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

**Avaliação tecnológica da madeira de *Pinus maximinoi* visando sua
utilização industrial na produção de celulose kraft**

Marina Ulian Coelho

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

**Piracicaba
2017**

Marina Ulian Coelho
Engenheira Florestal

**Avaliação tecnológica da madeira de *Pinus maximinoi* visando sua utilização
industrial na produção de celulose kraft**
versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

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

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

Piracicaba
2017

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

Coelho, Marina Ulian

Avaliação tecnológica da madeira de *Pinus maximinoi* visando sua utilização industrial na produção de celulose kraft / Marina Ulian Coelho. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. Piracicaba, 2017.

91 p.

Dissertação (Mestrado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Pinus 2. Cozimento Lo-Solids® 3. Caracterização tecnológica 4. Polpação Kraft I. Título

DEDICATÓRIA

A meus avós:

Yara e José

Zaira (*in memoriam*) e Antônio (*in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

A meus pais, Luiz e Suzana, pelo amor, apoio, amizade e incontáveis incentivos durante toda minha vida e formação acadêmica. Às minhas irmãs, Ana e Beatriz, pela amizade e por entenderem meus momentos de ausência.

À família Ferreira, em especial à minha querida tia bisavó Therezinha, por ter me acolhido e auxiliado a tornar Piracicaba minha segunda casa. Obrigada pelos almoços de domingo e por me fazer sentir parte dessa família maravilhosa!

Ao Lucas Soares, por permanecer ao meu lado nos momentos bons e ruins, pelos inúmeros conselhos, pela amizade, amor e parceria ao longo de toda essa jornada.

Ao professor Francides Gomes da Silva Júnior, por me dar a oportunidade de fazer parte de sua equipe, pela confiança e por todos os ensinamentos de extrema valia para meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

À Klabin, pelo fornecimento das madeiras utilizadas neste estudo.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ, da Universidade de São Paulo, especialmente ao Departamento de Ciências Florestais (LCF) e ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Florestais, por toda estrutura, professores e funcionários. Agradeço em especial à Giovana Oliveira por toda ajuda e incentivo.

Ao Laboratório de Química, Celulose e Energia (LQCE), por toda estrutura, materiais e estagiários, que permitiram a execução das análises laboratoriais deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos aos amigos de laboratório: José Martins, Glauco Stape, Carolina Kravetz, Renato Oliveira, Regina Gomes e Isabela Filizola. Em especial, agradeço imensamente à Camila Sarto por ter me recebido desde o início, ensinado e auxiliado em todas as etapas deste trabalho; sem você, eu não teria conseguido!

Ao Laboratório de Anatomia da Madeira (LAM) e sua equipe, em especial ao professor Mario Tommasiello e Angel Ferreira, por todo apoio e estrutura para realização das análises morfológicas dos traqueídes. Agradeço à Yasmin Cerchiaro pelo auxílio nesta análise.

A todos os amigos que fiz durante esses anos e que tornaram essa etapa mais leve e prazerosa: Artur Lana, Ananias Júnior, Alexandre Pansini, Carolina Santos, Bruno Balboni, César Polanco, José Peña, Analder Neto (Netinho) e Ana Flávia (Fafá).

A todos que contribuíram para o êxito deste trabalho:

Minha sincera GRATIDÃO.

EPÍGRAFE

“Eu sei o preço do sucesso:
dedicação,
trabalho duro
e uma incessante devoção às coisas que você quer ver acontecer.”

Frank Lloyd Wright

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
ABSTRACT.....	9
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS.....	12
1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. <i>PINUS MAXIMINOI</i> H.E. MOORE	17
2.2. QUALIDADE DA MADEIRA.....	20
2.3. PROCESSO DE POLPAÇÃO KRAFT E MODIFICADO LO-SOLIDS®.....	25
3. MATERIAL E MÉTODOS	29
3.1. MATERIAL.....	29
3.2. AMOSTRAGEM E PREPARO DAS AMOSTRAS PARA AS ANÁLISES LABORATORIAIS	30
3.3. CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA	34
3.3.1. Densidade básica dos discos.....	34
3.3.2. Proposta inicial de uso múltiplo da madeira	35
3.3.3. Densidade básica dos cavacos.....	36
3.3.4. Composição química	36
3.3.5. Morfologia dos traqueídes	37
3.4. COZIMENTOS	38
3.4.1. Cozimentos de caracterização	38
3.4.2. Cozimento modificado Lo-Solids ®	39
3.5. ANÁLISE DOS DADOS	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	43
4.1.1. Densidade básica dos discos.....	43
4.1.2. Densidade básica dos cavacos.....	51
4.1.3. Composição química	52
4.1.4. Morfologia dos traqueídes	53
4.2. COZIMENTOS	55
4.2.1. Cozimentos de caracterização	55
4.2.2. Cozimento Lo-Solids®	62
5. CONCLUSÕES	73
REFERÊNCIAS.....	75

APÊNDICES.....	83
----------------	----

RESUMO

Avaliação tecnológica da madeira de *Pinus maximinoi* visando sua utilização industrial na produção de celulose kraft

A baixa porcentagem de plantios com árvores do gênero *Pinus* no Brasil e a crescente demanda por polpa celulósica de fibra longa no país evidenciam a necessidade de estudos de espécies de pinus tropicais que se desenvolvam em regiões além do sul brasileiro. Os objetivos deste trabalho foram caracterizar tecnologicamente a madeira de *Pinus maximinoi* e avaliar o desempenho desta matéria-prima para produção de polpa celulósica, a partir do processo de polpação modificado do tipo Lo-Solids®. Utilizou-se como referência tecnológica a madeira de *Pinus taeda*, espécie mais empregada no país para produção de polpa celulósica de fibra longa. Foram analisadas 5 árvores de *P. maximinoi* e 5 árvores de *P. taeda*, com 14 anos de idade e plantadas nas mesmas condições edafoclimáticas. As madeiras das duas espécies foram caracterizadas tecnologicamente quanto a densidade básica da madeira, composição química e morfologia dos traqueídes. Posteriormente, foram realizados cozimentos de caracterização, utilizando-se o processo de polpação kraft convencional com diferentes níveis de cargas alcalinas, com o intuito de avaliar o desempenho da madeira de *P. maximinoi* frente ao processo de polpação e ajustar modelos matemáticos para estimar parâmetros de interesse. Foram obtidas polpas branqueáveis com número kappa = $28 \pm 5\%$ a partir do processo de polpação modificado do tipo Lo-Solids®, com fator H 2295, sulfidez de 30% e relação licor madeira de 4L/kg. Os resultados de caracterização da madeira de *P. maximinoi* demonstraram que esta possui densidade básica equivalente a $0,417 \text{ g/cm}^3$, teores de 64,49 % de holocelulose, 31,06% de lignina total, 4,45% de extrativos totais e 0,16% de cinzas e traqueídes com 4,19 mm de comprimento, 56,95 μm de largura, 44,11 μm de diâmetro de lume e 6,42 μm de espessura da parede. Os resultados dos cozimentos Lo-Solids® mostraram que a madeira de *P. maximinoi* demandou álcali ativo de 24,4% (base NaOH) e resultou em polpas com rendimento depurado de 47,5%, teor de rejeitos de 0,43% e viscosidade de $713 \text{ cm}^3/\text{g}$. O consumo específico da madeira de *P. maximinoi* foi de $5,868 \text{ m}^3/\text{tsa}$ e incremento médio anual em celulose de $6,575 \text{ tsa/ha/ano}$. O teor de sólidos gerados por tonelada de celulose produzida para a madeira de *P. maximinoi* foi de $1,451 \text{ t/tsa}$. Os resultados obtidos neste estudo permitem concluir que a madeira de *P. maximinoi* representa uma alternativa interessante para produção de polpa celulósica de fibra longa, tendo em vista que possui características tecnológicas muito semelhantes à madeira de *P. taeda*, além do menor consumo específico da madeira e maior incremento médio anual em celulose.

