

HUMBERTO FANTUZZI NETO

**QUALIDADE DA MADEIRA DE EUCALIPTO PARA
PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2012

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

F218q
2012

Fantuzzi Neto, Humberto, 1966-

Qualidade da madeira de eucalipto para produção de
celulose kraft / Humberto Fantuzzi Neto. – Viçosa, MG,
2012.

xii, 105f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: José Lívio Gomide.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Madeira - Qualidade. 2. Espectroscopia de
infravermelho. 3. Polpação alcalina por sulfato. 4. Eucalipto.
5. Celulose. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.9851

HUMBERTO FANTUZZI NETO

**QUALIDADE DA MADEIRA DE EUCALIPTO PARA
PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 14 de fevereiro de 2012.

Jorge Luiz Colodette
(Coorientador)

Ana Marcia Macedo Ladeira Carvalho

José Tarcísio da Silva Oliveira

Teresa Cristina Fonseca da Silva

José Lívio Gomide
(Orientador)

A Deus

À minha MÃE querida

Às minhas irmãs Arlete, Ducarmo (Dudinha), Cássia e Bete

Aos sobrinhos

Aos meus filhos Vitória e Vinícius

Aos amigos

A quem faz sofrer e faz crescer

AO AMOR VERDADEIRO

**NADA, nada, acontece por
acaso, tudo manda
SINAIS!!!!**

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela oportunidade de realização de tão relevante curso.

À Universidade Federal do Espírito Santo e ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira pelo apoio em todos os momentos e a toda direção da UFES pela minha liberação para conclusão do meu curso.

Ao professor José Lívio Gomide, pelas orientações, pela amizade, pelo respeito, pela paciência nos meus momentos difíceis e, acima de tudo, pelos ensinamentos ministrados durante meus cursos de pós-graduações, que hoje são base da minha carreira profissional.

Aos professores do Laboratório de Celulose e Papel, Jorge Luiz Colodette, Rubens Chaves de Oliveira e Claudio Mudado da Silva, pelos ensinamentos e amizade.

Ao professor Adair José Regazzi, pela valiosa contribuição nas análises estatísticas que compõe este trabalho.

Aos professores e amigos do Departamento de Ciências Florestais e da Madeira da UFES, em especial ao professor Nilton Cesar Fiedler, pela compreensão e apoio nos momentos difíceis.

Ao professor Jose Tarcísio da Silva Oliveira pela amizade e apoio incondicional.

Aos professores membros da banca examinadora.

Aos colegas de curso pela amizade, em especial à Flaviana Reis Milagres.

Aos funcionários do LCP fica aqui meu muito obrigado com carinho e respeito a cada um de vocês, em especial aos amigos Cláudio e Cirinho.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram.

SUMÁRIO

	Pg
RESUMO	vii
ABSTRACT	x
INTRODUÇÃO	1
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	4
CAPÍTULO 1	
QUALIDADE DA MADEIRA DE EUCALIPTO PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT (REVISÃO)	5
RESUMO	5
ABSTRACT	5
Qualidade da madeira para produção de celulose	6
1- Características da madeira que influenciam a produção de celulose	8
1.1- Espécie.....	8
1.2. Densidade básica.....	9
1.3. Constituição química da madeira.....	12
2. Características técnicas e econômicas de qualidade da madeira	15
CONCLUSÕES	21
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	22
CAPÍTULO 2	
ANÁLISE DE CRITÉRIOS DE QUALIDADE DA MADEIRA DE EUCALIPTO PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT	25
RESUMO	25
ABSTRACT	25
INTRODUÇÃO.....	26
MATERIAL E MÉTODOS.....	28
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
CONCLUSÕES	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36
CAPÍTULO 3	
IMPACTOS DA DENSIDADE BÁSICA DA MADEIRA DE EUCALIPTO NO RENDIMENTO E NA PRODUTIVIDADE INDUSTRIAL DO PROCESSO KRAFT.....	37
RESUMO	37
ABSTRACT	37
INTRODUÇÃO.....	38

MATERIAL E MÉTODOS.....	41
Madeiras e cavacos	41
Espessura dos cavacos	41
Densidade básica e análises químicas.....	41
Características dimensionais das fibras e diâmetros de vasos	41
Polpação kraft	42
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
Densidade básica.....	44
Espessura de cavacos	44
Dimensões das fibras e vasos.....	44
Constituição química dos carboidratos	45
Seletividade da polpação	46
Polpação kraft em diferentes condições de cozimento	47
Influência da densidade básica da madeira na produção da fábrica de celulose	49
CONCLUSÕES	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
CAPÍTULO 4	
PREDIÇÕES DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA MADEIRA DE EUCALIPTO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NIRS.....	54
RESUMO	54
ABSTRACT	54
INTRODUÇÃO.....	55
MATERIAL E MÉTODOS.....	57
Preparação das amostras e determinação das características físico-químicas	57
Obtenções dos espectros NIRS	57
Desenvolvimento dos modelos NIRS e validações externas	58
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
Calibrações e validações	60
CONCLUSÕES	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
CAPÍTULO 5	
PREDIÇÕES DOS PARÂMETROS TECNOLÓGICOS DE COZIMENTO KRAFT DA MADEIRA DE EUCALIPTO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NIRS	66
RESUMO	66
ABSTRACT	66
INTRODUÇÃO.....	68

MATERIAL E MÉTODOS.....	70
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
Espectroscopia de infravermelho próximo	72
CONCLUSÕES	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
CAPÍTULO 6	
DESENVOLVIMENTO DE MODELOS GERAIS NIRS PARA PREDIÇÃO DA DENSIDADE BÁSICA E DE CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA MADEIRA DE EUCALIPTO NO BRASIL	80
RESUMO	80
ABSTRACT	80
INTRODUÇÃO.....	81
MATERIAL E MÉTODOS.....	82
Obtenção de espectros NIRS e desenvolvimento dos modelos	82
Calibração NIRS	83
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	84
CONCLUSÕES	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
CAPÍTULO 7	
QUALIDADE DA MADEIRA DE CLONES HÍBRIDOS DE <i>Eucalyptus grandis</i> POLIPLÓIDES X <i>Eucalyptus urophylla</i> PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT.....	90
RESUMO	90
ABSTRACT	90
INTRODUÇÃO.....	91
MATERIAL E MÉTODOS.....	93
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	96
Constituição química das madeiras.....	96
Polpação dos clones de <i>Eucalyptus</i>	97
Influências das características das madeiras e dos IMAs das florestas na produção de celulose.....	99
CONCLUSÕES.....	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
CONCLUSÕES	104

RESUMO

FANTUZZI NETO, Humberto, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2012. **Qualidade da madeira de Eucalipto para produção de celulose kraft.** Orientador: José Lívio Gomide. Coorientadores: Jorge Luiz Colodette e Rubens Chaves de Oliveira.

No Brasil, as florestas plantadas constituem a principal fonte de matéria-prima para as indústrias de base florestal. A área plantada corresponde a 6,5 milhões de hectares, 73% com plantios de *Eucalyptus* e 27 % com *Pinus*. No setor de celulose e papel a área plantada atingiu 2,2 milhões de hectares, sendo 1,7 milhões ha correspondente à plantio de *Eucalyptus* e 500.000 ha à plantio de *Pinus*. O Brasil se destaca na produção de celulose mundial, ocupando hoje a quarta posição, com uma produção de 14,2 milhões de toneladas por ano. Dentro deste contexto o melhoramento genético florestal se destaca na geração de clones com alta qualidade da madeira e alta produtividade florestal, assim, o objetivo deste trabalho foi a avaliação da qualidade da madeira de clones de eucalipto para produção de celulose kraft. As fábricas de celulose e papel, no cenário atual, apresenta madeira com variabilidade significativa de qualidade, que pode ocasionar prejuízos, tais como queda no rendimento do processo, na qualidade do produto final, elevação dos custos de produção e, conseqüentemente, redução no faturamento. Mesmo conhecendo a composição química da madeira, é difícil prever seu comportamento durante a polpação, torna-se necessário então associar os resultados das análises químicas das madeiras com os resultados tecnológicos da polpação e os aspectos de crescimento da floresta, tratando a produção de celulose como um processo integrado floresta-fábrica, visando reduzir custos e aumentar a produção. As análises de critérios de qualidade da madeira de *Eucalyptus* foram investigadas. Os resultados demonstraram que a carga de álcali ativo, o teor de lignina e o teor de extrativos apresentaram efeitos significativos no rendimento da polpação kraft. A densidade básica da madeira não afetou significativamente o rendimento da polpação, mas sim o consumo de madeira para produção de celulose (m^3 madeira/ton celulose). Densidade básica, teor de lignina e teor de extrativos foram recomendados como critérios de qualidade da madeira a serem determinados para seleção de clones antes da determinação das características de polpação. Como não foi observado, estatisticamente, o efeito da densidade sobre rendimento, nas mesmas condições de fator H, para 75 amostras de *Eucalyptus*, dois clones, considerados de baixa e alta densidade (426 e 520 kg/m^3), foram cozidos, para se avaliar o real efeito deste parâmetro sobre o rendimento

depurado, uma vez que suas constituições químicas eram semelhantes e a diferença de densidade atribuída, somente, às características anatômicas da madeira. A temperatura e tempo dos cozimentos foram ajustados para produção de n° kappa, aproximadamente, 17. Os parâmetros dos cozimentos kraft foram, álcali ativo aplicado, rendimento depurado, álcali residual e consumo específico. Em condições semelhantes de polpação, a madeira de alta densidade proporcionou celulose com número kappa mais elevado que a madeira de baixa densidade, importante ressaltar que os clones tinham composição química semelhante, sendo então esse efeito atribuído à diferença de densidade básica. Madeira de alta densidade poderá proporcionar rendimento semelhante ao da madeira de baixa densidade se forem utilizadas temperaturas mais baixas e tempo de cozimento mais longo. Esse ganho em rendimento poderá ser importante se a capacidade do digestor permitir cozimentos mais longos sem comprometer a produção diária da fábrica. A avaliação da qualidade da madeira, pela realização laboratorial das análises químicas e características da polpação, é dispendiosa em tempo e recursos financeiros. Uma técnica alternativa, para se avaliar essa qualidade, seria a utilização da espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS), que é de baixo custo, rápida e não requer consumo de reagentes químicos. Empregando amostras de 75 clones de *Eucalyptus* com idade comercial, os modelos NIRS desenvolvidos apresentaram coeficientes de determinações (R^2C) de 0,87, 0,95 e 0,90 para densidade básica, teores de lignina e extrativos, respectivamente, Vinte quatro amostras foram usadas para validação externa dos modelos. Os modelos mostraram boa capacidade preditiva, resultando em 83% das previsões com resíduos no intervalo de $\pm 17 \text{ kg/m}^3$ para densidade básica, 82% das previsões com resíduos no intervalo de $\pm 1\%$ para o teor de lignina e 76% das previsões com residuais no intervalo de $\pm 0,6\%$ para os extrativos. Para os parâmetros de cozimento kraft, os coeficientes de determinação (R^2C) dos modelos NIRS foram 0,84 para o álcali ativo, 0,88 para rendimento depurado e 0,90 para o consumo específico da madeira. Pelos resultados das validações externas 96% das previsões para álcali ativo ficaram no intervalo de $\pm 1\%$, 96 % das previsões do rendimento apresentaram resíduos no intervalo de $\pm 1\%$ e para o consumo específico os residuais ficaram no intervalo de $\pm 0,2 \text{ m}^3$ de madeira/tonelada de celulose. Os resultados obtidos confirmaram que a tecnologia NIRS pode se aplicada como uma importante ferramenta para caracterização físico-químicas da madeira de *Eucalyptus* e estimativas dos parâmetros de cozimento kraft. Diante dos resultados apresentados, buscou se desenvolver modelos gerais NIRS para predição da densidade e das características químicas da madeira de clones de *Eucalyptus* cultivados no Brasil. Foram

desenvolvidos modelos NIRS utilizando 2900 amostras e modelos com um número reduzido de amostras (250 amostras), tendo como objetivo a comparação entre estes modelos. Nos clones de *Eucalyptus* foram avaliados a densidade básica, teor de lignina e teor de extrativos. Os parâmetros estatísticos, desenvolvidos com número reduzido de amostras, em termos de determinação e precisão, foram semelhantes aos desenvolvidos com o conjunto total de amostras. Os modelos desenvolvidos com número reduzido de amostras mostraram boa capacidade preditiva para todas as três características de qualidade da madeira. Os resultados mostraram que a utilização de número reduzido de amostras representativas da população pode gerar modelos tão precisos quanto à utilização de todas as amostras disponíveis. Hoje, todos os trabalhos que envolvem a qualidade da madeira, seja por métodos destrutivos ou não destrutivos, são realizados em clones que foram melhorados por diferentes técnicas de clonagem. Entretanto, uma técnica pouco comum para madeira de eucalipto é a poliploidia induzida com colchicina. Assim, no último capítulo deste estudo foi avaliada a qualidade da madeira de clones derivados de poliploides resultados de cruzamentos de *Eucalyptus grandis* poliploides x *Eucalyptus urophylla*, tendo sido analisada as características de densidade básica, características anatômicas das fibras, constituição química e o desempenho da madeira durante o processo de produção de celulose kraft. Os clones derivados de poliploides, em relação ao clone referência, apresentaram fibras mais longas, densidades básicas superiores, menores teores de lignina, mais altas relações siringila/guaiacila, menores cargas alcalinas para mesmo número kappa e rendimentos depurados mais elevados. Estes resultados confirmam que a poliploidia pode ser usada como uma ferramenta para o melhoramento florestal da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft. As análises descritas nos sete capítulos deste estudo permitem concluir, que as características físico-químicas da madeira, juntamente com os aspectos silviculturais, técnicas de clonagem e variáveis de processo, determinam o potencial de um clone de eucalipto para produção de celulose kraft.

ABSTRACT

FANTUZZI NETO, Humberto, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2012. **Wood quality of *Eucalyptus* for kraft pulp production.** Advisor: José Lívio Gomide. Co-advisors: Jorge Luiz Colodette and Rubens Chaves de Oliveira.

In Brazil, planted forests are the main source of supply wood for the forest-based industry. The planted area corresponds to 6.5 million hectares in which 73% of the area is constituted of *Eucalyptus* and 23% with *Pinus*. The planted area for pulp and paper production reached 2.2 million hectares in which 1.7 million hectares corresponds to *Eucalyptus* plantation and 500,000 hectares to *Pinus* plantation. Brazil stands out worldwide in pulp production currently occupying the fourth position, with a production of 14.2 million tons of pulp per year. The territorial extension of the country, the climate and the investment in breeding research which allowed high levels of forest productivity with an average of 45 m³/ha of wood per year, contributed to the lower cost of the worldwide production attracting the attention of investors. The breeding program aims to generate clones with high wood quality and high forest productivity. The wood shows significant variability in quality, influencing the entire industrial process which can cause decrease in yield, affect the quality of the final product, increase the costs and decrease the profit. Despite the knowledge of the wood chemical composition, it is difficult to predict its behavior during the pulping, then it is needed to associate the results of wood chemical analyzes with the results of pulping and the aspects of forest growth, treating pulp production as an integrated forest-mill process to reduce costs and increase the production. The criteria of the analysis of wood quality of *Eucalyptus* for kraft pulp production were evaluated based on statistical analysis. It was demonstrated that an active alkali charge, wood lignin and extractive contents presented a significant effect on pulping yield. The wood basic density did not present a significant effect on pulping yield but it affected wood consumption for pulp production (m³ of wood/ton of pulp). The wood basic density, the lignin content and the extractive content were recommended as criteria to establish wood quality prior to pulping characteristics. The effect the wood basic density on pulping yield was not statistically observed. Two *Eucalyptus* clones with low and high basic wood densities (426 e 520 kg/m³) and similar chemical constitutions were studied. Kraft cooking was carried out with temperature, time and alkali charge adjusted to obtain pulps with kappa number 17. This study aimed to evaluate the real effect of wood basic density on pulping yield, since their chemical constitutions were similar and the difference of density attributed only

anatomical characteristics of the wood. For similar conditions of pulping, the high wood basic density resulted in pulps with kappa number higher than woods with low basic density. The pulping of woods with high basic density could result in similar yield of woods with low density if lower temperatures and longer cooking times were used for high density wood. This gain on pulping yield may be important if the digester capacity would allow longer cooking time without jeopardizing the production. The determination of wood quality by carrying chemical analysis laboratory and kraft pulping is expensive and require a longer time of analysis. An alternative technique to evaluate this quality is the near infrared spectroscopy (NIRS), which has a lower cost, higher processing speed and does not require chemical reagents. Seventy five *Eucalyptus* clones were used in this study, the selected NIRS models presented 0.87, 0.95 and 0.90 as determination coefficients (R^2) for basic density, total lignin and extractive contents, respectively. Twenty four samples were used for external validation of the selected models. The models showed good predictive abilities, resulting in 83% of the predictions with residues between ± 17 kg/m³ for basic density of wood, 82% of the predictions with residues between $\pm 1\%$ for lignin and 76% of the predictions with residues between $\pm 0.6\%$ for extractives. For the kraft pulping parameters, the coefficients of determination (R^2) for NIRS models were 0.84 for active alkali, 0.88 for pulping yield and 0.90 for specific wood consumption (m³ of wood/ton pulp). For active alkali, 96% of the predictions presented residues between $\pm 1.0\%$. For pulping yield, 96% of the predictions presented residues between $\pm 1\%$ and for specific wood consumption, 92% of all predictions presented residues between ± 0.20 m³ wood/ton pulp. Results have shown that the NIRS technology could be applied as a tool for characterization of the *Eucalyptus* wood quality for pulping. Considering the results presented sought to develop NIRS general model to predict the wood basic density and chemical characteristics of *Eucalyptus* clones grown in Brazil. The objectives of this study was the development of NIRS models using a large number of *Eucalyptus* wood samples (2900 samples) and compare them with models developed using less number of samples. The *Eucalyptus* wood samples were evaluated for density, lignin content and extractives content. The statistical parameters of NIRS models developed with 250 wood samples were close to the one developed using the total number of available samples (2900) in terms of prediction accuracy. The reduced samples models presented good predictive abilities for all three characteristics demonstrating that use of some representative samples can be as precise as using large number of samples. Today, all studies involving wood quality by destructive methods or nondestructive methods are

performed on clones that were improved by different cloning techniques. However, polyploidy induced by colchicine is an unusual technique for *Eucalyptus* wood and publications related to its effect on wood quality are difficult to find, so in the last chapter of this study the goal was to evaluate the wood quality of the *Eucalyptus grandis* polyploidies x *Eucalyptus urophylla* clones. The *Eucalyptus* clones were evaluated for wood basic density, chemical composition, anatomical characteristics and kraft pulping performance. Clones derived from polyploidies presented longer fibers, higher wood basic density, lower lignin content, higher syringyl/guaiacyl ratio, lower alkali charge for same kappa level and higher screened yield. These results demonstrate that the polyploidy technique can be used as an important tool in *Eucalyptus* forest improvement programs for pulping process. The analyzes described in seven chapters of this study indicate that the physicochemical characteristics of the wood, silvicultural aspects and process variables determine the potential of an eucalyptus clone for kraft pulp production.

INTRODUÇÃO

O setor florestal brasileiro é um dos mais desenvolvidos e competitivos do mundo. No Brasil, as florestas plantadas constituem a principal fonte de matéria-prima para as indústrias de base florestal. Nesse contexto vale ressaltar que em 2010 a área ocupada por plantios *Eucalyptus* e *Pinus* atingiu cerca de 6.510.693 ha, 73,0% correspondente à área de plantios de *Eucalyptus* e 27,0% à plantios de *Pinus* (ABRAF, 2010).

No setor de celulose e papel nacional, 100% da madeira utilizada são provenientes de florestas plantadas de eucalipto e pinus. Nessas florestas, as árvores são cultivadas em áreas específicas, com insumos de alta qualidade e depois colhidas para uso industrial, num ciclo constante de plantio e colheita (uso sustentável). Segundo a Bracelpa (2010-2011), a área plantada pelo setor de celulose e papel atingiu em 2010 cerca de 2,2 milhões de hectares, incluindo 425 mil hectares em mais de 27,6 mil propriedades de produtores independentes, muitos deles integrantes de programas de parcerias florestais. Cerca de 81% dessa área é plantada com *Eucalyptus* e 18,5% plantada com *Pinus*, das quais 2,7 milhões de hectares são certificados pelo Forest Stewardship Council (FSC) e pelo Programa Nacional de Certificação Florestal (Cerflor), sendo que algumas florestas têm dupla certificação. A certificação é um instrumento que reconhece as boas práticas e atesta a origem socioambiental dos produtos florestais, diferenciando as empresas que adotam produção responsável e que garantam o uso sustentável dos recursos naturais.

Os altos investimentos da indústria e o desenvolvimento econômico do Brasil tiveram impactos expressivos na produção de celulose na última década, tendo o país, praticamente, dobrado o volume de celulose produzido nesse período. O Brasil é dotado de grande potencial para atrair grande parte da mudança do eixo da produção mundial de celulose do hemisfério Norte para o hemisfério Sul. Estudos sobre potencialidades das regiões brasileiras para instalação de uma fábrica de celulose com produção anual de 1.000.000 toneladas/ano, usando como indicadores de potencial, a distância de fábrica de celulose já existente, distância de terminais portuários, distância de rodovias e incremento médio anual potencial, indicaram que 30,5% e 34,4 % do território nacional apresentaram bom e excelente potencial, respectivamente, para tal instalação. (ORLANDINI et al., 2011).

O Brasil é hoje o quarto maior produtor de celulose, com uma produção de 14,2 milhões de toneladas anuais, ficando atrás apenas do Canadá, China e Estados Unidos, respectivamente. Cerca de 82% da produção de celulose nacional é celulose de eucalipto branqueada, sendo o Brasil o maior produtor mundial deste tipo de celulose (BRACELPA, 2010).

A produtividade florestal no Brasil é um grande atrativo para o grande desenvolvimento do setor de celulose e papel, graças à ampla extensão territorial do país, ao clima favorável e aos grandes investimentos em pesquisas e melhoramento florestal. Imensas vantagens competitivas são alcançadas para produção de celulose e papel a partir de florestas plantadas com eucalipto, o que permite que o Brasil apresente um dos menores custos mundiais de produção, atraindo atenção dos investidores.

O Brasil apresentou, nas últimas décadas, uma invejável evolução na produtividade das florestas de eucalipto, passando de 15 m³/ha/ano na década de 1970 para, atualmente, uma média nacional cerca de 45 m³/ha/ano. Estudo recente de caracterização dos melhores clones de *Eucalyptus* cultivados no Brasil demonstrou a elevada produtividade da eucaliptocultura nacional, tendo 20% dos clones atingido IMA (incremento médio anual) igual ou superior a 50m³/ha/ano e 70% dos clones apresentaram incrementos acima de 40m³/ha/ano (GOMIDE et al., 2005).

Estes elevados patamares de produtividade foram alcançados principalmente pela utilização de técnicas de clonagem. A seleção de clones inicia-se com os aspectos silviculturais e, depois de uma seleção preliminar, é indispensável a realizações de análises tecnológicas para estabelecimento da qualidade da madeira de, ainda, centenas de clones remanescentes. Apenas depois destes estudos silviculturais e tecnológicos é que são selecionados os clones para multiplicação e formação de florestas comerciais homogêneas que irão apresentar, após um período de rotação de cinco a sete anos, alta produtividade florestal e, também, alta qualidade tecnológica para produção de polpa celulósica.

O objetivo deste trabalho foi a avaliação da qualidade da madeira para produção de celulose envolvendo aspectos silviculturais, caracterização da constituição química da madeira, suas características estruturais anatômicas e as características tecnológicas da transformação da madeira em polpa celulósica, o estudo foi dividido em 7 capítulos:

Capítulo 1 - Qualidade da madeira de Eucalipto para produção de celulose kraft.

Capítulo 2 - Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft.

Capítulo 3 - Impactos da densidade básica da madeira de eucalipto no rendimento e na produtividade industrial do processo kraft.

Capítulo 4 – Predições das características físico-químicas da madeira de eucalipto utilizando espectroscopia NIRS.

Capítulo 5 - Predições dos parâmetros tecnológicos de cozimento kraft da madeira de eucalipto utilizando espectroscopia NIRS.

Capítulo 6- Desenvolvimento de modelos gerais NIRS para predição da densidade básica e de características químicas da madeira de eucalipto no Brasil.

Capítulo 7- Qualidade da madeira de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* poliplóides x *Eucalyptus urophylla* para produção de celulose kraft.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS-ABRAF. Anuário Estatístico da ABRAF. 2011 ano base 2010. www.abraflor.org.br

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL- BRACELPA. Disponível em: www.bracelpa.org.br, **Relatório Florestal**, 2010-2011. Acesso em novembro de 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL- BRACELPA. Disponível em: www.bracelpa.org.br, **Relatório Estatístico**, 2010-2011. Acesso em novembro de 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL- BRACELPA. Disponível em www.bracelpa.org.br, **Dados do Setor**, Outubro 2011. Acesso em novembro de 2011.

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C. ; SILVA, C.M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, v.29, n.1, p.129-137. 2005.

CAPÍTULO 1

QUALIDADE DA MADEIRA DE EUCALIPTO PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT (REVISÃO)

RESUMO

Na produção de celulose de eucalipto de alta qualidade, a madeira desempenha um papel de importância fundamental, uma vez que é a matéria-prima básica, influenciando todo o processo industrial. No cenário atual das fábricas nacionais de celulose, a madeira apresenta variabilidade significativa de qualidade, que pode ocasionar prejuízos, tais como queda no rendimento do processo, na qualidade do produto final, elevação dos custos de produção e redução no faturamento. A situação ideal almejada pelas fábricas não é somente a alta qualidade tecnológica da madeira que entra no processo, mas, também, um alto grau de uniformidade e produtividade florestal.

Palavras-chaves: Eucalipto, qualidade da madeira, produtividade florestal.

WOOD QUALITY EUCALYPTUS FOR KRAFT PULP PRODUCTION (REVIEW)

ABSTRACT

The quality of Eucalyptus wood has a fundamental role in the pulping process. The wood shows significant variability in quality influencing the entire industrial process, which can cause decrease in yield, affect the quality of the final product, increase costs and decrease the profit. The ideal situation desired by a pulp mill is not only the high technological quality of wood incoming in the process but also a high uniformity degree and forest productivity.

Keywords: Eucalyptus, wood quality, forest productivity

Qualidade da madeira para produção de celulose

Algumas décadas atrás, o principal objetivo na implantação de uma floresta era a obtenção de máxima produção volumétrica. Hoje há uma crescente preocupação com a qualidade da madeira. Qualidade se refere à adequação da madeira para um determinado uso, ou a sua capacidade para atender os requisitos necessários à fabricação de um determinado produto. Conhecendo-se a qualidade da matéria-prima e o processo a ser utilizado é possível obter otimização entre ambos e o produto final (SHIMOYAMA e BARRICHELO, 1991).

Segundo Silva et al. (1996), durante muitos anos, os critérios de seleção foram boas características silviculturais das árvores, tais como, crescimento, forma, resistência a pragas e doenças, adaptabilidade, entre outros. Apesar da necessidade de se incluírem propriedades da madeira em programas de melhoramento florestal, propriedades básicas da madeira não eram consideradas. Atualmente, o termo qualidade da madeira tem assumido um aspecto fundamental na área de produção de celulose, pois possibilita a geração de produtos diferenciados para fornecimento a clientes específicos. Para seleção de madeira de qualidade devem-se considerar os aspectos silviculturais e as características da madeira que afetam a qualidade final da celulose.

A competitividade da indústria de polpa kraft depende da possibilidade de obtenção de árvores matrizes superiores para formação de florestas, onde a matéria-prima seja homogênea e de alta qualidade. O sucesso da eucaliptocultura no Brasil foi alcançado graças ao elevado nível do melhoramento genético, que foi responsável pelo desenvolvimento de clones de alta qualidade, em termos florestais e de qualidade da madeira. Material genético, adaptado a condições climáticas e edáficas, é uma das formas de se otimizar o desenvolvimento do eucalipto e acelerar o retorno financeiro. Com as tecnologias de clonagens é possível trabalhar com genótipos “estáveis” em seus sítios de plantios, podendo separar os clones de acordo com o produto desejado, levando-se em consideração a sua produtividade e qualidade.

Recentemente foram realizados estudos de qualidade da madeira de clones de *Eucalyptus*, resultado de uma técnica de clonagem pouco utilizada, a poliploidia induzida. Na literatura não se encontra citações sobre o efeito da poliploidia na qualidade da madeira do gênero *Eucalyptus*. A poliploidia é considerada como um dos processos evolutivos mais marcantes nas plantas superiores. Tradicionalmente, poliplóides são classificados em autoploplóides, originados pela duplicação de mesmo genoma, e aloploplóides, originados pela duplicação de genomas diferentes

(SCHIFINO-WITTMANN, 2004). As plantas poliplóides são geralmente maiores, mais resistentes, de crescimento mais rápido e, em geral, são mais desejáveis que os pais diplóides normais (KIM et al., 1997; EECHAUT et al., 2002, citado por LIU et al., 2009). Segundo Lin (2010) e Oda (2009), não existiam relatos de poliploidia induzida, respectivamente, em *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus grandis*. Estes autores induziram a poliploidia, utilizando colchicina e obtiveram clones poliplóides com configuração autotetraplóides dotados de 44 cromossomos.

Hoje as empresas dispõem de um grande número de clones que, a princípio, passaram por melhoramentos de suas características silviculturais. Torna-se, então, necessário associar características silviculturais com às tecnológicas. Apenas depois destes estudos silviculturais e tecnológicos é que são selecionados os clones para multiplicação e formação de florestas homogêneas que irão apresentar, após um período de rotação de 5 a 7 anos, alta produtividade florestal e alta qualidade tecnológica para produção de polpa celulósica.

Vários parâmetros podem ser utilizados para determinação da qualidade da madeira visando à produção de celulose. Esses parâmetros são classificados como físicos, sendo o principal a densidade básica, químicos, como teores de carboidratos, lignina e extrativos, e os anatômicos, como porcentagem e dimensões das fibras, vasos e parênquimas (SHIMOYAMA; BARRICHELO, 1991). Além desses parâmetros, o tipo de lignina (siringila/guaiacila) e as características tecnológicas da transformação da madeira em polpa celulósica devem ser consideradas.

Estudos completos e exaustivos de todas as características tecnológicas dos clones em fase de seleção são extremamente dispendiosos e requerem tempos excessivamente longos, inviabilizando a realização completa destes estudos. Madeira de um único clone poderia representar custo de alguns milhares de dólares para ser completamente caracterizada nas suas propriedades físicas, químicas e tecnológicas para produção de polpa celulósica, conforme demonstrado por Downes et al. (1997). Entretanto, apesar de dispendiosa, a caracterização da madeira é de fundamental importância e terá que, inevitavelmente, ser realizada.

