Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

Avaliação do potencial da madeira de *Pinus maximinoi* para produção de celulose kraft em diferentes proporções com *Pinus taeda* e *Eucalyptus* spp.

Marina Zanão

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Ciências, Programa: Recursos Florestais. Opção em: Tecnologia de Produtos Florestais

Piracicaba
2020

Marina Zanão
Engenheira Florestal

Avaliação do potencial da madeira de *Pinus maximinoi* para produção de celulose kraft
em diferentes proporções com *Pinus taeda* e *Eucalyptus* spp.
versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador
Prof. Dr. **FRANCIDES GOMES DA SILVA JÚNIOR**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em
Ciências, Programa: Recursos Florestais. Opção em:
Tecnologia de Produtos Florestais

Piracicaba
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Zanão, Marina

Avaliação tecnológica da madeira de *Pinus maximinoi* em diferentes proporções com *Pinus taeda* e *Eucalyptus* spp. para produção de celulose kraft / Marina Zanão - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2020.

69 p.

Tese (Doutorado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Mistura de madeiras 2. Polpação kraft 3. Tecnologia da madeira 4. Branqueamento I. Título

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo incentivo.

Às amigas Suzan Hafemann e Mirian Kalinke pela amizade, por tornarem os dias de trabalho mais leves e divertidos e por todo o crescimento profissional que me proporcionaram nesse período.

À amiga Flavia Sarti pelo apoio, incentivo e companheirismo em mais uma fase da minha vida.

À amiga Marina Coelho, pelo apoio incondicional durante essa jornada.

Ao professor Francides Gomes da Silva Júnior, pela oportunidade de crescimento profissional e acadêmico que me proporcionou durante esses anos.

À Klabin S.A. pelo auxílio para a execução deste trabalho.

Ao Geraldo Sales, por permitir que eu concretizasse esse objetivo profissional e pessoal de cursar o doutorado, e por todo o apoio oferecido para realização desse trabalho durante minha permanência na equipe de Desenvolvimento de Processos de Monte Alegre.

Ao Carlos Augusto Soares e Silvana Sommer, por disponibilizarem a estrutura do Centro de Tecnologia da Klabin para o desenvolvimento do trabalho.

À equipe do Centro de Tecnologia Klabin, em especial: Josilei, Fogaça, Carol, Pâmela, Cassiane, Rullyane, Gisieli, Luciana e Márcio.

À pesquisadora do Centro de Tecnologia Klabin, Flaviana Milagres, pela orientação durante execução do trabalho.

À equipe do LCQP da Klabin, em especial: Fabiana, Alan e Lilian.

Aos meus colegas de trabalho na Klabin, em especial: Cristianne, Lilian, Luciana, Murilo, Claudemir, Caco e Bruna.

À todos que, direta ou indiretamente, me deram apoio e incentivo. Meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	11
1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. <i>Pinus maximinoi</i> , H.E. Moore	15
2.2. <i>Pinus taeda</i> L.	17
2.3. Mistura de madeiras para produção de polpa celulósica.....	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1. Materiais.....	23
3.1.1. <i>Eucalyptus spp.</i>	23
3.1.2. <i>Pinus spp.</i>	23
3.2. Métodos.....	26
3.2.1. Amostragem	26
3.2.2. Preparo das amostras.....	29
3.2.3. Caracterização da madeira	29
3.2.3.1. Densidade básica dos cavacos.....	29
3.2.3.2. Composição química.....	30
3.2.4. Polpação	30
3.2.5. Deslignificação com oxigênio.....	33
3.2.6. Branqueamento	35
3.2.7. Refino e testes físico-mecânicos das polpas	36
3.2.7.1. Polpa marrom.....	36
3.2.7.2. Polpa branqueada	37
3.2.8. <i>Análise Estatística</i>	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1. Caracterização da madeira	41
4.1.1. Composição Química.....	41
4.1.2. Densidade básica dos cavacos.....	42
4.2. Polpação – kappa 65 ± 2	43

4.2.1. Caracterização da polpa marrom	43
4.2.2. Caracterização do licor negro	45
4.2.3. Análise das propriedades físico-mecânicas	47
4.3. Polpação - kappa 19 $\pm$ 1	50
4.3.1. Caracterização da polpa marrom	50
4.3.2. Caracterização do licor negro	54
4.3.3. Deslignificação com oxigênio	55
4.3.4. Branqueamento	56
4.3.5. Análise das propriedades físico-mecânicas	57
5. CONCLUSÕES	61
REFERÊNCIAS	63

RESUMO

Avaliação do potencial da madeira de *Pinus maximinoi* para produção de celulose kraft em diferentes proporções com *Pinus taeda* e *Eucalyptus* spp.

A proposta desse trabalho foi avaliar o potencial da madeira de *Pinus maximinoi* (M), para produção de celulose kraft, em diferentes proporções com *Pinus taeda* (T) – para um número kappa $65 \pm 2,0$ – e em diferentes proporções com *Pinus taeda* e *Eucalyptus* spp. (E) - para um número kappa $19 \pm 1,0$. As madeiras dessas espécies foram caracterizadas quanto à sua composição química e densidade básica dos cavacos. Para a polpação química de alto rendimento – kappa $65 \pm 2,0$ – a madeira de *Pinus maximinoi* foi avaliada nas proporções 100T/0M; 75T/25M; 50T/50M; 25T/75M e 0T/100M – sendo 100T/0M o tratamento adotado como referência. Para esse grupo de tratamentos foram avaliadas as características da polpa marrom, do licor negro resultante dos cozimentos e dos testes físico-mecânicos da polpa celulósica. Para a polpação de número kappa $19 \pm 1,0$ a proporção adotada para as madeiras dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus* foi de 70 e 30%, respectivamente. Portanto, as misturas de *Pinus taeda* e *Pinus maximinoi* variaram dentro dos 30%. Os *blends* utilizados para esse número kappa foram 70E + 30(100T/0M); 70E + 30(75T/25M); 70E + 30(50T/50M); 70E + 30(25T/75M) e 70E + 30(0T/100M) – sendo o *blend* 70E + 30(100T/0M) adotado como o tratamento referência. As polpas celulósicas resultantes desse grupo de tratamentos foram submetidas ao processo de deslignificação com oxigênio e posteriormente ao branqueamento, utilizando a sequência D(EOP)D₁, com alvura objetivo de 84% ISO. Foram avaliadas as características da polpa marrom, do licor negro resultante dos cozimentos e dos testes físico-mecânicos da polpa branqueada. Os processos de polpação com kappa objetivo de $65 \pm 2,0$ demandaram cargas alcalinas que variaram de 21,6 a 22,1%, ou seja 0,5% ponto percentual entre as proporções, valores que não diferiram entre si estatisticamente. Os resultados obtidos para o rendimento bruto não apresentaram uma tendência que evidenciasse o impacto da redução/aumento da madeira de *Pinus maximinoi* nas proporções, as médias obtidas para este parâmetro não diferiram entre si estatisticamente. Na caracterização dos licores negros foi possível inferir que não houve interferência no aumento e/ou redução da quantidade de *Pinus maximinoi* nas proporções, uma vez que os valores médios de sólidos totais foram muito semelhantes, assim como a proporção de matéria orgânica e inorgânica nos mesmos. Referente aos testes físico-mecânicos, ficou evidenciado um aumento nos valores de índice de tração, índice de estouro e resistência de passagem ao ar à medida em que aumentou a quantidade de *Pinus maximinoi* nas misturas, sendo o tratamento 100M o que apresentou valores mais significativos para esses parâmetros. Essa tendência não foi observada para o índice de rasgo, em que o tratamento referência – 100T/0M – foi o que apresentou valores mais altos. Os processos de polpação com kappa objetivo de $19 \pm 1,0$ demandaram cargas alcalinas que variaram de 23,5 a 25,6%, valores que não diferiram estatisticamente entre si. O rendimento depurado variou de 49,6 a 49,9%, ou seja, 0,3% pontos percentuais entre as proporções, valores que não diferiram entre si estatisticamente. Essa mesma inferência pode ser feita para os resultados obtidos na caracterização dos licores negros resultantes dos cozimentos, em que os valores médios de sólidos totais e a porcentagem de compostos orgânicos e inorgânicos não variaram significativamente entre as amostras. A deslignificação com oxigênio foi mais eficiente nas proporções 70E + 30(75T/25M); 70E + 30(50T/50M) e 70E + 30(100T/0M), com valores equivalentes a 46,4; 46,3 e 46,2%, respectivamente. No branqueamento os tratamentos 70E + 30(75T/25M); 70E + 30(100T/0M) e 70E + 30(0T/100M) foram os que demandaram menor aplicação de reagentes químicos para atingir a alvura desejada, com valores de cloro ativo total (CAT) iguais a 33,1; 33,2 e 33,5 kg/tsa, respectivamente. Os resultados para os testes físico-mecânicos indicam um comportamento similar entre os tratamentos para os índices de tração, estouro e rasgo, não evidenciando portanto impacto da redução/aumento da madeira de

Pinus maximinoi nas proporções. Os resultados alcançados nesse trabalho demonstram que a madeira de *Pinus maximinoi* apresenta características tecnológicas atrativas para a indústria de celulose e papel, e portanto, pode compor o grupo de espécies de coníferas para produção de celulose sem impactar negativamente o andamento de uma unidade industrial.

Palavras-chave: Mistura de madeiras, Polpação kraft, Tecnologia da madeira, Branqueamento, Testes físico-mecânicos

ABSTRACT

Evaluation of the potential of *Pinus maximinoi* wood to produce kraft pulp in different proportions of *Pinus taeda* and *Eucalyptus* spp.

The propose of this study was to evaluate the potential of *Pinus maximinoi* (M) to produce kraft pulp using different proportions of *Pinus taeda* (T) - kappa number $65 \pm 2,0$ - and different proportions of *Pinus taeda* and *Eucalyptus* spp. (E) - kappa number $19 \pm 1,0$. The wood characterization of these species comprised chemical composition and basic density of wood chips. For the high yield chemical pulping - kappa $65 \pm 2,0$ - *Pinus maximinoi* wood was evaluated in the proportions 100T/0M; 75T/25M; 50T/50M; 25T/75M and 0T/100M – the proportion 100T/0M was used as a standard treatment. The characteristics of brownstocks, black liquor resulted from the cooking process, and physical-mechanical tests of kraft pulp were evaluated for these group of treatments. For the pulping with kapa number of $19 \pm 1,0$, the proportions used for *Eucalyptus* spp. and *Pinus* spp. genus was 70 and 30%, respectively. Therefore, the blend between *Pinus Taeda* and *Pinus maximinoi* varied within 30%. The proportions used for this kappa number were 70E + 30(100T/0M); 70E + 30(75T/25M); 70E + 30(50T/50M); 70E + 30(25T/75M) and 70E + 30(0T/100M) - the proportion 70E + 30(100T/0M) was the reference treatment. The pulping obtained from these groups of treatments were subjected to oxygen delignification followed by bleaching, using D(EOP)D₁ sequence, with a brightness of 84% ISO. The characteristics of brownstocks, bleached pulp, black liquor resulted from the cooking process, and physical-mechanical tests of bleached pulp were evaluated for these groups of treatments. The pulping process with kappa $65 \pm 2,0$ demanded similar alkali charge, varying between 21,6 and 22,1%, with a difference of 0,5% percentage points between the proportions, which was not statistically significant. The results obtained suggest that reducing/increasing the proportion of *Pinus maximinoi* wood in the blend did not affect the total yield of kraft pulp, as there was no statistical difference between the tested proportions. In addition, reducing/increasing the proportion of *Pinus maximinoi* wood in the blend had no impact in the black liquor, as the average of total solids and the proportion of organic and inorganic matters were very similar within treatments. The results of physical-mechanical tests highlight an increase in tension index, burst index and air resistance, with the increased proportion of *Pinus maximinoi* wood in the blends, with the treatment 100M showing the most significant values for these parameters. This trend did not occur for the tear index, in which the standard treatment – 100T/0M – had the highest values. The pulping process with kappa $19 \pm 1,0$ demanded alkali charge varying between 23,5 and 25,6%, with no statistical difference within the treatments. The screened yield of kraft pulp varied between 49,6 and 49,9%, with a difference of 0,3% percentage points between the proportions, indicating that reducing/increasing the proportion of *Pinus maximinoi* wood did not influence the treatments. The same inference can be made for the results obtained for the characterization of the black liquor resulted from the cooking process, as the average of total solids and the proportion of organic and inorganic matters were very similar within treatments. The oxygen delignification was more efficient in the proportions 70E + 30(75T/25M); 70E + 30(50T/50M) and 70E + 30(100T/0M), with values of 46,4; 46,3 and 46,2%, respectively. In the bleaching process, the treatments 70E + 30(75T/25M); 70E + 30(100T/0M) and 70E + 30(0T/100M) demanded less chemical reagents to rich the desired brightness, with total chlorine-free (TCF) of 33,1; 33,2 e 33,5 kg/tsa, respectively. The results of this study demonstrated that *Pinus maximinoi* wood has promising technological properties for pulp and paper industry, and therefore can compose the group of conifer species for the production of long fibre without negatively impacting the progress of an industrial unit.

