

AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO POTENCIAL DE QUATRO MADEIRAS DE EUCALIPTO NA PRODUÇÃO DE POLPA SOLÚVEL BRANQUEADA PELA SEQUÊNCIA OA(ZQ)P¹

Marcelo Moreira da Costa², Jorge Luiz Colodette³, José Lívio Gomide³ e Celso Edmundo Boechetti Foelkel⁴

RESUMO - O objetivo deste estudo foi produzir polpa TCF de *Eucalyptus* spp. para dissolução, dentro das especificações de qualidade exigidas pelo mercado internacional, a partir das madeiras do híbrido clonal de *Eucalyptus* (*Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis*), do *Eucalyptus urophylla*, do *Eucalyptus citriodora* e do *Eucalyptus pellita*, com ênfase na remoção dos extrativos. Apesar dos altos teores de extrativos solúveis em diclorometano na polpa branqueada de *Eucalyptus citriodora*, esta espécie apresentou vantagens em relação às demais, tais como fácil deslignificação no cozimento kraft e maiores valores de rendimento, de alfa-celulose, de viscosidade e de alvura da polpa branqueada. Todas as madeiras estudadas de *Eucalyptus* spp. produziram polpa TCF branqueada para dissolução com as características exigidas pelo mercado internacional.

Palavras-chave: Polpa solúvel, extrativos solúveis em diclorometano (DCM) e branqueamento TCF.

PRELIMINARY POTENTIAL EVALUATION OF FOUR EUCALYPT WOODS FOR THE PRODUCTION OF BLEACHED DISSOLVING PULP BY THE SEQUENCE OA(ZQ)P

ABSTRACT - The objective of this study was the production of high quality dissolving pulp from four eucalypt wood species. The woods included a clone of a *Eucalyptus grandis* × *Eucalyptus urophylla* hybrid, and the species *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus citriodora*, and *Eucalyptus pellita*. Despite of the high content of DCM soluble extractives found in the bleached pulp of *Eucalyptus citriodora*, this wood presented some advantages in comparison to the other species such as ease of delignification during kraft cooking, higher yield, higher alpha-cellulose content, viscosity and brightness values of the bleached pulp. High quality TCF dissolving pulps could be obtained with all evaluated *Eucalyptus* spp. woods.

Key word: Dissolving pulp, dichloromethane (DCM) soluble extractives and TCF bleaching.

1. INTRODUÇÃO

As polpas para dissolução, comumente denominadas como polpa solúvel, são utilizadas

para produção de derivados de celulose, como ésteres de celulose (viscose rayon e acetato) e éteres de celulose (carboximetilcelulose). Essas polpas especiais podem ser produzidas a partir de

¹ Recebido para publicação em 27.5.1997.

Aceito para publicação em 25.9.1997.

² Estudante D.S., Dep. de Engenharia Florestal da UFV; ³ Dep. de Engenharia Florestal da UFV, 36571-000 Viçosa-MG; ⁴ Diretor de Tecnologia e Ambiente - RIOCEL S.A. 92500-000 Guaíba-RS.

algodão, linter ou madeira. Suas principais características incluem o alto teor de alfa-celulose, a uniformidade do grau de polimerização da celulose e os baixos teores de celulose degradada, hemiceluloses, lignina, extrativos e de inorgânicos. As características requeridas da polpa variam de acordo com os diferentes derivados.

Segundo FOELKEL et al. (1978), a polpa solúvel usada como matéria-prima na fabricação de rayon, acetato de celulose e outros derivados deve possuir as seguintes características: teor de alfa-celulose maior que 93%; teor de lignina menor que 0,1%; teor de pentosanas menor que 5%; teor de extrativos solúveis em etanol/benzeno menor que 0,5%; teor de cinzas menor que 0,2%; teor de sílica menor que 0,05%; teor de ferro menor que 20 ppm; teor de cobre menor que 30 ppm; e teor de manganês menor que 0,5 ppm.

De acordo com informações pessoais de Foelkel as principais características químicas esperadas da polpa solúvel com o objetivo de produção de rayon (fio cortado), celofane, carboximetilcelulose e acetato de celulose são: alvura maior que 87% ISO, solubilidade hidróxido de sódio 5% menor que 4%, viscosidade intrínseca de 350 a 800 cm³/g, teores de cinzas e extrativos solúveis em DCM menor que 0,2%.