No Brasil, normalmente, são determinados, a densidade básica da madeira, o teor de lignina Klason (insolúvel e solúvel) e o teor de extrativos solúveis em uma mistura álcool e tolueno ou, mais recentemente, em acetona. Estas análises poderiam ser consideradas como uma caracterização básica da madeira, compreendendo um mínimo necessário de informações para uma caracterização preliminar de qualidade da madeira. Os clones selecionados nesta primeira etapa é que seriam indicados para caracterização

posterior mais detalhada de polpação kraft. Estudos de polpação kraft da madeira são, certamente, de grande importância mas representam um substancial acréscimo nos custos de caracterização de qualidade da madeira.

1- Características da madeira que influenciam a produção de celulose

São várias as características da madeira que afetam a produção de celulose. Na prática estas características interferem, simultaneamente, e de maneira complexa, no processo de polpação, o que dificulta a previsão do desempenho final da madeira.

Vários trabalhos têm procurado estabelecer correlações entre as características da madeira e seus efeitos no processo de polpação e nas características da polpa.

1.1- Espécie

Entre as espécies há uma grande diversidade nas características físicas, químicas e anatômicas. Estas diferenças provocam efeitos distintos no processo de obtenção de celulose e nas propriedades da celulose (MACRAE et al., 1999; CLARK; RAWLINS, 1999). O consumo específico de madeira para produção de celulose (m³ de madeira/ton. de celulose) varia entre as espécies, ou seja, ocorrem diferenças na densidade, composição química e rendimento do processo de polpação (MACRAE et al., 1999; CLARKE, 2000). Na Tabela 1 estão apresentados os consumos específicos e densidade básica para quatro espécies de *Eucalyptus* com 10 anos de idade cultivados em um mesmo sítio de plantio (MACRAE et al., 1999).

Tabela 1- Consumo específico (m³/ton de celulose) e densidade básica de quatro espécies de *Eucalyptus*

Espécies	m ³ de madeira/ ton. de polpa	Densidade da madeira, kg/m ³
<i>Eucalyptus globulus</i>	3,0	533
<i>Eucalyptus nitens</i>	3,8	463
<i>Eucalyptus viminalis</i>	3,8	463
<i>Eucalyptus grandis</i>	3,9	446

Segundo Silva et al. (1996), madeiras de *E. grandis* e *E. urophylla* apresentaram características tecnológicas bastante distintas, tanto entre espécies quanto entre povoamento da mesma espécie. Esta diversidade permitiu obtenção de celulose com características distintas que atingiram consumidores diferenciados. Outra conclusão destes autores foi que as variações nas características tecnológicas da madeira e suas influências no processo de polpação foram mais acentuadas para o *Eucalyptus urophylla*. A densidade básica e o teor de lignina foram superiores para madeira de

Eucalyptus urophylla. Densidades elevadas, acompanhada de altos teores de lignina, têm como efeito a redução do rendimento do processo de polpação kraft e aumento do número kappa, nas mesmas condições de polpação.

Além das variações intra e interespecíficas, ocorrem variações dentro da própria árvore. Carneiro et al. (1997), avaliando o potencial de produção de celulose ao longo do tronco de clone de *Eucalyptus grandis*, encontraram variações crescentes de densidade no sentido base/topo. O teor de lignina apresentou perfil decrescente ao longo do tronco, sendo este perfil semelhante ao perfil da carga alcalina, como pode ser observado na Figura 1.

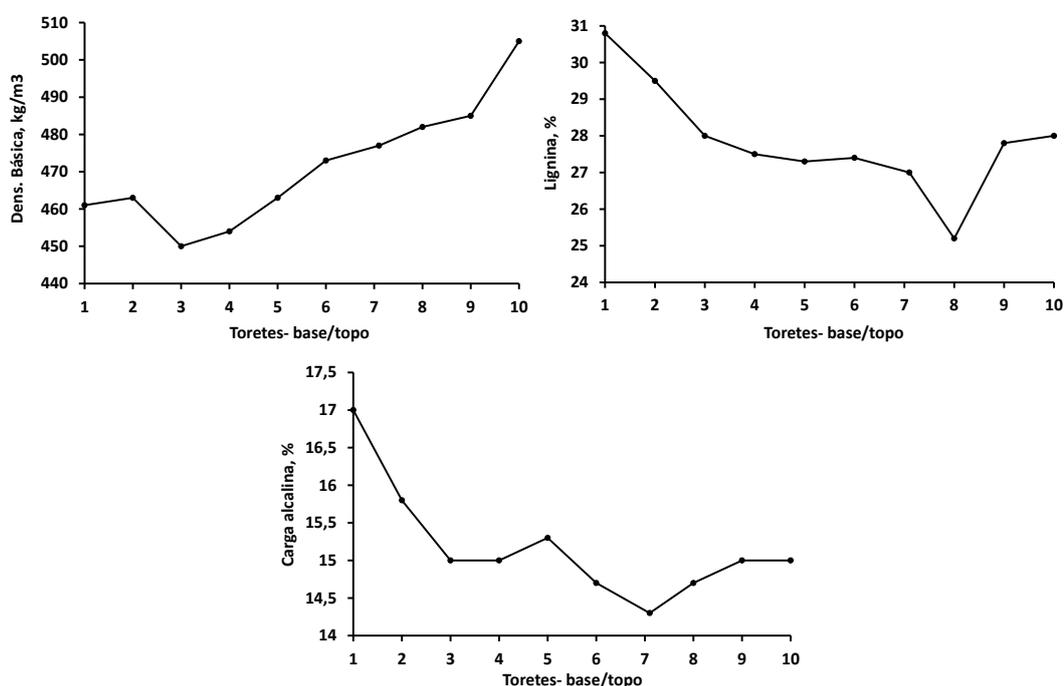


Figura 1- Densidade, teor de lignina e carga alcalina para kappa 18 ao longo do tronco da madeira de eucalipto (CARNEIRO et al. 1997).

1.2. Densidade básica

A densidade básica é uma propriedade chave na produção de celulose e a facilidade de sua determinação tem encorajado seu uso como índice de qualidade da madeira.

A densidade como índice universal de qualidade da madeira deve ser aplicada para uma mesma espécie de madeira, respeitando as diferenças existentes e evitando comparações amplas. A densidade é um fator resultante da proporção entre madeira de lenho inicial e tardio e das dimensões das fibras e vasos. A composição química da

madeira também pode contribuir para a densidade básica, porém de maneira não bem esclarecida. A densidade é a consequência e não a causa da distribuição, tipos e composição dos elementos anatômicos que compõem a madeira e, portanto, é uma característica que deve ser utilizada com cautela na hora de se avaliar a qualidade da madeira (FOELKEL et al. 1990).

Considerando que ocorre grande variabilidade dentro da árvore, entre árvores, entre espécies e gêneros, e que esta variabilidade afeta a densidade básica, Foelkel (1990) concluiu que “a expressão de uma mesma densidade básica não significa mesma qualidade da madeira”. Informa, ainda, que madeiras de espécies diferentes com a mesma densidade não são anatômica ou tecnologicamente semelhantes.

Correlações entre densidade básica e outras características da madeira variam grandemente, sendo que a correlação com o teor de lenho tardio e com a espessura de parede da fibra é positiva e forte. A densidade é influenciada pelo tipo de células, seus diâmetros, espessuras de parede, comprimentos e quantidade de materiais não estruturais, tais como extrativos e tiloses (VALENTE et al.,1992). Segundo Shimoyama e Barrichelo (1991), as características que exercem maiores influências na densidade são a espessura da parede e o diâmetro do lume. Queiroz et al. (2004), estudando madeiras de dois clones de *Eucalyptus*, relatou que a madeira de alta densidade apresentou maior frequência de vasos, porém com menores diâmetros, e que a densidade foi influenciada pela espessura da parede e diâmetro do lume da fibras.

Quanto à composição química, alguns estudos demonstram que os compostos químicos afetam o aumento da densidade, porém existem evidências de que estas relações são bem menos importantes que as encontradas para densidade e elementos anatômicos. De acordo com Davidson (1972), citado por Shimoyama e Barrichelo (1991), a densidade básica é pouco afetada pela composição química da madeira.

Segundo Werhr e Barrichelo (1993), madeiras de maior densidade apresentaram teores de extrativos e lignina mais elevados, mas, em seus estudos, estes componentes podem ter sofrido a influência da idade. Dias e Cláudio-da-Silva (1985), estudando a influência da densidade nas características químicas da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis*, com sete anos, provenientes de uma mesma região, encontraram correlação positiva entre densidade e teor de lignina, correlação negativa para o teor de pentosanas e para teores de extrativos não houve correlação.

Para produção de celulose e papel, a densidade básica da madeira geralmente varia de 450 a 550 kg/m³ (WEHR; BARRICHELO, 1993). Madeiras com densidades mais baixas, de maneira geral, favorecem a impregnação dos cavacos e, sem considerar

outras características da madeira, facilitam a operação de polpação. Por outro lado, densidades mais altas propiciam o processamento de maior peso de madeira no digestor, favorecendo a produção da fábrica.

Madeiras com densidades elevadas, normalmente, apresentam fibras mais espessas, menor volume de tecido parenquimático, menor frequência de vasos que, muitas vezes, podem estar obstruídos por tilose (SILVA JR et al., 1996). Essas características, juntamente com maiores espessuras de cavacos, proporcionam dificuldade de penetração e, principalmente, de difusão do licor e de lixiviação de fragmentos de lignina, exigindo maior carga alcalina, o que é prejudicial ao rendimento se o processo não for ajustado para se trabalhar com essa madeira.

Vários estudos demonstram que madeiras de *Eucalyptus* de baixa densidade proporcionam rendimentos mais elevados na polpação (QUEIROZ, 2004; MOKFIENSKI, 2004; WEHR; BARRICHELO, 1993; LANA, 2001). Nestes trabalhos foram fixados o número kappa e fator H, variando-se apenas a carga alcalina.

Madeiras de baixa densidade, ou seja, com mais espaços vazios na sua estrutura, necessitam carga de álcali menor, para um determinado grau de deslignificação pré-estabelecido, em determinada temperatura e tempo de cozimento. Uma carga de álcali mais baixa proporciona, nas mesmas condições de fator H, uma menor solubilização dos carboidratos da madeira, resultando em maior rendimento. Como regra geral, madeiras de densidade mais elevadas requerem condições mais drásticas de carga de álcali e, ou, de temperatura para se atingir o mesmo número kappa.

O efeito da densidade básica da madeira de *Eucalyptus* no rendimento da polpação tem sido questionado. Estudos empregando análises estatísticas, não detectaram correlações significativas, ou com baixo grau de significância, entre a densidade básica e o rendimento da polpação (MOKFIENSKI, et al., 2004; GOMIDE et al., 2010).

Em estudo de Gomide et al. (2010), utilizando 75 madeiras de clones de *Eucalyptus*, com idade comercial, para um mesmo número kappa, não foi detectada correlação significativa ($R = -0,17$, não significativo ao nível de 5%) entre densidade da madeira e rendimento do processo de produção de celulose. Ao se ajustar modelos matemáticos para o rendimento depurado em função da carga alcalina, extrativos, lignina e densidade básica, verificou-se que o modelo completo com todas as variáveis independentes e o modelo desconsiderando a densidade básica apresentaram o mesmo valor de R^2 ajustado ($R^2 = 88,7$), confirmando que a densidade básica poderia ser eliminada do modelo, uma vez que seu efeito no rendimento do processo seria

desprezível. Estas conclusões confirmam resultados obtidos por Mokfienski et al. (2003) que ajustou uma regressão linear simples para rendimento em função da densidade ($\hat{Y} = -0,146X + 59,05$) mas com baixo coeficiente de determinação ($R^2 = 26,2$).

1.3. Constituição química da madeira

A madeira é composta, basicamente, por celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e cinzas. Estudo dos melhores clones de *Eucalyptus* do Brasil realizado por Gomide et al. (2005) demonstrou considerável variabilidade nos teores de carboidratos, lignina e de extrativos. As glucanas representaram em média 46,6% na constituição química da madeira, com variação de 44,5% a 50%, as xilanas foram a fração dominante das hemiceluloses, representando 10,8 a 13,2%, com média de 12,2, e os outros carboidratos (galactanas, mananas e arabinanas) contribuíram com 0,7%, 0,6% e 0,2%, respectivamente. Os teores de lignina variaram de 27,5 até 31,7%, com média de 29,3%, e os extrativos solúveis em álcool/tolueno tiveram média de 3%, variando de 1,76 a 4,13 %.

A composição química da madeira exerce grande influencia nos resultados da polpação, influenciando as condições de polpação e afetando diretamente o rendimento gravimétrico do processo (COTTERILL; MACRAE, 1997). Em modelo ajustado para rendimento depurado, como já mencionado anteriormente, os teores de lignina e de extrativos e a demanda de álcali para cozimento foram significativos (GOMIDE et al., 2010).

A qualidade da celulose ou papel está diretamente relacionada à composição química da madeira, com importante participação das hemiceluloses. Estudos realizados com várias madeiras do gênero *Eucalyptus* indicaram teores de hemiceluloses, somatório dos grupos acetila, xilanas, arabinanas, mananas, arabinanas e glucanas presentes nas glucomanas, variando de 16,8 a 26,3 % (COLODETTE et al., 2004). Dentre as hemiceluloses, especial atenção tem sido direcionada à estrutura das O-acetil-(4-O-metilglicurono) xilanas, que são as principais hemiceluloses do eucalipto. Segundo Megaton (2008), os resultados obtidos em sua pesquisa levaram a concluir que as O-acetil-(4-O-metilglicurono) xilanas, isoladas da madeira de híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, são muito semelhantes às encontradas em outras folhosas, apresentando relações molares de um ácido 4-O-metilglicurônico e 5,5 grupos acetila para cada 10 xiloses. Shalatov (1999) extraiu em madeira de *Eucalyptus globulus* uma heteroxilana incomum, composta de galactose, ácidos 4-O-metilglicurônicos e xiloses,

com razão molar de 1:3:30. Os resultados revelaram ser o polissacarídeo (2-O- α -D-Galactopiranosil-4-O-metil- α -D-glicurono)-D-xilana.

Durante a polpação os polissacarídeos são parcialmente dissolvidos e/ou, degradados, principalmente, por hidrólises alcalinas e eliminação sequencial do grupo terminal redutor (“peeling”), afetando o desempenho do processo e a qualidade da polpa (GENCO et al., 1990). Particularmente a degradação e dissolução das hemiceluloses são responsáveis pelos altos consumos dos reagentes do cozimento, pela queda de rendimento e diminuição da qualidade da polpa. Na fase inicial do cozimento, primeiros 60 minutos, cerca de 50% da carga alcalina é consumida, principalmente, em decorrência das reações com as hemiceluloses e extrativos (FANTUZZI NETO et al., 1997).

Na seleção de clones, os teores de lignina e extrativos, também, devem ser considerados como características fundamentais, uma vez que afetam diretamente o consumo de álcali, o rendimento da polpação e o potencial de produção industrial (FONSECA et al., 1996). Segundo Valente et al. (1992), madeiras com baixos teores de lignina e baixas solubilidades em NaOH 1% são mais fáceis de deslignificarem e proporcionam maiores rendimentos.

Não só o teor de lignina, mas, também, suas estruturas químicas afetam o rendimento do processo. Existem significativas diferenças químicas na estrutura da lignina de *Eucalyptus*, tais como a relação siringila/guaiacila, tanto entre diferentes espécies como entre clones de uma mesma espécie. Por este motivo, a correlação entre teor de lignina e o rendimento poderá não ser muito elevada, como verificado por Gomide et al. (2010), que determinaram valores de $R = -0,36$ e $p < 0,0001$, mas, certamente, é um importante critério de qualidade da madeira de *Eucalyptus* para produção de celulose.

Segundo Goyal et al. (1999) a taxa de deslignificação independe do teor de lignina Klason, uma vez que, em seus estudos, madeiras com teores mais elevados de lignina originaram polpas com menores números kappa. Uma explicação para este fato poderia ser a densidade básica, mas o mesmo autor cita madeira com baixa densidade e baixo teor de lignina produzindo polpa com elevado número kappa. Outra explicação poderiam ser diferenças nas estruturas das ligninas que, segundo Chang et al. (1973), citado por Goyal et al. (1999), existe uma forte correlação linear entre a taxa de deslignificação e a relação siringila/guaiacila (S/G). Segundo Pereira et al. (1994), as unidades siringilas, mais frequentes em madeiras de folhosas, facilitam as reações de hidrólise alcalina de fragmentação da lignina, mesmo em temperatura inferiores a

150°C. As estruturas de ligninas siringilas, por não possuírem o carbono reativo C5 disponível para reação na etapa de polimerização da biossíntese da lignina, apresentam estrutura química menos condensada e, conseqüentemente, são mais favoráveis à deslignificação pelo licor de cozimento kraft.

Uma alternativa para melhorar a qualidade da madeira para produção de celulose é o desenvolvimento de madeiras com características químicas mais favoráveis à deslignificação. Essa melhoria de qualidade poderia ser por meio da biotecnologia, que permite introduzir genes para reduzir o teor de lignina, ou modificar a estrutura química da lignina, desenvolvendo árvores transgênicas com relação siringila/guaiacila mais elevada. É importante mencionar que a biotecnologia permite melhorar características que não podem ser rápida ou facilmente alcançadas por meio do melhoramento tradicional (HINCHEE et al. 2011).

Em trabalho recente de transformação genética, para aumentar a relação siringila/guaiacila em madeira de *Eucalyptus*, foi possível afirmar que a super-expressão do gene responsável pela formação de unidades de siringila foi muito efetivo, ocorrendo aumentos de até 96% na relação siringila/guaiacila. Um aspecto a ser destacado neste estudo é que não ocorreu aumento significativo no teor de lignina total (HINCHEE et al., 2011).

Em estudo com madeiras de eucalipto de quatro anos de idade, modificadas geneticamente, foi demonstrado que o aumento da relação S/G favoreceu a deslignificação, possibilitando uso de carga de álcali mais baixa na polpação kraft, com conseqüente aumento do rendimento, como apresentado na Figura 2 (HINCHEE et al. 2011).

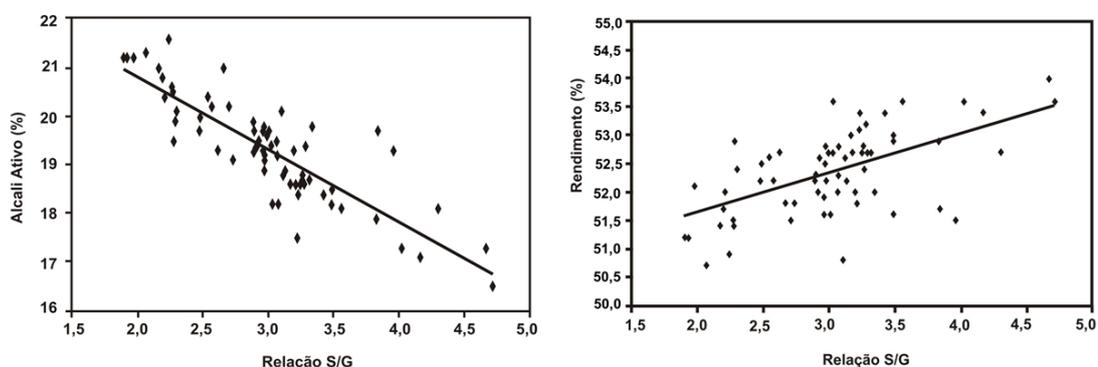


Figura 2. Efeito da relação siringila/guaiacila na carga alcalina e no rendimento do processo de produção de celulose kraft (HINCHEE et al., 2011).

Estudo de Gomide et al. (2005) demonstrou, em clones de *Eucalyptus* comerciais no Brasil, frequências das estruturas siringilas duas a três vezes mais altas

que estruturas guaiacilas. O *Eucalyptus globulus*, espécie de elevada qualidade de madeira para produção de celulose, apresenta teores ainda mais elevados de grupos siringilas, proporcionando relação S/G de 4,7 (MOKFIENSKI et al. 2003), que seria característica altamente desejável para os clones nacionais de *Eucalyptus*.

Outra característica química da madeira a ser considerada na seleção de clones é o teor de extrativos. De acordo com Higgins (1978), citado por Wehr e Barrichelo (1993), os extrativos da madeira têm grande importância no processo de obtenção de celulose devido aos seus teores e suas composições. Os extrativos, de uma maneira geral, dificultam a impregnação, consomem reagentes, reduzem o rendimento e são os principais causadores de “pitch” na celulose. Madeiras de eucalipto com alto teor de extrativos são mais difíceis de deslignificação e consomem mais álcali no processo (VALENTE, et al., 1991).

Segundo Almeida e Silva (1997), os extrativos são facilmente acessíveis e, em grande parte, solúveis no meio alcalino. O consumo de álcali atribuído aos extrativos independe do nível de deslignificação desejada. Este consumo ocorre nas etapas iniciais de polpação sendo determinado pelo teor e composição dos mesmos.

Em estudo desenvolvido por Gomide (2010) foi verificada uma correlação negativa e significativa entre teor de extrativos e o rendimento do processo de polpação ($R^2=-0,72$, $p<0,05$), demonstrando a importância deste critério de qualidade para madeiras de *Eucalyptus*. Madeiras com alto teor de extrativos podem proporcionar perdas de até 4% no rendimento, devido exclusivamente à remoção destes constituintes da madeira (GOMIDE 2005).

2. Características técnicas e econômicas de qualidade da madeira

Os fornecedores de fábricas de celulose indicam que as pesquisas de melhoramento clonal de *Eucalyptus* deveriam priorizar primeiramente a produtividade florestal, a seguir a densidade básica da madeira e, por fim, o teor de lignina (LOPEZ, et. al 2009).

Num estudo de análise de qualidade da madeira para produção de celulose as características da madeira são de fundamental importância, mas, também, é indispensável considerar seus impactos econômicos na produção de celulose. A madeira normalmente constitui o maior custo individual da fabricação de celulose que, no Brasil, pode representar 30-50% do custo final da produção de celulose. A utilização de uma madeira de alta qualidade pode ser inviável para produção de celulose se o seu custo for muito elevado. O custo da madeira está diretamente relacionado com a produtividade da

floresta e, portanto, as características tecnológicas de qualidade da madeira precisam ser relacionadas com o seu consumo na fabricação de celulose. Normalmente são considerados três aspectos do impacto da madeira na produção de celulose, que são: a produtividade da floresta, o consumo específico de madeira e o incremento médio anual de celulose na floresta.

A produtividade da floresta em termos de madeira seca (tonelada de madeira/ha) é determinada pela densidade da madeira (kg/m^3) e pelo crescimento florestal (IMA, $\text{m}^3/\text{ha}/\text{ano}$). O consumo específico de madeira (CEM) é determinado em metros cúbicos de madeira necessários para produção de uma tonelada de celulose ($\text{CEM} = \text{m}^3/\text{t}_{\text{sa}}$) e o IMACel é o equivalente em toneladas de celulose produzida, anualmente, por hectare da floresta (ton. celulose/ha/ano).

Para analisar a importância das características de qualidade da madeira e da produtividade da floresta serão utilizados os dados reportados por Gomide et al. (2005) no estudo realizado com os dez melhores clones de *Eucalyptus* fornecidos por empresas nacionais de celulose (Tabela 2).

Tabela 2- Características tecnológicas dos clones de *Eucalyptus* das empresas nacionais de produção de celulose (Gomide et al., 2005)

Clones	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	Médias
DB kg/m^3	510	465	482	472	486	505	503	482	490	501	490
IMA $\text{m}^3/\text{ha}/\text{ano}$	52,9	46,0	47,0	45,4	33,9	40,0	43,9	39,5	46,1	50,0	44,5
Renderimento, %	50,2	57,6	53,4	55,4	50,8	54,5	52,3	49,3	54,3	51,1	52,9
Lignina %	30,5	27,5	30,6	28,2	30,1	27,5	29,2	31,7	27,8	29,9	29,3

Os dados da Tabela 2 foram utilizados para calcular a produção da produtividade das florestas em termos de madeira seca, o consumo específico de madeira para produção de celulose e o IMACel. Os resultados estão apresentados na Figura 3.

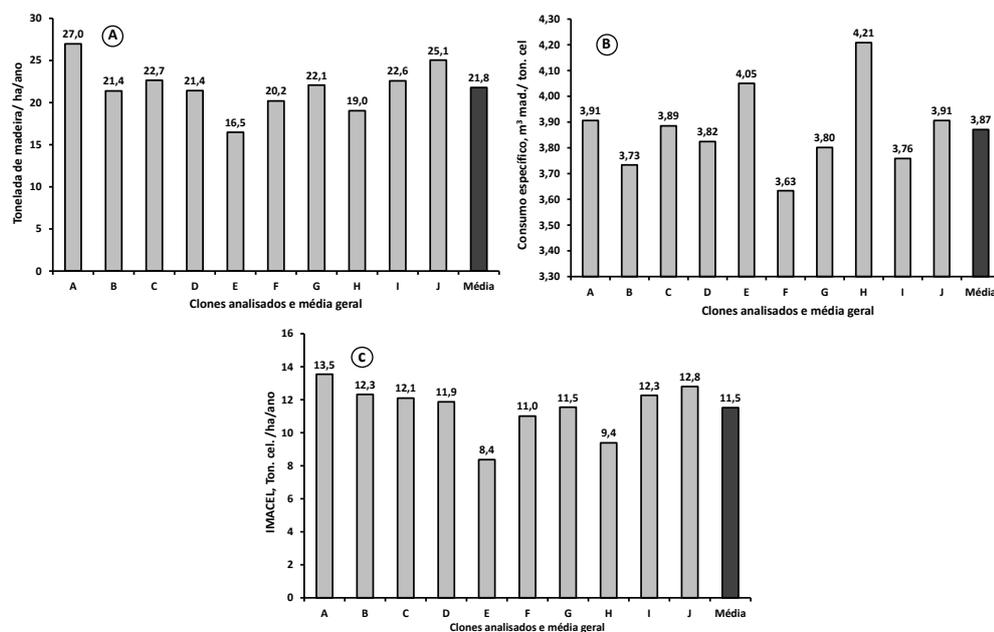


Figura 3 - A) Produção de madeira seca, B) Consumo específico de madeira; C) IMACel.

O incremento médio anual da floresta (IMA), determinado como a produtividade da floresta em metros cúbicos de madeira produzidos por hectare e por ano ($\text{IMA} = \text{m}^3/\text{ha}/\text{ano}$) é uma das características da floresta que mais afeta o custo de produção da madeira. O Brasil apresentou, nas últimas décadas, uma invejável evolução na produtividade das florestas de *Eucalyptus*, passando de $15 \text{ m}^3/\text{ha}/\text{ano}$ na década de 1970 para, atualmente, uma média nacional de $45 \text{ m}^3/\text{ha}/\text{ano}$. Estudo recente de caracterização dos melhores clones de *Eucalyptus* cultivados no Brasil (GOMIDE et al., 2005), envolvendo as principais indústrias nacionais de celulose, demonstrou que estes plantios florestais no Brasil apresentam os mais elevados níveis mundiais de incremento médio anual (IMA), o que resulta nos menores custos de madeira das fábricas nacionais de celulose. Os clones de *Eucalyptus* analisados nesse estudo demonstram elevada produtividade, tendo 20% dos clones atingido IMA igual ou superior a $50 \text{ m}^3/\text{ha}/\text{ano}$ e 70% dos clones apresentaram incrementos acima de $40 \text{ m}^3/\text{ha}/\text{ano}$ (Tabela 2).

Os clones A e J apresentaram as maiores taxas de crescimento, acima de $50 \text{ m}^3/\text{ha}/\text{ano}$ e densidades básicas superiores a $500 \text{ kg}/\text{m}^3$ (Tabela 2 e Figura 3-A). O clone E apresentou a menor produção de madeira, 24,3 % inferior à média geral das empresas. A produtividade da floresta deve ser considerada no desempenho da madeira na fabricação de celulose.

Uma variável muito importante no processo de produção de celulose é o consumo específico, usado para avaliar a eficiência do processo na transformação da madeira em celulose, afetando também a produção de cavacos e a movimentação de madeira no pátio, dentre outros fatores. No Brasil, os clones de *Eucalyptus* de última

geração apresentaram um consumo específico de 3,63 a 4,21 m³/ton de celulose, sendo que os que mais se destacaram foram os clones B, F e I (Figura 3-B). Como a madeira representa o maior custo na produção de celulose, as fábricas buscam, constantemente, decrescer o consumo de madeira e esta redução tem sido significativa a níveis decimais.

Os esforços para diminuir o consumo de madeira têm sido concentrados no aumento da densidade básica da madeira. Apesar de ser muito importante e ser rotineiramente determinado nas fábricas de celulose, o consumo específico de madeira não considera o custo da madeira, mas apenas o seu consumo na fábrica.

Provavelmente, o melhor critério para analisar qualidade e aspectos econômicos da madeira seja o incremento médio anual de celulose (IMACel). O conceito de IMACel representa uma associação de qualidade tecnológica da madeira, que vai determinar o rendimento do processo de produção de celulose, da densidade básica da madeira e da produtividade (IMA) da floresta. A importância do IMACel tem sido muito valorizado nos últimos anos nas fábricas nacionais de celulose.

Como mostrado na Figura 3-C, os clones nacionais de *Eucalyptus* apresentaram uma variação de IMACel de 8,4 a 13,5 toneladas de celulose /ha/ano, com média de 11,5 ton/ha/ano. Dentre os dez clones analisados, os clones A e J foram os mais produtivos.

De um modo geral, os clones apresentaram algumas características “melhores” e outras características “piores”, o que torna difícil a predição de seus respectivos desempenhos na produção de celulose, a menos que seja realizada uma análise financeira do complexo floresta/fábrica como realizado por Lopez et. al. (2009).

Com o objetivo de fazer uma análise financeira do desempenho dos dez clones nacionais de *Eucalyptus*, considerados de excelência comercial (GOMIDE et al., 2005), foi realizado um estudo financeiro de simulação de uma fábrica hipotética com capacidade de 1 milhão de toneladas de celulose anuais (LOPEZ et al., 2009). Nesse estudo foi analisado o impacto da constituição química da madeira, do rendimento de polpação e o crescimento da floresta (IMA) no retorno do investimento financeiro, em diferentes condições de restrições (gargalos) da fábrica. Foi detectada uma diferença de VPL (Valor Presente Líquido) superior a 200 milhões de dólares entre o “melhor” e o “pior” dos dez clones, dependendo da restrição de produção (gargalo) da fábrica.

Na Figura 4 está apresentado a Taxa Interna de Retorno dos diferentes clones nas condições dos cenários de restrição de produção, segundo análise de Lopes et al. (2009).

