

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL**

**Bruna Mohr Giesbrecht**

**CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA MADEIRA DE *Acacia  
mearnsii* De Wild. PARA A PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA  
KRAFT**

**Santa Maria, RS**

**2017**

**Bruna Mohr Giesbrecht**

**CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA MADEIRA DE *Acacia mearnsii* De Wild. PARA A PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA KRAFT**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **mestre em Engenharia Florestal**.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristiane Pedrazzi

Santa Maria, RS.

2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Giesbrecht, Bruna Mohr  
CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA MADEIRA DE Acacia  
mearnsii De Wild. PARA A PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA  
KRAFT / Bruna Mohr Giesbrecht.- 2017.  
94 f.; 30 cm

Orientadora: Cristiane Pedrazzi  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Florestal, RS, 2017

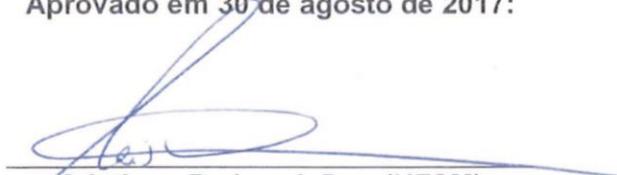
1. Acácia-negra 2. Polpa celulósica 3. Propriedades da  
madeira 4. Química da madeira I. Pedrazzi, Cristiane II.  
Título.

Bruna Mohr Giesbrecht

**CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA MADEIRA DE *Acacia mearnsii* De Wild.  
PARA A PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA KRAFT**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **mestre em Engenharia Florestal**

Aprovado em 30 de agosto de 2017:



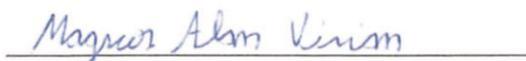
---

Cristiane Pedrazzi, Dra. (UFSM)



---

Darci Alberto Gatto, Dr. (UFPEL)



---

Mágnos Alan Vivian, Dr. (UFSC)

Santa Maria, RS

2017

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus avós, Armando e Dalila (In memoriam), e à minha mãe, Ivete, que mesmo sem saber, despertaram desde muito cedo em mim, a paixão pela profissão que escolhi.*

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Maria, pela estrutura e ensino ofertados durante a graduação e pós-graduação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida durante o período do mestrado.

À empresa TANAC S.A e ao colaborador Fábio dos Santos Grasel pela oportunidade de realização deste trabalho e pelo esforço em aproximar a pesquisa científica das necessidades industriais.

Agradeço aos meus pais e irmãos, por todo apoio, carinho e confiança depositados em mim ao longo da jornada acadêmica.

Ao meu marido, Cristiano, pelo companheirismo, carinho e pela grande ajuda técnica no decorrer do trabalho.

Ao Walter e à Anneliese pela compreensão e apoio durante todos os anos de estudo.

À professora Cristiane Pedrazzi pela oportunidade concedida, orientação e ensinamentos, e também pela amizade durante os três anos em que permaneci no Laboratório de Química da Madeira.

Aos meus colegas e amigos do Laboratório de Produtos Florestais: Marina Gentil, André Luiz Missio, Camila Berger, Ronan Corrêa, Anderson Pertuzzatti, Rossana Cortelini, Fernanda Andrade e Carline Welter, pelos conselhos, ajuda e parceria durante esse período.

Um agradecimento especial ao colega e amigo Rodrigo Coldebella, pela ajuda incondicional na realização dos trabalhos, pelas risadas e incontáveis cafés compartilhados. Sem você este trabalho não daria certo.

Ao amigo Paulo Fernando Machado, pela paciência e ajuda na anatomia da madeira, e principalmente pela amizade e companhia nas caminhadas pela UFSM.

Aos professores e colaboradores: Dr. Paulo Trugilho (UFLA), Msc. Gabriel Valim Cardoso (UFPEL), Dr. Diego Pierre de Almeida (UEMS), Dr. Ayrton Martins e Michael Philippsen (LATER-UFSM), Paula Dalla Vecchia (LAQIA-UFSM), pela ajuda prática e científica na realização deste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram: muito obrigada.

## RESUMO

### CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA MADEIRA DE *Acacia mearnsii* De Wild. PARA A PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA KRAFT

AUTORA: Bruna Mohr Giesbrecht  
ORIENTADORA: Cristiane Pedrazzi

A *Acacia mearnsii* De Wild. é amplamente cultivada para a extração de tanino de sua casca, enquanto que sua madeira, exportada para países asiáticos, pode ser convertida em polpa celulósica. Embora existam estudos que comprovem sua eficiência na polpação, no Brasil a espécie é pouco utilizada para este fim. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi caracterizar tecnologicamente a madeira de *Acacia mearnsii*, através de análises químicas, anatômicas e de densidade básica, e avaliar a qualidade de sua polpa celulósica, produzida pelo processo kraft. Foram coletadas dez árvores, cinco provenientes de área de produção de sementes (APS) e cinco clones, que foram abatidas, seccionadas em discos e preparadas em amostras conforme a norma TAPPI T264 om-88. A densidade básica foi obtida de acordo com a norma NBR 11941 (2003), e a descrição do lenho foi determinada através da preparação de lâminas histológicas e de macerado conforme Burger e Richter (1991) e pelo método nítrico-acético, respectivamente, seguidas de medições anatômicas em microscópio. Foram realizadas análises químicas quantitativas, além da relação siringil/guaiacil e o teor de carboidratos totais por cromatografia líquida de alta eficiência. Os cozimentos kraft foram realizados somente em cavacos de APS, mantendo-se constantes o tempo, a sulfidez e a temperatura, alterando apenas a carga de álcali ativo, que variou de 14 a 24%. Nas polpas celulósicas foram avaliados os rendimentos, o número kappa e o teor de rejeitos, além da análise de sólidos dissolvidos no licor negro. Os resultados de densidade básica mostram que a madeira de *Acacia mearnsii* de APS e clone não apresentam diferença significativa, com valor de aproximadamente 0,544 g/cm<sup>3</sup>. Com relação a descrição do lenho, os elementos anatômicos apresentaram valores muito próximos ao gênero *Eucalyptus* sp., com fibras de paredes finas (de  $\pm 3,3 \mu\text{m}$ ) e índices anatômicos indicando fibras adequadas para a produção de papéis. As análises químicas revelaram um teor de cinzas de aproximadamente 0,35%, extrativos totais de 4,5 a 4,8%, lignina Klason de 16,2 a 17,1%, holocelulose e alfa-celulose de 76 a 77% e 46%, respectivamente. O teor de glicose foi de 51,7 e 49,7% para clone e APS, enquanto que as hemiceluloses (xilose, arabinose, manose e galactose) somaram aproximadamente 19%. A relação S/G foi de 2,69 e 2,93 em clone e APS, respectivamente. As polpas produzidas com diferentes cargas de álcali ativo apresentaram rendimentos e número kappa satisfatórios. A melhor condição de polpação foi obtida com álcali ativo de 14%, resultando em um rendimento depurado de aproximadamente 57%, número kappa de 16, teor de rejeitos de  $\pm 0,2\%$  e teor de sólidos de 12,7%, valores utilizados pelas indústrias de celulose. De acordo com os resultados, a madeira de *Acacia mearnsii* apresenta grande potencial como fonte de fibras curtas na obtenção de polpa celulósica.

**Palavras-chave:** Acácia-negra. Polpa celulósica. Propriedades da madeira. Química da madeira.

## ABSTRACT

### TECHNOLOGICAL CHARACTERIZATION OF *Acacia mearnsii* De Wild. FOR THE KRAFT PULP PRODUCTION

AUTHOR: Bruna Mohr Giesbrecht  
SUPERVISOR: Cristiane Pedrazzi

The *Acacia mearnsii* De Wild. is widely cultivate for the tannin extraction of its bark, while the wood, exported to the Asian countries, can be converted in cellulosic pulp. Although the efficiency of this wood on pulping is proved, in Brazil the specie is rarely used for this purpose. Thus, the aim of this work was to characterize technologically the *Acacia mearnsii* wood, trough chemical, anatomical and basic density analysis, and evaluate the cellulosic pulp quality, produced by the kraft process. It was collected ten trees, five from a seed production area (APS) and five from clonal plantations, which were felled and divided in discs and prepared in accordance with TAPPI T264 om-88 standart. The basic density was performed in accordance with NBR 11941 (2003) standart, and the wood description was set trough the preparation of histological slides and of macerated, according to Burger and Richter (1991) and by the nitric-acetic method, respectively, followed by anatomical measurements on microscope. It was performed quantitative analysis of the chemical components, besides the syringyl/guaiacyl ratio and the total carbohydrates content by high efficiency liquid chromatography. The kraft pulps were carried out only in APS chips, keeping constant the time, sulfidity and the temperature of cooking, changing just the active alkali charge, which ranged from 14 to 24%. In cellulosic pulps, it was evaluated the yields, kappa number and rejects content, besides the analysis of solid content in black liquor. The basic density results showed that *Acacia mearnsii* wood from APS and clones did not presented significant difference, with values of, approximately 0,544g/cm<sup>3</sup>. In wood description, the anatomical elements presented values much similar to the genre *Eucalyptus* sp., with thin to thick wall fibers ( $\pm 3,3 \mu\text{m}$ ) and anatomical indices indicating suitable fibers for paper production. The chemical analysis revealed an ashes content of, approximately 0,35%, total extractives of 4,5 to 4,8%, Klason lignin of 16,2 to 17,1%, holocellulose and alpha-cellulose of 76 to 77% and 46%, respectively. The glucose content was 51,7 and 49,7% for clone and APS, while the hemicelluloses (xylose, arabinose, mannose and galactose) totaled circa 19%. The S/G ratio was 2,69 and 2,93 in clone and APS, respectively. The pulps made with different charges of active alkali presented satisfactory yields and kappa numbers. The best pulping condition was obtained with active alkali of 14%, resulting in a screened yield of nearly 57%, kappa number of 16, rejects content of  $\pm 0,2\%$  and solids content of 12,7%. According with the results, the *Acacia mearnsii* wood presents a great potential as a source of short fibers in cellulosic pulp production.

**Key-words:** Black wattle. Cellulosic pulp. Wood properties. Wood chemistry.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Planos de cortes anatômicos .....	18
Figura 2 – Diagrama da composição química da madeira .....	20
Figura 3 – Estrutura da celulose .....	21
Figura 4 – Exemplificação das regiões cristalina e amorfa da celulose .....	22
Figura 5 – Açúcares que compõem as hemiceluloses .....	24
Figura 6 – Álcoois percursores e suas respectivas ligninas .....	26
Figura 7 – Esquema de seccionamento das árvores.....	34
Figura 8 – Etapas do processamento do material em laboratório .....	35
Figura 9 – Diagrama das análises realizadas nas madeiras de <i>Acacia mearnsii</i> .....	36
Figura 10 – Procedimentos para a determinação da densidade básica da madeira.....	37
Figura 11 – Processo de confecção de lâminas anatômicas e macerado de fibras.....	38
Figura 12 – Procedimento de determinação de cinzas da madeira .....	40
Figura 13 – Etapas do processo de extração da madeira de <i>Acacia mearnsii</i> .....	41
Figura 14 – Procedimento de obtenção da lignina Klason .....	42
Figura 15 – Etapas do processo de obtenção de holocelulose .....	44
Figura 16 – Etapas do processo de obtenção da fração alfa-celulose .....	45
Figura 17 – Aparelho de FTIR.....	47
Figura 18 – Digestor rotativo e seus reatores .....	50
Figura 19 – Classificação dos materiais não aceitos para o cozimento.....	51
Figura 20 – Processo de lavagem e desagregação da polpa marrom.....	52
Figura 21 – Etapa de depuração da polpa e licor negro armazenado .....	52
Figura 22 – Confecção de folhas de polpa kraft marrom.....	53
Figura 23 – Fotomicrografias do lenho de <i>Acacia mearnsii</i> (APS).....	58
Figura 24 – Fotomicrografias do lenho de <i>Acacia mearnsii</i> (clone) .....	59
Figura 25 – Espectros em FTIR da madeira de <i>Acacia mearnsii</i> .....	64
Figura 26 – Rendimentos do processo de polpação de <i>Acacia mearnsii</i> .....	73
Figura 27 – Número kappa das polpas marrons de <i>Acacia mearnsii</i> , em função do álcali ativo e do rendimento depurado .....	75
Figura 28 – Rejeitos dos cozimentos de <i>Acacia mearnsii</i> .....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições cromatográficas (HPLC-RID) utilizadas na determinação de açúcares.....	48
Tabela 2- Condições cromatográficas do HPLC utilizado na determinação da relação S/G .....	49
Tabela 3 - Condições empregadas no cozimento de <i>Acacia mearnsii</i> .....	51
Tabela 4 - Parâmetros avaliados no cozimento Kraft.....	53
Tabela 5 – Densidade básica das madeiras de <i>Acacia mearnsii</i> .....	54
Tabela 6 – Características anatômicas do lenho de <i>Acacia mearnsii</i> De Wild .....	60
Tabela 7 – Dimensões das fibras de <i>Acacia mearnsii</i> .....	62
Tabela 8 - Índices anatômicos da madeira de <i>Acacia mearnsii</i> .....	63
Tabela 9 – Resultados médios das análises químicas dos constituintes químicos da madeira de <i>Acacia mearnsii</i> .....	65
Tabela 10 – Resultados das análises da relação siringil/guaiacil das madeiras de clone e APS de <i>Acacia mearnsii</i> .....	68
Tabela 11 – Açúcares da madeira de <i>Acacia mearnsii</i> , determinados por HPLC .....	70
Tabela 12 – Sólidos dissolvidos e pH do licor negro dos cozimentos de <i>Acacia mearnsii</i> .....	78

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	14
2.1. <i>Acacia mearnsii</i> De Wild. ....	14
2.2 QUALIDADE TECNOLÓGICA DA MADEIRA .....	16
<b>2.2.1 Densidade básica</b> .....	17
<b>2.2.2 Características anatômicas</b> .....	18
<b>2.2.3 Composição química</b> .....	19
2.2.3.1 <i>Celulose</i> .....	21
2.2.3.2 <i>Polioses (hemiceluloses)</i> .....	23
2.2.3.3 <i>Lignina</i> .....	25
2.2.3.4 <i>Extrativos</i> .....	28
2.2.3.5 <i>Componentes inorgânicos</i> .....	30
2.3 POLPAÇÃO KRAFT .....	30
<b>2.3.1 Madeiras de acácias como fontes de fibra celulósica</b> .....	32
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	34
3.1 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS.....	34
3.2 PREPARAÇÃO DO MATERIAL .....	35
3.3 DENSIDADE BÁSICA.....	36
3.4 DESCRIÇÃO ANATÔMICA E MORFOLOGIA DAS FIBRAS.....	37
<b>3.4.1 Descrição anatômica</b> .....	37
<b>3.4.2 Morfologia das fibras</b> .....	38
3.5 ANÁLISES QUÍMICAS .....	40
<b>3.5.1 Cinzas da madeira</b> .....	40
<b>3.5.2 Extrativos totais da madeira</b> .....	41
<b>3.5.3 Lignina insolúvel em ácido (Klason)</b> .....	42
<b>3.5.4 Holocelulose</b> .....	43
<b>3.5.5 Alfa-celulose</b> .....	45
3.6 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	46
3.7 DETERMINAÇÃO DE CARBOIDRATOS TOTAIS .....	47
3.8 RELAÇÃO SIRINGIL/GUAIACIL DA LIGNINA – S/G.....	48

3.9 COZIMENTOS KRAFT .....	49
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>54</b>
4.1 DENSIDADE BÁSICA DAS MADEIRAS.....	54
4.2 PROPRIEDADES ANATÔMICAS E MORFOLÓGICAS DAS MADEIRAS .....	55
<b>4.2.1 Descrição anatômica .....</b>	<b>55</b>
<b>4.2.2 Descrição morfológica das fibras .....</b>	<b>62</b>
4.3 PROPRIEDADES QUÍMICAS DAS MADEIRAS.....	64
4.4 POLPAÇÃO KRAFT .....	72
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>80</b>
<b>6 RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>82</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial do mercado de celulose tem acelerado a procura por investimentos na pesquisa de materiais alternativos e com características específicas que poderão agregar valor ao produto final. Segundo o anuário estatístico da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2017), no ano de 2016 o Brasil manteve-se entre os principais produtores e exportadores de polpa celulósica do mundo.

Diversas fontes de materiais fibrosos vêm sendo estudados nos últimos anos visando à substituição da atual e principal fonte de fibras nas indústrias de celulose e papel: a madeira. Felizmente, as florestas plantadas são fontes de fibras extremamente abundantes, que contam com tecnologias avançadas no melhoramento das espécies, nas técnicas de cultivo e ainda, nas adaptações desta matéria prima aos processos industriais, resultando em polpas celulósicas de excelente qualidade.

A madeira de *Acacia mearnsii*, popularmente conhecida como acácia-negra, possui diversas qualidades, tanto em seu aspecto silvicultural quanto tecnológico. Utilizada principalmente para a extração de tanino de sua casca, a maior parte de sua produção madeireira é destinada a produtos de pouco valor agregado, como na geração de energia. Apesar de pouco valorizada, a madeira de acácia-negra é uma fonte de fibra celulósica viável do ponto de vista industrial, com potencial tecnológico para ser explorado comercialmente (FOELKEL, 2008), reunindo características desejáveis para o processo de polpação.

Normalmente a madeira de acácia-negra apresenta alta densidade e baixo teor de lignina, da origem a polpa celulósica de alto rendimento e de facilidade na deslignificação e branqueamento, sendo indicada para a produção de papéis da linha *tissue*, em parte, por apresentar elementos anatômicos com menor resistência mecânica quando comparados aos do gênero *Eucalyptus* (SANTOS et al., 2005).

Embora a polpa celulósica possa ser fabricada com diferentes fibras, visando a produção de papéis com propriedades físicas e mecânicas bem distintas, a madeira de *Acacia mearnsii* é pouco utilizada para tal finalidade no Brasil. A madeira dessa espécie, considerada um subproduto nas indústrias que extraem o tanino, é exportada na forma de cavacos para os países asiáticos, que a destinam principalmente para indústrias de celulose.

A utilização de uma espécie amplamente cultivada, especialmente no Rio Grande do Sul, aliada à possibilidade de obtenção de polpa celulósica com qualidade e características específicas, deve despertar o interesse das indústrias exportadoras de cavacos e também de indústrias nacionais que utilizam outras fontes de fibra como matéria prima no processo de polpação, agregando valor aos plantios de acácia-negra.

Desta forma, o presente estudo tem como objetivo principal avaliar a qualidade tecnológica da madeira de *Acacia mearnsii* de duas procedências, para produção de polpa celulósica pelo processo kraft. Como objetivos específicos, as propriedades de densidade, químicas e anatômicas da madeira, condições de cozimento, rendimento da polpação, número kappa, teor de rejeitos das polpas e teor de sólidos do licor foram analisados.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. *Acacia mearnsii* De Wild.

O Gênero acácia está incluído na família das leguminosas (leguminosae), subfamília mimosoidae. Esta subfamília é a segunda maior das leguminosas, com cerca de 3.270 espécies e 82 gêneros, sendo seus membros distribuídos pelas regiões tropicais, subtropicais e zonas temperadas do mundo, e seu centro de maior diversidade é verificado na América tropical, África, Ásia e Austrália. No Brasil está representada por aproximadamente 824 espécies e 37 gêneros (TOZZI, 2016).

As acácias são consideradas arbustos ou árvores pequenas, perenes, de rápido crescimento, que quando adultas geralmente atingem 5-15 m de altura e 10-35 cm de diâmetro a altura do peito (DAP), com forma que varia de arbusto com múltiplos troncos ou uma árvore, com um único tronco (BROWN; KO, 1997).

A *Acacia mearnsii* é comumente conhecida como Acácia-negra pelo fato de suas toras, após descascadas, rapidamente se tornarem escuras devido à oxidação dos taninos e extrativos. É uma espécie endêmica da Austrália, não sendo estritamente limitada a um habitat ou paisagem específica (BROWN;KO 1997; FOELKEL, 2008).

Segundo a Indústria Brasileira de Árvores - IBÁ (2017), no Brasil, a acácia-negra é a quarta espécie mais cultivada dentre as florestais para fins comerciais, com cerca de 160 mil hectares, ficando atrás somente dos plantios comerciais dos gêneros *Eucalyptus*, *Pinus* e Seringueira. De acordo com a EMBRAPA (2016), a região sul, especialmente o Rio Grande do Sul, detém a maior parte da área cultivada com *Acácia mearnsii* do Brasil, possivelmente pela boa adaptabilidade da espécie às condições edafoclimáticas do local, sendo seu manejo limitado a uma curta rotação, de aproximadamente sete anos, sem desbastes e sem podas, quando para fins industriais e comerciais.

O primeiro plantio comercial no Brasil, mais precisamente no Rio Grande do Sul, foi realizado em 1930, quando foram importados 30 kg de sementes da África do Sul. Acredita-se que, até meados de 1980, todos os plantios tenham sido originários desse material (OLIVEIRA, 1960). Sabe-se que os primeiros plantios se concentraram na Serra Gaúcha e, já nas décadas de 1970 e 1980, foram feitos plantios na região da Depressão Central do Rio Grande do Sul e, mais tarde na Serra do Sudeste ou Escudo Sul-Rio-Grandense (MORA, 2002).

Por se tratar de uma espécie de leguminosa, a *Acacia mearnsii* possui características silviculturais importantes como a fixação de nitrogênio, fato que contribui para que a espécie seja indicada na recuperação de áreas com solos de baixa fertilidade e ainda, permitindo consórcios com outras espécies florestais e agrícolas (SOARES, 2015). De fato, HIGA et al. (1999) e EMBRAPA (2016), explicam que grande parte dos acacicultores realiza o plantio pelo sistema agrossilvipastoril, unindo a acácia-negra inicialmente com milho, feijão e outras culturas agrícolas e, a partir do terceiro ano, com pastoreio.

Além dos benefícios ecológicos, a espécie possui características desejáveis para diversos fins industriais, motivo este que corrobora para que a espécie seja amplamente cultivada. A casca da *Acacia mearnsii* é mundialmente utilizada na extração de taninos, principalmente para o curtimento de couros, mas também é a base para produtos mais específicos como, por exemplo, agentes flocculantes de água, ácido gálico destinado a produtos químicos, entre outros (HIGA et al., 1999). A casca extraída da acácia-negra é superior a outras fontes de taninos naturais devido à sua alta solubilidade em água, coloração leve e baixa viscosidade, sendo assim é aceitável para uma alta gama de produtos (CHAN, 2015).

Embora a utilização da madeira de acácia historicamente destinou-se a produtos de menor valor agregado, em meados da década de 90, com a instalação de indústrias processadoras e exportadoras de cavacos, a madeira de acácia brasileira ganhou espaço para a produção de painéis e polpa celulósica (MOCHIUTTI, 1997).

Segundo o anuário estatístico da AGEFLOR (2016), o segmento de cavacos da madeira de acácia-negra expandiu sua atuação nos últimos anos, aumentando o fornecimento ao mercado japonês e para outros locais, como Europa, Coréia do Sul, Índia e China. No Rio Grande do Sul, os plantios de acácia superaram a marca de 100 mil hectares cultivados no ano de 2015, sendo este cultivo majoritariamente de posse de pequenos e médios agricultores. São mais de 35 mil famílias que tem como principal fonte de renda recursos da produção e venda de produtos oriundos das florestas da acácia negra ou atividades correlacionadas, como produção de mudas, plantio, colheita e transporte, entre outros, tornando a acacicultura um cunho social importante, além do desenvolvimento econômico do estado.

## 2.2 QUALIDADE TECNOLÓGICA DA MADEIRA

Segundo Klock (2013), em sua essência, a madeira pode ser definida como um material composto de células produzidas por uma árvore viva para suportar a copa, conduzir água, minerais e nutrientes dissolvidos do solo e armazenar materiais de reserva. É definida pelo autor como um material poroso, extremamente heterogêneo e complexo, com estrutura química e anatômica variável e com características diferentes nos seus três sentidos de crescimento (tangencial, radial e axial). Muitas das propriedades físicas e mecânicas conferidas às madeiras, como a densidade, permeabilidade, condutividade, dentre outras, possuem origem ou são explicadas pela sua composição química e estrutura anatômica.

Para Trugilho et al. (2005), a qualidade da madeira está associada à sua utilização, sendo definida como a combinação de suas características que poderão indicar o melhor aproveitamento industrial. Jozsa e Middleton (1994) citam que a qualidade da madeira é definida em termos de atributos que somados acrescentam valor a um determinado produto, dependendo da finalidade a que esta madeira se destina.

Trugilho et al. (2005) comentam que estas características diferem entre espécies e, até mesmo dentro da mesma espécie florestal, principalmente em função da idade, fatores genéticos e ambientais. Segundo o autor, estas diferenças variam significativamente na altura do tronco, na direção da medula até a casca, diferindo também entre cerne e alburno, lenho inicial e tardio, e ainda entre células individuais.

De acordo com Gomide et al. (2004), o que envolve a caracterização da madeira para determinar a sua qualidade são as análises das características químicas, anatômicas e, quando se avalia uma espécie para a polpação, é necessário a transformação da madeira em polpa celulósica e o monitoramento das variáveis durante o processo. Para Trugilho et al. (2005) no caso específico da indústria de celulose e papel, a madeira de boa qualidade é aquela que possui maior quantidade de celulose, fibras mais longas, menor quantidade de extrativos e menor teor de lignina.

### 2.2.1 Densidade básica

A densidade básica pode ser definida como a relação entre o peso da madeira seca e o seu volume obtido no ponto de saturação das fibras (PSF) (BRASIL et al. 1979). Pereira et al. (2000) descrevem a densidade como um parâmetro determinante na caracterização da madeira, uma vez que está ligada a aspectos muito importantes do ponto de vista tecnológico e econômico, como a contração e o inchamento, a resistência mecânica e ainda, o rendimento e a qualidade da polpa celulósica. Para Brown et al. (1949), as interações entre as propriedades químicas e anatômicas da madeira resultam na densidade básica e, desta forma, as variações nesta característica são determinadas pelas diferenças entre as células e pela quantidade de substâncias presentes na parede celular por unidade de volume.

Santos e Sansígolo (2007) relatam que mesmo considerada como característica única, a densidade básica é um parâmetro da madeira que depende das proporções de lenho inicial e tardio, do tamanho e quantidade de fibras e da espessura de parede destas fibras. Para Silva et al. (2009), esta é uma propriedade física complexa, relacionada tanto às características anatômicas da madeira quanto à composição química, com a genética, ao ambiente e ainda relacionada as influências fisiológicas.