Para os diferentes usos finais da polpa solúvel, existem diferentes exigências de teores de alfa-celulose. Assim, derivados como celofane e rayon requerem 90 a 92% de alfa-celulose, 95 a 97% de acetato de celulose e 98% de nitrocelulose, todos com conteúdo mínimo de hemiceluloses (WIZANI et al., 1994). Na obtenção de um derivado de celulose, é de grande importância o grau de conversão ou a perfeita reação dos derivados, pois qualquer impureza que não reaja completamente no processo de conversão torna-se usualmente insolúvel, podendo bloquear os orifícios da fiandeira ou mesmo ocasionar defeitos no fio e, conseqüentemente, a perda de sua resistência (HINCK et al., 1985).

O presente trabalho teve como objetivo produzir polpa TCF de *Eucalyptus* spp. para dissolução, dentro das especificações de qualidade

exigidas pelo mercado internacional, a partir das madeiras do híbrido clonal de *Eucalyptus* (*Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis*), do *Eucalyptus urophylla*, do *Eucalyptus citriodora* e do *Eucalyptus pellita*, com ênfase na remoção dos extrativos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados neste estudo cavacos das madeiras do híbrido clonal (*Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis*), do *Eucalyptus urophylla*, do *Eucalyptus citriodora* e do *Eucalyptus pellita*, com as idades de 79, 104, 117 e 93 meses, respectivamente, provenientes de povoamentos localizados no norte da Bahia.

A amostragem se deu pela seleção de 15 árvores de cada espécie, dentro dos povoamentos. A seleção foi feita ao acaso, seguindo-se a distribuição diamétrica dos respectivos povoamentos. Das árvores selecionadas, foram retirados toretes de 30 cm de comprimento da base, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial. Esses toretes, num total de 75 por espécie, foram descascados manualmente e transformados em cavacos, num picador laboratorial. Os cavacos foram classificados em peneiras de 32 x 32 mm e 16 x 16 mm, sendo aceitos os cavacos que passaram pela primeira peneira e ficaram retidos na segunda. Foram eliminados os cavacos defeituosos e, ou, com presença de nós.

A amostragem dos cavacos foi efetuada pelo procedimento de quarteamento, após eles terem sido exaustivamente misturados. Após a classificação e seleção, os cavacos foram secos ao ar livre e, posteriormente, armazenados em sacos de polietileno, para uniformização e conservação do teor de umidade. No Quadro 1 estão as principais análises efetuadas neste trabalho e seus respectivos procedimentos analíticos.

As condições gerais preestabelecidas para os tratamentos de pré-hidrólise, cozimento kraft e do branqueamento OA(ZQ)P, para as quatro espécies, estão apresentadas no Quadro 2.

Quadro 1 - Análises físicas e químicas e seus respectivos procedimentos analíticos**Table 1 - Physical and chemical analysis and their respective analytical procedure**

Análises	Procedimento Analítico
Densidade básica (kg/m ³)	ABTCP m 14 / 70
Número de permanganato	ABTCP c 4 / 71
Pentosanas (%)	ABTCP c 8 / 70
Alvura (% ISO)	TAPPI 525 om - 86
Número kappa	TAPPI 236 om - 85
Holocelulose (%)	Método do clorito ácido modificado
Alfa-celulose (%)	TAPPI 203 om - 93
Solubilidade em NaOH 5% (%)	TAPPI 235 om - 85 (modificado)
Cinzas (%)	TAPPI 211 om - 93
Extrativos em diclorometano (%)	TAPPI 204 om - 88
Extrativos totais (%)	TAPPI 264 om - 88
Viscosidade intrínseca (cm ³ /g)	SCAN - C 15 : 62
Lignina Klason (miniamostra)	GOMIDE e DEMUNER (1986)

A carga de álcali ativo variou em função da facilidade de deslignificação de cada espécie.