Palavras-chave: Pinus; Cozimento Lo-Solids®; Caracterização tecnológica; Polpação Kraft

ABSTRACT

Technological evaluation of *Pinus maximinoi* wood for industrial use in kraft pulp production

The low percentage of plantation of pine genus in Brazil and the growing demand for long fiber pulp demonstrates the necessity of studies with tropical pine species that develop in regions beyond the south of Brazil. The main objectives of this study were to characterize the wood of the specie *Pinus maximinoi* and to evaluate the performance of this material for pulp kraft production, using the modified pulping process Lo-Solids®. *Pinus taeda* wood was used as technological reference since it is the most used pine specie in Brazil for softwood pulp production. Samples from 5 *Pinus maximinoi* trees and 5 *Pinus taeda* trees were analysed both with 14 years old, planted in the same conditions. Both of the materials were technologically characterized by wood basic density analysis, wood chemistry and tracheids morphology. After that, were realized characterization pulping processes, using the conventional kraft pulping process, with different alkali charges, in order to study the behavior of *Pinus maximinoi* wood throughout the process and adjust mathematical models to estimate parameters of interest. Then, it was produced bleached pulps with kappa number of $28 \pm 5\%$ using the modified pulping process Lo-Solids®, with H factor 2295, 30% of sulfidity and liquor to wood ratio = 4L/kg. The results from the wood characterization shows that *Pinus maximinoi* wood has basic wood density equivalent to $0,417 \text{ g/cm}^3$, 64,49% content of holocellulose, 31,06% content of total lignin, 4,45% content of total extractives and 0,16% content of ash; the tracheids morphology showed that the tracheids has length 4,19 mm, $56,95 \mu\text{m}$ of width, $44,11 \mu\text{m}$ of lumen width and $6,42 \mu\text{m}$ of wall thickness. The results of the Lo-Solids® pulping process showed that *Pinus maximinoi* wood has demanded alkali charge of 24,4% (NaOH) and resulted in pulps with screened yield of 47,5%, rejects contents of 0,43% and viscosity pulp of $713 \text{ cm}^3/\text{g}$. The specific wood consumption was $5,868 \text{ m}^3/\text{tsa}$ and the IMACEL 6,575 tsa/ha/ano. The solids content generated per ton of cellulose was 1,451 t/tsa for *Pinus maximinoi* wood. The results obtained in this study showed that the *Pinus maximinoi* wood represents an interesting alternative for softwood pulp production given that the technological characteristics were very similar between the *P. taeda* wood, beyond the higher forestry production, the lower wood specific consumption observed and higher IMACEL.

Keywords: Pine; Lo-Solids®; Technological characterization; Kraft pulping

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização geográfica da coleção de sementes do <i>Pinus maximinoi</i> da CAMCORE, para os sítios do México e América Central; os números representam a localização dos testes de procedências e progêneses realizados com esta espécie.....	18
Figura 2. Local de coleta das árvores.....	29
Figura 3. Mapa de localização geográfica da região de coleta dos materiais.....	30
Figura 4. Esquema ilustrativo da amostragem na árvore e distribuição dos materiais para as análises laboratoriais.....	31
Figura 5. Etapas de obtenção dos materiais estudados. A: abate de árvore selecionada após pré-inventário; B: medição até a altura comercial; C: demarcação dos discos nas diferentes alturas e corte; D: descascamento em campo dos toretes obtidos entre as alturas dos discos para obtenção de cavacos; E: picagem dos toretes em cavacos em picador laboratorial; F: armazenamento e secagem dos cavacos não classificados e úmidos.....	33
Figura 6. Valores estimados ao longo da altura comercial (linhas) e valores médios da densidade básica da madeira (pontos) para <i>P. maximinoi</i> e <i>P. taeda</i> . Barras tracejadas retratam o desvio padrão da espécie <i>Pinus taeda</i> , enquanto barras contínuas para <i>P. maximinoi</i>	45
Figura 7. Índice de heterogeneidade para <i>P. maximinoi</i> e <i>P. taeda</i> , em que 1 representa a análise considerando as árvores inteiras e 2, com a eliminação da primeira seção.....	46
Figura 8. Volumes comerciais para <i>P. maximinoi</i> e <i>P. taeda</i>	48
Figura 9. Quantidade de massa de madeira e casca para 1 hectare plantado com <i>P. maximinoi</i> e <i>P. taeda</i>	50
Figura 10. Relação entre álcali ativo e número kappa para <i>P. maximinoi</i> (PM) e <i>P. taeda</i> (PT).....	57
Figura 11. Relação entre álcali ativo e rendimento bruto para <i>P. maximinoi</i> (PM) e <i>P. taeda</i> (PT).....	58
Figura 12. Relação entre o álcali ativo e os teores de rejeitos para <i>P. maximinoi</i> (PM) e <i>P. taeda</i> (PT).....	59
Figura 13. Relação entre o álcali ativo aplicado e o álcali ativo residual para <i>P. maximinoi</i> (PM) e <i>P. taeda</i> (PT).....	60
Figura 14. Rendimentos depurados para <i>Pinus maximinoi</i> e <i>Pinus taeda</i>	63
Figura 15. Consumos específicos da madeira para <i>P. maximinoi</i> e <i>P. taeda</i>	66
Figura 16. Incremento médio anual de celulose (IMACEL) para <i>P. maximinoi</i> e <i>P. taeda</i>	67
Figura 17. Teor de sólidos totais (%) analisados ao longo do cozimento lo-solids® para <i>P. maximinoi</i> e <i>P. taeda</i>	68