Silva et al. (2009) afirmam que de fato, a densidade da madeira e o rendimento de polpa têm sido considerados parâmetros-chave para programas de seleção de espécies destinadas à polpação. Foelkel (1990) comprovou esta importância e verificou a real interdependência entre a densidade e as propriedades das polpas kraft, desde que aplicada para uma mesma espécie, evitando comparações muito amplas.

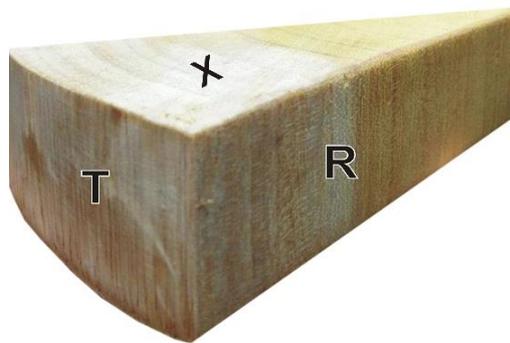
Para Mokfienski et al. (2008), a densidade básica está altamente relacionada à produção de peso seco da floresta e à produtividade no processo de obtenção de celulose. Pelo motivo dos digestores serem alimentados por volume, madeiras mais densas terão maior massa seca e conseqüentemente maior produção de polpa. O autor cita que o processo de cozimento de madeiras de maior densidade necessita de condições alcalinas mais drásticas, que podem conseqüentemente diminuir o rendimento, porém, esta desvantagem ainda pode ser compensada pela relação custo/benefício, pelo maior volume de matéria prima.

## 2.2.2 Características anatômicas

As características anatômicas desempenham um papel importante no desenvolvimento do vegetal. Segundo Foelkel (2009a), os componentes da madeira são estruturados de forma a oferecer resistência à planta, favorecendo o fluxo de seivas e nutrientes. Tais características podem ser notadas quando se observam as os diferentes planos anatômicos das madeiras.

Estas sessões a que o autor se refere são três: o corte transversal ou axial, em seção perpendicular ao eixo longitudinal do caule, visualizando os anéis de crescimento, cerne, alburno e os raios da madeira, o corte radial, em seção longitudinal, passando pelo centro do tronco, paralelo aos raios e perpendicular às camadas de crescimento, e o corte tangencial, quando a seção é longitudinal, perpendicular aos raios e também tangencial às camadas de crescimento, conforme exemplificado na Figura 1 (IPT, 1988).

Figura 1 – Planos de cortes anatômicos



Fonte: Coldebella (2016).

Em que: T = corte tangencial; X = corte transversal e R = corte radial.

Além da importância fisiológica, alguns elementos anatômicos e o seu arranjo podem indicar uma maior ou menor adaptabilidade da madeira para determinado fim. Moreschi (1975) cita que as dimensões dos elementos anatômicos isoladamente não têm relevância quando se trata da produção de polpa e papel, porém, as relações entre as dimensões das fibras resultam em índices ou parâmetros que podem prever sobre as qualidades do papel, que são, segundo Miranda e Castelo (2012): índice de Runkel, o índice de enfiamento e o coeficiente de flexibilidade, além da fração parede.

Quando consideradas as dimensões das fibras, estas compreendem quatro medidas fundamentais: comprimento, largura, espessura da parede e diâmetro do lúmen (CASTELO, 2007). Existem ainda, relações de dependência entre a madeira e o papel interligados com as propriedades das fibras, como por exemplo, o comprimento da fibra, que afeta algumas propriedades como a resistência ao rasgo e a resistência a dobras (DIAS; SIMONELLI, 2013; NIGOSKI et al. 2012).

A espessura das fibras, o número e diâmetro dos vasos e a porcentagem de parênquima determinam a massa específica das madeiras (KLOCK et al. 2013), fato este que pode ser determinante na escolha da espécie para a produção de polpa celulósica.

Quando se trata da obtenção de celulose por processos químicos, a anatomia da madeira pode influenciar na fase de impregnação (entrada e ocupação do licor de cozimento) de cavacos no digestor. Foelkel (2009a) explica que para ocorrer uma reação eficaz e uniforme no processo de polpação, é necessário que todos os elementos anatômicos da madeira estejam em contato com o licor de cozimento. Um aspecto importante, por exemplo, é o tipo de capilar que a madeira possui (lúmens de vasos, de fibras, de parênquimas), sua distribuição na madeira, e se essa rede de capilares está livre na etapa de impregnação do licor na madeira.

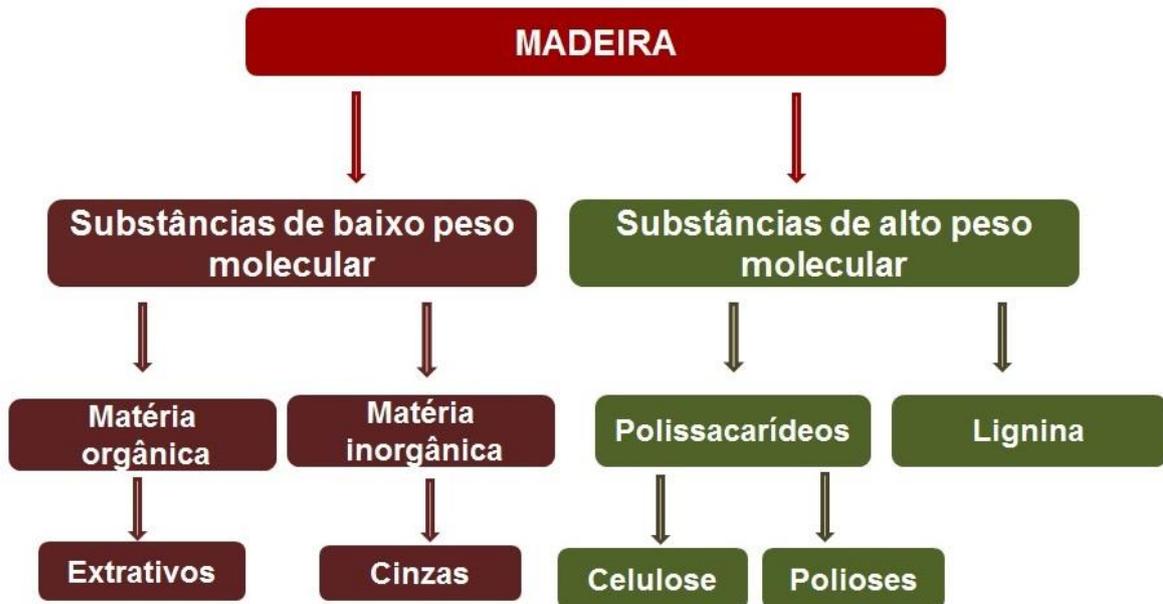
### **2.2.3 Composição química**

A madeira é considerada um material orgânico por apresentar em sua estrutura os átomos de Carbono (C), Oxigênio (O) e Hidrogênio (H) na maior parte de sua composição química, e menor quantidade os elementos minerais cálcio (Ca), potássio (K) e Magnésio (Mg), que mesmo minoritariamente, também são componentes essenciais, estando em sua maioria envolvidos no metabolismo das células vegetais durante a formação e o crescimento da madeira (BROWNING, 1975).

Segundo Fengel e Wegener (1989), quando se trata dos componentes macromoleculares da madeira, uma distinção deve ser feita entre os principais componentes da parede celular, ou seja, celulose, hemiceluloses e lignina, presentes em todas as madeiras, e a minoria de componentes de baixo peso molecular (extrativos e substâncias minerais), os quais estão relacionados com a espécie em tipo e quantidade. De acordo com os autores, as proporções bem como

a composição de lignina e hemiceluloses diferem em madeiras de folhosas e coníferas, enquanto a celulose é um componente mais uniforme em todas as madeiras. Um esquema da composição química geral da madeira é mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Diagrama da composição química da madeira



Fonte: autora, adaptado de Colodette (2001).

As propriedades químicas da madeira estão relacionadas de forma direta com características físicas e anatômicas, influenciando o comportamento da madeira no processamento, obtenção de produtos e seus derivados (ZIECH, 2008). Rowell (2005) cita que as propriedades físicas, resistência mecânica, durabilidade natural e a cor são influenciadas pelos diferentes componentes químicos presentes em sua estrutura.

Segundo Segura et al. (2010), as características químicas são fatores determinantes na escolha da espécie a ser utilizada no processo de obtenção de polpa celulósica. O autor cita, por exemplo, que as diferentes composições entre diferentes espécies requerem condições específicas de cozimento para um mesmo grau de deslignificação. Para o IPT (1988), os materiais lignocelulósicos e suas propriedades, bem como os produtos formados por eles, dependem do teor relativo

de seus constituintes e por vezes a identificação destes componentes tornam-se fundamentais.

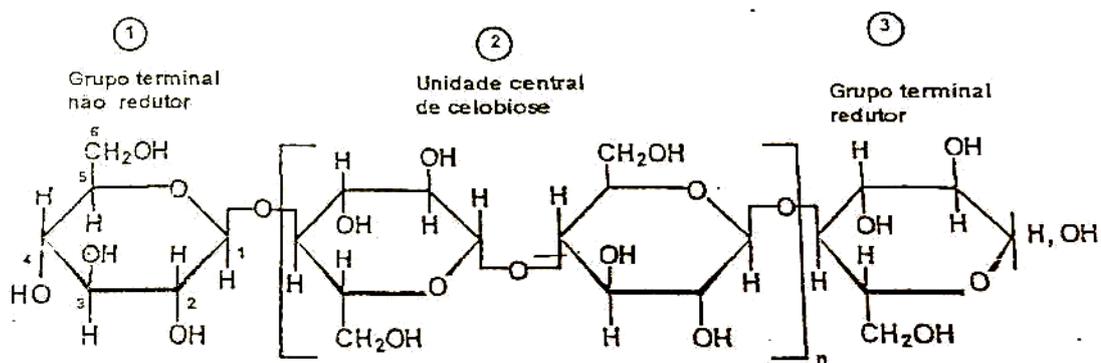
### 2.2.3.1 Celulose

A celulose pode ser considerada o composto orgânico mais abundante na natureza, compõe cerca de 40 a 55% das plantas, sendo sua ocorrência primária em materiais lignocelulósicos, tendo a madeira como fonte mais abundante (SJÖSTRÖM, 1993; BROWNING, 1975; WENZL, 1970). Para Wenzl (1970), a celulose é o principal componente químico da parede celular e exerce função de sustentação do vegetal.

Segundo Sjöström (1993), os açúcares em uma planta normalmente funcionam como uma fonte de energia. Algumas vezes os polissacarídeos como o amido preenchem as necessidades de material de reserva, e outras vezes, como no caso da celulose e hemiceluloses, contribuem para a resistência mecânica nas paredes celulares.

De acordo com Nikitin (1966) e Sjöström (1993), a celulose pode ser definida como um polissacarídeo de alto peso molecular, de cadeia completamente linear e composto exclusivamente de unidades  $\beta$ -D-anidroglicopiranoose, comumente chamadas de glicose, unidas por ligações de grupo éter. Sua molécula é composta de uma unidade central (celobiose), um grupo terminal redutor em uma extremidade e um grupo terminal não-redutor em outra extremidade, como demonstrado na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura da celulose



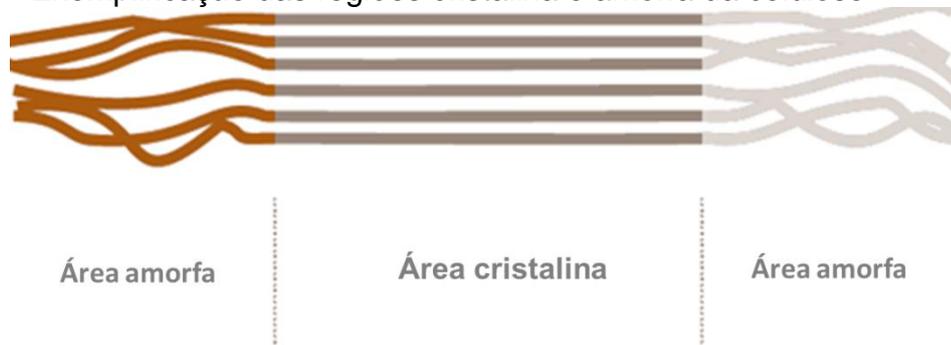
Fonte: Colodette (2001).

Feixes de moléculas de celulose formam agregados na forma de microfibrilas, nas quais regiões altamente ordenadas (cristalinas) se alternam com regiões menos ordenadas, chamadas amorfas (SJÖSTRÖM, 1993). Esta cristalinidade é influenciada pelo número de ligações de hidrogênio, ou seja, ligações existentes pela forte tendência das moléculas de glicose em formar este tipo de ligação intramoleculares e intermoleculares.

As ligações de hidrogênio intramoleculares são também responsáveis pela rigidez na cadeia unitária, enquanto as ligações intermoleculares são responsáveis pela formação das microfibrilas, formando as fibrilas e, que por sua vez, formam as paredes celulares da fibra (IPT, 1988). Como consequência de sua estrutura fibrosa e suas fortes ligações de hidrogênio, a celulose possui alta resistência, sendo insolúvel em diversos solventes orgânicos, em água, ácidos e bases diluídas à temperatura ambiente (SJÖSTRÖM, 1993).

De acordo com Browning (1975), as regiões amorfas e cristalinas da celulose (Figura 4) não possuem limites bem definidos, mas sim, parecem ser uma transição de um arranjo de cadeias celulósicas bem ordenadas em uma estrutura cristalina tridimensional para um estado amorfo, onde as cadeias celulósicas mostram muito menos orientação em relação umas às outras. Segundo Rowell (2005), conforme a densidade da celulose aumenta, as regiões cristalinas são formadas (aproximadamente 65% da celulose é cristalina) e o restante, com menor densidade forma a região amorfa.

Figura 4 – Exemplificação das regiões cristalina e amorfa da celulose



Fonte: autora, adaptado de <http://www.cottoninc.com>

De fato, a celulose não é uma estrutura homogênea, e sim, bastante heterogênea (WENZL, 1970; BROWNING, 1975; SJÖSTRÖM, 1993). Esta heterogeneidade faz com que existam regiões mais ou menos acessíveis para a

degradação em sua cadeia. Para que ocorra uma reação na celulose, isto é, para acessá-la, os grupos hidroxilas, ou OH, precisam ser atingidos. Os grupos OH localizados nas regiões amorfas, por exemplo, são mais acessíveis e reagem prontamente, enquanto os de regiões cristalinas podem ser completamente inacessíveis (COLODETTE, 2001).

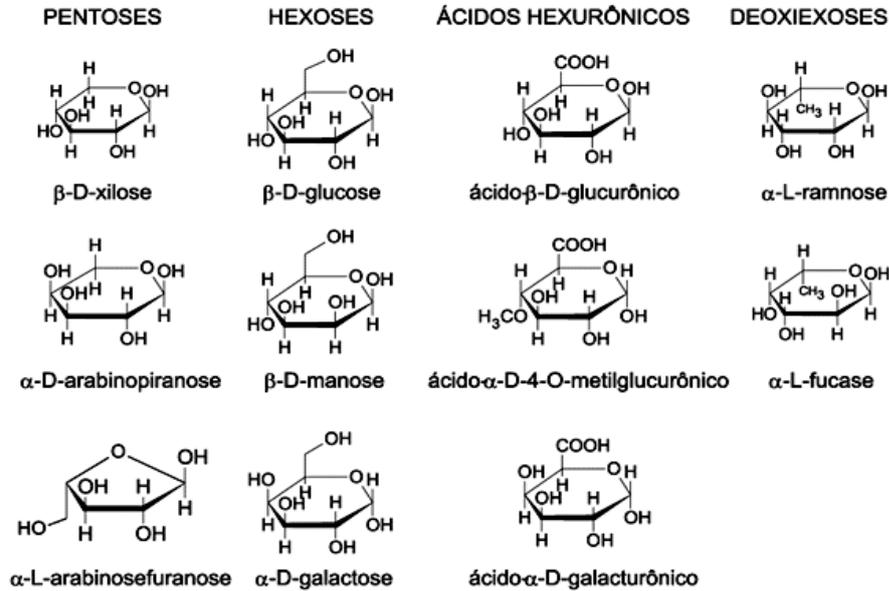
Uma forma para estimar os carboidratos da madeira é submetendo uma amostra, livre de extrativos, a um processo de deslignificação, normalmente utilizando clorito de sódio (NaCl), obtendo como um resíduo sólido a fração holocelulose. Posteriormente trata-se este resíduo com um procedimento de extração cáustica, normalmente hidróxido de potássio (KOH) a 17,5%, obtendo-se aproximadamente 98% de celulose pura, chamado alfa-celulose (BIERMANN, 1996).

Apesar da quantificação ser comumente utilizada e muitas vezes ser suficiente para a caracterização da espécie destinada à polpação, Sjöström e Raimo (1993) citam que para uma análise mais confiável dos polissacarídeos, se faz necessário a utilização da cromatografia.

#### 2.2.3.2 Polioses (*hemiceluloses*)

Conforme o IPT (1988) o termo hemiceluloses não designa um composto químico definido, mas sim uma classe de componentes poliméricos de vegetais fibrosos, que possuem peculiaridades individuais. Segundo Nikitin (1966), as hemiceluloses, diferentemente da celulose que é formada exclusivamente com a unidade fundamental glicose, são polímeros que podem conter diversas composições de açúcares, pentoses e hexoses, condensados em composições variadas, exemplificadas na Figura 5.

Figura 5 – Açúcares que compõem as hemiceluloses



Fonte: Morais et al. (2005)

As hemiceluloses são estruturas ramificadas e amorfas e de baixo peso molecular que estão associadas à celulose e lignina na madeira (WENZL, 1970). Quando considerada a sua solubilidade ou reatividade, é possível afirmar que são muito mais instáveis e suscetíveis a degradações químicas, em relação à celulose (BIERMANN, 1996). Rowell (2005) afirma que as hemiceluloses são solúveis em álcali e facilmente hidrolisadas por ácidos.

As galactoglucomanas são as principais hemiceluloses de madeiras de coníferas, enquanto as glucouroanoxilanas ou simplesmente xilanas, são as principais hemiceluloses de madeiras de folhosas, solúveis em álcali diluído (BROWNING, 1975; IPT, 1988; SJÖSTÖRM, 1993).

De acordo com Sjöström (1993), acreditava-se que as hemiceluloses seriam unidades intermediárias na biossíntese da celulose, porém, hoje sabe-se que elas pertencem a um grupo de polissacarídeos heterogêneos, formados através de uma rota biossintética diferente da celulose. Wenzl (1970) cita que as hemiceluloses constituem 20 a 35% do peso da madeira, sendo sua função similar à da celulose como material de suporte na parede celular.

Embora em menor quantidade quando comparadas à celulose, as hemiceluloses podem afetar o processo de obtenção de polpa celulósica e produção de papel. Segundo Colodette (2001), as diversas hemiceluloses reagem

diferentemente nos processos de produção, branqueamento e purificação da polpa. As xilanas podem, durante a polpação pelo processo kraft, ter suas cadeias despolimerizadas, resultando em polissacarídeos de menor massa molecular, ou ainda, serem dissolvidas no licor de cozimento, resultando em um maior rendimento de polpa (MAGATON et al., 2008). Pedrazzi et al. (2015), obtiveram melhorias nas propriedades de resistência de papéis marrons com o aumento do conteúdo de xilanas, indicando as polpas com elevado conteúdo destas hemiceluloses para o segmento de papéis de imprimir e escrever e polpas com menores teores para o segmento de papéis *tissue*.

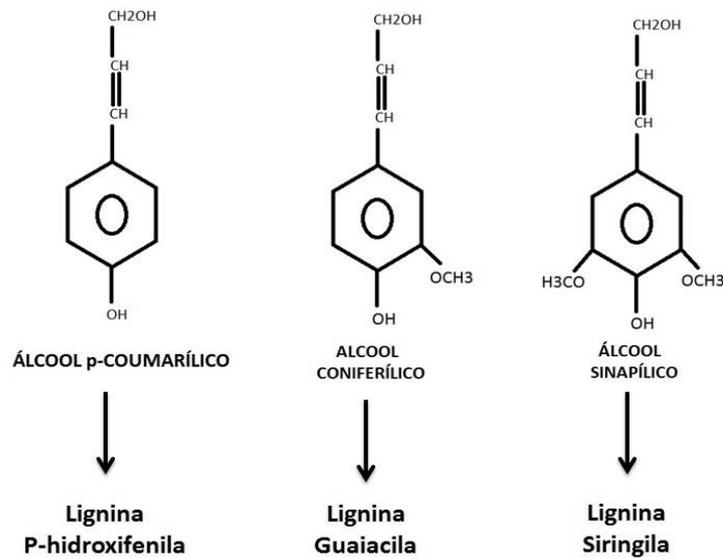
Foelkel (2009b) explica que o teor de hemiceluloses da madeira influencia uma série de desempenhos operacionais e qualitativos na fabricação da celulose e do papel, de forma positiva ou negativa, dependendo do produto fabricado. O autor cita ainda que o teor de hemiceluloses pode afetar a capacidade de ligação entre fibras, a higroscopicidade, facilitando ou prejudicando a drenabilidade, desaguamento e secagem da folha de papel.

Para Laine (2005) e Perígolo (2014), o conhecimento do comportamento de todos os polissacarídeos da madeira é essencial para o entendimento e controle do processo industrial, sendo que o comportamento dos carboidratos, especialmente as hemiceluloses, frente à produção de polpa e papel é de grande interesse industrial.

### 2.2.3.3 Lignina

Quimicamente, a lignina pode ser definida como um polímero aromático complexo e extremamente variável (JOUANIN; LAPIERRE, 2012) derivada de três precursores primários: álcool p-coumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico. Estes três precursores são a base do polímero e levam à formação das ligninas: p-hidroxifenila (pouco presente em madeiras), guaiacila e siringila (Figura 6).

Figura 6 – Álcoois precursores e suas respectivas ligninas



Fonte: autora.

A estrutura da lignina é formada por unidades de fenilpropano, sendo esta estrutura amorfa e tridimensional, com alto peso molecular, sem linearidade e ramificada (BROWNING, 1975; IPT, 1988; SJÖSTRÖM, 1993). As unidades aromáticas são unidas por ligações do tipo C-O-C e C-C, possuindo diferentes teores de grupos alcóolicos e metoxílicos, dependendo da madeira. Nas madeiras de coníferas a lignina presente é a guaiacila, enquanto nas madeiras de folhosas são encontradas tanto a guaiacila como a siringila (HEITNER et al. 2010).

A lignina é um dos componentes fundamentais da madeira, correspondendo de 15 a 35% do seu peso seco, sendo depois da celulose, o segundo polímero natural mais abundante na natureza (JOUANIN; LAPIERRE, 2012). Foi descoberta por Anselme Payen no ano de 1838, que após tratar a madeira com ácido nítrico concentrado, gerou um resíduo sólido (enquanto que o material dissolvido possuía um alto teor de carbono) denominando de lignina (SJÖSTRÖM, 1993).

Sua estrutura exata ainda não é completamente compreendida, provavelmente pela grande diversidade estrutural em relação a diferentes espécies vegetais ou até dentro da própria planta em seus diferentes tecidos (SALIBA et al., 2001).

Considerada um produto final do metabolismo da planta, a lignina é depositada na parede celular no fim da diferenciação das células de xilema (JOUANIN; LAPIERRE, 2012). Nos vegetais exerce papéis fundamentais para seu

desenvolvimento, como condução de seiva para o xilema e suporte mecânico (BROWNING, 1975; JOUANIN; LAPIERRE, 2012), além de auxiliar no movimento de água e formar uma barreira para a evaporação (HEITNER et al., 2010). Além destas funções, a lignina ainda pode atuar como uma proteção do vegetal contra o ataque de patógenos, principalmente por sua origem fenólica. Atua no aumento da resistência das plantas à compressão, permitindo o crescimento vertical, tem função de agente cimentante entre as células, ou como cita Biermann (1996), a lignina é um adesivo que une às fibras umas às outras.

De acordo com Browning (1975), a lignina está concentrada principalmente na lamela média, onde é depositada durante a lignificação dos tecidos. Esta lignificação normalmente coincide com o término das funções vitais das células, portanto, a lignina pode ser considerada um produto final irreversível do metabolismo das plantas, chamado cernificação.

Como se trata de um componente extremamente complexo existe certa dificuldade em estabelecer métodos analíticos rápidos e eficientes na caracterização e determinação de sua composição (GUIMARÃES, 2013). De forma simples, a análise da lignina pode ser facilmente realizada de forma quantitativa, obtendo a lignina como um resíduo a partir da remoção dos carboidratos com soluções específicas (normalmente ácido sulfúrico), restando a lignina denominada “Klason”.

Para a identificação do tipo de lignina presente nas madeiras, algumas técnicas são comprovadamente eficazes, como através da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e à pirólise analítica Pi-CG/EM (GUIMARÃES, 2013). Segundo a autora, além desta técnica, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a ressonância magnética nuclear (RMN) também estão sendo utilizadas.

Durante o processo de polpação, a lignina é o principal componente a ser removido. Segundo Rodrigues et al. (1999), a composição química da madeira, em especial o conteúdo de lignina e sua composição em termos de unidades fenilpropanóides, ou seja, relação dos grupos siringil e guaiacil, quando se trata de folhosas, são parâmetros diretamente ligados à qualidade do processo de polpação, afetando diretamente na taxa de deslignificação, no consumo de reagentes e no rendimento da polpa durante o cozimento da madeira.

A lignina do tipo siringila é mais fácil de ser dissolvida durante o processo de polpação kraft, apresentando maior reatividade quando comparada à lignina do tipo

guaiacila (ROWELL, 2005). Além da lignina das folhosas ser mais susceptível à degradação, normalmente, estas madeiras possuem menor quantidade de lignina quando comparadas às coníferas (KLOCK et al., 2013).

Segundo Gutiérrez et al. (2006), a maior resistência da lignina guaiacila pode ser explicada pelo fato de sua estrutura apresentar um carbono na posição C-5 disponível para as ligações carbono-carbono, tornando a ligação muito resistente à despolimerização na polpação, diferentemente da lignina siringila. A estrutura da lignina guaiacila possui apenas um grupo metoxílico ligado a seu anel fenólico, enquanto a siringila possui dois, tornando-a mais fácil de ser degradada a partir destes grupos.

Desta forma, a caracterização do material, no que diz respeito à quantificação e a identificação do tipo de lignina da espécie, bem como a relação siringil/guaiacil são aspectos necessários para a escolha do material e também para a escolha das condições do cozimento aplicadas no processo de obtenção de polpa celulósica.