Dessa forma, com objetivo de ter número kappa entre 10 a 12 após o cozimento, foram utilizadas diferentes cargas de álcali. Assim sendo, foi utilizado, respectivamente, para o *Eucalyptus citriodora* 20% AA, para o híbrido clonal e o *Eucalyptus urophylla* 23% AA e para o *Eucalyptus pellita* 27,5% AA. Da mesma forma, a carga de ozônio consumido variou em função do número kappa após a deslignificação com oxigênio, objetivando-se remover quase toda lignina. Foi utilizado para isso a carga de ozônio de 3,5 kg/t a.s. para o *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus citriodora*; já para o híbrido clonal e para o *Eucalyptus pellita* a carga usada foi de 4,5 kg/t a.s.

Para aumentar a eficiência de remoção dos extrativos no processo foram utilizados os tratamentos de refino da polpa marrom a baixa intensidade, ou seja, sem alterações significativas na drenabilidade da polpa e com o uso de 0,05% de surfactantes (mistura 1:1 álcool oléico etoxilado + álcool ceto-estearílico etoxilado), no estágio "P" de branqueamento.

Quadro 2 - Principais condições da polpação e do branqueamento**Table 2 - Main pulping and bleaching conditions**

Condições	Pré- Hidrólise*	Cozimento Kraft*	Estádios de Branqueamento				
			O	A	(Z)	Q)	P
Temperatura, °C	170	160	90	60	ambiente	60	80
Tempo, min	30	60	75	30	<1	30	300
Consistência, %	---	---	10	5	45	10	12
A.A., % c/ NaOH	---	20, 23 e 27,5	---	---	---	---	---
Sulfidez, %	---	30	---	---	---	---	---
pH inicial	5,5	---	---	2,5	2,5	6,0	11,5
O ₂ , kg/t a.s.	---	---	20	---	---	---	---
O ₃ , kg/t a.s.	---	---	---	---	3,5 e 4,5	---	---
H ₂ O ₂ , kg/t a.s.	---	---	---	---	---	---	8
NaOH, kg/t a.s.	---	---	28	---	---	---	1,5
Mg, kg/t a.s.	---	---	0,6	---	---	---	0,2
EDTA, kg/t a.s.	---	---	---	---	---	2	---

* Relação líquido : massa de cavacos na pré-hidrólise de 3,5:1 e no cozimento kraft de 4:1.

OBS: kg/t a.s. significa quilograma por tonelada absolutamente seca de polpa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise Física e Química das Madeiras Estudadas

No Quadro 3 estão apresentados os resultados médios da caracterização física e química das madeiras estudadas.

Como pode ser observado nesse quadro, existem diferenças significativas entre as propriedades físicas e químicas das quatro madeiras. Quanto à densidade básica da madeira, as espécies podem ser separadas em três classes de densidade: uma superior para *Eucalyptus citriodora*, uma intermediária para *Eucalyptus pellita* e outra inferior para híbrido clonal e *Eucalyptus urophylla*. Madeiras com maiores densidades proporcionam aumento na produção do digestor, pois tem-se maior quantidade de massa para um volume constante do digestor. Adicionalmente, madeiras com maiores densidades no processo de pré-hidrólise kraft não são tão limitantes no que diz respeito à perda de rendimento.

Nesse processo, segundo RYDHOLM (1965),

ocorre inicialmente uma perda em torno de 10 a 20% da massa dos cavacos, dependendo do teor de hemiceluloses da madeira, as quais são parcialmente solubilizadas na pré-hidrólise. Assim sendo, o rendimento após a subsequente etapa (cozimento kraft) está mais relacionado com o teor de alfa-celulose que com outros componentes químicos da madeira.

Os carboidratos, representados pelo teor de holocelulose, constituíram a maior parte das madeiras. O *Eucalyptus pellita* apresentou teor de holocelulose significativamente menor que o das demais espécies, refletindo o seu menor teor de pentosanas e maior teor de lignina. Exceto o *Eucalyptus citriodora*, as demais espécies não diferiram entre si quanto ao teor de alfa-celulose. O *Eucalyptus citriodora* apresentou em torno de 3 a 4% mais alfa-celulose que as demais espécies, o que refletiu também no seu maior teor de holocelulose. Os teores de alfa-celulose encontrados nas madeiras estão de acordo com os valores mencionados na literatura, que indicam valores em torno de 40 a 50% do peso da madeira das espécies lenhosas (SJÖSTRÖM, 1993).