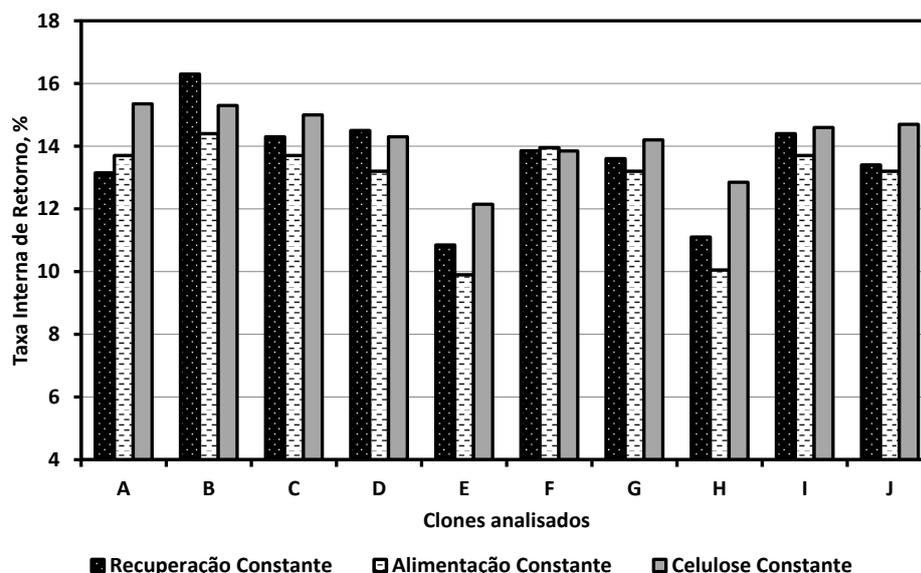


Figura 4- Taxa Interna de Retorno do investimento no complexo floresta/fábrica (LOPEZ et al., 2009).

Segundo Lopez et al. (2009), os clones que proporcionaram taxa de retorno acima de 12% foram considerados “melhores” e os que renderam menos de 11% foram os “piores”. Analisando a Figura 4, observa-se claramente que os clones E e H foram inferiores aos demais nos três cenários avaliados e que o clone B foi o melhor. Pode-se esperar que o custo da madeira seja determinado pela taxa de crescimento da floresta, uma vez que um alto IMA, além de proporcionar maior produção de madeira, possibilita aquisição de menores áreas de plantio e, conseqüentemente, menores custos de transporte. Contudo, a densidade básica da madeira e sua composição química, principalmente o teor de lignina, determinam o rendimento do digestor e, conseqüentemente, afetam o custo de fabricação de celulose.

Embora as propriedades do eucalipto, em termos de produtividade florestal e características físico-químicas, impactem significativamente os retornos dos investimentos numa fábrica de celulose, o gargalo de produção de uma fábrica pode determinar qual propriedade do clone é mais importante. No estudo de Lopez et al. (2009) os gargalos foram: 1) taxa de alimentação de cavacos, sendo madeiras de maiores densidades mais desejadas.

2) taxa de queima da caldeira de sólidos orgânicos na caldeira de recuperação, sendo desejável menor teor de lignina,

3) taxa de secagem da máquina secadora de celulose, nesse caso a taxa de crescimento da floresta se torna a variável mais significativa.

Os resultados analisados confirmam a necessidade de se avaliar a qualidade da madeira para produção de celulose, buscando sempre a melhor qualidade e homogeneidade, aliando-se características de crescimento da floresta e considerando o complexo floresta/fábrica como um empreendimento econômico integrado e único.

CONCLUSÕES

As características físico-químicas da madeira merecem uma atenção toda especial na utilização de uma determinada espécie de eucalipto para produção de celulose, pois estas características da madeira afetarão diretamente o processo de produção. Mesmo conhecendo a composição química e anatômica da madeira é difícil se prever seu comportamento durante a polpação, pois seus componentes se encontram associados de forma complexa. Diante deste fato é de grande importância, associar os resultados das análises físico-químicas das madeiras com os resultados tecnológicos da polpação e os aspectos de crescimento da floresta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, J. M. ; SILVA, D. J. Inclusão de um novo e importante parâmetro potencial de seleção de eucalipto para produção de polpa kraft. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SILVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTO, 24 – 29 de agosto, 1997, Salvador. **Anais ... IUFRO**, 1997. v. 3, p. 228 – 233.
- CARNEIRO, C. J. G; SANTOS, C. A. S. A; MANFRED, V. Caracterização da variabilidade longitudinal da árvore visando a produção de celulose. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 30. **Anais...** São Paulo; ABTCP, 1997. p. 271-280
- CLARK, N. B. ; RAWLINS, W. H. M. Prospects for pulpwood from the Murray Darling Basin. **Appita Journal**, v.52, n.3, p.203- 212, 1999.
- CLARKE, C. R. E. Wood and pulp properties of four New South Wales provenances of *Eucalyptus nitens* grown on a warm and a cold site in South Africa. **Appita Journal** v.53, n.3, p. 231- 236, 2000.
- COTTERILL, J. ; MACRAE, S. Improving *Eucalyptus* pulp and paper quality using genetic selection and good organization. **Tappi Journal**, v.80, n.6, p.82- 89, 1997.
- COLODETTE, J.L.;MOKFIENSKI, A.; GOMIDE, J.L.; OLIVEIRA, R.C. Relative importance of wood density and carbohydrate content on pulping yield and product quality. **Journal of Tianjin University of Science and Technology**. Vol 19 Supp. Book A, p. 71-80 (2004).
- DIAS, V. R. L. ; CLÁUDIO-DA-SILVA, JR. E. A influência da densidade básica da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* em suas características químicas, e propriedades de polpação e do papel. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 18. **Anais ...** São Paulo: ABTCP, 1985. p.31 -56.
- DOWNES, G.M.;HUDSON, I.L.; RAYMOND, C.A.; DEAN, G.H.; MICHELL, A. J.;SCHIMLECK, L.R.; EVANS, R.; MUNERI, A. Sampling plantation Eucalyptus for wood and fiber properties. **CSIRO Publishing**, Austrália. 1997. 132p.
- FANTUZZI NETO, H. Dissolução de constituintes químicos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante a polpação kraft convencional e modificada Tese mestrado em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, 1997
- FOELKEL , C. E. B.; MORA, E. ; MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. In: 6º CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 22 a 27 de setembro, 1990, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão 1990. p. 719- 728.
- FONSECA, S. M.; OLIVEIRA, R. C ; SILVEIRA, P.N. Seleção da árvore industrial. **Revista Árvore**, v.20, n.1, p.69- 85, 1996.
- GENCO, J. M.; BUAYASAKUL, N.; MEDHORA. H. K.; ROBBINS, W. Hemicellulose retention during kraft pulping. **Tappi Journal**, v.73, n.4, p.223-233. 1990

- GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica para produção de celulose da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**. v.29, n.1, p.129-137. 2005.
- GOMIDE, J.L.; FANTUZZI NETO, H.; REGAZZI, A. J. Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft. **Revista Árvore**, v.34, n.2, p.339-344. 2010.
- GOYAL, G. C.; FISHER, J. J.; KROHN, M. J.; PACKOOD, R. E.; OLSON, J. R. Variability in pulping and fiber characteristics of hybrid poplar trees due to their genetic makeup, environmental factors, and tree age. **Tappi Journal**, v82, n.5, p.142- 147, 1999.
- HINCHEE, M; BASSA, A.G. M.C; ROTTMANN, W.; CHANG, S ; KWAN, B. 2011. Biotech enhanced levels of syringyl lignin improves Eucalyptus pulping efficiency. In: **5th International Colloquium on Eucalyptus Pulp**. Porto Seguro, BA, Brazil.
- LANA, A.E.; COSTA, M.M.; FONSECA, M.J.; MOUNTEER, A.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L. Maximizing pulp yield potential of Cenibra's wood supply. In: **7th Brazilian symposium on the chemistry of lignins and other wood components**. Federal University of Viçosa, Belo Horizonte-MG-Brazil, September 2-5, 2001. Proceedings, Oral Presentations, p.159-167. 2001.
- LIN, H.; JIAN, M.; LIANG, L.Y.; PEI W. J.; LIU, X. Z. ; ZHANG, H.Y. Production of polyploids from cultured shoot tips of *Eucalyptus globulus* Labill by treatment with colchicines. **African Journal of Biotechnology**, v.9, n.15p. 2252-2255, 12 April, 2010.
- LIUX. Z.; H. LIN; MO, X.Y; LONG, T. ; ZHANG, H.Y. Genetic variation in colchicine-treated regenerated plants of *Eucalyptus globulus* Labill. **Journal of Genetics**, v.88, n.3, p. 345-348, 2009.
- LOPEZ, J.; GOMIDE, J.L; PHILLIPS, R. Impacto da qualidade da madeira de eucalipto no desempenho financeiro de um modelo de fábrica brasileira de celulose. **O Papel**, v.70, n.7, p.53-71. 2009.
- MACRAE, S.; COTTERLL, P. P. ; BROLIN, A. An integrated approach to high yield high quality eucalypt wood fibre: conventional breeding, biotechnology and clonal forestry. **Appita Journal**, v.52, n.3, p.174- 179, 1999.
- MAGATON, A.S; VELOSO, D. P.; COLODETTE, J.L. Caracterização das O-Acetil-(4-o-Metilglucurono)Xilanas isoladas da madeira de *Eucalyptus urograndis* . **Quim. Nova**, v.31, v.5, p.1085-1088, 2008
- MOKFIENSKI, A. Importância relativa da densidade básica e da constituição química de madeira de *Eucalyptus* no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa kraft. Tese Doutorado em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, 2004.
- 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. In: **Colóquio internacional sobre celulose kraft de eucalipto**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG-Brasil, setembro 4-5, 2003. Anais, Apresentação Oral, p.15-38. 2003.

ODA, S; MELLO, E. J.; MENK, A. L.M.;GONZALEZ, E. R.; ANDRADE, L M. ;
MONDIN. M. Induction and identification of polypliod *Eucalyptus grandis* plants
Abstracts: 2009 IUFRO Tree Biotechnology Conference, Whistler, BC, Canada, 45 P-
75, June 28-July 2, 2009.

ORLANDINI, D.; SILVA, E. N; VALVERDE, S. R. ; GOMES, J. M. Potencialidades
das regiões brasileiras para implantação de uma fábrica de celulose. **Revista Árvore**,
v.35, n.5, p.1053-1060. 2011.

PEREIRA, D. E. D.; DEMUNER, B. J.; BERTOLUCCI, F. L. G. ; PASQUALI, S. M.
A relação guacil/siringila como critério de seleção de árvores e sua importância no
processo de deslignificação. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE
DESLIGNIFICAÇÃO, 1. **Anais ...** Vitória: ABTCP, 1994, p . 21 – 31.

QUEIROZ, S.C.S.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R.C. Influência
da densidade básica da madeira na qualidade da polpa kraft de clones híbridos de
Eucalyptus grandis W. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S.T. Black. **Revista
Árvore**, v.28, n.6, p.901-909, 2004.

SCHIFINO-WITTMANN, M. T. Poliploidia e seu impacto na origem e evolução das
plantas silvestres e cultivadas. **Revista Brasileira de Agrobiologia**, v. 10, n. 2, p.151-
157, 2004.

SHATALOV, A. A.; EVTUGUIN, D. V.; PASCOAL NETO, C. (2-O- α -
Galactopyranosyl- 4-O-methyl- α -D-glucurono)-D-xylan from *Eucalyptus globulus*
Labill. **Carbohydrate Research**, v. 320, p. 93-99, 1999.

SHIMOYAMA, V. R. S. ; BARRICHELO, L. E. G. Influência de características
anatômicas e químicas sobre a densidade básica de madeira de *Eucalyptus*. In:
CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 24. **Anais ...** São Paulo: ABTCP, 1991. P. 23 –
36.

SILVA JR, F.G.; VALLE, C.F. do ; MUNER, J. C. G. Programa de qualidade da
madeira da Votorantim Celulose e Papel – VCP. **O Papel**, v.57, n.1, p.35-43, 1996.

VALENTE, C. A.; DE SOUSA, A. P. M.; FURTADO F. P. ; DE CARVALHO, A. P.
Improvement program for *Eucalyptus globulus* at Portucel: Technological component.
Appita Journal, v.45, n.6, p.403- 407, 1992.

WEHR, T. R ; BARRICHELO, L. E. G. Cozimentos kraft com madeira de *Eucalyptus
grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos. **O Papel**, v.54, n.5,
p.33- 41, 1993.

CAPÍTULO 2

ANÁLISE DE CRITÉRIOS DE QUALIDADE DA MADEIRA DE EUCALIPTO PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT

RESUMO

Setenta e cinco amostras de madeiras de clones de *Eucalyptus*, obtidas de diferentes regiões geográficas do Brasil, foram utilizadas para este estudo. Análises estatísticas demonstraram que a carga de álcali ativo para polpação, o teor de lignina e o teor de extrativos apresentaram efeitos significativos no rendimento da polpação kraft. A densidade básica da madeira não afetou significativamente o rendimento da polpação, mas sim o consumo de madeira para produção de celulose (m^3 madeira/ton celulose). Densidade básica, teor de lignina e teor de extrativos foram recomendados como critérios de qualidade da madeira a serem determinados para seleção de clones antes da determinação das características de polpação.

Palavras-chave: *Eucalyptus*, qualidade da madeira, rendimento kraft.

ANALYSIS OF WOOD QUALITY CRITERIA OF EUCALYPTUS WOOD FOR KRAFT PULP PRODUCTION

ABSTRACT

Seventy five *Eucalyptus* wood clones obtained from different geographic regions in Brazil were used for this study. Based on statistical analysis it was demonstrated that an active alkali charge and also wood lignin and extractive contents presented a significant effect on pulping yield. Wood specific gravity did not present a significant effect on pulping yield but affected wood consumption for pulp production (m^3 wood/ ton pulp). Wood specific gravity, lignin content and extractive content were recommended as criteria to establish wood quality prior to pulping characteristics determination.

Keywords: *Eucalyptus*, wood quality, pulping yield.

INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa, atualmente, a quarta posição entre os maiores produtores mundiais de celulose. Segundo dados da Bracelpa (2010) a produção nacional de celulose, incluindo as pastas de alto rendimento, atingiu naquele ano a cifra de 14,2 milhões de toneladas. Desta produção, mais de 97 % foi de polpa celulósica química. A produção nacional de polpa química foi alcançada predominantemente com madeiras de eucalipto que representaram mais de 88 % da produção total, tendo as madeiras de *Pinus* sido responsáveis pelos 12% restantes.

O Brasil apresentou, nas últimas décadas, uma invejável evolução na produtividade das florestas de *Eucalyptus*, passando de 15 m³/ha/ano na década de 1970 para, atualmente, uma média nacional cerca de 45 m³/ha/ano. Estudo recente de caracterização dos melhores clones de *Eucalyptus* cultivados no Brasil (GOMIDE et al., 2005), envolvendo as principais indústrias nacionais de celulose, demonstrou que estes plantios florestais no Brasil apresentam os mais elevados níveis mundiais de incremento médio anual (IMA). Os clones de *Eucalyptus* analisados nesse estudo demonstram elevada produtividade, tendo 20% dos clones atingido IMA igual ou superior a 50m³/ha/ano e 70% dos clones apresentaram incrementos acima de 40m³/ha/ano.

Estes elevados patamares de produtividade foram alcançados principalmente pela utilização de técnicas de clonagem. Os estudos de clonagem de *Eucalyptus* para estabelecimento de florestas com a qualidade requerida pelas empresas requerem análises e testes de milhares de clones potenciais. A seleção de clones inicia-se com os aspectos silviculturais e, depois de uma seleção preliminar, é indispensável a realização de análises tecnológicas para estabelecimento da qualidade da madeira de, ainda, centenas de clones remanescentes. Apenas depois destes estudos silviculturais e tecnológicos é que são selecionados os clones para multiplicação e formação de florestas homogêneas que irão apresentar, após um período de rotação de cinco a sete anos, alta produtividade florestal e, também, alta qualidade tecnológica para produção de polpa celulósica.

Os estudos de caracterização de qualidade da madeira para produção de polpa celulósica envolvem a constituição química da madeira, suas características estruturais anatômicas e, também, de grande importância, as características tecnológicas da transformação da madeira em polpa celulósica. Estudos completos e exaustivos de todas as características tecnológicas dos clones em fase de seleção são extremamente dispendiosos e requerem tempos excessivamente longos, inviabilizando a realização

completa destes estudos. Madeira de um único clone poderia representar custo de alguns milhares de dólares para ser completamente caracterizada nas suas propriedades físicas, químicas e tecnológicas para produção de polpa celulósica, conforme demonstrado por Downes et al. (1997). Entretanto, apesar de dispendiosa, a caracterização da madeira é de fundamental importância e terá que, inevitavelmente, ser realizada. Normalmente, a solução destes problemas consiste na realização de apenas algumas das análises, consideradas indispensáveis, capazes de fornecerem os subsídios necessários para uma seleção tecnicamente consciente. Normalmente, numa primeira etapa de seleção de clones por critérios tecnológicos de qualidade de madeira, são recomendados os estudos de densidade básica, de constituição química fundamental e, inevitavelmente, de transformação da madeira em polpa celulósica.

No Brasil, normalmente, são determinados a densidade básica da madeira, o teor de lignina Klason, insolúvel e solúvel, e o teor de extrativos solúveis em uma mistura álcool e tolueno ou, mais recentemente, em acetona. Estas análises poderiam ser consideradas como uma caracterização básica da madeira, compreendendo um mínimo necessário de informações para uma caracterização preliminar de qualidade da madeira. Estudos de polpação kraft da madeira são, certamente, de grande importância, mas representam um substancial acréscimo nos custos de caracterização de qualidade da madeira. Nos estudos de polpação da madeira, como mencionado por Gomide e Colodette (2007), o rendimento do processo poderia ser considerado como o principal parâmetro de avaliação da qualidade da madeira, uma vez que está diretamente relacionado com as estruturas anatômicas e químicas, com a demanda de carga alcalina, com a produção do digestor e a com carga de sólidos para a caldeira de recuperação.

O objetivo deste estudo foi verificar se as análises de caracterização básica da madeira podem ser correlacionadas com o rendimento de polpação da madeira. Se confirmadas correlações significativas, poderia ser indicada apenas a realização destas análises básicas, para a totalidade dos clones, na etapa inicial de seleção de clones num programa de melhoramento florestal. Os clones selecionados nesta primeira etapa é que seriam indicados para caracterização posterior mais detalhada de polpação kraft.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização deste estudo foram utilizadas 75 amostras de madeiras de *Eucalyptus*, em idade comercial de corte, fornecidas por empresas nacionais de celuloses localizadas em diferentes regiões do Brasil, mas sem especificação por local de coleta. Três árvores de cada clone de *Eucalyptus*, apresentando DAP e alturas correspondentes às médias do povoamento, foram seccionadas em cinco toretes de 50cm de comprimento, retirados na base e a 25, 50, 75 e 100% da altura comercial. A altura comercial da árvore foi considerada todo o tronco até a altura correspondente ao diâmetro de 6 cm. Os toretes foram transformados em cavacos por meio de um picador laboratorial de disco com três facas, dotado de duas peneiras classificadoras com aberturas de 39x39mm, remoção de cavacos superdimensionados, e 6x6mm, remoção de finos. Os cavacos foram reclassificados em peneira com abertura de 16x16mm, sendo realizada, também, a classificação manual para eliminar pedaços de casca, cavacos com defeitos de corte e madeiras com nós. Depois de selecionados, os cavacos foram secos ao ar e, para alcançar completa homogeneização, utilizou-se um misturador esférico mecânico com capacidade de 260 litros, onde os cavacos foram intensamente misturados. Finalmente, os cavacos foram armazenados em sacos de polietileno para uniformização e conservação do teor de umidade.

Uma amostra dos cavacos de cada clone foi transformada em serragem, utilizando-se moinho Wiley, e a serragem foi classificada em peneiras de 40 e 60 mesh. As análises químicas das serragens foram realizadas após acondicionamento em sala climatizada a 25°C e 50% de umidade relativa. As metodologias utilizadas para determinação da densidade básica e para as análises químicas foram as estabelecidas nas normas ABNT e TAPPI ou conforme especificado a seguir: densidade básica, conforme norma ABNT- 11941; solubilidade em álcool/tolueno, norma Tappi T264 om-82; lignina Klason insolúvel em ácido, conforme Gomide e Demuner (1986); lignina Klason solúvel em ácido, conforme Goldschmid (1971).

Os cozimentos kraft foram realizados em digestor rotativo, com quatro reatores individuais de 2 litros cada um, aquecido eletricamente e dotado de termômetro e manômetro, possibilitando a realização, numa única batelada, de quatro cozimentos simultaneamente. O tempo e a temperatura de cozimento foram monitorados por meio de controlador eletrônico acoplado a um computador. O sensor de temperatura foi um PT100, em contato direto com os cavacos e o licor de cozimento. Em cada reator foi utilizada carga diferente de álcali ativo (17, 19, 21 e 23%), como NaOH, para

estabelecer a curva de deslignificação da madeira. Foram realizados, simultaneamente, quatro cozimentos em cada batelada. Estas cargas de álcali foram selecionadas, após realização de cozimentos exploratórios, objetivando obtenção de número kappa próximo a 18 na parte mediana da curva de deslignificação. Os outros parâmetros utilizados para a polpação kraft foram os seguintes, mantidos constantes para todos os cozimentos: cavacos = 250 g a.s., sulfidez = 25%, relação licor/madeira = 4/1, temperatura máxima = 170°C, tempo até temperatura máxima = 90 minutos, tempo à temperatura máxima = 50 minutos. Na Figura 1 é apresentado o gráfico dos perfis de temperatura e de fator H, determinados eletronicamente para cada cozimentos kraft. Foi desenvolvida uma análise de regressão de cada conjunto de quatro cozimentos realizados simultaneamente para cada clone, estabelecendo-se equações para correlacionar número kappa, rendimento depurado e viscosidade em função do álcali ativo aplicado. Pelo uso das equações, foi determinado o álcali ativo necessário para obter número kappa 18, bem como o rendimento do processo e a viscosidade da polpa correspondente ao número kappa 18,0. Uma descrição detalhada da metodologia utilizada para os cozimentos está apresentada em publicação de Gomide et al., (2004).

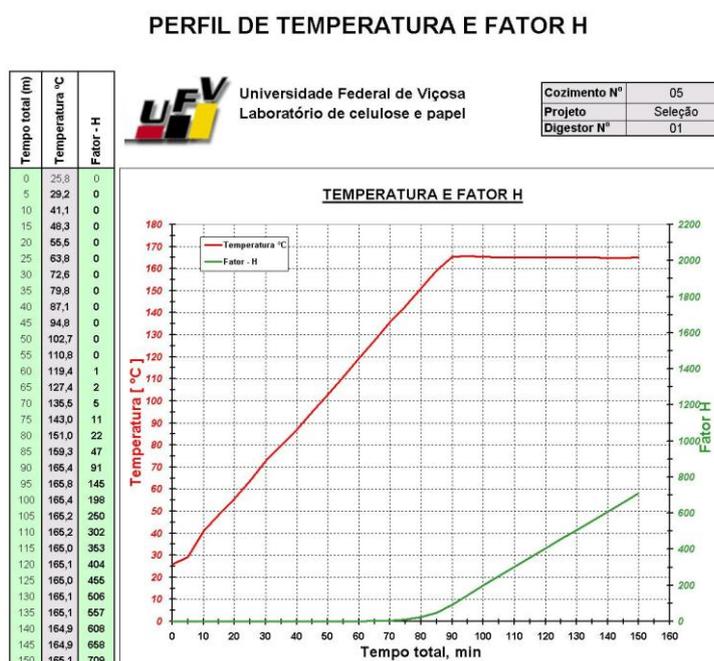


Figura 1 – Perfis de temperatura e de fator H do cozimento kraft.

As seguintes características foram avaliadas: densidade básica da madeira (kg/m³), teor de extrativos (%), teor de lignina (%), álcali ativo para obtenção de kappa 18 (%), viscosidade (cP), rendimento (%) e consumo específico de madeira (m³de

madeira/ton cel). Os dados foram analisados estatisticamente por meio de análises de correlação e de regressão. Como todas as características avaliadas foram variáveis aleatórias, foi feito estudo de correlação para avaliar o grau de associação entre estas variáveis, em que se admitiu um nível de significância de 5% de probabilidade pelo teste t de Student. Numa segunda etapa, foram ajustadas equações de regressão para rendimento, tendo como variáveis explicativas a densidade básica da madeira, teor de extrativos, teor de lignina e álcali ativo. Também foram ajustadas equações de regressão para consumo específico, tendo como variáveis explicativas a densidade básica da madeira, o teor de extrativos e o teor de lignina. A escolha da melhor equação ajustada foi feita utilizando-se o procedimento de seleção por etapas (“stepwise regression procedure”) e admitindo-se um nível de significância de até 10% de probabilidade. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o programa SAS (“Statistical Analysis System”).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

No Tabela 1 estão apresentados os resultados das análises tecnológicas das madeiras dos 75 clones analisados, incluindo os valores de média, máximo, mínimo e desvio-padrão, para densidade básica, teor de lignina klason, teor de extrativos em álcool/tolueno, demanda de álcali ativo para obtenção de kappa 18, rendimento no kappa 18, viscosidade da polpa com kappa 18 e consumo específico de madeira.

Tabela 1 – Características tecnológicas dos clones de *Eucalyptus*

Características	Média	Mínimo	Máximo	Desvio-padrão
Densidade básica, Kg/m ³	493	429	555	26,48
Teor extrativos, %	3,08	1,24	7,29	1,27
Teor lignina (total), %	27,3	23,3	30,9	1,77
Álcali ativo, %	20,1	16,9	23,7	1,37
Rendimento, %	49,5	44,6	53,1	1,99
Viscosidade, cP	41,9	27,2	61,0	7,23
Consumo específico (m ³ /ton cel)	4,11	3,69	4,71	0,26

Como mostrado na Tabela 1, a variabilidade das características tecnológicas dos clones analisados foi bastante ampla, bastando citar, como exemplo, que o rendimento variou desde 44,6% até 53,1%, demonstrando a grande importância da qualidade da madeira num programa de melhoramento florestal. A demanda de álcali para alcançar kappa 18 também variou fortemente entre os clones, desde 16,9% até 23,7%. Variações na qualidade da madeira podem afetar significativamente o processo fabril industrial, desde a produção do digestor, o desempenho da caldeira de recuperação até a qualidade da polpa celulósica.

Para compreender melhor o efeito das características de qualidade da madeira, representadas neste estudo pela densidade básica, teor de lignina e teor de extrativos, no processo de produção de celulose, foram realizadas várias análises estatísticas. As estimativas dos coeficientes de correlação linear simples entre todas as variáveis de qualidade da madeira analisadas estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Estimativas dos coeficientes de correlação linear simples entre as variáveis

	Densidade	Extrativos	Lignina	Álcali ativo	Rendimento	Viscosidade	Cons. Específico
Densidade, Kg/m ³	1,00	0,24*	-0,36*	0,30*	-0,17 ^{ns}	-0,11 ^{ns}	-0,76*
Extrativo, %	0,24*	1,00	0,09 ^{ns}	0,51*	-0,72*	-0,38*	0,27*
Lignina, %	-0,36*	0,09 ^{ns}	1,00	0,33*	-0,45*	-0,19 ^{ns}	0,61*
Álcali ativo, %	0,30*	0,51*	0,33*	1,00	-0,86*	-0,73*	0,30*
Rendimento, %	-0,17 ^{ns}	-0,72*	-0,45*	-0,86*	1,00	0,70*	-0,51*
Viscosidade, cP	-0,11 ^{ns}	-0,38*	-0,19 ^{ns}	-0,73*	0,70*	1,00	-0,35*
Cons.Específico m ³ /ton. Cel.	-0,76*	0,27*	0,61*	0,30*	-0,51*	-0,35*	1,00

* - Significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste t. ns- Não significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste t

Na Tabela 2 pode ser observado que a maioria das correlações foram estatisticamente significativas pelo teste t. Algumas estimativas foram superiores a 0,50 (em valor absoluto), como as correlações entre álcali e extrativos (0,51), lignina e consumo específico (0,61), rendimento e viscosidade (0,70), extrativos e rendimento (-0,72), álcali e viscosidade (-0,73), densidade e consumo específico (-0,76) e, finalmente, álcali e rendimento (-0,86). A correlação entre a carga de álcali e o rendimento de -0,86 demonstra que, aumentos do álcali proporcionam significativa queda no rendimento do processo. A correlação de -0,76 entre a densidade e o consumo específico demonstra a importância da densidade no processo de produção de celulose, uma vez que madeiras mais densas proporcionam menor consumo de madeira (m³/ton celulose), o que favorece a produção de celulose no digestor e a manutenção de volume da pilha de cavacos nas fábricas. Uma característica da madeira que se mostrou bastante influente no rendimento foi o teor de extrativos, com correlação de -0,72 (p<0,05), o que é compreensível, uma vez que ocorre intensa remoção desses constituintes durante a polpação. O teor de lignina afetou negativamente o rendimento, com uma correlação -0,45 (p<0,05). Deve ser considerado que os teores de lignina nas madeiras (23,3 a 30,9%) foram muito superiores que os extrativos (1,29 a 7,29%). Ambas as correlações foram significativas, evidenciando a importância dos extrativos e da lignina como critérios de qualidade da madeira de Eucalyptus para produção de celulose.

A viscosidade correlacionou-se positivamente com o rendimento (0,70), uma vez que rendimentos mais altos, obtidos com menores álcalis, estão relacionados com menor degradação dos carboidratos e, conseqüentemente, com viscosidades mais elevadas. A densidade básica da madeira apresentou correlação positiva e significativa com a carga de álcali (0,30). Essa correlação é um indicativo de que madeiras de densidades mais altas podem requerer álcali mais elevado no cozimento. A correlação da densidade com o rendimento (-0,17) não foi significativa (p>0,05).

A densidade básica da madeira é, provavelmente, a característica de qualidade utilizada com mais frequência nos programas de seleção de clones para melhoramento florestal, o que é justificável pela sua alta correlação com o consumo específico (m³ de madeira por tonelada de celulose). Entretanto, nos últimos anos tem sido questionada a importância da densidade da madeira no rendimento do digestor. Seria, portanto, interessante responder neste estudo o seguinte questionamento: “A densidade básica da madeira de Eucalyptus tem ou não efeito no rendimento?”