#### *2.2.3.4 Extrativos*

Os extrativos são substâncias que se encontram acumuladas nas células de parênquima, nos canais secretores e na lamela média, nos espaços intercelulares e na parede das células, não fazendo parte da parede celular como componente estrutural (FENGEL; WEGENER, 1989). De acordo com Hon e Shiraishi (2001), na madeira eles contribuem predominantemente na coloração, fragrância e durabilidade, além de possuírem atividades biológicas específicas, atuando como agentes defensores ao ataque de microrganismos e ainda contribuindo como matéria prima para a fabricação de medicamentos.

Os extrativos podem ser divididos por classes ou subgrupos: os compostos aromáticos ou fenólicos, que são exemplificados pelos taninos e flavonóides, e os terpenos e terpenóides, que são ácidos resinícos presentes, quase que exclusivamente, em madeiras de coníferas e muito pouco ou quase inexistentes em folhosas. Há ainda os ácidos alifáticos ou compostos alifáticos, que são basicamente as gorduras e ceras, sendo amplamente distribuídos nas árvores. Os ácidos graxos deste grupo de compostos alifáticos, tanto saturados como insaturados são encontrados mais na forma de ésteres e glicerol (FENGEL; WEGENER 1989; BIERMANN, 1996).

Normalmente os extrativos da madeira encontram-se na faixa de 3 a 5 % para madeiras de folhosas e de 5 a 8% em madeiras de coníferas (KLOCK et al., 2013), sendo que esta quantidade pode ser extremamente variável, em algumas espécies nativas brasileiras, que podem ultrapassar a faixa de 15%. Segundo Silvério et al. (2006), as análises destes componentes podem ser feitas através da determinação dos grupos de componentes ou dos seus constituintes químicos, ou a nível gravimétrico, mais utilizado no processo de controle da fábrica de celulose.

Para Sjöström (1993) e Rowell (2005), os extrativos são componentes de natureza diversa, que por definição são solúveis (extraíveis) em solventes orgânicos ou água, variando sua composição entre diferentes espécies e entre cerne e alburno. Segundo Silvério et al. (2006), além desta diferenciação, a quantidade e composição dos extrativos podem mudar consideravelmente na dependência dos procedimentos que antecedem o processo industrial de polpação, como a época de colheita da madeira, de acordo com o transporte e a estocagem no pátio de madeira.

Mesmo contribuindo pouco na porcentagem total da massa seca da madeira, é provável que os extrativos tenham grande influência nas propriedades e qualidade de processamento das madeiras (BROWNING, 1974; FENGEL; WEGENER, 1989; ROWELL, 2005). Para Hon e Shiraishi (2001), os extrativos podem influenciar no processo de secagem da madeira, na higroscopicidade, nas propriedades acústicas e na obtenção de polpa celulósica.

No processo de polpação química, os extrativos podem interferir principalmente de três maneiras: no aumento consumo de reagentes do cozimento, na formação de *pitch* (depósito de extrativos formado na polpa, papel e maquinário) e na redução do rendimento (IPT, 1988).

A formação do *pitch* nas indústrias se torna responsável pela queda na produção, maior gasto com manutenção dos equipamentos e conseqüentemente, diminuição da qualidade do produto final (GUTIÉRREZ et al., 2009; SILVÉRIO et al., 2006). Segundo Almeida e Silva (2001), a remoção da maior quantidade possível dos extrativos da madeira na fase de polpação torna-se favorável para minimizar os problemas processuais e de produto final que estes componentes podem ocasionar.

### 2.2.3.5 Componentes inorgânicos

De acordo com Fengel e Wegener (1989), as substâncias inorgânicas ou componentes minerais das madeiras são predominantemente os elementos potássio, cálcio e magnésio, quando se trata de madeiras de zonas temperadas, e nas madeiras tropicais existem ainda outros elementos como, por exemplo, a sílica, provavelmente o principal componente inorgânico.

No desenvolvimento das árvores estes elementos são de vital importância, variando suas quantidades entre espécies, de acordo com a disponibilidade do solo em que a planta se desenvolve e com as necessidades individuais de cada vegetal. Atuam fisiologicamente nas folhas, mas são encontrados em todos os órgãos e tecidos, inclusive na madeira, uma vez que são absorvidos do solo e levados através do tronco até a copa, participando do metabolismo vegetal (FREDDO et al., 1999).

Segundo Biermann (1996), as cinzas consistem de íons metálicos de sódio, potássio, cálcio, e os correspondentes ânions de carbonatos, fosfatos, silicatos, sulfatos, cloretos, etc. remanescentes após a combustão controlada da madeira.

Embora representem pouca quantidade quando comparado aos outros constituintes (aproximadamente 0,5% do peso seco em madeiras de clima tropical e entre 1 a 5% em madeiras de clima temperado) (KLOCK et al., 2013), esses constituintes podem interferir no processo de polpação. Os minerais podem causar problemas nas indústrias de celulose como corrosões, incrustações e entupimentos reduzindo assim, a vida útil dos materiais e equipamentos (BIERMANN, 1996). Desta forma, a determinação de suas quantidades pode ser um fator importante a ser considerado na obtenção de polpa celulósica.

## 2.3 POLPAÇÃO KRAFT

O processo kraft (palavra que significa 'forte' em alemão) ou também chamado de sulfato, foi inventado pelo alemão Dahl, no ano de 1879, como uma evolução do processo soda e, dentre os processos químicos é o predominante em todo o mundo (EK et al., 2009). A diferença entre o processo soda e o kraft está somente na adição do sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) ao hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e a água já utilizados, aumentando assim a velocidade de polpação, a qualidade da polpa e ainda melhorando o processo de recuperação dos reagentes após o cozimento (IPT,

1988). Para Biermann (1996) este processo pode ser aplicado para qualquer espécie, é mais tolerante à casca do que outros processos químicos, possuindo ainda um ciclo eficiente de recuperação de produtos químicos, além de resultar em polpa celulósica de melhor qualidade.

O licor de cozimento deste processo, denominado licor branco, é composto de NaOH (hidróxido de sódio), Na<sub>2</sub>S (sulfeto de sódio) e água, possuindo como íons ativos OH<sup>-</sup> e HS<sup>-</sup>, sendo este último mais seletivo na degradação da lignina, o que torna o processo mais efetivo na retirada da lignina e na preservação dos carboidratos (WENZL,1970). O cozimento é realizado em pH acima de 11, por esta razão encaixa-se na categoria de polpação com cozimento alcalino (na faixa de 11 a 14) (BIERMANN, 1996; SIXTA, 2006).

O controle das variáveis deste processo de polpação depende do grau de deslignificação desejado. Normalmente, estas variáveis são: a temperatura, que varia entre 145°C a 175°C; o tempo de cozimento, que pode variar de 30 minutos a 3 horas; o Álcali Ativo, expresso normalmente como Na<sub>2</sub>O, e a sulfidez, que está relacionada a porcentagem de Na<sub>2</sub>S no licor (IPT, 1988; BIERMANN 1996; EK et al.,2009).

Mesmo sendo eficaz, nenhum método químico de polpação é capaz de remover toda a lignina durante o processo de polpação, sem degradar severamente os carboidratos (SIXTA, 2006). A lignina remanescente na polpa após o cozimento é estimada pela determinação do número kappa. Biermann (1996) explica que o número kappa é utilizado para monitorar a deslignificação das polpas após o cozimento e entre os estágios de branqueamento, sendo que, quanto maior o número kappa determinado na polpa, maior a quantidade de lignina remanescente.

Outros parâmetros avaliados na polpa e que são grande importância quando se estuda uma espécie destinada à polpação são: o rendimento bruto, rendimento depurado e o teor de rejeitos. Estes referem-se à relação entre a massa seca de madeira e total de polpa retirada do digestor, após passar por telas que separam os rejeitos de cozimento (BIERMANN, 1996; SIXTA, 2006).

### 2.3.1 Madeiras de acácias como fontes de fibra celulósica

O segmento de celulose possui demanda e produção crescente, atingindo a marca mundial de 18,8 milhões de toneladas de polpa celulósica produzida no Brasil, no ano de 2016. No mesmo ano, o Brasil manteve-se no segundo lugar no *ranking* dos países produtores de celulose de todos os tipos, sendo que 69% da produção foram destinadas a exportação e o restante ao consumo interno (IBÁ, 2017).

Embora no Brasil, quase toda a produção de celulose de fibra curta seja oriunda de *Eucalyptus* sp., mundialmente as diversas espécies de Acácia são bem aceitas para a produção de polpas e papéis com características específicas, devido à qualidade tecnológica e o comportamento destas espécies durante o processo de obtenção de polpa celulósica (ROSLI et al., 2009; SEGURA, 2012).

Para Segura et al. (2010), a polpa de *Acacia mearnsii* possui maior rendimento depurado e melhor deslignificação, além de possuir um menor teor de ácidos hexenurônicos (desfavoráveis no processo de polpação), quando comparada à madeira de *Acacia mangium* e *Acacia crassicarpa*. Já para Clark et al. (1991), a polpa kraft de *Acacia aulacocarpa* possui um alto poder de branqueabilidade e grandes rendimentos, sendo uma possível matéria prima para papéis de imprimir e escrever.

Santos et al. (2005) conduziram um estudo com *Acacia melanoxylon* e *Acacia dealbata*, verificando a aptidão das espécies para a produção de polpa e papel. Os autores concluíram que as propriedades tanto da polpa, tratando-se de rendimento e deslignificação, quanto às de branqueamento não diferenciam daquela produzida pelo *Eucalyptus globulus*. No entanto, devido às diferentes características anatômicas, os papéis tiveram resistência mecânica divergentes, indicando as espécies de acácias para papéis os quais não são exigidos grandes resistências mecânicas.

Foelkel (2008) relata que na indústria de celulose, quando se trata de polpa celulósica destinada à produção de papéis da linha *tissue* (papéis absorventes), os importadores exigem a garantia de que determinado teor de fibras de acácia existam na polpa, pela facilidade destas fibras na drenagem e desaguamento na fábrica de papel.

A busca por novas fontes de fibras curtas para a indústria de celulose e papel vem incentivando a pesquisa de diferentes espécies de folhosas, tanto as já consagradas quanto aquelas que carecem de maiores investigações científicas (ALENCAR, 2009). De acordo com Foelkel (2008), mesmo com o grande avanço no desenvolvimento genético de espécies de *Eucalyptus* sp. para a melhoria da produção madeireira, a *Acacia mearnsii* possui um grande potencial tecnológico a ser explorado comercialmente, além de oferecer uma ampla gama de produtos associados à espécie.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

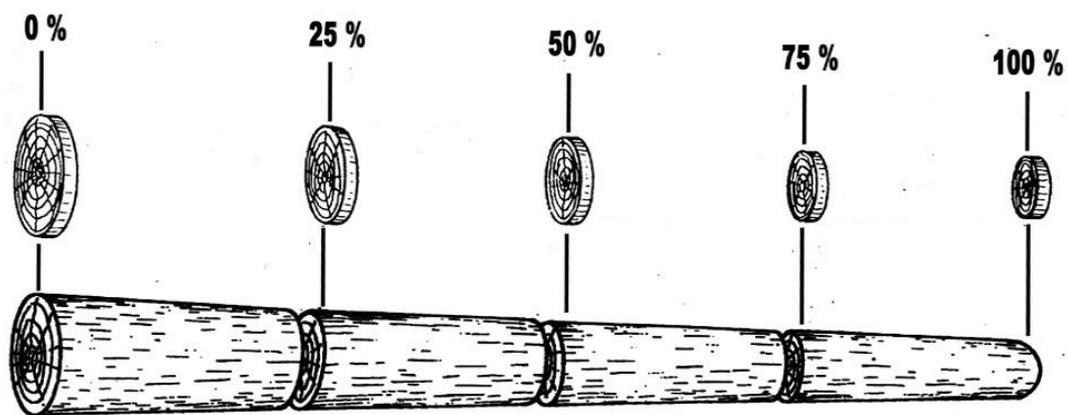
#### 3.1 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS

Para a condução do estudo foi utilizada madeira da espécie *Acacia mearnsii* de Wild., proveniente de plantios comerciais da empresa TANAC S.A, localizados no município de Cristal – RS, a uma latitude 30°59'59"S e a uma longitude 52°02'54"O, na Zona Centro-Sul do Estado do Rio Grande do Sul, às margens do Rio Camaquã.

Foram coletadas cinco árvores de cada progênie avaliada (árvores clonais e de área de produção de sementes, APS), com idade aproximada de sete anos. O material foi selecionado aleatoriamente nos plantios, observando seu vigor e estado sanitário (ausência de doenças aparentes).

As árvores foram derrubadas e seccionadas em cinco discos a diferentes alturas: base, 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial (Figura 7) e posteriormente encaminhadas para o Laboratório de Produtos Florestais da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) para o processamento e análises.

Figura 7 – Esquema de seccionamento das árvores



Fonte: autora, adaptado de Almeida et al. (2015).

Os cavacos utilizados para os cozimentos foram coletados diretamente da pilha de cavacos na Empresa, selecionados após as análises químicas, anatômicas, morfológicas e de densidade das madeiras.

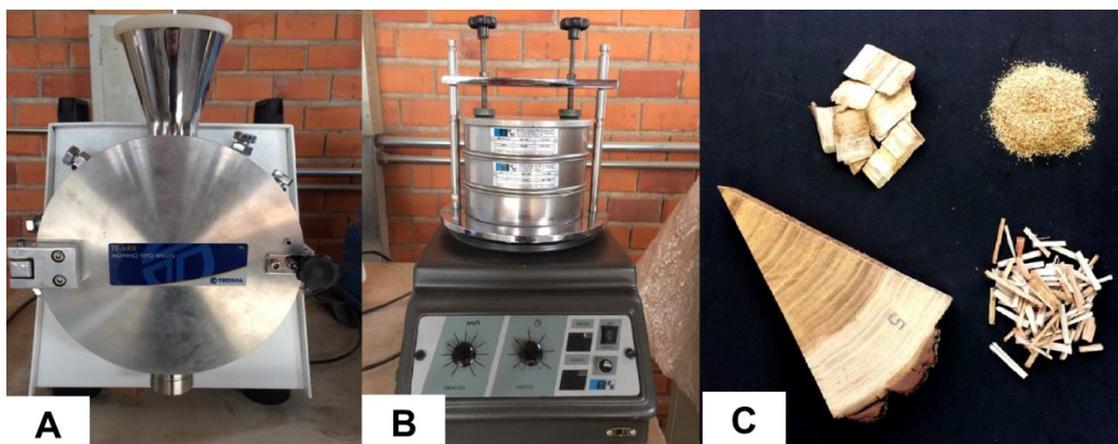
### 3.2 PREPARAÇÃO DO MATERIAL

Os discos foram secos ao ar, para evitar o desenvolvimento de fungos e consequente perda de massa. Após a secagem, foram seccionados em cunhas pelo método do quarteamento, selecionando-se duas cunhas opostas de cada disco para as análises químicas e anatômicas e as outras duas para a determinação da densidade básica.

O processamento do material para as análises químicas, FTIR (Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier) e Cromatografia seguiu as normas de preparo de material da TAPPI T264 om-88, na qual as cunhas de todas as posições das árvores foram seccionadas em cavacos, posteriormente em palitos e em seguida moídas em moinho do tipo Willey para transformação em serragem (Figura 8). Desta forma, prepararam-se amostras compostas, para clone e APS.

A serragem foi classificada utilizando peneiras vibratórias com mesh conhecido, utilizando-se nas análises químicas a fração que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh. O pó foi armazenado para análise em FTIR.

Figura 8 – Etapas do processamento do material em laboratório



Fonte: autora.

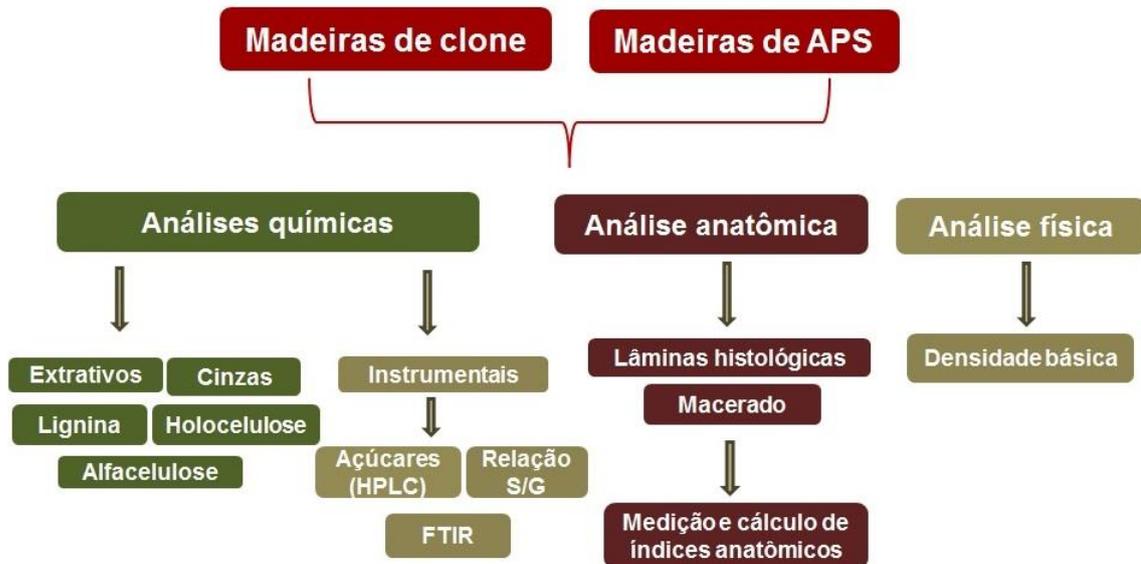
Em que: A = moinho do tipo Willey; B = peneiras vibratórias utilizadas para classificação; C = cunhas, cavacos, palitos e serragem.

Após o processamento, a serragem foi armazenada em frascos de vidro fechados para manter a umidade constante. Antes de realizar as análises químicas,

foi determinada a umidade do material para a compensação do peso absolutamente seco (a.s), conforme a norma TAPPI T 210 cm-93.

Para o melhor entendimento, um diagrama é apresentado com as análises realizadas nas madeiras de *Acacia mearnsii* (Figura 9).

Figura 9 – Diagrama das análises realizadas nas madeiras de *Acacia mearnsii*



Fonte: autora.

Os cavacos utilizados na polpação foram secos ao ar e, após atingirem umidade de equilíbrio com o ambiente, foram selecionados e armazenados em ambiente fechado até a sua utilização.

### 3.3 DENSIDADE BÁSICA

As cunhas destinadas a esta análise foram identificadas (Figura 10) e imersas em água para saturação, onde permaneceram até atingir peso constante. Desta forma, determinou-se o volume verde ou saturado, em cm<sup>3</sup>, utilizando o método da Balança Hidrostática segundo a norma NBR 11941 (2003) e a massa seca (Mo), em gramas, que foi obtida nas cunhas depois de secas em estufa a 105°C até atingirem peso constante, por meio da equação 1:

$$P_b = \frac{M_o}{V_u} \quad (\text{Equação 1})$$

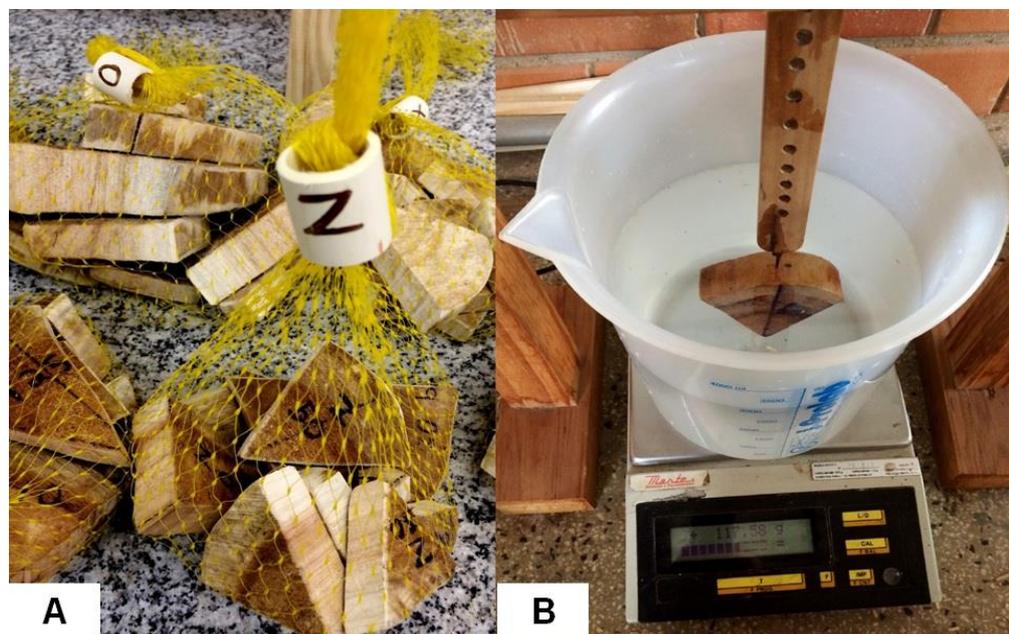
Em que:

$P_b$  = densidade básica, em  $\text{g}/\text{cm}^3$

$M_o$  = massa seca em estufa ( $105^\circ\text{C}$ ), em gramas;

$V_u$  = volume verde, ou saturado, em  $\text{cm}^3$ .

Figura 10 – Procedimentos para a determinação da densidade básica da madeira



Fonte: autora.

Em que: A = cunhas preparadas para a imersão; B = pesagem pelo método da balança hidrostática.

### 3.4 DESCRIÇÃO ANATÔMICA E MORFOLOGIA DAS FIBRAS

#### 3.4.1 Descrição anatômica

O preparo das lâminas histológicas seguiu a técnica padrão (Burger; Richter, 1991). Os corpos de prova (blocos) foram confeccionados a partir das cunhas de madeira, separando-se o cerne do alburno, orientados nos planos longitudinal, tangencial e transversal, além de amostras para produção do macerado.

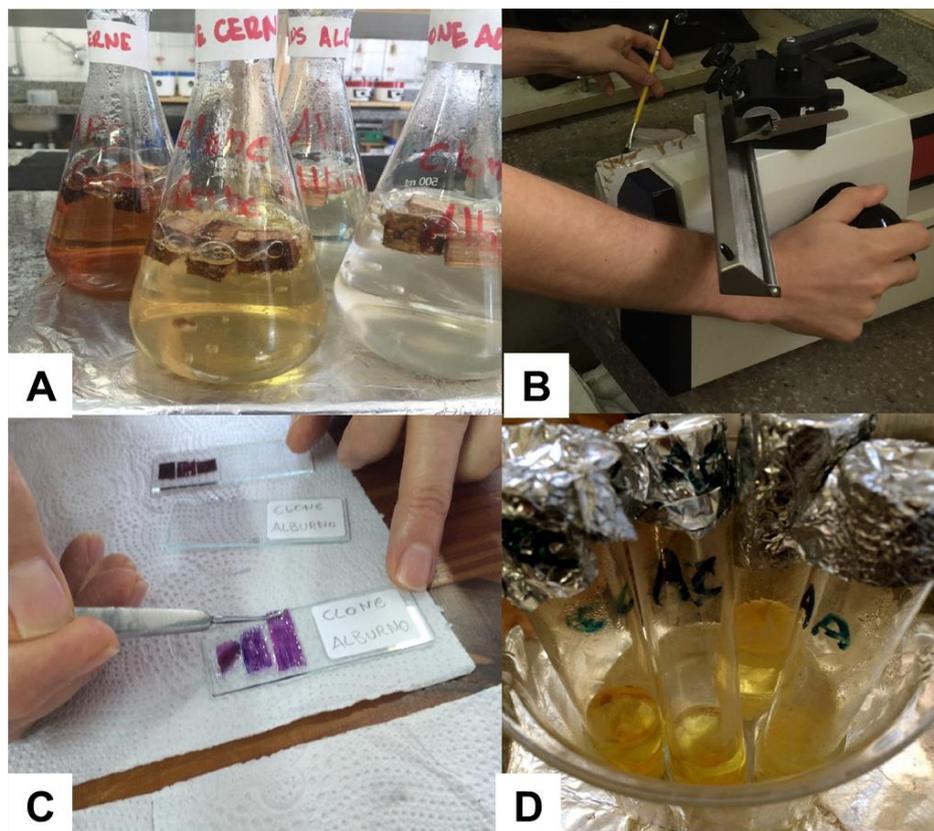
Os blocos foram fervidos em água durante 15 horas (Figura 11A). Posteriormente, os corpos de prova foram seccionados em micrótomo de deslize,

regulado para obtenção de cortes com espessura de 20 $\mu$ m (Figura 11B), coloridos com astrablau, desidratados em série alcoólica crescente (50%, 70%, 90%, duas vezes álcool absoluto), e finalmente em xilol. No preparo das lâminas permanentes, utilizou-se *Entellan* como meio de montagem (Figura 11C).

### 3.4.2 Morfologia das fibras

Para dissociação do tecido lenhoso (Figura 11D), utilizou-se o método de maceração com ácido nítrico-acético (Freund, 1970); o macerado foi corado com safranina 1% e, na montagem de lâminas, utilizou-se *Entellan*.

Figura 11 – Processo de confecção de lâminas anatômicas e macerado de fibras



Fonte: autora.

Onde: A = Fervura das madeiras; B = corte da madeira em micrômetro; C = confecção das lâminas; D= fervura para produção do macerado de fibras.

Após a confecção das lâminas, foram realizadas observações em microscópio para medições de parâmetros anatômicos e morfológicos (comprimento e largura da fibra e diâmetro do lúmen) e posterior cálculo dos índices morfológicos, conforme as equações 2 a 5.

Com a medição dos parâmetros morfológicos, como diâmetro do lume, largura da fibra, comprimento da fibra e espessura da parede, calculou-se os índices:

Índice de Runkel:

$$IR = \frac{2e}{d} \quad (\text{Equação 2})$$

Fração parede:

$$FP \% = \frac{2e}{D} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Coefficiente de flexibilidade:

$$CF \% = \frac{d}{D} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Índice de Enfeltramento:

$$IE = \frac{c}{D \div 1000} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:

d = diâmetro do lume ( $\mu\text{m}$ );

D = largura da fibra ( $\mu\text{m}$ );

c = comprimento da fibra (mm);

e = espessura de parede ( $\mu\text{m}$ ).

### 3.5 ANÁLISES QUÍMICAS

#### 3.5.1 Cinzas da madeira

Para a determinação dos componentes minerais da madeira, foi utilizada a norma TAPPI T211 om-93, quantificando-se o material (1g de serragem absolutamente seca - a.s) incinerado em mufla a 525°C por 3 horas, em cadinhos de porcelana (Figura 12), com a realização de seis repetições.