Keywords: Wood blend, Kraft pulping, Wood technology, Bleaching, Physical-mechanical tests

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa da localização geográfica da região onde foram coletados os materiais genéticos.....	24
Figura 2. Mapa da região florestal de Leal, onde foi coletado o material de <i>Pinus maximinoi</i>	25
Figura 3. Mapa da Região Florestal de Boa Esperança, onde foi coletado o material de <i>Pinus taeda</i>	25
Figura 4. Processo de abate das árvores selecionadas no inventário florestal. A: Corte dos indivíduos. B: Medição da altura comercial. C: Transformação das toras em toretes. D: Descascamento manual dos toretes. E: Picador laboratorial utilizado para transformar os toretes em cavacos. F: Secagem dos cavacos úmidos e não classificados.	28
Figura 5. Moinho utilizado para refino da polpa marrom kappa 65 $\pm$ 2,0. A: Moinho de disco modelo Bauer. B: Rotor e estator de barras.	37
Figura 6. Moinho utilizado para refino da polpa branqueada. A: Moinho modelo PFI. B: Rotor de barras e estator liso.	38
Figura 7. Índice de tração dos tratamentos em função do grau °SR.	47
Figura 8. Índice de estouro dos tratamentos em função do grau °SR.	48
Figura 9. Resistência à passagem de ar dos tratamentos em função do grau °SR.	49
Figura 10. Índice de rasgo dos tratamentos em função do grau °SR	50
Figura 11. Número kappa corrigido	53
Figura 12. Índice de tração dos tratamentos em função do número de revoluções.	58
Figura 13. Índice de estouro dos tratamentos em função do número de revoluções.	58
Figura 14. Índice de rasgo dos tratamentos em função do número de revoluções.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Informações referentes aos materiais do gênero <i>Pinus</i>	24
Tabela 2. Informações gerais referente aos materiais do gênero <i>Pinus</i>	27
Tabela 3. Métodos utilizados para caracterização química dos materiais	30
Tabela 4. Proporções dos materiais genéticos para cozimentos com kappa 65 $\pm$ 2,0.	30
Tabela 5. Proporções dos materiais genéticos para cozimentos com kappa 19 $\pm$ 1,0.	31
Tabela 6. Condições operacionais para a polpação kraft - kappa 65 $\pm$ 2,0.	31
Tabela 7. Condições estabelecidas para a polpação kraft - kappa 19 $\pm$ 1,0.....	32
Tabela 8. Parâmetros determinados na polpa marrom.	32
Tabela 9. Parâmetros determinados no licor negro.	33
Tabela 10. Condições aplicadas na deslignificação com oxigênio.....	34
Tabela 11. Condições aplicadas para os estágios do branqueamento.....	35
Tabela 12. Ensaio físico-mecânicos e respectivos métodos de determinação.	38
Tabela 13. Composição química da madeira.....	41
Tabela 14. Densidade básica dos cavacos.	42
Tabela 15. Resultados dos cozimentos em diferentes proporções de <i>Pinus maximinoi</i> e <i>Pinus taeda</i>	44
Tabela 16. Resultados das análises dos licores negros.....	46
Tabela 17. Resultados dos cozimentos em diferentes proporções de <i>Pinus maximinoi</i> , <i>Pinus taeda</i> e <i>Eucalyptus</i> spp.	51
Tabela 18. Resultados das análises dos licores negros.....	54
Tabela 19. Resultados da deslignificação com oxigênio.	55
Tabela 20. Características das polpas branqueadas e consumo de químicos no branqueamento.	56

1. INTRODUÇÃO

O setor brasileiro de árvores plantadas evoluiu significativamente em 2018, apresentando um crescimento de 13,1% em relação ao ano anterior, alcançando portanto uma receita setorial de R\$ 86,6 bilhões (IBÁ, 2019). Tal fato permite que, cada vez mais, o segmento se consolide e se torne relevante para os dados econômicos nacionais. O Brasil é, atualmente, uma referência mundial quando o assunto se refere à tecnologia florestal, sendo os plantios florestais brasileiros os mais produtivos do mundo (IBÁ, 2019).

Dentro do setor florestal brasileiro, o segmento de celulose e papel tem se destacado significativamente. Do total de 7,83 milhões de hectares de árvores plantadas no Brasil em 2018, 36% pertence às empresas do segmento de celulose e papel (IBÁ, 2019). Desse total, 72% equivale aos plantios de eucalipto e 21% aos plantios de pinus, e, embora o gênero *Pinus* seja uma das principais fontes de matéria prima para produção de celulose e papel no mundo, nos últimos sete anos a área plantada no Brasil com esse gênero se manteve praticamente estável (IBÁ, 2019).

No ano de 2018 também, o Brasil se consolidou como o segundo maior produtor mundial de celulose, atrás apenas dos Estados Unidos da América (EUA). Foram produzidas o equivalente a 21, 1 milhões de toneladas. No ranking mundial de produtores de papel, o Brasil se manteve no oitavo lugar, com 10,4 milhões de toneladas produzidas (IBÁ, 2019).

No entanto, embora o país não tenha avançado em sua posição no panorama mundial dos produtores de papéis, a produção de papel tissue apresentou um aumento de 3,7% e do papel cartão 2,6% no ano de 2018 (IBÁ, 2019), resultado do aumento do consumo pela população, que impulsiona a produção de papéis dessas categorias. A utilização de papel – categoria cartões - possui uma forte relação com o consumo de produtos alimentícios industrializados, higiene e limpeza, no qual a embalagem constitui um elemento fundamental no processo de venda. (SILVA FILHO, 2015). A projeção global até 2030, para este tipo de papel, é de contínuo crescimento (SILVA *et. al*, 2017)

Segundo Cruz (2016), o papel cartão é um excelente material para embalagens em função de algumas características como, por exemplo, leveza e resistência. Embora o papel cartão possa ser constituído por diferentes matérias primas, sua composição é predominantemente de celulose de fibra virgem – branca e/ou marrom, e, de acordo com

Coelho (2017) para a produção deste tipo de papel, que demanda maior resistência, as polpas celulósicas de fibra longa são amplamente recomendadas.

Portanto, considerando a projeção de crescimento da produção de papéis para embalagens, e a utilização da celulose de fibra longa para este fim, entende-se a necessidade de estudar outras espécies do gênero *Pinus*, além das que já estão convencionadas para produção de celulose e papel.

Nessa perspectiva, a busca é por uma espécie que apresente boas características silviculturais, químicas e anatômicas da madeira, possibilitando a produção de celulose com qualidade semelhante ou superior às espécies atualmente utilizadas.

Entre as espécies que vem sendo estudadas *Pinus maximinoi* tem se destacado por seu alto potencial de crescimento em diversos países, como Colômbia, Brasil, África do Sul e Venezuela (FIER, 2001). Segundo Coelho (2017) é uma espécie de pinus tropical que tem ganhado cada vez mais espaço e importância dentro do setor florestal brasileiro. No Brasil, seus plantios ainda se encontram na fase experimental, mas poderá ser uma alternativa estratégica como fonte de madeira nas regiões tropicais e subtropicais, possibilitando o aumento da área de plantio com pinus no território nacional. Essa espécie também tem apresentado características silviculturais surpreendentes, como por exemplo, incremento volumétrico superior às espécies de pinus comumente utilizadas no Brasil e características tecnológicas atrativas - como polpa celulósica de qualidade (SANTOS *et. al.*, 2018)

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar tecnologicamente a madeira de *Pinus maximinoi*, para produção de celulose e papel, como alternativa à utilização do *Pinus taeda*. A madeira de *Pinus maximinoi* será avaliada em diferentes proporções com *Pinus taeda* e *Eucalyptus* spp. – para produção de polpa branqueada -, e em diferentes proporções com *Pinus taeda* – para produção de polpa marrom.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. *Pinus maximinoi*, H.E. Moore

O gênero *Pinus* é o mais antigo da família *Pinaceae*, tendo sua origem datada a aproximadamente 180 milhões de anos. É um gênero que ocorre em quase todos os continentes e engloba mais de 100 espécies com diferentes potenciais para serem explorados (SHIMIZU; SEBBENN, 2008).

A espécie *Pinus maximinoi* H. E. Moore, anteriormente conhecida como *Pinus tenuifolia* (SHIMIZU, 2008), tem ocorrência natural na América Central, em países como Guatemala, México (a partir da região central), Honduras, El Salvador e Nicarágua (região Norte), sendo a segunda espécie mais comum neste continente (DVORAK; DONAHUE, 1992).

Exemplares desta espécie podem ser encontrados em altitudes que variam de 600 a 2.400 metros, porém, os povoamentos com as maiores taxas de crescimento e melhores formas são encontrados em altitudes entre 800 a 1.500 metros (DVORAK; DONAHUE, 1992). Em altitudes mais elevadas a espécie é encontrada em sítios úmidos, com solos profundos e férteis e, em locais de menor altitude, o *Pinus maximinoi* pode ocorrer em solos mais pobres e encharcados (DVORAK; DONAHUE, 1988).

Pinus maximinoi é adaptado ao clima subtropical onde não há ocorrência de geadas e a temperatura é mais amena (AGUDELO, 1990), uma vez que episódios de geadas severas são limitante para indivíduos desta espécie. Sua incidência é evidenciada em áreas em que o volume de precipitação fica em torno de 900 mm a 2200 mm, porém, seu desenvolvimento é favorecido em áreas com precipitações superiores a 1200 mm. (DVORAK *et al.*, 2000).

No Brasil, *Pinus maximinoi* pode ser plantado em toda a região tropical e subtropical. Segundo Prata (2010), os plantios existentes em território nacional ainda são de caráter experimental, no entanto, resultados preliminares indicam que a espécie pode ser considerada como uma alternativa para produção de madeira de coníferas nas regiões tropicais e subtropicais.

Pinus maximinoi é uma espécie que apresenta árvores com troncos retos, alturas que variam de 20 a 35 metros e diâmetros na altura do peito (DAP) que podem atingir um metro (FIER, 2001). Em média, nas populações de *Pinus maximinoi* distribuídas pela América Central, as árvores apresentam entre 20 e 30 m de altura e diâmetros na altura do peito (DAP) entre

35 e 50 cm. (DVORAK; DONAHUE, 1988). Sua madeira é de cor clara, resistente e de alta qualidade, tanto para processamento mecânico quanto para a produção de celulose e papel (SHIMIZU, 2008).

Wright e Osorio (1993), em estudo com madeira de *Pinus maximinoi* de 14,5 anos, reportaram valores de densidade básica que variaram entre 0,321 g/cm³ a 0,477 g/cm³. Em plantios de *Pinus maximinoi*, com 10 anos de idade, na África do Sul, foi encontrado valor médio de densidade básica equivalente a 0,460 g/cm³ (WRIGHT e WESSELS 1992). De forma geral, a densidade da madeira de *Pinus maximinoi* pode variar entre 0,320 e 0,510 g/cm³ e o seu uso potencial inclui a fabricação de papel e celulose, produção de resina, madeira para usos gerais e para a fabricação de móveis (PERRY JÚNIOR, 1991).

Em sua composição química essa espécie apresenta, comumente, um conteúdo de extrativos baixo em relação a outras espécies tropicais, como *Pinus caribaea hondurensis* ou *Pinus oocarpa*, e é adequada tanto para a polpação kraft como para a polpação termomecânica (DVORAK *et al.* 2000). No entanto, em estudos comparativos entre *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*, o valor de extrativos encontrados para a primeira espécie é superior. Klock (2000) em seu trabalho com árvores de *Pinus maximinoi* aos 11 anos de idade, encontrou teor de extrativos totais igual à 3,7% para esta espécie e 3,03% para *Pinus taeda*. Coelho (2017), que estudou ambas as espécies aos 14 anos de idade, encontrou valores de extrativos totais para *Pinus maximinoi* equivalente a 4,45% e para *Pinus taeda* igual à 3,5%. Demais parâmetros associados à composição química também foram avaliados por Klock (2000) e Coelho (2017). Para o teor de holocelulose, ambos os autores encontraram valores ligeiramente inferiores para *Pinus maximinoi* (67,5% e 54,5% respectivamente), quando comparado ao *Pinus taeda* (68,0% e 66,6% respectivamente). Quanto ao teor de lignina total Klock (2000) reportou valores semelhantes para ambas as espécies – 28,0% para *Pinus maximinoi* e 28,7% para *Pinus taeda*, entretanto Coelho (2017) encontrou valor parcialmente superior para a primeira espécie – 31,06% - enquanto que para *Pinus taeda* esse teor foi de 29,84%.

As pesquisas que abrangem o processo de polpação kraft bem como as propriedades da polpa celulósica resultante deste, com a utilização da madeira de *Pinus maximinoi*, ainda são escassas quando comparadas às outras espécies de pinus amplamente estudadas para a indústria de celulose e papel. No entanto, dentre os trabalhos existentes há evidências de que

os resultados podem ser promissores quanto à utilização dessa espécie para produção de polpa celulósica.

