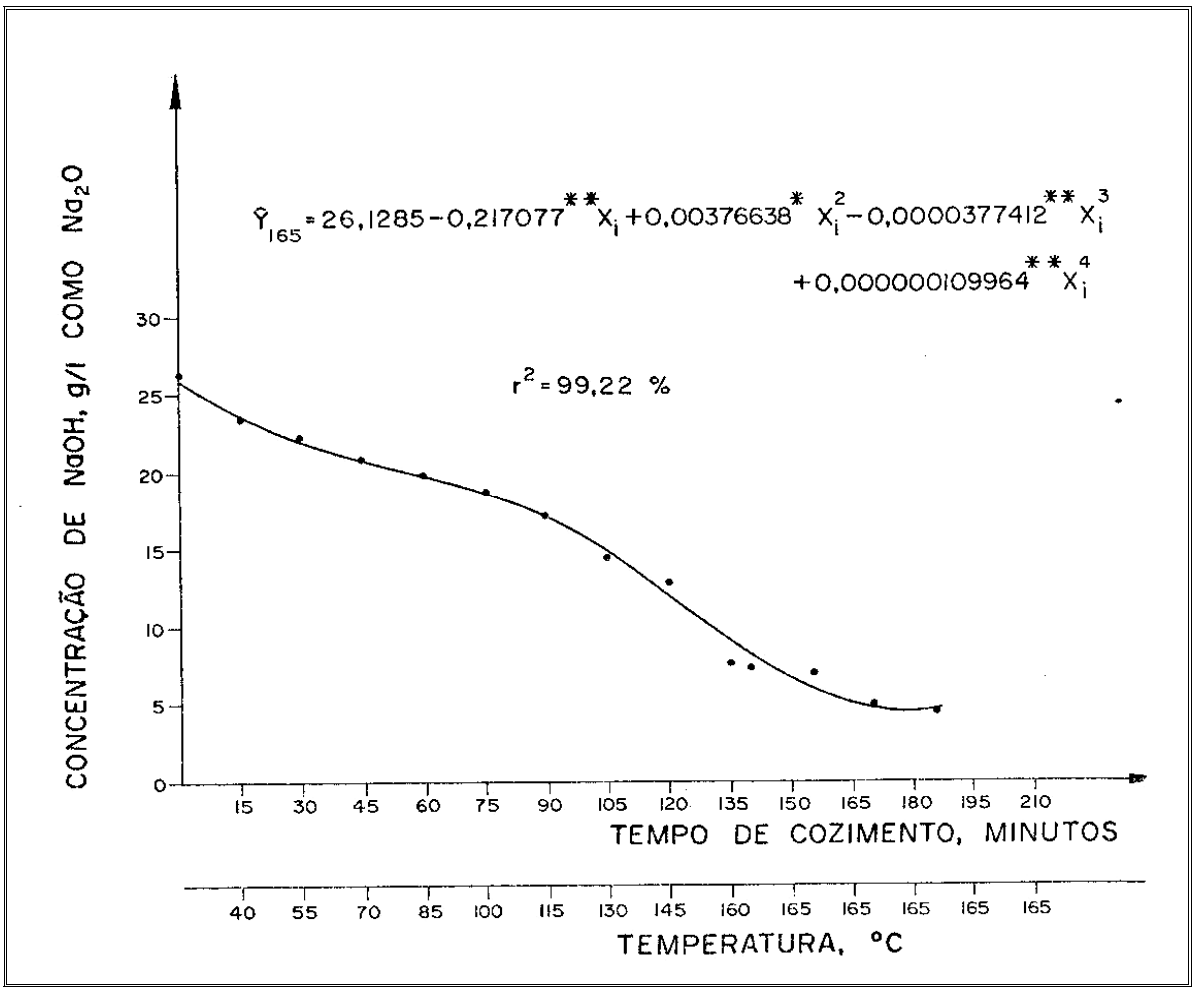
A lignina é um composto orgânico, que em sua forma natural é razoavelmente resistente à degradação ácida. Entretanto, ela é bem sensível ao ataque alcalino, mesmo em condições de moderadas temperaturas (ligeiramente acima de 140ºC).

Apesar do teor de lignina das madeiras dos eucaliptos chegar a valores tão altos como 30%, essa lignina não é muito condensada e as ligações de fácil quebra do tipo β-0-4 são as mais comuns (cerca de 50 a 65%). Essas ligações são mais facilmente degradas, tanto pelo processo kraft, como no branqueamento das polpas de eucalipto. Além disso, a lignina dos eucaliptos tem certa abundância de grupos siringil, o que também favorece a deslignificação.

Em temperaturas abaixo de 140ºC apenas uma parte pequena da lignina consegue ser solubilizada; em geral algumas frações de lignina tipo guaiacil. Por essa razão, nessa fase inicial da polpação a relação S/G aumenta um pouco. Para se aumentar a deslignificação precisamos de maiores temperaturas e de alcalinidade. Dadas essas condições, a lignina se degrada mais facilmente.

O processo alcalino kraft se baseia na ação de degradação e hidrólise da lignina causadas pela soda cáustica e na ação aceleradora e catalítica provocada pelos íons hidrossulfeto. Infelizmente, o íon hidrossulfeto não tem ação protetora aos carboidratos, apenas catalisa a reação de deslignificação. Entretanto, isso é favorável aos carboidratos, pois em uma polpação alcalina só com soda cáustica as condições precisam ser mais drásticas e a degradação da holocelulose é muito maior. Em condições como essas de baixa ou de nenhuma sulfididade, é importante se buscar outros agentes aceleradores da deslignificação, como a antraquinona.

Ao íon hidrossulfeto (HS^-) atribui-se uma ação de catálise, que favorece o rompimento da molécula de lignina com regeneração dos íons HS^- para novas e continuadas reações. Por essa razão, os teores de sulfeto e hidrossulfeto no licor de cozimento não se reduzem tão fortemente como o teor de soda cáustica.

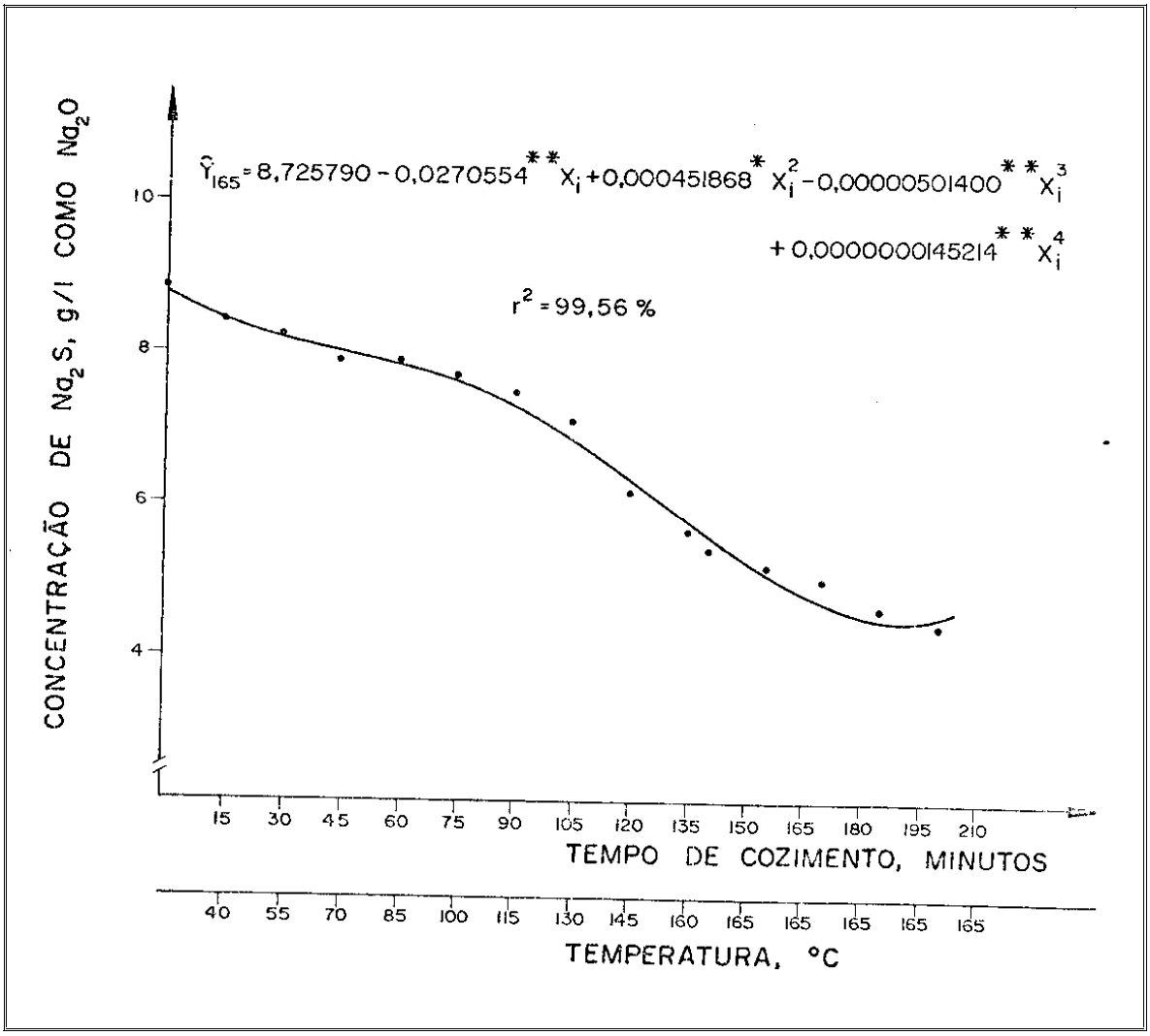


Redução de concentração de soda cáustica em cozimento kraft convencional em laboratório - Carga aplicada toda no início do cozimento laboratorial (Busnardo, 1981)

O processo de polpação kraft consiste na verdade de um grande processo de cozimento, como se estivéssemos lidando com um grande caldeirão onde o objetivo seria a preparação de um sopão quente de cavacos temperados com soda cáustica e sulfeto de sódio. Os cavacos de madeira, com certo nível de umidade, são colocados nessa panela de pressão, juntos com o licor de cozimento. Esse licor contem licor branco (que fornece a maior parte dos íons ativos de cozimento) e licor preto residual (que oferta calor e residuais de íons, especialmente hidrossulfeto).

Conforme o cozimento do sopão se prolonga, o caldo de licor preto vai-se engrossando pelos constituintes dissolvidos da madeira (lignina, hemiceluloses e extrativos). A alcalinidade vai-se reduzindo e chega um momento em que os cavacos estão tão amolecidos, que um mínimo esforço separa as fibras. Nosso sopão estará então pronto. Teremos uma sopa pastosa de fibras e outros elementos anatômicos em um caldo preto e grosso

de componentes orgânicos dissolvidos e ainda os temperos químicos (só que alterados e reagidos).



Redução de concentração de sulfeto de sódio em cozimento kraft convencional em laboratório - Carga aplicada toda no início do cozimento laboratorial (Busnardo, 1981)

Um dos trabalhos mais exaustivos e completos para mostrar o que estaria acontecendo dentro de um digestor kraft cheio de cavacos de eucalipto em processo de polpação foi feito pelo meu talentoso orientado no curso de mestrado em celulose e papel, engenheiro químico Carlos Alberto Busnardo, na UFV - Universidade Federal de Viçosa, em 1981. Já utilizei-me de algumas de suas figuras e pretendo usar mais algumas, na qualidade de co-autor de alguns trabalhos que se seguiram à tese de mestrado. Outros trabalhos de pesquisa foram realizados na própria UFV, com mais avaliações e sobre outros materiais de madeiras de eucaliptos. Podemos citar os trabalhos Almeida (1999), de Gomide & Fantuzzi Neto (2000) e Pimenta (2006). Temos ainda o excelente trabalho de pesquisa de Silva Jr. &

McDonough (2001) na parceria entre ESALQ/USP e IPST/USA. Esses trabalhos científicos são definitivamente esclarecedores sobre como nosso sopão vai sendo preparado a partir de seus insumos básicos (madeira de eucalipto e licor kraft de cozimento). Apesar das diferenças de espécies, madeiras e condições laboratoriais, as conclusões e as tendências são muitíssimo similares. Por essa razão, alternarei alguns gráficos tomados emprestados de alguns desses trabalhos. Sugiro que acessem os trabalhos completos através dos links oferecidos na seção Referências da Literatura e Sugestões para Leitura.

Modernas instalações industriais de polpação kraft

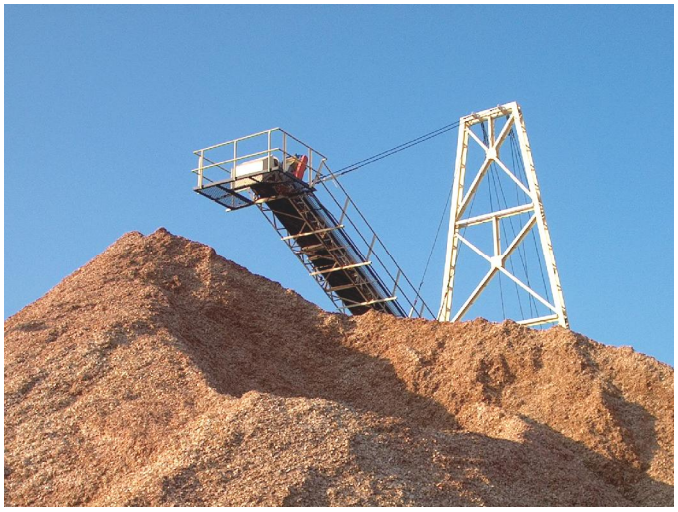
Para evitar enormes textos explicativos e muitas citações da literatura, vou-lhes contar resumidamente as diversas fases em que se pode dividir o processo kraft e o que acontece em cada uma delas. Darei destaque aos dados e resultados obtidos de trabalhos técnicos realizados no Brasil, com madeiras de eucaliptos brasileiros, em geral de híbridos de *E.urophylla* e *E.grandis* e dessas espécies individualmente.

Costumo resumir o processo de polpação kraft em 4 fases:

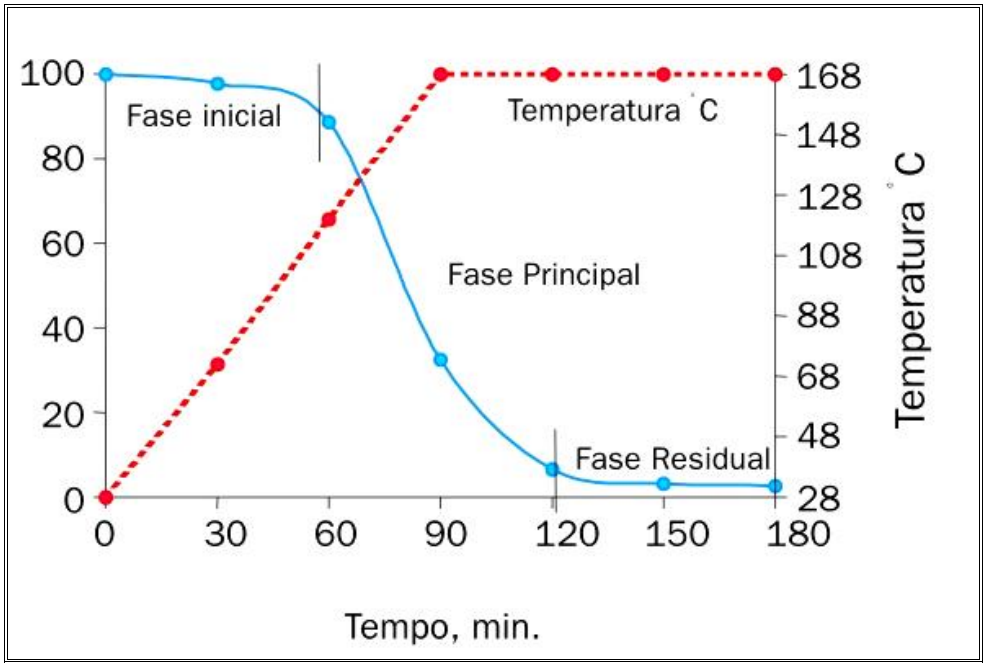
- Impregnação dos cavacos de madeira pelo licor (até 100 a 105ºC);
- Pré-deslignificação ou deslignificação inicial (entre 105 a 130/140ºC);
- Deslignificação principal (a partir de 135 a 140ºC e até um certo tempo após o atingimento da temperatura máxima de cozimento);
- Deslignificação residual (fase terminal do cozimento, quando grande parte da lignina já foi removida).

Essas fases são lideradas por tipos característicos de reações e com cinéticas químicas distintas. Isso porque implicam em um seqüenciamento de reações que começam com temperaturas baixas e altas cargas alcalinas (pela demanda inicial alta de álcali pela madeira). A seguir, as condições de pressão e temperatura se drastificam e muda a forma dos compostos serem atacados: quer lignina, como carboidratos. Ao mesmo tempo, ocorrem remoções de compostos da parede celular, que fica mais inchada e porosa. Alguns componentes da parede são removidos e os remanescentes ficam alterados física e quimicamente. O bom conhecimento dessas alterações e das diversas fases do cozimento kraft são muito importantes para aqueles que dependem dele em seu dia-a-dia, nas fábricas ou nos laboratórios dos institutos de pesquisa e da academia.