Figura 12 – Procedimento de determinação de cinzas da madeira



Fonte: autora.

Em que: A = Mufla utilizada para a incineração das amostras de madeira; B = cadinhos com amostra antes e após a incineração a 525°C.

O teor de cinzas foi determinado gravimetricamente, em razão do peso absolutamente seco da madeira conforme a equação 6:

$$\text{Teor de cinzas \%} = \frac{PC}{P} \cdot 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Em que:

PC = Peso das cinzas, em gramas.

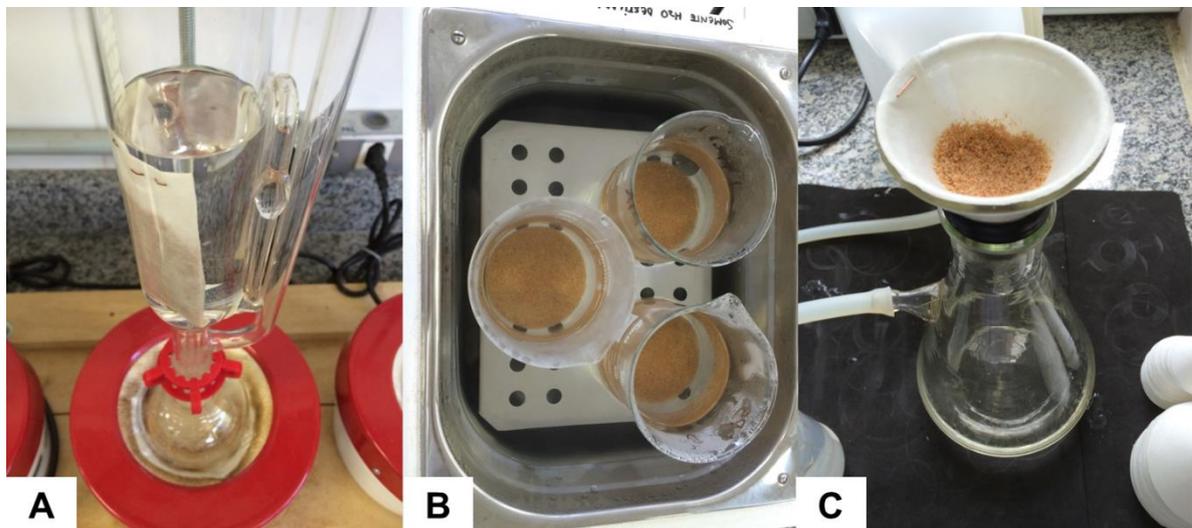
P = Peso da serragem (a.s), em gramas.

### 3.5.2 Extrativos totais da madeira

Utilizou-se a norma TAPPI T204 cm-85, com adaptações: foram pesados 2g de amostra absolutamente seca (a.s), que foram extraídas, em triplicata, em extrator do tipo soxhlet durante 7 horas em uma mistura de etanol e tolueno 1:2, e posteriormente, em uma solução de etanol pelo período de 5 horas.

Após a extração, as amostras foram retiradas cuidadosamente do cartucho em que permaneceram durante a extração e foram transferidas para béquers com água destilada e estes foram levados ao banho-maria com temperatura de 90°C durante 1 hora (Figura 13).

Figura 13 – Etapas do processo de extração da madeira de *Acacia mearnsii*



Fonte: autora

Em que: A = Extração no extrator de Soxhlet; B = Extração com água em banho-maria; C = filtragem da amostra.

Ao final das extrações, a serragem foi filtrada com o auxílio de uma bomba de vácuo em papel-filtro e, posteriormente, a amostra foi acondicionada em estufa à 105°C até peso constante. O teor de extrativos totais foi determinado gravimetricamente, conforme a equação 7:

$$\text{Teor de extrativos totais \%} = \frac{P1 - P2}{P1} \cdot 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Em que:

P1 - Peso inicial da amostra, em gramas;

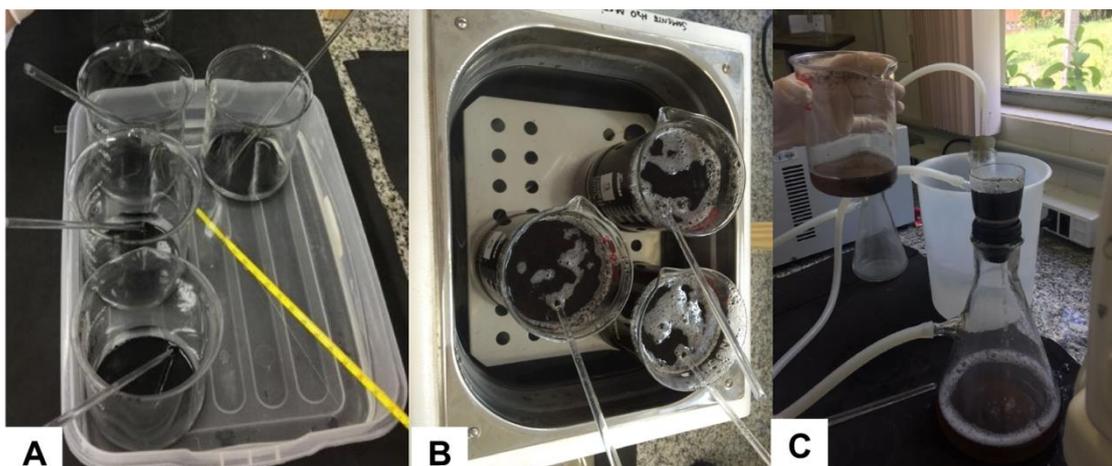
P2 - Peso da amostra livre de extrativos, seca em estufa, em gramas.

### 3.5.3 Lignina insolúvel em ácido (Klason)

Para a determinação da lignina insolúvel em ácido (Klason), foi utilizada a norma TAPPI T222 om-98, na qual foram adicionados 15 mL de ácido sulfúrico a 72% em uma amostra de 1g serragem a.s e livre de extrativos, deixando-se reagir durante 2 horas em banho-maria à temperatura de 20°C. Após este período, adicionou-se 560 mL de água destilada, posteriormente, a amostra foi transferida para um banho-maria à temperatura de 90°C, durante 4 horas.

Ao final da reação, a amostra foi filtrada em cadinhos de porosidade média com o auxílio de uma bomba de vácuo (Figura 14). As análises foram realizadas em triplicata.

Figura 14 – Procedimento de obtenção da lignina Klason



Fonte: autora.

Em que: A = amostra em banho-maria a 20°C; B = amostra em banho-maria a 90°C; C = filtragem da amostra de lignina.

Após, os cadinhos foram acondicionados em estufa a 105°C para posterior pesagem. O teor de lignina foi calculado pela equação 8:

$$\text{Lignina \%} = \frac{P1}{P2} \cdot 100 \quad (\text{Equação 8})$$

Em que:

P1 - Peso do resíduo, em gramas;

P2 - Peso inicial da amostra (a.s), livre de extrativos, em gramas.

Como o cálculo leva em consideração a madeira livre de extrativos como sendo 100%, deve-se corrigir o valor calculado, sendo esta correção definida pela Equação 9:

$$\%L_{\text{cor}} = \frac{P1}{P2} \cdot (100 - \text{TE}\%) \quad (\text{Equação 9})$$

Em que:

%L<sub>cor</sub> - Teor de lignina corrigida, em porcentagem;

P1 - Peso do resíduo, em gramas;

P2 - Peso inicial da amostra (a.s), livre de extrativos, em gramas.

TE% - Teor de extrativos da amostra, em porcentagem.

### 3.5.4 Holocelulose

Para a determinação da fração holocelulose seguiu-se a norma de Wise et al. (1946), pelo método de deslignificação em meio ácido.

Foram pesados 2g de serragem livre de extrativos a.s e então adicionados 2g de acetato de sódio, 4g de clorito de sódio e 80mL de água destilada. Deixou-se reagir, em banho-maria na temperatura de 70°C, durante 2 horas, adicionando novamente os reagentes químicos na mesma quantidade utilizada no início da reação. Após 4 horas, as amostras foram filtradas em cadinhos de porosidade média, com 1L de água destilada, a fim de neutralizar o pH da amostra (Figura 15).

Todo o procedimento foi realizado em triplicata, em capela de exaustão para evitar a contaminação pelo dióxido de cloro liberado durante o processo. O teor de holocelulose foi calculado conforme a equação 10 :

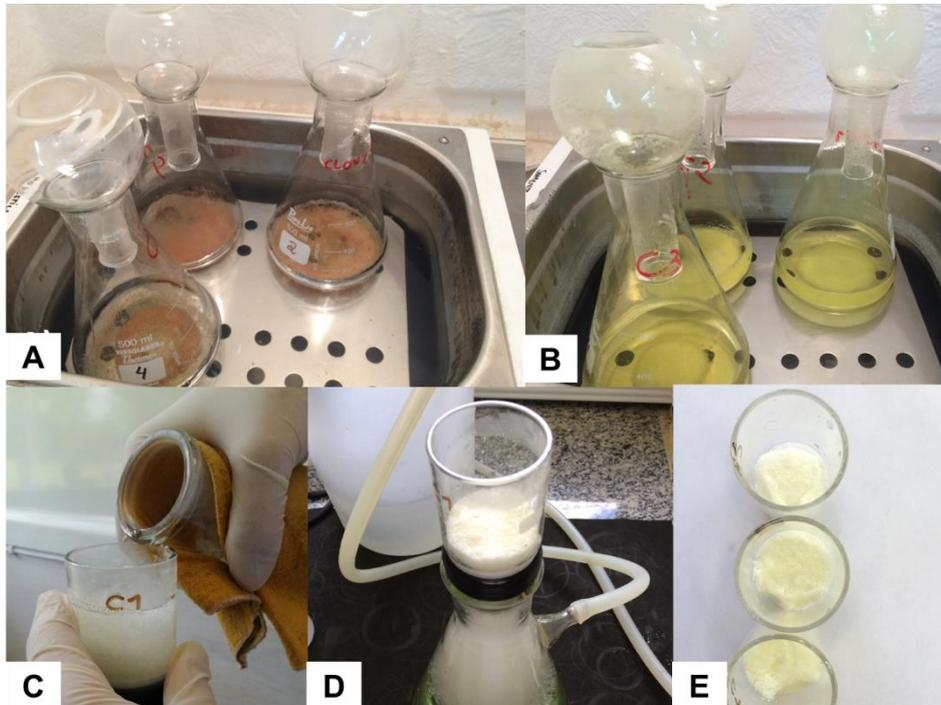
$$\text{Holocelulose \%} = \frac{Ph}{P} \cdot 100 \quad (\text{Equação 10})$$

Em que:

Ph - Peso da holocelulose, em gramas;

P - Peso inicial da amostra (a.s), livre de extrativos, em gramas.

Figura 15 – Etapas do processo de obtenção de holocelulose



Fonte: autora.

Em que: A = serragem acondicionada em banho-maria; B = serragem em processo de reação com os químicos adicionados; C e D = processo de filtragem da amostra; E = amostra filtrada e seca.

A holocelulose deve ser corrigida considerando-se o teor de extrativos da amostra, conforme a equação 11:

$$\text{Holocelulose corrigida (\%)} = \%H \cdot (100 - TE\%) \quad (\text{Equação 11})$$

Em que:

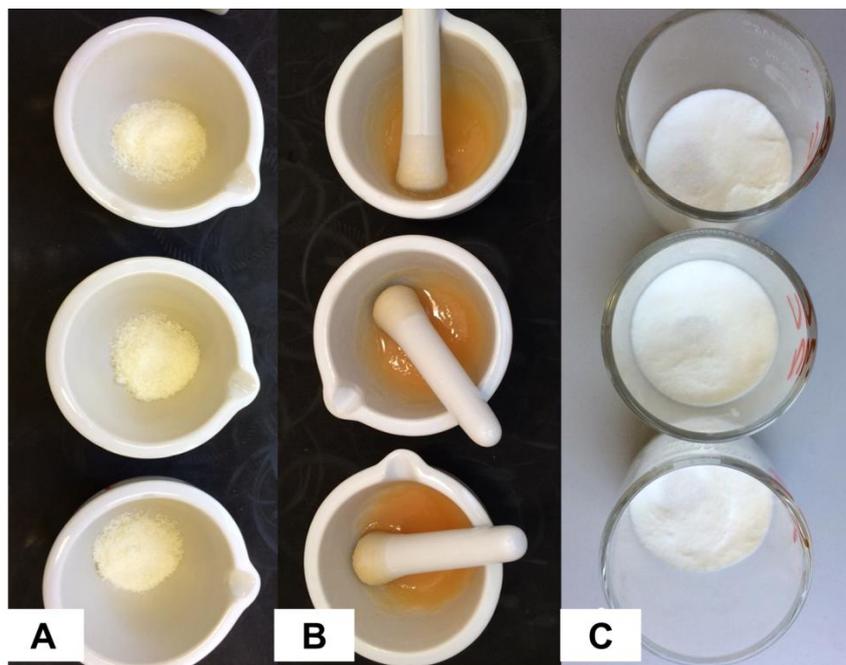
%H – Teor de holocelulose, em gamas;

TE% - Teor de extrativos da amostra, em porcentagem.

### 3.5.5 Alfa-celulose

Segundo a norma TAPPI T203 cm-99, utilizou-se 1g de amostra livre de extrativos e deslignificada (fração holocelulose), que foi pesada e colocada em almofariz para passar pelo processo de maceração (Figura 16), com a adição de 15mL de hidróxido de potássio (KOH) a 17,5%, realizada em triplicata.

Figura 16 – Etapas do processo de obtenção da fração alfa-celulose



Fonte: autora.

Em que: A = amostra de holocelulose; B = amostra com KOH para maceração; C = amostra de alfa-celulose filtrada.

Posteriormente, as amostras foram filtradas com água destilada com o auxílio de uma bomba de vácuo, em cadinhos de porosidade média. A amostra foi armazenada em estufa a 70°C até estar completamente seca. O teor de alfa-celulose foi determinado pela equação 12:

$$\text{Alfa-celulose(\%)} = \frac{P_h}{P_\alpha} \times 100 \quad (\text{Equação 12})$$

Em que:

$P_h$  = Peso da holocelulose (a.s), em gramas.

$P_\alpha$  = Peso da alfa-celulose, em gramas.

A alfa-celulose deve ser corrigida (Equação 13), em função de considerar como 100% a madeira livre de extrativos e lignina.

$$\text{Alfacor (\%)} = \frac{\%H_{cor} \cdot T_\alpha}{100} \quad (\text{Equação 13})$$

Em que:

Alfacor = Alfa-celulose corrigida, em porcentagem;

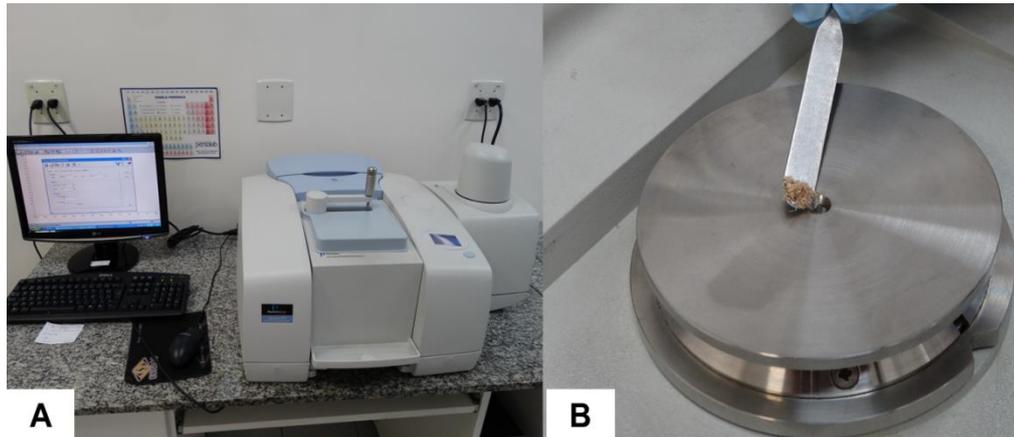
$\%H_{cor}$  = Holocelulose, corrigida, em porcentagem;

$T_\alpha$  = Teor de Alfa-celulose, em porcentagem.

### 3.6 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

O modelo de Infra-vermelho que utiliza transformada de Fourier como método de avaliação, utilizado neste trabalho, foi o Spectrum™ 400 da PerkinElmer (Figura 17), para verificar a diferença de grupos funcionais entre as madeiras de clone e APS.

Figura 17 – Aparelho de FTIR



Fonte: autora.

Onde: A = aparelho Spectrum™ 400; B = amostra de serragem sendo adicionada no aparelho.

### 3.7 DETERMINAÇÃO DE CARBOIDRATOS TOTAIS

Para a determinação dos carboidratos (açúcares da madeira) por cromatografia líquida foi utilizada a amostra de serragem livre de extrativos e preparada conforme norma do LAP (Laboratory Analytical Procedure, 2008). Esta análise foi realizada no Laboratório de Pesquisa em Tratamentos de Efluentes e Resíduos (LATER) da UFSM.

Inicialmente, foi pesado  $200 \pm 10,0\text{mg}$  de amostra em um tubo de teflon previamente tarado. Após a pesagem, foram adicionados 3mL de ácido sulfúrico a 72% em cada um dos tubos, seguido de uma leve agitação para homogeneizar as amostras. O procedimento foi realizado em triplicata, para assegurar exatidão dos resultados.

Os tubos foram adicionados a um banho maria a  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  e incubados durante o período de 60 minutos. Ao fim do processo de hidrólise ácida, adicionou-se 84mL de água deionizada, promovendo diluição do ácido. Então, os tubos foram fechados, e novamente agitados e em seguida, foram colocados em autoclave durante o período de 1 hora a  $121^\circ\text{C}$ . Após, os tubos foram devidamente esfriados até temperatura ambiente.

As amostras hidrolisadas foram então neutralizadas a pH 5-6, utilizando carbonato de cálcio para o ajuste, verificado através de fitas de pH. Após decantação, o sobrenadante foi coletado de cada amostra e armazenado a temperatura de  $4-8^\circ\text{C}$ .

A concentração dos açúcares (galactose, manose, glicose, xilose e arabinose) foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um detector de índice de refração (HPLC-RID). O sistema cromatográfico empregado foi um equipamento Shimadzu (Tokio, Japão) equipado com degaseificador DGU-20A<sub>5</sub>, bomba quaternária LC-20AT, controlador do sistema CBM-20A, amostrador automático SIL-20A, forno para coluna CTO-20A, detector de índice de refração RID-10A e *software* LCsolution. As condições cromatográficas estão descritas na Tabela 1. Para tanto, as amostras foram diluídas em água ultrapura (1:10 v.v<sup>-1</sup>) e, após, passadas em filtro para seringa com membrana politetrafluoretileno (PTFE 13 mm x 0,22 µm).

Tabela 1 – Condições cromatográficas utilizadas na determinação de açúcares

<b>Condições cromatográficas</b>	
Coluna	Aminex HPX-87H (300 mm x 7,8 mm x 9 µm)
Temperatura	55 °C
Fase móvel	Água ultrapura contendo 5 mmol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Vazão	0,6 mL.min <sup>-1</sup>
Modo de eluição	Isocrático
Volume de injeção	20 µL

Fonte: autora.

Os padrões utilizados foram: D (+) Manose (≥ 99%); D (+) Galactose (≥ 98%); D (+) Glicose anidra (≥ 96%); D (+) Xilose (≥ 99%); L (+) Arabinose (≥ 98%), todos da Sigma-Aldrich, de Munique, Alemanha.

### 3.8 RELAÇÃO SIRINGIL/GUAIACIL DA LIGNINA – S/G

Para a determinação da relação siringil/guaiacil, foi utilizado o método da oxidação alcalina da madeira com nitrobenzeno, seguida por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), de acordo com Lin e Dence (1992), com adaptações. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Madeira da Universidade Federal de Lavras, em Minas Gerais.

Para tal, inicialmente foram pesados 200mg de serragem na fração 40/60mesh, livre de extrativos, que foram colocados em reatores de aço inox com 7mL de

solução aquosa de NaOH e 0,5mL de nitrobenzeno. Os reatores, lacrados, foram transferidos para um banho de glicerina por duas horas e meia, na temperatura de 170°C. Passado este período, o material oxidado foi extraído em funis de separação, sendo realizadas três extrações de dois minutos com a utilização de 30mL de clorofórmio em cada uma, além da adição de 2,5mL de ácido clorídrico na segunda extração, somente. A fase orgânica coletada foi mantida em capela até a evaporação do solvente.

Posteriormente, a amostra foi transferida para um balão volumétrico de 50mL e o volume foi completado com uma solução de acetonitrila/água na proporção 1:1(v/v). A solução foi filtrada em membrana de celulose regenerada de 0,45µm para remoção dos compostos de alta massa molar e depois analisada em HPLC.

O aparelho HPLC utilizado foi o modelo Shimadzu CBM-20A, equipado com detector UV-SPD-20A, operando em comprimento de onda de 280nm. As condições cromatográficas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições cromatográficas do HPLC utilizado na determinação da relação S/G

<b>Condições cromatográficas</b>	
Coluna	LC 18
Temperatura	40 °C
Fase móvel	Acetonitrila:água (1:6 v/v) com pH ajustado 2,6
Vazão	1,0 mL min <sup>-1</sup>
Volume de injeção	10 µL

Fonte: autora.

Os padrões utilizados foram siringaldeído e vanilina, e a relação siringil/guaiacil (S/G) da madeira foi determinada pela relação entre estes compostos. Foi realizada duplicata com repetição, para cada amostra.

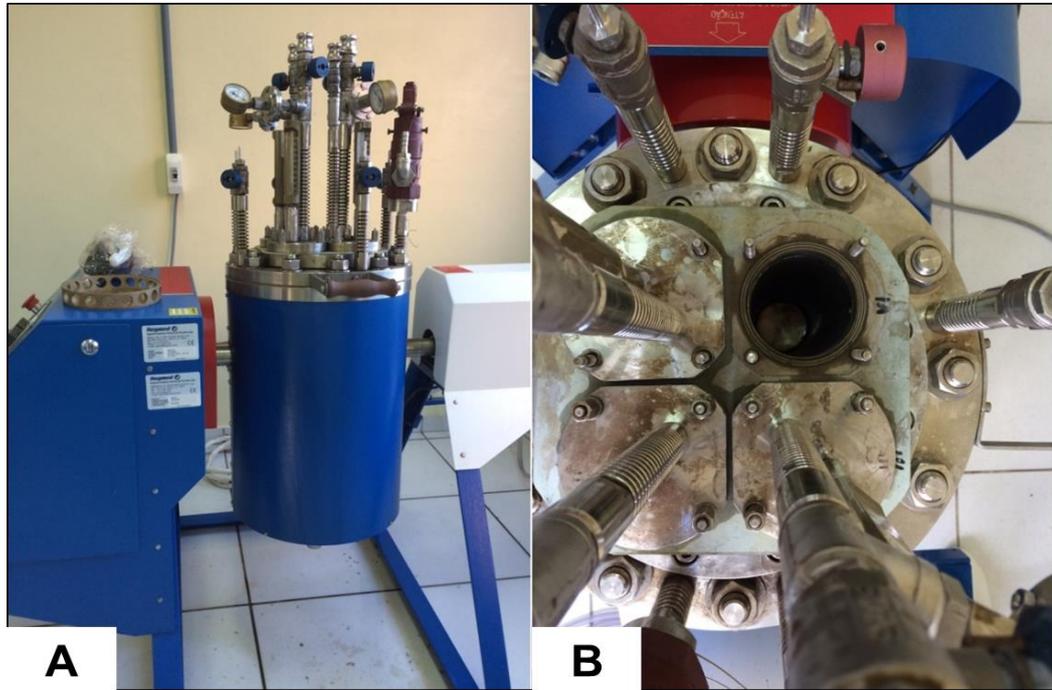
### 3.9 COZIMENTOS KRAFT

Os cavacos destinados à polpação kraft foram secos ao ar, e sua umidade foi determinada secando-se as amostras em estufa a 105°C.

O processo de polpação foi realizado no Laboratório de celulose e papel da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL), utilizando um digestor rotativo REGMED AUE/20 de 4 reatores individuais (Figura 18), com capacidade de 1 litro cada,

aquecidos eletricamente e dotados de termômetro e manômetro, possibilitando a realização de quatro cozimentos em uma única batelada.

Figura 18 – Digestor rotativo e seus reatores



Fonte: autora.

Em que A = digestor AUE/20; B = detalhes dos reatores individuais.

Para a execução dos cozimentos foram utilizados hidróxido de sódio (NaOH) sólido à 98% e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) tetra-hidratado, em escamas à 50%, ambos adquiridos da empresa Boraquímica em São Paulo – SP. Foram preparados 10L de cada solução, diluindo-se o reagente sólido em água, conforme a concentração desejada, filtrando as impurezas para a obtenção de uma solução limpa.

A concentração foi verificada por meio de de titulações específicas para cada solução (Apêndices A e B). Ao final da preparação, o NaOH foi utilizado na concentração de 146,96g/L como Na<sub>2</sub>O e o Na<sub>2</sub>S na concentração de 109,28g/L como Na<sub>2</sub>O.

Para a preparação do licor branco, foram consideradas as concentrações das soluções, a proporção licor/madeira, a sulfidez, o álcali ativo (AA) desejado e a umidade dos cavacos. Os tratamentos utilizados variaram apenas a carga de álcali ativo, mantendo fixas todas as outras condições dos cozimentos, conforme exemplificado na Tabela 3.

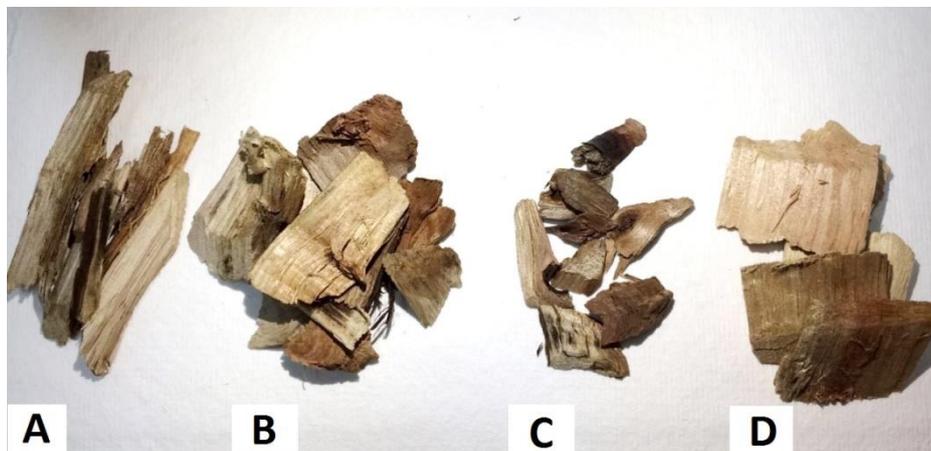
Tabela 3 – Condições empregadas no cozimento de *Acacia mearnsii*

<b>CONDIÇÕES DE COZIMENTO</b>	
Temperatura máxima	170°C
Tempo para atingir a temperatura	70 minutos
Tempo na temperatura máxima	80 minutos
Proporção Licor/Madeira	4/1
Sulfidez (S%)	25%
Álcali Ativo (AA)	Variável (14, 16,18, 20, 22 e 24 %)

Fonte: autora.