Para responder esse questionamento, e considerando a grande importância do rendimento de polpação para estabelecimento de critérios de qualidade da madeira,

foram ajustadas várias equações de regressão para rendimento em função da densidade básica da madeira, do teor de extrativos, do teor de lignina e do álcali ativo aplicado, como mostrado no Tabela 3. Pela técnica de “Seleção por Etapas”, a equação selecionada foi a número 2 que apresentou o coeficiente de determinação mais elevado ($R^2=89,2\%$), sendo que a variável álcali foi a primeira a entrar no modelo, com R^2 parcial de 74,4%, seguida, respectivamente, por extrativos (R^2 parcial = 10,3%) e lignina (R^2 parcial = 4,5%).

Tabela 3 - Equações de regressão ajustadas para o rendimento depurado

	Equações ajustadas	R^2	$R^2_{ajust.}(\%)$
1	$RD\% = 74,01 + 0,00264^{ns} Db - 0,23135^{**} Lig - 0,62373^{**} Ext - 0,87189^{**} AA$	89,2	88,6
2	$RD\% = 75,40 - 0,25141^{**} Lig - 0,62020^{**} Ext - 0,84972^{**} AA$	89,2	88,7
3	$RD\% = 66,83 + 0,01039^{**} Db - 0,60897^{**} Ext - 1,02158^{**} AA$	86,4	85,8
4	$RD\% = 78,35 + 0,00056^{ns} Db - 0,20876^{**} Lig - 1,16314^{**} AA$	77,6	76,7
5	$RD\% = 73,48 - 0,01372^{*} Db - 0,51729^{**} Lig - 0,98724^{**} Ext$	69,0	67,7

Rendimento depurado (RD%), densidade básica (Db), lignina (Lig), extrativo (Ext) e álcali ativo (AA)

* e ** - Significativo aos níveis de 5% e 1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.

ns - Não significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste t.

Na Equação 1 é apresentado o modelo completo onde todas as variáveis analisadas foram consideradas. Analisando-se as Equações 1 e 2 verifica-se que os valores de R^2 ajustados foram idênticos. Entretanto, na Equação 1 o efeito da densidade básica foi não significativo ($p>0,05$) indicando que a densidade básica pode ser eliminada do modelo, uma vez que seu efeito no rendimento do processo seria desprezível. Assim, com as variáveis, álcali, extrativos e lignina presentes no modelo, a densidade não contribuiria para explicar a variação observada na variável resposta que é o rendimento. Na Equação 5, apesar dos coeficientes de regressão serem significativos, como a variável álcali não está presente, o R^2 caiu fortemente, evidenciando a importância desta variável no processo.

Como o rendimento afeta o consumo específico de madeira, foram realizadas análises estatísticas por meio de equações de regressões ajustadas para consumo específico em função da densidade básica, teor de lignina e teor de extrativos (Tabela 4). A Equação 4, estabelecida sem a densidade básica, apresentou o menor R^2 ajustado, indicando que este parâmetro é de fundamental importância na predição do consumo específico. Entretanto, os teores de lignina e de extrativos devem ser considerados, como demonstrado pela Equação 1, onde o R^2 ajustado foi o mais elevado. Pela técnica de “Seleção por Etapas”, a equação selecionada foi a número 1, com coeficiente de determinação $R^2=87,0\%$, sendo que a variável densidade foi a primeira a entrar no

modelo, com R^2 parcial de 58,0%, seguida, respectivamente, por extrativos (R^2 parcial = 21,5%) e lignina (R^2 parcial = 7,5%).

Tabela 4 – Equações de regressão ajustadas para consumo específico

	Equações ajustadas	R^2 (%)	$R^2_{ajust.}$ (%)
1	CE=6,27 - 0,00733 ** Db + 0,08544 ** Ext + 0,04345 ** Lig	87,0	86,6
2	CE= 8,01 - 0,00851 ** Db + 0,09680 ** Ext	79,5	78,9
3	CE=5,57 - 0,00605 ** Db + 0,05586 ** Lig	70,9	70,1
4	CE=1,64 + 0,04335 * Ext + 0,08561 ** Lig	41,7	40,1

Consumo específico (CE), densidade básica (Db), extrativo (Ext) e lignina (Lig)

* e **. Significativo aos níveis de 5% e 1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.

CONCLUSÕES

A análise global dos resultados e as respectivas análises estatísticas demonstraram que o teor de lignina e o teor de extrativos são importantes características de qualidade da madeira, afetando significativamente o rendimento do processo de polpação. A densidade básica da madeira demonstrou não estar correlacionada significativamente com o rendimento da polpação, mas apresentou correlação significativa com o consumo da madeira para produção de celulose. Assim, num programa de melhoramento florestal, seria indicado determinar inicialmente estas características de qualidade da madeira (densidade básica, teor de lignina e teor de extrativos), previamente à determinação das características de polpação que apresenta custo bem mais elevado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Madeira: determinação da densidade básica. **Norma NBR 11941**. Rio de Janeiro, 2003, 6p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL- BRACELPA. Disponível em: www.bracelpa.org.br, Relatório Estatístico 2010-2011. Acesso em novembro de 2011.

DOWNES, G.M.; HUDSON, I.L.; RAYMOND, C.A.; DEAN, G.H.; MICHELL, A. J.; SCHIMLECK, L.R.; EVANS, R.; MUNERI, A. Sampling plantation Eucalyptus for wood and fiber properties. **CSIRO Publishing**, Austrália. 1997. 132p.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H. Ed. **Lignins**. New York, Wiley-Interscience, 1971. p.241-266.

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L. Qualidade da Madeira. In: **Biotecnologia florestal**, Ed. BOREM, A. p.25-54. Universidade Federal de Viçosa, 2007. 387p.

GOMIDE, J.L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. **O Papel**, v.47, n.8, p.36-38, 1986.

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica para produção de celulose da nova geração de clones de Eucalyptus do Brasil. **Revista Árvore**, v.29, n.1, p.129-137. 2005.

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

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY-TAPPI. Tappi test methods: 1992-1993. Atlanta, USA. 1992.

CAPÍTULO 3

IMPACTOS DA DENSIDADE BÁSICA DA MADEIRA DE EUCALIPTO NO RENDIMENTO E NA PRODUTIVIDADE INDUSTRIAL DO PROCESSO KRAFT

RESUMO

Dois clones de *Eucalyptus* foram utilizados neste estudo, sendo considerada uma de baixa e outro de alta densidade básica (426 e 520 kg/m³), porém ambos com constituições químicas semelhantes. Foram realizados cozimentos kraft laboratoriais, ajustando a temperatura, tempo e carga alcalina para produção de polpa com kappa 17. Os parâmetros avaliados foram álcali ativo aplicado, rendimento depurado, álcali residual e consumo específico de madeira. O objetivo foi avaliar o efeito da densidade básica da madeira no rendimento do processo, visando atingir rendimentos semelhantes para madeiras de alta e baixa densidade, em diferentes condições de carga alcalina e fator H, para número kappa 17. Em condições semelhantes de polpação, a madeira de alta densidade proporcionou celulose com número kappa mais elevado que a madeira de baixa densidade. Madeira de alta densidade poderá proporcionar rendimento semelhante ao da madeira de baixa densidade se forem utilizadas temperaturas mais baixas e tempo de cozimento mais longo. Esse ganho em rendimento poderá ser importante se a capacidade do digestor permitir cozimentos mais longos sem comprometer a produção diária da fábrica.

Palavra-chaves: *Eucalyptus*, densidade básica da madeira, cozimento kraft, rendimento da polpação.

THE IMPACT OF EUCALYPTUS WOOD BASIC DENSITY ON PULPING YIELD IN THE KRAFT PULP PRODUCTION

ABSTRACT

Two *Eucalyptus* clones with low and high wood basic densities (426 e 520 kg/m³) and similar chemical constitutions were studied. Kraft cooking was carried out with temperature, time and alkali charge adjusted to obtain pulps with kappa number 17. Active alkali, screened yield, residual alkali and specific wood consumption were the parameters that were studied. This study aimed to evaluate the effect of wood basic density on the pulping yield and to obtain similar yields for high and low wood density using different conditions of alkali charges and H factors for the same kappa number. For similar conditions of pulping, the high wood basic density resulted in pulps with higher kappa number than woods with low basic density. Pulping high wood basic density could result in similar yield of low wood density if lower temperatures and longer cooking times were used for high density wood. This gain on pulping yield may be important if the digester capacity allows longer cooking time without jeopardizing the production.

Keywords: *Eucalyptus*, wood basic density, kraft cooking, pulping yield.

INTRODUÇÃO

Na área florestal, as espécies de eucaliptos exigiram, ao longo dos anos, muitos estudos relacionados a aumento de produtividade e melhoria da qualidade para produção de celulose e papel. Atualmente, clones de espécies de eucaliptos e híbridos estão perfeitamente adaptadas às condições ambientais brasileiras e aos processos industriais. Esforços conjuntos de setores acadêmicos e empresariais possibilitaram o Brasil alcançar a liderança mundial na produção, qualidade e exportação de celulose branqueada de eucalipto.

Para se alcançar um alto grau de produção e de qualidade, características tecnológicas da madeira devem ser o mais uniforme possível com estreita faixa de variação. Dentre estas características destaca-se a densidade básica da madeira. A uniformidade da densidade é fator importante a ser considerado na tecnologia de polpação, uma vez que afetará as variáveis de controle do processo, além de afetar a qualidade da polpa celulósica. A densidade básica é reconhecida unanimemente na literatura como uma característica herdável, sendo uma das principais características tecnológicas da madeira. Ela é facilmente determinada em laboratório e está diretamente relacionada com as características do produto final (VALENTE et al., 1992).

Ao longo dos anos, a densidade básica foi se firmando como um índice universal para expressar a qualidade da madeira. A universalização da densidade como índice de qualidade não pode e não deve ser absoluta, pois há perigo de se cometer exageros e erros. Isso porque a densidade é um fator resultante e é a consequência e não a causa da distribuição, tipo e composição dos elementos anatômicos que formam a madeira (FOELKEL et al., 1992).

A densidade básica é influenciada pelos tipos, dimensões e frequências das células que constituem a madeira, principalmente seus diâmetros, espessuras de paredes e comprimentos, além da presença de materiais não estruturais como extrativos e tiloses (VALENTE et al., 1992). Segundo Shimoyama e Barrichelo (1991), as características que exercem maiores influências na densidade básica da madeira são a espessura da parede e o diâmetro do lume. Entretanto, estudo realizado por Queiroz (2002) comprova a grande importância do diâmetro do lume das fibras. Quanto à composição química, alguns estudos demonstram que os constituintes químicos da madeira afetam a densidade, porém em intensidades bem menores que os proporcionados pelos elementos anatômicos. De acordo com Davidson (1972), citado por Shimoyama e Barrichelo

(1991), a densidade básica é pouco influenciada pela constituição química da madeira. Segundo Wherr e Barrichelo (1993), madeiras de maior densidade apresentaram teores de extrativos e de lignina mais elevados mas, em seus estudos, estes componentes poderiam ter sofrido a influência da idade. Dias e Cláudio-da-Silva (1985), estudando a influência da densidade nas características químicas da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis*, com sete anos, provenientes de uma mesma região, encontraram correlação positiva para densidade e teor de lignina e negativa para teores de pentosanas, mas não foi detectada correlação para teores de extrativos.

É de conhecimento generalizado que as características da madeira variam entre espécie e gêneros, entre árvores, dentro da árvore e que esta variação resulta em diferentes densidades básicas. Consequentemente, mesma densidade não significa mesma qualidade da madeira. Segundo Foelkel et al.(1992), a densidade da madeira de eucalipto varia de 300 a 800 kg/m³ e, de acordo com Fonseca et al. (1996), para produção de celulose, deve-se utilizar madeiras de *Eucalyptus* na faixa de 450 a 550 kg/m³. Em estudo de caracterização de clones de eucalipto de excelência no Brasil, a variação de densidade básica foi de 465 a 510 kg/m³ (GOMIDE et al., 2005).

No abastecimento de uma fábrica de celulose, a densidade básica da madeira afeta diretamente o consumo específico de madeira (m³ de madeira/tonelada de celulose) e a alta correlação entre estes parâmetros demonstra a grande importância da densidade básica da madeira no processo de produção de celulose (GOMIDE et al., 2010). A densidade básica é um parâmetro muito importante na avaliação tecnológica da madeira, pois interfere diretamente na produtividade do digestor, onde a capacidade de produção aumenta com utilização de madeiras mais densas.

Estudo realizado por Gomide et al. (2010) demonstrou que a densidade básica da madeira não afetava significativamente o rendimento do processo. Segundo este estudo, num modelo matemático, as variáveis álcali, extrativos e lignina seriam suficientes para explicar as variações do rendimento, sem necessidade de utilizar a densidade básica como variável. Este é um conceito polêmico, existindo opiniões divergentes. Em geral, informações de vários estudos (FOELKEL, 1992; WEHR; BARRICHELO, 1993; QUEIROZ, 2002; MOKFIENSKI, 2004) demonstram que o rendimento da polpação de madeiras de baixa densidade é superior ao de madeiras de alta densidade. Segundo Lanna et al. (2001), madeiras consideradas de baixa densidade (442 kg/m³) favoreceram o rendimento, quando comparada com madeira consideradas de alta densidade (520 kg/m³), para um mesmo número kappa. Nesse estudo foi

utilizada menor carga alcalina para madeira com densidade mais baixa, o que explicava o maior rendimento.

Madeiras com densidades elevadas, normalmente, apresentam fibras mais espessas, menor volume de tecido parenquimático e menor frequência de vasos que, muitas vezes, podem estar obstruídos por tilose (SILVA JR, et al., 1996). Essas características, juntamente com maiores espessuras dos cavacos das madeiras mais densas, resultam em maior dificuldade de impregnação dos cavacos, principalmente a difusão dos íons do licor e de lixiviação dos fragmentos de lignina. Normalmente na prática industrial uma densidade mais elevada e, conseqüentemente, uma maior dificuldade de impregnação dos cavacos é compensada por uma maior carga alcalina, o que é prejudicial para o rendimento do processo.

Vários pesquisadores, entre eles Queiroz (2002) e Mokfienski (2004), são unânimes em afirmar que madeiras de alta densidade necessitam carga alcalina mais elevada para alcançar o kappa objetivo, em comparação com madeiras de baixa densidade, nas mesmas condições de tempo e temperatura, o que reduz o rendimento do processo para madeira de alta densidade. Entretanto, um questionamento importante seria estabelecer o real efeito da densidade no rendimento da polpação e se seria possível atingir rendimentos semelhantes entre madeiras de baixas e altas densidades variando outras condições de cozimento e não apenas a carga de álcali?

Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da densidade básica da madeira no rendimento do processo kraft e na produtividade industrial, buscando atingir rendimentos semelhantes para madeira de alta e baixa densidade em diferentes condições de carga alcalina e de fator H, para um mesmo nível de número kappa.

MATERIAL E MÉTODOS

Madeiras e cavacos

Para este estudo foram selecionadas duas madeiras de clones de eucalipto, sendo uma de baixa e outra de alta densidade básica, mas ambas com constituições químicas semelhantes. Para cada um dos clones foram abatidas três árvores e de cada árvore foram retirados cinco toretes de 50 cm de comprimento obtidos na base e a 25, 50, 75 e 100% da altura comercial do tronco da árvore (6 cm diâmetro). Os quinze toretes de um mesmo clone foram transformados em cavacos num picador laboratorial de disco dotado de três facas. Os cavacos foram classificados em peneiras de 39x39 mm e de 16x16 mm e os nós e cavacos com defeitos de corte, detectados visualmente, foram eliminados manualmente. Após classificação, os cavacos foram intensamente misturados num misturador rotativo de 260 litros. Os cavacos foram, a seguir, secos ao ar livre e armazenados em sacos de polietileno, para prevenir desenvolvimento de microrganismos e para uniformização do teor de umidade.

Espessura dos cavacos

Os cavacos das duas madeiras foram produzidos no mesmo picador, em condições de processamento idênticas, mas a diferença de densidade básica das duas madeiras provavelmente resultaria em espessuras de cavacos diferenciadas. Para determinar a espessura média dos cavacos, foi realizada uma amostragem dos cavacos, pela técnica de quarteamento, medindo-se 200 cavacos de cada madeira.

Densidade básica e análises químicas

A densidade básica foi determinada conforme norma ABNT- NBR:11941 e as análises químicas foram realizadas conforme as seguintes normas e procedimentos: extrativos em acetona (TAPPI 280pm-99), lignina solúvel (GOLDSCHMID, 1971), lignina insolúvel (GOMIDE; DEMUNER, 1986), relação siringila/guaiacila (LIN; DENCE, 1992), grupos acetila (SOLAR et al., 1987), ácidos urônicos (SCOTT, 1979) e análise de carboidratos (WALLIS et al., 1996).

Características dimensionais das fibras e diâmetros de vasos

Para montagem de lâminas permanentes para análises microscópicas foram realizados cortes com micrótomo de deslize no plano transversal, na transição cerne

alburno, tendo sido montados 10 cortes. Os cortes foram clarificados com hipoclorito de sódio 50%, coloridos com safranina 3%, desidratados com soluções etílicas, segundo Johansen (1940), e fixados em lâmina de microscópio com bálsamo do Canadá. As contagens e mensurações dos vasos foram realizadas em fotografias obtidas com o uso de câmera digital acoplada a microscópio óptico com emprego do software analisador de imagem (IMAGE PRO-PLUS versão 3.2). Foram contados e medidos 1000 vasos por amostras de madeira, sendo 100 em cada corte transversal da madeira.

Para caracterização das fibras dos clones, pequenos fragmentos de madeira, retirados de uma amostra de cavacos, foram colocados submerso numa solução de ácido acético e ácido nítrico, na proporção 5:1, para individualização dos elementos celulares (maceração), por 5 horas, em banho Maria a 90°C, e, em seguida, as amostra foram lavadas em água corrente e posteriormente diluída com água destilada, desagregadas e coradas com azul de astra.

As fibras foram mensuradas em fotomicrografias das lâminas montadas com o macerado e as dimensões das fibras foram determinadas com mesmo software citado anteriormente (IMAGE PRO-PLUS versão 3.2). Em 100 fibras de cada amostra dos clones foram determinados os comprimentos, larguras e diâmetros de lumes e calculadas matematicamente as espessuras das paredes celulares. Para medições de comprimento foi utilizada objetiva de 70X e, para largura e lume, objetiva de 100X.

Polpação kraft

Inicialmente, foram realizados cozimentos kraft para estabelecimento da seletividade de polpação das duas madeiras, determinando-se as características de deslignificação e de rendimento. Para esta fase dos estudos os cozimentos foram realizados em digestor rotativo, com quatro reatores individuais de 2 litros cada um, aquecido eletricamente e dotado de termômetro e manômetro, possibilitando a realização, numa única batelada, de quatro cozimentos simultaneamente. O tempo e a temperatura de cozimento foram monitorados por meio de controlador eletrônico acoplado a um computador, utilizando um sensor de temperatura (PT100) em contato direto com os cavacos e o licor de cozimento. As condições de cozimento utilizadas foram: 250 gramas de cavacos (a.s.), álcali ativo variando de 18% a 26%, sulfidez de 30%, relação licor/madeira de 4/1, temperatura máxima de 160°C, tempo até temperatura (TTT) de 90 minutos e tempo à temperatura (TAT) de 60 minutos. Em publicação de Gomide et al. (2004) são descritas, em detalhes, as técnicas utilizadas neste estudo para produção e processamento das polpas de celulose.

Após a realização dos cozimentos preliminares, todos os outros cozimentos kraft foram realizados em digestor marca M;K, com capacidade de 7 litros, com circulação forçada e trocador de calor. O tempo e temperatura do digestor foram controlados eletronicamente e, por meio de computador, foi realizado o monitoramento destas variáveis. Nestes cozimentos foram utilizadas 500 gramas de cavacos (a.s.) e as condições de polpação foram modificadas, não apenas em carga de álcali, mas também, tempo e temperatura, mantendo constantes apenas a relação licor/madeira de 4/1 e a sulfidez de 30%. O objetivo destes cozimentos foi verificar o efeito da densidade básica das madeiras na deslignificação e no rendimento do processo, em diferentes condições de cozimento, objetivando a obtenção de n° kappa, aproximadamente, 17. Todos estes cozimentos foram realizados com repetição, para assegurar confiabilidade dos resultados. As condições destes cozimentos estão apresentadas e discutidas nos resultados deste estudo.

Após os cozimentos, os cavacos foram descarregados em um lavador de polpa com tela de aço inox de 150 mesh e foram exaustivamente lavados com água corrente. A individualização das fibras foi realizada em “hidrapulper” laboratorial de 25 litros de capacidade. A celulose foi depurada em depurador laboratorial Voith de placa com fendas de 0,2 mm, a seguir foi desaguada em centrifuga até uma consistência de aproximadamente 30% e, então, armazenada em sacos de polietileno. Foi determinada a concentração de álcali residual no licor negro, conforme norma SCAN, e foram formadas folhas para determinação do número kappa, seguindo os procedimentos analíticos descritos em norma Tappi.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Densidade básica

As densidades básicas das duas madeiras utilizadas neste estudo estão mostradas na Tabela 1, onde pode ser verificado que as madeiras selecionadas apresentaram densidades bem diferenciadas, de 520 e 426 kg/m³, permitindo considerá-las, respectivamente, como de alta e baixa densidade.

Espessura de cavacos

Na Tabela 1 são apresentadas as médias das espessuras dos cavacos das duas madeiras, com nítida diferenciação e superioridade dos cavacos da madeira de alta densidade que resultou em cavacos 40% mais espessos. Na produção de cavacos, mantendo-se constante as condições operacionais do picador, a resistência mecânica mais elevada da madeira de alta densidade resulta em cavacos mais espessos que, certamente, apresentam maior dificuldade de impregnação pelo licor de cozimento e, conseqüentemente, em maior dificuldade de polpação.

Dimensões das fibras e vasos

As características dimensionais das fibras e os diâmetros dos vasos das duas madeiras de eucalipto estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Dimensões médias das fibras e vasos, densidades básicas e espessuras dos cavacos das madeiras de eucalipto.

Mad.	Db kg/m ³	Esp. cavacos mm	Fibras				Vasos		
			Comp. mm	Largura µm	Lume µm	Esp. parede µm	Área vasos µm ²	Freq. vasos/mm ²	Área vasos %
AD	520 a	3,5 a	1,05 a	16,55 a	8,72 a	3,91 a	10466 a	14,7 a	15,4 a
BD	426 b	2,5 b	0,99 b	18,57b	12,51b	3,01 b	13540 b	11,3 b	15,5 a

Médias seguidas por mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%.

AD- Alta densidade; **BD**- Baixa densidade

A madeira de alta densidade (AD), em comparação com a de baixa densidade (BD), apresentou fibras com comprimento médio 6,0% mais longo, largura 11% inferior, lume 43% mais estreito e parede celular 30% mais espessa. A área dos vasos (mm²) da madeira de baixa densidade foi 29% superior à de alta densidade, mas a frequência dos vasos (número/mm²) para madeira de baixa densidade foi 23% inferior à de alta densidade. Estes resultados levaram a igualdade estatística entre área ocupada por vasos (%) para as amostras estudadas. Com os resultados apresentados pode-se

concluir que nas amostras analisadas os espaços vazios relativos aos vasos não influenciaram a densidade das madeiras.

A diferença de densidade entre as duas madeiras pode ser explicada pelas áreas dos lumes das fibras, que foram de 59,7 e 122,9 μm^2 para madeira de alta e baixa densidade, respectivamente, e pela espessura da parede celular.

Estas características dimensionais das fibras da madeira de alta densidade poderão resultar em impregnação mais difícil dos cavacos pelo licor de cozimento e, conseqüentemente, em maior dificuldade de polpação.

Constituição química dos carboidratos

Nas Tabelas 2 e 3 estão apresentadas as análises químicas das duas madeiras.

Tabela 2 – Constituição percentual dos carboidratos das madeiras de eucalipto

Madeiras	Glicanas	Xilanas	Galactanas	Mananas	Arabinanas	Ac. urônicos	Acetila
AD	44,70	13,10	0,90	1,00	0,40	5,30	2,50
BD	44,80	13,10	0,80	0,40	1,00	5,30	2,30

Tabela 3 – Constituição química das madeiras de eucalipto

Madeiras	Carboidratos, %		Lignina, %			S/G	Extrativos, %
	Celulose	Hemiceluloses	Insolúvel	Solúvel	Total		
AD	43,7	24,2	27,2	3,3	30,4	2,6	2,00
BD	44,4	23,3	26,1	3,6	29,7	2,3	1,62

As duas madeiras apresentaram composição química dos carboidratos bastante semelhante, tanto em termos de glicanas como das frações de hemiceluloses e de seus grupos laterais de ácidos urônicos e de grupos acetila. Analisando as duas madeiras de uma maneira mais global, como apresentado na Tabela 3, a grande semelhança de constituição químicas das duas madeiras pode ser confirmada. Entretanto, pode-se verificar nesta Tabela 3 que a madeira de baixa densidade apresentou ligeira vantagem em termos dos teores mais baixos de lignina e de extrativos, mas a de alta densidade apresentou uma relação um pouco mais elevada e, portanto, mais desejável da relação siringila/guaiacila (S/G). Estas duas Tabelas permitem concluir que, quimicamente, as duas madeiras eram muito semelhantes e, portanto, qualquer diferença significativa de desempenho no processo de polpação não poderia ser explicada pelas suas constituições químicas. Deste modo, desempenho diferenciado destas madeiras na polpação poderá ser explicado pela densidade básica.

A grande diferença de qualidade das duas madeiras era a densidade básica (Tabela 1), sendo que uma das madeiras, a codificada como de alta densidade,

apresentou 94 kg/m^3 a mais que a outra, ou seja, densidade 22% mais elevada. Certamente, a diferença de densidade entre as duas madeiras poderá impactar tanto a produtividade de uma fábrica de celulose como, também, o estabelecimento das condições operacionais do processo de polpação. A densidade dos constituintes estruturais anatômicos da madeira é de aproximadamente $1,53 \text{ g/cm}^3$ e constante para qualquer tipo de madeira. Assim, a densidade básica da madeira é determinada, essencialmente, pelos seus “espaços vazios” que poderão estar ocupados por ar e, ou, umidade, desde que as paredes das fibras estejam saturadas de umidade. Neste estudo, a grande diferença de densidade básica entre as madeiras afetou a espessura dos cavacos que, juntamente com as características dimensionais das fibras e vasos, podem afetar a impregnação dos cavacos pelo licor de cozimento durante o cozimento.

No Brasil, apesar das empresas de celulose utilizarem clones de eucalipto, ainda ocorrem grandes variações de densidade da madeira no abastecimento das fábricas. Deste modo, numa fábrica nacional de celulose de eucalipto ocorrem variações de espessura de cavacos em consequência da variação da densidade básica da madeira, entre outros fatores. Propositamente, neste estudo a espessura dos cavacos das madeiras de alta e baixa densidade não foi padronizada, procurando representar a realidade das operações industriais.

Seletividade da polpação

Inicialmente, foram realizados cozimentos kraft utilizando diferentes cargas de álcali para estabelecer as características de deslignificação e de rendimento das duas madeiras, ou seja, a seletividade das duas madeiras, conforme apresentado na Figura 1.

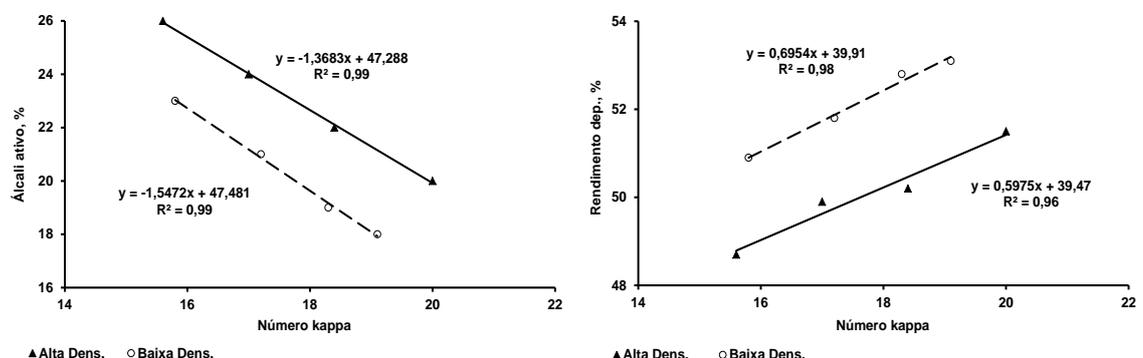


Figura 1 – Características de deslignificação e rendimento das madeiras de eucalipto.

Na Figura 1 pode ser observado que a madeira de baixa densidade demonstrou maior facilidade de deslignificação, requerendo carga de álcali mais baixa (21,1%) que

a de alta densidade (24,0%), para o mesmo nível de deslignificação. Como foram utilizadas as mesmas condições de cozimento para as duas madeiras, os rendimentos de polpação das madeiras de baixa densidade (51,7%) e de alta densidade (49,6%) foram diretamente afetados pela carga de álcali. Estes resultados demonstram que a madeira de eucalipto de baixa densidade demandou menor carga de álcali que a de alta densidade, quando foram mantidas constantes as outras condições de cozimento. Normalmente, em estudos laboratoriais, são utilizadas modificações da carga de álcali para obtenção de um mesmo kappa e vários estudos com madeira de eucalipto confirmam que madeira de baixa densidade requer carga de álcali inferior, resultando em rendimento mais elevado.

Polpação kraft em diferentes condições de cozimento

Em condições normais de cozimentos industriais, variações de qualidade da madeira, como densidade básica, são geralmente compensadas pela modificação da carga de álcali e/ou da temperatura para obtenção do kappa objetivo. Modificações do tempo de cozimento são mais complexas de serem realizadas em escala industrial, principalmente em digestores contínuos. Entretanto, neste estudo foram investigadas modificações da temperatura, do tempo de cozimento e da carga de álcali para analisar seus efeitos nos resultados da polpação, principalmente no rendimento, objetivando n° kappa aproximadamente 17. Na Tabela 4 são apresentados os cozimentos realizados para as duas madeiras, variando as condições de cozimento.

Tabela 4 – Polpação kraft das madeiras de eucalipto em diferentes condições de cozimento

Madeiras	Coz. n°	Condições Cozimento *					Kappa	Rendimentos,%		AEr, g/L **
		AA%	°C	TTT,min	TAT,min	Fator H		Depur.	Rejeitos	
Baixa Dens.	1	22,5	160	90	90	656	17,2	51,4	0,0	8,3
Alta Dens.	2	22,5	160	90	90	656	18,9	51,3	0,2	8,2
Alta Dens.	3	26,0	160	90	90	656	16,7	50,0	0,0	12,7
Alta Dens.	4	22,5	160	90	120	856	17,2	50,6	0,0	7,1
Alta Dens.	5	22,5	155	90	190	856	16,5	51,4	0,0	7,4
Baixa Dens.	6	22,5	155	90	145	656	17,0	51,6	0,0	8,3
Baixa Dens.	7	22,5	152	90	185	656	16,5	51,4	0,0	8,0

*TTT = Tempo ate temperatura, TAT = Tempo à temperatura, **AEr = Álcali efetivo residual.