A meta de todos é a melhoria da seletividade, que já vimos ser baixa. Todos tentam a otimização das condições para melhorar os rendimentos e com isso serem mais eficientes na deslignificação.



Cavacos de madeira de eucalipto
Fundamento básico para uma adequada polpação kraft

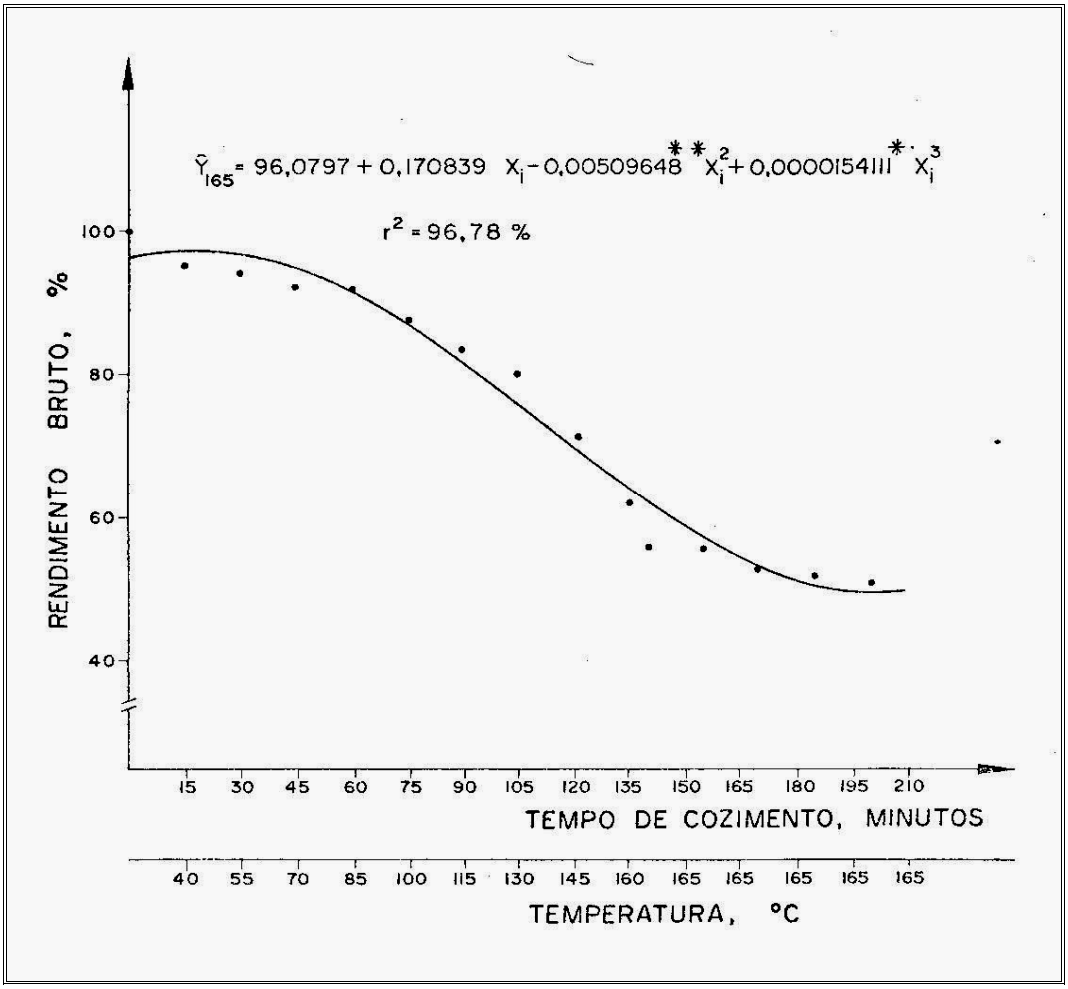


Fases do cozimento kraft (Gomide & Fantuzzi Neto, 2000)
Nesse caso a fase de impregnação dos cavacos está considerada como inserida na fase de deslignificação inicial.

Impregnados os cavacos na fase inicial do processo, eles terão condições de terem seu cozimento realizado com mais sucesso. Definitivamente não se recomenda drastificar as condições de cozimento antes de que os cavacos estejam encharcados completamente de licor. Deve haver álcali disponível e em contato com todas as partes da madeira para que a polpação seja bem sucedida. Quando isso não ocorre, temos perdas de rendimento e prejuízos na qualidade da polpa resultante. Já falamos diversas vezes isso, mas gosto de repetir. Infelizmente, há muitas fábricas limitadas por gargalos operacionais que não conseguem cumprir esses requisitos básicos para uma melhor polpação kraft. Mal para eles e para seus clientes.

No início do cozimento são removidas principalmente as estruturas mais acessíveis e frágeis da lignina, extrativos e carboidratos, especialmente hemiceluloses. São estruturas de baixo peso molecular, ramificações ou moléculas de fácil acessibilidade pelo álcali. Essas substâncias são facilmente neutralizadas, hidrolisadas ou apresentam fácil degradabilidade. A remoção da lignina nessa fase não é significante, mas nem por isso é desprezível. As quebras de ligações alfa e beta aril em estruturas fenólicas são as formas mais comuns de clivagem das estruturas da lignina nessa fase do cozimento. Quando na fase de deslignificação principal, onde a maior parte da lignina é removida, a clivagem preferencial é do tipo beta-aril éter, em estruturas não fenólicas. Essas clivagens dependem muito da concentração do álcali ativo e do íon hidrossulfeto. No final do cozimento, a deslignificação residual é lenta e pouco efetiva. Pouca lignina é removida e alguns carboidratos são também

degradados. Isso porque nessa fase temos exatamente que remover a lignina mais condensada e concentrada de (M+P) e de (M+P)corner. Essa lignina condensada tem muitas ligações C-C (carbono-carbono) a serem quebradas, o que é uma dificuldade para um licor já parcialmente exaurido. Em processo kraft contracorrente nessa fase final, tenta-se contornar essa dificuldade de exaustão do licor, mas isso pode ser feito também em cozimentos concorrentes. Dessa forma, com a divisão da carga alcalina, a química do processo kraft se consolidou em um melhor patamar tecnológico, embora as mazelas kraft ainda persistam, só que em menor intensidade.



Perda de peso da madeira, expressa pelo rendimento bruto da polpação kraft
Cozimentos laboratoriais por Busnardo, 1981

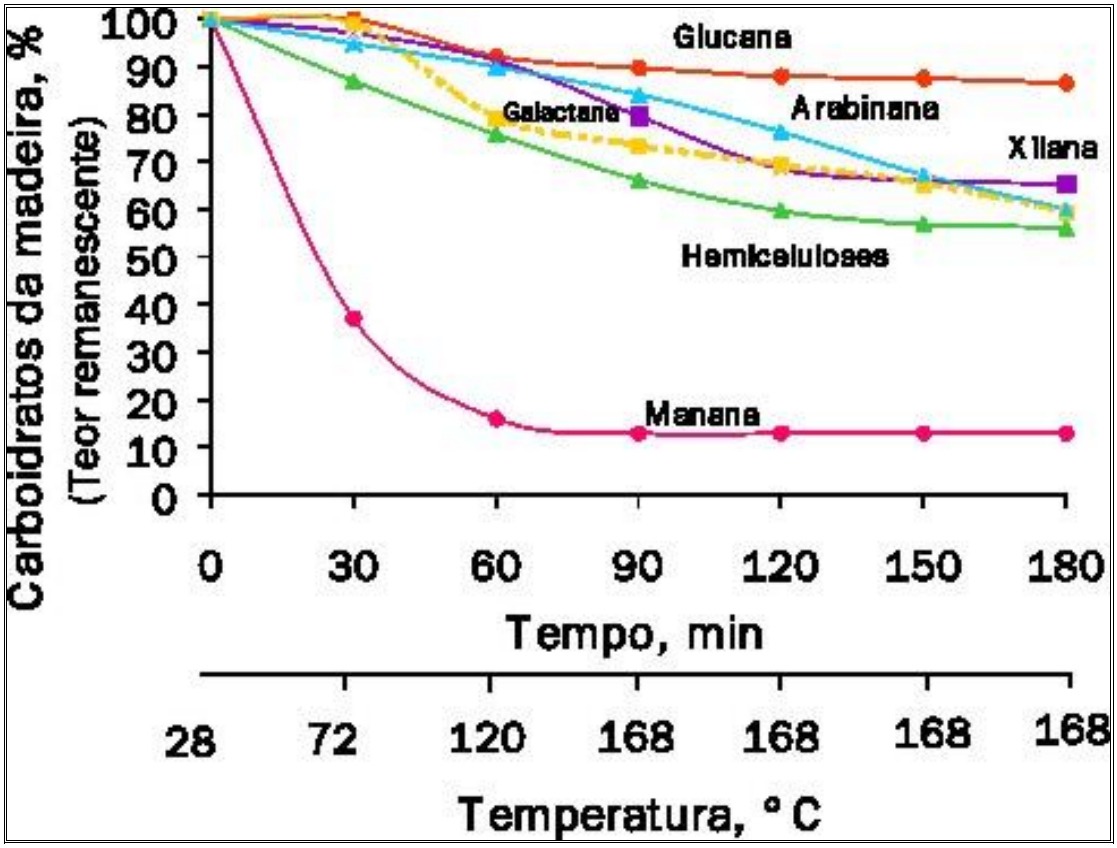
A remoção dos carboidratos segue um modelo mais ou menos parecido. No início do cozimento são removidas as hemiceluloses de baixo peso molecular e as ramificações da cadeia principal das xilanas. A seguir, em fase mais avançada do cozimento, passam a ocorrer reações de despolimerização terminal dos carboidratos, quando os monômeros vão sendo arrancados um a um das cadeias principais da celulose e hemiceluloses. Outra reação comum é a hidrólise alcalina das ligações β-1–4

da molécula de celulose; quando a cadeia é quebrada ao acaso e reduz de comprimento. Com isso, cai a viscosidade e a resistência da celulose, pois as microfibrilas se enfraquecem.

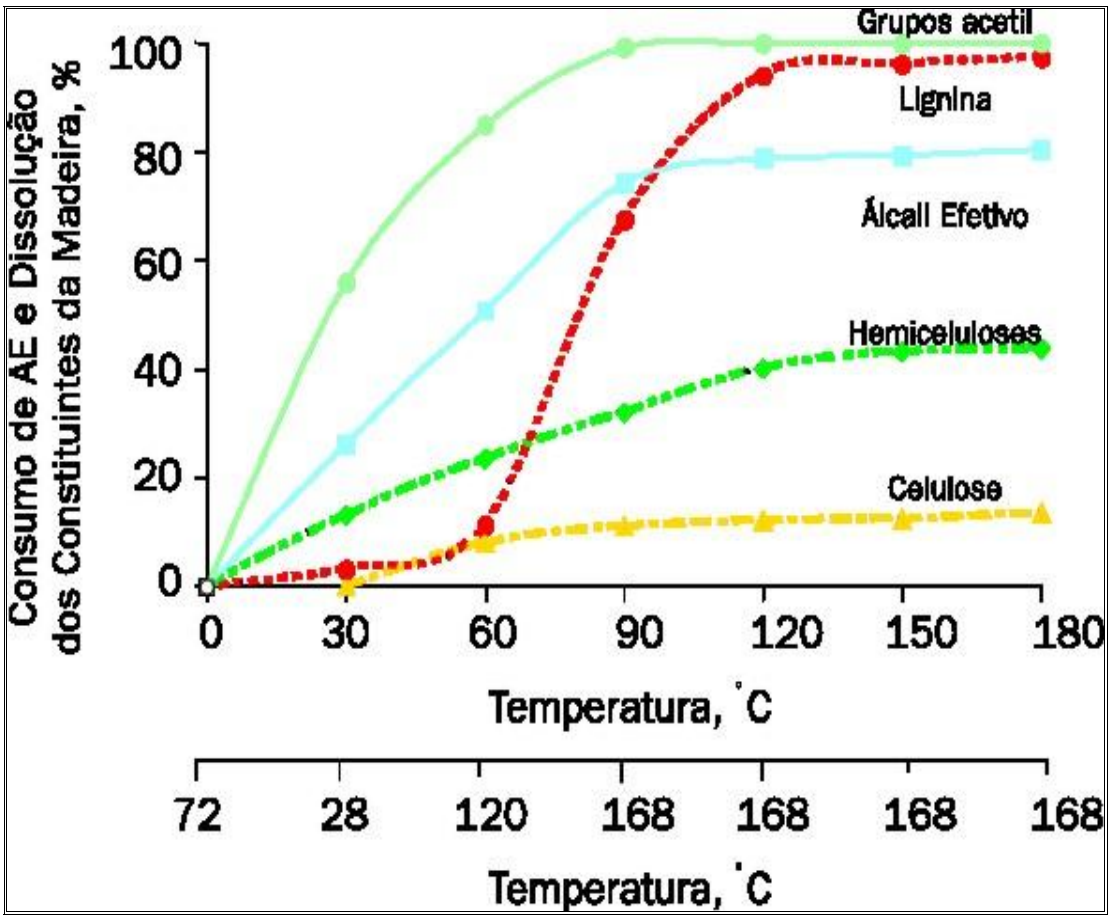
Até certo ponto, as xilanas e glucanas suportam bravamente essas condições de extrema adversidade, com altas temperaturas, tempos prolongados e alcalinidade alta.

Vamos nessa seção lhes apresentar um resumo de quais são as remoções mais importantes de constituintes da madeira do eucalipto nas diversas fases da polpação kraft para depois encerrar fazendo um balanço global das perdas de madeira que foram irremediavelmente dissolvidas e que viraram licor preto. Tudo isso a nível de valores relativos e médios, obtidos da leitura das pesquisas de diversos autores. Enfrentamos para isso, as diferenças em madeiras, em tipos de cozimentos, em metodologias de análise, etc. Entretanto, aceitamos o desafio de resumir isso para que vocês possam sentir com brevidade e clareza, o que de mais significativo ocorre na polpação kraft da madeira de eucalipto.

Para melhor visualização, colocaremos a seguir duas figuras relevantes do excelente trabalho científico de Gomide & Fantuzzi Neto (2000).



Carboidratos remanescentes na madeira do eucalipto ao longo da polpação kraft (Gomide & Fantuzzi Neto, 2000)



Consumo de álcali efetivo e dissolução dos constituintes principais da madeira do eucalipto (Gomide & Fantuzzi Neto, 2000)

Ao final da fase de impregnação dos cavacos temos as seguintes principais alterações na madeira:

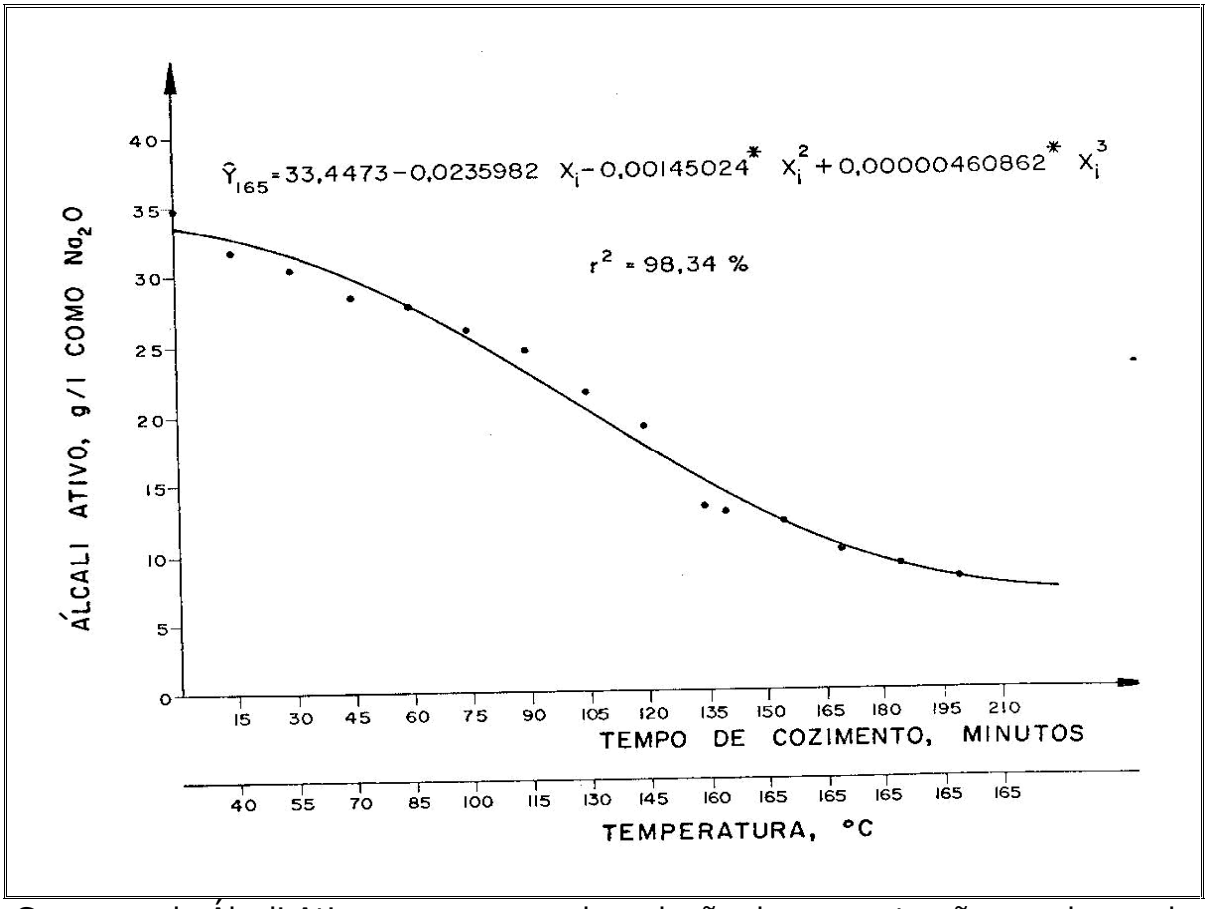
- Pequena remoção de lignina e de glucanas;
- Remoção de algum percentual (não muito grande) de mananas, xilanas e grupos urônicos;
- Completa remoção dos grupos acetila;
- Perda de 5 a 10% do peso da madeira e consumo de 4 a 6% de soda cáustica do álcali ativo, expresso base madeira original.