Figura 18. Álcali ativo (como NaOH) analisado durante o cozimento lo-solids® para <i>P. maximinoi</i> e <i>P.taeda</i>	69
Figura 19. Consumo de álcali por tonelada de polpa produzida para <i>P. maximinoi</i> e <i>P. taeda</i>	71
Figura 20. Teor de sólidos gerados por tonelada de polpa produzida para <i>P. maximinoi</i> e <i>P. taeda</i>	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Densidade básica para diferentes espécies do gênero <i>Pinus</i>	22
Tabela 2. Composição química para diferentes espécies do gênero <i>Pinus</i>	23
Tabela 3. Características gerais e localização geográfica de coleta do material.	29
Tabela 4. Características gerais das árvores coletadas.	31
Tabela 5. Condições utilizadas para determinação da curva de caracterização.	38
Tabela 6. Tempo, temperatura e distribuição da carga alcalina nas fases de cozimento modificado Lo-Solids®.	39
Tabela 7. Parâmetros analisados e normas correspondentes para os licores negros.	40
Tabela 8. Parâmetros determinados nas polpas marrons.	40
Tabela 9. Médias aritméticas dos valores obtidos nas diferentes posições em relação à altura comercial e médias ponderadas dos parâmetros referentes à densidade básica da madeira, da casca e total para <i>Pinus maximinoi</i> e <i>Pinus taeda</i>	43
Tabela 10. Modelos matemáticos ajustados para variação longitudinal da densidade básica da madeira para <i>P. maximinoi</i> e <i>P. taeda</i> , em que x corresponde à posição na árvore em relação à altura comercial (%) e y a densidade básica da madeira (g/cm ³).	45
Tabela 11. Dados dendrométricos e volumes calculados para a seção entre 0-25% e 25-100% para <i>P. maximinoi</i> e <i>P. taeda</i>	47
Tabela 12. Teores médios de casca em massa e volume para <i>P. maximinoi</i> e <i>P. taeda</i>	49
Tabela 13. Densidade básica dos cavacos para <i>P. maximinoi</i> e <i>P. taeda</i>	51
Tabela 14. Composição química da madeira para <i>P. maximinoi</i> e <i>P. taeda</i>	52
Tabela 15. Dimensões dos traqueídes para <i>P. maximinoi</i> e <i>P. taeda</i> aos 14 anos de idade	54
Tabela 16. Valores médios referentes aos parâmetros analisados dos cozimentos de caracterização frente a 8 cargas alcalinas para <i>Pinus maximinoi</i> (PM) e <i>Pinus taeda</i> (PT).	56
Tabela 17. Modelos ajustados, em que x = álcali ativo (% NaOH) e y = parâmetro a ser estimado, para <i>P. maximinoi</i> (PM) e <i>P. taeda</i> (PT).	56
Tabela 18. Resultados estimados para produção de polpa celulósica com número kappa 28 para madeiras de <i>P. maximinoi</i> e <i>P. taeda</i>	61
Tabela 19. Valores médios dos parâmetros obtidos para as polpas com número kappa = 28±5% resultantes dos cozimentos Lo-Solids® para <i>Pinus maximinoi</i> e <i>Pinus taeda</i>	62
Tabela 20. Análise dos licores negros ao longo do cozimento Lo-Solids® para <i>P. maximinoi</i>	68
Tabela 21. Análise dos licores negros ao longo do cozimento Lo-Solids® para <i>P. taeda</i>	68

Tabela 22. Consumo alcalino total e ao longo do cozimento Lo-Solids® para <i>P. maximinoides</i> e <i>P. taeda</i>	70
--	----

1. INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa posição de destaque entre os maiores produtores de polpa celulósica do mundo, estando atualmente em 4º lugar (IBÁ, 2016). A relevante participação do país no mercado internacional está atrelada à alta produtividade de suas florestas plantadas, resultado dos programas de melhoramento genético, das técnicas silviculturais e de manejo florestal, fatores que aliados ao clima tropical, propiciaram o aumento da produtividade média dos plantios dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus* no país.

O setor de celulose e papel começou a ganhar destaque na economia brasileira a partir da década de 50. Inicialmente, a tecnologia de polpação utilizava primordialmente madeiras de coníferas, que originam polpas celulósicas de fibra longa. A partir da década de 60, com a introdução das madeiras de folhosas no processo industrial, ocorreu o aumento dos plantios do gênero *Eucalyptus*, em detrimento aos do gênero *Pinus*, assim como o maior crescimento das plantas industriais de produção de polpa celulósica de fibra curta, oriunda de madeiras de folhosas. O aumento dos plantios de eucalipto se deu principalmente pela sua alta produtividade florestal, ciclos de corte mais curtos e adaptação às diferentes condições edafoclimáticas, representando um *payback* mais rápido aos investidores se comparado aos plantios com árvores do gênero *Pinus*.

A discrepância entre as áreas com árvores plantadas de pinus e eucalipto no país aumentou no decorrer dos anos e, em 2015, dos 7,8 milhões de hectares com árvores plantadas no Brasil, 1,6 milhão correspondia aos plantios com pinus, aproximadamente 21% do total. Grande parte das espécies deste gênero é oriunda de regiões de climas temperados e, no Brasil, possuem melhor desenvolvimento e adaptação na região sul do país, concentrando-se especialmente nos estados do Paraná e Santa Catarina. Apesar da baixa porcentagem de áreas plantadas, o ciclo de corte do pinus no Brasil é o mais curto do mundo, 15 anos contra 25 anos para Estados Unidos e Chile (IBÁ, 2016), por exemplo. Outra característica observada para os plantios do gênero *Pinus* é o potencial de uso múltiplo de suas árvores para mais de uma destinação final como, por exemplo, para serraria, laminação, construção, movelaria, produção de cavacos para a produção de polpa celulósica, entre outros.

As polpas celulósicas de fibra longa são destinadas principalmente para produção de papéis que demandam maior resistência, como papéis para embalagens (papel ondulado, papel-cartão e *sack kraft*). Em 2015, dos 10,35 milhões de toneladas de papéis produzidos no Brasil, 53% deste total foram de papéis para embalagens corrugadas (IBÁ, 2016). Até 2020, estima-se uma taxa de crescimento deste tipo de papel de 2% ao ano (SILVA *et al.*, 2017). Entre os anos de 2014 e 2015, houve aumento da venda doméstica brasileira de polpa celulósica de fibra longa em

125% diante do crescimento de apenas 4,3% na produção nacional desse tipo de polpa (IBÁ, 2015). Vale destacar que outro mercado consumidor desse tipo de polpa é o da celulose *fluff*, matéria-prima utilizada na produção de fraldas e absorventes íntimos e produzida majoritariamente a partir de polpa celulósica de fibra longa branqueada.