Para cada cozimento foram utilizados 200g a.s de cavacos, classificados conforme tamanho, retirando-se aqueles que mais se diferenciavam das dimensões ideais: de 1,5 a 2 cm de comprimento, 1,2 a 2,5 cm de largura e de 2 a no máximo 8 milímetros de espessura, chamados finos, superdimensionados, nós e outras impurezas (Figura 19).

Figura 19 – Classificação dos materiais não aceitos para o cozimento



Fonte: autora.

Em que: A = material com casca; B = cavacos com nós; C = finos; D = cavacos superdimensionados.

Após o cozimento, uma amostra de licor negro foi coletada para a determinação do pH e sólidos no licor e os cavacos amolecidos foram lavados com água em abundância em uma peneira de 100 mesh e então, as fibras foram individualizadas em desagregador laboratorial com 10 mil revoluções (Figura 20).

Figura 20 – Processo de lavagem e desagregação da polpa marrom

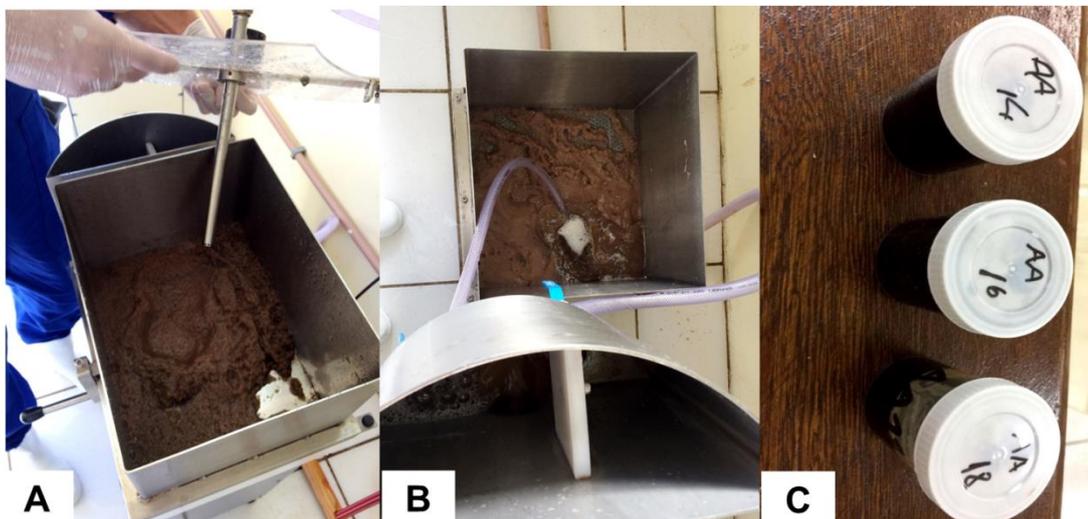


Fonte: autora.

Em que: A = Descarga de cavacos cozidos e separação do licor negro; B = lavagem da polpa marrom; C = desagregador laboratorial.

A polpa foi então depurada em equipamento Somerville, dotado de tela com 756 fendas de 0,15mm x 45mm, para a separação das fibras aceitáveis e os rejeitos de cozimento, que foram coletados na superfície da tela do depurador e secos em estufa a 105°C para posterior pesagem (Figura 21).

Figura 21 – Etapa de depuração da polpa e licor negro armazenado



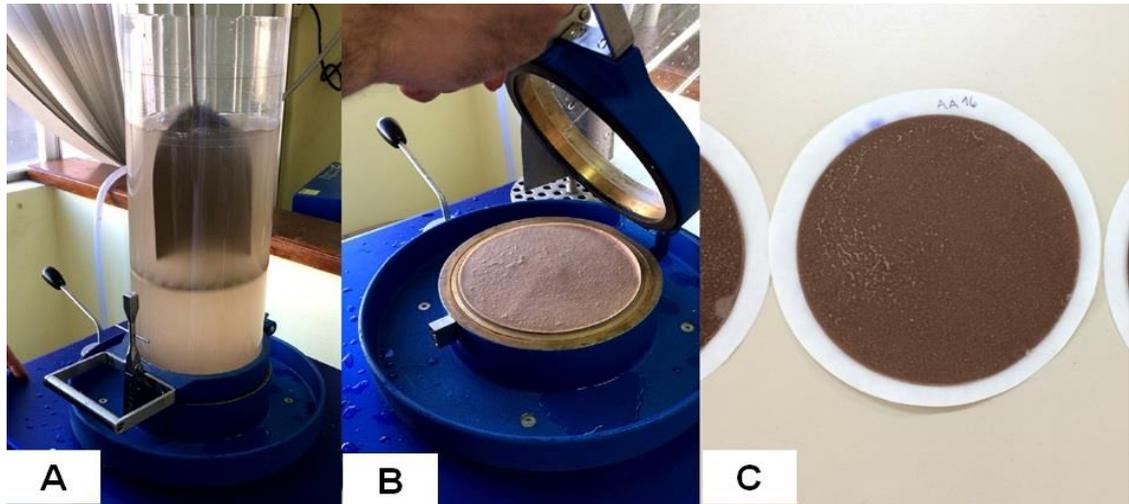
Fonte: autora.

Em que: A = depuração da polpa marrom; B = polpa já depurada; C = licor negro coletado dos diferentes tratamentos.

A polpa livre de rejeitos foi centrifugada e pesada para a obtenção do rendimento depurado, sendo posteriormente armazenada para a realização das

demais análises. Para a determinação do número kappa, foram confeccionadas folhas de gramatura indefinida no formador de folhas convencional REGMED (Figura 22). Os parâmetros avaliados nas polpas são descritos na Tabela 4.

Figura 22 – Confeção de folhas de polpa kraft marrom



Fonte: autora.

Em que: A = Suspensão aquosa; B = formação da folha; C = folha formada.

Tabela 4 – Parâmetros avaliados no cozimento Kraft

<b>PARÂMETRO</b>	<b>NORMA/ CÁLCULO</b>
<b>Rendimento bruto</b>	Relação entre peso seco da polpa e peso seco da madeira.
<b>Rendimento Depurado</b>	Relação entre peso seco da polpa depurada e peso seco de madeira.
<b>Rejeitos</b>	Relação entre peso seco de rejeitos e peso seco da madeira.
<b>pH do licor negro</b>	Leitura direta em pHmetro
<b>Número kappa</b>	TAPPI T 236 – om 85
<b>Sólidos no licor negro</b>	TAPPI T 650 om-89

Fonte: autora.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 DENSIDADE BÁSICA DAS MADEIRAS

Os valores de densidade básica, avaliados em clone e APS das madeiras de *Acacia mearnsii* não diferiram estatisticamente, conforme verificado na Tabela 5.

Tabela 5 – Densidade básica das madeiras de *Acacia mearnsii*

ÁRVORE	Densidade básica (g/cm <sup>3</sup> )	
	CLONE	APS
1	0,579	0,538
2	0,590	0,495
3	0,511	0,538
4	0,527	0,603
5	0,515	0,545
<b>Média</b>	<b>0,544 a</b>	<b>0,544 a</b>

Fonte: autora.

Em que: médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, a nível de 95% de probabilidade pelo teste de tukey.

As madeiras de *Acacia mearnsii* apresentaram resultados de densidade básica menores que os encontrados por Soares (2015), de 0,5840g/cm<sup>3</sup> e maiores que o avaliado por Segura et al. (2010), para a mesma espécie (0,516g/cm<sup>3</sup>). Foelkel (2008) cita que os valores de densidade da Acácia-negra situam-se em torno de 0,6g/cm<sup>3</sup>, valor encontrado também por Schneider et al. (2005) e muito próximo ao de Sansígolo et al. (1986) em árvores de sete anos de idade, com 0,621g/cm<sup>3</sup>. Searle e Owen (2005) obtiveram uma densidade ainda maior, de 0,663g/cm<sup>3</sup> em *Acacia mearnsii* nativas da Austrália.

É fato que a *Acacia mearnsii*, normalmente, possui valores mais elevados de densidade básica quando comparada às madeiras de *Eucalyptus* sp. Trugilho et al. (2004) avaliando 15 clones do gênero, destinados à produção de polpa celulósica, encontraram um valor de densidade básica média de 0,477g/cm<sup>3</sup>, sendo o valor máximo de 0,571g/cm<sup>3</sup> e o mínimo de 0,405g/cm<sup>3</sup>. De Sá (2014) obteve um valor médio de 0,474g/cm<sup>3</sup> para *Eucalyptus* spp., também destinado à polpação, enquanto que Diogo (2014) encontrou 0,510g/cm<sup>3</sup> em *Eucalyptus x urograndis*.

No processo de polpação, madeiras mais densas podem oferecer maior resistência ao corte na transformação de toras em cavacos, que se tornarão mais

espessos e irregulares, e conseqüentemente, terão maior dificuldade de impregnação do licor, ocasionando um maior teor de rejeitos de cozimento (FOELKEL, 2009a). No entanto, maiores densidades aumentam o volume de massa seca no digestor, promovendo menor consumo específico da madeira, ou seja, m<sup>3</sup> de madeira por tonelada de celulose (MOKFIENSKI et al., 2008; GOMIDE et al., 2010).

Queiroz et al. (2004), estudando a influência da densidade no processo de polpação, observaram que madeiras de baixa densidade (consideradas em seu trabalho com 0,447g/cm<sup>3</sup>) resultaram em polpas com alto rendimento, maiores do que aquelas produzidas por madeiras de densidade alta (0,552 g/cm<sup>3</sup>). Além do rendimento, espécies com baixas densidades normalmente exigem menores cargas alcalinas para atingir o grau de deslignificação desejado, resultando em menor agressividade do processo, o que, segundo Favaro (2015), preserva de forma mais efetiva os carboidratos.

Gomide et al. (2005) cita que os projetos industriais têm priorizado madeiras com densidades próximas a 500 kg/m<sup>3</sup> (0,500 g/cm<sup>3</sup>), indicando que a *Acacia mearnsii* deste estudo está dentro dos padrões considerados adequados para o processo de polpação. Porém, um fator, isoladamente, não fornece subsídio suficiente para tal afirmação. As características anatômicas e químicas, em conjunto da densidade básica, podem fornecer informações mais precisas sobre a qualidade da madeira para produção de polpa celulósica.

## 4.2 PROPRIEDADES ANATÔMICAS E MORFOLÓGICAS DAS MADEIRAS

### 4.2.1 Descrição anatômica

As madeiras de clone e de APS apresentaram pequenas diferenças nas medições dos elementos avaliados. Dessa forma, as características anatômicas de ambas são detalhas na Tabela 6 e a descrição da madeira de APS é apresentada a seguir:

**Vasos:** pouco numerosos ( $13 \pm 2,2$  (10 – 17) poros/mm<sup>2</sup>) e, ocupando  $13 \pm 2,4$  % do volume da madeira. Porosidade difusa, poros múltiplos radiais de 2-5 (49%), solitários (40%) e múltiplos racemiformes de 3-6 (11%), circulares ou ovais ( $113 \pm 22$  (60 – 160)  $\mu$ m), de paredes finas a espessas ( $5,8 \pm 1,2$  (3,8 – 7,5)  $\mu$ m)

(Figuras 23A e B). Elementos vasculares curtos ( $323 \pm 72$  (200 – 460)  $\mu\text{m}$ ), com placas de perfuração simples, oblíquas ou transversais ao vaso, apêndices curtos ( $34 \pm 22$  (10 – 100)  $\mu\text{m}$ ), geralmente em uma extremidade. Pontoações intervasculares pequenas e arredondadas ( $6,3 \pm 0,6$  (5,2 – 7,2)  $\mu\text{m}$ ), alternas, ornamentadas, por vezes, coalescentes, com abertura em fenda inclusa (Figura 23F). Pontoações raio-vasculares, semelhantes às intervasculares, mas menores ( $4,7 \pm 0,4$  (4,2 – 5,2)  $\mu\text{m}$ ). Espessamentos espiralados, ausentes. Conteúdos, presentes. Tiloses, ausentes.

**Parênquima axial:** pouco abundante, representando  $3 \pm 1,8\%$  do volume da madeira; paratraqueal escasso, unilateral. Conteúdos, pouco frequentes (Figura 23A e B). Células fusiformes raras de  $338 \pm 60$  (275 – 400)  $\mu\text{m}$  de altura. Séries parenquimáticas de  $345 \pm 87$  (175 – 487)  $\mu\text{m}$  de altura, com  $2,5 \pm 0,7$  (2 – 4) células (Figura 23F).

**Raios:** numerosos ( $6 \pm 0,9$  (4 – 7) raios/mm), ocupando  $10 \pm 1,7\%$  do volume da madeira, homogêneos, compostos inteiramente de células procumbentes (Figuras 23E e F). Os bisseriados predominantes (48%) de  $330 \pm 162$  (143 – 812)  $\mu\text{m}$  e 11 – 66 células de altura, trisseriados (41%), menos comumente tetrasseriados (4%); os unisseriados (7%), de  $113 \pm 58$  (55 – 313)  $\mu\text{m}$  e 4 – 19 células de altura. Raios agregados, raios fusionados e conteúdo, ausentes. Células envolventes, células radiais de paredes disjuntas e células perfuradas, ausentes.

**Fibras:** libriformes, de  $1160 \pm 205$  (800 – 1520)  $\mu\text{m}$  de comprimento, com  $21 \pm 3,7$  (15 – 28)  $\mu\text{m}$  de largura, e paredes finas a espessas  $3,5 \pm 0,6$  (2,5 – 4,4)  $\mu\text{m}$ , ocupando  $74 \pm 3,8\%$  do volume da madeira (Figura 23B). Fibras gelatinosas, presentes; espessamentos espiralados, fibras septadas e traqueídeos, ausentes.

**Outros caracteres:** variantes cambiais, tubos laticíferos e taniníferos, canais intercelulares, células oleíferas, células mucilaginosas, estratificação, e máculas medulares, ausentes. Cristais, presentes.

Para o lenho de clone, a descrição anatômica é muito próxima à de APS, sendo relatado a seguir:

**Vasos:** numerosos ( $22 \pm 5,6$  (13 – 38) poros/ $\text{mm}^2$ ), ocupando  $18 \pm 3,9\%$  do volume da madeira. Porosidade difusa. Poros em múltiplos radiais de 2-8 (44%), solitários (39%), e em múltiplos racemiformes de 3-10 (17%), circulares ou ovais

( $123 \pm 28$  (70 – 163)  $\mu\text{m}$ ) e de paredes finas a espessas ( $5 \pm 1,2$  (2,5 – 7,5)  $\mu\text{m}$ ) (Figura 24A e B). Elementos vasculares médios ( $358 \pm 52$  (250 – 450)  $\mu\text{m}$ ), com placas de perfuração simples, oblíquas ou transversais ao vaso; apêndices curtos ( $57 \pm 41$  (10 – 100)  $\mu\text{m}$ ), geralmente em uma extremidade. Pontoações intervasculares pequenas e arredondadas ( $5,5 \pm 0,4$  (5,2 – 6,2)  $\mu\text{m}$ ), alternas, ornamentadas, por vezes, coalescentes, com abertura em fenda inclusa (Figura 24F). Pontoações raio-vasculares, semelhantes às intervasculares, mas menores ( $4,3 \pm 0,6$  (3,1 – 5,2)  $\mu\text{m}$ ). Espessamentos espiralados, ausentes. Conteúdos, presentes. Tiloses, ausentes.

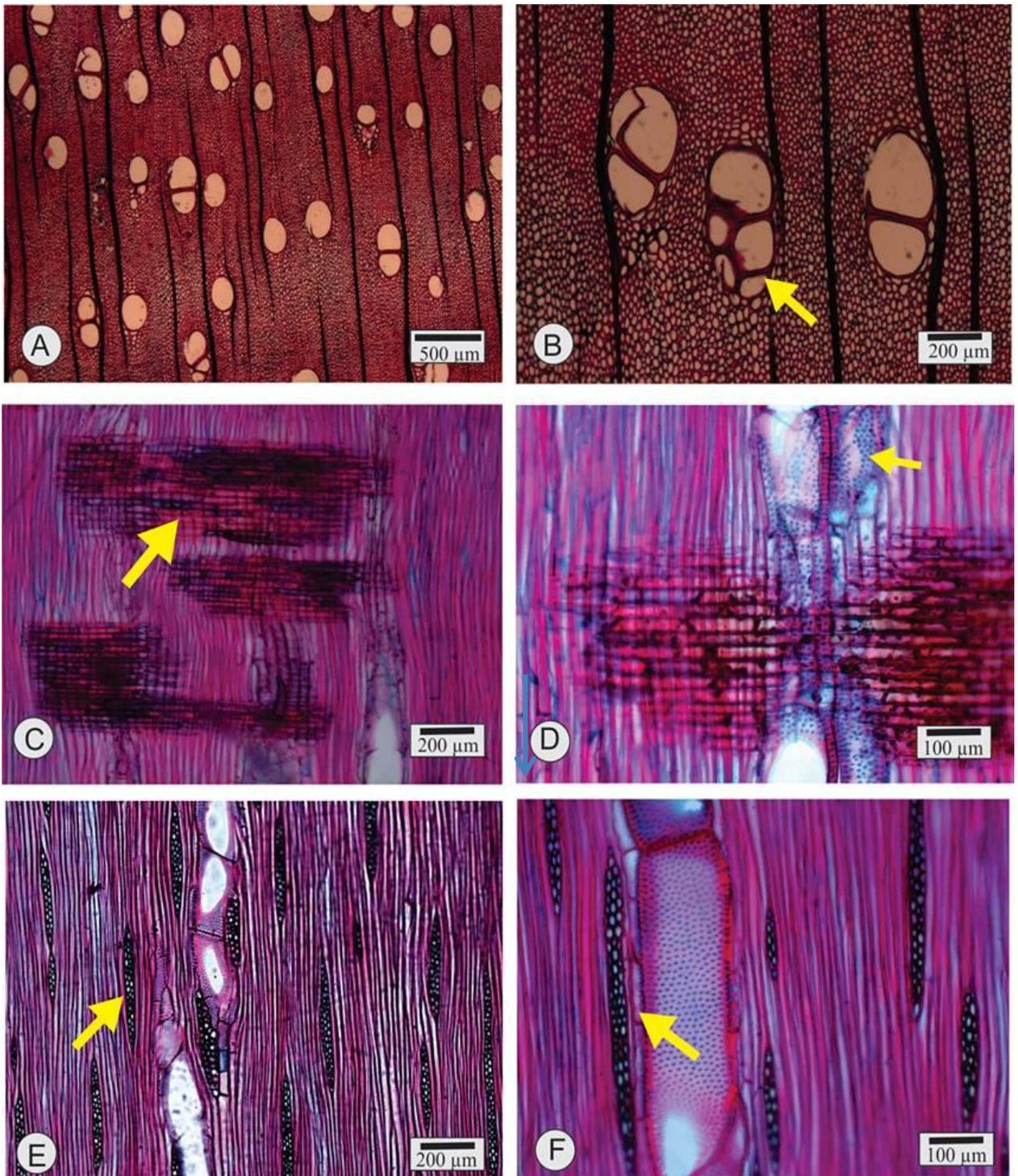
**Parênquima axial:** pouco abundante, representando  $4 \pm 1,5\%$  do volume da madeira; paratraqueal escasso, unilateral. Conteúdos, pouco frequentes (Figura 24A e B). Séries parenquimáticas de  $295 \pm 70$  (200 – 450)  $\mu\text{m}$  de altura, com  $2,7 \pm 0,9$  (2 – 5) células (Figura 23F). Cristais romboédricos raros.

**Raios:** numerosos ( $7 \pm 0,9$  (5 – 8) raios/mm), ocupando  $11 \pm 1,6\%$  do volume da madeira, com células de  $21 \pm 4,2$  (15 – 25)  $\mu\text{m}$  de largura; homogêneos, compostos inteiramente de células procumbentes (Figura 24E e F). Os bisseriados predominantes (75%), de  $228 \pm 82$  (88 – 438)  $\mu\text{m}$  e 5 – 29 células de altura, menos comumente trisseriados (9%); os unisseriados (16%), de  $81 \pm 36$  (50 – 188)  $\mu\text{m}$  e 3 – 13 células de altura. Raios agregados, raios fusionados e conteúdo, ausentes. Células envolventes, células radiais de paredes disjuntas e células perfuradas, ausentes.

**Fibras:** libriformes, de  $1042 \pm 167$  (700 – 1420)  $\mu\text{m}$  de comprimento, com  $17 \pm 3,8$  (11 – 25)  $\mu\text{m}$  de largura, e paredes finas a espessas  $3,2 \pm 0,6$  (2,5 – 5)  $\mu\text{m}$ , ocupando  $67 \pm 4,2\%$  do volume da madeira (Figura 24B). Fibras gelatinosas, presentes; espessamentos espiralados, fibras septadas e traqueídeos, ausentes.

A descrição anatômica encontra-se dentro do esperado para a espécie e próximo ao descrito por Marchiori (1990), para o lenho de *Acacia mearnsii*. A histometria do xilema, ou seja, a relação proporcional e distribuição entre os tecidos que compõem a madeira, encontram-se de acordo com a descrição de Foelkel (2008).

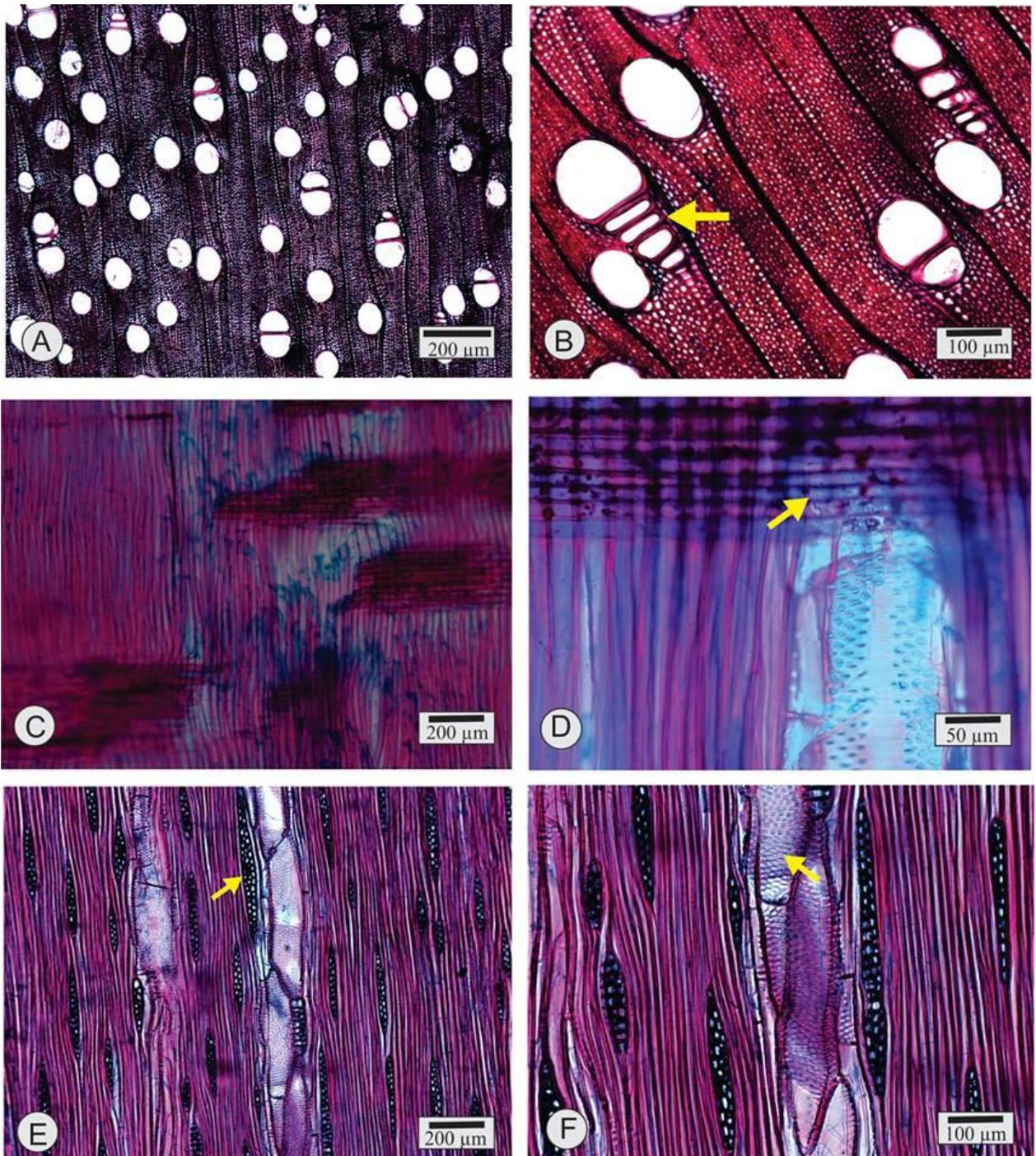
Figura 23 – Fotomicrografias do lenho de *Acacia mearnsii* (APS)



Fonte: autora.

Em que: A – Porosidade difusa, poros solitários e em múltiplos radiais (seção transversal). B – Poros em múltiplos racemiformes (seta), em maior aumento no mesmo plano. C – Tecido radial com raios compostos inteiramente de células procumbentes (seta). D – Vasos com placas de perfuração simples, (seta) na seção radial. E – Seção tangencial com raios multisseriados (seta). F – Na mesma seção, elemento vascular com placas de perfuração simples, pontoações intervasculares ornamentadas, por vezes coalescentes, raios, e parênquima axial (seta).

Figura 24 – Fotomicrografias do lenho de *Acacia mearnsii* (clone)



Fonte: autora.

Em que: A – Porosidade difusa, poros solitários e em múltiplos radiais (seção transversal). B – Poros em múltiplos radiais (seta), em maior aumento no mesmo plano. C,D – Tecido radial homogêneo composto inteiramente de células procumbentes (seta), elementos vasculares com placas de perfuração simples. E – Seção tangencial, raios multisseriados com mais de 3 células de largura (seta). F – Vasos com placas de perfuração simples, pontoações intervasculares ornamentadas (seta), por vezes coalescentes, raios, e parênquima axial (seção tangencial).