Ao final da fase de pré-deslignificação ou deslignificação inicial temos as seguintes principais alterações na madeira:

- Consumo de cerca de 50% do álcali ativo total que seria aplicado no cozimento;

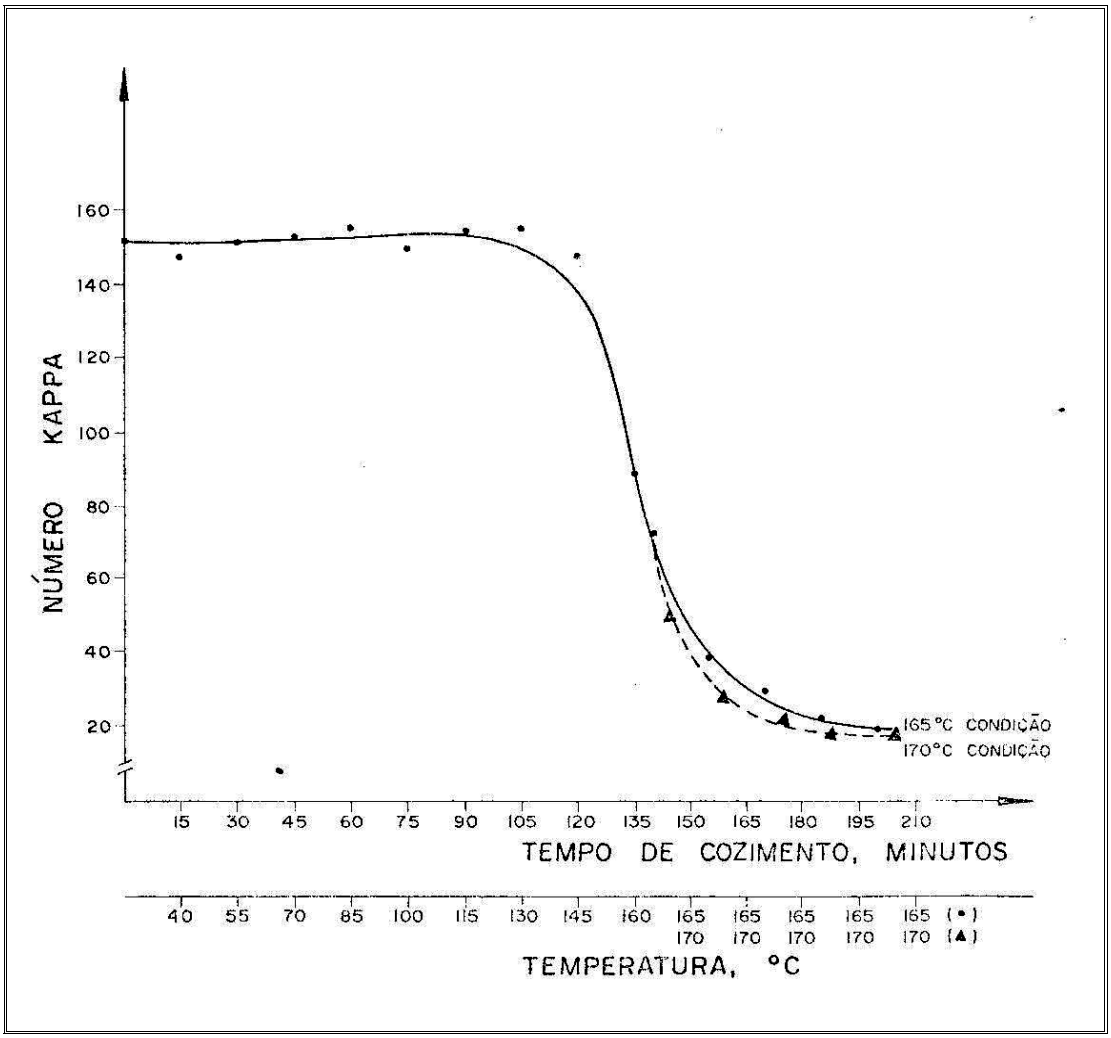
- Remoção de cerca de 25% do peso da madeira original, representado por:

Lignina = 6 a 8% base madeira,
Glucanas = 3 a 6% base madeira,
Extrativos = 2 a 2,5% base madeira,
Hemiceluloses incluídos os grupos acetila = 8 a 10% base madeira.



Consumo de Álcali Ativo - expresso pela redução de concentração - ao longo do cozimento kraft de eucalipto - Carga aplicada toda no início do cozimento laboratorial - Busnardo, 1981

Ao término dessa fase inicial, onde 25% do peso inicial da madeira já foi degradado, temos um número kappa desse material semi-cozido que varia entre 140 a 160. Inclusive, como a remoção de carboidratos é maior do que a remoção de lignina no início do cozimento, podemos ter valores iniciais crescentes de número kappa, se é que seja válido se falar em número kappa para esse material ainda quase madeira.



Número kappa ao longo do cozimento kraft de madeira de eucalipto
Busnardo, 1981

Somente a partir do momento em que a lignina começar a ser removida mais intensamente na fase de deslignificação principal é que o número kappa passará a baixar rapidamente e de forma acentuada, exatamente da fase de deslignificação principal, conforme se pode observar na figura logo acima.

Ao final da fase de deslignificação principal temos as seguintes principais alterações na madeira:

- 90% da lignina original da madeira terá sido removida (cerca de 25% base madeira), sendo a maior parte dessa lignina extraída da parede secundária S;

- O número kappa da polpa estará ao redor de 25;

- O rendimento do processo estará entre 55 a 58%;

- 35 a 40% das hemiceluloses totais da madeira, incluindo aqui os grupos acetila já terão sido removidos (isso corresponde a 10 a 12% do peso original da madeira);

- 10 a 15% das glucanas estarão removidas (entre 5 a 8% do peso da madeira original);

- 90% dos extrativos orgânicos estarão removidos (cerca de 2,5% base madeira original);

Nessa fase há remoção de muita lignina, mas também de xilanas e glucanas, pois as condições favorecem a degradação da cadeia principal dos carboidratos.

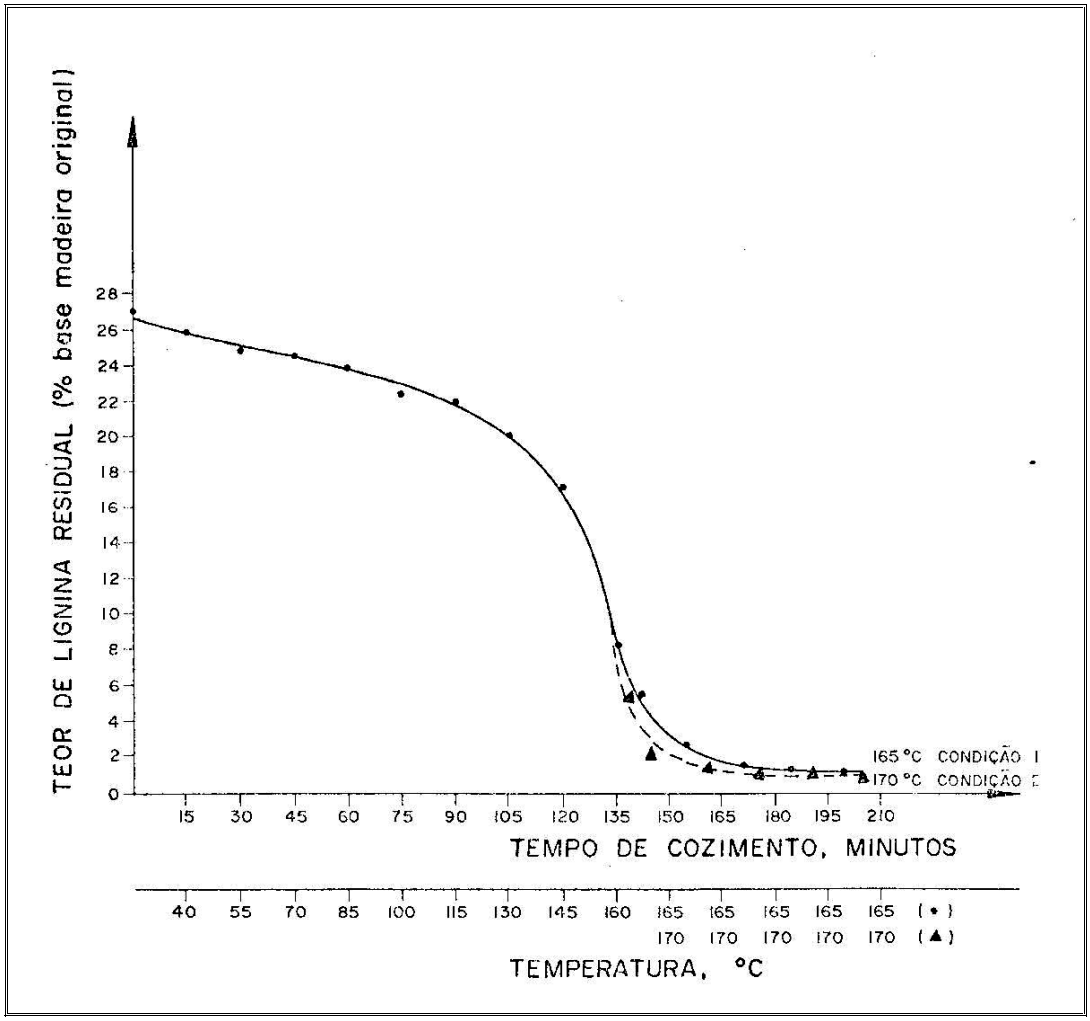
Na fase de deslignificação residual (final do cozimento) temos as seguintes principais alterações na madeira:

- Remoção de apenas 1 a 1,5% da lignina base madeira;

- Remoção de 1 a 1,5% de carboidratos base madeira.

Para cada unidade percentual de lignina removida teremos mais ou menos a mesma quantidade de carboidratos degradados nessa fase, mesmo com a redeposição de alguma xilana nessa fase (entre 0,5 a 1% base madeira seca).

Nessa fase temos a difícil extração da lignina da lamela média composta (M+P), a qual está topográfica e topoquimicamente difícil de ser acessada pelo licor de cozimento. As moléculas de lignina mais fáceis de serem removidas já foram dissolvidas na fase de deslignificação principal.



Remoção de lignina ao longo de polpação kraft laboratorial (Busnardo, 1981)

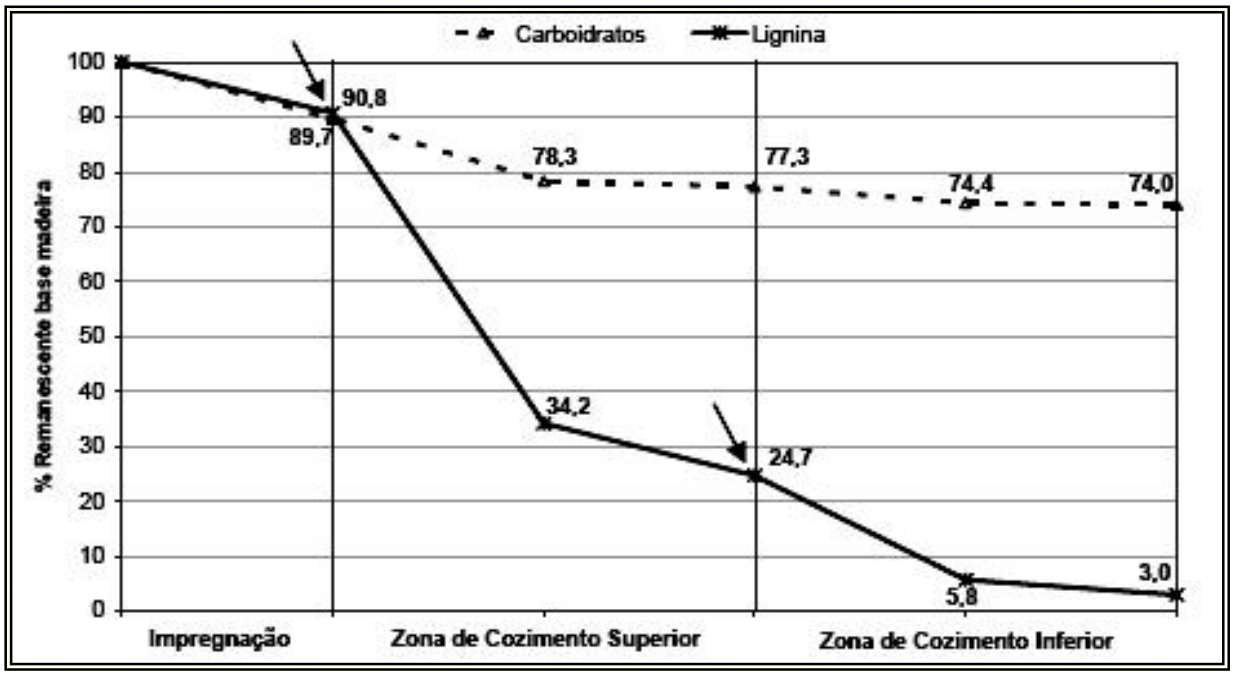
Ao final do cozimento kraft teremos as seguintes **perdas base madeira seca original** para os eucaliptos mais usuais do Brasil:

- Rendimentos de polpação entre 48 a 54%;
- Perda de xilanas (cadeia principal) = 6 a 8%;
- Perda de glucanas (celulose) = 6 a 10%;
- Perda de grupos acetila = 2,5 a 3,5%;
- Perda de grupos urônicos = 0,4 a 0,6%;
- Perda de arabinanas = 0,2 a 0,3%;

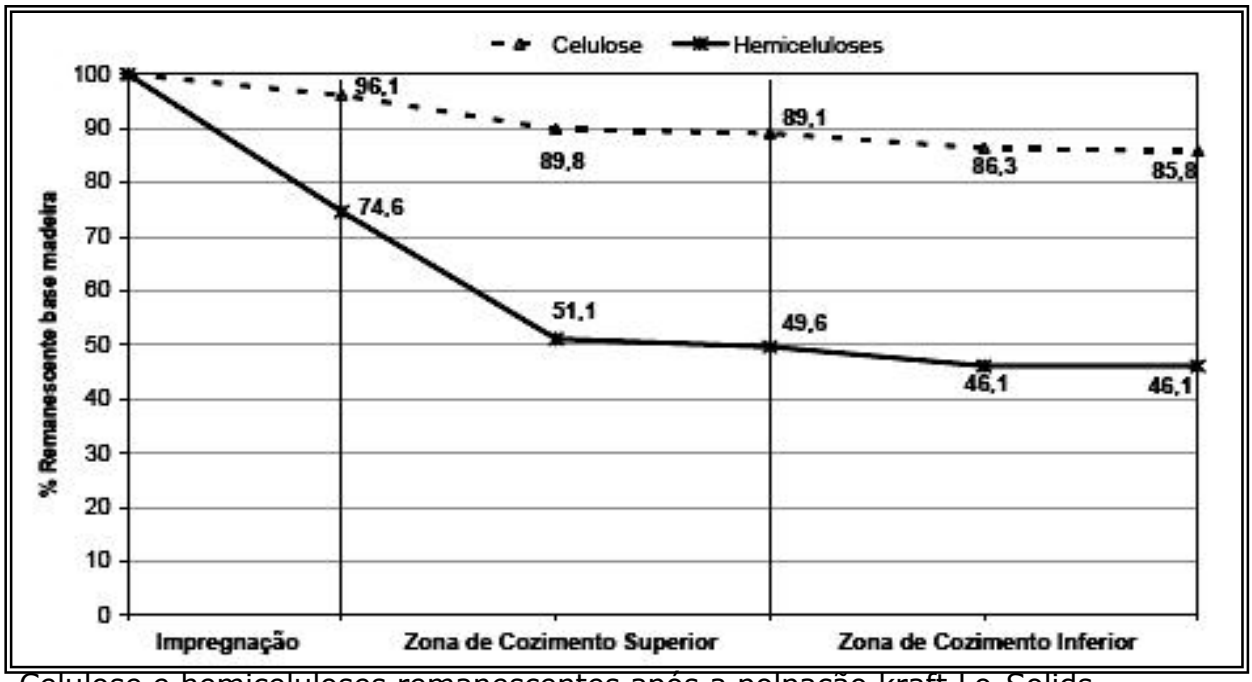
- Perda de mananas = 0,75 a 1,5%;
- Perda de galactanas = 1 a 2%;
- Perda de extrativos = 2 a 3%;
- Perda de lignina = 24 a 27%;
- Perda de hemiceluloses totais incluindo os grupos acetila = 10 a 14% (isso corresponde a valores entre 40 a 55% das hemiceluloses iniciais da madeira).