Quadro 3 - Caracterização física e química das madeiras estudadas¹

Table 3 - Physical and chemical of studied woods²

Espécies	Híbrido clonal	<i>E. urophylla</i>	<i>E. citriodora</i>	<i>E. pellita</i>
Densidade básica (kg/m ³)	468c	461c	586a	521b
Holocelulose (%) ²	72,5b	70,9b	74,9a	67,0c
Alfa-celulose (%)	42,6b	41,5b	45,7a	41,4b
Pentosanas (%)	14,8b	14,0c	17,8a	12,6d
Lignina insolúvel (%)	19,4b	20,0b	15,1c	23,4a
Lignina solúvel (%)	3,12b	3,49ab	3,74a	2,55c
Lignina total (%)	22,5b	23,5b	18,8c	26,0a
Extrativos totais (%)	4,78c	5,34b	5,68b	6,80a
Extrativos DCM (%)	0,18b	0,22b	0,62a	0,17b
Cinzas (%)	0,23b	0,31b	0,62a	0,25b

¹ As médias seguidas pelas mesmas letras, em uma mesma linha, são iguais entre si a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

² Teor da holocelulose obtido pela diferença entre o material livre de extrativos e a soma do teor de lignina total com o teor de cinzas.

Para o processo pré-hidrólise kraft, a presença de elevado teor de pentosanas na madeira é indesejável, pois elas precisam ser removidas durante a pré-hidrólise, o que exige emprego de condições mais drásticas nessa etapa. Por outro lado, a efetiva remoção de maiores teores de hemiceluloses pode aumentar a acessibilidade da lignina, facilitando, assim, sua fragmentação e remoção na etapa de cozimento kraft.

Dentre as espécies estudadas, o teor de pentosanas de todas as madeiras é estatisticamente distinto entre si. Ainda em relação ao teor de hemicelulose, nota-se que o *Eucalyptus citriodora* apresentou teor de pentosanas significativamente superior ao das demais espécies. Portanto, é provável que, sob as mesmas condições de pré-hidrólise kraft, a polpa marrom dessa espécie apresente maior solubilidade em NaOH 5%. Segundo Marengo, citado por MILANEZ et al. (1982), esse teste se correlaciona com o teor residual de pentosanas, pela equação $Y = 0,1453 + 1,1453X$, em que X = solubilidade em NaOH 5% e Y = teor de pentosanas. Essa equação possui coeficiente de correlação (r^2) de 0,998 para polpas de eucalipto.

Os maiores teores de lignina total, obtidos pela soma dos teores de lignina insolúvel mais lignina solúvel em H_2SO_4 72%, requerem, normalmente, maiores dosagens de álcali para obter o mesmo número kappa no cozimento kraft. O *Eucalyptus pellita* apresentou os maiores valores de lignina total (26,8%) e insolúvel (23,4%), enquanto o *Eucalyptus citriodora* apresentou os menores valores, 21,2 e 15,2%, respectivamente. Contrariamente, o teor de lignina solúvel foi maior para o *Eucalyptus citriodora* e menor para o *Eucalyptus pellita*. Geralmente, o teor de lignina solúvel medido pela absorção no ultravioleta do filtrado ácido, proveniente da determinação da lignina Klason, evidencia valores inferiores a 1% para coníferas e em torno de 1 a 4% para gramíneas e folhosas. Segundo Chen et al., citados por COSTA (1992), pode-se inferir que as unidades de siríngil-propano são preferencialmente solubilizadas em meio ácido, em relação às unidades de guaiacil-propano.