A baixa disponibilidade de árvores do gênero *Pinus* no território brasileiro somada à alta demanda de polpa celulósica de fibra longa pelo mercado produtor de papel e do número reduzido de fábricas especializadas na produção desse tipo de produto, resultou no montante de importação de polpa celulósica de fibra longa equivalente a US\$ 300.000.000 em 2012 (VIDAL; HORA, 2014). Este cenário evidencia a necessidade do aumento da área plantada com árvores do gênero *Pinus* em outras regiões do Brasil visando, em especial, o abastecimento das indústrias de produção de papel para embalagens e a autossuficiência do setor de produção de polpa celulósica de fibra longa.

Nos últimos anos, estudos de espécies de pinus tropicais tem ganhado cada vez mais espaço e importância, representando uma possibilidade de aumento da área de plantio com pinus no território nacional, além da região sul brasileira. Entre estas espécies tropicais, pode-se citar o *Pinus maximinoi*, de ocorrência natural do México até a Nicarágua e que tem sido considerada uma alternativa pelas indústrias de celulose das regiões tropicais e subtropicais, principalmente por apresentar boa qualidade de polpa final e incremento volumétrico superior às outras espécies de pinus comumente utilizadas (FRITZSONS *et al.*, 2013).

Estudos das características tecnológicas da madeira de *Pinus maximinoi* ainda são pouco acessíveis, por isso, se fazem cada vez mais necessários para sustentar a sua introdução e manutenção no mercado de polpa celulósica brasileiro. A inserção de uma nova espécie aumenta a oferta e competitividade no setor, além de fomentar o interesse pelo desenvolvimento e estudo de áreas afins, como melhoramento genético e silvicultura, impactando sobremaneira o crescimento tecnológico do setor e do país a longo prazo.

Considerando os aspectos mencionados, o presente trabalho teve como objetivos caracterizar tecnologicamente a madeira de *Pinus maximinoi* e avaliar o desempenho dessa espécie como matéria-prima para produção de celulose kraft, utilizando-se o processo de polpação modificado do tipo Lo-Solids®.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. *Pinus maximinoi* H.E. Moore

Pinus maximinoi é a segunda espécie mais comum da América Central com ocorrência natural na Guatemala, em Honduras, El Salvador e no norte da Nicarágua. Sua ocorrência se dá em altitudes que variam de 700 a 2400 m, sendo mais comum entre 1100 a 1800 m de altitude (DVORAK *et al.*, 2000; DVORAK; DONAHUE, 1988, 1992).

O nome *Pinus maximinoi* H. E. Moore foi adotado para o *Pinus tenuifolia* Benth. porque a descrição *Pinus tenuifolia* havia sido usada por Salisbury em 1776 para outra espécie de pinus (MITTAK; PERRY, 1979). Dvorak e Donahue (1988) relatam confusão taxonômica associada ao grupo de *Pinus pseudostrobus* causada entre silvicultores e madeireiros nos trópicos e sub trópicos.

P. maximinoi ocorre em áreas que recebem 900 a 2200 mm de precipitação e com uma estação seca bem definida de novembro a abril. A sua preferência, no entanto, são áreas com precipitações superiores a 1200 mm (DVORAK *et al.*, 2000). Os indivíduos dessa espécie não suportam temperaturas baixas prolongadas. Quando estão sujeitos a geadas leves, em ambientes exóticos, os ramos apicais e terminais secam, causando o desenvolvimento de galhos e tronco deformados (KLOCK, 2000).

Na região de ocorrência natural, a dispersão das sementes ocorre entre a segunda e a terceira semana de abril, no período anterior ao início da estação chuvosa. Em média, cada cone contém cerca de 145 sementes e há entre 55.000 a 115.000 sementes por quilograma (média de 75.500), dependendo da longitude do local de coleta das sementes (DVORAK *et al.*, 2000). Na Figura 1, é apresentada a distribuição geográfica da coleção de sementes da CAMCORE (Central America and Mexico Coniferous Resources Cooperative) para a espécie de *Pinus maximinoi* (GASPARE; HODGE; DVORAK, 2001).

Figura 1. Localização geográfica da coleção de sementes do *Pinus maximinoi* da CAMCORE, para os sítios do México e América Central; Os números representam a localização dos testes de procedências e progênes realizados com esta espécie. Fonte: Gaspere, Hodge e Dvorak, 2001.

De acordo com Fritzons *et al.* (2012), as árvores de *P. maximinoi* atingem dimensões de 20 até 40 m de altura e até 100 cm de diâmetro à altura do peito (DAP). Em estudo realizado na Colômbia, foi verificado que o incremento médio anual para esta espécie aos 5 anos de idade variou de 17 a 30 m³/ha/ano (LÓPEZ-UPTON e DONAHUE, 1992). No México, *P. maximinoi* representa uma das espécies de pinus mais promissoras, o que reintera a importância de plantações desta espécie em diferentes países tropicais, especialmente devido às altas taxas de produção observadas, qualidade de sua madeira e ciclos de cortes curtos (MARTÍNEZ; PÉREZ-CASTILLO, 2001).

No Brasil, os plantios de *Pinus maximinoi* ainda estão em fase experimental, demonstrando alto incremento volumétrico (região do cerrado no sul do estado de São Paulo, em solo arenoso) podendo ser uma alternativa estratégica como fonte de madeira de coníferas nas regiões tropical e subtropical (PRATA, 2010).

Em relação às características tecnológicas, a madeira de *P. maximinoi* possui densidade básica em torno de 0,420 g/cm³ (DVORAK; DONAHUE, 1992). Wright e Wessels (1992), verificaram que a densidade da madeira de *P. maximinoi* em plantios na África do Sul aos dez anos de idade foi de 0,460 g/cm³, podendo ser utilizada para construções, produção de polpa celulósica e chapas de fibras. A madeira desta espécie apresenta teor de extrativos baixo em relação a outras espécies de pinus tropicais, como *P. caribaea hondurensis* ou *P. oocarpa*, e é adequada tanto para a polpação kraft como para a polpação termomecânica (DVORAK *et al.*, 2000).

A qualidade dos traqueídes, principalmente a espessura, vem sendo testada por algumas indústrias de celulose e papel (FRITZONS *et al.*, 2012). Segundo Klock *et al.* (2004), há poucas informações disponíveis acerca das propriedades de polpas celulósicas provenientes da madeira de *Pinus maximinoi*. A seguir, são apresentados alguns estudos revisados referentes aos processos de polpação da madeira de *P. maximinoi*, em diferentes condições de cozimento, mas que permitem uma interpretação inicial do comportamento desta espécie no que diz respeito aos processos de polpação.