Para os eucaliptos brasileiros, com maior e muito mais variado teor de lignina, os rendimentos da polpação kraft para números kappa entre 15 a 18, variam de maneira geral entre 48 a 54%. Já para os cozimentos de *E,globulus* em Portugal, esses rendimentos são mais altos, apesar da maior perda de carboidratos por unidade de lignina removida. Isso porque a lignina existe em menor teor e com maior relação S/G em sua estrutura. Com isso, os rendimentos dos cozimentos kraft dessa espécie resultam em maiores rendimentos (entre 56 a 58%, ou mesmo maiores, dependendo das condições de polpação e números kappa finais estabelecidos como meta).

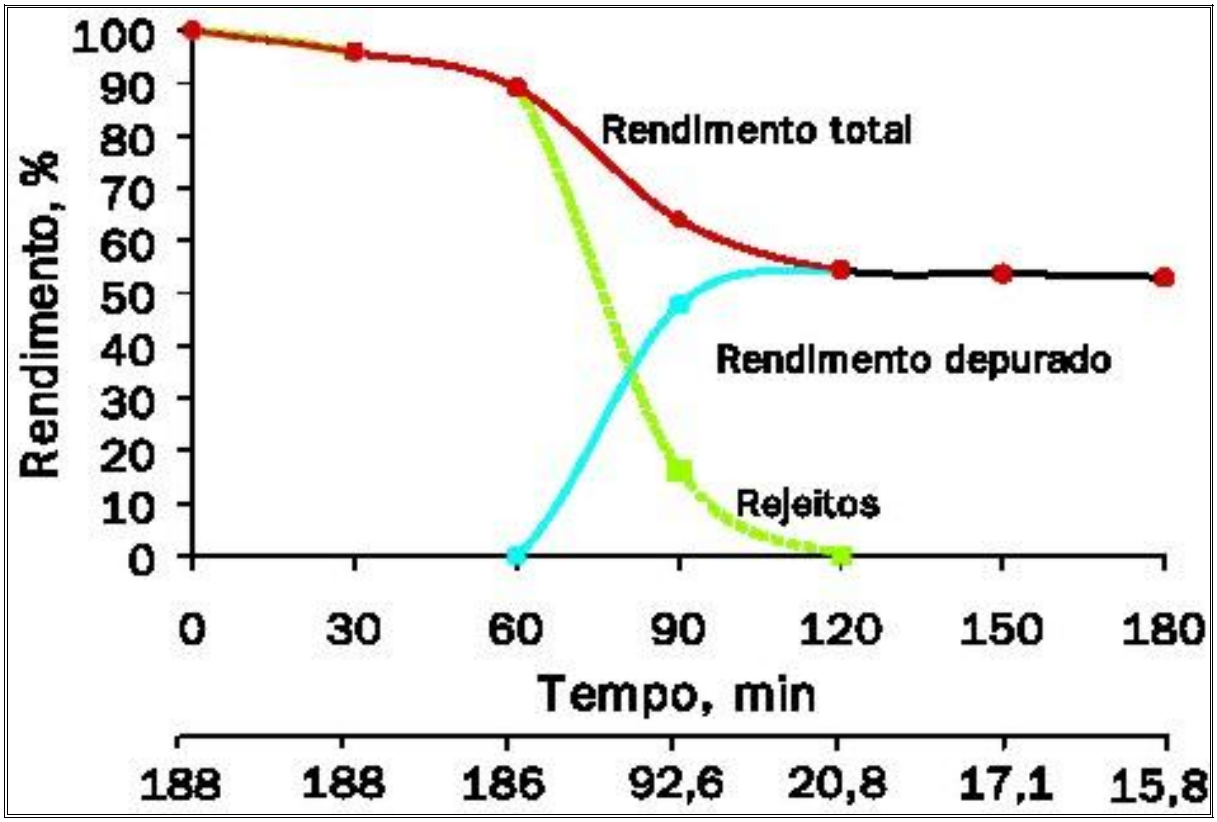
A seguir e de forma visual, algumas dessas modificações relatadas de forma gráfica por alguns autores:



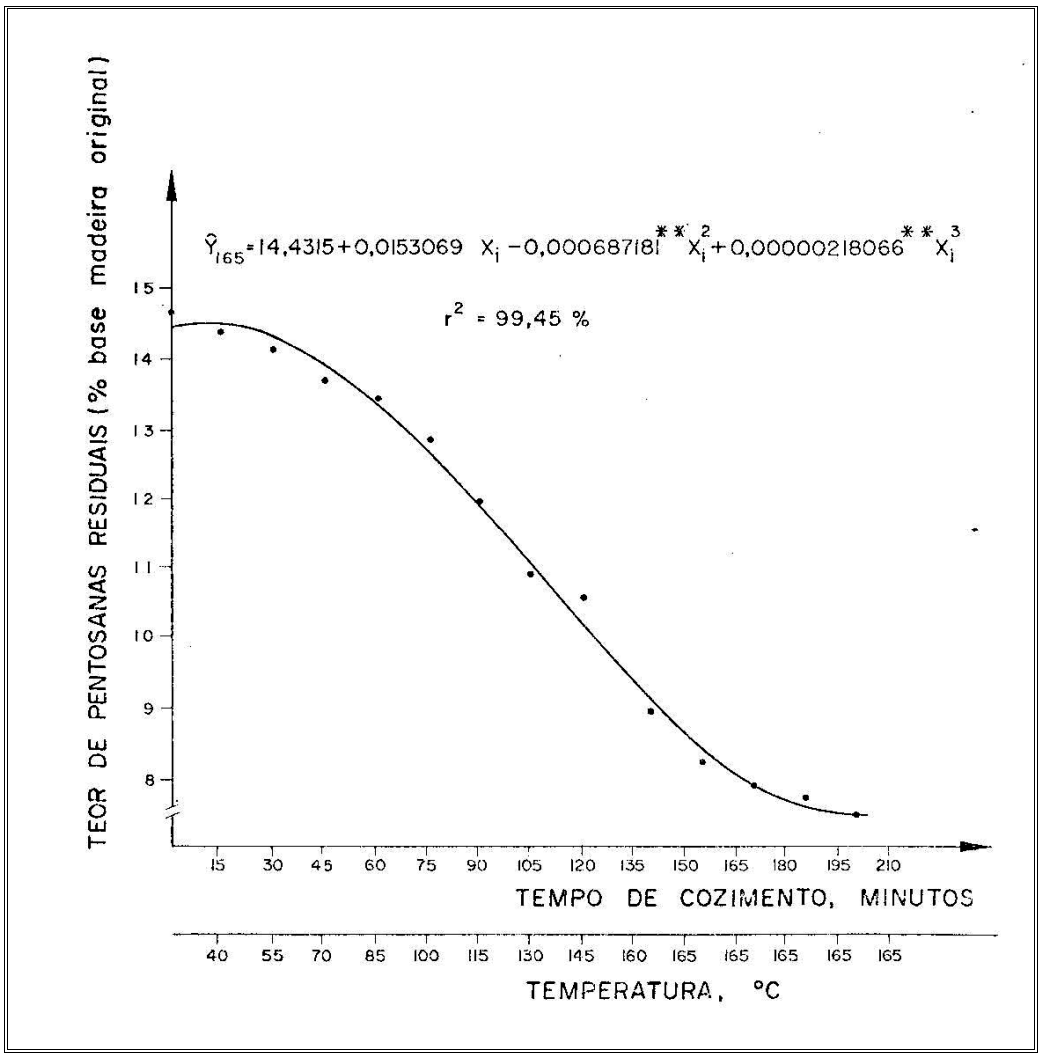
Rendimentos para carboidratos e lignina (em percentual de remanescentes base madeira original) - Cozimento kraft Lo-Solids (Pimenta et al., 2007)



Celulose e hemiceluloses remanescentes após a polpação kraft Lo-Solids (Pimenta et al., 2007)



Rendimentos da polpação kraft de eucalipto (Gomide & Fantuzzi Neto, 2000)



Remoção de pentosanas ao longo da polpação kraft
Cozimentos laboratoriais (Busnardo, 1981)

Meus amigos, as situações variam e existem diferentes números que poderiam lhes ser mostrados também. Mas não seria esse o propósito dessa seção. Nosso objetivo é lhes dar uma visão geral, complementando a visão anatômica com a visão química desse importante processo de produção de celulose a partir dos eucaliptos.

Vocês devem ter percebido a complexidade toda desse processo e das interações que existem. Sem conhecê-las bem, muito dificilmente conseguiremos ter habilidades pára otimizar o processo em nossas fábricas. Estaremos atuando mais na metodologia da tentativa/erro/acerto. Se a taxa de acerto nos favorecer, será boa sorte apenas.

Vimos até agora que os constituintes da madeira e também os componentes do licor de cozimento vão-se alterando em um mágico e conhecido mecanismo. Conforme a madeira vai sendo degradada e dissolvida

no licor, aumenta-se a relação orgânicos/inorgânicos da fase seca do licor preto residual. Da mesma forma, o álcali ativo (e o efetivo) vão sendo consumidos e o pH vai baixando. Dependendo da forma como é feita a gestão da carga alcalina, teremos resultados distintos na polpação. Essas diferenças podem não se majestosas, mas os produtores de celulose ficam muito contentes com ganhos de rendimentos base madeira entre 1 a 3%, ou então com economias de 1 a 2% de álcali ativo base madeira na carga alcalina aplicada. Isso tem forte impacto nos custos e nos resultados das empresas, principalmente devido à economia de escala.

Há empresas que optam por trabalhar com baixas temperaturas de cozimento e para compensar isso, necessitam de maiores cargas alcalinas (acima de 20% de álcali efetivo base madeira). Outras empresas trabalham com temperaturas mais altas e tempos de cozimento mais curtos. Nesse caso, a demanda de álcali ativo pode ser também reduzida. É muito importante que se controlem muito bem os residuais de álcali nas diversas zonas de cozimento, esforçando-se ao máximo para evitar que falte álcali em alguma dessas fases. Se isso acontecer, teremos de prêmio, as piores polpas a branquear, devido às reprecipitações de fragmentos de lignina de muito difícil remoção posterior. Em geral, o consumo de álcali efetivo é controlado para estar entre 65 a 80% do total aplicado. Se o consumo ultrapassar essas percentagens, significa que teremos que aumentar a carga alcalina a aplicar.

Enfim, as receitas e poções mágicas variam, da mesma forma que variam as madeiras, as idades tecnológicas das fábricas e os resultados encontrados. É o jogo da competitividade, em geral com alguns vencedores e alguns perdedores ou sobreviventes.

==========

OTIMIZANDO A SELETIVIDADE DO PROCESSO KRAFT DE POLPAÇÃO DOS EUCALIPTOS

O processo kraft de produção de celulose consegue deslignificar com sucesso as madeiras de eucalipto e transformá-las em celulose de muito boa qualidade e economicamente branqueável. Entretanto, para fazer isso, ele é extremamente maldoso com outros constituintes da madeira. Já vimos que para remover uma parte em peso de lignina, remove-se praticamente quase a mesma quantidade de outros constituintes da madeira, especialmente hemiceluloses, extrativos e celulose. Essa situação é praticamente inevitável. Ela pode ser minorada e otimizada, mas não evitada. Isso por causa da topoquímica dos constituintes da madeira e da própria química das reações desses constituintes em meio alcalino.

Apenas relembrando as causas dessa degradação indesejada e inevitável:

- A principal e mais necessária das ligninas a ser removida para a individualização das fibras pelo processo químico kraft é justamente a mais concentrada e condensada e está localizada na lamela média composta;
- Para chegar à lamela média composta o licor de cozimento tem que viajar através da parede celular das fibras, abrindo caminhos, cavidades, poros e deixando "um rastro de destruição" entre os demais constituintes da madeira;
- As hemiceluloses e a lignina estão intimamente associadas (ou mesmo ditas "enxertadas") na argamassa que reboca as microfibrilas de celulose na parede celular. Para atacar a lignina, os compostos ativos alcalinos em condições de altas pressões e temperaturas, também atacam as hemiceluloses, degradando-as.

Portanto, frente a essas características processuais, dificilmente conseguiremos ultrapassar com quaisquer madeiras de eucaliptos ou mesmo em condições otimizadas de polpação kraft, a barreira dos 60% plus de rendimento em celulose economicamente branqueável, base peso original de madeira seca.

O setor florestal e os pesquisadores que buscam, otimizar o cozimento kraft têm introduzido fantásticas melhorias tecnológicas na busca de ganhos adicionais de rendimentos. Tanto a qualidade da madeira, como dos cavacos e a própria polpação têm sido alavancadas. Entretanto, apesar dos ganhos serem economicamente interessantes para os fabricantes, frente ao ganho da economia de escala, as limitações de baixa seletividade persistem e acreditamos que persistirão. São causas topoquímicas inerentes

às matérias-primas e também tipicamente químicas, devido às reações indesejadas e inevitáveis, até o momento.

As alterações que estão sendo trabalhadas para otimizar a produção de polpa kraft para o eucalipto estão hoje concentradas em:

1. Qualidade da madeira

- Redução no teor de lignina e de extrativos;
- Modificação na estrutura da lignina reduzindo o teor de lignina altamente condensada e aumentando a relação S/G (siringil/guaiacil);
- Melhoria na porosidade da madeira através da melhor distribuição de vasos e parênquima radial nos estudos de otimização anatômica da madeira;
- Redução no teor de extrativos, principalmente os extrativos que entopem os lúmens de elementos de vasos (tiloses) no cerne da madeira;
- Alterações fisiológicas no processo de formação do cerne, retardando a sua formação para que se possa retardar a colheita e alongar a rotação sem perdas de rendimentos e processabilidade devido à cernificação.

2. Processo kraft propriamente dito

- Substancial melhoria na qualidade dos cavacos em sua homogeneidade e dimensões;
- Substancial avanço na fase de impregnação dos cavacos para melhorar a acessibilidade e o contato do licor de cozimento em todas as regiões da madeira;
- Redução substancial na geração de rejeitos de digestor, nós, palitos, "shives";
- Aceleração da deslignificação (remoção da lignina) pelo uso de aditivos tais como antraquinona, polissulfetos, surfactantes, etc.;
- Com a mesma finalidade, aumento da sulfididade (sulfidez) do licor ao máximo possível sem causar efeitos negativos ambientais (odor desagradável). Em geral, as fábricas têm trabalhado com valores de sulfididade próximos a 40%.
- Otimização das condições de cozimento, tendo sido mais comum a adoção de temperaturas máximas de cozimento mais baixas (entre 140 a 150ºC) e cargas alcalinas distribuídas de forma a se reduzirem os impactos sobre os constituintes holocelulósicos da madeira (mais ou menos 2 a 3 adições repartidas);
- Troca de licores (2 a 3 trocas) para manter baixo dentro do digestor o nível de constituintes dissolvidos de madeira e com isso se facilitar a

difusão dos mesmos para sua saída do interior da parede celular e de dentro dos cavacos em processo de polpação;

- Descarga dos digestores kraft a mais baixas temperaturas para minimizar os danos mecânicos às fibras e com isso reduzir as perdas de resistência das fibras individuais (e por extensão, do papel);
- Alterações na química de formação dos ácidos hexenurônicos para permitir separar melhor os efeitos da polpação e branqueamento sobre as fases de lignina residual e de ácidos hexenurônicos;
- Significativa melhoria da eficiência operacional dos equipamentos da polpação, evitando interrupções operacionais e drastificações desnecessárias e indesejáveis na conversão da madeira;
- Aumento significativo na eficiência energética pela recuperação de calor que era desperdiçado ou perdido em sistemas de "blow", alívio, descarga, etc., etc.

Apesar desses muitos esforços, existem importantes fases da polpação kraft onde a seletividade é inexoravelmente baixa. Essa baixa seletividade ocorre tanto no início do cozimento (impregnação dos cavacos e deslignificação inicial), como em seu final (deslignificação residual). Lembrem-se que só na fase de impregnação dos cavacos e pré-deslignificação, temos uma perda de 25% do peso da madeira e um consumo de 50% do total da carga alcalina aplicada. Desse álcali ativo, existe consumo tanto de NaOH, como de Na_2S, embora seja maior para NaOH. Nessa fase inicial, quando 50% do álcali ativo é já de imediato consumido, o consumo de soda cáustica atinge 55 – 60% do valor inicial e dos íons S^{2-} e HS^- somente 25 – 30%. Por essa razão, a sulfididade aumenta conforme ocorrem as reações de consumo do licor de cozimento.