Estatisticamente, os teores de extrativos totais das quatro madeiras se dividem em três níveis: um inferior para o híbrido clonal, outro intermediário para o *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus urophylla* e, por último, um significativamente superior ao das demais espécies, o *Eucalyptus pellita*, com teores de 6,80% do seu peso. Uma gama de compostos químicos da madeira é removida nesse teste, em que se fazem extrações em sequência com etanol, etanol/tolueno e água quente, dentro das normas especificadas. Esses compostos químicos, que são denominados de componentes estranhos ou secundários, não fazem parte essencial da estrutura da parede celular (SJÖSTRÖM, 1993). O conteúdo desse material extraível da madeira compreende desde compostos menos polares, como ceras, gorduras, resinas, fitoesteróides e hidrocarbonetos não-voláteis, até compostos mais polares, como carboidratos de baixo peso molecular, sais e outras substâncias solúveis em água.

Os extrativos solúveis em diclorometano compreendem, em sua maioria, apenas os compostos menos polares. Segundo a norma TAPPI, a extração com éter foi substituída pela extração com diclorometano, pois este último extrai essencialmente os mesmos compostos que o primeiro e é menos inflamável. Dentre as espécies estudadas, a madeira do *Eucalyptus citriodora* apresentou 0,62% de extrativos solúveis em diclorometano, valor este cerca de três vezes superior ao das demais espécies, o que o diferenciou estatisticamente. Enquanto os maiores teores de extrativos totais da madeira podem estar associados ao maior consumo de álcali durante o cozimento, grande parte dos extrativos solúveis em diclorometano da madeira permanece na polpa marrom após cozimento, podendo dar origem a problemas de pitch na celulose e nos equipamentos, nas etapas posteriores do processo.

Assim como os extrativos, os inorgânicos também são considerados constituintes estranhos da parede celular das fibras e estão representados (Quadro 3) pelo teor de cinzas de cada madeira. Os teores de cinzas das diferentes espécies

mostraram que, estatisticamente, o *Eucalyptus citriodora* apresentou o teor mais elevado desses constituintes. Os inorgânicos na madeira são geralmente constituídos pelos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , K^{+} , Na^{+} etc. e, normalmente, são encontrados na forma de silicatos, carbonatos, fosfatos e sulfatos.

3.2. Produção de Polpa Solúvel

Após as quatro madeiras de *Eucalyptus* spp. serem submetidas ao cozimento pré-hidrólise kraft, foi efetuado o branqueamento TCF, pela sequência OA(ZQ)P. No Quadro 4 estão apresentadas as características finais das polpas pré-hidrólise kraft, após o branqueamento.

O rendimento do branqueamento com peróxido de hidrogênio (P) foi um pouco menor que o dos demais estádios de branqueamento, com valores aproximadamente de 95%. Entretanto, a perda de rendimento base madeira, durante toda a sequência de branqueamento, não ultrapassou o valor de 4%. Obteve-se como rendimento final de todo processo de produção para o *Eucalyptus citriodora* o valor de 40%, aproximadamente 4% a mais que o rendimento das demais espécies. Esse fato é explicado pelo maior teor de alfa-celulose, inicialmente presente na madeira de *Eucalyptus citriodora* (Quadro 3), bem como pelas condições mais suaves de designificação requeridas por essa espécie, o que resultou em menor degradação de seus polissacarídeos.

Quadro 4 - Características médias das polpas pré-hidrólise kraft, refinadas (ref.), não-refinadas (conv.) e refinadas com posterior uso de surfactantes no estágio P (ref. + surf.), após os estádios OA(ZQ)P¹

Table 4 - Average characteristics of pre-hydrolysis kraft, refined (ref.), non-refined (conv.) and refined pulps with subsequent use of surfactants in the stage P (ref. + surf.), after stages OA(ZQ)P¹