Para o melhor entendimento das dimensões dos caracteres anatômicos, a Tabela 6 descreve os valores médios, mínimos e máximos, e desvios-padrão encontrados para as madeiras de *Acacia mearnsii*.

Tabela 6 – Características anatômicas do lenho de *Acacia mearnsii* De Wild. (Clone e APS)

Elementos	CLONE				APS			
	Min	Med	Máx	$\sigma$	Min	Med	Máx	$\sigma$
<b>Raios</b>								
Fração de raios (%)	9	11	13	1,6	8	10	12	1,67
Frequência de raios (raios/mm)	5	7	8	0,9	4	6	7	0,96
Altura de raios unisseriados ( $\mu\text{m}$ )	50	81	188	35,6	55	113	313	58,7
Largura de raios unisseriados ( $\mu\text{m}$ )	7,5	10,4	12,5	2	7,5	11,3	12,5	1,46
Altura de raios multisseriados ( $\mu\text{m}$ )	87,5	228	438	82,5	143	330	813	162,6
Largura de raios multisseriados ( $\mu\text{m}$ )	15	20,5	25	4,14	15	21,8	37,5	5,02
<b>Parênquima axial</b>								
% parênquima	2	3,83	5	1,47	0	3,16	15	1,83
Altura de parênquima ( $\mu\text{m}$ )	200	295	450	69,7	175	346	487	87,3
<b>Vasos</b>								
% vasos	13	17,8	24	3,97	9	13,1	16	12,4
Abundância de vasos (vasos/mm <sup>2</sup> )	13	22	38	5,61	10	13	17	2,4
Diâmetro do lúmen dos vasos ( $\mu\text{m}$ )	70	122,8	163	27,6	60	113	160	21,5
Comprimento de vasos ( $\mu\text{m}$ )	250	358	450	52	200	323	460	72

Fonte: autora

Em que: Min = valor mínimo; Med = valor médio; Máx = valor máximo e  $\sigma$  = desvio padrão.

As dimensões dos elementos anatômicos da madeira se tornam importantes no processo de produção de polpa por diversas razões, que envolvem desde a entrada do licor branco na madeira, com a exigência de seus capilares estarem disponíveis e bem distribuídos (FOELKEL, 2008), até nas propriedades dos papéis fabricados.

A madeira de *Acacia mearnsii* é conhecida nas indústrias de celulose por ter maior dificuldade de impregnação dos cavacos. Para Foelkel (2008) e Alves et al. (2011), os vasos, com suas diferentes dimensões e distribuições no lenho, podem afetar a etapa de impregnação.

Segundo Foelkel (2008), os elementos de vasos da *Acacia mearnsii* têm menor comprimento (de 230 a 280 $\mu\text{m}$ ), quando comparadas ao gênero *Eucalyptus*

sp., que possui um comprimento médio de 300 a 400 $\mu$ m. É possível observar que no lenho avaliado neste trabalho (Tabela 6), o comprimento dos vasos apresenta uma média de 358 e 323 $\mu$ m, para clone e APS, respectivamente, portanto, valores maiores do que os relatados pelo autor. Vasos menores e, conseqüentemente, menos distribuídos no lenho, podem afetar negativamente a etapa de impregnação. Entretanto, resultados posteriores a serem apresentados nesse estudo, condizentes aos cozimentos, indicam que a *Acacia mearnsii* não apresentou essa dificuldade.

É importante ressaltar que embora contribua para a impregnação dos cavacos e, conseqüentemente, melhore o desempenho da polpação, uma maior quantidade de vasos pode ser indesejável para polpas que serão destinadas à produção de papéis *P&W*, ou seja, papéis de imprimir e escrever. Foelkel (2007) e Queiroz (2002) citam que esses vasos podem ser arrancados da superfície da folha durante a impressão, pelo processo chamado de *vessel-picking*. Esse fenômeno acontece em decorrência de vasos aderidos na superfície do papel, que são facilmente arrancados no momento da impressão, resultando em uma área não impressa e em sujeira na impressora.

Além dos vasos, a proporção de parênquima radial e sua distribuição na madeira pode influenciar a entrada de licor na madeira. Para Foelkel (2008), o lenho de *Acacia mearnsii* contém menor proporção de parênquima radial quando comparada ao gênero *Eucalyptus* sp., embora neste trabalho isso não se confirme. O autor comenta que madeiras da espécie possuem de 5 a 7% de raios, enquanto que em clone e APS observou-se uma média de 10 a 11%. Ramos et al. (2011) relatam valores entre 11 a 13% de parênquima radial para *Eucalyptus grandis*, próximos aos avaliados para a *Acacia mearnsii*.

A etapa de impregnação de cavacos é fundamental para o sucesso da polpação e depende fortemente dos elementos anatômicos, porém, as possíveis desvantagens anatômicas nessa fase podem ser contornadas com adaptação das condições de cozimento, utilizando temperaturas mais baixas, por exemplo, no início do processo (FOELKEL, 2009a).

#### 4.2.2 Descrição morfológica das fibras

Dentre os elementos anatômicos, as fibras é que indicarão as características das polpas produzidas e as propriedades dos papéis (IPT, 1988). Suas dimensões, bem como algumas relações entre elas, são apresentadas nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 – Dimensões das fibras de *Acacia mearnsii*

Madeira		C (mm)	L (µm)	DL (µm)	EP (µm)
Clone	Média	1,04	17,2	10,8	3,2
	$\sigma$	169,6	3,5	3,2	0,6
APS	Média	1,16	20,5	13,6	3,4
	$\sigma$	205,1	3,6	3,6	0,6

Fonte: autora.

Em que: C = comprimento; L = largura; DL = Diâmetro do lúmen e EP = espessura da parede;  $\sigma$  = Desvio-padrão.

As fibras de *Acacia mearnsii* encontram-se com medidas próximas do esperado para a espécie. Como cita Foelkel (2008), o comprimento desses elementos situa-se de 0,9 a 1,0mm. Enquanto Segura (2012) observou um comprimento médio de 0,94mm, Marchiori (1990) as descreve com um comprimento de 0,95 a 1,52mm, próximos aos determinados nesse estudo para as fibras das madeiras de clone e APS.

A madeira de *Acacia mearnsii* destaca-se pela espessura da parede, normalmente maior do que as madeiras de *Eucalyptus* sp. Segura (2012) constatou uma média de 4,2µm em madeiras de *Acacia mearnsii*, enquanto que em *Eucalyptus* sp. Ferreira et al. (2006) encontraram uma média de espessura de parede de 4,83µm, e Gomide et al. (2005), estudando 12 clones deste gênero, observaram valores médios de 4,8 a 5,2µm. Os valores apresentados nos estudos anteriores foram maiores que os encontrados para as fibras das madeiras de clone e APS, com valores de 3,2 e 3,4µm, respectivamente, entretanto, Marchiori (1990) descreve a espessura da parede da *Acacia mearnsii* com 3,3µm, muito próximo ao avaliado neste estudo.

As dimensões observadas para o diâmetro do lúmen foram próximas às avaliadas por Almeida e Silva (2001), Alzate (2004) e Ferreira et al. (2006), para diversas espécies de *Eucalyptus* sp., e também aos valores observados por Segura

(2012) para o lenho de *Acacia mearnsii*. Esses diâmetros de lúmen, e a menor espessura de parede das fibras podem indicar que a madeira utilizada neste estudo não apresentará problemas na impregnação do licor durante o cozimento.

Tabela 8 – Índices anatômicos da madeira de *Acacia mearnsii*

Madeira	IR	FP (%)	CF (%)	IE
<b>Clone</b>	0,60	37,39	62,61	60,43
<b>APS</b>	0,51	33,66	66,34	56,60

Fonte: autora.

Em que: IR = Índice de Runkel; FP = Fração parede; CF = Coeficiente de flexibilidade; IE = Índice de enfieltramento.

O índice de Runkel de ambas as madeiras (clone e APS) encontram-se dentro da categoria III, considerada boa para papel, mas não excelente. Para Costa (2011), quanto menor o valor deste índice, menor será a chance de colapso da fibra durante a fabricação do papel. O mesmo comportamento da fibra é avaliado pelo coeficiente de flexibilidade (CF).

De acordo com o CF calculado, a madeira de clone encaixa-se na categoria de parede celular média (valores de 0,50 a 0,65), enquanto que a de APS encontra-se na categoria delgada (0,65 a 0,80), valores maiores que constatado por Ferreira et al. (2006), Florshein et al. (2009) e Costa (2011) para fibras de *Eucalyptus* sp. Com base nesse coeficiente, as fibras de clone e APS são parcialmente colapsadas, ou seja, podem sofrer colapso durante a fabricação do papel, possuindo, no entanto, uma boa união entre as fibras. De acordo com Florshein et al. (2009) e Nigoski et al. (2012), quanto maior o valor de CF, mais flexível, menos susceptível à ruptura essa fibra será, e maior a sua resistência à tração e ao arrebentamento.

Enquanto que o coeficiente de flexibilidade indica sobre a resistência à ruptura, o índice de enfieltramento (IE) prediz sobre a resistência da fibra ao rasgo. Seu valor é proporcional a essa resistência: quanto maior, mais resistente. Rocha e Potiguara (2007) e Benites et al. (2015) citam que esse valor deve ser superior a 50, o que foi encontrado para a madeira de *Acacia mearnsii*.

A madeira de *Acacia mearnsii* encontra-se muito perto do limite estabelecido para a fração parede (FP) de madeiras destinadas à fabricação de papel (40%), com valores menores ao avaliado por Busnardo et al. (1986), de 42,26%. Para Nigoski et al. (2012), altos valores de FP indicam que as fibras são rígidas, ocasionando, pela

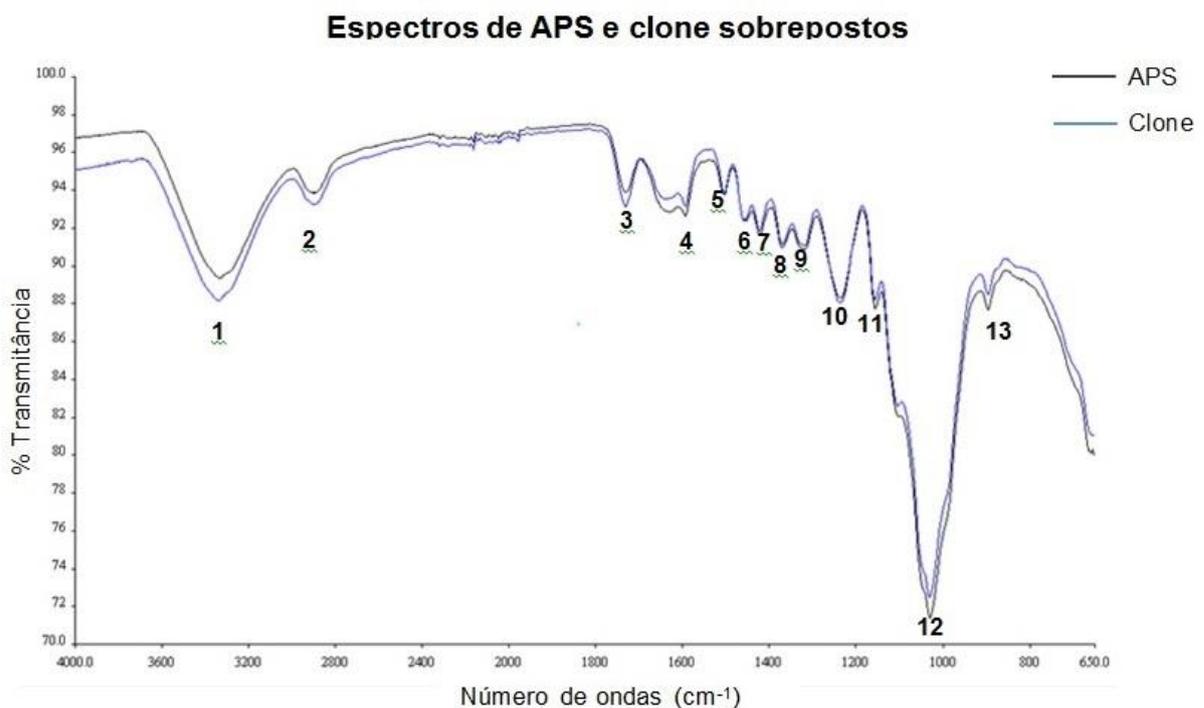
sua falta de flexibilidade, problemas de ligação entre fibras na produção de papel, influenciando na sua resistência.

### 4.3 PROPRIEDADES QUÍMICAS DAS MADEIRAS

A composição química da madeira está fortemente relacionada ao processo de polpação, influenciando no rendimento, na velocidade de deslignificação, na alvura da polpa e no teor de sólidos gerados durante o processo.

As madeiras de clone e APS de *Acacia mearnsii* resultaram em propriedades químicas semelhantes, contendo os mesmos grupos funcionais, como pode ser observado nos espectros em FTIR (Figura 25).

Figura 25 – Espectros em FTIR da madeira de *Acacia mearnsii*



Fonte: autora.

Poucas diferenças são observadas entre as duas madeiras avaliadas, exceto por um pequeno acréscimo ou decréscimo de transmitância em determinados picos, como em 3336,99 cm<sup>-1</sup> (pico 1) caracterizado pelas ligações O-H de álcoois, fenóis e ácidos, ligeiramente maior em clone.

Os picos típicos de madeiras são observados de 800 a 1800 cm<sup>-1</sup> (PANDEY, 1999; PANDEY, PITMAN, 2003; COLOM et al., 2003; BODIRLAU; TEACA, 2009).

Na Figura 25, esses picos são identificados nos números de onda de 1732 a 896  $\text{cm}^{-1}$  (picos 3 a 13), referentes aos grupos funcionais dos principais constituintes: celulose, hemiceluloses e ligninas.

A similaridade entre clone e APS pode ser comprovada pelas análises químicas via úmida, que não diferiram estatisticamente, como pode ser observado na Tabela 9.

A composição química encontrada para as madeiras de acácia-negra (clones e APS) foi comparada principalmente com as madeiras do gênero *Eucalyptus* sp., pois são folhosas amplamente utilizadas na indústria de celulose e papel.

Tabela 9 – Valores médios da composição química das madeiras de *Acacia mearnsii*

<b>Constituinte</b>	<b>CLONE</b>	<b>APS</b>
Cinzas (%)	0,34 a	0,36 a
Extrativos totais (%)	4,83 a	4,50 a
Lignina Klason (%)	16,20 a	17,12 a
Holocelulose (%)	77,91a	76,13 a
Alfa-celulose (%)	46,30 a	46,36 a

Fonte: autora.

Médias seguidas pela mesma letra, em linha, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de tukey em nível de 95% de probabilidade.

O teor de cinzas da madeira de *Acacia mearnsii* encontra-se dentro do esperado para a espécie. Esses componentes, de acordo com Foelkel (2008), apresentam-se na faixa de 0,2 a 0,3%, próximos aos observados por Lombardi (2013), de 0,25%, em *Acacia mangium* destinada à produção de polpa celulósica, e um pouco abaixo do teor encontrado por Segura (2012), com 0,5% de cinzas em *Acacia mearnsii*. Para o autor, são escassos os dados na literatura para a espécie, principalmente quanto ao teor de materiais inorgânicos em suas madeiras.

Apesar de sua baixa concentração, as cinzas podem afetar negativamente o processo industrial de polpação (FREDDO, 1997). Para Cardoso et al. (2001), madeiras com baixos teores de compostos minerais são preferíveis na produção de polpa celulósica, pois, quando esses componentes se acumulam durante o processo, são responsáveis pela corrosão e entupimento dos equipamentos, levando a perdas de produção e a uma menor vida útil dos mesmos. Sjöström (1993) cita que se torna impossível, ou ao menos extremamente difícil, retirar os íons

metálicos da madeira em etapas que antecedem a polpação, o que, conseqüentemente, fará com que a polpa final contenha mais ou menos impurezas inorgânicas, parcialmente originadas do material original.

É possível observar na Tabela 9 que os teores de extrativos totais das madeiras de clones e APS possuem valores muito próximos (4,8% e 4,5%, respectivamente), não diferindo estatisticamente. Enquanto Hillis et al. (1997) citam que o cerne de *Acacia mearnsii*, com idade aproximada de oito anos, possui em torno de 8% de extrativos, Segura (2012), avaliando a espécie, com seis anos de idade, encontrou um valor de 4,25%, um pouco abaixo dos resultados encontrados para as madeiras de clone e APS nesse estudo. Marinho et al. (2017) obtiveram um teor de extrativos totais muito menor em *Acacia mearnsii*, de 2,0%.

A diferença entre os teores de extrativos encontrados por diferentes autores pode ser explicada pela grande variabilidade existente, em termos de quantidade e constituição desses componentes químicos. Klock et al. (2013) citam que essa variação ocorre entre diferentes espécies e sítios, enquanto Silvério (2008) comenta que os extrativos podem variar também, em dependência da época de colheita da madeira, da estocagem, e até da maneira com que foi transportada, ou seja, são também dependentes das etapas que antecedem a sua quantificação.

Foelkel (2008) cita que a *Acacia mearnsii* costuma apresentar um teor de extrativos totais maior do que o gênero *Eucalyptus* sp., como por exemplo, *Eucalyptus grandis*, com 1,36% (GOMIDE et al., 2005) e *Eucalyptus globulus*, com 3,64% (DUARTE, 2007). Em contrapartida, Oliveira et al. (2010) observaram um valor de 4,53% de extrativos totais em *Eucalyptus pellita*, resultado semelhante ao obtido neste trabalho, enquanto que Trugilho et al. (2015), avaliando clones de *Eucalyptus* sp., obtiveram valores superiores, com média de 5,7%.

Os altos valores de extrativos encontrados para a madeira de *Acacia mearnsii* podem influenciar negativamente o processo de obtenção de polpa celulósica. Esses componentes químicos podem aumentar o consumo de reagentes e causar a corrosão dos equipamentos utilizados no processo, principalmente pelos extrativos de caráter ácido ou que formam complexos com os materiais metálicos das máquinas (IPT, 1988). Entretanto, Almeida (2003) comenta que o consumo de álcali pelos extrativos depende não somente de sua quantidade, mas também de sua composição. Segundo Zanuncio et al. (2013), normalmente são os ácidos resinosos

e polifenóis que reagem com o hidróxido de sódio durante o processo de polpação, reduzindo a carga de álcali no digestor.

Os extrativos podem também resultar em uma polpa mais escurecida, levando a dificuldades na etapa de branqueamento, além de ocasionarem defeitos no papel, através de acúmulo de resinas nos equipamentos que formam a folha, conhecido como *pitch*. Cruz et al. (2006), Gutiérrez et al. (2009), e Silvério (2008) afirmam que a classe de extrativos responsável pelo *pitch* é específica: são os compostos lipofílicos, que incluem ácidos graxos, ácidos resínicos, hidrocarbonetos, triterpenóides e triglicerídeos. Segundo os autores, a quantidade de extrativos da madeira, isoladamente, não poderá indicar se no papel produzido ocorrerá esse tipo de defeito, que depende mais fortemente de sua constituição.

Ao final do processo de polpação, os extrativos que estavam presentes na madeira e foram dissolvidos no licor de cozimento irão representar uma perda de rendimento de polpa. Isso se deve ao fato desses compostos serem facilmente solúveis no licor de cozimento alcalino (IPT, 1988). Contudo, essa redução normalmente ocorre quando a madeira apresenta alto teor de extrativos em conjunto de um conteúdo normal de lignina, o que, provavelmente não ocorrerá em APS e clone de *Acacia mearnsii*, pois possuem valores relativamente baixos (Tabela 9).

Os teores de lignina insolúvel (Klason) da madeira de clone e APS de *Acacia mearnsii* foram baixos quando comparados aos resultados de outros autores, avaliando a mesma espécie: 18,28% por Sansígolo et al. (1986), entre 18,8 e 19,6% citado por Foelkel (2008), 20,27% avaliado por Segura (2012), 20,3% por Rizaluddin et al. (2015), e 19,7% por Marinho et al. (2017), enquanto que Rachwal et al. (2007) encontraram teores de 14,17% a 17,95%, valores próximos aos observados neste trabalho. De fato, Foelkel (2008) explica que o interesse no gênero *Acacia*, em especial a *Acacia mearnsii*, deve-se principalmente ao fato da espécie possuir um baixo teor de lignina quando comparada às folhosas normalmente utilizadas para a produção de polpa celulósica.

Geralmente, madeiras do gênero *Eucalyptus* apresentam um teor de lignina acima de 20%, podendo esse valor ser maior, como comprovado por Alves et al. (2011), avaliando madeiras de *Eucalyptus benthamii* e *Eucalyptus x urophylla*, com teores em torno de 26%, e por Ferreira et al. (2006), analisando clones de *Eucalyptus* sp. destinados à polpação, que resultaram em médias de 25,7 a 27,3% para lignina insolúvel.

Com menores teores de lignina, a deslignificação será mais eficaz, com menor exigência de reagentes, tanto na etapa de polpação quanto no branqueamento da polpa. Cabe ressaltar que o melhor desempenho na deslignificação da madeira está mais relacionado ao tipo de lignina presente na madeira, normalmente associada a maiores teores de unidades de siringila (S) em relação às guaiacilas (G), do que com a sua quantidade propriamente dita (SIXTA, 2006).

Gomes et al. (2008) explicam que a relação S/G se correlaciona positivamente com rendimento depurado e número kappa, enquanto que a quantidade de lignina das madeiras se relaciona fracamente com a eficiência da deslignificação e rendimentos. Entretanto, os autores destacam que o baixo teor de lignina em conjunto de uma alta relação S/G é ideal para o processo de polpação. Ambos foram observados na madeira de *Acacia mearnsii* (Tabelas 9 e 10).

Existem poucos trabalhos na literatura com a relação S/G para *Acacia mearnsii* e até mesmo para outras espécies do mesmo gênero, porém, a relação S/G observada neste trabalho (Tabela 10) encontra-se próxima àquelas identificadas no gênero *Eucalyptus* sp. Manders (1987) explica que as madeiras de folhosas possuem em média uma relação S/G de 2,3 a 3,3, embora existam grandes variações, em dependência da espécie avaliada.

Tabela 10 – Resultados das análises da relação siringil/guaiacil das madeiras de clone e APS de *Acacia mearnsii*

AMOSTRA	S	V (G)	S/G	Média
CLONE	8,41	3,23	2,60	2,69 a
	8,46	3,25	2,61	
	7,39	2,68	2,76	
	7,41	2,67	2,78	
APS	5,63	1,94	2,90	2,93 b
	5,60	1,97	2,85	
	7,23	2,42	2,99	
	7,22	2,42	2,98	

Fonte: autora.

Onde: S = siringil; V(G) = vanilina, em valores de guaiacil; S/G = relação siringil/guaiacil. Valores de média seguidos por letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente entre si em nível de 95% de probabilidade pelo teste de tukey.

Ferreira et al. (2006), avaliando a relação S/G em 12 clones de *Eucalyptus* sp. observaram uma média de 2,40, enquanto que Araújo (2015) encontrou valores, também para clones do gênero, que variaram de 2,85 a 3,78. Gomes (2007) avaliando 6 clones de *Eucalyptus* sp. relata valores de 2,50 a 3,12.

Em comparação às espécies do mesmo gênero, a *Acacia mearnsii* apresenta uma maior relação S/G. Em *Acacia mangium*, avaliada por Lombardi (2013), a relação S/G foi de 1,2, enquanto que Pinto et al. (2005) encontraram um valor ainda menor, de 0,98 para a mesma espécie. Agustina (2009), avaliando madeiras do gênero *Acacia*, concluiu que a *Acacia mearnsii* possui a maior relação S/G, de 2,01, comparada à *Acacia ariculiformis*, com 0,87 e *Acacia mangium*, com 1,12. É possível inferir que, dentro o gênero, a *Acacia mearnsii* é a espécie que terá maior facilidade de deslignificação, pela maior quantidade de unidades monoméricas siringila, mais fácil de ser acessada e degradada pelo álcali do cozimento.

Os valores de holocelulose, 77,91% e 76,13% para clone e APS, respectivamente, encontram-se próximos aos de madeiras de folhosas destinadas à polpa celulósica, como 73,15% para *Eucalyptus grandis*, observado por Sarto e Sansígolo (2010) e 76,6% em clones de *Eucalyptus* sp., avaliado por Trugilho et al. (2005). Menores teores foram encontrados por Bassa et al. (2007), de 68,9% para *Eucalyptus x urograndis* e Carvalho et al. (2014), com teores de 67,1 a 69,5% para híbridos de *Eucalyptus* sp. destinados à polpação.

Os teores de holocelulose de clone e APS de *Acacia mearnsii* apresentaram teores maiores que os encontrados na literatura para o gênero *Acacia* sp. Lombardi (2013) constatou um valor de 67,08% para a madeira de *Acacia mangium*, enquanto que Alencar (2009), Antunes (2009) e Xue et al. (2001) obtiveram, para a mesma espécie, um valor médio de 65,95, 66,55 e 80% respectivamente.

Foelkel (2008) cita que o teor de holocelulose para a *Acacia mearnsii*, especificamente, encontra-se na faixa dos 80%, como avaliado por Martins et al. (1983), com 80,2% e por Busnardo et al. (1986), com 80,9%. Entretanto, Segura (2010) observou um valor médio de 72,26%, pouco abaixo do encontrado neste trabalho. De fato, a Acácia-negra, dentre as espécies do mesmo gênero, possui o maior teor de carboidratos, resultando em altos rendimentos de polpa celulósica.

Os teores de alfa-celulose, observados tanto para APS quanto para clones (em torno de 46%), situam-se dentro dos padrões da literatura para madeiras de *Eucalyptus* sp, como o avaliado por De Sá (2014), com valores de 43,7 a 47,7% em

clones de *Eucalyptus* sp. Santos et al. (2016), observaram, para *Eucalyptus urograndis*, 50,85% de alfa-celulose, enquanto que Costa et al. (1997) estudando clones de *Eucalyptus* sp. para a produção de polpa solúvel, encontraram teores de 41,5, 45,7 e 41,4% em *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus pellita*, respectivamente.

Entretanto, De Sá (2014) cita que o método gravimétrico de determinação da alfa-celulose pode superestimar esses valores. Desta forma, por cromatografia determina-se as unidades monoméricas dos açúcares (Tabela 11).

É importante ressaltar que, para mérito de comparação de resultados com a literatura, utilizou-se um fator de correção para pentoses (xilose e arabinose), de 0,88, e para as hexoses (glicose, galactose e manose), de 0,9, para converter as unidades monoméricas em suas formas anidras, conforme citam Ferreira et al. (2006) e De Sá (2014).