Na fase de deslignificação principal temos o melhor dos mundos para o processo kraft, sua situação ideal de deslignificação. É a fase de máxima seletividade e eficiência. Remove-se cerca de 60 a 65% da lignina, com um consumo de álcali de apenas 20 a 25% do total aplicado. É a fase preferida dos que produzem celulose e querem ter as fibras individualizadas. Entretanto, não há como começar por ela e se evitar a fase introdutória e danosa da polpação. As razões já são conhecidas por vocês.

As hemiceluloses e parte da celulose são atacadas também nas fases seguintes, não apenas na fase inicial do cozimento. Das hemiceluloses iniciais presentes na madeira, perdem-se cerca de 10 a 14% base madeira original. Ou seja, só pela extração das hemiceluloses, remove-se cerca de 10 a 14% do peso da madeira. Isso corresponde à extração de aproximadamente 40 a 55% das hemiceluloses totais da madeira.

Uma parte significativa das hemiceluloses são de grupos acetila (cerca de 10 a 20% do peso total das hemiceluloses). Esses se perdem em sua totalidade pela degradação pela soda cáustica. Por outro lado, até que a cadeia principal das xilanas é valente e tenta resistir à essa forte alcalinidade como pode. Uma pequena fração das xilanas se reprecipita ao final do

cozimento (estima-se que entre 0,5 a 1,0 % base madeira - dependendo das condições de processo até um pouco mais). A parte degradada se converte em monômeros, dímeros e compostos orgânicos modificados de baixo peso molecular, até mesmo CO_2, que é a etapa mais degradada dessa oxidação e que acaba carbonatando o licor de cozimento. Alguma fração de xilanas fica suspensa no licor de cozimento residual na forma de cadeias um pouco mais longas do que dímeros, trímeros, etc. São fragmentos mais facilmente reprecipitáveis exatamente por estarem suspensos e não ainda totalmente dissolvidos. Ao se reprecipitarem, por não terem mais grupos acetila e urônicos, formam estruturas um pouco mais cristalinas do que eram na forma natural. Entretanto, as mesmas condições que favorecem a reprecipitação de xilanas, são boas para a reprecipitação de lignina. Por essa razão, baixar o pH do término do cozimento para aumentar rendimento pode ser boa prática para a produção de polpas a serem usadas na forma não branqueada, mas não para polpas a serem branqueadas a seguir.

Afinal amigos, o que existe ainda para nós para a otimização da polpação kraft além dessas alterações já mencionadas? Estaremos no limite da atual tecnologia? Teremos novas oportunidades para ganhos mais expressivos? Ou teremos que nos contentar com os mini-ganhos das melhorias contínuas? As múltiplas otimizações que estamos sempre a ver nas revistas técnicas poderão resultar em que mais? Apenas ganhos marginais pequenos? Sabemos que eles mesmo pequenos interessam ao fabricante, exatamente pelo fator escala de produção. Qualquer centavo ganho acaba se multiplicando pela escala enorme de produção das modernas fábricas de celulose. Mas mesmo assim são marginais e pequenos ganhos, de acordo?

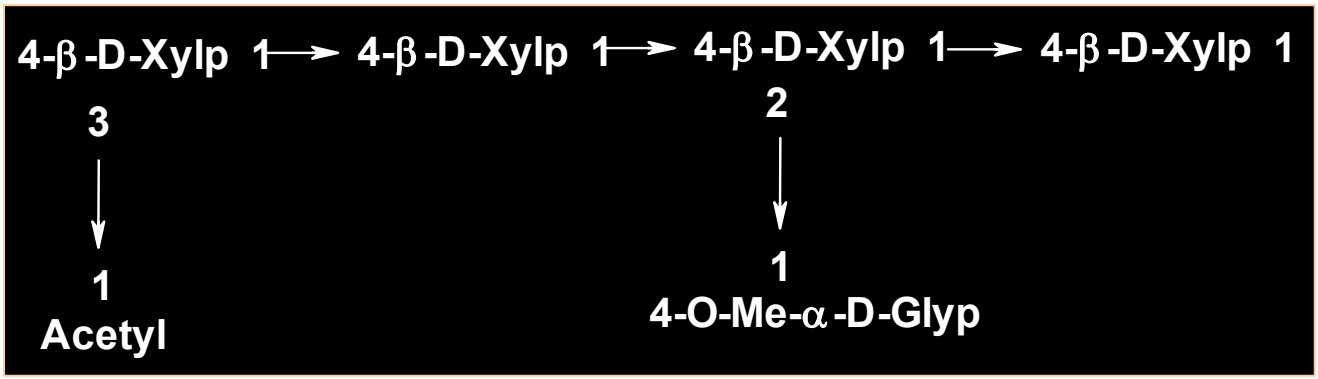
Já lhes colocamos os tipos de oportunidades que existem e onde os nossos pesquisadores têm colocados seus esforços (e que não são poucos). Vou apenas comentar sobre 3 deles, pois a maioria daquilo que lhes mencionamos no início dessa seção já foi debatido no capitulo sobre impregnação dos cavacos pelo licor ou o será no capítulo sobre otimização da polpação kraft, a sair em continuidade a esse atual capítulo.

- **Ácidos hexenurônicos**

Durante a polpação kraft, os grupos ácidos 4-0 metil-glucurônicos das cadeias laterais das xilanas são em parte convertidos a ácidos hexenurônicos (HexAcs). Esse é um fato relevante novo, descoberto há cerca de 15 anos e que revolucionou a química do cozimento e do branqueamento de polpas kraft obtidas de madeiras de folhosas. Como as hemiceluloses de eucaliptos são muito ricas em xilanas, a formação de ácidos hexenurônicos é algo que acontece com intensidade.

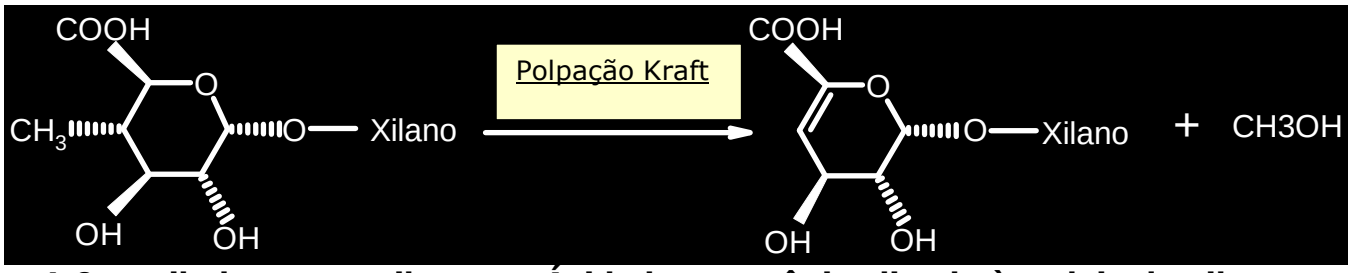
A presença de ramificações de ácidos metil-glucurônicos na madeira dos eucaliptos é característica típica de sua xilana. Os valores repetidos desses grupos na fórmula da xilana são expressivos: entre 2,5 a 4,5% do peso da madeira do eucalipto pode ser atribuído a esses grupos urônicos. Outros 2 a 4% correspondem aos radicais acetila. Portanto, vejam que entre 4,5 a 8,5% do peso seco da madeira do eucalipto correspondem a ramificações das xilanas. Enquanto isso, a cadeia central da xilana aparece em percentagens variadas, conforme a espécie, idade, etc., entre 10 a 20%, ou até mais. Portanto amigos, essas ramificações são mais do que significativas na composição química dos eucaliptos. Nas espécies *E.globulus* e *E.nitens*, as xilanas são até mesmo mais abundantes do que a lignina nas suas madeiras.

Esquema da molécula ramificada da xilana de madeiras de folhosas



Ramificações de acetila **Ramificações de grupos urônicos**

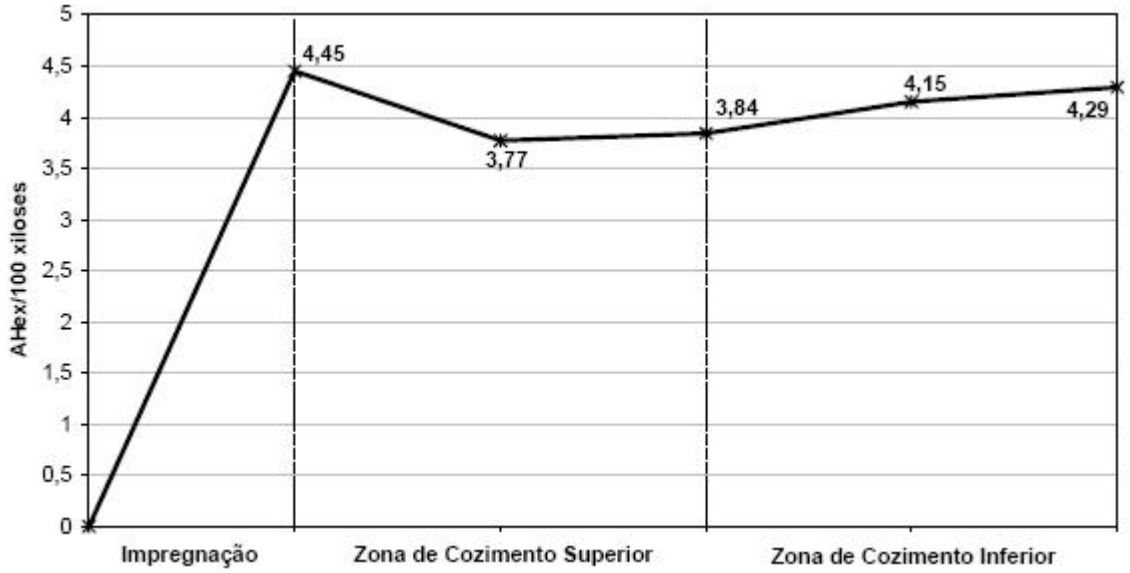
Formação de ácido hexenurônico



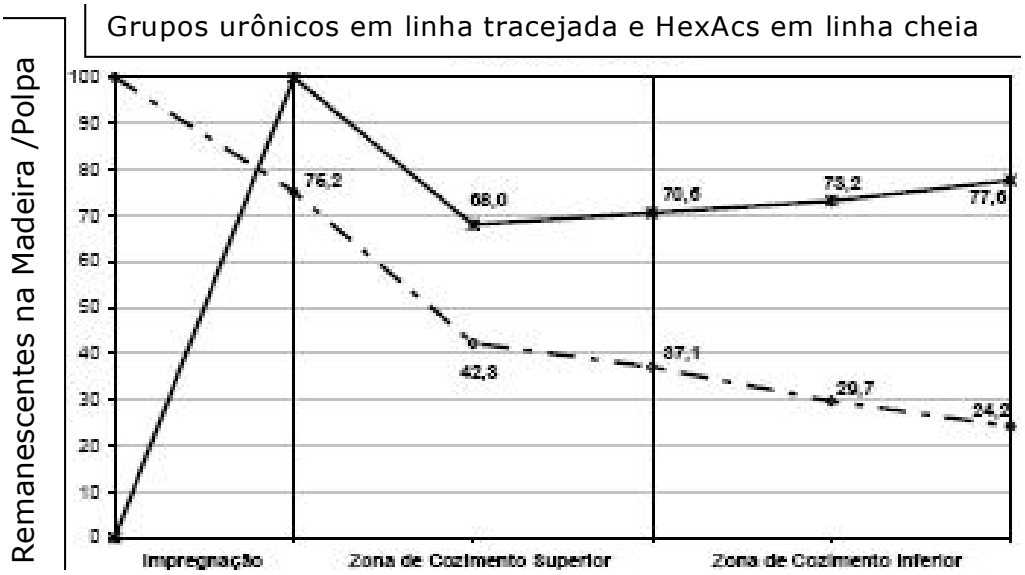
4-0 metil glucurono xilana **Ácido hexenurônico ligado à cadeia de xilana**

Essa transformação química passa a ocorrer já no início do cozimento, ainda na fase de impregnação dos cavacos e de deslignificação inicial. Ela se prolonga com o avanço do cozimento.

Os ácidos hexenurônicos são relativamente estáveis nas condições alcalinas kraft, podendo eventualmente serem mais degradados quando se trabalham com condições de elevada alcalinidade e temperaturas altas. Entretanto, isso não é uma solução para sua remoção, pois implica em degradação de carboidratos e perda de rendimento.



Teor de ácidos hexenurônicos por 100 unidades de xilose ao longo da polpação kraft Lo-Solids de eucalipto (Pimenta et al., 2007)



Comportamento dos grupos urônicos e ácidos hexenurônicos ao longo do cozimento kraft Lo-Solids (Pimenta et al., 2007)

Em geral, os ácidos hexenurônicos são medidos como μmoles de HexAcs por grama de polpa, ou em unidade equivalente (por exemplo milimoles/kg polpa). Seus valores mais usuais estão entre 25 a 80, dependendo das condições de cozimento e da qualidade da madeira.

Os ácidos hexenurônicos persistem nas paredes celulares das polpas e ali permanecem ligados à estrutura da fibra, mesmo após a lavagem intensa da polpa. São também resistentes à deslignificação com oxigênio e extrações alcalinas no branqueamento. Resultam em consumo adicional de oxidantes no branqueamento e sua remoção implica em perdas de rendimentos.

Quando se faz a determinação do número kappa da polpa para se ter um indicador do residual de lignina, os ácidos hexenurônicos consomem permanganato de potássio e por essa razão são medidos como parte do número kappa. Logo, eles acabam dando uma falsa indicação da "lignina residual" na polpa. Essa contribuição dos ácidos hexenurônicos no número kappa é significativa. A literatura mostra que a cada unidade de número kappa corresponde a cerca de 10 a 11,9 μmoles de HexAcs por grama de polpa seca. Portanto, os valores usuais de 20 a 80 como μmoles de HexAcs por grama de polpa seca dão falsos valores de lignina no número kappa que variam de 1 a 8 unidades. Para uma polpa kraft não branqueada com número kappa de 17 e com 45 μmoles de HexAcs por grama de polpa seca, o valor desse kappa que corresponde aos HexAcs seria entre 3,8 a 4,5. Logo, o número kappa correspondente apenas à lignina residual seria entre 12,5 a 13,2.

Conhecendo-se melhor essa química dos HexAcs e as formas de se prevenir a sua formação, ou modificá-la, pode-se melhor otimizar a polpação kraft e o branqueamento dos eucaliptos. Até mesmo o término da polpação acaba sendo baseada em números fantasiados pelos HexAcs. Em geral, os técnicos encerram seu cozimento com base no número kappa da polpa, acreditando que estejam medindo a sua lignina residual. Mas afinal, qual número kappa deveriam então medir? Os ácidos hexenurônicos são componentes importantes desse número kappa e não tem nada a ver com a degradação da lamela média composta e com a remoção da lignina da parede celular da fibras dos eucaliptos. Por isso, é essencial que as fábricas revejam muito bem o momento de encerramento de seus cozimentos, separando esses efeitos para melhor definir quando acabar a polpação kraft. Caso contrário, podem estar jogando madeira ou produção diária fora; pior que isso, muito dinheiro também. Isso porque as perdas de rendimento na polpação poderiam ser minimizadas pelo térmico do cozimento em ponto mais otimizado, talvez em números kappa ligeiramente mais altos.

Sabemos que os ácidos hexenurônicos são hidrolisáveis em condições ácidas e a quente, dando origem a etapas de branqueamento para sua remoção. Infelizmente, acaba-se por consumir reagentes caros e se perde algo de rendimento (cerca de 0,5 a 1%).

Há estudos visando a encerrar os cozimentos kraft em números kappa mais elevados. Essa pode ser uma alternativa interessante aos fabricantes de celulose de eucalipto. Ao se encerrar uma polpação com número kappa 22 e teor de HexAcs de 50 - 60 μmoles de HexAcs por grama de polpa, teremos na verdade um número kappa devido à lignina residual de 17. Caso essa polpa venha a ser tratada com ácido forte a quente para hidrólise dos HexAcs e também sofra uma deslignificação alcalina com oxigênio, poderemos ofertar ao branqueamento uma polpa com número kappa aproximadamente 10 – 11, apenas devido à lignina residual. Essa qualidade é definitivamente compatível ao que se hoje pratica nas unidades de branqueamento e oferece a possível alternativa de mínimo consumo de químicos e máxima branqueabilidade e rendimentos.

- **Deslignificação residual**

Sugerem-se maiores otimizações nessa fase de deslignificação residual, quando temos números kappa na polpa a partir de 25 e decrescendo com o avanço dessa etapa. Uma alternativa seria se encerrar a polpação a números kappa mais elevados e se valer de alguma energia mecânica para o desfibramento. Em fase seguinte, essa lignina residual da lamela média composta e em $(M+P)_{corner}$, portanto, mais exposta, poderia ser atacada de maneira mais seletiva, por exemplo, na deslignificação com oxigênio. O grande e intrigante problema é que mesmo a deslignificação com oxigênio também ataca e solubiliza constituintes holocelulósicos da polpa. Seus preferidos são também as hemiceluloses.