- Em estudo utilizando 10 árvores da espécie *P. maximinoi* aos 10,5 anos, submetidas ao processo kraft de polpação, foi obtido rendimento médio do processo aproximado de 47,24% e número kappa de 58,7 (WRIGHT e WESSELS, 1992);
- Para 5 árvores aos 11 anos da espécie *P. maximinoi*, foi obtido rendimento médio em celulose de 42,3% para número kappa de 28 (WRIGHT; BAYLIS, 1993);
- Em estudo laboratorial com cozimento kraft com sulfidez de 30%, relação licor:madeira de 4:1 e número kappa de 28-38 e 50, utilizando-se de 30 árvores da espécie *P. maximinoi*, foram obtidos rendimentos brutos com número kappa 50 de aproximadamente 50% e para número kappa entre 28 e 38, rendimento bruto de 47% (WRIGHT; JAMEEL; DVORAK, 1996);
- Klock *et al.* (2004), em estudo com árvores de *P. maximinoi* aos 11 anos de idade, alcançaram rendimento médio bruto em polpa celulósica, a partir do processo de polpação kraft, de 45,26% para número kappa de 31,74.
- Suardi Junior (2016) obteve rendimento médio bruto de polpação 51,18%, 41,74% de rendimento depurado e número kappa de 44,62 a partir do processo kraft, utilizando-se a madeira da espécie *P. maximinoi* aos 6,5 anos.

2.2. Qualidade da madeira

Qualidade da madeira pode ser definida como a combinação de características físicas, químicas, anatômicas e mecânicas da árvore ou de suas partes que levam a um máximo de aproveitamento e uma melhor utilização para determinado fim (ANTUNES, 2009). A qualidade da madeira é o resultado de práticas de manejo florestal e de uma combinação de características genéticas, físicas, anatômicas e químicas da madeira (SHIMOYAMA; BARRICHELO, 1991).

O termo qualidade da madeira tem assumido um aspecto fundamental na área de produção de celulose, pois possibilita a geração de produtos diferenciados para fornecimento a clientes específicos (FANTUZZI NETO, 2012). Ao se tratar da área de celulose e papel, a qualidade da polpa celulósica é altamente dependente dos aspectos químicos, anatômicos e físicos da matéria-prima (DUARTE, 2006).

O estudo das propriedades físicas da madeira, em especial da densidade básica, correlaciona-se tanto com os constituintes químicos da madeira como com as propriedades físico-mecânicas do papel; também é forte indicador do comportamento da madeira perante a etapa de polpação, influenciando diretamente na produtividade do digestor (SILVA, 1996).

Esse parâmetro pode variar entre espécies, gêneros, dentro da mesma espécie, com a idade da floresta, com o local de plantio, no sentido base-topo e também na direção medula-casca (FOELKEL; MORA; MENOCELLI, 1992). A densidade básica da madeira é dependente das proporções de lenho inicial e tardio, do tamanho e número de fibras e da espessura da parede da fibra. Em madeiras de coníferas, a proporção e espessura do lenho tardio exercem forte influência na densidade básica, assim como a madeira juvenil e adulta (DINUS; WELT, 1997).

Em estudo realizado por Gomide *et. al.* (2010) foi demonstrado que os teores de lignina e de extrativos da madeira afetam o rendimento do processo de polpação enquanto que a densidade básica apresenta forte correlação estatística com o consumo específico da madeira. O consumo específico da madeira pode ser interpretado como o volume de madeira necessário para se produzir uma tonelada de polpa celulósica, sendo de fundamental importância tendo em vista que a madeira representa entre 40 e 60% dos custos de produção de polpa celulósica (WRIGHT, 2006).

Por ser uma variável de fácil e rápida determinação e por relacionar-se diretamente com a qualidade do produto final, a densidade básica tem sido considerada como o primeiro parâmetro para se avaliar a qualidade da madeira visando sua utilização como matéria-prima para a produção de polpa celulósica (GOMES, 2009).

A partir da densidade básica é possível estimar com relativa precisão a quantidade de madeira necessária para abastecer uma fábrica de celulose e papel, como também, em termos de

transporte e armazenamento, estimar a massa por m³ de madeira a ser utilizado (BARRICHELO e BRITO, 1979). A densidade básica também fornece informações importantes relacionadas à picagem dos cavacos e às características relacionadas aos processos de polpação, como velocidade de impregnação do licor de cozimento, grau de deslignificação e rendimento do processo.

Foelkel (2015) destaca as principais razões para quase universalidade da adoção da densidade básica como parâmetro preferencial de avaliação de qualidade da madeira, sendo:

- Facilidade de determinação, seja por métodos clássicos ou por métodos rápidos de predição com ela correlacionados;
- Metodologias consagradas e de relativa precisão;
- Correlação da densidade básica com inúmeras outras características de qualidade da madeira;
- Alta herdabilidade genética, podendo a mesma ser utilizada com sucesso no melhoramento genético florestal;
- Responde a técnicas de manejo florestal: espaçamento, ciclo ou rotação, sítio de crescimento da floresta, entre outros;
- Oferece indicações acerca do desempenho de inúmeros processos fabris e sobre a qualidade do produto fabricado;
- Permite calcular a produtividade da floresta em massa seca por hectare, o que é de altíssima relevância para estudos de consumo específico de madeira e produtividade equivalente da floresta em termos de produtos industriais; permite otimizar e minimizar o consumo específico de madeira;
- Relaciona-se ao desempenho de diversas operações florestais, como colheita, manuseio e transporte, entre outros.

De maneira geral, madeiras com baixa densidade básica são consideradas indesejáveis ao processo de polpação, uma vez que o consumo volumétrico do material aumenta e reduz a capacidade de produção (STOREBRATEN, 1986). Por outro lado, madeiras menos densas apresentam maior facilidade de impregnação e deslignificação pela maior presença de espaços vazios (JACOB; BALLONI, 1978). Além disso, a uniformidade da densidade básica da madeira deve ser levada em consideração, uma vez que madeiras mais uniformes possuem melhor comportamento tecnológico, resultando em polpas celulósicas com melhores propriedades (FOELKEL; MORA; MENOCELLI, 1992).

Bassa *et al.* (2007) relatam que a densidade básica das madeiras do gênero *Pinus*, dependendo da idade, podem atingir valores em média entre 0,300 e 0,400 g/cm³. Na Tabela 1 são apresentados os valores médios para densidade básica da madeira de diferentes espécies do gênero *Pinus*.

Tabela 1. Densidade básica para diferentes espécies do gênero *Pinus*.