Tabela 11 – Açúcares da madeira de *Acacia mearnsii*, determinados por HPLC

<b>Açúcar monomérico (%)</b>	<b>CLONE</b>	<b>APS</b>	<b>Forma anidra (%)</b>	<b>CLONE</b>	<b>APS</b>
<b>Manose</b>	3,36	3,26	<b>Manana</b>	3,02	2,93
<b>Galactose</b>	3,72	3,42	<b>Galactana</b>	3,34	3,07
<b>Glicose</b>	51,75	49,76	<b>Glicana</b>	46,57	44,78
<b>Xilose</b>	10,13	10,24	<b>Xilana</b>	8,91	9,01
<b>Arabinose</b>	2,19	2,24	<b>Arabinana</b>	1,40	1,97
<b>Hemiceluloses*</b>	19,4	19,16	<b>Hemiceluloses*</b>	16,67	16,98

Fonte: autora.

\*O teor de hemiceluloses não levou em consideração a glicose das glicomananas, os grupos acetila e os ácidos urônicos das madeiras, sendo somente o somatório de manose, galactose, xilose e arabinose.

O açúcar que compõe a macromolécula mais abundante da madeira (celulose) é a glicose, que apresentou os maiores teores entre os açúcares avaliados. Valores menores foram observado por Takahashi et al. (2010) em *Acacia mangium* (43,6% de glicose) e por Tanifuji et al. (2011) em *Acácia mearnsii*, com 41,15% de glicanas. Entretanto, segundo Sjöström (1993), uma pequena fração da glicose forma também a glicomanose, que dependendo da espécie, pode ser encontrada de 2 a 5% do peso seco da madeira, desta forma, a glicana avaliada não foi considerada como celulose pura.

A hemicelulose mais abundante das madeiras de folhosas é a xilana (DE SÁ, 2014; MOKFIENSKI et al., 2008). Por consequência, a xilose foi o açúcar que, após a glicose, apresentou o maior teor, de aproximadamente 10%. Apesar de possuir maior quantidade que os demais açúcares, o teor de xilanas encontra-se abaixo do avaliado por Tanifuji et al. (2011) e Rizaluddin et al. (2015) com 14,9 e 17,1% de xilanas, respectivamente, enquanto que em clone e APS os valores foram entre 16,6 e 16,9%. Takahashi et al. (2010) obtiveram 11,1% de xilose em *Acacia mangium* entretanto, o valor encontrado por Pinto et al. (2005) na mesma espécie foi de 10%.

Gomide et al. (2005), em clones de *Eucalyptus*, encontrou valores de 44,5 a 50% de glicanas, enquanto que as xilanas representaram de 10,8 a 13,2% dos carboidratos presentes nas madeiras, valores ligeiramente superiores ao avaliado neste trabalho.

Os demais açúcares foram os que mais diferiram da literatura, como em clones de *Eucalyptus* sp., avaliados por Ferreira et al. (2006), apresentando teores de 0,5, 1,6 e 1,2%, para arabinanas, mananas e galactanas, respectivamente, e por Tanifuji et al. (2011) em *Acacia mearnsii*, com 0,1, 1,6 e 2,3% para os mesmos açúcares. Lourenço et al. (2008) observaram valores de 1,1 a 2,2% de arabinose, entre 4 a 5% de manose, e galactose em torno de 1%, em madeiras de *Acacia melanoxylon*.

Conforme cita Costa (2011), a celulose é o principal produto da polpa, podendo determinar sozinha, ou em conjunto com as hemiceluloses, as suas características, como rendimento e resistência. O rendimento pode ser afetado pelo fato das hemiceluloses degradarem com maior facilidade pelo álcali do cozimento, desta forma, madeiras com alto teor desses polissacarídeos e baixo teor de celulose resultarão em menores rendimentos, principalmente quando utilizadas elevadas cargas alcalinas.

Entretanto, para determinados tipos de papéis, como nos da linha P&W, a permanência da maior quantidade de hemiceluloses é desejável. Pedrazzi et al. (2015) citam que as hemiceluloses podem afetar o processamento e as propriedades do papel, através da interação das fibras com a água e os demais produtos químicos.

As hemiceluloses, normalmente hidrofílicas, aumentam a retenção de água e elevam a flexibilidade, aumentando as ligações entre fibras (GOMES et al., 2015), além de facilitarem o refino, resultando em maior resistência das folhas produzidas

(ANJOS et al., 2005; MOKFIENSKI et al., 2008; DE SÁ, 2014). Por essa razão, madeiras com elevados teores de hemiceluloses devem ser direcionadas a papéis que exijam refino, como os da linha *P&W*, caso seja possível a preservação desses carboidratos na polpa.

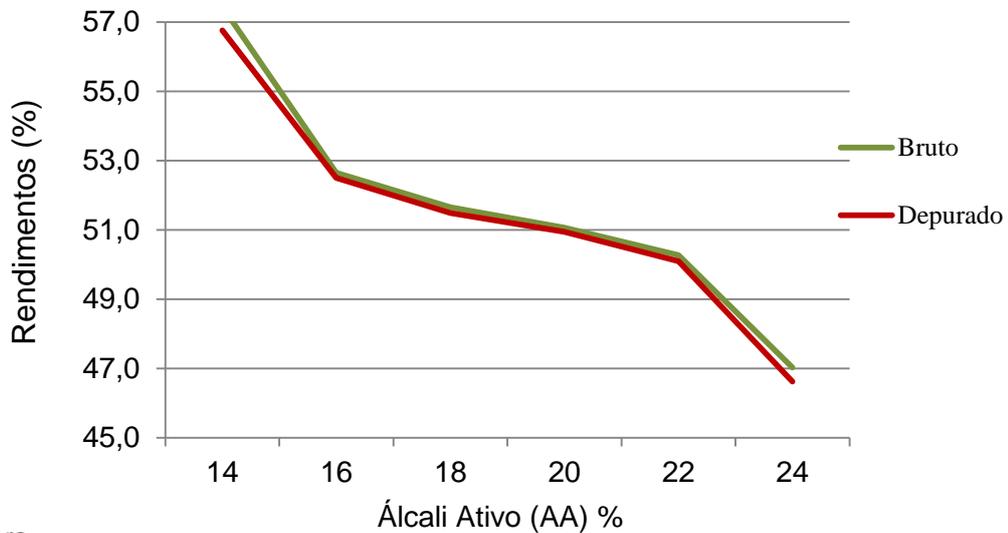
A *Acácia mearnsii* apresentou teores de hemiceluloses dentro do avaliado por Gomide et al. (2005) em *Eucalyptus* sp., com valores de 18 a 23,2%, e por Mokfienski et al. (2008), que encontraram valores de 19,6 a 26,3%, também para clones de *Eucalyptus* sp., embora seja necessário ressaltar que neste trabalho não foram contabilizados os grupos acetila, ácidos urônicos e a glicose das glicomananas, que também seriam contabilizados como hemiceluloses. Pinto et al. (2005), avaliando *Acacia Mangium*, encontrou valores de ácidos urônicos de 7%, enquanto Lombardi (2013) na mesma espécie, obteve 3,17% de urônicos e 3,10% de acetilas.

#### 4.4 POLPAÇÃO KRAFT

Após constatar a mínima diferença de propriedades químicas, anatômicas, morfológicas e de densidade básica entre as madeiras de clones e APS de *Acácia mearnsii*, optou-se por utilizar somente cavacos provenientes de APS para o processo de polpação kraft, pela maior disponibilidade e por serem produzidos em grande escala pela empresa fornecedora dessa madeira.

Apesar da densidade básica relativamente alta, a madeira de *Acácia mearnsii* não apresentou dificuldades na deslignificação, com as condições pré-estabelecidas nos cozimentos, o que é possível identificar nas Figuras 26 e 27, para rendimentos (bruto e depurado) e número kappa, respectivamente.

Figura 26 – Rendimentos do processo de polpação de *Acacia mearnsii*



Fonte: autora

O rendimento da polpa é, possivelmente, um fator econômico decisivo nas indústrias, considerando que a madeira é o principal custo de uma fábrica de celulose (SIXTA, 2006). Desta forma, a relação entre as condições de cozimento e o rendimento é pré-requisito para ajustar o processo de forma econômica e viável.

Na Figura 26 é possível observar um decréscimo dos rendimentos em função do aumento da carga de álcali ativo utilizado no cozimento. Os maiores valores foram de, aproximadamente, 57 e 56%, para rendimento bruto e depurado, respectivamente, utilizando o álcali ativo de 14% (tratamento com menor quantidade de reagentes), enquanto que o menor rendimento foi observado na maior carga de álcali adicionada, de 24%, com rendimento bruto e depurado de 47 e 46%, respectivamente.

Quando mantidas constantes todas as variáveis de cozimento, como a temperatura e o tempo, Mocelin (2005) e Klock et al. (2013) citam que o aumento da carga de álcali ativo resulta em perda de rendimento, menor porcentagem de rejeitos e menor teor de lignina residual na polpa. Menores rendimentos acarretam também em maiores teores de sólidos dissolvidos no licor negro, por consequência da maior degradação dos constituintes químicos da madeira, que estarão presentes no licor. Essa tendência pode ser comprovada na Tabela 12.

Os menores rendimentos observados, com a adição de maiores cargas de álcali, ocorrem pelo fato dos íons atuantes na deslignificação,  $\text{OH}^-$  e  $\text{HS}^-$ , também degradarem parte dos carboidratos, principalmente os de baixo peso molecular

(ALMEIDA;SILVA JÚNIOR, 2004), fazendo com que a relação polpa/madeira ao final do cozimento diminua. Apesar da tendência decrescente, a madeira de *Acacia mearnsii* resultou em polpas com rendimentos satisfatórios para todas as cargas de álcali ativo utilizadas.

Rizaluddin et al. (2015), utilizando uma carga de AA de 18% e 30% de sulfidez, obtiveram um rendimento de 53,3% com número kappa de 24,5, em polpação kraft de *Acacia mearnsii*, enquanto que neste estudo, com a mesma carga de AA (18%) e sulfidez 5% menor, obteve-se 51,5% de rendimento (Figura 26), atingindo um kappa de 14,4 (Figura 27). Foelkel (2008) cita que os rendimentos depurados para polpas de *Acacia mearnsii* encontram-se em torno de 53%, valor abaixo do encontrado para o AA de 14% deste trabalho.

Em estudo de polpação com *Acacia mearnsii*, Segura et al. (2010) encontraram um rendimento bruto, para polpa marrom, de 57,9%, com número kappa 18, utilizando a carga de álcali ativo de 18% (base NaOH). Já Marinho et al. (2017), obtiveram um rendimento bruto de 47,6%, utilizando carga de álcali de 20%, alcançando um kappa de aproximadamente 12. Takahashi et al. (2010) obtiveram um rendimento de 55,6%, contudo, a carga de álcali ativo utilizada foi de 20% e o kappa atingido de 28,9. A diferença entre os resultados apresentada pelos trabalhos anteriormente citados pode ser explicada pelo fato que o rendimento e o número kappa das polpas celulósicas são dependentes das características das madeiras e das condições de cozimento empregadas na polpação.

O alto rendimento de polpação dessa espécie pode ser explicado pelo seu elevado teor de carboidratos, que, com o uso de baixa carga alcalina possivelmente evitou a degradação da celulose e de parte das hemiceluloses. Quando comparado aos cozimentos do gênero *Eucalyptus* sp., a madeira de *Acacia mearnsii* obteve maiores rendimentos que as polpas avaliadas por Trugilho et al. (2005), com uma média de rendimento depurado de 47,5%, número kappa aproximado de 18 e por Colodette et al. (2002), com 54,3% de rendimento bruto, atingindo um kappa de 16,3.

Outro fator que possivelmente contribuiu para a baixa demanda por cargas alcalinas no cozimento desta madeira foi o baixo teor e a composição química da lignina da *Acacia mearnsii*, que neste estudo apresentou uma maior relação S/G. Pereira et al. (1994), estudando a influência da relação siringil/guaiacil na carga

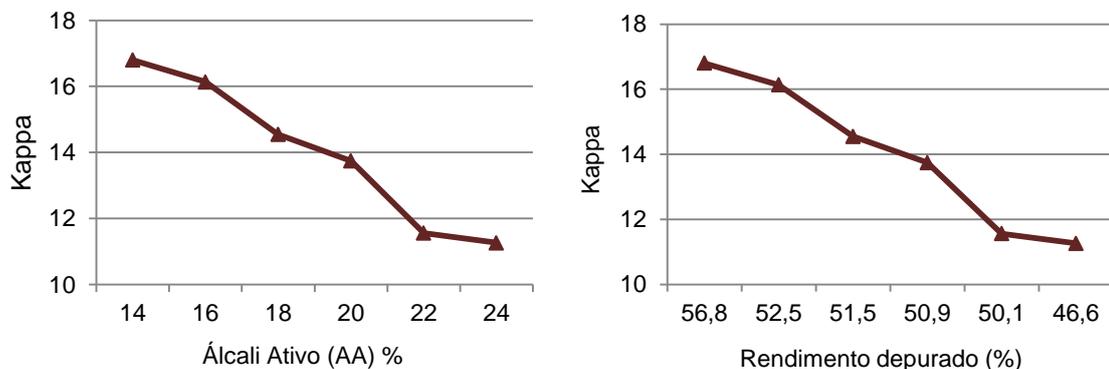
alcalina utilizada no processo de cozimento kraft, identificaram que, quanto maior o teor de siringila, menor é a carga alcalina necessária no cozimento.

As ligninas siringila são mais acessíveis e reagem facilmente com os íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{HS}^-$  do licor de cozimento kraft, quando comparadas às ligninas do tipo guaiacila, que possuem uma unidade de C5 disponível para ligações do tipo Carbono-Carbono, tornando-as muito mais resistentes à despolimerização na polpação (GUTIÉRREZ et al., 2006).

Cabe ressaltar que, nesse estudo, a anatomia da madeira de *Acacia mearnsii*, considerando os resultados obtidos na Tabela 6, favoreceu a impregnação dos cavacos e posteriormente o processo de cozimento, devido, principalmente, ao número, distribuição e comprimento dos vasos encontrados. Foelkel (2009a) destaca que esses elementos são primordiais para a penetração do licor, facilitando o processo de polpação quando estão bem distribuídos no lenho.

A maior facilidade na deslignificação também resultou em números kappa menores, pela maior retirada de lignina durante o processo (Figura 27).

Figura 27 – Número kappa das polpas marrons de *Acacia mearnsii*, em função do álcali ativo e do rendimento depurado



Fonte: autora.

O número kappa indica a quantidade de lignina residual presente na polpa marrom, ou seja, quanto menor seu valor, menor será a quantidade de lignina remanescente na polpa após o cozimento e, conseqüentemente, seu branqueamento será facilitado, e mais econômico (GOMES et al., 2008).

Na Figura 26 é possível observar que o número kappa diminuiu conforme aumentou-se a carga alcalina. Foelkel (2007) cita que o kappa utilizado na indústria para polpas não branqueadas encontra-se entre 16 e 18, o que, nesse estudo, foi

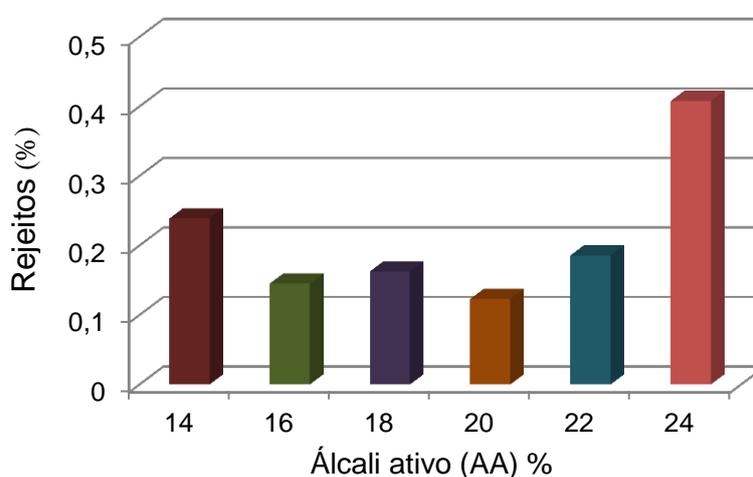
atingido com uma carga alcalina baixa (14%), resultando em um valor de 16,7. O menor kappa observado foi de 11,26 para um álcali ativo de 24% e rendimento depurado de 46,6%.

É importante mencionar que o baixo teor de lignina encontrado para *Acacia mearnsii*, em conjunto da maior relação de grupos siringil/guaiacil foi um fator determinante para que os cozimentos apresentassem baixos teores de lignina residual nas polpas. A relação S/G de 2,93 para as madeiras utilizadas nos cozimentos (APS) indica que a deslignificação foi favorecida, ou seja, o processo ocorreu de forma mais seletiva e eficiente (SIXTA, 2006; BARBOSA et al., 2008).

Na Figura 27 é possível observar que com carga alcalina de 22% foi obtida polpa com kappa de 11,5 e mesmo assim, foram mantidos os rendimentos elevados, com 50,1% de rendimento depurado. Entretanto, com o aumento de 2% de álcali ativo, o rendimento diminuiu em 3,5 pontos percentuais, levando a uma redução do kappa quase inexpressiva, de 0,3, correspondendo a uma pequena queda no teor de lignina residual na polpa. Desta forma, é possível inferir que o aumento da carga alcalina de 22% para 24% não é viável, caso o objetivo sejam polpas com kappa mais baixos, próximo de 11.

Apesar dos rendimentos e números kappa das polpas produzidas com *Acacia mearnsii* apresentarem-se satisfatórios, existem outros parâmetros, inerentes ao processo de produção de polpa celulósica, que devem ser avaliados, como o teor de rejeitos do cozimento (Figura 28) e o teor de sólidos dissolvidos no licor negro após a polpação (Tabela 12).

Figura 28 – Rejeitos dos cozimentos de *Acacia mearnsii*



Fonte: autora.

Os rejeitos de cozimento, considerados aqueles materiais que, após a polpação, não passaram pela tela do depurador, são constituídos principalmente de materiais mal cozidos, nós, pedaços de cascas ou ainda, impurezas que possam ter sido adicionadas ocasionalmente durante o processo (BIERMANN, 1996; SIXTA, 2006).

Em cozimentos realizados em escala laboratorial, normalmente, os cavacos são mais homogêneos, devido à seleção manual do material. Dessa maneira, é possível que os rejeitos encontrados na polpação de *Acacia mearnsii* sejam compostos de cavacos mal cozidos e pequenos fragmentos de casca eventualmente adicionadas.

Quando observados os valores na Figura 28, é possível perceber que o cozimento efetuado com AA de 14% resultou em 0,2% de rejeitos, valor próximo ao avaliado por Duarte (2007) para *Eucalyptus urophylla*, com teor de rejeitos de 0,22%, para um rendimento bruto de aproximadamente 54%, enquanto que Segura (2012) em *Acacia mearnsii* obteve um teor de rejeitos de 0,1%, em cozimento kraft convencional com kappa 18.

Almeida (2010) comenta que as fábricas de polpa celulósica brasileiras trabalham com um teor de rejeitos de aproximadamente 0,5%, em polpas com kappa de 16-18, valor maior do que o observado nesse estudo para todos os cozimentos de *Acacia mearnsii*, independente da carga de álcali ativo aplicada.

Quando os teores de rejeitos do cozimento forem altos, é possível que ocorram inconvenientes para as fábricas de celulose, como a necessidade de instalação de equipamentos que tenham maior capacidade para a depuração destas polpas.

Os rejeitos originados de cavacos mal cozidos, quando permanecem na polpa durante a fabricação do papel, consomem maiores quantidades de reagentes de branqueamento, e, mesmo assim, podem permanecer com coloração mais escura do que o restante da folha, após essa etapa (SIXTA, 2006). Entretanto, para Almeida (2010), os valores próximos de 0,2% encontrados neste estudo para *Acacia mearnsii* nos tratamentos com carga de AA de 14, 16, 18, 20 e 22% não causariam problemas a nível industrial.

O maior teor de rejeitos avaliado (aproximadamente 0,4%) foi na carga alcalina de 24%, entretanto, era esperado que em condições mais severas de cozimento houvesse menores quantidades de materiais não cozidos. Uma possível

explicação para esse valor pode estar relacionada à etapa que antecede a depuração, no momento de desintegração dos cavacos retirados do digestor, ou também pela presença ocasional de algum pedaço de casca ou nós nos cavacos.

SIXTA (2006) comenta que os rejeitos do cozimento provenientes de cavacos mal-cozidos são fortemente influenciados pela etapa de impregnação de licor na madeira. Caso os cavacos não estejam uniformes, essa impregnação, e também a deslignificação, podem ocorrer em diferentes velocidades, e conseqüentemente, ao final do cozimento haverá um maior teor de rejeitos.

Quando avaliados os produtos gerados a partir da polpação kraft, deve-se levar em conta não somente a polpa celulósica, mas também aqueles subprodutos resultantes do processo. O licor negro, que é gerado após a deslignificação, é composto de químicos inorgânicos residuais, vários extrativos da madeira e outros constituintes produzidos a partir das reações da fragmentação da lignina e seus produtos (SINGH; ANAYA, 2007). Industrialmente, é utilizado para a geração de bioenergia na própria fábrica.

Esses elementos dissolvidos no licor negro podem ser quantificados após a polpação, sendo chamados de sólidos. Suas quantidades para os diferentes cozimentos de *Acacia mearnsii* são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Sólidos dissolvidos e pH do licor negro dos cozimentos de *Acacia mearnsii*

Álcali ativo (%)	Sólidos (%)	pH
14	12,79	10,79
16	14,02	11,18
18	12,64	11,37
20	17,36	11,20
22	18,59	11,17
24	18,47	11,15

Fonte: autora.

Observa-se que os valores não seguem uma tendência específica. O teor de sólidos dissolvidos no licor negro proveniente do cozimento com AA de 14% foi próximo àqueles de 16% e 18%, entre 12-14% de sólidos, enquanto que as cargas de AA mais elevadas resultaram em quantidades muito maiores, de aproximadamente 17-18%.

O maior teor de sólidos para os as cargas de álcali ativo a partir de 20% é explicado pelo fato que maiores cargas alcalinas resultam em maior degradação dos componentes da madeira, ou seja, a lignina, os extrativos e os carboidratos degradados irão se acumular no licor negro, e, conseqüentemente, serão contabilizadas como sólidos. Por se tratar de madeiras com teor de lignina relativamente baixo, é possível que parte destes sólidos sejam carboidratos, principalmente hemiceluloses, degradadas durante o cozimento.

A viabilidade do processo de polpação kraft depende, em parte, da recuperação dos reagentes químicos utilizados nos cozimentos, que deve ser realizada de forma eficiente. Para que isso ocorra, Bassa et al. (2002) comentam que a queima do licor negro deve ser dimensionada para a capacidade da caldeira de recuperação existente na fábrica. Uma mudança na carga de sólidos levado à caldeira pode também representar a necessidade de adequação da planta energética da fábrica (ALMEIDA, 2006).

Desta forma, essa variável deve ser acompanhada durante o processo de polpação, pois mudanças em suas quantidades podem significar readequação da planta industrial no setor de recuperação. Almeida (2006) cita que as indústrias trabalham com teores de sólidos na faixa de 14-16%, valores próximos ao observado para o cozimento realizado com AA de 16% para *Acacia mearnsii* (Tabela 12).

Através dos valores de pH dos licores coletados após os cozimentos é possível observar que não houve grandes diferenças entre os tratamentos com as diferentes cargas de álcali ativo, com exceção do tratamento com álcali ativo de 14%. Silva Júnior e Brito (2008) destacam que ao final da polpação pelo processo kraft, o pH se encontra entre 10 e 12, o que está de acordo com os valores encontrados nesse estudo, entretanto, Biermann (1996) e Almeida (2010) comentam que seu valor deve ser mantido relativamente alto, para que não ocorra o fenômeno de reprecipitação de lignina, que pode afetar negativamente a etapa de branqueamento da polpa.

## 5 CONCLUSÕES

As madeiras de clone e APS *Acacia mearnsii* apresentaram densidade básica de aproximadamente 0,544 g/cm<sup>3</sup>, podendo ser classificadas com densidade média.

A anatomia da espécie, com porosidade bem distribuída e alta porcentagem de vasos, auxiliou na deslignificação da madeira no processo de polpação, enquanto que os índices calculados na descrição morfológica indicam que as fibras da madeira de *Acacia mearnsii* produziram papéis de boa qualidade.

As análises químicas de acácia apresentaram baixo teor de lignina (16 a 17%, aproximadamente), com relação siringil/guaiacil alta (2,6 a 2,9), baixo teor de cinzas (média de 0,35%) e elevado teor de carboidratos, principalmente glicanas (44,7 a 46,5%).

A melhor condição de cozimento empregada para a espécie foi a de carga de álcali ativo de 14%, que resultou em polpas de alto rendimento (aproximadamente 57% de rendimento depurado), número kappa de 16,7, baixo teor de rejeitos (0,2%) e sólidos no licor negro dentro dos padrões utilizados pelas indústrias.

Com base nas características tecnológicas e propriedades da polpa avaliadas neste trabalho, a madeira de *Acacia mearnsii* apresenta grande potencial como fonte de fibras curtas para as indústrias de celulose.

## 6 RECOMENDAÇÕES

A identificação das classes de extrativos presentes na madeira de *Acacia mearnsii* poderá ser útil para verificar a predisposição da ocorrência de *pitch* nos papéis, além da identificação dos grupos urônicos e acetilas nas madeiras, complementando a análise de carboidratos realizada.

Análises de açúcares e ácidos hexenurônicos nas polpas poderão avaliar se as cargas de álcali utilizadas preservaram as hemiceluloses e formaram estes ácidos derivados dos grupos urônicos.

Recomenda-se também, em estudos posteriores, a realização de branqueamento da polpa, além da confecção de papéis e realização de análises físico-mecânicas e ópticas dos mesmos, a fim de determinar a qualidade do papel produzido a partir da espécie.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGEFLOR (Associação Gaúcha de Empresas Florestais). **A indústria de Base Florestal no Rio grande do Sul**, ano base 2015. 92p. 2016.

AGUSTINA, D. **Lignin content and the monomer type of lignin compiler in *Acacia* woods**. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal). Institut Pertanian Bogor. Indonésia. 2009.

ALENCAR, G. S. B. **Qualidade da madeira de espécies do gênero de *Acácia* plantadas no Brasil**. Tese (Doutorado em Recursos Florestais). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - ESALQ. Piracicaba. 132 p. 2009.

ALMEIDA, J. M.; SILVA, D. J. **Efeito da quantidade de extrativos e da acessibilidade do licor na polpação kraft de clones de *Eucalyptus***. Anais do 34º Congresso Anual de Celulose e Papel. 2001.