Espécies	Trat.	Rend. Total (%)	Número KMnO ₄	Alvura, (% ISO)	S ₅ (%)	Alfa-Celulose (%)	[η] (cm ³ /g)	Solúveis em DCM (% b.p.)	Remoção Total ² (% b.m.)
Híbrido clonal	Conv.	35,7d	0,5 ^a	87,0bcd	1,77h	93,8cd	349bc	0,04c	92,1bc
	Ref.	36,9c	0,4ab	86,0d	1,66b	93,2ef	328cd	0,04c	92,8abc
	Ref.+ surf.	36,8c	0,4ab	87,7bcd	1,69b	93,4def	309d	0,02c	96,9ab
<i>E. urophylla</i>	Conv.	35,7d	0,4ab	87,3bcd	1,73b	94,2bc	378b	0,05c	91,9bc
	Ref.	35,6d	0,3b	86,2d	1,76b	93,6de	322cd	0,04c	93,5abc
	Ref.+ surf.	35,6d	0,4ab	88,6ab	1,64b	93,1f	317cd	0,02c	97,6a
<i>E. citriodora</i>	Conv.	40,0a	0,3ab	88,1abc	2,22a	95,2a	508a	0,31a	80,0d
	Ref.	38,9b	0,4ab	87,3bcd	2,28a	94,4b	385b	0,18b	88,7c
	Ref.+ surf.	38,7b	0,3ab	89,5a	2,18a	94,3bc	382b	0,15b	90,6c
<i>E. pellita</i>	Conv.	35,5d	0,4ab	86,7cd	1,75b	94,5b	350bc	0,03c	93,7abc
	Ref.	34,9	0,3	86,7	1,82	94,1	328	0,03	93,8
	Ref.+ surf.	34,9	0,3	86,4	1,71	94,2	358	0,03	94,9

¹ As médias seguidas pelas mesmas letras, em uma mesma coluna, são iguais entre si a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey, exceto as duas últimas linhas, pois o *E. pellita* foi refinado no PFI e as demais espécies no joko.

² Remoção em porcentagem dos extrativos solúveis em diclorometano base madeira, de todo o processo.

No branqueamento com peróxido, não houve queda significativa no número de permanganato da polpa, embora tenha ocorrido perda de viscosidade de até 260 cm³/g (*Eucalyptus urophylla*), com ganho de alvura de no máximo 12 pontos percentuais ISO para *Eucalyptus citriodora* (Quadro 4).

Segundo GRATZL (1990), a queda de viscosidade nessa etapa pode estar relacionada diretamente com o estágio anterior de ozônio, o qual pode, além de clivar as ligações glucosídicas, gerar grupos carbonílicos nos carboidratos. Tais grupos são os principais responsáveis pela instabilidade da alvura e perda de viscosidade em subseqüentes estádios alcalinos de branqueamento, além de aumentar também a perda de rendimento nessa etapa. Poderia-se pensar no uso de borohidreto de sódio (NaBH₄), logo após o estágio de ozônio (GODSAY, 1985), com a finalidade de reduzir os grupos carbonílicos formados nesse estágio a grupos alcoólicos e, conseqüentemente, aumentar o rendimento e a viscosidade da polpa branqueada. Adicionalmente ao ganho de viscosidade, segundo estudos realizados por SACON et al. (1996), pode-se ter um ganho de até oito pontos percentuais ISO na alvura, quando se faz um estágio com 0,5% de NaBH₄, logo após o estágio de branqueamento com 6,5 kg/t ozônio.

Estatisticamente, o teor de alfa-celulose encontrado para a polpa de *Eucalyptus citriodora* (Quadro 4) é significativamente maior que o das demais espécies estudadas. Esse resultado está intimamente relacionado com sua maior viscosidade final (SIXTA et al., 1994), que, por sua vez, é reflexo direto da maior facilidade de deslignificação dessa espécie, durante todo o processo de produção.

Os valores de extrativos solúveis em diclorometano, apresentados no Quadro 4, estão em geral abaixo de 0,05%, exceto para o *Eucalyptus citriodora*. Apesar de essa espécie ter apresentado maior rendimento, viscosidade, alvura e teor de alfa-celulose, ela teve, como ponto negativo,

elevado teor de extrativos solúveis em diclorometano, em torno de 0,31% b.p. (base polpa), o que ultrapassa o limite superior exigido de 0,2% b.p. Principalmente para essa espécie tem-se a necessidade de propor alternativas para remoção de extrativos.