Na Tabela 4 pode ser observado, nos cozimentos 1 e 2, utilizando as mesmas condições de cozimento, que a madeira de alta densidade apresentou maior dificuldade de deslignificação, resultando em kappa mais elevado, apesar de ambas as madeiras apresentarem constituição química muito semelhantes (Tabelas 2 e 3). Pode-se, portanto, concluir que a madeira de densidade básica mais alta apresentou maior dificuldade de deslignificação, confirmando resultados obtidos anteriormente (Figura 1).

Como foram utilizadas as mesmas condições de polpação para as duas madeiras de constituição química semelhantes, inclusive a mesma dosagem de álcali, uma possível explicação seria uma maior dificuldade de difusão dos íons para o interior dos cavacos da madeira de densidade mais elevada, prejudicando as reações de degradação e remoção da lignina nas regiões mais profundas destes cavacos. Esta explicação é confirmada pelo teor de rejeitos mais elevado da madeira de alta densidade (0,2%). Como as duas madeiras apresentavam constituição química muito similar, o rendimento da polpação foi, também, muito semelhante (51,4 e 51,3%).

Numa tentativa para obter o mesmo kappa que o da madeira de baixa densidade, foi realizado um novo cozimento com maior carga de álcali para a madeira de alta densidade (coz. n° 3). A elevação de carga de álcali de 22,5% para 26,0% proporcionou kappa 16,7, próximo ao objetivo, mas a excessiva carga de álcali resultou no rendimento mais baixo de todos os cozimentos realizados (50,0%). Estes resultados demonstram que, mantendo constantes as outras condições de cozimentos, a madeira de alta densidade requer carga de álcali mais elevada que a de baixa densidade para obter o mesmo kappa, mas a elevação da carga de álcali prejudica significativamente o rendimento do processo e mantém elevada a carga alcalina residual.

Considerando que a madeira de densidade alta proporcionaria maior dificuldade de impregnação e que ao final do cozimento apresentou carga de álcali suficiente (8,2 g/l), decidiu-se estender este cozimento pelo prolongamento do tempo à temperatura máxima, como mostrado no cozimento n° 4. Se a maior dificuldade de deslignificação da madeira de alta densidade fosse consequência da dificuldade de impregnação dos cavacos, o prolongamento do cozimento poderia ocasionar uma deslignificação mais eficaz. Este raciocínio foi confirmado, uma vez que o kappa decresceu de 18,9 para 17,2, no mesmo nível da madeira de baixa densidade (coz. n° 1). Entretanto, o prolongamento deste cozimento, de 90 para 120 minutos na temperatura máxima, com mais 200 unidades no fator H, resultou em maior solubilização dos carboidratos e, conseqüentemente, em decréscimo do rendimento que tornou-se inferior ao da madeira de baixa densidade. Estes resultados demonstram que é possível deslignificar a madeira de densidade mais alta ao mesmo nível da de baixa densidade, com a mesma carga de álcali, desde que haja álcali residual suficiente, pelo prolongamento do tempo de cozimento, mas com perda de rendimento (51,3% para 50,6%).

Para tornar o cozimento da madeira de alta densidade mais seletivo, a temperatura máxima foi decrescida para 155°C e o tempo nesta temperatura foi aumentado para 190 minutos (cozimento n° 5), mantendo-se o mesmo fator H de 856

utilizado no cozimento n° 4. Nestas condições mais seletivas de cozimento foi possível atingir o mesmo rendimento de 51,4% da madeira de baixa densidade (coz. n° 1), mas com grande aumento do tempo de cozimento. Estes resultados demonstram que é possível obter para a madeira de alta densidade o mesmo kappa da madeira de baixa densidade, mas para isso é necessário aumentar a carga de álcali, prejudicando o rendimento (coz. n° 3) ou diminuir a temperatura e aumentar o tempo de cozimento para obter o mesmo rendimento. O aumento do tempo de cozimento da madeira de alta densidade ocasionaria significativa redução na produção da fábrica, o que poderia ser evitado pelo uso de digestor de maiores dimensões para atingir a produção desejada. O custo mais elevado de digestores maiores para processamento de madeiras de alta densidade talvez seja favoravelmente compensado pelo menor consumo específico de madeira e, possivelmente, menor área florestal demandada para este tipo de madeira.

Para analisar a utilização de condições de cozimentos mais seletivas com temperaturas mais baixas e tempos mais longos, também para a madeira de baixa densidade, como foi feito para a madeira de alta densidade, foram realizados novos cozimentos nestas condições, como apresentado na Tabela 4. O decréscimo da temperatura de 160°C para 155°C e o aumento de tempo de cozimento de 90 para 145 minutos (coz. n° 1 e 6) possibilitou obter kappas semelhantes (17,2 e 17,0) e ligeiro aumento do rendimento (de 51,4% para 51,6%). A utilização de temperatura ainda mais baixa (152°C) e tempo ainda mais longo (185 minutos) para a madeira de baixa densidade (coz. n° 7) resultou em kappa ligeiramente mais baixo, mas não favoreceu a seletividade do processo, proporcionando o mesmo rendimento (51,4%). Estes resultados demonstram que a utilização de condições mais seletivas de cozimento (temperaturas mais baixas e tempos mais longos) para madeira de baixa densidade tem efeito menos pronunciado que para madeira de alta densidade.

Uma análise global dos resultados demonstra que, pelo uso de condições de cozimento mais seletivas, é possível obter para madeira de alta densidade rendimento e kappa semelhantes aos da madeira de baixa densidade, mas para isso é necessário aumentar significativamente o tempo de cozimento.

Influência da densidade básica da madeira na produção da fábrica de celulose

É bem conhecido que a densidade básica da madeira afeta diretamente as características dos cavacos, o consumo específico de madeira na polpação, a área florestal para abastecimento da fábrica, a produção diária da fábrica e o custo de produção da celulose. Na Tabela 5 são apresentadas as características das duas madeiras

utilizadas neste estudo e uma simulação de seus impactos na produção de celulose. Para as simulações foi considerado, para as duas madeiras, um Incremento Médio Anual (IMA) das respectivas florestas como sendo de 40 m³/ha/ano, valor típico nacional para as florestas clonais de eucalipto de última geração.

Tabela 5 – Características das madeiras e das florestas de eucaliptos

Características Madeiras/Florestas	Mad. Alta Densidade	Mad. Baixa Densidade
Densidade básica, kg/m ³	520	426
Densidade aparente cavacos, kg/m ³	184	156
Consumo específico madeira, m ³ /ton celulose	3,74	4,54
Consumo cavacos, m ³ /ton celulose	10,21	12,83
IMACel, ton celulose/ha floresta*	64	52
Área de floresta, ha**	112.500	138.463

* supondo IMA de 40/m³/ha/ano e corte aos 6 anos,

**para fábrica de 1.000.000 ton/ano, acrescentando 20% de fator de segurança e imprevistos.

A densidade básica da madeira e o rendimento da polpação determinam o consumo específico de madeira, em metros cúbicos, sem casca, para produção de uma tonelada de celulose. O consumo específico de madeira é, normalmente, o fator de maior impacto no custo de produção de celulose, o que demonstra sua importância fundamental no estabelecimento dos custos de produção numa fábrica de celulose. Como mostrado na Tabela 5, a madeira de alta densidade apresentou melhores características para produção de celulose, considerando seu rendimento de polpação otimizado (Tabela 4, coz. n° 5 e 6). Comparando as duas madeiras, a de alta densidade proporcionou consumo específico de madeira 18% inferior, consumo de cavacos 20% inferior, IMACel (incremento médio anual de celulose, toneladas de celulose por hectare de floresta) 23% superior e uma demanda de área florestal 19% inferior. Estes dados demonstram a grande importância da densidade básica da madeira de eucalipto no desempenho de uma fábrica de celulose, tanto nos aspectos de qualidade da celulose como no desempenho financeiro da fábrica. A grande importância de utilizar madeiras de eucalipto de densidades mais elevadas, acima de 500 kg/m³, tem sido, de modo geral, o objetivo dos programas de melhoramento florestal das empresas brasileiras de celulose de eucalipto, como comentado por Gomide et al.(2005).

CONCLUSÕES

Madeira de alta densidade poderá resultar em rendimento semelhante ao da madeira de baixa densidade se utilizada temperatura mais baixa e tempo de cozimento mais longo.

O ganho em rendimento poderá ser importante se a capacidade do digestor permitir cozimentos mais longos sem comprometer a produção diária da fábrica;

O consumo específico para madeira de alta densidade foi inferior ao da madeira de baixa densidade.

A área plantada para abastecer uma fábrica com madeira de alta densidade será bem inferior quando comparada a plantios com clones de baixa densidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Madeira: determinação da densidade básica. **Norma NBR 11941**. Rio de Janeiro, 2003, 6p.
- DIAS, R.L.V.; CLÁUDIO-DA-SILVA, JR. E. A influência da densidade básica da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* em suas características químicas, e propriedades de polpação e do papel. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 18. **Anais ...** São Paulo: ABTCP, 1985. P.31 -56.
- FOELKEL, C. E. B; MORA, E.; MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. **O Papel**, v.53, n.5, p. 35- 40, 1992.
- FONSECA, S. M. ; OLIVEIRA, R. C; SILVEIRA, P.N. Seleção da árvore industrial. **Revista Árvore**, v.20, n.1. p. 69- 85, 1996.
- GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. (Eds). **Lignins**. New York, Wiley-Interscience, p.241-266, 1971.
- GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, v.29, n.1, p.129-137, 2005.
- GOMIDE, J.L.; FANTUZZI NETO, H.; LEITE, H.G. Estratégia de análise da qualidade de madeira de *Eucalyptus*. para produção de celulose. **Revista Árvore**, v.28, n.3, p.443-450, 2004.
- GOMIDE, J.L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, v.47, n.8 p.36-38, 1986.
- GOMIDE, J.L.; FANTUZZI NETO, H.; REGAZZI, A.J, Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft. **Revista Árvore**, v.34, n.2, p.339-344, 2010.
- JOHANSEN, D. A. Plant microtechnique. New York, McGraw-Hill. 1940. 523p.
- LANNA, A . E et al.. Maximizing pulp yield potential of Cenibra' s wood supply. . **In: 7th Brazilian Symposium on the chemistry of lignins and other wood components** 2-5 september, 2001 Belo Horizonte. Anais ...Belo Horizonte 2001, p. 159 –167.
- LIN, S.Y.; DENCE, C.W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 578p.
- MOKFIENSKI, A. **Importância relativa da densidade básica e da constituição química de madeira de *Eucalyptus*. no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa kraft**. Tese Doutorado em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, 2004.
- QUEIROZ, S.C.S. **Efeito das características anatômicas e químicas na densidade básica da madeira e na qualidade da polpa de clones híbridos de *Eucalyptus***

grandis x *urophylla*. Tese Mestrado em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, 2002.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD TESTING COMMITTEE. **SCAN TEST METHODS**. Stockholm, Sweden.

SCOTT, R. W. Colorimetric determination of hexuronic acids in plant materials. **Anal. Chem**, v.51, n.7. p.936-941, 1979

SHIMOYAMA, V. R. S. e BARRICHELO, L. E. G. Influência de características anatômicas e químicas sobre a densidade básica de madeira de *Eucalyptus*. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 24, **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1991. P. 23-36.

SILVA JR, F.G.; VALLE, C.F. e MUNER, J. C. G., Programa de qualidade da madeira da Votorantim Celulose e Papel – VCP. **O Papel**, v.57, n.1, p.35-43, 1996.

SOLAR, R.; KACIK, F. e MELCER, I. Simple semi-micro method for the determination of o-acetyl groups in wood and related materials. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v.4, p.139-141, 1987.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY-TAPPI. **Tappi Test Methods**: 1992-1993. Atlanta: 1992.

VALENTE, C. A.; DE SOUZA, A.P.M.; FURTADO F.P. e DE CARVALHO, A.P. Improvement program for *Eucalyptus globulus* at Portucel: technological component. **Appita Journal**, v.45, n.6, p.403-407, 1992.

WALLIS A.F.A., WEARNE R.H. e WRIGHT P.J., Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps, **Appita Journal**, v. 49, n.4, p 258-262, 1996.

WEHR, T. R; BARRICHELO, L. E. G. Cozimentos kraft com madeira de *Eucalyptus grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos. **O Papel**, v. 54, n. 5., p.33- 41, 1993.

CAPÍTULO 4

PREDIÇÕES DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA MADEIRA DE EUCALIPTO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NIRS

RESUMO

Espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) é uma técnica de baixo custo, consome pouco tempo para análise e não necessita reagentes químicos. Várias publicações sobre NIRS tem mostrado a importância da validação dos modelos com validação cruzada, mas a validação externa é mais apropriada para validar modelos NIRS. A validação externa se mostra como um método mais eficaz de validação, porque usa amostras que não foram utilizadas para desenvolver os modelos. O objetivo deste estudo foi analisar a validação externa de modelos NIRS, desenvolvidos para densidade básica, conteúdo de lignina e extrativos da madeira de eucalipto de 7 anos de idade. Os modelos NIRS desenvolvidos apresentaram coeficientes de determinações (R^2) de 0,87, 0,95 e 0,90 para densidade básica, teores de lignina e extrativos, respectivamente. Vinte quatro amostras foram usadas para validação externa dos modelos. Os modelos mostraram boa capacidade preditiva, resultando em 83% das previsões com resíduos no intervalo de $\pm 17 \text{ kg/m}^3$ para densidade básica, 82% das previsões com resíduos no intervalo de $\pm 1\%$ para o teor de lignina e 76% das previsões com residuais no intervalo de $\pm 0,6\%$ para os extrativos.

Palavras-chave: *Eucalyptus*; Espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS), validação externa.

NIRS SPECTROSCOPY TO ESTIMATE EUCALYPTUS WOOD CHARACTERISTICS

ABSTRACT

Near infrared spectroscopy (NIRS) is a low cost, short time consuming technique and requires no chemical reagents. Several publications about NIRS have shown the importance of cross validation and external validation for the calibration of NIRS models. External validation is more appropriate to validate NIRS models because it uses samples that were not used to develop the models. The objective of this study was to analyze external validation of NIRS models developed for wood basic density, lignin and extractive contents of 7 years old Eucalyptus wood. The selected NIRS models presented 0.87, 0.95 and 0.90 as coefficients of determination (R^2) for basic density, total lignin and extractives content, respectively. Twenty five samples were used for external validation of the selected models. The models showed good predictive abilities, resulting in 83% of the predictions with residues between $\pm 17 \text{ kg/m}^3$ for basic density of wood, 82% of the predictions with residues between $\pm 1\%$ for lignin and 76% of the predictions with residues between $\pm 0.6\%$ for extractives.

Keywords: *Eucalyptus*, NIRS Spectroscopy, external validation

INTRODUÇÃO

A espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) é uma técnica de baixo custo, rápida e não requer consumo de reagentes químicos, o que pode ser utilizado como uma alternativa para aceleração dos programas de melhoramento florestal, principalmente no setor de celulose e papel, diminuindo o tempo de espera na seleção de árvores e também os custos para analisar milhares de indivíduos (SCHIMLECK et al., 2004).

A faixa dos comprimentos de onda do infravermelho próximo vai de 750 à 2500 nm, esta técnica analítica monitora as vibrações moleculares que estão intimamente associadas com as diferentes estruturas moleculares (PASQUINI, 2003). As vibrações moleculares ocorrem em moléculas que tem ligações de O-H, N-H e C-H que proporcionam informações físico-químicas das amostras (SCHIMLECK et al., 2001).

A calibração NIRS consiste em utilizar dados de análises laboratoriais convencionais e correlacionar o espectro infravermelho próximo com as características da amostra, sendo que o sucesso da técnica depende fundamentalmente que os métodos laboratoriais de análise estejam bem estabelecidos.

Após a calibração da propriedade de interesse, analisada por espectroscopia, é indispensável a validação do modelo (GEMPERLINE, 2006). As amostras do grupo de validação devem apresentar valores que compreendam o intervalo de dados do grupo de calibração. Pode-se avaliar o modelo por dois métodos de validação: a validação cruzada e a validação externa (WORKMAN; WEYER, 2007).

Na validação cruzada uma ou mais amostras são removidas das amostras do modelo de calibração e utilizada(s) como um conjunto de predição. O conjunto de amostra(s) da predição retornam ao conjunto de calibração e um novo conjunto de amostra(s) são removidas como amostras de predição. Este processo é repetido até que todas as amostras do conjunto de calibração tenham passado pelo conjunto de predição. Sugere-se que a validação cruzada seja usada apenas quando o número de amostras for limitado, por exemplo, nos casos em que os custos das análises de laboratório forem elevados (PASQUINI, 2003).

Na validação externa, para se verificar a eficácia da predição dos constituintes de interesse, são extraídas aleatoriamente do conjunto de calibração, um número de amostras, chamado grupo de validação externa. Com o restante das amostras faz-se a calibração e obtêm-se as equações de regressão para predizer as amostras de validação. A calibração do modelo é, então, usada para estimar o valor das propriedades do grupo de validação a partir dos seus espectros de infravermelho próximo. Dessa forma é

possível comparar os valores estimados com os valores determinados em laboratório (BURNS; CIURCZAK, 2008).

O uso de um conjunto separado constitui a abordagem de validação mais direta. É uma ideia natural de se empregar um segundo conjunto de dados, o mais similar possível ao conjunto de calibração, de forma a estimar o desempenho do modelo em novos dados amostrados da mesma população com a qual o modelo foi construído. Recomenda-se utilizar a validação externa sempre que possível, pois os modelos obtidos usualmente fornecem melhores resultados (COSCIONE, 2001).

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de modelos NIRS e validação externa para densidade básica, teores de lignina total e extrativos de clones de *Eucalyptus*.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparação das amostras e determinação das características físico-químicas

Neste estudo foram utilizadas madeiras de 75 clones de *Eucalyptus*, com idades de 7 anos, provenientes de diferentes regiões. Foram utilizadas três árvores de cada clone, representando o DAP e a altura comercial média do povoamento. Foram retirados cinco toretes de cada árvore representando 0, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial. Os toretes foram processados em cavacos e estes passados em peneira de 16 x 16 mm. Os cavacos após passarem pela peneira foram classificados manualmente retirando-se defeitos de corte, nós e cavacos mal dimensionados. Os cavacos foram secos ao ar e homogeneizados em um misturador rotatório, e logo após, armazenados em sacos de polietileno para controle do teor de umidade.

Amostras de cavacos foram retiradas, representando cada clone, para determinação da densidade básica e química da madeira. Para a química da madeira, os cavacos foram processados em serragem utilizando moinho Wiley. A serragem foi classificada em peneiras de 40 e 60 mesh e aclimatizadas em sala com temperatura e umidade controladas, 25°C e 50%, respectivamente.

As metodologias utilizadas para determinação da densidade básica, lignina total e teor de extrativos estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Metodologias para determinação das características físico-químicas

Características	Metodologia
Densidade básica (kg/m ³)	ABNT (NBR 11941)
Lignina Total	Gomide e Demuner (1986); Goldschmid (1971)
Extrativos em álcool/tolueno (%)	Tappi T264 om-82

Obtenções dos espectros NIRS

Os espectros NIRS foram obtidos a partir das amostras de serragem provenientes das análises químicas. As serragens foram passadas em moinho tipo Ciclone e armazenadas em sala climatizada com temperatura e umidade controladas (25°C e 50%, respectivamente). O equipamento utilizado para a coleta de espectros foi um espectrofotômetro NIRSystem-5000 da FOSS e foram realizadas duas leituras por amostra. Os espectros NIRS foram obtidos nos comprimentos de onda de 1100 à 2500 nm, em um intervalo de 2 nm, totalizando 700 comprimentos de onda por amostra.

Desenvolvimento dos modelos NIRS e validações externas

Após coleta dos espectros NIRS, foram feitas as correlações dos espectros com os resultados das análises de laboratório, para densidade básica, teores de lignina e extrativos, e desenvolvidos os modelos NIRS. Do total de 75 amostras, foram utilizadas aleatoriamente 50 amostras para a calibração dos modelos, e as outras 25 amostras foram utilizadas na validação externa dos modelos. O programa utilizado para a calibração dos modelos foi o The Unscrambler 9.6®.

Para desenvolvimento das calibrações foram realizadas análises de componentes principais (PCA), para detecção de “outlier”. As calibrações foram selecionadas por meio do coeficiente de determinação (R^2C) dos modelos e erro padrão da calibração (SEC), ou seja, os modelos com maiores valores de R^2 , menores erros de calibração e menor número de fatores foram selecionados.

Os modelos desenvolvidos foram testados por meio da validação externa (BURNS; CIURCZAK, 2008), um grupo de 25 amostras, que não participaram da calibração dos modelos, foi predito, sendo avaliados o coeficiente de determinação da predição (R^2P), o erro padrão da predição (SEP) e os residuais (valores de laboratório subtraídos dos valores estimados NIRS).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 está apresentado o gráfico de PCA, pode-se notar, graficamente, que apenas uma amostra pode ser considerada “outlier”. Assim, para a obtenção dos modelos essa amostra foi retirada do conjunto de dados.

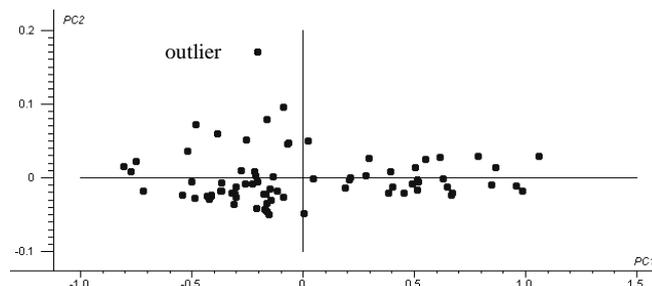


Figura 1- Análise de PCA das 75 amostras, evidenciando apenas uma amostra como “outlier”.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados estatísticos das análises químicas dos dados para calibração dos modelos e também para os dados da validação externa.

As amostras para calibração apresentaram densidade básica média de 493 kg/m³, com máximo de 555 e mínimo de 429 kg/m³, apresentando clones com valores que representaram a variabilidade comum encontrada para espécies de *Eucalyptus*. A lignina total apresentou valor médio de 27,4% e variações de 30,9 a 24,3%, e os extrativos apresentaram valores variando de 7,3 a 1,2%, com média de 3,1%. A alta variabilidade dos extrativos é confirmada pelo alto coeficiente de variação, com valor de 18%. Para a densidade básica e a lignina os coeficientes de variação foram inferiores, mostrando a homogeneidade destas características nas amostras avaliadas.

Os resultados das características avaliadas, para o grupo da validação externa, estão dentro da amplitude dos parâmetros das amostras utilizadas no desenvolvimento dos modelos, sendo estas semelhanças necessárias para se obter uma boa predição dos parâmetros de interesse (Tabela 2).

Tabela 2. Estatísticas descritivas das análises laboratoriais utilizadas na calibração e na predição

	Parâmetros	Máximo	Mínimo	Média	CV (%)
Calibração	Densidade Básica (kg/m ³)	555	429	493	6
	Lignina (%)	30,9	24,3	27,4	6
	Extrativos (%)	7,3	1,2	3,1	18
Validação	Densidade Básica (kg/m ³)	547	451	493	5
	Lignina (%)	30,1	24,4	27,4	7
	Extrativos (%)	5,6	1,4	3,0	23

Calibrações e validações

Na Figura 2-A está apresentado graficamente os valores estimados pelo modelo NIRS versus os resultados obtidos em laboratório para densidade básica. O modelo mostrou uma capacidade de predição satisfatória, apresentando um coeficiente de determinação (R^2) de 0,87 e erro padrão de 10,4 kg/m³, valores melhores aos encontrados por Schimleck et al. (1999), que foram de R^2 de 0,62 à 0,80 e SEC de 25 a 33 kg/m³, para *Eucalyptus globulus*.

Para confirmar a capacidade preditiva do modelo desenvolvido, foram testadas amostras que não participaram do desenvolvimento do modelo e os resultados estão apresentados na Figura 2-B. O R^2P (coeficiente de determinação da predição) foi de 0,68 e um erro padrão (SEP) de 16,1 kg, apesar do baixo valor de R^2P o SEP foi um valor aceitável para densidade básica da madeira, quando se comparado com valores de laboratório.

Na Figura 2-C estão apresentados os desvios da validação externa onde, 83% das amostras apresentaram resíduos no intervalo de ± 17 kg/m³, valores próximos aos encontrados em laboratório, sendo que 57% dos residuais estão no intervalo de ± 10 kg/m³.

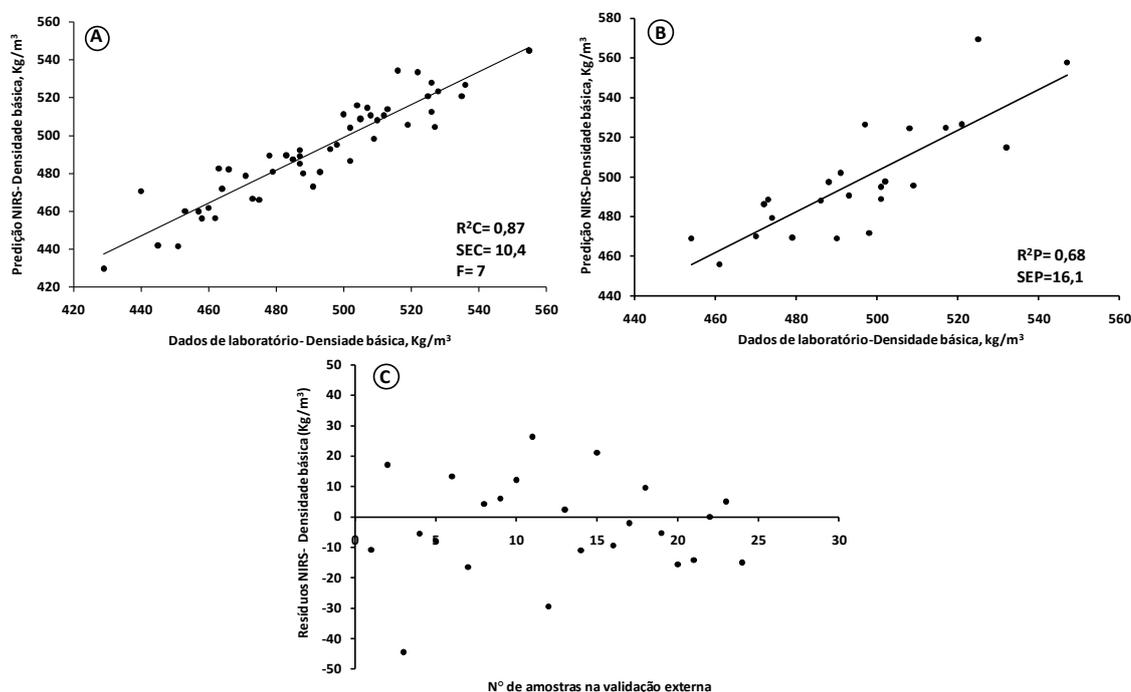


Figura 2. A) Modelo NIRS para densidade básica, B) Validação externa para densidade básica, C) Resíduos da validação externa da densidade básica.

Na figura 3 (A, B e C) estão representados, respectivamente, o modelo NIRS desenvolvido para o teor de lignina, a validação externa para teor de lignina e os resíduos desta validação.

O modelo da lignina total apresentou um R^2C de 0,90 e SEC de 0,4% (Figura 3-A), valores melhores do que encontrados por Tyson et al. (2009) que estudando madeira de *Eucalyptus*, encontrou R^2C de 0,76 e SEC de 0,7%, sendo considerados, por estes autores, bons resultados para predição. No estudo de Schimleck et al. (2006) foi encontrado para o teor de lignina da madeira de *Eucalyptus* R^2C foi de 0,79 e SEC de 0,8%.

O coeficiente de determinação da predição (R^2P) foi de 0,71 e o SEP de 1,09 (Figura 3-B) e pelas análises dos resíduos (Figura 3-C) podemos observar que 82% dos resíduos estão no intervalo de $\pm 1\%$ do teor de lignina e 45% das amostras estão no intervalo de $\pm 0,5\%$, porém, entre duas repetições, valores menores ou iguais à 1% já são considerados aceitáveis em laboratório.

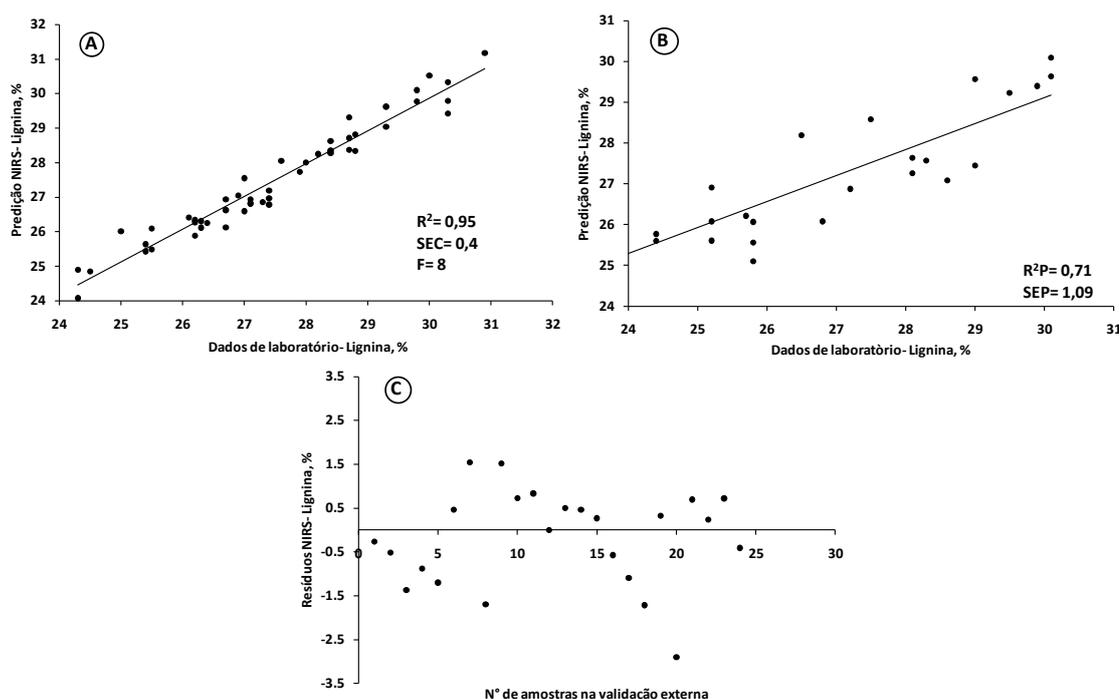


Figura 3. A) Modelo NIRS para lignina total; B) Validação externa para lignina total; C) Resíduos da validação externa para lignina total.