Klock *et al.* (2004) em estudo com árvores de *Pinus maximinoi* aos 11 anos de idade, alcançaram rendimento médio bruto em celulose de 45,3% para um número kappa de 31. Os autores concluíram que as características da celulose obtida da madeira de *Pinus maximinoi* foram equivalentes ao de *Pinus taeda* na mesma idade e condições de cozimento, apresentando também boas características de deslignificação.

Suardi Júnior (2016) em estudo com árvores de *Pinus maximinoi* aos 6,5 anos de idade, com número kappa equivalente à 44,6, reportou valores de rendimento médio bruto igual à 51,2% e rendimento médio depurado de 41,74%. Esses valores não diferem estatisticamente dos valores encontrados pelo autor utilizando *Pinus taeda* para a polpação. O autor também afirma que as espécies de *Pinus taeda* e *Pinus maximinoi* possuem boas propriedades químicas para a polpação.

Coelho (2017) concluiu em seu estudo com *Pinus maximinoi* aos 14 anos de idade, que essa espécie possui características tecnológicas muito semelhantes à madeira de *Pinus taeda*, e que os resultados obtidos no processo de polpação foram muito similares. Outras vantagens à utilização do *Pinus maximinoi* foram destacadas, como menor consumo específico de madeira e alto incremento médio anual (IMA) quando comparado ao *Pinus taeda*, sendo 44,3 m³/ha/ano e 36,8 m³/ha/ano respectivamente. Portanto a introdução da espécie de *Pinus maximinoi* como alternativa de matéria prima para produção de celulose de fibra longa é viável.

Baptista (2019) ao avaliar o potencial da madeira de *Pinus maximinoi* aos 7 anos de idade para a produção de celulose kraft, inferiu que esta espécie é uma alternativa para a produção de polpa celulósica de fibra longa em função de características como boa produtividade florestal, qualidade da madeira e da polpa celulósica. Reportou também que a madeira desta espécie pode ser utilizada em mistura com cavacos de *Pinus taeda*.

2.2. *Pinus taeda* L.

Algumas espécies do gênero *Pinus*, como o *Pinus taeda*, são fontes de matéria prima utilizadas mundialmente para a fabricação de celulose. Isso ocorre em função de aspectos

como: madeira com combinação de boas propriedades, recurso florestal renovável e celulose de ótima qualidade. (FOELKEL e BARRICHELO, 1975).

O *Pinus taeda* L. tem ocorrência natural na América do Norte, abrangendo 14 Estados do Sul e Sudeste dos Estados Unidos, estendendo-se desde o sul de New Jersey até o centro da Flórida e, em direção ao oeste, até o leste do Texas e sudeste de Oklahoma. Schultz (1997) afirma que essa espécie é a mais resistente e versátil do sul dos Estados Unidos, porque tem grande habilidade em se reproduzir e apresenta rápido crescimento, além de produzir um elevado rendimento por hectare e gerar diferentes produtos comercializáveis.

O clima característico das regiões em que o *Pinus taeda* ocorre naturalmente é caracterizado como temperado, com verões longos e quentes e invernos suaves. A precipitação pluviométrica média anual varia de 1.020 mm a 1.520 mm e a temperatura média anual varia de 13 °C a 24 °C (FOWELLS, 1965). No Brasil o *Pinus taeda* está plantado em vários locais da região sul e, em altitudes superiores a 1200 metros, apresenta um excelente crescimento. As árvores dessa espécie se desenvolvem bem em regiões de clima temperado e de solos bem drenados e férteis (SHIMIZU; SEBBENN; 2008).

De acordo com Doldan (1990) as características físicas do solo, onde o *Pinus taeda* é cultivado, exercem grande influência em seu desenvolvimento. Matos e Keinert Júnior (2005) relataram uma tendência de maior crescimento dessa espécie, tanto em diâmetro do tronco quanto em altura, à medida que a profundidade efetiva do solo aumenta. Rigatto *et al.*, 2004 relata que o solo de textura argilosa propicia melhores condições de crescimentos ao *Pinus taeda*, do que os arenosos.

A área plantada com *Pinus taeda* no Brasil está concentrada principalmente na região Sul do país. No Brasil, a madeira de *Pinus taeda* é destinada ao processamento mecânico na produção de peças serradas para estruturas, fabricação de móveis, chapas de diversos tipos e, também, à fabricação de celulose e papel (SHIMIZU, 2008).

Pinus taeda é uma espécie que apresenta árvores com alturas que variam de 25 a 35 metros, podendo atingir até 50 metros, e diâmetros à altura do peito (DAP) de 90 a 120 centímetros (GOMES, 2009). Plantios de *Pinus taeda* no Brasil apresentam incremento volumétrico entre 20 a 30 m³/ha/ano, podendo atingir valores mais elevados com a utilização de tecnologias de clonagem (BASSA, 2006; AGUIAR *et. al.*, 2011). Baptista (2019), em estudo realizado com *Pinus taeda* aos 7 anos de idade, encontrou produtividade média de 25,6 m³/ha/ano.

A madeira de *Pinus taeda* apresenta características uniformes, com alta resistência física e mecânica. Estas características estão diretamente relacionadas com a maior densidade básica da madeira (SHIMIZU, 2008). Os valores da densidade da madeira para *Pinus taeda*, encontrados no Brasil, diferem daqueles valores encontrados na região de origem da espécie (GOMES, 2009). Schultz (1997) afirma que a madeira de *Pinus taeda* entre 1 e 5 anos de idade apresentam densidade básica em torno de $0,36\text{g/cm}^3$, enquanto que madeiras com idade entre 5 e 15 anos, período de maior crescimento da árvore, a densidade básica está em torno de $0,450$ a $0,550\text{ g/cm}^3$. Baptista (2019), em seu estudo com *Pinus taeda* aos 7 anos de idade, encontrou valor de densidade básica igual à $0,379\text{ g/cm}^3$; Coelho (2017) em seu estudo com *Pinus taeda* aos 14 anos de idade encontrou valor de densidade básica igual à $0,409\text{ g/cm}^3$.

No que se refere à composição química, as espécies do gênero *Pinus*, em maior ou menor grau, tem como característica a produção de resina. No Brasil, *Pinus taeda* é preferido na produção de celulose e papel, porque apresenta baixo teor de extrativos na madeira (SHIMIZU, 2008). Na utilização da madeira para este fim – produção de celulose e papel – é desejável utilizar aquela que apresentem menores teores de ligninas e extrativos, porque esses componentes influenciam no consumo de reagentes durante a polpação e no rendimento final do processo (SEGURA, 2015). Gomes (2009) em seu trabalho com *Pinus taeda* aos 9 anos de idade encontrou para a espécie um teor de lignina equivalente 28,9% e teor de extrativos igual a 3,32%.

Para a produção de polpa celulósica a partir da madeira de *Pinus taeda*, diversos autores convergem quanto à sua qualidade para este fim. Bassa *et.al.* (2007), em seu trabalho com *Pinus taeda* aos 9 anos de idade, obteve um rendimento médio depurado de 43,0% para um número kappa de 25,6. Gomes (2009), conclui que a espécie de *Pinus taeda* é uma matéria prima muito importante para a obtenção de celulose de fibra longa, porque apresenta características tecnológicas muito favoráveis ao processo de polpação. Vivian *et. al.* (2015) em estudo comparativo entre *Pinus taeda* e *Pinus sylvestris* para produção de celulose kraft, afirma que as características tecnológicas da madeira de *Pinus taeda* são superiores, uma vez que a polpação a partir dessa espécie obteve maiores rendimentos, maior grau de deslignificação e menor consumo específico de madeira. Coelho (2017), em seu trabalho com *Pinus taeda* aos 14 anos de idade, reportou um rendimento médio bruto de 47,5% e um rendimento médio depurado de 47,4% para um número kappa de 27,5.

2.3. Mistura de madeiras para produção de polpa celulósica

A madeira, matéria prima para produção de celulose e papel, é dividida em dois grandes grupos: as Angiospermas e as Gimnospermas. As Angiospermas também podem ser chamadas de folhosas ou *hardwood*. As Gimnospermas podem ser denominadas também como coníferas ou *softwood*.

As espécies que compõem o grupo das coníferas dão origem a madeira de constituição anatômica simples. Seus principais elementos estruturais são os traqueídes axiais, que ocupam 95% do volume da madeira (BURGER E RICHTER, 1991). Os traqueídes são células estreitas e alongadas, com comprimento médio em torno de 2 a 5 mm (IPT, 1981). No entanto, as espécies que estão associadas ao grupo das folhosas apresentam uma composição anatômica mais complexa e especializada que as coníferas. Sua estrutura é composta principalmente de vasos, fibras, parênquima axial e radial. Fibras são células peculiares às angiospermas, compondo de 20 a 80% do seu lenho, com comprimento de 0,5 a 2,5 mm (BURGER E RICHTER, 1991).

Comumente, as espécies do grupo das folhosas são conhecidas por dar origem às polpas de fibra curta e as do grupo das coníferas, às polpas de “fibra” longa. As principais espécies florestais utilizadas no Brasil para produção de polpa celulósica são as dos gêneros de *Pinus* (coníferas) e *Eucalyptus* (folhosas).

Essas diferenças anatômicas entre as fibras de folhosas e os traqueídes de coníferas, aliadas às condições do processo de polpação aos quais as madeiras são submetidas, são responsáveis pelas distintas propriedades físico-mecânicas do papel que cada gênero produz. As espécies do gênero *Eucalyptus* resultam em papéis com melhor formação de folhas, melhores propriedades superficiais (folha de superfície mais lisa) e, de modo geral, aceitáveis propriedades físico-mecânicas. As características resultantes de papéis formados a partir das fibras longas, do gênero *Pinus*, são, dentre outras, maior resistência mecânica, especialmente ao rasgo, e ao dobramento. Esta última chega a alcançar valores 10 a 15 vezes maiores que as folhosas.

As diferentes características anatômicas dessas madeiras, considerando suas principais vantagens e desvantagens, viabilizam a utilização da mistura das fibras dos dois gêneros, a fim de resultar na combinação das propriedades desejáveis de cada uma.

No entanto, a produção de celulose a partir da mistura das madeiras dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*, e as condições à que esse processo será submetido, deve ser avaliada com critério, uma vez que estudos demonstram que o cozimento em conjunto dessas madeiras podem causar degradação parcial da celulose da madeira de mais fácil deslignificação. No geral, as madeiras do gênero *Eucalyptus* cozinham mais rápido que as do gênero *Pinus*, resultando sobre cozimento das primeiras e sub cozimento da segunda, com consequente degradação da celulose e perda de resistência das fibras curtas (ZANÃO, 2016).

Idealmente essas madeiras devem ser processadas, individualmente, utilizando-se condições apropriadas para cada uma. Porém, a realidade de algumas indústrias torna impossível o cozimento em separado dessas madeiras por falta de equipamentos individuais, sendo prática o processamento conjunto das mesmas, mesmo sabendo-se das desvantagens para o processo e produto final (ZANÃO, 2016).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizadas madeiras de três materiais genéticos distintos: *Eucalyptus* spp., *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*.

3.1.1. *Eucalyptus* spp.

Foram coletados 80kg de cavacos industriais da madeira de *Eucalyptus* spp., com composição 70% de *E. grandis* x *E. urophylla* e 30% *Eucalyptus saligna*, provenientes de plantios comerciais localizados na região de Telêmaco Borba – PR (Figura 1), cuja madeira foi descascada, picada e classificada no setor de preparo de madeira de uma indústria de celulose e papel.

3.1.2. *Pinus* spp.

Os materiais do gênero *Pinus* spp. foram obtidos a partir de 5 árvores de *Pinus maximinoi*, provenientes de plantios experimentais, e 5 árvores de *Pinus taeda*, provenientes de plantios comerciais, ambos com 17 anos de idade e localizados no município de Telêmaco Borba, Estado do Paraná (Figura 1). As parcelas escolhidas para a coleta dos materiais foram selecionadas de forma a apresentarem condições edafoclimáticas semelhantes para ambas as espécies.

Figura 1. Mapa da localização geográfica da região onde foram coletados os materiais genéticos.

Fonte: Plano diretor de desenvolvimento de Telêmaco Borba, 2005.

Na Tabela 1 são apresentadas as informações silviculturais referentes aos materiais genéticos de *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*.

Tabela 1. Informações referentes aos materiais do gênero *Pinus* spp.

Espécie	<i>Pinus maximinoi</i>	<i>Pinus taeda</i>
Data do plantio	29/03/2001	01/05/2001
Data da coleta	17/04/2018	26/04/2018
Espaçamento (m)	3 x 2,5	3 x 2
Classe de solo	LVd1 ¹	LVw1 ²
Área do talhão (ha)	0,5	16

¹ Latossolo Vermelho Distrófico

² Latossolo Vermelho Aciférico

Nas figuras 2 e 3 são apresentados os mapas com as regiões florestais (RF) das quais foram retirados os materiais genéticos do gênero *Pinus*, bem como o talhão escolhido para a definição da parcela e corte das árvores.

Figura 2. Mapa da Região Florestal de Leal, onde foi coletado o material de *Pinus maximinoi*.
Fonte: Klabin S.A.

Figura 3. Mapa da Região Florestal de Boa Esperança, onde foi coletado o material de *Pinus taeda*.
Fonte: Klabin S.A.