Utilizando-se o tratamento de refino na polpa marrom, o teor desses compostos na polpa branqueada caiu para 0,18% b.p., e aplicando-se a combinação refino mais surfactantes no estágio P, esse valor decresceu para 0,15% b.p., o que é um valor aceitável para a maioria das aplicações de polpa solúvel. O estágio P, mesmo sendo uma etapa alcalina, teve modesta remoção dos solúveis em diclorometano, o que evidencia que os compostos residuais solúveis em diclorometano são pouco suscetíveis à remoção por lavagem, ou seja, são constituídos, na sua maioria, por compostos neutros ou insaponificáveis.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente estudo, em escala laboratorial, pôde-se concluir que:

(1) *Eucalyptus citriodora*, apesar de possuir seis a dez vezes mais extrativos solúveis em diclorometano, na polpa branqueada, que as outras espécies, apresentou vantagens ao longo de todo o processo, desde fácil deslignificação no cozimento, até maiores valores de rendimento, alfa-celulose, viscosidade e alvura.

(2) *Eucalyptus pellita* apresentou maior teor de lignina na madeira e, conseqüentemente, maior dificuldade na deslignificação durante o processo. Todas as espécies estudadas apresentaram-se potencialmente aptas para produção de polpa solúvel, porém, recomenda-se a continuidade dos estudos em escala piloto ou mesmo industrial.

O refino à baixa intensidade antes da pré-O₂ mostrou ser a alternativa mais viável para remoção dos extrativos solúveis em diclorometano da polpa.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. Normas de ensaio. São Paulo: ABTCP, s.d., n.p.
- COSTA, A.S. *Pré-tratamento biológico de cavacos industriais de eucalipto para produção de celulose kraft*. Viçosa: UFV, 1992. 110p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 1992.
- FOELKEL, C.E.B, ZVINAKEVICIUS, C., ANDRADE, J.O.M. *Processo pré-hidrólise kraft para produção de celulose para dissolução a partir de eucalipto*. Belo Oriente: CENIBRA, 1978. n.p. (Série: Pesquisa, 56)
- GODSAY, M.P. *Ozone-cellulose studies: physico-chemical properties of ozone oxidized cellulosic and lignocellulosic materials*. New York: Polytechnic Institute of New York, 1985. 239p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Polímeros) - Polytechnic Institute of New York, 1985.
- GOMIDE, J.L., DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método klason modificado. *O Papel*, São Paulo, v.47, n.8, p.36-38, 1986.
- GRATZL, J.S. Reactions of polysaccharides and lignins in bleaching with oxygen and related species. In: 1990 OXIGEN DELIGNIFICATION SYMPOSIUM, 1990, Toronto. *Proceedings...* Atlanta: Tappi, 1990. p.1-21.
- HINCK, J.F., CASEBIER, R.L., HAMILT, J.K. Dissolving pulp manufacture. In: *pulp and paper manufacture*. 3.ed. Quebec: CPPA, 1985. v.4. p.213-243.
- MILANEZ, A.F., BARTH, P.P.O., PINHO, N.C. Influência das hemiceluloses nas propriedades óticas e físico-mecânicas da polpa. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA EM CELULOSE E PAPEL, 15, 1982, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABTCP, 1982. p.155-170.
- RYDHOLM, S.V. *Pulping processes*. New York: Interscience, 1965. 1269p.
- SACON, V., RATNIEKS, E., FOELKEL, C.E.B. Enzima e tratamento ácido no branqueamento TCF: polpa brasileira vs ibérica. In: ENCONTRO INTERNACIONAL DE BRANQUEAMENTO, 1996, Vitória. *Anais...* Vitória: s.n., 1996. não paginado.
- SCANDINAVIAN PULP, PAPEL AND BORD. Testing committee. Estocolmo: SCAN, 1962. n.p.
- SIXTA, H., SCHUSTER, J., MAYRHOFFER, C., et al. Towards effluent-free TCF-bleaching of *Eucalyptus* prehydrolysis kraft pulp. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1994, San Francisco. *Proceedings...* San Francisco: Miller Freeman, 1994. não paginado.
- SJÖSTRÖM, E. *Wood chemistry: fundamentals and applications*. New York: Academic Press, 1993. 293p.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Tappi standard methods. Atlanta: TAPPI, 1993-94. n.p.
- WIZANI, W., LACKNER, K., SINNER M. Prehydrolysis kraft displacement cooking (VISBATCH) for TCF dissolving pulp. In: INTERNATIONAL NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE, 1994, San Francisco. *Proceedings...* San Francisco: Miller Freeman, 1994. não paginado.