ALMEIDA, F. S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação lo-solids para madeiras de eucalipto**. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo Piracicaba. 115 p. 2003.

ALMEIDA, F. S. SILVA JÚNIOR, F. G. Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-solids para madeiras de eucalipto. **Anais do 37º Congresso e Exposição anual de Celulose e Papel**. São Paulo. 2004.

ALMEIDA, D. P. **Influência do grau de deslignificação na produção de polpa kraft branqueada de eucalipto**. Dissertação (Mestrado profissional em Tencologia de Celulose e papel). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 72p. 2010

ALMEIDA, A. M. C. et al. Avaliação físico-química e energética da madeira das espécies *Piptadenia stipulacea* (Benth.) Ducke e *Amburana cearensis* (Allemão) A. C. Smith de ocorrência no semiárido nordestino brasileiro. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 25, n. 1, p. 165-173, 2015.

ALVES, I. C. N. et al. Caracterização tecnológica da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de celulose kraft. **Revista Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p. 167-174, 2011.

ALZATE, S. B. A. **Caracterização da madeira de árvores de clones de *Eucalyptus grandis*, *E. saligna* e *E. grandis* x *E.urophylla***. 2004. 133p. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade Federal de São Paulo, Piracicaba, 2004.

ANJOS, O. et al. Efeito do teor de hemiceluloses na qualidade do papel produzido com fibra de Eucalipto. **Anais do 5º Congresso florestal nacional**. Portugal. 9p. 2005.

ANTUNES, F.S. **Avaliação da qualidade da madeira das espécies *Acacia crassicarpa*, *Acacia mangium*, *Eucalyptus nitens*, *Eucalyptus globulus* e *Populus tremuloides***. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. São Paulo. 82p. 2009.

ARAÚJO, A. C. C. **Composição química monomérica da lignina da madeira de *Eucalyptus* spp. para produção de carvão vegetal**. Dissertação (mestrado acadêmico em Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavras. Lavras. 85p. 2015.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (pi-cg/em). **Química Nova**. Vol. 31, No. 8, 2035-2041, 2008.

BASSA, A. et al. Polpação kraft convencional e modificada para madeiras de *Eucalyptus grandis* e híbrido (*E.grandis* x *E.urophylla*). **Anais do 35º Congresso e exposição anual de celulose e papel**. São Paulo. 2002.

BASSA, A. G. M. C. SILVA JUNIOR, F. G. SACON, V. M. Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda* para produção de celulose kraft através do Processo Lo-Solids. **Scientia Forestalis**. Piracicaba, n. 75, p. 19-29, set. 2007.

BENITES, P. K. R. M. et al. Caracterização anatômica das fibras de oito espécies florestais do Cerrado de Mato Grosso do Sul para a produção de papel. **Ciência Florestal**. Pelotas. V6.p 88-93. 2015.

BIERMANN, C. J. **Handbook of pulping and papermaking**. Academic press. San Diego, California. 754p. 1996.

BODIRLAU, R.; TEACA, C. A. Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides. **Romanian Journal of Physics**. v. 54, n. 1-2, p. 93-104, 2009.

BRASIL, M. A. M; Veiga, R. A. A; Mello, H. A. densidade básica de madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden, aos 3 anos de idade. **IPEF**. n.19, p.63-76,1979.

BROWN, A.G.; KO, H. C. **Black wattle and its utilization**. Abridged English edition. Rural industries Research and development Corporation. 1997.

BROWN, H. P.; PANSKIN, A. J. FORSAITH, C. C. **Textbook of wood technology: structure, identification, defects, and uses of the commercial woods of the United States**. The maple press company. 1949.

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. Robert E. Krieger Publishing company, Huntington, new York. 2 ed. 1975.

BURGER, M. L.; RICHTER, H. G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel. 154p.1991.

BUSNARDO, C.A.; GONZAGA, J.V.; SANSIGOLO, C.A. Caracterização da qualidade da madeira e da celulose kraft produzida a partir de arvores de *A. mearnsii* sadias e atacadas por gomose. **Riocell S.A. Relatório técnico**. 38 p. 1986.

CARDOSO, G. V. et al. Adequação de metodologia amostral de madeira de *Eucalyptus Saligna* e *Eucalyptus Globulus* para determinação do teor de cinzas. **34º Congresso Anual de Celulose e Papel**. 2001.

CARVALHO, D. M. SILVA, M. R. COLODETTE, J. L. Efeito da qualidade da madeira no desempenho da polpação kraft. **Ciência Florestal**. Santa Maria, v. 24. p. 677-684. 2014.

CASTELO, P. A. R. **Avaliação da qualidade da madeira de *pinus taeda* em diferentes sítios de crescimento e espaçamentos, através do método não destrutivo de emissão de ondas de tensão**. Tese (Doutorado em Ciências Florestais). Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2007.

CHAN, J. M. et al. Acacia mearnsii industry overview: current status, key research and development issues. **Southern Forests: a Journal of Forest Science**. v 77. 1 ed. 2015..

CLARK, B. et al. Pulping properties of tropical acacias. **Workshop on Advances in tropical acacia research**, Bangkok, p.138. 1991.

COLDEBELLA, R. **Caracterização das propriedades químicas e anatômicas da madeira de *Maclura tinctoria* (L.) D. Don ex Steud**. Dissertação (mestrado em Engenharia Florestal). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS. 87p. 2016.

COLODETTE, J. L. **Caderno didático de química da madeira**. Curso de Pós Graduação *strictu sensu* em Tecnologia de celulose e papel. Departamento de Engenharia Florestal. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 196 p. 2001.

COLODETTE, J. L. et al. Influence of pulping conditions on *Eucalyptus* kraft pulp yield, quality, and bleachability. **TAPPI Journal**. 2002.

COLOM, X. et al. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**. 543–549. 2003.

COSTA, M.M.; et al. Avaliação preliminar do potencial de quatro madeiras de eucalipto na produção de polpa solúvel branqueada pela sequência OA(ZQ)P. **Revista Árvore**, Viçosa. n 21. 1997.

COSTA, J. A. **Qualidade da madeira de *Eucalyptus grandis* cultivada no Distrito Federal para produção de celulose kraft**. 76 p. Dissertação (Mestrado em ciências florestais)- Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília. Brasília. 2011.

CRUZ, M. P. et al. Caracterização química do “pitch” em indústria de celulose e papel de *Eucalyptus*. **Química Nova**, v. 29, p. 459-466, 2006.

DE SÁ, V. A. **Influência da madeira de clones de *Eucalyptus* spp. na deslignificação e na qualidade da polpa kraft.** Tese (Doutorado em Ciência da Tencologia da madeira). Universidade Federal de Lavras. Lavras. 100p. 2014.

DIAS, O. A.; SIMONELLI, G. Qualidade da madeira para a produção de celulose e papel. **Enciclopédia Biosfera.** Goiânia, v.9, n.17; 2013.

DIOGO, F. A. **Qualidade da madeira e da celulose de clones de *Eucalyptus* spp. de diferentes densidades.** Dissertação (mestrado em Ciência Florestal). Universidade Estadual Paulista – Faculdade de Ciências agrônômicas. Botucatu. 39p. 2014.

DUARTE F A S. **Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil.** Dissertação (mestrado em recursos florestais) Escola Superior de agricultura Luiz de Queiroz –ESALQ. 107p. 2007.

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Wood chemistry and biotechnology.** Walter de Gruyter. Berlin. 2009.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). **Sistemas de produção Embrapa: Cultivo da Acácia Negra.** Embrapa Florestas. 2016. Disponível em: <https://www.spo.cnptia.embrapa.br/temas-publicados>. Acesso em: julho/2017.

FAVARO, J. S. C. **Estudos da polpação kraft, branqueamento e refino de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica).Universidade estadual Paulista. Guaratinguetá. 178p. 2015.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions.** Walter de Gruyter. Berlin, Alemanha. 1989.

FERREIRA, C. R. et al. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 1 - qualidade da madeira para produção de celulose Kraft. **Scientia Forestalis.** n. 70, p. 161-170, 2006.

FLORSHEIM, S.M.B.; et al. Variação nas dimensões dos elementos anatômicos da madeira de *Eucalyptus dunii* aos sete anos de idade. **Revista do Instituto Florestal,** São Paulo, v.21, n.1, p.79-91, 2009.

FOELKEL, C.E.B et al. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. **Anais do Congresso florestal brasileiro.** Campos do Jordão. SP. v.3, p.719-28. 1990.

FOELKEL, C. E. B. Elementos de vaso e celulose de eucalipto. **Eucalyptus Online Book & Newsletter.** 56p. 2007.

FOELKEL, C. E. B. Os eucaliptos e as leguminosas. Parte 1: *Acácia mearnsii*. 2008. **Revista online Grau Celcius.** 87p. 2008.

FOELKEL, C. E. B. O Processo de impregnação dos cavacos de madeira de Eucalipto pelo licor kraft de cozimento. **Revista online Grau Celcius.** 97p. 2009 (a).

FOELKEL, C. E. B. Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. 111p. 2009 (b).

FREDDO, A. **Elementos minerais de eucaliptos e Acácia negra e sua influência na indústria de celulose kraft branqueada**. Dissertação (mestrado em Engenharia Florestal). Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. 69 p. 1997.

FREDDO, A. et al. Elementos minerais em madeiras de eucaliptos e acácia negra e sua influência na indústria de celulose Kraft branqueada. **Ciência Florestal**, v.9, n.1, p.193-209, 1999.

GOMES, A. F. **Avaliação das características da madeira e da polpa de *Eucalyptus* mediante e aplicação de método não destrutivo na árvore viva**. Dissertação (mestrado em Engenharia Florestal). Universidade Federal de Lavras. Lavras. 124p 2007.

GOMES, F. J. B. et al. Influência do teor e da relação S/G da lignina da madeira no desempenho da polpação kraft. **Revista O papel**. v 69. p 95-105. 2008.

GOMES, V. J. et al. Influência do conteúdo de xilanas na branqueabilidade, propriedades higroscópicas, físico-mecânicas e óptica de polpas branqueadas de eucalipto. **Química Nova**, v. 38, p. 221-226, 2015.

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI NETO, H.; LEITE, H. G. Estratégia de análise da qualidade da madeira de *Eucalyptus* sp para produção de celulose kraft.. **Revista Árvore**, Viçosa-MG .v.28, n.3, p.443-4507, 2004.

GOMIDE et al. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, 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**. 2010.

GUIMARÃES, C. C. J. **Determinação da relação siringila/guaiacila de lignina de *Eucalyptus* spp. por pirólise analítica**. Dissertação (mestrado profissional em Tecnologia da Celulose e Papel) Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 80p. 2013.

GUTIÉRREZ, A.; RODRIGUEZ, I. M.; DEL RÍO, J. C. Chemical characterization of lignin and lipid fractions in industrial hemp bast fibers used for manufacturing high-quality paper pulps. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. 54 . p 2138-2144. 2006.

GUTIERREZ, A.; DEL RIO, J. C.; MARTÍNEZ, A. T. Microbial and enzymatic control of pitch in the pulp and paper industry. **Applied Microbiololy Biotechnololy** 82:1005–1018. 2009.

HEITNER, C. DIMMEL, D. SCHMIDT, J. **Lignins and Lignans: Advances in Chemistry**. Taylor & Francis Ltd. 2010.

HIGA, R. C. V. et al. **Acácia negra**. Embrapa Amapá. Capítulo 18, parte III Cultivos permanentes. 1999.

HILLIS, W. E. et al. Wood properties and uses. **Black Wattle and its Utilisation**. Abridged English Edition, Rural Industries Research and Development Corporation, Canberra, Australia, p. 89-93, 1997.

HON, D. N. S.; SHIRAIISHI, N. **Wood and cellulose chemistry**. 2ª EDIÇÃO. 914 p. Marcel Dekker. Inc., New York. 2001.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório anual da Indústria Brasileira de Árvores, ano base 2016**. 94p. 2017.

IPT - Instituto de pesquisas tecnológicas do Estado de São Paulo. **Celulose e papel volume 1 – Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2ª ed. 1988.

JOUANIN, L.; LAPIERRE, C. **Lignins: biosynthesis, biodegradation and bioengineering**. Academic press Elsevier. 391p. 2012.

JOZSA, L. A.; MIDDLETON, G. R. **A discussion of wood quality attributes and their practical implications**. Publicação especial. Forintek Canada Corp., Vancouver, BC, Canada . 42 p. 1994

KLOCK, U. et al. **Caderno didático de Química da madeira**. 4ª ed. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal - Universidade Federal do Paraná. 2013.

LAINE, C. **Structures of hemicelluloses and pectins in wood and pulp**. Doctoral Dissertations. Helsinki University of Technology. Finland. 2005.

LOMBARDI, L. R. **Qualidade da madeira de Eucalipto e Acácia mangium consorciadas para a produção de polpa kraft branqueada**. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 115p. 2013.

LOURENÇO, A. et al. The influence of heartwood on the pulping properties of *Acacia melanoxylon* wood. **Journal of Wood Science**. v 54. pp 464–469. 2008.

MAGATON, A. S.; DORILA, P. V.; COLODETTE, J. L. Caracterização das O-acetil-(4-O-metilglicurono)xilanas isoladas da madeira de *Eucalyptus urograndis*. **Revista Química Nova**. vol.31 n 5. São Paulo. 2008.

MANDERS, W. F. Solid-state <sup>13</sup>C NMR determination of the syringyl/guaiacyl ratio in hardwoods. **Holzforschung**, v. 41, n. 1, p. 13-18, 1987.

MARCHIORI, J.N.C. **Anatomia das madeiras do gênero Acaeia, nativas e cultivadas no estado do Rio Grande do Sul**. Curitiba. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal – Universidade Federal do Paraná). 226p.1990.

MARINHO, N. P. et al. Características da Polpa *kraft* Extraída da Espécie Acácia-negra na Produção de Papel. **Floresta e Ambiente**. 2017.

MARTINS, M.A.L.; FOELKEL, C.E.B.; GOMIDE, J.L.; VITAL, B.R. Estudo tecnológico da polpação kraft de *Acacia mearnsii*. **Anais do 3º Congresso Latinoamericano de Celulose e papel**. ABCP. São Paulo. v. 1, p. 73-92. 1983.

MIRANDA, M. C.; CASTELO, P. A. R. Avaliações anatômicas das fibras da madeira de *Parkia gigantocarpa* Ducke. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 03, n. 02. 2012.

MOCELIN, E. A. **Antraquinona e surfactante para otimização do processo kraft com *Pinus spp.*** Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 71p. 2005.

MOCHIUTTI, S. **Produtividade e sustentabilidade de plantações de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) no Rio Grande do Sul**. Tese (doutorado em Ciências Florestais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR. 286p. 1997.

MOKFIENSKI, A. et al. A importância relativa da densidade da madeira e do teor de carboidratos no rendimento de polpa e na qualidade do produto. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 18, n. 3, p. 401-413, 2008.

MORA, A. L. **Aumento da produção de sementes geneticamente melhoradas de *Acacia mearnsii* De Wild. (acácia-negra) no Rio Grande do Sul**. Tese (doutorado em Ciências Florestais). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná. 161 p. 2002.

MORAIS, S. A. L.; VANDRO, A. N.; MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**. v.29. n.3 Viçosa, MG. 2005.

MORESCHI, J. C. **Levantamento da qualidade da madeira em plantações artificiais de "*Pinus elliottii*" nos estados do sul do Brasil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná. 184 p. 1975.

NIGOSKI, S. et al. Características anatômicas da madeira e índices de resistência do papel de *Schizolobium parahyba* (Vell.) Blake provenientes de plantio experimental **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 40, n. 94, p. 203-211. 2012.

NIKITIN, N.I. **The chemistry of cellulose and wood**. Academy of sciences of the USSR. Rússia. Tranlated by Israel Program for Scientific Translations. 1966.

OLIVEIRA, A. et al. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Scientia forestalis**. Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 431-439, set. 2010.

OLIVEIRA, H. A. Acácia negra e tanino no Rio Grande do Sul. **Publicação da associação Brasileira de acacicultores**. v 1. Porto Alegre, RS. 116p. 1960.

PANDEY, K. K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 12, p. 1969-1975, 1999.

- PANDEY, K. K.; PITMAN, A. J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation** p .151 – 160. 2003.
- PEDRAZZI, C. et al. As xilanas nas propriedades de polpas marrons de eucalipto. **Revista Ciência Rural**. v.45 n.9 .Santa Maria. 2015.
- PEREIRA, D. E. D. et al. A relação guaiacila/siringila como critério de seleção de árvores e sua importância no processo de deslignificação. **Congresso latino-americano de deslignificação**. Vitória. 1994.
- PEREIRA, J. C. D. et al. Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no brasil. **Documento Embrapa florestas**. Colombo. n 38 pg 1-113. 2000.
- PERÍGOLO D. M. **Quantificação de monossacarídeos da madeira e polpa celulósica por HPLC/DAD utilizando derivatização com 1-fenil-3-metil-5-pirazolona (PMP)**. Dissertação (mestrado em agroquímica) Universidade Federal de Lavras. Lavras. 2014.
- PINTO, P. C.; EVTUGUIN, D. V.; NETO, C. P. Effect of structural features of wood biopolymers on hardwood pulping and bleaching performance. **Industrial & engineering chemistry research**. V.44, p. 9777 – 9784, 2005.
- QUEIROZ, S. C. S. **Efeito das características anatômicas e químicas na densidade básica da madeira e na qualidade e na polpa de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* X *Eucalyptus urophylla***. Dissertação (mestrado em Ciências florestais) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 74p. 2002.
- QUEIROZ, S. C. S. et al. Influência da densidade básica da madeira na qualidade da polpa kraft de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden X *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.28, n.6, p.901-909, 2004.
- RACHWAL, M. F. G. et al. Manejo dos resíduos da colheita de acácia-negra (*Acacia mearnsii* de wild) e a sustentabilidade do sítio. **Ciência Florestal**, v. 17, n. 2, 2007.
- RAMOS, L.M.A. et al. Variação radial dos caracteres anatômicos da madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill Ex Maiden e idade de transição entre lenho juvenil e adulto. **Scientia Forestalis**. v 39. n 92. pp 411-418. 2011.
- RIZALUDDIN, A. T. et al. Application of peroxy monosulfuric acid as a modification of the totally chlorine-free bleaching of acacia wood prehydrolysis-kraft pulp. **Journal of Wood Science**. Volume 61, Issue 3, pp 292–298. 2015.
- ROCHA, C. B. R.; POTIGUARA, R. C. V. Morfometria das fibras das folhas de *Astrocaryum murumuru* var. *murumuru* Mart. (Arecaceae). **Acta amazônica**. vol. 37. p 511 – 516. 2007.

RODRIGUES, J. et al. Determination of tree to tree variation in syringyl/guaiacyl ratio of *Eucalyptus globus* wood lignin by analytical pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v 48 . pp 121-128. 1999.

ROSLI, W. D.; MAZLAN, I.; LAW, K. N. Effects of kraft pulping variables on pulp and paper properties of *Acacia Mangium* kraft pulp. **Cellulose Chemical Technology**. n 43. p 9-15 . 2009.

ROWELL, R. M. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**, 2<sup>o</sup> ed. Taylor and Francis Group, TCC. 2005.

SALIBA, E. O. S. et al.; Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Revista Ciência Rural**. v 31 . n 5 Santa Maria, RS. 2001.

SANSÍGOLO, C.A.; BUSNARDO, C.A.; GONZAGA, J.V. Qualidade de madeira e polpa de árvores jovens e adultas de *Acacia mearnsii*. **Anais do 19<sup>o</sup> Congresso Anual ABCP**. 27 pp. 1986.

SANTOS A.; ANJOS, O.; SIMÕES ,R. Avaliação da qualidade do papel produzido com fibra de *Acacia spp*. **Silva Lusitana**. P 249-266. Lisboa. Portugal. 2005.

SANTOS, R. et al. Polpação kraft e kraft/aq da madeira pré-hidrolisada de híbrido de *eucalyptus urophylla x grandis*. **Ciência Florestal**. Vol.26 n.4. Santa Maria. 2016.

SANTOS, S. R.; SANSÍGOLO, C. A. Influência da densidade básica da madeira de clones de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* na qualidade da polpa branqueada. **Ciência Florestal**. Santa Maria, V. 17, N. 1, P. 53-63, 2007.

SARTO, C. SANSÍGOLO, C. A. Cinética da remoção dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação Kraft. **Acta Scientiarum**. Maringá, v. 32, n. 3, p. 227-235, 2010.

SCHNEIDER, P. R. et al. Determinação indireta do estoque de biomassa e carbono em povoamentos de acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.). **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 15, n. 4, p. 2005.

SEARLE, S. D. OWEN, J. V. Variation in basic wood density and percentage heartwood in temperate Australian Acacia species, **Australian Forestry**. 126-136. 2005.

SEGURA T. E. S. ZANÃO M.; DA SILVA F.G. Potencial da Madeira de acácia para a produção de polpa celulósica Kraft. **Anais do XXI Encontro Nacional da TECNICELPA / VI CIADICYP**. Lisboa. Lisboa; 2010.

SEGURA, T. E. S. **Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* e *Acacia mearnsii* para produção de celulose Kraft pelos processos convencional e Lo-Solids®**. Dissertação (Mestrado em ciências: recursos florestais). Setor de Tecnologia de Produtos Florestais. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, ESALQ. Piracicaba. 2012.

SILVA JÚNIOR, F. G.; BRITO, J. O. Capítulo II: polpação. In: **Panorama de la Industria de Celulosa y Papel en Iberoamérica**. 2008.

SILVA, J. C. et al. **Genetic parameters for growth, wood density and pulp yield in *Eucalyptus globulus***. *Tree Genetics & Genomes*. 2009.

SILVÉRIO, F. O et al. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**. Viçosa-MG, v.30, n.6, p.1009-1016, 2006.

SILVÉRIO, F. O. **Caracterização de extrativos de madeira de *Eucalyptus* e depósitos de *pitch* envolvidos na fabricação de celulose e papel**. Tese (Doutorado em Ciências – Química). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 157p. 2008.

SINGH P. M., ANAYA A.. Effect of wood species on corrosion behavior of carbon steel and stainless steel in black liquors. **Corrosion Science**. p 497- 509. Georgia Institute of Technology, 2007.

SIXTA, H. **Handbook of pulp**. Wiley-VCH, New York. 2ª ed .2006.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2ª ed. ACADEMIC PRESS, INC. Elsevier Inc. 1993.

SJÖSTRÖM, E.; RAIMO, A. **Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking**. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. 305 p. 1993.

TANIFUJI, K. et al. Advantage of acid sulfite cooking as processes of bioethanol production. **Japan TAPPI Journal**. v. 65, n. 5, p. 494-505, 2011.

TAKAHASHI, S. NAKAGAWA-IZUMI, A. OHI, H. Differential behavior between acacia and Japanese larch woods in the formation and decomposition of hexenuronic acid during alkaline cooking. **Journal of Wood Science**. P 27-33. 2010.

TOZZI, A.M.G.A. et al. **Flora Fanerogâmica do Estado de São Paulo**. Instituto de Botânica, São Paulo, vol. 8, pp: 84-166. 2016.

TRUGILHO, P. F. et al. Classificação de clones de *Eucalyptus* sp. visando à produção de polpa celulósica. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 28, n. 6, p. 895-899, 2004.

TRUGILHO, P.F. et al. Clones de *Eucalyptus* versus a produção de polpa celulósica. **Ciência Florestal**. Santa Maria, v. 15, n. 2, p. 145-155 . 2005.

TRUGILHO, P.F. et al. Características de crescimento, composição química, física e estimativa de massa seca de madeira em clones e espécies de *Eucalyptus* jovens. **Ciência Rural**. Santa Maria, v.45, n.4, p.661-666. 2015.

WENZL, H. F. J. **The chemical technology of wood**. Academic press INC, New York. 1970.

XUE, G. X., et al. Pulping and Bleaching of Plantation Fast-growing Acacias, Part 1. **Japan TAPPI Journal**, 55, 366-372.2001.

ZANUNCIO, A. J. V. et al. Composição química da madeira de Eucalipto com diferentes níveis de desbaste. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 23, n. 4, p. 755-760. 2013.

ZIECH, R. Q. S. **Características tecnológicas da madeira de cedro australiano (*Toona ciliata* M. Roem) produzida no sul do estado de Minas gerais.** Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavras. Lavras, MG. 2008.

## APÊNDICE A - METODOLOGIA DE TITULAÇÃO PARA DETERMINAR A CONCENTRAÇÃO DE NaOH

- Inicialmente pipeta-se 5 mL da solução preparada de NaOH em um erlenmeyer com capacidade de 250 mL que contenha 100 mL de água destilada;
- Transfere-se o erlenmeyer para um agitador magnético para proceder a titulação, realizada sob agitação;
- Adiciona-se 5 gotas do indicador fenolftaleína a 1%, que deverá deixar a solução com coloração rosada;
- Titula-se com HCl de normalidade conhecida (normalmente 1N), até a viragem (mudança de coloração rosa para transparente);
- Anota-se o volume de HCl consumido.

Cálculos:

$$N = \frac{(N1 \times V1)}{V}$$

Onde:

N = normalidade da solução;

N1 = normalidade do HCl;

V1 = volume de HCl consumido;

V = Volume de NaOH pipetado.

Caso queira a concentração em termos de Na<sub>2</sub>O, o valor de “N” deverá ser multiplicado pelo peso molecular do Na<sub>2</sub>O, ou seja:

$$C = N \times 31$$

## APÊNDICE B - METODOLOGIA DE TITULAÇÃO PARA DETERMINAR A CONCENTRAÇÃO DE Na<sub>2</sub>S

- Inicialmente pipeta-se 10 mL da solução preparada de Na<sub>2</sub>S em um erlenmeyer com capacidade de 250 mL que contenha 100 mL de água destilada;
- Transfere-se o erlenmeyer para um agitador magnético para proceder a titulação, realizada sob agitação;
- Adiciona-se 5 mL de formoldeído (formol);
- Adiciona-se 5 gotas do indicador fenolftaleína a 1%, que deverá deixar a solução com coloração rosada;
- Titula-se com HCl de normalidade conhecida (normalmente 1N), até a viragem (mudança de coloração rosa para transparente);
- Anota-se o volume de HCl consumido.

Cálculos:

$$N = \frac{(N1 \times V1)}{V}$$

Onde:

N = normalidade da solução;

N1 = normalidade do HCl;

V1 = volume de HCl consumido;

V = Volume de Na<sub>2</sub>S pipetado.

Caso queira a concentração em termos de Na<sub>2</sub>O, o valor de “N” deverá ser multiplicado pelo peso molecular do Na<sub>2</sub>O, ou seja:

$$C = N \times 31$$