De acordo com a Carta Climática, fornecida pelo Instituto Agrônômico do Paraná – IAPAR, o clima do município de Telêmaco Borba é definido como subtropical, apresentando temperatura média no mês mais frio inferior a 18°C (mesotérmico) e temperatura média no mês mais quente, acima de 22° C, com verões quentes, geadas pouco frequentes e tendências de concentração das chuvas nos meses de verão, contudo sem estação seca definida (Plano Diretor, 2005).

3.2. Métodos

3.2.1. Amostragem

Para o gênero *Eucalyptus* spp., foi coletada uma amostra aleatória simples, equivalente à 80kg de cavacos industriais.

As amostras referentes às espécies de *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*, foram selecionadas após realização de um inventário florestal nos talhões escolhidos para a coleta dos materiais genéticos. O inventário consistiu na delimitação de uma parcela de 10 linhas x 10 covas, e posterior levantamento do DAP (diâmetro à altura do peito – 1,30m) das árvores pertencentes à esta área, totalizando aproximadamente 100 indivíduos por espécie. Durante a coleta de informações, os indivíduos que apresentaram tortuosidade, bifurcação, ataque por animais e outros defeitos, foram excluídos do levantamento. Os demais exemplares, que não apresentaram nenhuma anomalia, foram mensurados, em duplicata, no diâmetro à altura do peito (DAP). Em seguida, foram abatidas 5 árvores, por espécie, que representavam o DAP médio dos indivíduos inventariados. Para informação complementar, a altura total e altura comercial (da base da árvore até diâmetro do tronco equivalente a 8 cm) das árvores também foram medidas. Na Tabela 2 são apresentadas as informações referentes à média dos 5 indivíduos amostrados de cada espécie.

Tabela 2. Informações gerais referente aos materiais do gênero *Pinus*.

Espécie	DAP médio (cm)	Altura total média (m)	Altura comercial média (m)
<i>Pinus maximinoi</i>	28,9	28,0	23,6
<i>Pinus taeda</i>	20,7	21,1	16,2

As árvores abatidas (10 exemplares) foram cortadas em toretes de aproximadamente 1m de comprimento, que posteriormente foram processados em cavacos em picador laboratorial, para serem utilizados nos testes laboratoriais. Na Figura 4 estão representadas as etapas da amostragem após ao inventário florestal.

Figura 4. Processo de abate das árvores selecionadas no inventário florestal. **A:** Corte dos indivíduos. **B:** Medição da altura comercial. **C:** Conversão das toras em toretes. **D:** Descascamento manual dos toretes. **E:** Picador laboratorial utilizado para processar os toretes em cavacos. **F:** Secagem dos cavacos úmidos e não classificados.

3.2.2. Preparo das amostras

Os cavacos de *Eucalyptus* spp., após serem coletados, foram secos ao ar até atingirem teor de umidade uniforme e estável e classificados em um conjunto de peneiras vibratórias. Embora o material tenha sido classificado durante o processo industrial, a classificação em laboratório se fez necessária a fim de retirar os cavacos com espessura superior a 6 mm (*over-size*) e inferior a 4 mm (finos). Subsequente à classificação laboratorial, o material passou por uma inspeção visual, para retirada manual dos cavacos que apresentavam nós, cascas e cunhas. Logo após, a amostra foi homogeneizada e armazenada em sacos de polietileno para conservação do teor de umidade para condução das demais etapas do trabalho.

Para o preparo das amostras das espécies de *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*, os toretes coletados em campo foram processados em cavacos, e permaneceram em padiolas até atingirem teor de umidade uniforme e estável. Em seguida, foram submetidos à classificação granulométrica em um conjunto de peneiras vibratórias, e assim como para o gênero *Eucalyptus* spp, foi realizada uma inspeção visual para retirada manual dos cavacos que apresentavam nó, cascas e cunhas. Os materiais foram homogeneizados e armazenados em sacos de polietileno para conservação do teor de umidade.

Para os cozimentos laboratoriais foram utilizados somente os cavacos que passaram pela peneira de 6mm e ficaram retidos nas peneiras de 4 mm.

3.2.3. Caracterização da madeira

3.2.3.1. Densidade básica dos cavacos

A densidade básica dos cavacos foi determinada pelo do método do máximo teor de umidade, de acordo com a norma ABNT NBR 11941 (2003). Foram utilizadas 3 amostras de cavacos de aproximadamente 100g, para cada um dos materiais genéticos utilizados. Cada amostra representou uma repetição, totalizando portanto, 3 repetições para cada material. O resultado da densidade básica é expresso pela média aritmética das 3 repetições.

3.2.3.2. Composição química

Para caracterização química dos materiais, utilizou-se uma amostra equivalente a 500g de cavacos de cada espécie. Essas amostras foram moídas em um moinho laboratorial e a serragem proveniente desse processo foi classificada em um conjunto de peneiras e submetida à climatização em temperatura e umidade controladas (23 ± 1 °C, $50 \pm 2\%$ UR). Para as análises foi utilizada a fração de serragem com granulometria entre 40 e 60 mesh. Os procedimentos analíticos utilizados são normatizados e estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Métodos utilizados para caracterização química dos materiais

Parâmetro	Norma
Extrativos Totais	TAPPI T 204 cm-07
Lignina Insolúvel (Klason)	TAPPI T222 om-98
Lignina Solúvel	TAPPI UM 250
Holocelulose	Holocelulose (%) = $100 - (\text{Extrativos} + \text{Lignina})$

3.2.4. Polpação

Os cozimentos convencionais foram realizados no laboratório do Centro de Tecnologia Klabin, em um digestor MK, de circulação forçada e com dois vasos de aço inoxidável com capacidade de 10 litros cada. Para cada cozimento foi utilizado o equivalente a 800g de cavacos, massa seca, das diferentes proporções de *Pinus* spp. (P) e *Eucalyptus* spp. (E), conforme apresentado nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4. Proporções dos materiais genéticos para cozimentos com kappa $65 \pm 2,0$.

Condição	Proporção (%) <i>Pinus taeda</i>	Proporção (%) <i>Pinus maximinoi</i>
Blend 1	0	100
Blend 2	25	75
Blend 3	50	50
Blend 4	75	25
Referência	100	0

Tabela 5. Proporções dos materiais genéticos para cozimentos com kappa $19 \pm 1,0$.

Condição	Proporção (%) <i>Pinus taeda</i>*	Proporção (%) <i>Pinus maximinoi</i>*	Proporção (%) <i>Eucalyptus</i> spp.
<i>Blend 1</i>	0	100	70
<i>Blend 2</i>	25	75	70
<i>Blend 3</i>	50	50	70
<i>Blend 4</i>	75	25	70
Referência	100	0	70

*Para cozimentos com kappa $19 \pm 1,0$, foi utilizado a proporção de 70% *Eucalyptus* spp. e 30% *Pinus* spp. Portanto, as proporções de *Pinus* spp. variaram dentro dos 30%.

Nas Tabelas 6 e 7 são apresentadas as condições operacionais utilizadas para os cozimentos laboratoriais. Os valores de número kappa foram fixados em $65 \pm 2,0$ e $19 \pm 1,0$ e os cozimentos foram feitos em duplicata para o kappa $65 \pm 2,0$ e triplicata para o kappa $19 \pm 1,0$. A fim de atingir o número kappa especificado foram fixados os parâmetros fator H e álcali efetivo residual, variando portanto, o álcali ativo aplicado.

Tabela 6. Condições operacionais para a polpação kraft - kappa $65 \pm 2,0$.

Parâmetro	Condição
Relação licor/madeira	4,5:1
Álcali ativo, % NaOH	Variável
Temperatura, °C	166
Tempo de aquecimento, min	45
Tempo de cozimento, min	90
Sulfidez, %	32
Álcali ativo residual (base NaOH), g/L	11 a 14
Fator H	~ 1045

Tabela 7. Condições estabelecidas para a polpação kraft - kappa 19 $\pm$ 1,0.

Parâmetro	Condição
Relação licor/madeira	4,5:1
Álcali ativo, % NaOH	Variável
Temperatura, °C	170
Tempo de aquecimento, min	60
Tempo de cozimento, min	77
Sulfidez, %	32
Álcali ativo residual (base NaOH), g/L	12 a 14
Fator H	~ 1290

Os parâmetros determinados na polpa marrom resultante dos processos de polpação são descritos na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros determinados na polpa marrom.

Parâmetro	Norma
Rendimento bruto	Relação entre a massa a.s.* da celulose e a massa a.s. de madeira
Rendimento depurado	Relação entre a massa a.s. da celulose depurada e a massa a.s. de madeira
Teor de rejeitos	Relação entre a massa a.s. de rejeitos (material retido em peneira com fenda de 0,2mm de depurador laboratorial) e a massa a.s. de madeira.
Número kappa	TAPPI T236 cm-85
Viscosidade	TAPPI/ANSI T 230 om-13

*massa a.s: massa absolutamente seca

Para a polpa marrom, kappa 19 $\pm$ 1,0, determinaram-se os mesmos parâmetros apresentados na Tabela 8, além do teor de ácidos hexenurônicos (norma TAPPI/ANSI T 282 om-13) e número kappa corrigido (Li e Gellerstedt, 1997) conforme equação 1.

Número kappa corrigido:

$$KC = K - \left(\frac{H}{11,6} \right) \quad (1)$$

Em que:

KC: número kappa corrigido da polpa celulósica marrom, sem a participação dos ácidos hexenurônicos;

K: número kappa da polpa marrom;

H: teor de ácidos hexenurônicos da polpa marrom.

Com a conclusão dos cozimentos e respectivas análises, as polpas marrons foram lavadas, centrifugadas, desagregadas em desagregador laboratorial e armazenadas em sacos de polietilenos. Os materiais resultantes dos cozimentos com kappa $65 \pm 2,0$ foram separados para posteriormente serem refinados e submetidos aos testes físicos-mecânicos. Os materiais com kappa $19 \pm 1,0$ seguiram para a etapa de deslignificação com oxigênio, conforme descrito no item 3.2.5.

Com o objetivo de avaliar as características do licor negro, após o término de cada cozimento foi coletada uma amostra de 50 ml de licor. Os parâmetros analisados nos licores e suas respectivas normas são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros determinados no licor negro.

Parâmetro	Norma
Álcali ativo residual	SCAN-N 33:94
Sólidos Totais	TAPPI T650 om-89
Sólidos Orgânicos	TAPPI T625 cm-85
Sólidos Inorgânicos	TAPPI T625 cm-85

3.2.5. Deslignificação com oxigênio

As cinco polpas resultantes da polpação kraft com kappa $19 \pm 1,0$ foram submetidas à deslignificação com oxigênio, em um único estágio, e posteriormente à etapa de branqueamento. A deslignificação foi realizada em um reator/misturador Quantum-Mark, com amostras de 260g absolutamente secas, sob as condições apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Condições aplicadas na deslignificação com oxigênio.

Condição	O
Consistência, %	11,5
Tempo, min	60
Temperatura, °C	100
N ₂ , bar	7,5
O ₂ , bar	2,9
MgSO ₄ , kg/tsa	1
NaOH, kg/tsa	20

Ao término do tempo de reação foi coletada uma amostra do filtrado residual para análise de pH e as polpas foram lavadas com água destilada em uma proporção de 9m³ /tonelada de polpa. Para esse estágio os parâmetros determinados na polpa foram: alvura (norma ISO 2470), número kappa e viscosidade, os dois últimos de acordo com os métodos apresentados na Tabela 8.

Com base nos resultados do número kappa da polpa marrom e da polpa pós deslignificação com oxigênio, foi calculada a eficiência de deslignificação do processo de acordo com a equação 2.

Eficiência de deslignificação (%)

$$ED = \frac{K_i - K_f}{K_i} \cdot 100 \quad (2)$$

Em que:

ED: Eficiência de deslignificação;

K_i: número kappa da polpa marrom;

K_f: número kappa da polpa após a deslignificação com oxigênio.

3.2.6. Branqueamento

As amostras deslignificadas com oxigênio foram submetidas ao branqueamento utilizando a sequência $D^*(EOP)D_1$, a fim de obter alvura de 84,0% ISO na polpa final. As condições estabelecidas para cada estágio da sequência de branqueamento são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Condições aplicadas para os estágios do branqueamento.

Condição	D*	EOP	D ₁
Consistência, %	11	11	11
Tempo, min	120	75	90
Temperatura, °C	90	85	80
pH final	2,5 – 3,5	-	3,5 – 4,5
H ₂ SO ₄ , kg/tsa	5,8	-	Variável ³
NaOH, kg/tsa	-	8,0	-
ClO ₂ , kg/tsa	Variável ¹	-	Variável ²
MgSO ₄ , kg/tsa	-	1	-
H ₂ O ₂ , kg/tsa	-	5,5	-

¹ Utilizado fator kappa = 0,2

² Carga variada para otimização de alvura 84% ISO.

³ Para ajuste de pH.

⁴ tsa = tonelada seca ao ar

Para os estágios D e D₁ (dióxido de cloro), as polpas foram misturadas manualmente com os reagentes em sacos de polietileno. Os tratamentos foram realizados em banho-maria com temperatura controlada, pelo tempo pré-estabelecido, como apresentado na Tabela 11. Ao término de cada etapa foram coletadas amostras do filtrado para determinação de pH e residual de Cl₂ e as polpas foram lavadas com água destilada em uma proporção de 9m³/tonelada de polpa, em temperatura ambiente.