Espécie	Idade	Densidade básica (g/cm³)	Autor
<i>Pinus maximinoi</i>	11	0,409	Klock (2000)
<i>Pinus maximinoi</i>	10,5	0,456	Wright e Wessels (1992)
<i>Pinus maximinoi</i>	14,5	0,477	Wright e Osorio (1992)
<i>Pinus maximinoi</i>	6,5	0,370	Suardi Junior <i>et al.</i> (2012)
<i>Pinus maximinoi</i>	18	0,467	Trianoski <i>et al.</i> (2013)
<i>Pinus taeda</i>	11	0,420	Klock (2000)
<i>Pinus taeda</i>	9	0,423	Vasconcelos (2005)
<i>Pinus taeda</i>	8	0,367	Andrade (2006)
<i>Pinus taeda</i>	14	0,410	Andrade (2006)
<i>Pinus taeda</i>	20	0,429	Andrade (2006)
<i>Pinus taeda</i>	6,5	0,371	Suardi Junior <i>et al.</i> (2012)
<i>Pinus taeda</i>	18	0,485	Trianoski <i>et al.</i> (2013)
<i>Pinus taeda</i>	9	0,332	Bassa (2006)
<i>Pinus taeda</i>	9	0,427	Gomes (2009)
<i>Pinus patula</i>	10,5	0,444	Wright e Wessels (1992)
<i>Pinus pseudostrobus</i>	10,5	0,406	Wright e Wessels (1992)
<i>Pinus elliottii</i>	6,5	0,394	Suardi Junior <i>et al.</i> (2012)
<i>Pinus tecunumanii</i>	6,5	0,361	Suardi Junior <i>et al.</i> (2012)
<i>Pinus tecunumanii</i>	18	0,489	Trianoski <i>et al.</i> (2013)
<i>Pinus caribaea</i> var. <i>bahamensis</i>	17	0,423	Trianoski <i>et al.</i> (2013)
<i>Pinus caribaea</i> var. <i>Caribaea</i>	17	0,418	Trianoski <i>et al.</i> (2013)
<i>Pinus caribaea</i> var. <i>bondurensis</i>	18	0,431	Trianoski <i>et al.</i> (2013)
<i>Pinus chiapensis</i>	18	0,389	Trianoski <i>et al.</i> (2013)
<i>Pinus oocarpa</i>	18	0,485	Trianoski <i>et al.</i> (2013)

Foelkel *et al.* (1992) ressaltam que a densidade é a consequência e não a causa da distribuição, tipos e composição dos elementos anatômicos que compõem a madeira. Estes autores ainda destacam os erros mais comuns no uso da densidade básica:

- Uso da densidade básica ao nível do DAP como densidade da árvore para previsões de massa de povoamentos;
- Dentro da mesma espécie, acreditar que mesmos valores de densidade básica signifiquem a mesma coisa em termos de qualidade da madeira;
- Comparações de espécies e gêneros diferentes com valores de densidade básica;

A densidade básica da madeira não deve ser considerada como absoluta na avaliação da qualidade da madeira para processos de polpação, devendo ser utilizada com cautela e interpretada em conjunto com outros parâmetros, como a composição química da madeira. Quimicamente, a madeira é composta por diferentes substâncias, sendo que os elementos macromoleculares são constituídos de holocelulose (celulose + hemicelulose) e lignina, presentes em todas as madeiras, e por componentes de baixo ou médio peso molecular e não pertencentes à parede celular, chamados de extrativos e cinzas (FENGEL; WEGENER, 1984).

Na Tabela 2 são apresentados os resultados das composições químicas obtidas para diferentes espécies do gênero *Pinus*.

Tabela 2. Composição química para diferentes espécies do gênero *Pinus*.

Espécie	Idade	Extrativos Totais (%)	Lignina	Teor de	Teor de	Autor
			Total (%)	Holocelulose (%)	Cinzas (%)	
<i>P. maximinoi</i>	11	3,72	28,70	67,50	0,17	Klock (2000)
<i>P. maximinoi</i>	18	6,11	30,47	63,42	0,16	Prata (2010)
<i>P. taeda</i>	11	3,03	28,76	68,00	0,22	Klock (2000)
<i>P. taeda</i>	9	2,37	31,18	66,44	-	Bassa (2006)
<i>P. taeda</i>	9	3,32	28,88	67,80	-	Gomes (2009)
<i>P. taeda</i>	18	3,48	32,00	64,52	0,23	Prata (2010)
<i>P. taeda</i>	8	2,15	28,87	70,70	0,28	Prata (2010)
<i>P. taeda</i>	14	2,37	27,08	71,81	0,27	Andrade (2006)
<i>P. taeda</i>	20	2,40	26,55	72,73	0,23	Andrade (2006)
<i>P. chiapensis</i>	18	9,60	32,35	58,05	0,15	Prata (2010)
<i>P. tecunumanii</i>	18	6,11	30,76	63,13	0,22	Prata (2010)
<i>P. caribaea</i>	18	7,39	31,54	61,07	0,21	Prata (2010)

A celulose é o componente majoritário na madeira com função estrutural na parede celular. Trata-se de um polímero linear de alto peso molecular, representado pela fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$, em que n representa o número de unidades que se repetem ou o grau de polimerização. Em madeiras de coníferas, os valores médios deste componente é menor se comparado à madeiras de folhosas (MOGOLLÓN *et al.*, 2008; SJÖSTRÖM, 1981; MIMMS, 1993). No Brasil, o termo “celulose” possui um significado além do citado anteriormente, sendo também utilizado como um termo técnico para representar o produto resultante dos processos de polpação, sinônimo de polpa celulósica, polpa, pasta ou massa.

Mogollón *et al.* (2008) relatam que as hemiceluloses são polissacarídeos mais heterogêneos, ramificados, com menor grau de polimerização e amorfos. São constituídos de 5 açúcares diferentes de cadeia curta: glucose, manose e galactose (hexoses) e xilose e arabinose (pentoses) e ácidos urônicos. A natureza e proporções de hemicelulose variam sensivelmente entre as espécies, sendo que em coníferas predominam as galactoglucomananos (hexoses), polímeros 1,4 de glucose e manose (WILSON; WHITE; 1986).

A lignina é uma substância amorfa, localizada principalmente na lamela média e na parede secundária das células da madeira. É altamente polimerizada, constituídas por um sistema aromático composto por unidades de fenil propano, sendo a lignina um componente indesejável aos produtores de celulose e papel (MOGOLLÓN *et al.*, 2008; FENGEL e WEGENER, 1989). A estrutura básica da lignina, porcentagem e distribuição nas paredes celulares diferem de acordo com sua origem, condições de plantio das árvores e idade. Em coníferas, os teores de lignina são mais elevados que nas folhosas (MOGOLLÓN *et al.*, 2008).