- **Novas tecnologias de ruptura**

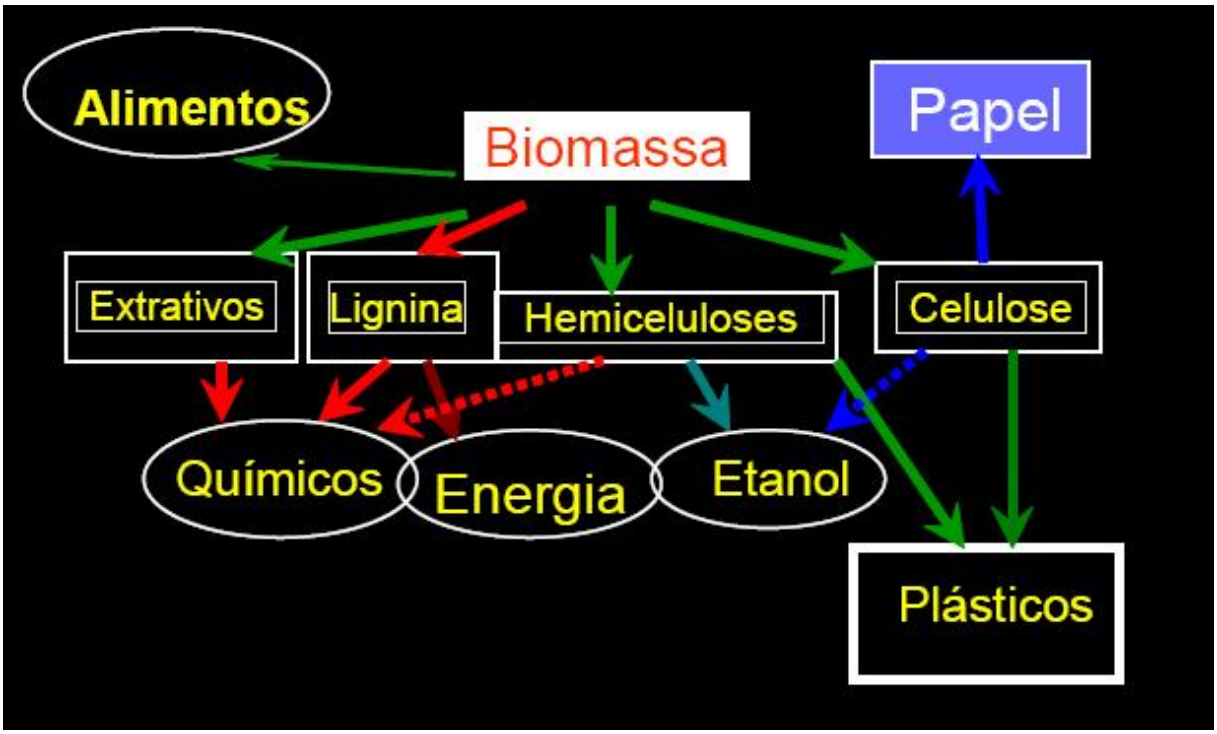
Hoje, as grandes esperanças para novos e significativos ganhos na polpação kraft estão apoiadas na evolução do conceito das biorefinarias. Essa pode ser uma nova e promissora fase de vida para a polpação kraft. Já que é inevitável a perda de cerca de 25% da madeira logo no início da polpação, porque não remover seletivamente essa fração da madeira e usá-la para outros produtos valiosos parta a sociedade humana, tais como: ácido acético, taninos, polifenóis, xilitol, etanol, metanol, lignina, açúcares, biocombustíveis mistos ou purificados, etc., etc.

O conceito de fábricas de celulose atuando como biorefinarias sofisticas e de variada complexidade está em plena expansão nos programas de pesquisa tecnológica de nossa indústria. Além de serem obtidos novos e demandados produtos para a humanidade, a própria fábrica de celulose kraft ficaria com a vida mais facilitada. A remoção de parte dessa madeira, por exemplo, por hidrólise aquosa ou por solventes específicos, vai ajudar a

melhorar a acessibilidade da lamela média ao licor de cozimento. A clivagem de ligações entre hemiceluloses e lignina e a abertura de novos poros e vazios na parede celular pela extração desses compostos vão ajudar a afrouxar a estrutura da parede celular e facilitar a polpação kraft. Significativas reduções no consumo de álcali ativo serão alcançadas. Afinal, aquele consumo de luxo no início da polpação kraft correspondendo a 50% do álcali aplicado poderá ser bastante reduzido. São economias relevantes e estimulantes.

As fábricas kraft se diversificariam e teriam faces diferentes de acordo com a opção dos produtos a fabricar ou dos mercados a atingir. Apesar do processo kraft manter seus fundamentos na fase de deslignificação principal, outras tecnologias se completariam para oferecer oportunidades de novos negócios na cadeia produtiva da madeira. Dessa forma, Carl Dahl poderia continuar descansando orgulhoso de seus feitos ao descobrir esse processo kraft de polpação.

Existem também inúmeras (até mesmo inimagináveis) possibilidades para uso dessa lignina extraída e não mais apenas para queima em caldeira de recuperação. As novas pesquisas estarão sem dúvidas orientando um melhor e mais ecoeficiente aproveitamento dessa fantástica molécula que a mãe Natureza ofereceu aos vegetais de forma gratuita. Cabe a nós estudar mais isso tudo e encontrar maior nobreza para ela do que apenas arder na fornalha das caldeiras de recuperação.



A complexidade da biomassa e os novos e promissores negócios do setor de celulose e papel (Foelkel, 2008)

==========

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Planta Nueva Aldea – Arauco. Foto: Osses, 2009

Quando me programei para lhes contar sobre a produção de celulose kraft a partir da madeira dos eucaliptos decidi que faria isso de maneira singular. Não seria um curso de polpação ou de cinética kraft e nem tampouco um lugar para se aprender coisas básicas ou sobre maquinários. Para isso existem outras fontes. Minha meta era lhes transmitir o que aprendi ao longo de minha carreira tentando entender o que estava acontecendo com a madeira do eucalipto a nível ultramicroscópico e de seus constituintes químicos. Sabia que seria um desafio fazer isso de forma didática e não muito aborrecida. Afinal, muita gente fica assustada ou desinteressada ao ouvir falar de microscopia eletrônica e de componentes químicos em reação ao longo da polpação. Mas era um desafio meu e decidi enfrentá-lo. Quero com esse capítulo que vocês sintam-se na posição de um cavaco de madeira de eucalipto, com suas células anatômicas e constituintes químicos entrando em um digestor para sofrer cozimento kraft. Quais serão as surpresas que enfrentará? Quais serão as coisas que acontecerão com ele? Como suas características vitais serão modificadas? O que sobrará ao final? O que será removido e porque? Como otimizar isso? Como melhorar o processo frente aos novos paradigmas tecnológicos? Onde está o futuro?

Enfim, são tantas as coisas que gostaria de lhes contar que dividi essa série em 5 capítulos: em um já lhes contei sobre a importante etapa de

impregnação dos cavacos pelo licor de cozimento. Nesse capítulo atual lhes trouxe o que acontece com os cavacos e como sua estrutura e constituição interferem ou se alteram com a polpação kraft. Restam mais três capítulos dentro dessa série. Em um mais lhes falarei sobre as reações (e cinética química) a nível de moléculas e elementos e que acontecem durante as diversas fases do cozimento, tanto com a madeira, como com os licores. Finalmente, escreverei sobre as melhores condições para se produzir polpas celulósicas de eucalipto, mostrando o que melhor se sabe sobre as otimizações do processo kraft, com base nos conceitos tecnológicos disponíveis na atualidade. Pretendo fazer isso sob a ótica da própria polpação (otimizando o processo) e sobre o que acontece com as propriedades das polpas resultantes (otimizando o produto).

Amigos, terminei uma das recém enunciadas frases com as palavras "disponíveis na atualidade" porque estou antevendo significativas mudanças conceituais nas nossas fábricas de produção de celulose kraft em poucos anos mais. Existe definitivamente um fantástico caminho de ricas oportunidades, elas estão nos aguardando para serem cultivadas.

Todas as fantásticas pesquisas realizadas na última década sobre o processo kraft têm-nos revelado uma verdade não muito conveniente: está muito difícil alavancar novos e substanciais ganhos em rendimentos e em redução de consumo de madeira com base nos conhecimentos atuais da físico-química da polpação kraft. Isso tem sido válido para as madeiras de eucaliptos e para todas as outras mais matérias-primas lenhosas em uso industrial no mundo. Sabemos que existem ainda ganhos potenciais nas áreas de eficiências energéticas e ambientais e na otimização nos processos unitários de transferência de calor e de fluxos mássicos e na continuidade operacional. Entretanto, toda essa atual tecnologia de produção de celulose é capital intensiva e demasiadamente amadurecida. Será que não existiriam riscos de se investir fabulosas somas de dinheiro em construir novas fábricas se valendo de um processo que poder sofrer alterações conceituais significativas em poucos anos mais?

Algumas áreas vejo como propensas a sofrerem grandes mudanças conceituais, como:

- Preparação da madeira e cavacos: as alterações nessa etapa dependerão muito das frações e tipos de materiais que serão demandados pelas diversas "biorefinarias" a funcionar concomitantemente à fábrica kraft.
- Caldeira de recuperação do licor: poderá faltar material orgânico para queimar nas caldeiras devido à gaseificação do licor, ou retirada para matéria-prima para as biorefinarias ou pela própria destinação comercial para a lignina purificada.
- Área de preparação de licor: deverá ser significativamente menor, já que o atual consumo de luxo de licor de cerca de 50% para dissolver o

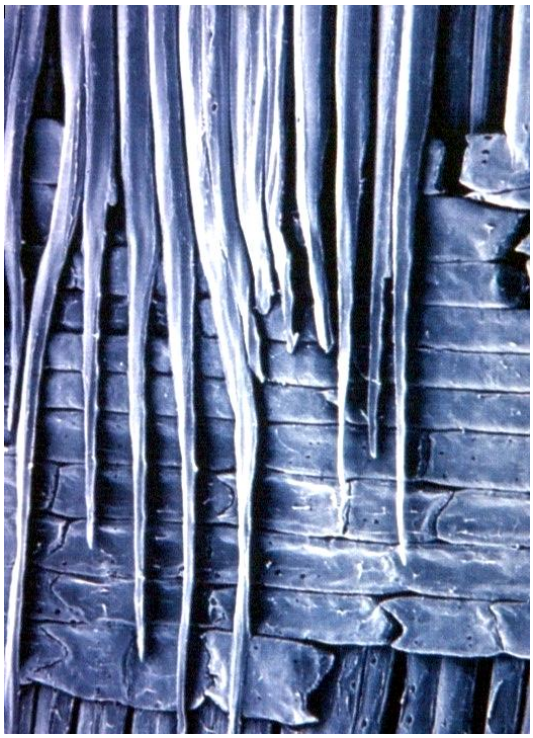
que não deveria ser dissolvido da madeira poderá deixar de ser necessário.

- Digestores: as dimensões desses equipamentos e as quantidades de álcali ativo para deslignificar a madeira deverão sofrer grandes reduções com a consolidação do conceito de fábricas kraft associadas a biorefinarias.

Essas são ameaças e, ao mesmo tempo, oportunidades incríveis. O mundo tecnológico está turbilhonando. A principal razão é muito simples. Os poderosos fabricantes de celulose e de papel do Hemisfério Norte perderam competitividade em função de suas madeiras estarem muito caras para se fabricar produtos cada vez mais baratos para a sociedade, como os papéis. A solução está para eles na inovação - não restam dúvidas que isso os centros de pesquisas saberão responder muito bem às novas demandas. Nada mais natural que exista um enorme esforço para novas tecnologias de ruptura para as fábricas de celulose. Como o ser humano tem na sua capacidade inventiva e inovadora um de seus mais qualificados bens presenteados por quem nos criou, certamente estamos próximos de uma nova era para as fábricas de celulose. Isso será acelerado pelas exigências de novas fontes de combustíveis líquidos para continuidade de movimentação das máquinas de conforto que criamos para nossa sociedade.

Muito provavelmente o processo kraft deixará de ser o ator principal nas nossas fábricas de celulose e papel, para ser mais um dos componentes do elenco. Continuará sendo muito importante, tenho certeza disso, mas atuará complementando-se com outros processos químicos vitais. Maiores serão as felicidades dos engenheiros químicos, que terão novas operações unitárias para se ocuparem e a otimizar nas futuras fábricas de celulose. Muito bom isso tudo, porque o que for desenvolvido de inovador para as madeiras do Hemisfério Norte, certamente será também adequado e aperfeiçoado para nossa madeira favorita e competitiva, que é a dos eucaliptos. Portanto, que venham as mudanças, elas servirão para nos motivar a competir melhor ainda. Só espero que consigamos entender tão bem das novas tecnologias como entendemos hoje da polpação kraft da madeira dos eucaliptos.

Entretanto amigos, não se esqueçam, a simplicidade, a eficiência e a sustentabilidade deverão ser metas constantes desses desenvolvimentos. Tecnologias complexas e de baixas performances não deverão se consagrar: a regra é clara para todos. Tampouco serão vitoriosas as tecnologias de altas demandas de capital. Em futuro próximo, tão logo evoluam um pouco mais essas novas tecnologias que se mesclarão ao processo kraft, lhes brindarei com mais um capítulo de nosso **Eucalyptus Online Book**. Aguardem e obrigado pelo prestígio de sua leitura.



Fibras e parênquimas radiais – Maravilhas da Natureza na forma de arte como um presente para todos nós

Boa sorte, mas por favor apressem-se e não dispensem da ajuda dos excelentes pesquisadores que já vem trabalhando na otimização do cozimento kraft e suas potenciais novas rotas tecnológicas. Continuem lendo e estudando: o retorno aos livros e às fontes de conhecimentos se tornam cada vez mais essenciais.

==========

REFERÊNCIAS DA LITERATURA E SUGESTÕES PARA LEITURA

Meus amigos, estou, a seguir, disponibilizando textos que guardam relação direta com o que apresentamos nesse capítulo. Muitos desses textos são altamente relevantes e podem ser obtidos para leitura ou downloading (total ou resumo) via Web. Outros, mais antigos, ainda da era pré-Internet, só mesmo em bibliografias como revistas, livros ou palestras encontrados em bibliotecas especializadas. Muitos dos textos apresentados estão nos idiomas Português ou Espanhol, devido às muitas pesquisas com os eucaliptos realizadas no Brasil, Argentina e Portugal. A maioria porém possui um sumário no idioma Inglês, para aqueles não familiarizados com o Português ou Espanhol.

É muito importante que vocês procurem navegar e ler alguns desses documentos. Eles nos contam com grande clareza e detalhes os passos que levam os cavacos de madeira de eucalipto a se transformarem em celulose através do processo kraft de polpação. Nossa meta é disponibilizar a vocês farto material para complementar e dar suporte àquilo que lhes trouxemos nesse capítulo. Divirtam-se navegando e aprendam muito com nossos autores selecionados.