O estágio de extração alcalina com oxigênio (EOP) foi realizado em um reator/misturador Quantum-Mark, sob as condições apresentadas na Tabela 11.

Os parâmetros avaliados nos estágios da sequência de branqueamento foram: alvura, número kappa, viscosidade e reversão de alvura (TAPPI UM200 - 4h, 105 °C, 0%UR).

O consumo de cloro ativo do processo de branqueamento foi calculado de acordo com a equação 3.

Consumo de cloro ativo total (CAT)

$$\text{CAT} = \text{CD} \cdot 2,63 + \text{CP} \cdot 2,09 \quad (3)$$

Em que:

CD: consumo total de dióxido de cloro (ClO_2) ao longo da sequência de branqueamento.

2,63: fator de conversão de dióxido de cloro para o equivalente em cloro ativo;

CP: consumo total de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ao longo da sequência de branqueamento;

2,09: fator de conversão de peróxido de hidrogênio para o equivalente em cloro ativo.

Após a finalização da sequência de branqueamento as polpas foram centrifugadas, desagregadas em desagregador laboratorial e armazenadas em sacos de polietilenos para a etapa posterior - refino e testes físicos-mecânicos dos materiais.

3.2.7. Refino e testes físico-mecânicos das polpas

O refino e os testes físicos-mecânicos da polpa marrom e branqueada foram realizados nos laboratórios do Centro de Tecnologia Klabin, na cidade de Telêmaco Borba – PR.

3.2.7.1. Polpa marrom

A polpa marrom, com kappa $65 \pm 2,0$, foi refinada em moinho de disco (rotor e estator de barras, similares às barras dos refinadores industriais) modelo Bauer (Figura 5), a 3% de consistência nos níveis de refino zero, 20, 25, 30 e 40 °SR.

Moinho utilizado para refino da polpa marrom kappa $65 \pm 2,0$. **A:** Moinho de disco modelo Bauer. **B:** Rotor e estator de barras.

Posteriormente ao refino foram formadas folhas de 100g/m^2 em formador de folhas convencional, utilizadas para análise de testes físicos. Essas folhas foram climatizadas nas condições de temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 1\%$, por um período mínimo de 12 horas. Após o período de climatização as folhas foram submetidas aos ensaios físico-mecânicos relacionados na Tabela 12.

3.2.7.2. Polpa branqueada

As polpas branqueadas, foram refinadas em moinho PFI (Figura 6), que apresenta rotor de barras e estator liso, utilizando o equivalente a 30g absolutamente seca de polpa, a 10% de consistência nos níveis zero, 1000, 3000 e 5000 revoluções por minuto.

Figura 5. Moinho utilizado para refino da polpa branqueada. A: Moinho modelo PFI. B: Rotor de barras e estator liso.

Posteriormente ao refino foram formadas folhas de 60g/m^2 em formador de folhas convencional, utilizadas para análise de testes físicos. Essas folhas foram climatizadas nas condições de temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 1\%$, por um período mínimo de 12 horas. Após o período de climatização as folhas foram submetidas aos ensaios físico-mecânicos descritos na Tabela 12.

Tabela 12. Ensaios físico-mecânicos e respectivos métodos de determinação.

Parâmetro	Norma
Índice de estouro	ISO 2758
Índice de rasgo	ISO 1974:2012
Índice de tração	ISO 1924-3
Resistência à passagem de ar	ISO 5636-5

3.2.8. Análise Estatística

- **Caracterização da madeira, polpação, deslignificação com oxigênio e branqueamento:** os resultados foram submetidos à uma análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey a 5% de probabilidade. Os valores apresentados representam as médias aritméticas dos parâmetros. Nesse trabalho foram reportados somente os resultados da análise estatística dos parâmetros cujo grau de liberdade do resíduo tenha sido equivalente ao valor mínimo de 10, porque segundo Gomes (1985) a indicação é que deve-se ter em geral, pelo menos 10 graus de liberdade para o resíduo de uma ANOVA.

- **Testes físico-mecânicos da polpa marrom e branqueada:** para os resultados dos testes físico-mecânicos foi realizada uma análise de regressão, para ajuste da equação que melhor representasse a variação de cada tratamento em função do grau Schopper-Riegler, para $kappa\ 65 \pm 2,0$, e em função no número de revoluções, para $kappa\ 19 \pm 1,0$. Os dados foram plotados em gráficos, sendo construídas curvas para cada tratamento de acordo com as equações que melhor representam a variação dos parâmetros em função tanto do grau °SR, como do número de revoluções.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização da madeira

4.1.1. Composição Química

A composição química da madeira afeta diretamente o rendimento do processo de polpação, o consumo de reagentes, a quantidade de sólidos gerados, a qualidade da polpa, entre outros fatores (BASSA, 2006). Na Tabela 13 são apresentados os valores médios percentuais dos constituintes químicos das madeiras de *Eucalyptus* spp., *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*, incluindo extrativos totais, lignina insolúvel, lignina solúvel, lignina total e carboidratos.

Tabela 13. Composição química da madeira.

Espécie	Extrativos totais (%)	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)	Lignina Total (%)	Holocelulose (%)
<i>Eucalyptus</i> spp.	2,1	26,3	1,9	28,2	69,7
<i>Pinus maximinoi</i>	3,5	28,4	0,4	28,8	67,7
<i>Pinus taeda</i>	2,9	27,8	0,5	28,3	68,8

Madeiras com elevados teores de extrativos e lignina não são indicadas para o processo de polpação em decorrência dos efeitos indesejáveis que podem acarretar. Além disso, altos teores de extrativos impactam negativamente a produção de papel, uma vez que esses compostos podem gerar depósitos conhecidos como “pitch” nas máquinas de papel, os quais podem reduzir a capacidade de funcionamento destas (SEGURA, 2012).

O valor médio obtido nesse estudo para o teor de extrativos na madeira de *Eucalyptus* spp. é inferior aos encontrado em literatura, enquanto que os valores médios para os teores de lignina total e carboidratos são similares àqueles reportados por outros autores. Segura (2012) em estudo com madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* aos 6 anos de idade, encontrou uma composição química com 3,1% de extrativos totais, e 28,1%, de lignina total, sendo 24,2% de lignina insolúvel e 3,8% de lignina solúvel. O valor reportado pelo autor para a porcentagem de carboidratos na madeira foi equivalente à 68,8%.

Para esse mesmo híbrido, Gomide *et. al.* (2005) encontrou teores de extrativos que ficaram entre 3 a 4,5%, teor de lignina total entre 27,5 a 30,5% e carboidratos na faixa de 64,9 a 69,9%.

Quando comparam-se as espécies do gênero *Pinus*, o *Pinus maximinoi* apresenta maior teor de extrativos e lignina total em relação ao *Pinus taeda*. Os valores encontrados são semelhantes aos disponíveis em literatura. Coelho (2017), analisou ambas as espécies aos 14 anos de idade, e encontrou valores mais elevados para os teores de extrativos (4,4%) e lignina total (31,1%) no *Pinus maximinoi*, do que os teores de extrativos (3,5%) e lignina total (29,8%) em *Pinus taeda*. O teor de carboidratos presente nas madeiras dessas espécies foi superior quando comparado aos valores encontrados em literatura. Baptista (2019), utilizando árvores aos 7 anos de idade, reportou que a porcentagem de carboidratos foi igual à 64,2% para *Pinus maximinoi* e 63,3% para *Pinus taeda*. Esses componentes são desejáveis nos processos de polpação porque influenciam diretamente o rendimento da polpa celulósica (COELHO, 2017).

4.1.2. Densidade básica dos cavacos

A densidade básica é um importante parâmetro para avaliar a qualidade da madeira, e está diretamente relacionada ao desempenho do processo de polpação e à qualidade do produto final (GOMIDE *et. al.* 2005). A velocidade de impregnação dos cavacos e a deslignificação da madeira são influenciados pela densidade básica. Dessa forma, quanto menor a densidade básica de uma madeira, mais fácil será a impregnação do licor de cozimento (JACOB; BALLONI, 1978).

A média dos resultados da densidade básica dos cavacos das madeiras de *Eucalyptus* spp., *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda* são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Densidade básica dos cavacos.

Espécie	Densidade básica (g/cm ³)
<i>Eucalyptus</i> spp.	0,485
<i>Pinus maximinoi</i>	0,406
<i>Pinus taeda</i>	0,417

O valor médio da densidade básica dos cavacos de *Eucalyptus* spp. está próximo àqueles encontrados em literatura. Segura (2012), em estudo com madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* aos 6 anos de idade encontrou valor de densidade básica dos cavacos equivalente à 0,469 g/cm³. Gomide *et. al.* (2005) encontrou valores que variaram de 0,472 a 0,510 g/cm³ para essa mesma espécie.

Dentre as madeiras do gênero *Pinus* utilizadas para realização deste trabalho, o *Pinus maximinoi* apresentou uma densidade básica inferior à madeira de *Pinus taeda*. Estudos disponíveis em literatura reportam valores distintos de densidade básica dos cavacos para *Pinus taeda*, aos 9 anos de idade, iguais a 0,423 g/cm³ (VASCONCELOS, 2005), 0,332 g/cm³ (BASSA, 2006) e 0,427 g/cm³ (GOMES, 2009). Coelho (2017) encontrou valor de densidade básica dos cavacos equivalente à 0,399 g/cm³ para *Pinus maximinoi* e 0,388 g/cm³ para *Pinus taeda*, ambos aos 14 anos de idade. Baptista (2019), em seu estudo com ambas as espécies aos 7 anos de idade encontrou valor de densidade básica dos cavacos equivalente à 0,349 g/cm³ para *Pinus maximinoi* e 0,360 g/cm³ para *Pinus taeda*.

4.2. Polpação – kappa 65 ± 2

4.2.1. Caracterização da polpa marrom

O processo de polpação química tem como objetivo remover a lignina, substância que atua como agente ligante entre as fibras da madeira, a fim de promover a individualização das fibras celulósicas (GOMIDE; GOMES, 2015). A remoção dessa substância e a individualização das fibras é possível empregando-se uma fonte de energia, que pode ser mecânica e/ou química (TOUCINI, 2013), cuidando, no entanto, em acarretar o menor dano possível aos carboidratos e ao rendimento do processo (GOMIDE, 1979).

O propósito dos cozimentos com número kappa 65 ± 2, foi de avaliar o comportamento da madeira de *Pinus maximinoi*, como potencial espécie para substituir o *Pinus taeda*, em diferentes proporções com *Pinus taeda*. Na Tabela 15 são apresentados os valores médios resultantes dos cozimentos nas diferentes proporções, bem como o resultado da análise estatística para os parâmetros que se enquadraram às condições descritas no tópico 3.2.8.

Tabela 15. Resultados dos cozimentos em diferentes proporções de *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*.

Parâmetro	100T	75T/25M	50T/50M	25T/75M	100M
Número kappa	65,0	63,8	64,7	63,5	65,2
Álcali Ativo (base NaOH), %	22,1 a	21,9 a	21,9 a	21,6 a	22,0 a
Álcali Ativo Residual (base NaOH), g/L	13,6	12,4	11,7	11,5	12,3
Temperatura máxima, °C	166	166	166	166	166
Tempo (aquecimento + cozimento), min.	135	135	135	135	135
Rendimento Bruto, %	58,3 a	57,2 a	59,2 a	57,9 a	56,8 a
Viscosidade, cm ³ /g	995 b	1014 ab	934 c	999 b	1031 a

As médias seguidas das mesmas letras na linha não diferem estatisticamente entre si.

É importante ressaltar que as premissas adotadas para realização dos cozimentos, como número kappa 65 ± 2 , álcali ativo residual entre 11 e 14 g/L e fator H fixo foram seguidas em todos os tratamentos.

O álcali aplicado no processo de polpação representa uma porcentagem obtida da relação massa de álcali/ massa total de madeira, utilizada para o cozimento. A carga de álcali aplicado durante o processo de polpação deve ser avaliada cuidadosamente, uma vez que altas cargas de álcali podem diminuir o rendimento do processo de polpação, além de aumentar o custo total de produção da linha de fibras (GOMIDE, 2000).

Nesse trabalho, para alcançar o número kappa desejado, as cargas alcalinas variaram de 21,6 a 22,1%, com uma diferença de 0,5% ponto percentual entre as proporções, não havendo diferença estatística entre os tratamentos. Os resultados obtidos nesse estudo foram muito semelhantes ao que se é observado na literatura para valores de kappa mais elevados. Por exemplo, para alcançar o número kappa de 58 ± 2 na avaliação da madeira de *Pinus taeda* aos 9 anos de idade, Gomes (2009), utilizou cargas alcalinas que variaram de 19 a 22%, enquanto que Vasconcelos (2005) utilizou uma carga alcalina equivalente à 18,7%. Em contrapartida, para alcançar um número kappa médio de 58,7 em madeira de *Pinus maximinoi* aos 10,5 anos de idade, Wright e Wessels (1992) utilizaram carga alcalina igual à 28,4%, valor relativamente superior ao utilizado neste estudo.