Os extrativos ou materiais acidentais são, frequentemente, responsáveis por determinadas características como cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, gosto e propriedades abrasivas da madeira. Podem ser classificados em vários grupos, de acordo com as suas características estruturais, como por exemplo: gomas, gorduras, ceras, resinas, óleos, açúcares, amido, entre outros. A terminologia extrativos se refere a possibilidade de extração da madeira com o uso de água fria ou quente, utilizando de solventes neutros como álcool, benzeno, acetona e éter (SARTO; SANSIGOLO, 2010; MOGOLLÓN *et al.*, 2008; D'ALMEIDA, 1988)

Em madeiras de coníferas, o percentual de extrativos pode chegar a 10% (AREA, 2008). Teores elevados ou extrativos menos solúveis são prejudiciais pelo fato de consumirem parte dos reagentes utilizados na deslignificação, formar incrustações em diversos equipamentos, dificultar a depuração e branqueamento da polpa celulósica e gerar manchas no papel produzido (FENGEL; WEGENER, 1984; MIMMS *et al.*, 1993).

A produção da polpa celulósica a partir da madeira envolve uma série de processos, cujo objetivo principal é a individualização das fibras, preservando-se componentes como a celulose e as hemiceluloses. Nos processos de polpação, a lignina e os extrativos devem ser removidos, pois estes interferem na fabricação do papel e qualidade do produto final (SMOOK, 1989).

Os teores de lignina e de extrativos da madeira influenciam diretamente no consumo de álcali, rendimento da deslignificação e no potencial de produção industrial. Tal fato implica em uma maior degradação dos carboidratos e dissolução dos polissacarídeos de baixo peso molecular, causando redução no rendimento, queda de viscosidade e resistência física da polpa celulósica, além de gerar maior quantidade de sólidos para queima em caldeira de recuperação (ANTUNES, 2009).

Além das propriedades físicas e químicas, as características anatômicas da madeira devem ser analisadas também. As madeiras de coníferas são caracterizadas por apresentarem uma estrutura anatômica relativamente simples, constituídas basicamente por dois tipos de células: traqueídes axiais e células de raio. Os traqueóides ou traqueídes axiais, comumente chamados de “fibras”, representam 90 a 95% do volume da madeira, formada por células compridas e delgadas, com extremidades fechadas mais ou menos afiladas e com a função de transporte da seiva mineral e sustentação. Já as células de raio compreendem uma faixa de 5 a 10% (KLOCK, 2005; SJOSTROM, 2013). Além desses elementos, podem ser citados também os canais resiníferos, células epiteliais, parênquima axial e traqueídes radiais.

O comprimento, largura, diâmetro do lúme e espessura da parede dos traqueídes correlacionam-se às propriedades físico-mecânicas do papel. Os traqueídes possuem comprimentos médios de aproximadamente 3,5 mm e diâmetro do lúmen de 30-35 μm (FERREIRA, 2009).

As polpas de fibra longa, provenientes em sua maioria das madeiras de coníferas, são utilizadas principalmente para produção de papéis com elevadas resistências mecânicas como, por exemplo, papéis para embalagem. Esta característica está relacionada ao maior comprimento dos traqueídes se comparada às fibras das folhosas, conferindo maior resistência aos papéis produzidos a partir da madeira de coníferas (SILVA JÚNIOR, 2005).

2.3. Processo de polpação kraft e modificado Lo-Solids®

Processo de polpação consiste na redução da madeira ou outra matéria-prima fibrosa em uma massa de fibras, denominada polpa celulósica ou celulose. A individualização das fibras ou traqueídes para produção de polpa celulósica é obtida pelo emprego de energia, seja ela mecânica, química ou mesmo uma combinação de ambas. O tipo de energia determina os

diferentes processos, seja pelo rendimento gravimétrico seja pela qualidade da polpa obtida. Os processos químicos são os mais utilizados mundialmente (SILVA JÚNIOR; BRITO, 2008).

Os processos químicos são classificados de acordo com o pH do seu licor de cozimento entre ácidos e alcalinos. Entre os processos alcalinos, o processo kraft é o mais utilizado atualmente, devido a possibilidade de utilizar praticamente todos os tipos de materiais fibrosos, ser eficiente na recuperação de reagentes químicos, de energia e na produção de polpas de alta qualidade. Entretanto, as principais desvantagens desse processo são o seu baixo rendimento e fatores que se constituem em restrições ambientais tais como a emissão de compostos odoríferos (GULLICHSEN; FOGELHOLM, 1999; SILVA JÚNIOR; BRITO, 2008).

O desenvolvimento do processo kraft é creditado a Dahl, em 1879, quando o processo foi efetivamente patenteado. Em um esforço para encontrar um substituto para o carbonato de sódio no ciclo de recuperação, que era o reagente utilizado na época, foi introduzido o sulfato de sódio (Na_2SO_4). Esse foi reduzido a sulfeto pela ação da fornalha da caldeira de recuperação e então introduzido no sistema de polpação. Subsequentemente, Dahl descobriu que o sulfeto no licor de cozimento acelerava de forma significativa as reações de deslignificação e produzia polpas mais resistentes (SMOOK, 1994).

Os principais reagentes químicos no licor de cozimento kraft são o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na_2S), que constituem o licor branco. Ambos os reagentes são eletrólitos que em solução aquosa dissociam-se formando os íons Na^+ , OH^- , HS^- e S^{2-} , sendo que apenas os três últimos são ativos nas reações de polpação (GOMIDE, 1979). Os íons HS^- e S^{2-} reagem especificamente com a lignina, não afetando a estrutura dos polissacarídeos, enquanto que os íons OH^- reagem tanto com a lignina quanto com os polissacarídeos, degradando-os (GOMIDE; GOMES, 2015).

A individualização das fibras pela dissolução da lignina presente principalmente na lamela média é o principal objetivo da polpação kraft. Para tanto, o processo kraft envolve tratamento de cavacos de madeira com solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio com condições aproximadas de uma a quatro horas de cozimento, a cerca de 170°C (SILVA JÚNIOR, 2005).

No processo de polpação a umidade relaciona-se à impregnação do licor de cozimento nos cavacos. Um dos principais fenômenos da etapa de impregnação é a difusão de íons presentes no licor de cozimento através do líquido presente no interior dos cavacos. Considerando-se que a difusão dos reagentes químicos de cozimento só pode ocorrer se os poros dos cavacos já estiverem completos com licor, para que a difusão e consequentemente impregnação seja efetiva é necessário a presença de água nos cavacos; desta forma cavacos com

maior teor de umidade tendem a apresentar melhor impregnação em função da melhor eficiência da difusão. Industrialmente, se realiza uma operação denominada pré-vaporização dos cavacos com o objetivo de remover o ar existente em seu interior e substituí-lo por vapor ou água (MIMMS *et al.*, 1993; SILVA JÚNIOR; BRITO, 2008).