Na Figura 4 (A, B e C) estão apresentados, o modelo NIRS, validação externa e resíduos para os teores de extrativos, respectivamente.

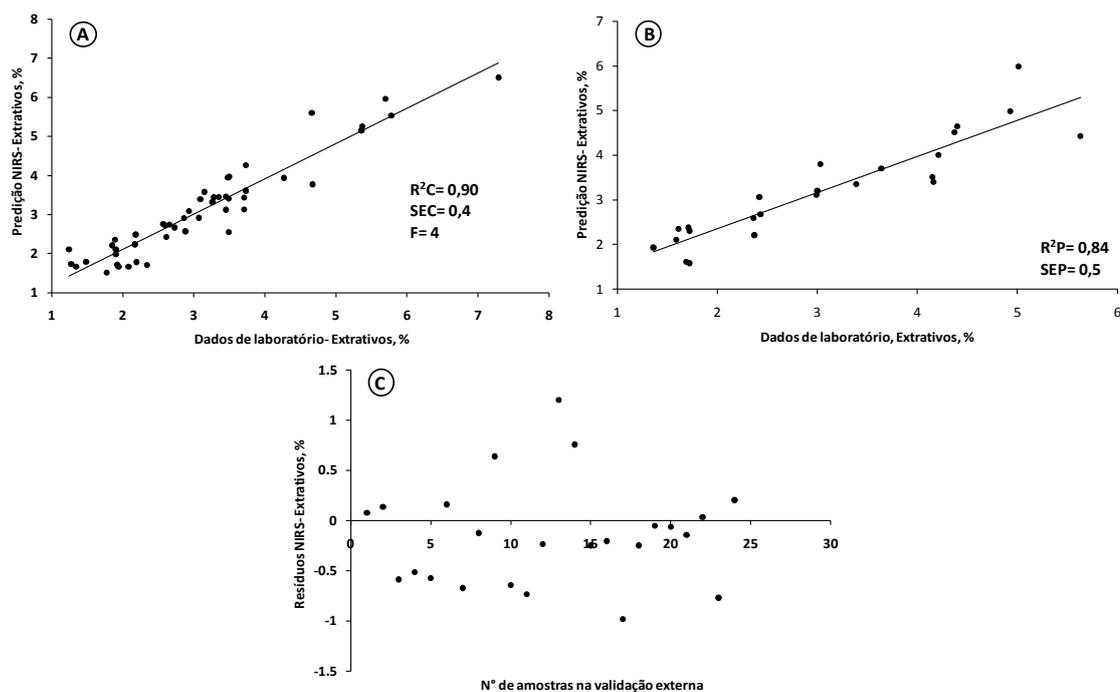


Figura 4. A) Modelo NIRS para teor de extrativos; B) Validação externa para extrativos; C) Resíduos da validação externa para extrativos

Para os teores de extrativos o modelo NIRS desenvolvido apresentou R^2C de 0,90 e SEC de 0,4% (Figura 4-A). Baillères et al. (2002) encontrou valores de R^2C e SEC de 0,87 e 0,2%, respectivamente, valores próximos aos encontrados neste trabalho. Para a predição externa, os valores de R^2P e SEP foram de 0,84 e 0,5%, respectivamente (Figura 4-B), sendo estes próximos aos encontrados para os modelos.

A Figura 4-C mostra que 76% das amostras estão com residuais entre $\pm 0,6\%$, sendo este valor próximo ao aceitável em laboratório que é de 0,5%.

CONCLUSÕES

Para todos os parâmetros avaliados, densidade básica, teores de lignina e teores de extrativos, os modelos apresentaram boa capacidade preditiva, estando os valores dentro do erro esperado em laboratório. Assim a tecnologia NIRS se apresenta como uma ferramenta de análises rápidas e confiáveis para estimativas das características físico-químicas da madeira, que são altamente empregadas em programas de melhoramento genético da madeira de *Eucalyptus*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Madeira: determinação da densidade básica. **Norma NBR 11941**. Rio de Janeiro, 2003, 6p.
- BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVANT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program. **Annals of Forest Science**, v.59. n. 5/6, p: 479-490 (2002).
- BURNS, D.A., CIURCZAK, E.W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3rded. Boca Raton: CRC, pp.808 (2008).
- COSCIONE, A. R. **O uso de calibração multivariada para a determinação espectrofotométrica simultânea de alumínio e ferro: aplicação na análise de plantas e solos**. Doctoral Thesis, State University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil, (2001).
- GEMPERLINE, P. **Practical guide to chemometrics**. 2.ed. Boca Raton: Taylor and Francis, p. 520 (2006).
- GOLDSCHIMID, O., Ultraviolet spectra. In: **Lignins**, Occurrence, formation, structure and reactions (Ed: K. V. Sarkanen, and C. H. Ludwig), John Wiley and Sons, New York, USA, p. 241-266, (1971).
- GOMIDE, J.L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. **O Papel**, v.47, n.8, p.36-38, 1986.
- PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.14, n. 2, p. 198-219, 2003.
- SCHIMLECK, L. R., MICHELL, A. J., RAYMOND, C. A., MUNERI, A. Estimation of basic density of Eucalyptus globulus using near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, v.29, n.2, p.194-201, 1999.
- SCHIMLECK, L. R., EVANS, R., ILIC, J., Estimation of *Eucalyptus delegatensis* wood properties by near infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 31: 1671-1675, 2001.
- SCHIMLECK, L. R., STURZENBECHER, R., JONES, P. D., EVANS, R., Development of wood property calibrations using near infrared spectra having different spectral resolutions. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.12, n.1, p.55-61, 2004.
- SCHIMLECK, L.R., REZENDE, G.D.S.P., DEMUNER, B.J., DOWNES, G.M. Estimation of whole-tree wood quality traits using near infrared spectra collected from increment cores. **Appita Journal**, v.59, p. 231-236, 2006.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY-TAPPI. **Tappi Test Methods**: 1992-1993. Atlanta: 1992.

TYSON, J. A., SCHIMLECK, L. R., AGUIAR, A. M., ABAD, J. I. M., REZENDE, G. D. S. P. Adjusting near infrared wood property calibrations for central Brazil to predict the wood properties of samples from southern Brazil. **Journal Appita**, v.62, n.1, p.46-51, 2009.

WORKMAN, J.; WEYER, L. Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy. New York: CRC Press, p.307, 2007.

CAPÍTULO 5

PREDIÇÕES DOS PARÂMETROS TECNOLÓGICOS DE COZIMENTO KRAFT DA MADEIRA DE EUCALIPTO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NIRS

RESUMO

Neste estudo foram utilizadas amostras de madeiras de 75 clones de *Eucalyptus* com idade comercial e foram realizados cozimentos laboratoriais com kappa 18. Os parâmetros avaliados foram densidade básica, álcali aplicado, rendimento depurado e consumo específico de madeira, tendo como objetivo o desenvolvimento de modelos para predições destes parâmetros. Foram desenvolvidos modelos NIRS com 50 amostras, e para a validação externa, foram utilizadas 25 amostras. Os coeficientes de determinação (R^2) dos modelos NIRS desenvolvidos foram 0,87 para densidade básica, 0,84 para o álcali ativo, 0,88 para rendimento depurado e 0,90 para o consumo específico da madeira. Os erros padrões das calibrações (SEC) foram de 10,4 kg/m³ para densidade, 0,59% para carga alcalina, 0,64 % para o rendimento depurado e 0,08 m³ de madeira /tonelada de celulose para o consumo específico. Os modelos mostraram boa capacidade preditiva, resultando em 83% das previsões com resíduos no intervalo de +/- 17 kg/m³ para densidade básica, 96% das predições no intervalo de +/-1% para álcali ativo, 96 % das predições do rendimento apresentaram resíduos no intervalo de +/-1% e para o consumo específico os residuais ficaram no intervalo de +/-0,2 m³ de madeira/tonelada de celulose. Os resultados obtidos confirmaram que a tecnologia NIRS pode se aplicada como uma ferramenta para caracterização da madeira de eucalipto para produção de celulose.

Palavras-chave: *Eucalyptus*; espectroscopia NIRS, densidade básica da madeira, rendimento da polpação, consumo específico, validação externa.

NIRS SPECTROSCOPY TO ESTIMATE EUCALYPTUS WOOD KRAFT PULPING PARAMETERS

ABSTRACT

This paper aimed to develop predictive models for eucalypt wood quality traits using NIRS. Seventy five *Eucalyptus* clones were cooked by kraft process. The wood and cooking characteristics that were analyzed were basic wood density, requirement of active alkali to reach kappa 18, screened pulp yield and specific wood consumption. Wood sawdust produced in a cyclone mill was used to obtain the NIRS spectra. NIRS models were developed using 50 samples which were fitted by partial least squares (PLS) regression. For external validation of the models 25 samples were used. The coefficients of determination (R^2) for NIRS models were 0.87 for basic wood density, 0.84 for active alkali, 0.88 for pulping yield and 0.90 for specific wood consumption (m³ of wood/ton of pulp). For basic wood density 83% of the predictions presented residues between +/-17 kg/m³. For active alkali 96% of the predictions presented residues between +/- 1.0%. For pulping yield 96% of the predictions presented residues between +/- 1% and for specific wood consumption 92% of all predictions presented residues between +/-0.20 m³ wood/ton pulp. Results have shown that the NIRS

technology could be applied as a tool for characterization of Eucalyptus wood quality for pulping.

Keywords: *Eucalyptus*; NIRS Spectroscopy; wood basic density; active alkali; pulp yield; wood consumption; external validation.

INTRODUÇÃO

A utilização da técnica de espectroscopia de infravermelho próxima (NIRS) para predições de parâmetros da polpação apresenta a grande vantagem de possibilitar a realização de grande número de determinações, com a necessária precisão. Os métodos disponíveis atualmente para produção laboratorial de celulose são demorados e de alto custo. Considerando o grande número de clones, matrizes e testes clonais a serem analisados pelas empresas, torna-se essencial a utilização de técnicas não convencionais, como NIRS, para avaliações precisas, rápidas e econômicas dos parâmetros de polpação.

A espectroscopia no infravermelho próximo é uma técnica analítica que utiliza comprimentos de onda na faixa de 750 a 2500 nm, monitorando as vibrações moleculares que estão intimamente associadas com as diferentes estruturas moleculares (PASQUINI, 2003). As intensidades das vibrações podem ser encontradas nas moléculas que tem ligações de O-H, N-H e C-H proporcionando informações físico-químicas sobre as amostras (KAYE, 1954; BARTON, 1998; SHENK et al., 1992 citados por SCHIMLECK, 2001).

A técnica NIRS é tipicamente usada na medição quantitativa de absorção/reflexão e consiste de fonte luminosa, seletor de comprimentos de ondas, rede de difração, receptáculo para amostra, fotodetector e um computador (NISGOSKI, 2005 citado por MILAGRES, 2009). O gráfico de comprimentos de ondas e das reflectâncias é denominado espectro, que possibilita o desenvolvimento de modelos de calibrações, correlacionando os espectros com os parâmetros de interesse. Para a validação do modelo calibrado são utilizadas amostras (espectros) que não participaram da calibração, numa técnica denominada validação externa do modelo. A validação externa é uma etapa fundamental para aplicação da espectroscopia NIRS em amostras com parâmetros desconhecidos (MARTENS ; NAES, 1984; THOMAS, 1994 citados por SCHIMLECK, 2001).

O sucesso da tecnologia NIRS depende, fundamentalmente, dos métodos convencionais de análises, uma vez que os resultados das análises é que serão utilizados para construção de modelos de calibrações. Considerando que os métodos convencionais estejam bem estabelecidos, a tecnologia NIRS é perfeitamente viável, proporcionando resultados precisos pela utilização dos modelos de calibrações.

Os objetivos deste estudo foram a caracterização tecnológica da madeira de eucalipto e a utilização da tecnologia NIRS para desenvolvimento de modelos e

predições dos seguintes parâmetros, densidade básica da madeira, álcali ativo aplicado, rendimento depurado e consumo específico (m^3 de madeira/ton de celulose).

MATERIAL E MÉTODOS

Para o desenvolvimento de modelos e previsões da densidade básica e dos parâmetros tecnológicos do cozimento kraft, foram utilizadas 75 amostras de madeiras de clones de *Eucalyptus* em idade comercial. Três árvores de cada clone foram amostradas em toretes de 50 cm retirados na base, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial. Os toretes foram picados em um picador laboratorial dotado de peneiras de classificação de 39 x 39 mm (remoção de cavacos superdimensionados) e 6x6 mm (remoção de finos). Os cavacos foram reclassificados em peneira com abertura de 16 x 16 mm, sendo eliminados manualmente os cavacos com defeitos de cortes e com nós. Depois de selecionados, os cavacos foram secados ao ar e armazenados em sacos de polietileno para conservação e uniformização do teor de umidade.

A densidade básica foi determinada pelo método da balança hidrostática conforme norma ABNT (NBR 11941) e os parâmetros de cozimento segundo normas TAPPI (1992).

Os cozimentos laboratoriais foram realizados em digestor rotativo empregando 4 cargas de álcali ativo (17, 19, 21, 23%) como NaOH, sulfidez de 25%, 250 g de cavacos, relação licor/madeira 4:1, temperatura de cozimento de 170 °C, tempo de elevação de temperatura de 90 minutos e tempo de cozimento à temperatura de 60 minutos, com objetivo de obtenção de número kappa 18, na parte mediana da curva de deslignificação. Para cada conjunto de cozimento foram estabelecidas equações para estabelecer correlações entre número kappa e rendimento, em função do álcali ativo aplicado, conforme descrito por Gomide et al. (2004).

Pelo uso das equações foram estimados o álcali ativo necessário para obter kappa 18 e o rendimento depurado correspondentes a este kappa. Para cada amostra, utilizando-se a densidade básica da madeira e o rendimento depurado do cozimento, foi determinado o consumo específico de madeira.

Para coleta dos espectros, amostras de cavacos de cada clone foram moídas em moinho Wiley, sendo selecionada a fração 40/60 mesh. Posteriormente, as amostras foram moídas em moinho tipo ciclone para obtenção de serragem de baixa granulometria. Os espectros foram obtidos em equipamento NIRSystem-5000 na faixa de comprimentos de ondas de 1100 a 2500 nm, com resolução de 2nm, totalizando 700 variáveis por amostra. Para cada amostra foram realizadas duas leituras, obtendo-se 2 espectros para cada amostra, e o espectro utilizado representou, portanto, a média das 2 leituras.

Para desenvolvimento das calibrações foram realizadas análises de componentes principais (PCA) de todos os espectros, com objetivo de detecção de “outlier”. Utilizando os espectros e os dados da densidade básica e dos parâmetros tecnológicos da polpação kraft, foram desenvolvidos modelos de calibrações. Os modelos NIRS foram desenvolvidos com 50 amostras utilizando o software Unscrambler. As amostras empregadas para desenvolvimento do modelo foram retiradas aleatoriamente do grupo total de 75 amostras. Para validação externa dos modelos foram utilizadas amostras que não participaram dos modelos e que não foram consideradas “outlier”.

Os parâmetros dos modelos utilizados nesse estudo para avaliar as calibrações foram os R^2C e R^2Cv (coeficientes de determinação da calibração e validação cruzada, respectivamente), o erro padrão da calibração (SEC, determinado pelos residuais ao final da calibração), o erro padrão da validação cruzada (SECv, determinado pelos residuais ao final de cada fase da validação cruzada). Para avaliar a capacidade de predições externas, medir a eficiência do modelo ajustado ao predizer um grupo de amostras que não fizeram parte da calibração, os parâmetros utilizados foram o R^2P (coeficientes de determinação da predição), o erro padrão da predição (SEP) e a relação de desempenho do desvio (RPDP, razão entre o desvio padrão das amostras referências e o SEP) (SCHIMLECK et al., 2006).

O RPDP fornece uma base de padronização do erro da predição, o que torna possível a comparação entre modelos de calibrações para diferentes propriedades. Segundo Williams e Soberring (1993), RPDP com valor de 2,5 é satisfatório para utilização em predições de parâmetros em melhoramento genético de plantas. Entretanto, foi demonstrado que mesmo com RPDP de aproximadamente 1,5 a espectroscopia NIRS pode ser usada como uma técnica inicial de triagem dos parâmetros tecnológicos nas ciências florestais (SCHIMLECK et al., 2003 citado por SCHIMLECK et al., 2006).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises tecnológicas das madeiras dos 75 clones analisados, incluindo os valores de média, máximo, mínimo e desvio-padrão estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Características tecnológicas dos clones de Eucalyptus

Características	Média	Mínimo	Máximo	Desvio-padrão
Densidade básica, kg/m ³	493	429	555	26,48
Álcali ativo, %	20,1	16,9	23,7	1,37
Rendimento, %	49,5	44,6	53,1	1,99
Consumo específico (m ³ /ton cel)	4,11	3,69	4,71	0,26

Obs: Os resultados dos cozimentos foram estimados para kappa 18.

As características tecnológicas dos clones analisados foram bastante variáveis, demonstrando a importância da qualidade da madeira num programa de melhoramento florestal para produção de celulose Kraft. O rendimento depurado, por exemplo, variou de 44,6% a 53,1%. A demanda de álcali para alcançar kappa 18 também variou fortemente entre os clones, desde 16,9% até 23,7%. Se consideramos a variação do consumo específico (m³ de madeira/tonelada de celulose) de 3,69 a 4,71, e um mesmo incremento médio anual, o clone de maior consumo específico necessitaria de 11,5 % a mais de floresta plantada que o clone de menor consumo específico, para uma mesma produção de celulose. Variações na qualidade da madeira podem afetar significativamente a área silvicultural, bem como, o processo industrial, desde a produção do digestor e o desempenho da caldeira de recuperação até a qualidade da polpa celulósica.

Espectroscopia de infravermelho próximo

Para desenvolvimento das calibrações foram realizadas análises de componentes principais (PCA), para detecção de “outlier”. Na Figura 1 está apresentado o gráfico de PCA, pode-se notar, graficamente, que apenas uma amostra pode ser considerada “outlier”. Assim, para a obtenção dos modelos essa amostra foi retirada do conjunto de dados.

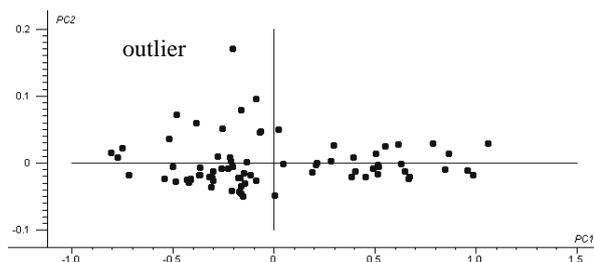


Figura 1- Análise de PCA das 75 amostras, evidenciando apenas uma amostra como “outlier”.

Nas Figuras 2, 3, 4 e 5 estão apresentados os gráficos das calibrações dos modelos NIRS, validações cruzadas, previsões externas e resíduos, bem como os parâmetros estatísticos, para as variáveis densidade básica (DB= kg/m³), carga de álcali (AA%), rendimento depurado (RD%) e consumo específico de madeira (CE= m³ de madeira/ton de celulose).

Na Figura 2 estão apresentados os gráficos da calibração do modelo NIRS (A), validação cruzada (B), previsão externa do modelo (C) e dos resíduos (D), para as densidades básicas das madeiras de *Eucalyptus* utilizadas neste estudo.

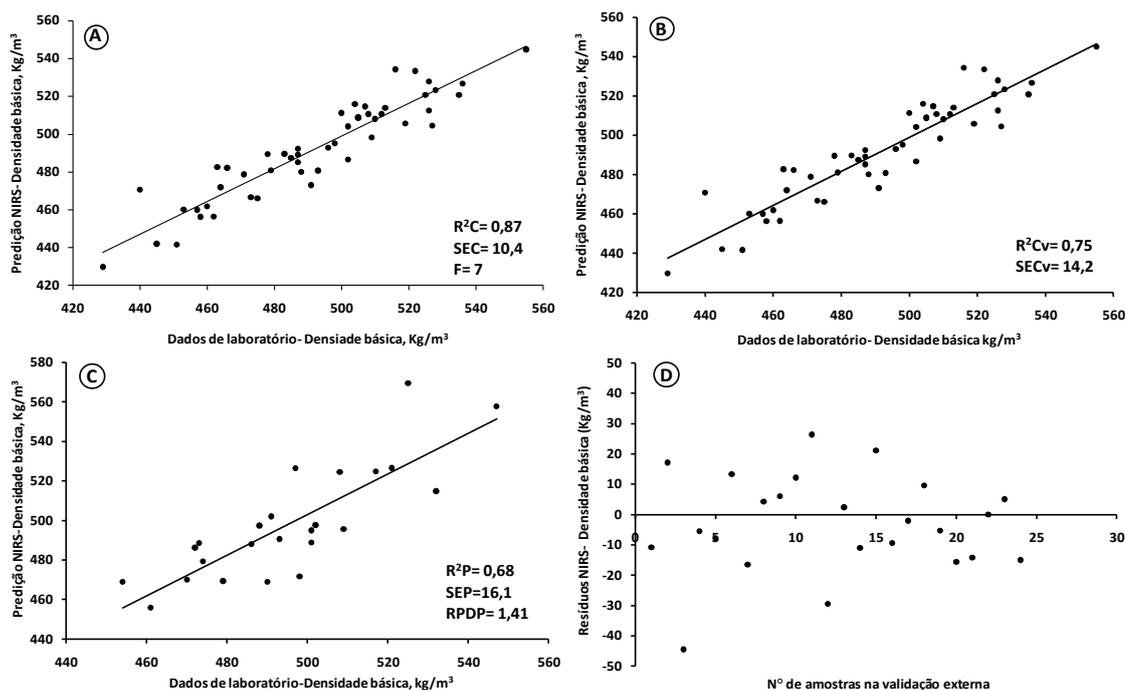


Figura 2- A) Calibração do modelo NIRS para densidade básica com 50 amostras; B) Validação cruzada para densidade básica; C) Relação entre os valores referência para densidade básica e os valores estimados utilizando o modelo NIRS na previsão externa; D) Resíduos entre os valores referência os valores estimados pelo modelo NIRS para densidade básica.

Na validação cruzada, para densidade básica, o SECv foi de 14,2 kg/m³ (Figura 2-B), sendo semelhante SEC que foi de 10,4 kg/m³ (Figura 2-A), isso demonstra a possibilidade da calibração NIRS para estimar a densidade básica da madeira de eucalipto. Schimleck et al. (2006), estudando madeiras de *Eucalyptus nitens*, encontraram um R²Cv de 0,93, valor superior ao encontrado nesse trabalho (R²Cv 0,75), porém o SECv e SEC foram de 34,0 e 41,9 kg/m³, respectivamente, valores bem superiores, também. Na previsão externa, com 24 amostras, apesar do baixo valor R²P (0,68), o SEP foi de 16,1 kg/m³ (Figura 2-C), valor próximo a 15 kg/m³, erro aceitável, em laboratório, entre duas repetições.

Pelas análises dos resíduos (Figura 2-D), 45% das amostras apresentaram resíduos no intervalo de $\pm 10 \text{ kg/m}^3$, 38% das amostras com resíduos nos intervalos de $+10$ a $+17 \text{ kg/m}^3$ e -10 e -17 kg/m^3 , e apenas 17% das amostras com valores superiores a $+20 \text{ kg/m}^3$ e inferiores a -20 kg/m^3 , sendo que resíduo menor que -30 kg/m^3 foi apenas uma amostra, que poderia ser considerada como um “outlier”, por apresentar resíduo de -44 kg/m^3 .

Estes resultados demonstram que a técnica NIRS pode ser empregada para determinação da densidade básica com uma precisão próxima à técnica convencional de determinação em laboratório.

Na Figura 3 (A, B, C e D) estão apresentados os gráficos das Calibrações dos modelos NIRS, validação cruzada, predições externas e resíduos, para as cargas alcalinas aplicadas.

Para a validação cruzada o R^2C_v e o SEC_v foram, respectivamente, 0,71 e 0,78 (Figura 3- B), para o modelo NIRS os valores de R^2C e SEC foram 0,84 e 0,59 (Figura 3-A). O SEP das amostras na predição externa foi de 0,57% (Figura 3- D), esse é um valor aceitável para variação em carga alcalina, e ainda esse valor foi menor que o encontrado na calibração do modelo e na validação cruzada, que foram, respectivamente, SEC de 0,59% (Figura 2A) e SEC_v de 0,78% (Figura 3-B). Pelas análises dos resíduos (Figura 3- D), 96 % das amostras apresentaram resíduos no intervalo de $\pm 1\%$ na carga alcalina, apenas uma amostra apresentou residual acima de 1,5 %.

Os resultados das validações, predições externas e análise de resíduos, demonstram que não ocorrem grandes diferenças entre os valores referências e os valores estimados pelo modelo NIRS para carga alcalina.

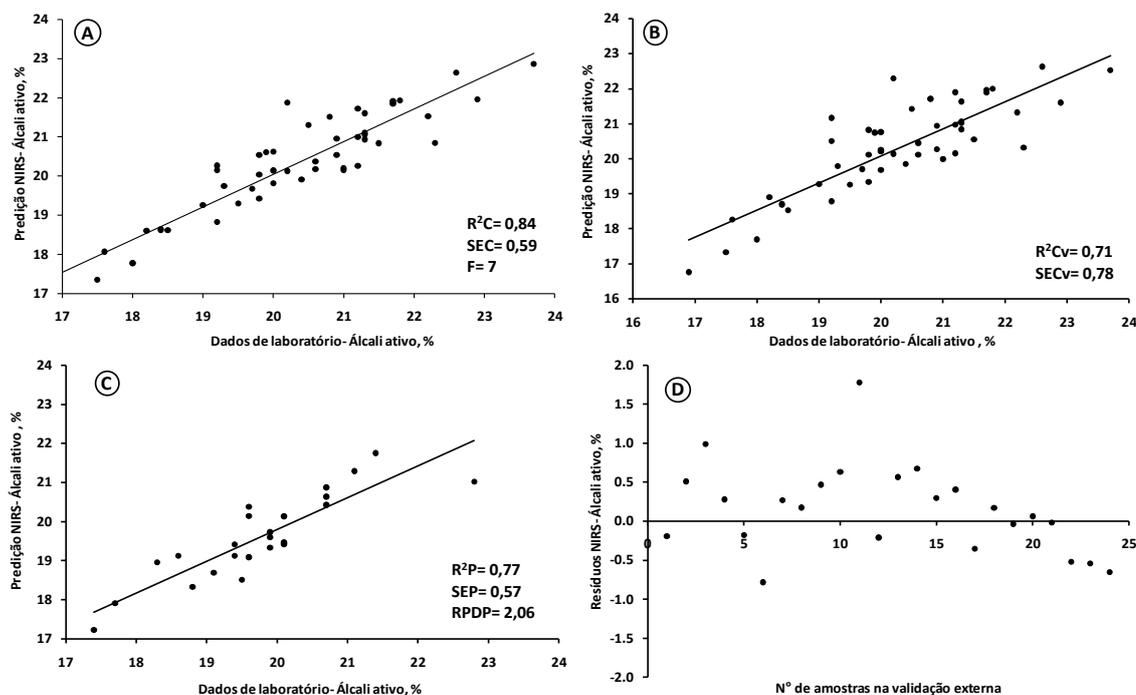


Figura 3- A) Calibração do modelo NIRS para carga alcalina; B) Validação cruzada para carga alcalina; C) Relação entre os valores referência para carga alcalina e os valores estimados utilizando o modelo NIRS na predição externa; D) Resíduos entre os valores referências e os valores estimados pelo modelo NIRS para as cargas alcalinas.

Os gráficos da validação cruzada, predições externas e análise de resíduos para o rendimento depurado estão apresentados na Figura 4.

O SECv para a validação cruzada foi de 0,77% (Figura 4-B) próximo ao SEC do modelo desenvolvido que foi de 0,64%. (Figura 4A). Para a validação externa (Figura 4-C) o SEP foi de 0,55%, próximo ao SECv (0,77%) da validação cruzada (Figura 4-B), isso demonstra a capacidade do modelo desenvolvido em prever o rendimento depurado. Raymond et al. (2001) trabalhando com madeiras de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens* encontraram SEP com variações de 0,12 a 0,58 %, para o rendimento de polpa kraft. Schimleck et al. (2004) estudando madeira de híbrido de *Eucalyptus grandis* X *Eucalyptus urophylla* encontraram um SECv de 1,23% para o rendimento da polpação, valor bem superior ao encontrado nesse trabalho.

Pelas análises dos resíduos, 96% das amostras empregadas na validação externa, ficaram no intervalo de +/- 1%. No intervalo de +/- 0,5 % se encontram 58% das amostras (Figura 4-C).

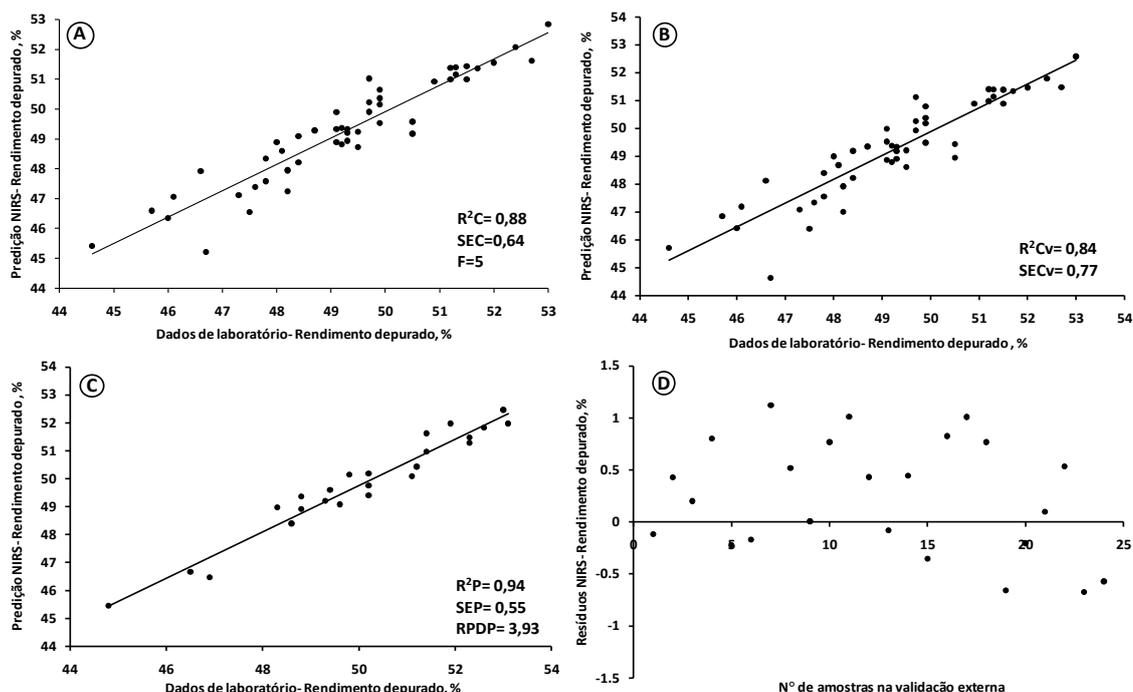


Figura 4 - A) Calibração do modelo NIRS desenvolvido para rendimento depurado; B) Validação cruzada para rendimento depurado; C) Relação entre os valores referência para rendimento depurado e os estimados utilizando o modelo NIRS na predição externa; D) Resíduos entre os valores referências e os valores estimados pelo modelo NIRS para o rendimento depurado.