O rendimento bruto, no processo de polpação, consiste na relação entre a massa seca de celulose produzida e a massa seca de madeira utilizada para o cozimento. Este é um

importante parâmetro para as indústrias de celulose e papel, porque, além de evidenciar características a respeito da qualidade da madeira utilizada no processo, também traz um direcionamento quanto às condições utilizadas na polpação e da qualidade da polpa celulósica obtida desta.

Os resultados obtidos para o rendimento bruto não apresentaram uma tendência que evidencie o impacto da redução/aumento da madeira de *Pinus maximinoi* nas proporções, visto que as médias obtidas para este parâmetro não diferiram entre si estatisticamente. Esse resultado pode ser explicado em função da grande semelhança das características químicas da madeira e da densidade básica dos cavacos de ambas as espécies. Os autores Gomes (2009) e Vasconcelos (2005), em seus trabalhos com *Pinus taeda* e número kappa de 58 ± 2 reportaram rendimento bruto que variaram de 51,0 a 58,2%. Para o *Pinus maximinoi*, Wright e Wessels (1992), encontraram rendimento médio bruto equivalente a 47,2% para um número kappa de 58,7.

No processo de polpação a viscosidade é um parâmetro importante e largamente utilizado para avaliar a qualidade da polpa celulósica, porque está associada ao grau médio de polimerização das cadeias de celulose, sendo portanto, utilizada para estimar o nível de degradação que os carboidratos sofreram durante o processo de cozimento (DUARTE, 2006).

Nesse trabalho, embora as condições aplicadas nos cozimentos tenham sido semelhantes para todos os tratamentos e, não houve evidência de uma diferença significativa para os rendimentos, a média da viscosidade dos tratamentos apresentaram diferença estatística entre si. Dentre as proporções estudadas, aquelas que resultaram em maior viscosidade foram as 100M e 75T/25M o que demonstra que nessa proporção houve maior preservação do grau de polimerização das cadeias de carboidratos. Já o menor valor de viscosidade é encontrado na proporção de 50T/50M, o que indica maior degradação dos carboidratos presentes na polpa celulósica.

4.2.2. Caracterização do licor negro

O licor negro é uma solução aquosa constituída de diferentes componentes químicos orgânicos e inorgânicos. A composição química do licor é influenciada por dois fatores: a espécie de madeira processada (coníferas e/ou folhosas) e as condições operacionais empregadas na etapa de polpação (CARDOSO *et al.* 2006). A análise do licor negro resultante

do cozimento é um importante parâmetro para avaliação do processo, uma vez que as propriedades físicas do licor estão relacionadas à composição química deste, e, são estas propriedades que determinam o comportamento do licor negro nas etapas do processo industrial de recuperação química (CARDOSO, 1998). Na Tabela 16 são apresentados os valores médios resultantes das análises dos licores negros obtidos dos cozimentos nas diferentes proporções de madeiras.

Tabela 16. Resultados das análises dos licores negros.

Parâmetro	100T	75T/25M	50T/50M	25T/75M	100M
Álcali Efetivo Residual, g/L	11,4	10,4	9,8	9,7	10,3
pH	12,7	12,8	12,7	12,8	12,8
Sólidos totais, %	15,1	15,1	14,7	14,8	14,3
Sólidos orgânicos, %	64,7	66,5	66,8	65,5	65,7
Sólidos inorgânicos, %	35,3	33,5	33,2	34,5	34,3

A geração de sólidos no licor negro está relacionada ao rendimento obtido no processo de polpação e à carga alcalina aplicada no mesmo (SEGURA, 2015). Como evidenciado anteriormente, a carga alcalina e o rendimento bruto não variaram significativamente entre as proporções estudadas, inferência que pode ser comprovada em função do teor de sólidos totais dos licores negro desses tratamentos, que foram muito semelhantes.

A quantificação do teor de sólidos gerados no processo de polpação é importante porque em uma fábrica de celulose a caldeira de recuperação é projetada para uma determinada capacidade de queima de sólidos. Ou seja, se não houver restrição na alimentação de cavacos e na disponibilidade de vapor, o que determina a capacidade de produção da unidade industrial, é a capacidade de queima de sólidos na caldeira (BASSA, 2006). Nesse contexto, a escolha de qualquer proporção estudada das espécies de *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*, para este número kappa, não provocaria impacto negativo na área de Recuperação Química de uma unidade industrial, considerando o tratamento referência 100T.

4.2.3. Análise das propriedades físico-mecânicas

As polpas foram avaliadas em cinco diferentes graus Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$), sendo eles 0, 20, 25, 30 e 40.

O ensaio que determina a resistência à tração consiste em submeter o corpo de prova, com largura e comprimento especificados, a um esforço de tração uniformemente crescente até sua ruptura (KLOCK, 2000). O índice de tração é uma propriedade relevante para polpas celulósicas direcionadas à fabricação de papel, uma vez que indica a probabilidade de quebra da folha durante seu processo de produção, bem como a resistência à tração do produto final (SEGURA, 2015). Na Figura 7 é apresentado o índice de tração das polpas celulósicas nas diferentes proporções de *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*.

Figura 6. Índice de tração dos tratamentos em função do grau $^{\circ}\text{SR}$.

É possível observar um aumento da resistência à tração em todos os tratamentos a medida em que é elevado o grau $^{\circ}\text{SR}$. As misturas 100M e 25T/75M foram as que apresentaram os maiores valores para esse parâmetro, enquanto que o tratamento referência – 100T – apresentou valores inferiores para esse índice. Os demais tratamentos atingiram valores próximos entre si para o índice de tração.

A resistência ao estouro é definida como a pressão necessária para produzir o arrebatamento do material ao aplicar uma pressão uniformemente crescente, transmitida por um diafragma elástico de área circular (SILVA, 2011). Segundo Klock (2000), a medição da resistência ao arrebatamento independe da direção das fibras no momento de fabricação da folha, pois a força transmitida pelo diafragma é perpendicular ao corpo de prova e o esforço ao qual este está submetido simula o emprego prático do papel em forma de sacos.

Na Figura 8 é apresentado o índice de estouro das polpas celulósicas nas diferentes proporções de *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*.

Figura 7. Índice de estouro dos tratamentos em função do grau °SR.

Os tratamentos 100M e 25T/75M foram os que apresentaram os maiores valores para o índice de estouro. Os resultados sugerem que ocorre um acréscimo nos valores deste parâmetro à medida em que aumenta a proporção de *Pinus maximinoi* nas misturas. Portanto, o tratamento 100T apresentou valores inferiores para o índice de estouro em comparação aos demais tratamentos.

Outra importante propriedade avaliada na indústria de celulose e papel é a resistência à passagem do ar, que indica a dificuldade que este encontra em passar pela folha de celulose e está relacionada ao número, tamanho, forma e distribuição dos poros na folha de papel (ALMEIDA *et. al.*, 2004). No processo de produção, esta propriedade influencia em

etapas como secagem, impressão, impregnação e revestimento do papel (SEGURA, 2015). Os resultados para esse parâmetro são apresentados na Figura 9.

Figura 8. Resistência à passagem de ar dos tratamentos em função do grau °SR.

O aumento da resistência à passagem de ar com o aumento do grau °SR é mais expressivo para o tratamento 100M. A proporção 100T é a que apresenta menor resistência à passagem de ar quando comparado aos outros quatro tratamentos avaliados nesse trabalho.

O índice de rasgo representa a força necessária para continuar o rasgo a partir de um corte inicial em uma folha de papel (D'ALMEIDA *et. al.*, 2004). Os resultados referentes ao índice de rasgo são apresentados na Figura 10.

Figura 9. Índice de rasgo dos tratamentos em função do grau °SR

Para o índice de rasgo, a proporção 100T foi a que apresentou os maiores valores, sendo possível observar que a medida em que decresce a proporção de *Pinus maximinoi* os valores para esse parâmetro tornam-se crescentes. Portanto, os tratamentos 100M e 25T/75M apresentaram resultados inferiores para o índice de rasgo em comparação aos demais tratamentos.

Em resumo, as polpas celulósicas com maiores proporções de *Pinus maximinoi* foram as que apresentaram as melhores performances para os testes físico-mecânicos estudados, com exceção do índice de rasgo que foi superior nas misturas com maior proporção de *Pinus taeda*.

4.3. Polpação - kappa 19 ± 1

4.3.1. Caracterização da polpa marrom

As madeiras dos gêneros *Pinus* e *Eucalyptus* apresentam composições químicas, físicas e morfológicas distintas, o que demanda condições de cozimentos também distintas entre elas. Idealmente essas madeiras devem ser processadas individualmente, utilizando-se

condições apropriadas para cada uma, porém a realidade de algumas indústrias torna inviável esta prática (ZANÃO, 2016).

O objetivo dos cozimentos com número kappa 19 ± 1 , foi avaliar o comportamento da madeira de *Pinus maximinoi*, como potencial espécie para substituir o *Pinus taeda*, em diferentes proporções com *Pinus taeda* e *Eucalyptus* spp. Na Tabela 17 são apresentados os valores médios resultantes dos cozimentos nas diferentes proporções, bem como o resultado da análise estatística para os parâmetros que se enquadraram às condições descritas no tópico 3.2.8.

Tabela 17. Resultados dos cozimentos em diferentes proporções de *Pinus maximinoi*, *Pinus taeda* e *Eucalyptus* spp.

Parâmetro	70% Eucalipto e 30% Pinus				
	100T	75T/25M	50T/50M	25T/75M	100M
Número kappa	19,7	19,3	19,5	18,8	18,6
Álcali Ativo (base NaOH), %	24,0a	25,6 a	25,0 a	24,8 a	23,5 a
Álcali Ativo Residual (base NaOH), g/L	14,3	14,2	13,7	13,2	13,0
Temperatura máxima, °C	170	170	170	170	170
Tempo (aquecimento + cozimento), min.	137	137	137	137	137
Rendimento Bruto, %	49,8 a	49,8 a	50,1 a	50,2 a	50,4 a
Rendimento Depurado, %	49,5 a	49,5 a	49,7 a	49,6 a	49,9 a
Teor de Rejeitos, %	0,3 a	0,3 a	0,4 a	0,6 a	0,5 a
Viscosidade, cm ³ /g	897 a	924 a	963 a	963 a	961 a
Ácidos Hexenurônicos, µmol/g	31,2	31,8	35,8	36,3	35,8

As médias seguidas das mesmas letras na linha não diferem estatisticamente entre si.

É importante ressaltar que as premissas adotadas para realização dos cozimentos, como número kappa 19 ± 1 , álcali ativo residual entre 12 e 14 g/L e fator H fixo foram seguidas em todos os tratamentos.

A fim de alcançar o número kappa desejado, as cargas alcalinas variaram de 23,5 a 25,6%, com uma diferença de 2,1% pontos percentuais entre as proporções, e estatisticamente esses valores não diferem entre si.

A produção de celulose a partir da mistura de madeiras dos gêneros *Pinus* e *Eucalyptus* deve ser empregada considerando as distintas características químicas, físicas e morfológicas destas madeiras, a fim de estabelecer condições de processo que resultem em uma polpa celulósica com rendimento atrativo para esta condição, com baixo teor de rejeitos e qualidade adequada para aplicação deste tipo de polpa.

Os resultados obtidos na caracterização da polpa marrom referentes aos parâmetros – rendimento bruto, rendimento depurado e teor de rejeitos – indicam que não houve diferença estatística significativa entre os tratamentos. Nesse contexto, é possível inferir que, para esses parâmetros, não há interferência na redução/aumento da madeira de *Pinus maximinoi* nas proporções. Os valores alcançados para esses parâmetros nesse trabalho se assemelham aos resultados reportados em literatura. Bassa (2006) em estudo com proporção 70/30 de *E. grandis* x *E. urophylla* e *Pinus taeda*, e um número kappa objetivo de 20,3, obteve rendimento bruto equivalente a 48,9% e um teor de rejeitos igual a 0,02%, que resultou em um rendimento depurado de 48,88%. Zanão (2016), em seu trabalho com proporção de 70/30 de *E. grandis* x *E. urophylla* e *Pinus taeda* para um número kappa equivalente a 19,4 encontrou um valor de rendimento bruto igual a 46,8% e um teor de rejeitos de 0,2%, que resultou em um rendimento depurado de 46,6%.

Os valores obtidos para a viscosidade, parâmetro utilizado para avaliação da qualidade da polpa celulósica, não diferiram estatisticamente entre os tratamentos. Estes resultados evidenciam que o acréscimo ou a redução da quantidade de madeira de *Pinus maximinoi* não interferir no rendimento do processo global, a variação destas proporções também não provoca variações na qualidade da polpa.

Os ácidos hexenurônicos (HexA) são compostos formados durante a polpação alcalina, pela modificação dos ácidos 4-O-metilglicurônicos, presente nas xilanas. A conversão desses ácidos para ácidos hexenurônicos se dá pelo mecanismo de β -eliminação do grupo metoxila. As condições que mais influenciam na formação dos HexA durante o processo de polpação são o álcali ativo (COSTA *et al.*, 2001). De acordo com Venturim (2006), a presença desses compostos na polpa não é desejável para o processo de branqueamento, uma vez que contribuem para o aumento do consumo de reagentes químicos eletrofílicos e para maior reversão de alvura.