Abreu, H.S.; Latorraca, J.V.E.; Pereira, R.P.W.; Monteiro, M.B.O.; Abreu, F.A.; Amparado, K.F. **A supramolecular proposal of lignin structure and its relation with the wood properties.** Anais da Academia Brasileira de Ciências 81(1): 137 – 142. (2009)
Disponível em:
http://www.scielo.br/pdf/aabc/v81n1/a14v81n1.pdf

Albuquerque Neto, J.B.; Milanez, A.F. **Rendimento em processo industrial de polpação kraft.** II CIADICYP. Apresentação em PowerPoint: 19 slides. (2002)

Almeida, F.S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solids para madeiras de eucalipto.** Dissertação de Mestrado. ESALQ/USP – Universidade de São Paulo. 131 pp. (2003)
Disponível em:
http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11150/tde-06112003-135906

Almeida, J.M. **Estudos de maximização de rendimento e monitoramento da degradação dos constituintes da madeira de *Eucalyptus* em processo kraft contínuo**. Tese de Doutorado. UFV – Universidade Federal de Viçosa. 140 pp. (1999)

Almeida, J.M.; Gomide, J.L. **Monitoramento da remoção dos constituintes da madeira de *Eucalyptus* e consumo de reagentes em processo kraft contínuo modificado**. 32º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 17 pp. (1999)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Remo%E7%E3o%20constituintes%20madeira%20eucalipto%20processo%20kraft.pdf

Almeida, J.M.; Gomide, J.L.; Colodette, J.L.; Silva, D.J. **Estudo de alternativas técnicas para aumento de rendimento na polpação kraft contínua de *Eucalyptus***. Revista Árvore 24(3): 333 – 340. (2000)

Almeida, J.M.; Gomide, J.L.; Silva, D.J. **Dissolução dos constituintes da madeira de eucalipto ao longo dos processos kraft contínuo convencional e aditivado**. Revista Árvore 24(2): 215 – 222. (2000)
Disponível em:
http://books.google.com.br/books?id=6XWaAAAAIAAJ&pg=PA121&lpg=PA121&dq=%22Dissolu%C3%A7%C3%A3o+dos+constituintes+da+madeira+de+eucalipto+ao+longo+dos+processos+kraft+cont%C3%ADnuo+convencional+e+aditivado%22&source=bl&ots=GHv0UW3jhX&sig=wULxsBI3rodfyo6KEDKScjfzm6U&hl=pt-BR&ei=qtcRSo6DD4aEtwfWqfSJCA&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1

Argyropoulos, D.S. **Recent advances in wood chemistry.** Apresentação em PowerPoint: 63 slides. (Sem referência de fonte e de data)

Armstrong, M. **Wood quality. A review of wood quality requirements for processing and the development of non-destructive evaluation techniques for wood quality traits.** Hardwood Queensland Report Number 06. 35 pp. (2003)
Disponível em:
http://www2.dpi.qld.gov.au/extra/pdf/hardwoods/hqreport6.pdf

Axegard, P.; Backlund, B.; Tomani, P. **The pulp mill based biorefinery**. PulPaper Conference. Apresentação em PowerPoint: 43 slides. (2007)

Disponível em:
http://www.lignoboost.com/upload/Lignoboost/Biorefinery%20PulPaper%20H-fors%202007.pdf

Balakshin, M.Y.; Evtuguin, D.V.; Pascoal Neto, C.; Silva, A.M.S. **Lignin-carbohydrate complex in *Eucalyptus globulus* wood and kraft pulps.** 7th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components. Oral presentations. p. 53 – 60. (2001)

Bamber, R.K. **The wood anatomy of eucalypts and papermaking**. Appita 38(3): 210 – 216. (1985)

Barahona Olmos, G.L. **Variación de la composición química en albura, duramen y altura de la madera pulpable de *Eucalyptus globulus* proveniente de Monte Alto y Monte Bajo.** Trabalho de Titulação. Universidad de Chile. 87 pp. (2005)
Disponível em:
http://www.cybertesis.cl/tesis/uchile/2005/barahona_g/sources/barahona_g.pdf

Bassa, A.; Silva Jr., F.; Sacon, V.M.; Barrichelo, L.E.G. **Processos de polpação *kraft* convencional e modificado, com madeiras de *E. grandis* e híbrido (*E . grandis x E. urophylla*).** 35º Congresso Anual ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 24 pp. (2002)
Disponível em:
http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc085.pdf (em Word)
http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc416.pdf (em PowerPoint)

Bassa, A.; Bassa, A.G.M.C.; Sacon, V.M.; Valle, C.F. **Seleção e caracterização de clones de eucaliptos considerando parâmetros silviculturais, tecnológicos e de produto final.** II ICEP – International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. 20 pp. (2005)
Disponível em:
http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Eventos/SessaoIIPalestra1VCP.pdf

Bassa, A.G.M.C.; Duarte, F.A.S.; Silva Jr., F.G.; Sacon, V.M. **The effect of alkali charge on *Eucalyptus spp.* kraft pulp.** TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference Proceedings. 11 pp. (2006)
Disponível em:
http://www.lqce.esalq.usp.br/arquivos/the_efects.pdf

Bassa, A.G.M.C.; Silva Jr., F.G.; Sacon, V.M. **Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda* para**

produção de celulose através do processo Lo-Solids. Scientia Forestalis 75: 19 – 29. (2007)
Disponível em:
http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr75/cap02.pdf

Baucher, M.; Halpin, C.; Petit-Conil, M.; Boerjan, W. **Lignin: genetic engineering and impact on pulping.** Critical Review in Biochemistry and Molecular Biology 38: 305 – 350. (2003)
Disponível em:
http://www.informapharmascience.com/doi/pdf/10.1080/10409230391036757

Busnardo, C.A.; Foelkel, C.E.B. **Impregnação dos cavacos de *Eucalyptus urophylla* pelo licor alcalino kraft durante o cozimento. I – Penetração**. 12º Congresso Anual da ABCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 08 pp. (1979)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1979.%20Impregna%E7%E3o%20cavacos.%20Penetra%E7%E3o.pdf

Busnardo, C.A. **Estudos sobre a deslignificação da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, pelo processo kraft, para produção de celulose.** Tese de Mestrado. UFV – Universidade Federal de Viçosa. 216 pp. (1981)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ufv/Carlos%20Busnardo.pdf

Busnardo, C.A.; Foelkel, C.E.B.; Regazzi, A.J. **Deslignificação da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida pelo processo kraft. I. Alterações na composição da madeira/"polpa".** XV Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 19 pp. (1982)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1982.%20Tese%20Busnardo%20parte%201.pdf

Busnardo, C.A.; Foelkel, C.E.B.; Regazzi, A.J. **Deslignificação da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida pelo processo kraft. II. Variações na composição física e química do licor residual.** XV Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 28 pp. (1982)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1982.%20Tese%20busnardo%20parte%202.pdf

Butterfield, B.G.; Meylan, B.A. **Three-dimensional structure of wood: an ultrastructural approach**. Taylor&Francis. 103 pp. (1980)

Disponível em:
http://books.google.com.br/books?id=m8MOAAAAQAAJ&printsec=frontcover

Caldeira, A.F. **Efeito das condições de processo sobre a produção de ácidos hexenurônicos em polpas celulósicas.** Dissertação de Mestrado. USP – Universidade de São Paulo. 124 pp. (2007)
Disponível em:
http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-30082007-101823

Carvalho, M.G.V.S. **Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus***. Tese de Doutorado. Universidade de Coimbra. 269 pp. (1999)
Disponível resumo em:
http://estudogeral.sib.uc.pt:8080/dspace/handle/10316/2024

Chan, F.; Nelson, P.F.; Nguyen, K.L.; Wallis, A.F.A. **Chemical transformations of eucalypt wood components during kraft delignification.** 47th APPITA Conference Proceedings. p.: 757 – 764. (1993)

Colodette, J.L. **The chemistry of *Eucalyptus* wood.** IV ICEP – International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. Apresentação em PowerPoint: 84 slides. (2009)

Colodette, J.L.; Gomide, J.L.; Girard, R.; Jaaskelainen, A.-S.; Argyropoulos, D.S. **Influence of pulping conditions on eucalyptus kraft pulp yield, quality and bleachability.** TAPPI Journal 1(1). (2002)
Disponível resumo em:
http://www.tappi.org/s_tappi/sec_publications.asp?CID=4931&DID=525220

Colodette, J.L.; Gomide, J.L.; Magaton, A.S.; Pedrazzi, C. **The importance of wood density and chemistry on *Eucalyptus* clone selection.** IV ICEP – International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. Apresentação em PowerPoint: 59 slides. (2009)

Costa, M.M.; Gomide, J.L.; Zanuttini, M.; Souza, E.; Brum Neto, M. **Estudos sobre a impregnação de cavacos de *Eucalyptus spp*.** 37º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 11 pp. (2004)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Impregna%E7%E3o%20paper%20marcelo%20costa%20abtcp2004.pdf

Courchene, C.E. **The tried, the true and the new. Getting more pulp from chips. Modifications to the kraft process for increased yield**. TAPPI Breaking the Pulp Yield Barrier Seminar. 14 pp. (1998)
Disponível em:
http://smartech.gatech.edu/bitstream/1853/2087/1/tps-698.pdf

Cronshaw, J. **The fine structure of the pits of *Eucalyptus regnans* and their relation to the movement of liquids into the wood**. Australian Journal of Botany 85(1): 51 – 57. (1960)
Disponível resumo em:
http://www.publish.csiro.au/nid/65/paper/BT9600051.htm

Danielsson, S.; Lindström, M.E. **Utilization of black liquor xylan to increase tensile properties of kraft pulp.** III ICEP – International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. 04 pp. (2007)
Disponível em:
http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Eventos/430/3DanielssonOral.pdf

Donaldson, L. **Review – Microfibril angle: measurement, variation and relationships.** Umea Plant Science Centre. 55 pp. (Sem referência de data)
Disponível em:
http://www.upsc.se/documents/master/BBFPS/donaldson.pdf

Duarte, F.A.S. **Avaliação da madeira de *Betula pendula*, *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* destinadas à produção de polpa celulósica kraft.** Dissertação de Mestrado. ESALQ/USP – Universidade de São Paulo. 107 pp. (2007)
Disponível em:
http://www.ipef.br/servicos/teses/arquivos/duarte,fas.pdf

Duchesne, I.; Daniel, G. **The ultrastructure of wood fibre surfaces as shown by a variety of microscopical methods - a review.** Nordic Pulp and Paper Research Journal 14(2): 129 – 139. (1999)

Ek, M.; Gustavsson, C.; Kadiric, J.; Teder, A. **Formation and dissolution/degradation of hexenuronic acids during kraft pulping of *Eucalyptus globulus*.** 7th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components. Oral presentations. p. 99 – 106. (2001)

Ferreira, C.R.; Fantini Jr., M.; Colodette, J.L.; Gomide, J.L.; Carvalho, A.M.M.L. **Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: Parte 1- Qualidade da madeira para produção de celulose.** Scientia Forestalis 70: 161 – 170. (2006)
Disponível em:

http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr70/cap16.pdf

Ferreira, S. **Lenho de tração em *Eucalyptus spp.* cultivado em diferentes topografias.** Tese de Doutorado. UFLA – Universidade Federal de Lavras. 170 pp. (2007)
Disponível em:
http://bibtede.ufla.br/tede//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1011

Foelkel, C.E.B. **O processo de separação das fibras**. In "Química dos Processos de Produção de Celulose – TEC 331: T-7". CENIBRA UFV. 11 pp. (1977)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ufv/03.%20Qu%EDmica%20dos%20Processos%20de%20Produ%E7ao%20de%20Celulose.%201977.1979.pdf

Foelkel, C. **Biorefinarias: quem necessita delas e para quê?** X Congresso Florestal Estadual de Nova Prata. Apresentação em PowerPoint: 50 slides. (2008)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/Palestras/Biorefinarias_1_%20%20FOELKEL%20%20Nova%20Prata.pdf

Foelkel, C. **Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos.** Eucalyptus Online Book. Capítulo 14. 111 pp. (2009)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT14_PropPapeleiras.pdf

Foelkel, C. **O processo de impregnação dos cavacos de madeira de eucalipto pelo licor kraft de cozimento.** Eucalyptus Online Book. Capítulo 15. 97 pp. (2009)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT15_ImpregnacaoCavacos.pdf

Foelkel, C. **Poder calorífico do licor.** Seção Pergunte ao Euca Expert: Pergunta 12. Acesso em 17.07.2009
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/eucaexpert/Pergunta%2012.doc

Gierer, J. **Chemistry of delignification. Part 1: General concept and reactions during pulping.** Wood Science and Technology 19: 289 – 312. (1985)
Disponível resumo em:
http://www.springerlink.com/content/t702004p68n6h4l4

Gierer, J. **Chemistry of delignification. Part 2: Reactions of lignin during bleaching.** Wood Science and Technology 20: 01 – 33. (1986)
Disponível resumo em:
http://www.springerlink.com/content/t0p57urh67273252

Gomide, J.L. **The chemistry of alkaline pulping.** Ph.D. proposal. NCSU – North Carolina State University. 68 pp. (1977)

Gomide, J.L. **Tendências na polpação kraft de *Eucalyptus*.** Laboratório de Celulose e Papel - UFV – Universidade Federal de Viçosa. Apresentação em PowerPoint: 41 slides. (2003a)

Gomide, J.L. **Tecnologia e química da polpação kraft de *Eucalyptus*.** Laboratório de Celulose e Papel - UFV – Universidade Federal de Viçosa. Apresentação em PowerPoint: 34 slides. (2003b)

Gomide, J.L. **Estrutura anatômica e densidade da madeira.** Laboratório de Celulose e Papel - UFV – Universidade Federal de Viçosa. Apresentação em PowerPoint: 40 slides. (2003c)

Gomide, J.L. **Produção de celulose de *Eucalyptus* no Brasil: desafios e novos desenvolvimentos.** Congresso ABTCP/TAPPI. Apresentação em PowerPoint: 30 slides. (2006)

Gomide, J.L.; Colodette, J.L.; Oliveira, R.C.; Silva, C.M. **Caracterização tenológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil.** Revista Árvore 29(1): 129 – 137. (2005)
Disponível em:
http://www.scielo.br/pdf/rarv/v29n1/24242.pdf

Gomide, J.L.; Fantuzzi Neto, H. **Aspectos fundamentais da polpação kraft de madeira de *Eucalyptus*.** O Papel 61(3): 62-68. (2000)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Dissolu%E7%E3o%20constituintes%20madeira%20eucalipto%20cozimento%20kraf.pdf

Graça, J. **Composição química da madeira de eucalipto (*Eucalyptus globulus* L.).** Instituto Superior de Agronomia Portugal. 34 pp. (Sem referência de data)
Disponível em:
http://www.isa.utl.pt/def/files/File/disciplinas/tpf/PF_Mod2_QuimicaEucalipto.pdf

Green, J.W.; Pearl, I.A.; Hardacker, K.W.; Andrews, B.D.; Haigh, F.C. **The peeling reaction in alkaline pulping**. TAPPI Journal 60(10): 120 – 125. (1977)

Gullichsen, J. **Pulp mill technologies in the future?** Helsinki University of Technology. Apresentação em PowerPoint: 23 slides. (s/d)

Hartler, N.; Danielsson, O.; Ryrberg, G. **Mechanical fiber separation in kraft pulping systems.** Tappi Journal 59(9). 04 pp. (1976)

Hattula, T. **Effect of kraft cooking on the ultrastructure of wood cellulose**. Paperi ja Puu Papper och Trä 12: 926 – 931. (1986)

Hillis, W.E. **Properties of eucalypt woods of importance to the pulp and paper industry**. Appita Journal 26(2): 113 – 121. (1972)

Ilic, J. **Wood of *Eucalyptus*. Part 1 – Distinguishing three species from the ash group (*E. regnans, E. delegatensis* and *E.obliqua*).** IAWA Journal 18(1): 27 – 36. (1997)
Disponível em:
http://bio.kuleuven.be/sys/iawa/IAWA%20J%20pdf's/18.no.1-4.1997/18.1.27_36.pdf

Ilvessalo-Pfäffli, M.-S. **Fiber atlas: identification of papermaking fibers**. 400 pp. (1995)
Disponível em:
http://books.google.com.br/books?id=jVXarsglcXgC&pg=PA254&lpg=PA254&dq=fibers+pits+eucalyptus+rays+vessels&source=bl&ots=b8xzFgIRav&sig=dcXrzdpe24OfHIHK5B6l0j7xdvc&hl=pt-BR&ei=SyYPSoa-BtCLtgeM9cSNCA&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1

Jacobson, A. **Diffusion of chemicals into green wood**. Dissertação. Georgia Institute of Technology. 132 pp. (2006)
Disponível em:
http://etd.gatech.edu/theses/available/etd-04062006-151453/unrestricted/jacobson_aaron_200605_phd.pdf

Jansen, S.; Pletsers, A.; Rabaey, D.; Lens, F. **Vestured pits: a diagnostic character in the secondary xylem of *Myrtales***. Journal of Tropical Forest Science 20(4): 328 – 339. (2008)
Disponível em:
http://info.frim.gov.my/cfdocs/infocenter/Korporat/2003Publications/Links/JTFS%2020(4)/10.%20S.%20Jansen.pdf

Jiménez, G.; Chian, D-S.; McKean, W.T.; Gustafson, R.R. **Experimental and theoretical studies to improve pulp uniformity**. 1990 TAPPI Pulping Conference. p. 49 – 53. (1990)
Disponível resumo em:
http://www.tappi.org/s_tappi/doc_bookstore.asp?CID=5751&DID=516739

Johansson, D. **Carbohydrate degradation and dissolution during kraft cooking: modelling of kinetic results.** Tese de Licenciatura. Karlstad University. (2008)
Disponível em:
http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?searchId=3&pid=diva2:5580

Johnson, T.; Johnson, B.; Gleadow, P. **The fiberline of the future**. Pulp and Paper International. March. (2009)
Disponível em:
http://www.risiinfo.com/techchannels/pulping/The-fiberline-of-the-future.html

Kerr, A.J. **The kinetics of kraft pulping – Progress in the development of a mathematical model.** Appita 24(3): 180 – 188. (1970)

Klock, U. **Composição química da madeira.** Disciplina Química da Madeira. Curso Engenharia Industrial Madeireira. UFPR – Universidade Federal do Paraná. Apresentação em PowerPoint: 53 slides. Acesso em 16.07.2009
Disponível em:
http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/composicaoquimica.ppt

Klock, U. **Introdução à obtenção de celulose e papel e papel.** Disciplina Polpa e Papel. Curso Engenharia Industrial Madeireira. UFPR – Universidade Federal do Paraná. Apresentação em PowerPoint: 39 slides. Acesso em 16.07.2009
Disponível em:
http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/polpaepapel/introdprocessos.ppt

Klock, U. **Madeira: um material heterogêneo.** Disciplina Química da Madeira. Curso Engenharia Industrial Madeireira. UFPR – Universidade Federal do Paraná. Apresentação em PowerPoint: 44 slides. Acesso em 16.07.2009
Disponível em:
http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/madeiraheterogenea2007.ppt

Klock, U. **Obtenção da pasta celulósica e papel.** Disciplina Polpa e Papel. Curso Engenharia Industrial Madeireira. UFPR – Universidade Federal do Paraná. Apresentação em PowerPoint: 104 slides. Acesso em 16.07.2009