Outro parâmetro importante, a ser considerado em qualidade da madeira, é o consumo específico (m^3 de madeira por tonelada de celulose). Na Figura 5 estão apresentados os gráficos da calibração do modelo NIRS, da validação cruzada, predições externas e resíduos, para este parâmetro.

Para validação cruzada (Figura 5-B) o $SECv$ foi de $0,12 m^3/ton$ de celulose, sendo esse valor próximo ao encontrado para a calibração do modelo, que foi um SEC de $0,08 m^3/ton$ de celulose (Figura 5-A). Schimleck et al. (2004) estudando madeira de híbrido de *Eucalyptus grandis* X *Eucalyptus urophylla* encontraram um SEC de $0,27 m^3$ de madeira por ton de celulose, valor bem superior ao encontrado nesse trabalho.

Na validação externa (Figura 5-C), o SEP foi de $0,13 m^3$ de madeira/ton de celulose, sendo muito próximo ao valor de $SECv$ ($0,12 m^3$ de madeira /ton de celulose) encontrado na validação cruzada (Figura 5-B). A validação externa confirmou a capacidade de predição do modelo para o consumo específico utilizando a tecnologia NIRS.

Os resíduos de 92% do total das amostras ficaram no intervalo de $\pm 0,20 m^3$ de madeira/ton de celulose, sendo que 75 % das amostras apresentaram resíduos no intervalo de $\pm 0,15 m^3$ de madeira/tonelada de celulose (Figura 5-C). Esses resultados

confirmam a viabilidade de se empregar a tecnologia NIRS para predição do consumo específico.

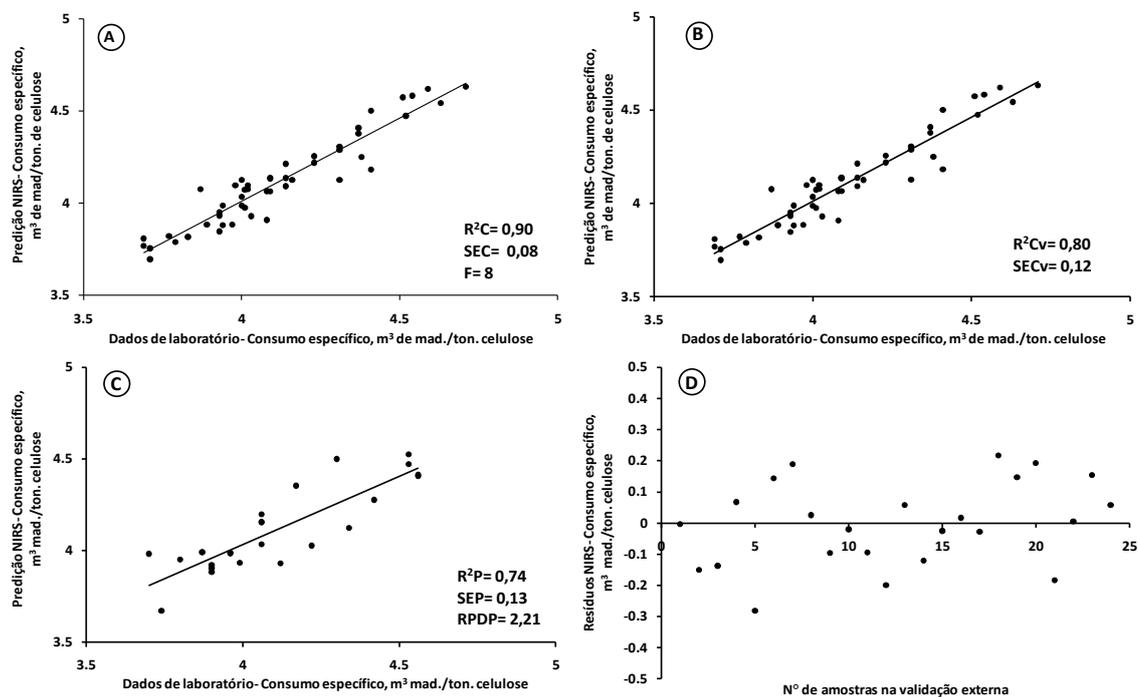


Figura 5- A) Calibração do modelo NIRS desenvolvido para consumo específico; B) Validação cruzada para consumo específico; C) Relação entre os valores referências e os valores estimados pelo modelo NIRS para o consumo específico na validação externa; D) Resíduos entre os valores referências e os valores estimados pelo modelo NIRS para consumo específico.

Pela análise do RPDp, das validações externas (Figuras 2-C, 3-C, 4-C e 5-C), o modelo que apresentou o melhor desempenho nas predições foi o desenvolvido para rendimento depurado, que apresentou o maior RPDp (3,93), seguido pelos modelos do consumo específico (RPDP de 2,21), do álcali ativo (RPDP de 2,06) e, por último, pelo da densidade (RPDP de 1,41). Um RPDp próximo a 1,5, já seria um valor indicado, para utilização da espectroscopia NIRS, como primeiro instrumento de triagem de parâmetros de qualidade da madeira, no campo das ciências florestais (Schimleck, 2004)

CONCLUSÕES

A tecnologia NIRS para predições dos parâmetros: densidade básica, álcali ativo aplicado, rendimento de processo, consumo específico, para uma mesma faixa de número kappa, apresentou ser uma técnica viável.

Os valores estimados pelos modelos ajustados ficaram semelhantes aos valores referencias.

O parâmetro que apresentou melhor desempenho nas predições, com o modelo ajustado pela tecnologia NIRS, foi o rendimento depurado, seguido do consumo específico, álcali aplicado e densidade básica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Madeira: determinação da densidade básica. **Norma NBR 11941**. Rio de Janeiro, 2003, 6p.

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI NETO, H., LEITE, H. G. Estratégia de análise da qualidade da madeira de *Eucalyptus* para produção de celulose kraft. **Revista Árvore**, v28, n. 3, p 443-457, 2004.

MILAGRES, F. R.. **Avaliação da madeira de híbridos de *Eucalyptus globulus* com *Eucalyptus grandis*, para produção de celulose, utilizando espectroscopia NIRS**. 2009. 125f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)-Universidade Federal de Viçosa- MG, 2009.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.14, n.2, p.198-219, 2003.

RAYMOND, C. A., SCHIMLECK, L.R.,MUNERI, A., MICHELL, A. J. Nondestructive sampling of *Eucalyptus globulus* and *E. nitens* for wood properties. III. Predicted pulp yield using Near Infrared Reflectance Analysis. **Wood Science Technology**, v. 35, p. 203–215, 2001.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R. ; ILIC, J. Estiamtion of *Eucalyptus delegatensis* wood properties by near infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 31, p. 1671-1675, 2001.

SCHIMLECK, L.R.; DOWNES, G. M. EVANS, R.. Estimation of *Eucalyptus nitens* properties by near infrared spectroscopy. **Appita Journal**, v. 59, p. 136-141, 2006b.

SCHIMLECK, L.R.; EVANS, R. Estimation of *Pinus radiata* D. Don tracheid morphological characteristics by near infrared spectroscopy. **Holzforschung**, v.58, p.66-73, 2004a.

SCHIMLECK, L.R.; REZENDE, G.D.S.P.; DEMUNER, B.J.; DOWNES, G.M. Estimation of whole-tree wood quality traits using near infrared spectra collected from increment cores. **Appita Journal**, v. 59, p. 231-236, 2006b.

SCHIMLECK, REZENDE, G.D.S.P.; DEMUNER, B.J. Comparison of Wood property calibrations developed using whole-tree and increment core NIRS spectra. Near Infrared Spectroscopy: **Proceedings of the 11 th International Conference**.2004 www.NIRSpublications.com.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY-TAPPI. **Tappi Test Methods**: 1992-1993. Atlanta: 1992.

WILLIAMS, P.C.; SOBERING, D.C. Comparison of commercial Near Infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**. v.1, n.1, p.25-33, 1993

CAPÍTULO 6

DESENVOLVIMENTO DE MODELOS GERAIS NIRS PARA PREDIÇÃO DA DENSIDADE BÁSICA E DE CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA MADEIRA DE EUCALIPTO NO BRASIL

RESUMO

O objetivo deste estudo foi o desenvolvimento de modelos NIRS utilizando 2.900 amostras de madeiras de clones de *Eucalyptus* coletadas em diferentes regiões do Brasil e compará-los com modelos desenvolvidos com número reduzido de amostras. Os clones de *Eucalyptus* foram avaliados para teor de lignina, densidade básica e teor de extrativos. Os parâmetros estatísticos desenvolvidos com 250 amostras, em termos de determinação e precisão, foram semelhantes aos desenvolvidos com o conjunto total de amostras. Os modelos desenvolvidos com número reduzido de amostras mostraram boa capacidade preditiva para todas as três características de qualidade da madeira. Os resultados mostraram que a utilização de número reduzido de amostras representativas pode gerar modelos tão precisos quanto a utilização de todas as amostras disponíveis.

Palavras-chaves: *Eucalyptus*, espectroscopia NIRS, densidade básica da madeira, teor de lignina, teor de extrativos, validação externa.

DEVELOPMENT OF NIRS GENERAL MODEL TO PREDICTION EUCALYPTUS WOOD CHARACTERISTICS IN BRAZIL

ABSTRACT

The careful selection of samples to develop NIRS models is very important to avoid large number of unnecessary physical and chemical wood analyses, which may not contribute to improve predictions. The objectives of this study were the development of NIRS models using a large number of *Eucalyptus* wood samples (2900 samples) and to compare them with developed models using much smaller sample sizes. *Eucalyptus* wood samples were evaluated for density, lignin content and extractive contents. The statistical parameters of NIRS models developed with 250 wood samples were close to the one developed using the total number of samples available (2900) in terms of prediction accuracy. The reduced samples models presented good predictive abilities for all three characteristics demonstrating that use of some representative samples can be as precise as using large number of samples.

Keywords: *Eucalyptus*, NIRS spectroscopy, wood basic density, lignin, extractives, external validation.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de modelos NIRS com capacidade de predizerem as características físico-químicas da madeira de eucalipto depende fundamentalmente das amostras empregadas para geração dos modelos. Estas amostras terão que ser representativas, em relação ao universo das amostras que serão preditas. A seleção das amostras pra desenvolvimento dos modelos é muito importante para se evitar análises físico-químicas desnecessárias, que pouco contribuiriam para a precisão das predições.

A calibração NIRS consiste em utilizar dados de análises laboratoriais convencionais e correlacionar com espectros infravermelhos, sendo que o sucesso da técnica depende fundamentalmente que os métodos laboratoriais de análise estejam bem estabelecidos e precisos.

Para se verificar a eficácia da predição de constituintes de interesse, são extraídas aleatoriamente do conjunto de calibração um número de amostras, chamado de grupo de validação externa. A validação externa é, então, usada para predizer o valor das propriedades das amostras pertencentes ao grupo de validação, a partir dos seus espectros de infravermelho próximo. Dessa forma é possível comparar os valores estimados com os valores determinados em laboratório (BURNS ; CIURCZAK, 2008). O uso de um conjunto de amostras separado das amostras utilizadas para geração dos modelos constitui a abordagem de validação mais direta. É técnica natural de utilizar um conjunto de dados, o mais similar possível ao conjunto de calibração, de forma a estimar o desempenho do modelo com dados amostrados da mesma população com a qual o modelo foi construído. Recomenda-se utilizar a validação externa sempre que possível, pois os modelos obtidos usualmente fornecem melhores resultados (COSCIONE, 2001).

Os objetivos deste estudo foram o desenvolvimento de modelos gerais NIRS para predição da densidade básica e de características químicas da madeira de eucalipto no Brasil, com um conjunto de amostras de 2900 clones (banco de dados do Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa) e compará-los com modelos reduzidos com 250 amostras, visando à validação externa das características de qualidade estudadas.

MATERIAL E MÉTODOS

Para desenvolvimento dos modelos NIRS para estimativas de densidade básica, teor de lignina Klason e teores de extrativos em álcool-tolueno, foram utilizadas 2900 amostras de madeira de eucaliptos, analisadas no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa. Estas amostras fazem parte de um banco de dados e apresentam grande variabilidade de materiais genéticos, sendo oriundas de várias regiões geográficas do Brasil.

As amostras de madeiras foram obtidas de três árvores representativas de cada clone, com média de altura e DAP correspondentes às médias do povoamento. Foram retiradas de cada árvore toretes de 50 cm de comprimento a 0, 25, 50 75 e 100% da altura comercial. Os toretes foram picados em picador laboratorial, com duas peneiras classificatórias de abertura de 39x39 mm (remoção de cavacos superdimensionados) e 6x6 mm (remoção de finos). Os cavacos foram reclassificados manualmente em peneira com abertura de 16x16 mm e foram eliminados os nós e cavacos com defeitos de corte. Os cavacos selecionados foram secos ao ar e armazenados em sacos de polietileno para conservação do teor de umidade.

Uma amostra de cavacos de cada clone foi utilizada na determinação da densidade básica e outra amostra foi transformada em serragem, utilizando moinho Wiley. A fração 40/60 mesh foi utilizada para as análises químicas empregando-se as metodologias apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Metodologias para determinação das características físico-químicas da madeira

Características	Metodologias
Densidade básica (kg/m ³)	ABNT (NBR 11941)
Lignina Total (%)	Gomide e Demuner (1986); Goldschmid (1971)
Extrativos em álcool/tolueno (%)	Tappi T264 om-82

Obtenção de espectros NIRS e desenvolvimento dos modelos

Parte da serragem de cada clone utilizada nas análises químicas foi moída em moinho tipo ciclone, para obtenção de serragem mais fina e homogênea. Os espectros NIRS foram coletados em espectrofotômetro NIRSystem 5000 da Foss e foram realizadas duas leituras por amostra. Os espectros NIRS foram obtidos nos comprimentos de onda de 1100 a 2500nm, em um intervalo de 2nm, totalizando 700 comprimentos de onda por amostra.

Calibração NIRS

Após coleta dos espectros NIRS, foram estabelecidas as correlações entre estes e os resultados das análises de laboratório. Este estudo consistiu em obtenções de modelos NIRS com 2900 clones de *Eucalyptus* plantados no Brasil, comparando-os com modelos desenvolvidos com 250 indivíduos. As 250 amostras foram escolhidas com base em características físico-químicas que cobriam toda faixa de variação. Os modelos foram desenvolvidos para predições da densidade básica, lignina e teores de extrativos. A validação externa dos modelos desenvolvidos com 250 amostras foi realizada com as 2650 amostras restantes. O programa utilizado para o desenvolvimento dos modelos e predições externas foi o The Unscrambler 9.6®.

Os modelos gerados com todas as amostras foram avaliados por meio do coeficiente de determinação (R^2) e o erro padrão da calibração (SEC). Os modelos desenvolvidos com 250 amostras foram testados por meio da validação externa (BURNS ; CIURCZAK, 2008), sendo avaliados o coeficiente de determinação da predição (R^2P), o erro padrão da predição (SEP) e os residuais (valores de laboratório subtraídos dos valores estimados NIRS).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 2 é mostrada a amplitude de variação das características de qualidade da madeira utilizadas neste estudo.

Tabela 2. Estatísticas descritivas das análises laboratoriais utilizadas na calibração e na validação externa.

Nº amostras	Parâmetros	Máximo	Mínimo	Média	DP	CV (%)
250 p/ calibração	Densidade Básica (kg/m ³)	631	400	515	65,4	12,7
	Lignina (%)	32,0	23,9	28,0	1,8	6,4
	Extrativos (%)	3,43	0,63	2,1	0,7	33,9
2650 p/ validação	Densidade Básica (kg/m ³)	685	330	454	58,5	12,9
	Lignina (%)	33,8	22,3	27,4	1,54	5,6
	Extrativos (%)	7,3	0,63	1,92	0,83	43,0

As amostras para calibração apresentaram densidade básica média de 515 kg/m³, com máximo de 631 e mínimo de 400 kg/m³, apresentando clones com valores que representaram a variabilidade encontrada para espécies de *Eucalyptus*. A lignina total apresentou valor médio de 28,0% e variações de 23,9 a 32% e os extrativos apresentaram valores variando de 0,63 a 3,43%, com média de 2,1%. A alta variabilidade dos extrativos é confirmada pelo alto coeficiente de variação, com valor de 33,9%. Para a densidade básica e teor de lignina os coeficientes de variação foram inferiores, mostrando a homogeneidade destas características nas amostras avaliadas.

Os dados usados na validação externa apresentaram uma ampla faixa de variabilidade, fazendo com que os modelos desenvolvidos pudessem ser avaliados em toda da faixa de cobertura.

Nas Figuras 1A, B e C estão apresentados os histogramas de distribuições de frequências para densidade básica, teor de lignina e extrativos, para todas as 2650 amostras. Nos histogramas fica evidente que, para todos os parâmetros estudados, havia um grande número de amostras em torno da média, indicando que muitas amostras poderiam ser descartadas no desenvolvimento dos modelos NIRS.

Na Figura 2(A, B e C) estão apresentadas as distribuições de frequências para as 250 amostras selecionadas para desenvolvimento dos modelos NIRS, para predições da densidade básica e dos teores de lignina e de extrativos. A distribuição das 250 amostras empregadas no desenvolvimento do modelo foi selecionada dentro da faixa de amplitude das características avaliadas, suavizando a distribuição normal (Figura 1A, B e C, ou seja, redução do número de amostras próximas a média. Um menor número de amostras no desenvolvimento dos modelos NIRS possibilita economias nas realizações de análises químicas que são de alto custo e demoradas.

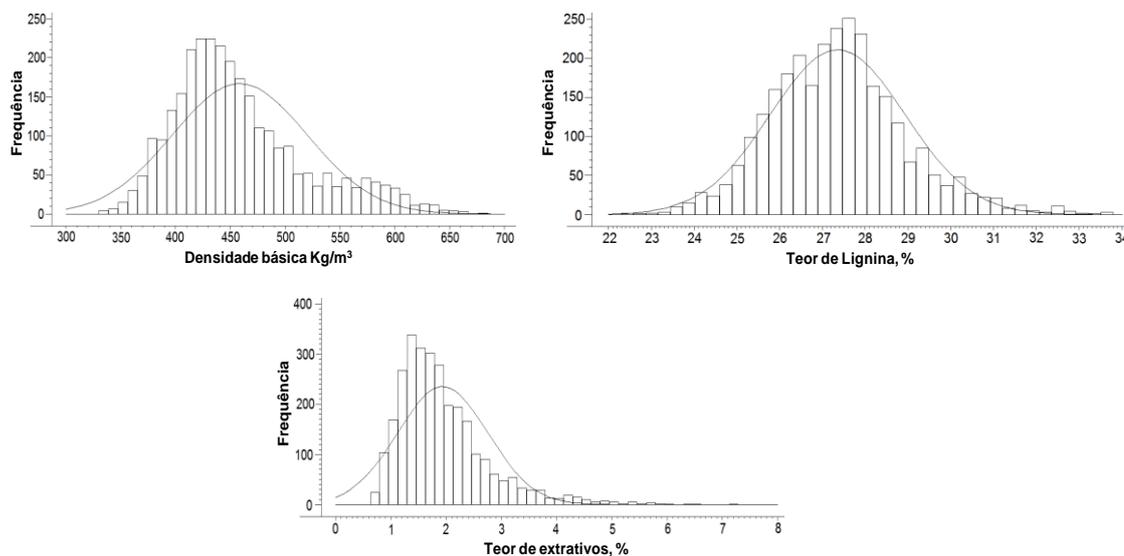


Figura 1. A) Distribuição de frequência para densidade básica da madeira;
 B) Distribuição de frequência para teor de lignina da madeira;
 C) Distribuição de frequência para teor de extrativos da madeira.

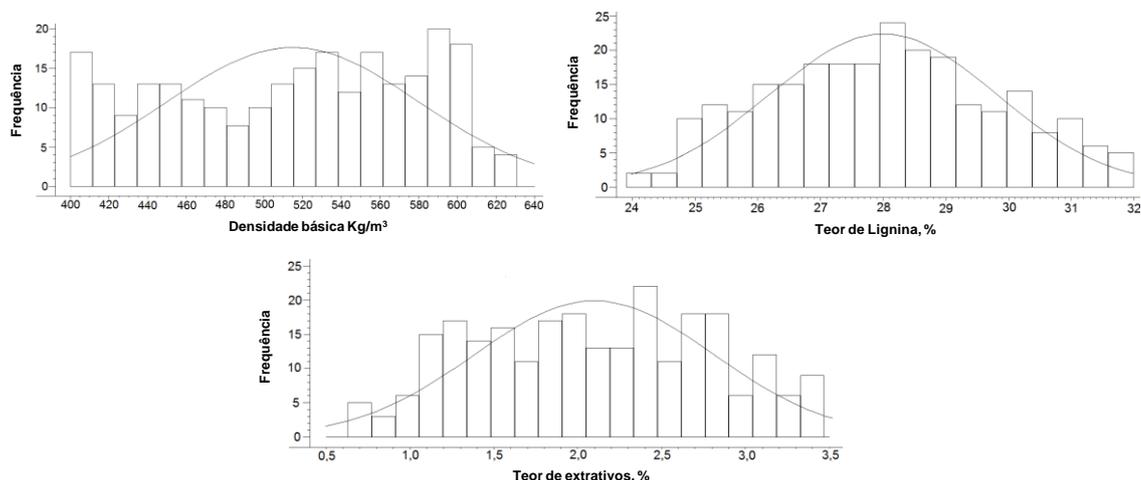


Figura 2 A) Histograma da distribuição de frequência para densidade básica;
 B) Histograma da distribuição de frequência para teor de lignina;
 C) Histograma da distribuição de frequência para teor de extrativos.

Na Tabela 3 são mostrados os parâmetros dos modelos desenvolvidos com todas as amostras e para os modelos desenvolvidos com 250 amostras, para as três características de qualidade da madeira.

Tabela 3- Parâmetros estatísticos dos modelos desenvolvidos com todas as amostras e modelos desenvolvidos com 250 amostras

Parâmetros	Nº amostras	Coef. determinação	SEC	F
Densidade, kg/m ³	2900	0,83	25,7	10
Lignina, %	2900	0,50	1,12	8
Extrativos, %	2900	0,80	0,37	8
Densidade, kg/m ³	250	0,92	18,9	8
Lignina, %	250	0,76	0,88	8
Extrativos, %	250	0,80	0,32	7

Os modelos desenvolvidos para densidade básica e extrativos apresentaram coeficientes de determinação que podem ser considerados como bons (0,83 e 0,80). Para lignina o coeficiente de determinação foi bem inferior (0,50), mas o erro padrão do modelo foi 1,12%, que pode ser considerado como aceitável para predições do teor de lignina. Os parâmetros estatísticos dos modelos desenvolvidos com 250 amostras mostraram-se melhores para todas as três características estudadas. Isso indica que a representatividade das amostras dentro da faixa de estudo é mais importante que um número elevado de amostras.

Para avaliar a capacidade preditiva dos modelos desenvolvidos com 250 amostras foram testadas amostras que não participaram do desenvolvimento dos modelos, ou seja, as 2650 amostras restantes do banco de dados. Os resultados das predições estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Parâmetros estatísticos das validações externas utilizando os modelos com 250 amostras

Parâmetros	Nº amostras	Coef. determinação	SEP
Densidade, Kg/m ³	2650	0,76	29,2
Lignina, %	2650	0,40	1,2
Extrativos, %	2650	0,78	0,4

Os parâmetros estatísticos desenvolvidos com 250 amostras, em termos de determinação e precisão (SEP), ficaram próximos aos desenvolvidos com todo o conjunto de 2900 indivíduos (Tabela 3).

Na validação externa, 59% dos residuais (valores referências menos valores estimado pelos modelos NIRS) ficaram no intervalo de $\pm 25 \text{kg/m}^3$ para densidade. Para lignina, 80% das amostras apresentaram residuais no intervalo de $\pm 1,5\%$ e para extrativos 85% das amostras apresentaram residuais de $\pm 0,5\%$. Estes resultados demonstram que o uso de algumas amostras representativas das variações das características das madeiras pode ser tão informativo quanto à utilização de todas as amostras, que podem ter muitos dados repetitivos sem informações adicionais úteis para modelagem.

Todos os resultados anteriormente apresentados referem-se ao desenvolvimento de modelos gerais NIRS para predição da densidade básica e de características químicas da madeira de eucalipto no Brasil e na Figura 3 está apresentado o gráfico de PCA para todas as 2900 amostras utilizadas na calibração. Os espectros NIRS apresentaram separação das amostras em, basicamente, dois grandes grupos. Estas características das amostras indicam que deveria ser realizada calibração para cada grupo e comparar cada modelo com o modelo global para avaliar a necessidade de se ter modelos específicos

para regiões, idades, materiais genéticos, etc. Estas são sugestões para estudos futuro, uma vez que não era o objetivo deste estudo.

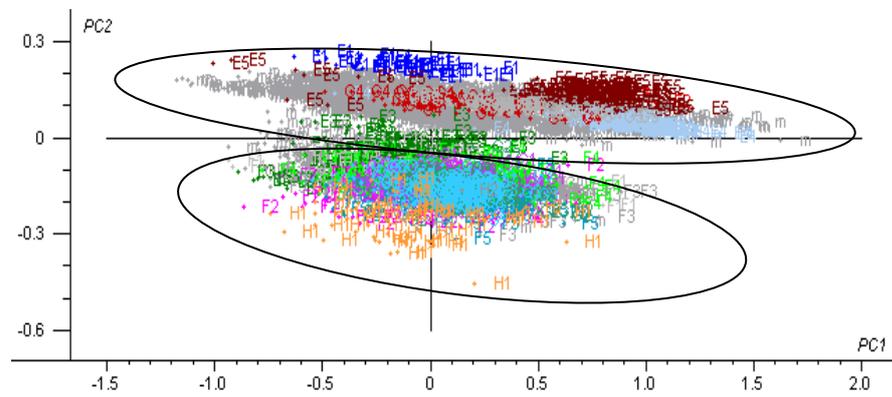


Figura3 - Gráfico de PCA das 2900 amostras.

CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo permitem concluir que:

- 1- Os parâmetros estatísticos dos modelos NIRS desenvolvidos com 250 amostras foram semelhantes, em termos de coeficientes de determinação e precisão, aos desenvolvidos com todo o conjunto de 2900 amostras.
- 2- Os modelos desenvolvidos tanto com 2900 amostras como com apenas 250 amostras apresentaram boa capacidade preditiva para as três características de qualidade de madeira analisadas.
- 3- A variabilidade das amostras para construção de modelos NIRS foi mais importante que números elevados de amostras que demandam mais tempo para determinação das características físico-químicas da madeira e, conseqüentemente, custos mais elevados.
- 4- A seleção das amostras para desenvolvimento de modelos NIRS deve ser realizada cuidadosamente para evitar análises laboratoriais desnecessárias que não contribuem para melhorar as previsões.
- 5- Uma possível alternativa para melhorar o desempenho dos modelos seria desenvolver de modelos agrupando as amostras em características como idade, locais de coleta, cruzamento, etc.
- 6- Utilizando critérios técnicos, pessoal treinado para execução das análises laboratoriais, leitura de espectros e desenvolvimento de modelos, a tecnologia NIRS mostrou-se eficiente para predições e características físico-químicas da madeira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Madeira: determinação da densidade básica. **Norma NBR 11941**. Rio de Janeiro, 2003, 6p.

BURNS, D.A. E CIURCZAK, E.W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3rd ed. Boca Raton: CRC, pp.808 (2008).

COSCIONE, A. R. **O uso de calibração multivariada para a determinação espectrofotométrica simultânea de alumínio e ferro: aplicação na análise de plantas e solos**. Doctoral Thesis, State University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil, (2001).

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: **Lignins**, Occurrence, formation, structure and reactions (Ed: K. V. Sarkanen e C. H. Ludwig), John Wiley and Sons, New York, USA, p. 241-266, (1971).

GOMIDE, J. L. E DEMUNER, B. J., Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, v.47, n.8, p:36, 1986.

SOLAR, R.; KACIK, F. e MELCER, I. Simple semi-micro method for the determination of o-acetyl groups in wood and related materials. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v.4, p.139-141, 1987.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY-TAPPI. **Tappi Test Methods**: 1992-1993. Atlanta: 1992.

CAPÍTULO 7

QUALIDADE DA MADEIRA DE CLONES HÍBRIDOS DE *Eucalyptus grandis* POLIPLÓIDES X *Eucalyptus urophylla* PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT

RESUMO

Os elevados índices nacionais de produtividades e qualidade da madeira no setor de celulose e papel foram alcançados pelas técnicas de clonagem. Entretanto, uma técnica pouco comum para madeira de eucalipto é a poliploidia induzida com colchicina, não sendo encontradas citações do seu efeito na qualidade da madeira. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a qualidade da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* poliplóides x *Eucalyptus urophylla*, tendo sido analisada as características de densidade básica, constituição química e o desempenho da madeira durante o processo de produção de celulose kraft. Os resultados obtidos demonstraram que os clones derivados de poliplóides, em relação ao clone referência, apresentaram fibras mais longas, densidades básicas superiores, menores teores de lignina, relações siringila/guaiacila mais altas, menores cargas alcalinas para mesmo número kappa e rendimentos depurados mais elevados. Estes resultados confirmam que a poliploidia pode ser usada como uma grande ferramenta para o melhoramento florestal da madeira de eucalipto para produção de celulose.

Palavras-chave: *Eucalyptus*, poliploidia, colchicina, qualidade da madeira, celulose kraft.