A polpa celulósica resultante da proporção 100T/0M é a que apresentou menor teor de ácidos hexenurônicos, enquanto que a polpa celulósica resultante da proporção 25T/75M

é a que apresentou maior valor para esse parâmetro. É possível observar que os tratamentos com quantidade igual ou superior a 50% da proporção equivalente à madeira de *Pinus maximinoi* são os que apresentam valores mais elevados para o teor de ácidos hexenurônicos. Os valores encontrados nesse trabalho são inferiores aos reportados em literatura. Zanão (2016), em estudo com a mesma proporção das madeiras de eucalipto e pinus, reportou um teor de ácidos hexenurônicos equivalente a $46,1 \mu\text{mol/g}$, enquanto que Bassa (2006) reportou valor igual a $39,6 \mu\text{mol/g}$.

O teor de ácidos hexenurônicos (HexA) da polpa marrom influencia diretamente os valores obtidos no cálculo do número kappa corrigido, que consiste na fração do número kappa que reporta somente a quantidade de lignina existente na polpa celulósica (ZANÃO, 2016). Foi encontrada uma relação linear entre o número kappa e o teor de HexA tanto para polpas de fibra longa como de fibra curta, na qual uma unidade de número kappa equivale a $11,6 \mu\text{mol/g}$ de HexA/kg (LI e GELLERSTEDST, 1997). A Figura 11 apresenta o número kappa corrigido dos cinco diferentes tratamentos.

Figura 10. Número kappa corrigido

Embora as polpas celulósicas tenham número kappa muito similares, o teor de ácidos hexenurônicos diferiu entre os tratamentos, o que indica que os materiais apresentam diferentes teores de lignina, que são expressos pelo número kappa corrigido. A polpa 100M é a que apresenta menor número kappa corrigido, resultado do maior teor de ácidos

hexenurônicos na polpa. Em contrapartida, a polpa 100T é a que apresenta maior número kappa corrigido, ou seja, tem menor teor de ácido hexenurônico e consequentemente maior teor de lignina presente na polpa.

4.3.2. Caracterização do licor negro

Na Tabela 18 são apresentados os valores médios resultantes das análises dos licores negros obtidos para os diferentes tratamentos.

Tabela 18. Resultados das análises dos licores negros.

Parâmetro	70% Eucalipto e 30% Pinus				
	100T	75T/25M	50T/50M	25T/75M	100M
Álcali Efetivo Residual, g/L	12,0	12,9	11,5	11,1	10,9
pH	12,8	12,8	12,7	12,8	12,8
Sólidos totais, %	17,5	16,4	16,1	15,7	17,1
Sólidos orgânicos, %	66	65	65	65	64
Sólidos inorgânicos, %	34	35	35	35	36

Conforme citado anteriormente, no item 4.2.2, a geração de sólidos no licor negro está relacionada ao rendimento obtido no processo de polpação e à carga alcalina aplicada no mesmo. Como evidenciado no item 4.3.1, a carga alcalina, o rendimento bruto e o rendimento depurado dos tratamentos não variaram significativamente entre si. Essa similaridade entre os tratamentos resultou em licores negros com teor de sólidos totais, teor de sólidos orgânicos e inorgânicos muito similares. Dessa forma, é possível admitir que a escolha de qualquer proporção estudada das espécies de *Eucalyptus* spp. + [*Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*], não provocaria impacto negativo na área de Recuperação Química de uma unidade industrial.

4.3.3. Deslignificação com oxigênio

Sixta *et al.* (2006) descrevem a deslignificação com oxigênio como uma tecnologia que utiliza oxigênio e álcali, em um sistema pressurizado, para a remoção da lignina residual da polpa celulósica proveniente do processo de polpação. O autor afirma que este estágio é considerado uma extensão do processo de cozimento, que permite a interrupção do cozimento no digestor em valores mais elevados de número kappa, minimizando as significativas perdas de rendimento, uma vez que a deslignificação com oxigênio é mais seletiva que o cozimento kraft. A remoção da lignina alcançada nessa etapa corresponde a um percentual de 25-65% do número kappa residual presente originalmente na polpa não branqueada.

Os resultados referentes ao estágio de deslignificação com oxigênio para os diferentes tratamentos são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Resultados da deslignificação com oxigênio.

Parâmetro	70% Eucalipto e 30% Pinus				
	100T	75T/25M	50T/50M	25T/75M	100M
Número kappa	10,5 b	10,3 b	10,5 b	10,4 b	11,1 a
pH final	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
Viscosidade, dm ³ /kg	775 c	767 c	831 b	850 a	861 a
Alvura, % ISO	46,2 b	49,7 a	49,0 a	49,8 a	48,4 ab
Eficiência de deslignificação, %	46,2	46,4	46,3	44,6	40,1

As médias seguidas das mesmas letras na linha não diferem estatisticamente entre si.

Todos os tratamentos, com exceção da proporção que contempla somente a madeira de *Pinus maximinoi* – 100M – se comportaram de maneira semelhante no processo de deslignificação com oxigênio, com valores de número kappa que não diferiram estatisticamente entre si.

A deslignificação com oxigênio foi mais eficiente nas proporções 70E + 30(75T/25M), 70E + 30(50T/50M) e 70E + 30(100T/0M), evidenciando que nos tratamentos com proporções iguais ou maiores que 50% da madeira de *Pinus taeda*, a deslignificação ocorreu de forma mais eficiente.

Os tratamentos que resultaram em maiores viscosidades foram aqueles em que a quantidade de *Pinus maximinoi* foi igual ou maior que 50% dentro da proporção, sugerindo que à medida em que aumenta a participação desse material genético, tende-se a obter valores maiores para este parâmetro.

A alvura é uma propriedade ótica da polpa celulósica, sendo uma medida da refletância da luz visível azul, no comprimento de onda 457nm, de folhas de papel ou polpa em condições padronizadas. O método utiliza uma escala absoluta, em que a alvura do preto é 0% (material não refletivo) e a alvura de uma perfeita reflexão da luz é considerada 100% (COLODETTE e SANTOS, 2015). As alvuras de todas as polpas deslignificadas são muito próximas entre si, com destaque para as proporções 70E + 30(75T/25M) e 70E + 30(25T/75M) que apresentam os maiores valores para esse parâmetro. A menor alvura foi observada para o tratamento referência - 70E + 30(100T).

4.3.4. Branqueamento

O branqueamento é um processo químico que tem como finalidade melhorar a alvura e promover a limpeza da polpa celulósica, tornando-a adequada para usos distintos, como derivados de celulose e diferentes tipos de papéis. Esse objetivo é alcançado pela remoção e, ou modificação de grupos cromóforos e leuco cromóforos presentes na polpa, minimizando a danificação química e física da fibra, do rendimento do processo, do custo operacional e do impacto ambiental (COLODETTE e SANTOS, 2015).

Tabela 20. Características das polpas branqueadas e consumo de químicos no branqueamento.

Parâmetro	70% Eucalipto e 30% Pinus				
	100T	75T/25M	50T/50M	25T/75M	100M
Alvura, % ISO	84,4	85,1	84,7	84,8	84,3
Viscosidade, cm ³ /g	688 c	681 c	727 b	738 a	731 ab
Reversão de alvura	3,3	3,1	3,3	3,2	3,3
Consumo de ClO ₂ , kg/tsa	8,3	8,2	8,9	8,8	8,4
Consumo de H ₂ O ₂ , kg/tsa	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Cloro Ativo Total (CAT), kg/tsa	33,2	33,1	34,8	34,6	33,5

As médias seguidas das mesmas letras na linha não diferem estatisticamente entre si.

Os resultados obtidos para a viscosidade das polpas ao fim da sequência de branqueamento demonstram que os tratamentos com valores mais altos para este parâmetro foram aqueles em que a quantidade de *Pinus maximinoi* foi igual ou maior que 50% dentro da proporção, sugerindo que à medida em que aumenta a participação desse material genético, tende-se a obter valores maiores para a viscosidade.

Cazal (2006) afirma que um dos principais parâmetros de qualidade no processo de branqueamento é a estabilidade da alvura. A exposição da polpa branqueada a fatores externos (luz, calor, umidade, oxigênio) pode provocar o seu amarelecimento, designado como reversão de alvura. Portanto, a reversão de alvura é expressa pela diferença entre a alvura ao final do branqueamento e a alvura revertida após teste de envelhecimentos acelerado da folha de polpa celulósica (GOMES e COLODETTE, 2015). Para esse parâmetro, os valores alcançados por todos os tratamentos foram muito próximos entre si.

O cálculo do Cloro Ativo Total tem como objetivo quantificar o consumo total de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio ao longo da sequência de branqueamento. No branqueamento os tratamentos 70E + 30(75T/25M); 70E + 30(100T/0M) e 70E + 30(0T/100M) foram os que demandaram menor aplicação de reagentes químicos para atingir a alvura desejada, com valores de cloro ativo total (CAT) iguais a 33,1; 33,2 e 33,5 kg/ton, respectivamente.

4.3.5. Análise das propriedades físico-mecânicas

As polpas foram avaliadas em quatro diferentes níveis de refino, sendo eles 0, 1000, 3000 e 5000 revoluções. Nas Figuras 12, 13 e 14 são apresentados os resultados dos ensaios físico-mecânicos para as polpas branqueadas.

Figura 11. Índice de tração dos tratamentos em função do número de revoluções.

Figura 12. Índice de estouro dos tratamentos em função do número de revoluções.

Figura 13. Índice de rasgo dos tratamentos em função do número de revoluções.

A avaliação dos gráficos demonstra que a redução/aumento das proporções de madeira de *Pinus maximinoi* nos tratamentos não influenciou nos índices de tração (Figura 12), estouro (Figura 13) e rasgo (Figura 14), uma vez que não houve diferença expressiva para estes índices entre os tratamentos. Portanto, as polpas celulósicas não apresentaram diferenças nas performances para os testes físico-mecânicos estudados.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho é possível concluir que:

CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA

- Os valores médios obtidos para os teores de extrativos na madeira de *Eucalyptus* spp. são inferiores aos encontrados em literatura, enquanto que os valores médios para os teores de lignina total e carboidratos é similar àqueles reportados por outros autores.
- O *Pinus maximinoi* apresenta maior teor de extrativos e lignina total em relação ao *Pinus taeda*, no entanto, o teor de carboidratos presente na madeira de *Pinus maximinoi* foi levemente inferior quando comparado à madeira de *Pinus taeda*.
- O valor médio da densidade básica dos cavacos de *Eucalyptus* spp. está próximo àqueles encontrados em literatura. Comparando-se as madeiras do gênero *Pinus* utilizadas para realização deste trabalho, o *Pinus maximinoi* apresentou uma densidade básica inferior à madeira de *Pinus taeda*.

POLPAÇÃO KAPPA 65 ± 2

- Os resultados obtidos para o rendimento bruto não apresentaram uma tendência que evidencie o impacto da redução/aumento da madeira de *Pinus maximinoi* nas proporções.
- A caracterização dos licores negros indica que a escolha de qualquer proporção estudada das espécies de *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*, não provocaria impacto negativo na área de Recuperação Química de uma unidade industrial, em função do teor de sólidos totais e relação matéria orgânica/inorgânica dos licores desses tratamentos serem muito semelhantes.
- As polpas celulósicas com maiores proporções de *Pinus maximinoi* foram as que apresentaram as melhores performances para os testes físico-mecânicos estudados, com exceção do índice de rasgo que foi superior nas misturas com maior proporção de *Pinus taeda*.

POLPAÇÃO KAPPA 19 ± 1

- O rendimento depurado variou de 49,6 a 49,9%, apenas 0,3% entre as proporções, o que evidencia que não houve interferência expressiva na redução/aumento da madeira de *Pinus maximinoi* nos tratamentos.

- Na caracterização dos licores negros resultantes dos cozimentos, os valores médios de sólidos totais foram muito semelhantes, e a porcentagem de compostos orgânicos e inorgânicos não variaram consideravelmente entre as amostras, sendo possível concluir que não houve interferência na redução/aumento da madeira de *Pinus maximinoi* nos tratamentos.

- A deslignificação com oxigênio foi mais eficiente nas proporções 70E + 30(75T/25M); 70E + 30(50T/50M) e 70E + 30(100T/0M), com valores equivalentes a 46,4; 46,3 e 46,2%, respectivamente.

- No branqueamento os tratamentos 70E + 30(75T/25M); 70E + 30(100T/0M) e 70E + 30(100T/0M) foram os que demandaram menor aplicação de reagentes químicos para atingir a alvura desejada, com valores de cloro ativo total (CAT) iguais a 33,1; 33,2 e 33,5 kg/ton, respectivamente.

- Os resultados para os testes físico-mecânicos indicam um comportamento similar entre os tratamentos para os índices de tração, estouro e rasgo, não evidenciando portanto impacto da redução/aumento da madeira de *Pinus maximinoi* nas proporções.