Disponível em:
http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/polpaepapel/kraftbranqcinetica.ppt

Klock, U. **Química da parede celular.** Disciplina Química da Madeira. Curso Engenharia Industrial Madeireira. UFPR – Universidade Federal do Paraná. Apresentação em PowerPoint: 29 slides. Acesso em 16.07.2009
Disponível em:
http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/Quimica%20da%20parede%20celular2008.ppt

Klock, U. **Ultraestrutura da parede celular.** Disciplina Química da Madeira. Curso Engenharia Industrial Madeireira. UFPR – Universidade Federal do Paraná. Apresentação em PowerPoint: 28 slides. Acesso em 16.07.2009
Disponível em:
http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/ultraestruturaParedecelular.ppt

MacLeod, M. **The top ten factors in kraft pulp yield**. Paperi ja Puu Paper and Timber 89(7/8): 417 – 423. (2007)
Disponível em:
http://kraftpulpingcourse.knowledgefirstwebsites.com/f/Top_Ten.pdf

Magaton, A.S.; Oliveira, R.; Lopes, O.R.; Palmeiras, L.P.S.; Piló-Veloso, D.; Colodette, J.L **Caracterização estrutural das O-Acetil-4-O-MetilGlicuronoXilanas isoladas de madeira de *Eucalyptus nitens*.** 29ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. 01 pp. (Sem referência de data)
Disponível em:
http://sec.sbq.org.br/cd29ra/resumos/T1894-2.pdf

Magaton, A.S.; Piló-Veloso, D.; Colodette, J.L. **Caracterização das O-Acetil-(4-O-MetilGlicurono)Xilanas isoladas de madeira de *Eucalyptus urograndis*.** Química Nova 31(5): 1085 – 1088. (2008)
Disponível em:
http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n5/a27v31n5.pdf

Manfredi, V.; Gomide, J.L.; Carneiro, C.J.; Salvador, E.; Fantuzzi Neto, H. **Effects of delignification strategies on production and quality of eucalypt kraft pulp.** 7th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components. Oral presentations. p. 119 – 127. (2001)

Melo, V.M.; Lima, J.T.; Trugilho, P.F.; Silva, J.P.M. **Influência da topografia do terreno no ângulo fibrilar da madeira de *Eucalyptus*.** 2º CBIM Congresso Brasileiro da Industrialização da Madeira. 12 pp. (2006)

Disponível em:
http://www.congressodamadeira.com.br/Ex_trabalho.pdf

Mokfienski, A. **Polpação**. Curso Fabricação de Celulose. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 62 slides. (2004)

Mokfienski, A. **Importância relativa da densidade básica e da constituição química de madeira de *Eucalyptus spp.* no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa kraft.** Tese de Doutorado. UFV – Universidade Federal de Viçosa. 153 pp. (2004)
Disponível em:
http://www.tede.ufv.br/tedesimplificado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1545

Mokfienski, A.; Gomide, J.L.; Colodette, J.L.; Oliveira, R.C. **Importância da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira de eucalipto no desempenho da linha de fibra.** I ICEP – International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. 14 pp. (2003)
Disponível em:
http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc099.pdf

Morais, S.A.L.; Nascimento, E.A.; Melo, D.C. **Análise da madeira de *Pinus oocarpa.* Parte II – Caracterização estrutural da lignina de madeira moída.** Revista Árvore 29(3): 471 – 478. (2005)
Disponível em:
http://www.scielo.br/pdf/rarv/v29n3/a15v29n3.pdf

Moura, M.J.C. **Caracterização morfológica da madeira de *Eucalyptus globulus.* Estudos de variabilidade numa árvore**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Coimbra. 149 pp. (1999)

Mudri, J.L. **Fabricação da pasta celulósica**. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel Documento M-95:09. Sem paginação. (1995)

Navarro, R.M.S.; Navarro, F.M.S.; Tambourgi, E.B. **Estudo de diferentes processos de obtenção de pasta celulósica para fabricação de papel.** Revista Ciência & Tecnologia 1(1). 05 pp. (2007)
Disponível em:
http://www.unicap.br/revistas/revista_e/artigo4.pdf

Olm, L.; Tistad, G. **Kinetics of the initial stage of kraft pulping**. Svensk Papperstidning 15: 458 – 464. (1979)

Pascoal Neto, C.; Evtuguin, D.; Pinto, P.; Silvestre, A.; Freire, C. **Química da madeira de *Eucalyptus globulus*: especificidades e impacto nos**

processos de cozimento e branqueamento. TECNICELPA – Portugal. 10 pp. (Sem referência de data)
Disponível em:
http://www.tecnicelpa.com/files/Quimica%20da%20madeira%20de%20eucalyptus%20globulus.pdf

Pereira, M.; Patt, R.; Kordsachia, O.; Rehbein, M.; Koch, G. **Topochemistry of delignification of *Eucalyptus globulus* wood during the NSSC - Neutral Sulfite Semichemical Pulping process.** IV ICEP – International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. Apresentação em PowerPoint: 28 slides. (2009)

Perissotto, D. O. **Estudo comparativo das propriedades químicas de polpas kraft convencionais e MCC de eucalipto.** Tese de Doutorado. UFPR – Universidade Federal do Paraná. 127 pp. (2005)
Disponível em:
http://dspace.c3sl.ufpr.br:8080/dspace/bitstream/1884/16262/1/Tese%20de%20Danyella%20Perissotto_PPGQ_UFPR.pdf

Piló-Veloso, D.; Nascimento, E.A.; Morais, S.A.L. **Isolamento e análise estrutural de ligninas.** Química Nova 16(5). 14 pp. (1993)
Disponível em:
http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1993/vol16n5/v16_n5_%20(9).pdf

Pimenta, L.R. **Comportamento dos componentes químicos da madeira de eucalipto na polpação Lo-Solids.** Dissertação de Mestrado. UFV – Universidade Federal de Viçosa. (2006)
Disponível resumo em:
http://www.tede.ufv.br/tedesimplificado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=414

Pimenta, L.R.; Gomide, J.L.; Colodette, J.L.; Shin, N.H. **Comportamento dos constituintes químicos da madeira de eucalipto na polpação Lo-Solids**. III ICEP - International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. 14 pp. (2007)
Disponível em:
http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Eventos/430/2PimentaOral.pdf

Pinho, M.R.R.; Cahen, R. **Polpação química.** In: "Celulose e Papel – Tecnologia de fabricação da pasta celulósica". SENAI/IPT. p.: 165 – 315. 1981

Poke, F.S.; Potts, B.M.; Vaillancourt, R.E.; Raymond, C.A. **Genetic parameters for lignin, extractives and decay in *Eucalyptus globulus*.** Annals of Forest Science 63: 813 – 821. (2006)
Disponível em:

http://www.afs-journal.org/index.php?option=article&access=standard&Itemid=129&url=/articles/forest/pdf/2006/08/f6099.pdf

Ramirez, M.; Rodriguez, J.; Balocchi, C.; Peredo, M.; Elissetche, J.P.; Mendoza, R.; Velenzuela, S. **Chemical composition and wood anatomy of *Eucalyptus globulus* clones: variations and relationships with pulpability and handsheet properties**. Journal of Wood Chemistry and Technology 29(1): 43 – 58. (2009)
Disponível resumo em:
http://www.informaworld.com/smpp/content~content=a908031790~db=all~order=page

Ratnieks, E.; Zanchin, R.; Sauer, M.; Foelkel, C. **Os efeitos da tecnologia e da capacidade da linha de fibras sobre o consumo de químicos no branqueamento. Estudo de casos**. 31º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. p. 577 – 583. (1998)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1998.%20linha%20de%20fibras%20e%20consumo%20quimicos%20branqueamento.pdf

Roncero Vivero, M.B. **Obtención de uma secuencia TCF con la aplicación de ozono y enzimas para el blanqueo de pastas madereras y de origen agrícola. Capitulo 11 – Utilización de la microscopia electrónica de barrido y de transmisión para el analisis de las pastas estudiadas.** Tese de Doutorado. UPC – Universidade Politécnica de Catalunya. 19 pp. (2001)
Disponível em:
http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0325103-125233 (Tese completa)
http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0325103-125233//15Brv15de20.pdf (Capítulo 11)

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.** Dissertação de Mestrado. ESALQ/USP – Universidade de São Paulo. 178 pp. (2005)
Disponível em:
http://www.ipef.br/servicos/teses/arquivos/santos,sr.pdf

Shackford, L.D. **A comparison of pulping and bleaching of kraft softwood and *Eucalyptus* pulps.** ABTCP/TAPPI. 36º Congresso Anual. 17 pp. (2003)
Disponível em:

http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/A%20Comparison%20of%20Pulping%20and%20Bleaching%20of%20Kraft%20Softwood%20and%20Eucalyptus%20Pulps.pdf

Shin, N.H.; Stromberg, B. **Xylan's impact on *Eucalyptus* pulp yield and strength. Myth or reality?** III ICEP - International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. 08 pp. (2007)
Disponível em:
http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Eventos/430/1ShinOral.pdf

Silva, D. J.; Gomide, J. L. ; Colodette, J. L. **Utilização de surfactantes na polpação kraft de madeira de *Eucalyptus sp.* como auxiliar na remoção de extrativos lipofílicos**. Revista Árvore 28(6): 911 – 917. (2004)
Disponível em:
http://www.scielo.br/pdf/rarv/v28n6/23993.pdf

Silva, D.S.; Gomide, J.L.; Almeida, J.M. **Uso de surfactantes como auxiliar na remoção de extrativos hidrófobos de madeira de *Eucalyptus* na etapa de polpação kraft**. 35º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 11 pp. (2002)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Uso%20surfactante%20no%20cozimento%20kraft.pdf

Silva Jr., F.G. **Polpação kraft do eucalipto com adição de antraquinona, polissulfetos e surfactantes.** Tese de Doutorado. UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas. 184 pp. (1997)
Disponível em:
http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000121332

Silva Jr., F.G.; McDonough, T. **Polpação Lo Solids. Efeito do ritmo de produção**. 34º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 38 slides. (2001)

Silva Jr., F.G.; McDonough, T. **Polpação Lo Solids. Efeito do ritmo de produção**. 34º Congresso Anual da ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 17 pp. (2001)
http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc081.pdf

Silva Jr., F.G.; Hurga, R.; Vieira, O.; Zattoni, S. **Aditivos para processos alcalinos de polpação. Experiências industriais**. ExpocelpaSul ABTCP - Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 27 slides. (2004)

Silvestre, A.J.D.; Freire, C.S.R.; Pascoal Neto, C. ***Eucalyptus globulus* wood extractives: composition and fate during pulping and bleaching.** 7th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components. Oral presentations. p. 69 – 76. (2001)

Sixta, H. **Handbook of pulp. Volume 1**. Wiley-VCH. 608 pp. (2006)
Disponível conteúdo, resenha e *preview* em:
http://media.wiley.com/product_data/excerpt/93/35273099/3527309993-1.pdf
http://media.wiley.com/product_data/excerpt/93/35273099/3527309993.pdf
http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/pdfs/vol6/no2/17_Book_rev_pulp1.pdf

Sixta, H. ; Rutkowska, E.W. **Estudo cinético abrangente da polpação kraft de *Eucalyptus globulus.* Parte 1: Deslignificação e degradação de carboidratos.** O Papel (Fevereiro): 54 – 67. (2007)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Sixta%20%20kinetics%20kraft%20pulping%20globulus%20-%20Part%201.pdf

Sixta, H. ; Rutkowska, E.W. **Estudo cinético abrangente da polpação kraft de *Eucalyptus globulus.* Parte 2: Formação e degradação de ácido hexenurônico.** O Papel (Fevereiro): 68 - 81. (2007)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Sixta%20%20kinetics%20kraft%20pulping%20globulus-%20Part%202.pdf

Sixta, H. ; Rutkowska, E.W. **Modeling of *Eucalyptus globulus* kraft pulping.** III ICEP - International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. 07 pp. (2007)
Disponível em:
http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Eventos/430/3SixtaOral.pdf

Sixta, H. ; Rutkowska, E.W.; Wollboldt, P.; Schild, G.; Leschinsky, M. **Recent developments in *Eucalyptus globulus* kraft pulping chemistry and technology.** IV ICEP – International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. Apresentação em PowerPoint: 54 slides. (2009)

Speranza, M.; Martínez, M.J.; Gutiérrez, A.; Río, J.C.; Martínez, A.T. **Eucalypt wood and pulp localization of sterols involved in pitch deposition using Filipin fluorescent staining.** JPPS – Journal of Pulp and Paper Science 28(9): 292 – 297. (2002)
Disponível em:
http://www2.dpi.qld.gov.au/extra/pdf/hardwoods/hqreport6.pdf

Stewart, C.M.; Watson, A.J.; Dadswell, H.E. **The process of fiber separation. Part 1.** Appita Journal 11(5): 112 – 123. (1958)

Suleman, K.M.; Kausar, N. **Effect of age, locality and sampling position on chemical composition of *Eucalyptus camaldulensis* wood.** Pakistan Journal of Forestry 40(1): 61 – 70 (Sem referência de data)
Disponível em:
http://www.sfprd.com/s4.html

Tesser, F. **Digestor contínuo – Práticas e melhorias para aumento de produção**. Seminário ABTCP "Celulose: Novas Práticas e Tecnologias". Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 26 slides. (2003)

Tiikkaja, E. **Application of an optical fibre analyser and a tube flow fractionator to the estimation of quality potential of TMP. Experimental studies.** Acta Universitatis Ouluensis. University of Oulu. 139 pp. (2007)
Disponível em:
http://herkules.oulu.fi/isbn9789514286391/isbn9789514286391.pdf

Tischler, K. **Improvement of *Eucalyptus camaldulensis* wood**. Tese de Doutorado. Hebrew University of Jerusalem. 125 pp. (1976)

Tyree, M.T.; Zimmermann, M.H. **Xylem structure and the ascent of sap**. Springer. 283 pp. (2002)
Disponível em:
http://books.google.com/books?id=AhVON2aHJMcC&hl=pt-BR

Usta, I. **A review of the configuration of bordered pits to stimulate the fluid flow**. Maderas Ciencia y Tecnologia 7(2):121-132. (2005)
Disponível em:
http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-221X2005000200006&lng=es&nrm=iso&tlng=en

Vainio, U. **Characterization of cellulose and lignin-based materials using X-ray scattering methods.** Dissertação Acadêmica. University of Helsinki. 46 pp. (2007)
Disponível em:
https://oa.doria.fi/bitstream/handle/10024/5764/characte.pdf?sequence=2

Valdebenito, F. **Aditivos químicos para el pulpaje**. Celulosa y Papel 20(4): 22- 23. (2004)

Ventorim, G.; Colodette, J.L. **Efeito dos ácidos hexenurônicos e da lignina no desempenho da ozonólise, em diferentes pHs da reação.** Química Nova 29(5): 922 – 925. (2006)
Disponível em:
http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n5/31050.pdf

Ventorim, G.; Oliveira, K.D.; Colodette, J.L.; Costa, M.M. **Influência do número kappa, dos ácidos hexenurônicos e da lignina no desempenho da deslignificação com oxigênio.** Scientia Forestalis 71: 87 – 97. (2006)
Disponível em:
http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr71/cap09.pdf

Waugh, A.J. **The origins of the kraft process.** TREND 16: 04 – 06. (1970)

Watanabe, Y.; Kojima, Y.; Ona, T.; Asada, T.; Sano, Y.; Fukazawa, K.; Funada, R. **Histochemical study on heterogeneity of lignin in *Eucalyptus* species. II. The distribution of lignins and polyphenols in the walls of various types of cells.** IAWA Journal 25(3): 283 – 295. (2004)
Disponível em:
http://bio.kuleuven.be/sys/iawa/PDF/IAWA%20J%2021-25/25%20(3)%202004/25(3)%20283-295.pdf

Watanabe, Y.; Sano, Y.; Asada, T.; Funada, R. **Histochemical study of the chemical composition of vestured pits in two *Eucalyptus* species**. IAWA Journal 27(1): 33 – 43. (2006)
Disponível em:
http://bio.kuleuven.be/sys/iawa/IAWA%20J%20pdf's/27.no.1.2006/33-43.pdf

Watson, A.J.; Dadswell, H.E.; Stewart, C.M. **The process of fiber separation. Part 2: Cold soda pulps from *Eucalyptus regnans*.** Appita Journal 11(6): 145 – 155. (1958)

Whiting, P. **The isolation and characterization of tissue fractions from the middle lamela and secondary wall of black spruce tracheids.** Ph.D. Thesis. McGill University. 233 pp. (1981)

Wikipedia. **Kraft process.** The Free Encyclopedia. Acesso em 15.07.2009
Disponível em:
http://en.wikipedia.org/wiki/Kraft_process (em Inglês)
http://es.wikipedia.org/wiki/Proceso_Kraft (Em Espanhol)

Zanuttini, M.; Citroni, M.; Marzocchi, V.; Inalbon, C. **Alkali impregnation of hardwood chips**. TAPPI Journal 4(2): 28 – 30. (2005)
Disponível em:
http://tappi.micronexx.com/JOURNALS/PDFS/05FEB28.pdf