WOOD QUALITY OF HYBRID CLONES OF *Eucalyptus grandis* POLIPLÓIDES X *Eucalyptus urophylla* FOR KRAFT PULP PRODUCTION

ABSTRACT

The high national productivity and wood quality in the national pulp and paper sector were reached by cloning techniques. However, polyploidy induced by colchicine is an unusual technique for eucalyptus wood and publications related to its effect on wood quality are difficult to find. The objective of this paper was to evaluate the wood quality of the *Eucalyptus grandis* polyploidies x *Eucalyptus urophylla* clones. The *Eucalyptus* clones were evaluated for basic wood density, chemical composition and kraft pulping performance. Clones derived from polyploidies presented longer fibers, higher basic wood density, lower lignin content, higher syringyl/guaiacyl ratio, lower alkali charge for same kappa level and higher screened yield. These results demonstrate that the polyploidy technique can be used as an important tool in *Eucalyptus* forest improvement programs for pulping process.

Keywords: *Eucalyptus*, polyploidy, colchicine, wood quality, kraft pulping.

INTRODUÇÃO

O Brasil, nas últimas décadas, apresentou uma invejável evolução na produtividade das florestas de *Eucalyptus*, passando de 15 m³/ha/ano na década de 1970 para, atualmente, uma média nacional de 45 m³/ha/ano. Um estudo de caracterização dos melhores clones de *Eucalyptus* cultivados no Brasil demonstrou que plantios florestais brasileiros apresentam os mais elevados níveis mundiais de incremento médio anual (IMA). Os clones de *Eucalyptus* analisados nesse estudo demonstraram elevada produtividade, tendo 20% dos clones atingido IMA igual ou superior a 50m³/ha/ano e 70% dos clones apresentaram incrementos acima de 40m³/ha/ano (GOMIDE et al., 2005).

Os elevados índices de produtividade nacionais foram alcançados principalmente pelas técnicas de clonagem. A seleção de clones inicia-se com os aspectos silviculturais e, depois desta seleção preliminar, é indispensável a realização de análises tecnológicas para estabelecimento da qualidade da madeira. Somente após estas análises é que os clones são selecionados para plantios comerciais que, após um período de 5 a 7 anos, irão fornecer florestas homogêneas, com alta produtividade florestal e, também, alta qualidade tecnológica para produção de polpa celulósica.

Dentre as técnicas de clonagem, uma pouco utilizada é a poliploidia induzida, não sendo encontradas citações sobre o efeito da poliploidia na qualidade da madeira do gênero *Eucalyptus*.

A poliploidia é considerada como um dos processos evolutivos mais marcantes nas plantas superiores. Muitas espécies silvestres e cultivadas são poliplóides, ou seja, possuem mais de dois genomas no mesmo núcleo (STEBBINS, 1971). A transição evolutiva da diploidia para poliploidia, pela duplicação do genoma, é generalizada entre plantas com flores e está associada com efeitos fenotípicos significativos (OTTO; WHITTO, 2000; LEVIN, 2002). Tradicionalmente, poliplóides são classificados em autopoliplóides, originados pela duplicação de mesmo genoma, e alopoliplóides, originados pela duplicação de genomas diferentes (SCHIFINO-WITTMANN, 2004). Segundo Simmonds (1980), 40 % das espécies cultivadas são poliplóides e, como exemplos, podem ser citados, o trigo, o algodão, a batata, o morango, o tabaco, a cana de açúcar e o café.

A poliploidia pode ocorrer espontaneamente ou ser obtida artificialmente. Na indução artificial são utilizadas substâncias químicas, como a colchicina (C₂₂H₂₅NO₆)

(BLAKESLEE; AVERY, 1937, citado por SCHIFINO-WITTMANN, 2004), que impede a formação do fuso acromático durante a divisão celular e, assim, não permite a separação dos cromossomos na anáfase. Várias plantas comerciais têm sido induzidas à poliploidia pelo uso de colchicina. As plantas poliplóides são geralmente maiores, mais resistentes, de mais rápido crescimento e, em geral, são mais desejáveis que os pais diplóides normais. (KIM E. et. al., 1997; EECHAUT ET. et. al., 2002, citado por LIU et. al., 2009).

As perspectivas são de que nos próximos anos os estudos de populações naturais e poliplóides artificiais deverão proporcionar um panorama mais abrangente, talvez até mais intrigante, sobre este aspecto da evolução em plantas (SCHIFINO-WITTMANN, 2004). O melhorista florestal deve ter em mente que a técnica de poliploidia é uma ferramenta para o processo de melhoramento genético e não uma solução única e definitiva.

Segundo Lin (2010) e Oda (2009), não existiam relatos de poliploidia induzida em *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus grandis*, respectivamente. Estes autores induziram a poliploidia, utilizando colchicina, e obtiveram clones poliplóides com configuração autotetraploides dotados de 44 cromossomos.

Este presente estudo, teve como objetivo a avaliação da qualidade da madeira de clones de eucalipto obtidos de cruzamentos de *Eucalyptus grandis* poliplóides induzidos x *Eucalyptus urophylla*, tendo sido avaliados as características de densidade básica, constituição química, características anatômicas das fibras e o desempenho da madeira durante o processo de produção de celulose kraft.

MATERIAL E MÉTODOS

Para realização deste estudo foram utilizados três clones de *Eucalyptus*, com 7 anos de idade, tendo um deles sido obtido pelas técnicas normais de clonagem e dois foram derivados de poliplóides.

O clone referência, utilizado neste estudo foi um híbrido de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* que apresenta grande importância no setor nacional de celulose e papel, sendo plantado, atualmente, pelas principais empresas brasileiras produtoras de celulose kraft branqueada. Os híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* já constituíam, no início da década de 1980, uma das principais fontes de matéria-prima para a indústria brasileira de celulose, apresentando excelente desenvolvimento em altura e em diâmetro, se destacando pelas suas características desejáveis para a produção de celulose (BUSNARDO, 1981).

Os clones derivados de poliplóides foram resultados de cruzamentos de *Eucalyptus grandis* poliplóides x *Eucalyptus urophylla*. Estes clones de *Eucalyptus grandis* poliplóides foram obtidos através do tratamento de sementes com colchicina, ou seja, ocorrência de autopoliploidia. Foram selecionadas, após três meses, as mudas que apresentaram características de poliplóides (folhas maiores, fibras mais longas, menor frequência de estômatos e estômatos maiores), conforme descrito por Aryavand et al. (2003). As plantas selecionadas foram clonadas e plantadas no campo. Posteriormente, estes indícios de poliploidia foram confirmados pela contagem de cromossomos e, nos clones que apresentaram maiores frutos, foram detectados cromossomos autotetraplóides ($2n=44$ cromossomos) que, então, foram clonados.

Após sete anos, os clones poliplóides foram cruzados com *Eucalyptus urophylla* e as sementes foram plantadas e, novamente, após 7 anos, foram feitas avaliações e selecionados as melhores árvores que, mais uma vez, foram clonadas e deram origem aos clones derivados de poliplóides que, então, foram utilizados neste estudo. O tempo necessário para obtenção dos clones poliplóides foi, portanto, de 21 anos de estudos.

Três árvores dos três clones utilizados neste estudo foram amostradas em toretes de 50 cm retirados na base, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial das árvores. Um picador laboratorial, com peneiras de classificação de 39x39 mm (remoção de cavacos superdimensionados) e 6x6 mm (remoção de finos), foi utilizado para produção de cavacos. Os cavacos foram reclassificados em peneira com abertura de 16x16 mm, sendo eliminados manualmente os cavacos com defeitos de cortes e com nós. Os

cavacos foram secados ao ar e armazenados em sacos de polietileno para conservação e uniformização do teor de umidade.

A densidade básica da madeira foi determinada pela relação entre a massa absolutamente seca e o volume saturado dos cavacos, utilizando-se o método da balança hidrostática estabelecido na norma NBR 11941 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Para caracterização das fibras, pequenos fragmentos de cavacos foram submersos numa solução de ácido acético e ácido nítrico, na proporção 5:1, para individualização dos elementos celulares (maceração), por 5 horas, em banho-maria a 90°C. As amostras foram lavadas em água corrente, as fibras foram individualizadas por agitação, a suspensão foi diluída com água destilada e, finalmente, as fibras foram coloridas com azul de astra.

As fibras foram mensuradas em fotomicrografias das lâminas preparadas com o macerado. As fotografias foram obtidas com o uso de câmera digital acoplada a microscópio óptico e as dimensões das fibras foram determinadas com o software analisador de imagem (IMAGE PRO-PLUS versão 3.2). Em 100 fibras de cada amostra dos clones foram determinados o comprimento, a largura e o diâmetro de lume e, matematicamente, foi calculada a espessura da parede celular. Para medida de comprimento foi utilizada uma objetiva de 70X e, para largura e lume, foi utilizada objetiva de 100X.

Uma amostra dos cavacos de cada clone foi transformada em serragem, utilizando-se moinho Wiley, e a serragem foi classificada em peneiras de 40 e 60 mesh. As análises químicas das serragens foram realizadas após acondicionamento em sala climatizada a 25°C e 50% de umidade relativa. As metodologias utilizadas para determinação da densidade básica e para as análises químicas foram as estabelecidas nas normas apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Análises químicas das madeiras de *Eucalyptus*

Análises	Metodologia
Extrativos em acetona	TAPPI 280 pm-99 (2000)
Lignina solúvel	Goldschmid (1971)
Lignina insolúvel	Gomide e Demuner (1986)
Relação siringila/guaiacila (S/G)	Lin e Dence (1992)
Grupos acetil	Solar et al. (1987)
Ácidos urônicos	Scott (1979)
Análise de carboidratos	Wallis et al., (1996)

Os cozimentos kraft laboratoriais foram realizados em digestor rotativo empregando-se 4 cargas de álcali efetivo para cada madeira (14, 16, 18, 20%, como

NaOH), sulfidez de 30%, 250 gramas de cavacos para cada carga de álcali, relação licor/madeira de 4/1, temperatura de cozimento de 165°C, tempo de elevação de temperatura de 70 minutos e tempo de cozimento à temperatura de 60 minutos.

Após os cozimentos, os cavacos foram descarregados em um lavador de polpa com tela de aço inox de 150 mesh e foram exaustivamente lavados com água corrente. A individualização das fibras foi realizada em “hidrapulper” laboratorial de 25 litros de capacidade. A polpa de celulose foi depurada em depurador laboratorial Voith com placa com fendas de 0,2 mm. A polpa de celulose lavada foi desaguada em centrifuga até uma consistência de aproximadamente 30% e, então, armazenada em sacos de polietileno. Foi realizada a caracterização do licor negro proveniente das polpações (norma Scan) e foram formadas folhas para determinação do número kappa (norma Tappi).

Para cada conjunto de quatro cozimentos de cada madeira foram estabelecidas equações de correlações entre número kappa e álcali efetivo aplicado, rendimento e álcali residual. Pelo uso das equações, foram estimados os álcalis efetivos necessários para obter kappa 17, os rendimentos depurados e os álcalis residuais para este grau de deslignificação. Para cada clone, utilizando-se a densidade básica da madeira e o rendimento depurado do cozimento kraft, foi determinado o consumo específico de madeira para cada um dos clones analisados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As densidades básicas e características dimensionais das fibras das amostras dos *Eucalyptus* analisados estão apresentadas na Tabela 2

Tabela 2 – Densidade básica e dimensões das fibras das madeiras de *Eucalyptus*

Amostras	Densidade*	Fibras*			
	kg/m ³	Comp., mm	Largura, µm	Lume, µm	Esp. Parede, µm
Referência	499 a	1,03 a	18,32 a	10,93 a	3,69 a
Poliplóide A	528 b	1,07 b	18,78 a	11,20 a	3,79 a
Poliplóide B	530 b	1,12 c	20,31 b	11,60 a	4,35 b

*Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%.

O clone referência apresentou densidade básica 6% inferior aos clones derivados de poliplóides, sendo que não houve diferença significativa entre estes. O clone poliplóide B apresentou o maior comprimento de fibra seguido do clone poliplóide A e do clone referência. Para diâmetro do lume não houve diferenças significativas entre os clones estudados e para espessura de parede das fibras, o clone B apresentou o maior espessura de parede celular, 17% superior ao outros dois clones. A diferença na espessura da parede se deve à maior largura das fibras do clone B, uma vez que os lumes das fibras foram similares.

Constituição química das madeiras

Nas Tabelas 3 e 4 estão apresentadas as análises químicas das madeiras dos 3 clones analisados.

Tabela 3 – Constituição percentual dos carboidratos das madeiras dos clones de *Eucalyptus*

Clones de <i>Eucalyptus</i>	Glicanas	Xilanas	Galactanas	Mananas	Arabinanas	Ácidos urônicos	Acetila
Referência	47,5	10,1	1,0	0,5	0,2	3,4	2,4
Poliplóide A	45,5	12,2	0,9	1,3	0,2	3,5	2,5
Poliplóide B	44,8	12,5	0,7	1,4	0,2	3,3	2,5

Tabela 4 – Constituição química das madeiras dos clones de *Eucalyptus*

Clones de <i>Eucalyptus</i>	Carboidratos, %		Lignina, %			S/G	Extrativos, %
	Celulose	Hemiceluloses	Insolúvel	Solúvel	Total		
Referência	47,0	18,1	23,4	3,7	27,1	2,1	1,2
Poliplóide A	44,2	21,9	20,9	4,4	25,3	2,6	1,8
Poliplóide B	43,4	22,0	20,8	5,0	25,8	3,2	1,5

Os clones poliplóides apresentaram composição química dos carboidratos bastante diferente do clone referência, tanto em termos de glicanas, como das frações de hemiceluloses, com destaque para as xilanas (Tabela 3).

O clone referência apresentou teor mais elevado de celulose, porém teor mais baixo de hemiceluloses, alto teor de lignina e relação mais baixa de siringila/guaiacila, indicando que sua qualidade para produção de celulose deverá ser inferior à dos clones derivados de poliplóides.

Analisando os clones de uma maneira mais global, como apresentado na Tabela 3, os clones poliplóides A e B apresentaram teor similar de hemiceluloses. O clone B apresenta um teor de celulose menor que o clone A, menor teor de extrativos e teor de lignina superior. Apesar do clone B ter apresentado maior teor de lignina que o clone A, sua relação siringila/guaiacila foi superior e seu teor de extrativos menor, características favoráveis para a produção de celulose kraft. Os maiores teores de lignina solúvel dos clones poliplóides são confirmados pelas relações mais altas de siringila/guaiacila.

Polpação dos clones de *Eucalyptus*

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados dos cozimentos realizados com as madeiras de *Eucalyptus* do clone utilizado como referência neste estudo e os clones poliplóides.

Tabela 5- Cozimentos com diferentes cargas alcalinas dos clones de *Eucalyptus*

Amostras	AE (NaOH)	Kappa	Rend. Dep. %	Rejeitos, %	Rend. Total, %	pH	AEr, g/L
Referência	14	20,4	53,6	0,1	53,7	12,6	4,1
	16	16,4	53,8	0,0	53,8	12,8	7,0
	18	15,1	52,9	0,1	53,0	12,9	10,2
	20	13,4	51,8	0,0	51,8	13,0	13,8
A	14	18,9	55,3	0,1	55,4	12,5	2,8
	16	16,3	54,0	0,0	54,0	12,7	5,6
	18	14,9	53,5	0,0	53,5	12,8	8,9
	20	13,8	52,5	0,0	52,5	12,9	12,6
B	14	16,8	55,3	0,1	55,4	12,5	2,3
	16	15,2	54,0	0,0	54,0	12,7	4,6
	18	14,0	53,5	0,0	53,5	12,8	7,8
	20	12,4	52,5	0,0	52,5	12,9	11,4

Para melhor visualização, os resultados dos cozimentos kraft estão apresentados nas Figuras 1A, 1B e 1C, com suas respectivas equações que foram utilizadas para determinar a carga alcalina para obtenção do kappa 17 e os rendimentos depurados e álcalis residuais correspondentes a este grau de deslignificação.

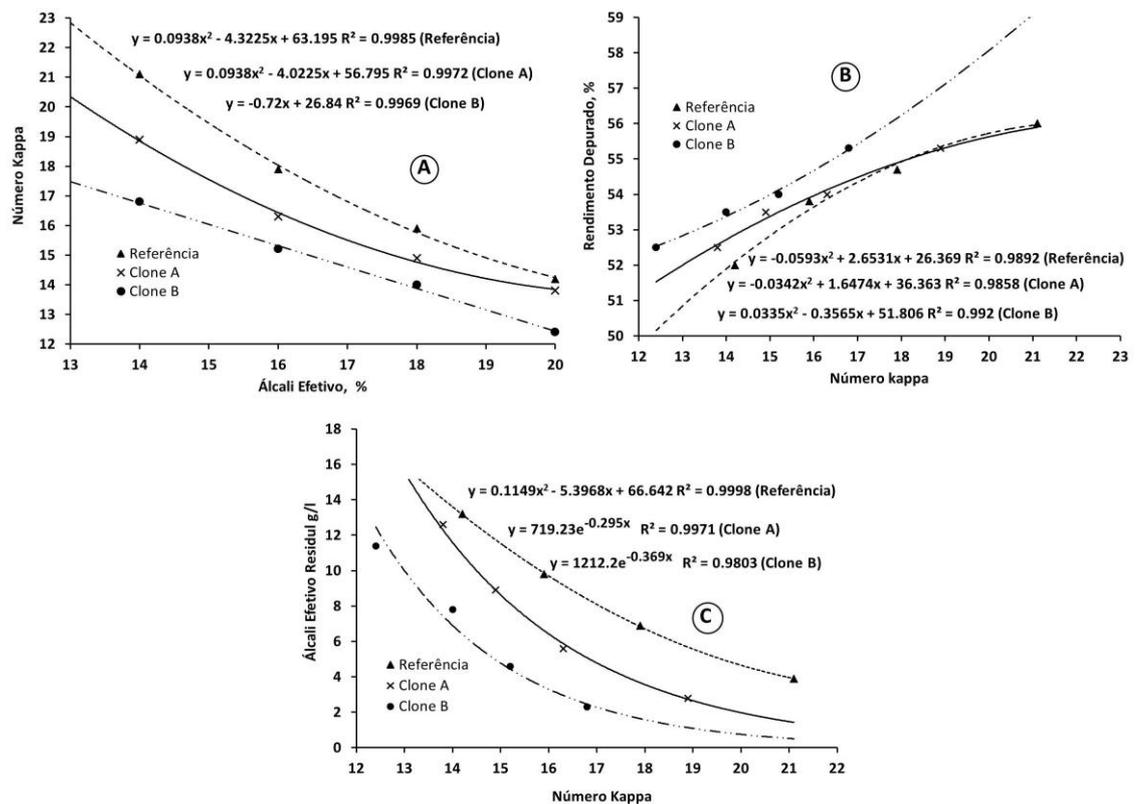


Figura 1 - A) Efeito da carga alcalina no grau de deslignificação; B) Rendimento depurado para diferentes níveis de deslignificação; C) Álcali efetivo residual para diferentes níveis de deslignificação.

Para o clone referência, a carga de álcali efetivo necessária para obtenção de kappa 17 foi de 16,8% e para os clones A e B foram inferiores, respectivamente, de 15,4% e 13,5% (Figura 1A). Os clones derivados de poliplóides demandaram, portanto, menor carga alcalina no cozimento, para um mesmo grau de deslignificação, correspondendo a reduções significativas de cerca de 10% para o clone A e 20% para o clone B, quando comparados com o clone referência.

A maior facilidade de deslignificação do clone B pode ser explicada pela maior relação de lignina siringila/guaiacila, uma vez que este clone apresentou teor de lignina superior ao do clone A (Tabela 4).

Na Figura 1B está apresentada a variação dos rendimentos depurados para diferentes níveis de deslignificação. O clone referência e o clone A apresentaram rendimentos depurado de 54,3% e 54,5%, respectivamente, para o mesmo grau de deslignificação de kappa 17, mas, como já mencionado, o clone referência demandou 10% a mais de carga alcalina em comparação com o clone A. A carga de álcali mais elevada aplicada para o *Eucalyptus* utilizado como referência pode ser explicada pelo seu maior teor de lignina e sua menor relação siringila/guaiacila. Entretanto, como o teor de celulose do *Eucalyptus* referência era mais elevado que o do clone poliplóide A,

houve apenas uma pequena diferença no rendimento destes dois *Eucalyptus*, apesar da maior carga alcalina aplicada para o clone referência.

O clone poliplóide B mostrou-se superior aos outros clones, com rendimento de 55,4% e redução de 20% na carga alcalina em relação ao clone referência (Figura 1B). O clone B apresentou um teor de lignina semelhante ao clone A, mas seu rendimento em polpação foi bem superior. Uma vez que o teor de celulose e hemiceluloses foram semelhantes para os clones poliplóides, o maior rendimento do clone B pode ser explicado pela sua relação lignina siringila/guaiacila ter sido 23% superior à do clone A.

Na Figura 1C estão representadas as concentrações de álcalis residuais nos licores negros das polpações para os diferentes níveis de deslignificação. O clone referência apresentou concentração de álcali residual no licor negro de 8,0 g/l de AE, mais elevada que as dos clones A e B que resultaram em álcalis residuais de 4,8 e 2,3 g/l, respectivamente. As concentrações alcalinas residuais nos licores negros dos clones poliplóides, principalmente do clone B, foram inferiores, consequência das cargas alcalinas mais baixas utilizadas nos cozimentos.

Considerando as cargas alcalinas aplicadas para obtenção de número kappa 17 (Figura 1A) e os residuais (Figura 1C), pode-se concluir que o clone referência consumiu 13,6% da carga aplicada e o clone A consumiu carga semelhante, 13,5%. Estas condições resultaram em rendimentos semelhantes de, respectivamente, 54,3% e 54,5% para os clones referência e A. O clone B consumiu menos álcali no cozimento (12,6%), inferior ao consumo dos outros clones, o que explica o rendimento mais elevado do clone poliplóide B.

Influências das características das madeiras e dos IMAs das florestas na produção de celulose

Na Tabela 5 são apresentadas as características das madeiras utilizadas neste estudo, tendo sido realizada uma simulação de seus impactos na produção de celulose. Os clones de eucaliptos poliplóides A e B apresentavam incrementos médios anuais (IMA) de, respectivamente, 63 m³/ha/ano e 52,5 m³/ha/ano e o clone utilizado como referência proporcionava IMA de 56,9 m³/ha/ano.

Tabela 5 – Características das madeiras e das florestas de eucaliptos (idade de 7 anos)

Características Madeiras/Florestas	Referência Densidade	Clone A	Clone B
Densidade básica, kg/m ³	499	528	530
Consumo específico madeira, m ³ mad./ton celulose	3,69	3,48	3,41
IMACel, ton celulose/ha floresta	108	126	108
Área de floresta, ha**	77.778	66.666	77.778

**para fábrica de 1.000.000 ton/ano, acrescentando 20% de fator de segurança e imprevistos.

A densidade básica da madeira e o rendimento da polpação determinam o consumo específico de madeira, em metros cúbicos, sem casca, para produção de uma tonelada de celulose. O consumo específico de madeira é, normalmente, o fator de maior impacto no custo de produção de celulose, o que demonstra sua importância fundamental no estabelecimento dos custos de produção numa fábrica de celulose.

Como mostrado na Tabela 5, os clones poliplóides resultaram em consumos de madeira significativamente inferiores ao do clone referência. Os clones poliplóides A e B apresentaram consumos de madeira 6 e 8% menores, respectivamente, que o clone referência. Como as densidades básicas das madeiras dos clones derivados de poliplóides eram semelhantes (Tabela 5), o menor consumo específico para o clone B foi devido ao seu rendimento mais elevado.

A área a ser plantada para abastecimento de uma fábrica de 1.000.000 de toneladas celulose/ano com o clone B seria semelhante à área plantada com o clone referência (Tabela 5). A área florestal necessária para abastecimento de uma fábrica de celulose é fortemente influenciada pelo incremento médio anual da floresta e o clone B foi o que apresentou o menor IMA. Entretanto, deve ser novamente mencionado que o clone B necessitou carga alcalina 20% inferior à do clone referência, o que deve ser considerado numa tomada de decisão na seleção de clone para plantio. O rendimento mais elevado do clone poliplóide B e a menor demanda de álcali para cozimento certamente irão afetar a carga de sólidos para a caldeira de recuperação. O clone B foi de mais fácil deslignificação, como pode ser observado pelo menor consumo específico de madeira (m³ de madeira/tonelada de celulose).

O clone poliplóide A apresentou consumo específico de madeira maior que o clone poliplóide B, porém, como o IMA do clone A foi bem superior ao do clone B (20% superior), a área a ser plantada com o clone A seria cerca de 15% inferior à área necessária para o clone B (Tabela 5).

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem as seguintes conclusões:

- Os clones poliplóides apresentaram fibras de melhor qualidade, com maiores comprimentos, tendo o clone poliplóide B apresentado a maior espessura de parede.
- Quimicamente, os clones poliplóides proporcionaram melhores qualidades de madeira, com teores de lignina inferiores ao clone referência e relações siringila/guaiacila mais elevadas.
- Os clones poliplóides demandaram menor carga alcalina no cozimento que o clone referência, para um mesmo grau de deslignificação.
- O clone derivado de poliplóides B proporcionou o rendimento mais elevado de todos os clones analisados.
- O clone poliplóide A demandaria a menor área de florestas, em relação ao clone poliplóide B e ao clone referência, para uma determinada produção de celulose.
- Estas conclusões confirmam que a poliploidia pode ser usada como uma importante ferramenta no melhoramento florestal da madeira de eucalipto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Madeira: determinação da densidade básica. **Norma NBR 11941**. Rio de Janeiro, 2003, 6p.
- ARYAVAND, A., B. EHDAIE, B. TRAN, and J.G. WAINES. Stomatal frequency and size differentiate ploidy levels in *Aegilops neglecta*. **Genet. Resources Crop Evol.** V.50, p.175-182, 2003
- GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: **Lignins**, Occurrence, formation, structure and reactions (Ed: K. V. Sarkanen, and C. H. Ludwig), John Wiley and Sons, New York, USA, p. 241-266, 1971
- GOMIDE, J. L. E DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado **O Papel**, v.47, n.8, p.36, 1986.
- GOMIDE, J.L., COLODETTE, J.L., OLIVEIRA, R.C. e SILVA, C.M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, v.29, n.1, p.129-137, 2005.
- LEVIN, D. A.. **The role of chromosomal change in plant evolution**. Oxford University Press, New York, New York, USA, 230 p. 2002.
- LIN, H., JIAN, M., LIANG, L.Y., PEI W. J., LIU, X. Z. ; ZHANG, H.Y. Production of polyploids from cultured shoot tips of *Eucalyptus globulus* Labill by treatment with colchicines. **African Journal of Biotechnology**, v. 9, n.15, p. 2252-2255, 2010.
- LIN, S.Y.; DENCE, C.W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 578p, 1992.
- LIUX. Z., LINH, MO, X.Y, LONG, T. ; ZHANG, H.Y. Genetic variation in colchicine-treated regenerated plants of *Eucalyptus globulus* Labill. **Journal of Genetics**, v. 88, n. 3, p. 345-348, 2009.
- ODA, S, MELLO, E J., M. MENK, A. L., GONZALEZ, ESTEBAN R., ANDRADE, L M. ; M. MATEUS. Induction and identification of polyploid *Eucalyptus grandis* plants **Abstracts**: 2009 IUFRO Tree Biotechnology Conference, Whistler, BC, Canada, 45 P-75, June 28-July 2, 2009.
- OTTO, S. P., ; J. WHITTON. Polyploid incidence and evolution. **Annual Reviews of Genetics**, v34. p.401–437, 2000.
- SCHIFINO-WITTMANN, M. T. Poliploidia e seu impacto na origem e evolução das plantas silvestres e cultivadas. **Revista Brasileira de Agrobiologia**, v. 10, n. 2, p.151-157, 2004.
- SCHIFINO-WITTMANN, M. T., DALL´AGNOL, M. Gametas não reduzidos no melhoramento de plantas. **Ciência Rural**, v. 31, n. 1, p. 169-175, 2001.
- SCOTT. R. W. Colorimetric determination of hexuronic acids in plant materials. **Anal. Chem**, v.51, n.7, p.936-941, 1979.
- SIMMONDS, N.W. Polyploidy in plant breeding. Span, London, v.23, p.73-75, 1980.

SOLAR, R.; KACIK, F. e MELCER, I. Simple semi-micro method for the determination of o-acetyl groups in wood and related materials. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v.4, p.139-141, 1987.

STEBBINS, G. L. (1971). **Chromosomal evolution in higher plants**. E. Arnold Publ., London. 216 pp.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY-TAPPI.
Tappi Test Methods: 1992-1993. Atlanta: 1992.

WALLIS A.F.A., WEARNE R.H., WRIGHT P.J., Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps, **Appita Journal**, v. 49. N. 4 P.258-262, 1996.

CONCLUSÕES

As análises e estudos descritos nos sete capítulos deste estudo permitem várias conclusões sobre a qualidade da madeira de *Eucalyptus* cultivados no Brasil, como demonstrado a seguir.

- As características físico-químicas merecem uma atenção toda especial na utilização de uma determinada espécie de eucalipto para produção de celulose. Estas características, juntamente com os aspectos silviculturais de produção de madeira, determinam o potencial de um determinado clone.
- Num programa de melhoramento florestal, a determinação da densidade básica e os teores de lignina e de extrativos devem ser previamente realizados, antes das características de polpação, por apresentarem custos menores de análises e afetarem significativamente o processo.
- A poliploidia, técnica raramente utilizada no melhoramento florestal, mostrou ser viável para estabelecimento de clones de alta qualidade. Os clones, derivados de poliplóides, podem apresentar fibras de melhor qualidade, teores de lignina inferiores, relações siringila/guaiacila mais elevadas e demandar menor área de florestas para abastecimento de uma fábrica.
- Madeira de alta densidade poderá resultar em rendimento semelhante ao da madeira de baixa densidade se utilizada temperatura mais baixa e tempo de cozimento mais longo.
- A área plantada para abastecer uma fábrica com madeira de alta densidade será bem inferior quando comparada a plantios com clones de baixa densidade.
- Uma maneira de avaliar eficientemente milhares de clones é a utilização da espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) para estimativa das características físico-químicas que são utilizadas em programas de melhoramento genético da madeira de *Eucalyptus*.
- A capacidade preditiva de modelos NIRS para características físico-químicas da madeira de eucalipto depende da constituição das amostras e da faixa de abrangência dos valores de laboratório. A variabilidade das amostras para construção de modelos NIRS é muito mais importante que utilização de elevado número de amostras. Características de densidade básica, teores de lignina e de extrativos, carga de álcali para cozimento, rendimento de processo e consumo específico apresentam alta precisão de predição com utilização de modelos NIRS.

-Os gargalos de produção em fábrica de celulose podem demandar características da madeira que melhor atendam ao processo e proporcionem o melhor retorno financeiro do complexo floresta-fábrica.