Os resultados alcançados nesse trabalho demonstram que a madeira de *Pinus maximinoi* apresenta características tecnológicas atrativas para a indústria de celulose e papel e, portanto, pode compor o grupo de espécies de coníferas para produção de polpa celulósica – em substituição ao *Pinus taeda* - sem impactar negativamente o andamento de uma unidade industrial.

REFERÊNCIAS

- AGUDELO, C.N.J. **Caracterización de *Pinus caribaea* Morelet, *Pinus oocarpa* Schiede y *Pinus maximinoi* H. E. Moore.** Escuela Agrícola Panamericana, 51p. Honduras, 1990.
- AGUIAR, A.V., SOUZA, V.A., FRITZSON, E.; PINTO JÚNIOR, J.E. **Programa de melhoramento de pinus da Embrapa Florestas.** [S.l.: s.n.], 2013. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/921231/programa-de-melhoramento-de-pinus-na-embrapa-florestas>>.
- ALMEIDA, F.S.; SILVA JÚNIOR, F.G.S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solids® para madeira de eucalipto.** In: Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel, ABTCP, 37. São Paulo. 2004.
- BAPTISTA, R.O. **Potencial da madeira de *Pinus maximinoi* aos sete anos para a produção de polpa celulósica kraft.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 67p. Piracicaba, 2019.
- BASSA, A.G.M.C. **Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus globulus*, e *Pinus taeda* para produção de celulose kraft através do Processo Lo-Solids®.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 169p. Piracicaba, 2006.
- BASSA, A.G.M.C.; SILVA JÚNIOR, F.G.; SACON, V.M. **Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus globulus*, e *Pinus taeda* para produção de celulose kraft através do Processo Lo-Solids®.** Scientia Forestalis, n. 75, p. 19-29. Piracicaba, 2007.
- BURGER, L.M.; RICHTER, H.G. **Anatomia da madeira.** Nobel, 154p. São Paulo, 1991.
- CARDOSO, M. **Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo kraft, avaliando alternativas de processamento.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 171p. Campinas, 1998.

- CARDOSO, M.; OLIVEIRA, E.D; PASSOS, M.L. **Licor negro de eucalipto kraft proveniente de indústrias brasileiras: características químicas, físicas e seu processamento na unidade de recuperação.** Artigo Técnico, Revista O Papel, 14p. Maio, 2006.
- CAZAL, C.M. **Métodos de quantificação de grupos carboxílicos e carbonílicos em polpa de celulose kraft branqueada.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 121p. Viçosa, 2006.
- COELHO, M. U. **Avaliação tecnológica da madeira de *Pinus maximinoi* visando sua utilização industrial na produção de celulose kraft.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 92p. Piracicaba, 2017.
- COLODETTE, J.L.; SANTOS, V.L.S. **Princípios gerais do branqueamento.** In: COLODETTE, J.L., GOMES, F.J.B. (Ed.). Branqueamento de Polpa Celulósica. Editora UFV, p. 175-202. Viçosa, 2015.
- COSTA, M.M.; MOUNTEER, A.H.; COLODETTE, J.L. **Ácidos Hexenurônicos. Parte I: Origem, Quantificação, Reatividade e Comportamento durante a Polpação Kraft.** Artigo Técnico. Revista O Papel, 10p. 2001.
- CRUZ, M. O. R. **O futuro do papelcartão na indústria de embalagens do segmento de alimentos secos no Brasil: caso Suzano Papel e Celulose.** Trabalho de Formatura, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 127p. São Paulo, 2016.
- D'ALMEIDA, M.L.O.; TAKAHASHI, R.C.T.; KOGA, M.E.T. **Propriedades do papel e controle de qualidade.** Agrupamento Celulose e Papel, 113p. São Paulo, 2004.
- DOLDAN, M.E.Q. **Desenvolvimento da altura dominante de *Pinus taeda* L. como resposta aos estímulos dos fatores do meio, na região de Ponta Grossa.** Revista Floresta, v.20, n. 1-2, p. 54-55. Curitiba, 1990.
- DUARTE, F.A.S. **Avaliação da madeira de *Betula pendula*, *Eucalyptus globulus* e de híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* destinadas à produção de polpa celulósica kraft.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 107p. Piracicaba, 2006.

- DVORAK, W.S.; DONAHUE, J.K. ***Pinus maximinoi* seed collections in Mexico and Central America**. Raleigh, NC: Central America and Mexico Coniferous Resources Cooperative, North Carolina State University, 1988.
- DVORAK, W.S.; DONAHUE, J.K. **The Central America and Mexico Coniferous Resources**. CAMCORE Cooperative Research Review (1980-1992). Raleigh, NC: Departamento f Forestry, College of Forest Resources, North Carolina State University, 1992.
- DVORAK, W.S. et. al. *Pinus maximinoi* In: **Conservation and testing of tropical and subtropical forest tree species** by the CAMCORE Cooperative. College of Natural Resources, NCSU. Raleigh, NC: College of Natural Resources, 2000.
- FIER, I.S.N. **Variação genética e métodos de melhoramento para *Pinus maximinoi* H. E. Moore em Telêmaco Borba (PR)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 56p. Curitiba, 2001.
- FOELKEL, C.E.B.; BARRICHELO, L.E.G. **Misturas de celuloses**. In: Tecnologia de celulose e papel, p. 161-163. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 1975.
- FOELKEL, C.E.B. **Estrutura da madeira**. Belo Oriente: Cenibra, 84p. 1997.
- FOWELLS, H.A. **Silvics of forest trees of the United States**. Washington, DC: USDA, Forest Service. (USDA. For. Serv. Agric. Handbook, 271), 761p. 1965.
- GOMES, F.A. **Avaliação dos processos kraft convencional e Lo-Solids® para madeira de *Pinus taeda***. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 99p. Piracicaba, 2009.
- GOMES, F.J.B; COLODETTE, J.L.; BURNET, A.; BATALHA, L.A.R.; SANTOS, F.A.; DEMUNER, I.F. **Thorough Characterization of Brazilian New Generation of Eucalypt Clones and Grass for Pulp Production**. International Journal of Forestry Research, 2015.
- GOMIDE, J.L. **Polpa de celulose: química dos processos alcalinos de polpação**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 1979.

GOMIDE, J.L.; FANTUZZI NETO, H. **Aspectos fundamentais da polpação kraft de madeira de *Eucalyptus***. Revista O Papel, v. 3, n. 61, p. 62-68. 2000.

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

GOMIDE, J.L.; GOMES, F.J.B. **Polpas químicas para papel**. In: COLODETTE, J.L., GOMES, F.J.B. (Ed.). Branqueamento de Polpa Celulósica. Editora UFV, p. 61-115. Viçosa. 2015.

HORTAL, J.G. **Constituyentes fibrosos de pastas y papeles**. Composición química y estrutura de la fibra. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa, cap.2, p. 11-36, 186p. 1988.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório Anual 2019**. Brasília, 2019. 79 p. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>>.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT). **Celulose e Papel**. Vol. 1. São Paulo, 1981.

JACOB, W.S.; BALLONI, E.A. **Efeitos da fertilização na qualidade da madeira**. Boletim Informativo IPEF, v. 6, n. 20, p. C1-C13. Piracicaba, 1978.

LI, J.; GELLERSTEDT, G. **On the structural significance of kappa number measurement**. In: International Symposium Wood Pulping Chemical. TAPPI, 1997, p. 56-71. Montreal, 1997.

LOPES, O.R.; MAGATON, A.S.; MORAIS, P.H.D.; COLODETTE, J.L.; VELOSO, D.P. **Caracterização dos ácidos urônicos da madeira de *Eucalyptus urograndis***. Congresso Brasileiro de Química, 2006.

MATOS, J.L.B.; KEINERT JÚNIOR, S. **Avaliação de características da madeira de plantios de *Pinus spp.* das áreas da Iguaçu Celulo e Papel S.A**. Relatório Final, Universidade Federal do Paraná, 55p. Curitiba, 2005.

KLOCK, U. **Qualidade da madeira juvenil de *Pinus maximinoi* H.E.Moore**. Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, 291p. Curitiba, 2000.

- KLOCK, U.; ANDRADE, A.S.; BITTENCOURT, E.; MOCELIN, E.Z.; CREPALDI, C. **Propriedades do papel kraft a partir da madeira juvenil de *Pinus maximinoi* H.E.Moore e *Pinus taeda* L.** Revista Floresta, v.34, n.1, p. 33-44. 2004.
- PERRY JÚNIOR, J.P. **The pines of Mexico and Central America.** Portland, Timber Press, 231p. 1991.
- PLANO DIRETOR DE DESENVOLVIMENTO DE TELÊMACO BORBA. **Telêmaco Borba, construindo o futuro.** Perfil Socioeconômico. Telêmaco Borba, 2005.
- PRATA, J. G. **Estudo da viabilidade tecnológica do uso de espécies de pinus tropicais para produção de painéis colados lateralmente (Edge Glued Panels – EGP).** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 114p. Curitiba, 2010.
- RIGATTO, P.A.; DEDECEK, R.A.; MATOS, J.L.M. **Influência dos atributos do solo sobre a produtividade de *Pinus taeda*.** Revista árvore, v.29, n.5, p. 701-709. Viçosa, 2005.
- SANTOS, W.; SILVA, M.S.C.; DENIZ, L.D.; KIERAS, W.S.; SHIMIZU, J.Y.; SOUSA, V.A.; AGUIAR, A.V. **Identificação de procedências e progenies de *Pinus maximinoi* com potencial produtivo para madeira.** Scientia Forestalis, v. 46, n. 117, p. 127-136. Piracicaba, 2018.
- SCHULTZ, R.P. **Loblolly pine: the ecology and culture of loblolly pine (*Pinus taeda*).** Washington: USDA, Forest Service, Southern Forest Experiment Station, 270p. 1997.
- SEGURA, T.E.S. **Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Acacia mearnsii* para a produção de celulose kraft pelos processos convencional e Lo-Solids®.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 99p. Piracicaba, 2012.
- SEGURA, T.E.S. **Avaliação das madeiras de *Corymbia citriodora*, *Corymbia torelliana* e seus híbridos visando à produção de celulose kraft branqueada.** Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 198p. Piracicaba, 2015.
- SHIMIZU, J.Y. **Pinus na silvicultura brasileira.** Embrapa Florestas, 223 p. Colombo, 2008.

- SHIMIZU, J.Y.; SEBBENN, A.M. **Espécies de *Pinus* na silvicultura brasileira**. In: SHIMIZU, J.Y. *Pinus na silvicultura brasileira*. Embrapa Florestas, p. 49-74. 2008.
- SILVA, M.G. **Produtividade, idade e qualidade da madeira de *Eucalyptus* destinada à produção de polpa celulósica branqueada**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 94p. Piracicaba, 2011.
- SILVA FILHO, M.F. **Aplicação da metodologia PDCA para a redução de quebras de papel de uma máquina de papel cartão**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 192p. São Paulo, 2015.
- SILVA, C.A.F.; BUENO, J.M.; NEVES, M.R. **A indústria de celulose e papel no Brasil**. Guia ABTCP Fornecedores & Fabricantes Celulose e Papel, 13p. São Paulo, 2017.
- SIXTA, H.; SUSS, H-U.; POTTHAST, A.; SCHWANNINGER, M.; KROTSCHKE, A.W. **Pulp bleaching**. In: SIXTA, H. (Ed.). Handbook of pulp, v.2, p.609-932. 2006.
- SUARDI JÚNIOR, L.M.M. **Avaliação da qualidade da madeira de cinco espécies de *Pinus* destinadas à produção de celulose**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista (UNESP), 56p. Botucatu, 2016.
- TOUCINI, R. Processos de polpação, lavagem, depuração e secagem da polpa. In: Celulose/SENAI –SP. p. 59-126. São Paulo, 2013.
- VASCONCELOS, F.S.R. **Avaliação do proceso SuperBatch de polpação de *Pinus taeda***. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 106p. Piracicaba, 2005.
- VENTORIM, G; OLIVEIRA, K.D.; COLODETTE, J.L.; COSTA, M.M. **Effect os pulp kappa number, lignina and hexenuronic acid contentes on oxygen delignification performance**. Scientia Forestalis, n.71, p. 87-97. Piracicaba, 2006.
- VIVIAN, M.A.; SEGURA, T.E.S.; BONFATTI JÚNIOR, E.A.; SARTO, C.; SCHMIDT, F.; SILVA JÚNIOR, F.G.S.; GABOV, L.; FARDIM, P. **Qualidade das madeiras de *Pinus taeda* e *Pinus sylvestris* para a produção de polpa celulósica kraft**. Scientia Forestalis, v. 43, n. 105, p. 183-191. Piracicaba, 2015.

WRIGHT, J.A.; WESSELS, A. **Laboratory scale pulping of *Pinus pseudostrobus*, *Pinus maximinoi* and *Pinus patula***. IPEF INTERNATIONAL, v.2, n. 1-9, p. 39-44. 1992.

WRIGHT, J.A.; OSORIO, L.F. **Density variation in provences os *Pinus maximinoi* at age 14,5 years in Colombia**. [S.l: s.n], 1993.

ZANÃO, M. **Avaliação de polissulfetos na polpação kraft de misturas de madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 60p. Viçosa, 2016.