A deslignificação durante o cozimento kraft ocorre em três fases distintas. Simplificadamente, durante a fase inicial são dissolvidas a lignina e compostos de baixo peso molecular, na fase principal ocorre a dissolução das ligninas de mais alto peso molecular, sendo 70% da lignina da madeira solubilizada nesta fase e na fase residual, que se inicia após 90 – 95% da deslignificação ser completada, a remoção de lignina é menos seletiva e pouco intensa (SJOSTROM, 2013).

Nas últimas décadas, pressões ambientais e a necessidade de aumentar a deslignificação das polpas, melhorando a eficiência do processo e a qualidade da polpa produzida, levaram ao desenvolvimento de novas tecnologias de polpação, os chamados cozimentos modificados (SEGURA, 2015). Várias modificações têm sido desenvolvidas e implementadas no processo kraft. Estas modificações se enquadram basicamente em duas categorias (SILVA JÚNIOR; BRITO, 2008):

- Melhoria das propriedades das polpas produzidas;
- Necessidades de aumento de rendimento, uma vez que para o processo kraft este pode ser considerado relativamente baixo.

As modificações do processo kraft estão baseadas numa melhor distribuição de energia e carga alcalina (BASSA, 2006). Alguns princípios básicos devem ser seguidos na realização de cozimentos modificados:

- O perfil alcalino deve ser mantido constante ao longo do processo de cozimento, evitando-se altas concentrações de álcali no início do mesmo;
- A sulfidez deve ser mantida alta na fase de deslignificação inicial e no começo da fase de deslignificação principal;
- Especialmente na fase final do cozimento, a concentração de lignina e de íons de sódio deve ser mantida em um nível baixo, uma vez que podem acarretar problemas de alvura, viscosidade, e maior consumo de licor branco introduzido;
- A temperatura deve ser mantida baixa, principalmente no início e no fim do cozimento.

Segundo Marcoccia *et al.* (2000), o teor de sólidos dissolvidos (lignina, celulose, hemiceluloses, extrativos e minerais), presentes na fase de deslignificação principal, contribuem significativamente para:

- Decréscimo na viscosidade e resistência da polpa;
- Aumento no consumo de licor branco;
- Decréscimo na branqueabilidade da polpa.

Com o intuito de diluir a concentração dos sólidos orgânicos presentes no licor de cozimento, foi desenvolvido o processo de polpação modificado do tipo Lo-Solids®. Este processo de polpação modificado baseia-se em extrações de licor negro nas fases de deslignificação principal e residual e subsequentes injeções de licor branco. A extração do licor negro proporciona a remoção de parte dos sólidos orgânicos gerados, dissolvido no licor, ao mesmo tempo em que mantém o perfil de carga alcalina e a relação licor madeira constantes (SILVA JÚNIOR, 2005).

O cozimento modificado do tipo Lo-Solids® tem como vantagens o aumento da resistência e viscosidade da polpa, redução da temperatura de cozimento e do uso de álcali, melhoria na eficiência de lavagem no digestor, cozimento mais uniforme, melhor desempenho no deslocamento da coluna de cavacos dentro do digestor e redução na demanda de reagentes químicos no branqueamento. Devido a estas vantagens, o processo Lo-Solids® tem apresentando uma rápida expansão na sua aplicação industrial no mundo. Além dos benefícios citados anteriormente, várias fábricas observaram redução no consumo específico de madeira, o que é uma evidência do aumento de rendimento devido ao uso do processo Lo-Solids®. A redução do consumo de madeira é na ordem de 8% (MARCOCCIA, *et al.*, 1998).

Foram observadas em fábricas produtoras de polpas celulósicas de fibra longa, após a conversão do sistema de polpação kraft convencional para o modificado do tipo Lo-Solids®, aumento de 5 a 10% na resistência ao rasgo das polpas produzidas. Foi verificado que o aumento da resistência ao rasgo melhora com o aumento da concentração do álcali efetivo residual, como também a perda de rendimento pode ser evitada mantendo-se mais elevadas concentrações de álcali efetivo residual ao final do processo de polpação (MARCOCCIA; LAAKSO; MCCLAIN, 1996).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Para realização deste trabalho, foram analisadas 5 árvores da espécie *Pinus maximinoi* e 5 árvores da espécie *Pinus taeda*, ambas com 14 anos de idade. Por ser o material mais utilizado no setor de celulose e papel de fibra longa no Brasil, o *Pinus taeda* foi escolhido como referência tecnológica comparativa. As características gerais dos materiais utilizados são descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Características gerais e localização geográfica de coleta do material.

Espécie	Idade	Data de Plantio	Data de coleta	Localização Geográfica
<i>Pinus maximinoi</i>	14	29/03/2001	10/07/2015	24°18'30" S 24°18'30" O
<i>Pinus taeda</i>	14	29/03/2001	10/07/2015	24°30'25" S 50°30'17" O

As árvores de *Pinus maximinoi* são provenientes de plantios experimentais, enquanto as de *Pinus taeda*, de plantios comerciais. O local de coleta dos materiais foi escolhido visando-se a retirada de indivíduos plantados em locais contíguos, nas mesmas condições edafoclimáticas. Na Figura 2 é apresentado o posicionamento das Parcelas 1 e 2, correspondentes aos plantios de *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*, respectivamente.

Figura 2. Local de coleta das árvores.
Fonte: Google Earth.

As coletas das árvores foram realizadas no município de Telêmaco Borba, Paraná. Na Figura 3 é apresentado o mapa de localização geográfica da região de coleta.

Figura 3. Mapa de localização geográfica da região de coleta dos materiais.

A altitude máxima média da região é de 885 metros acima do nível do mar, com latitude $24^{\circ} 12' 42''$ Sul e longitude $50^{\circ} 33' 26''$ Oeste. O clima do local de coleta é predominantemente subtropical transicional para o temperado, úmido, mesotérmico, sem estação seca definida. Os verões são quentes e tendem à concentração de chuvas e, no inverno, as geadas ocorrem com pouca frequência. No Apêndice A, são apresentadas as características climáticas relacionadas à pluviosidade e temperatura média do local de coleta.

3.2. Amostragem e preparo das amostras para as análises laboratoriais

Para cada espécie estudada foi delimitada uma parcela de 10 x 10 m e realizado inventário pré-colheita, com o intuito de selecionar as árvores que foram coletadas. Para isso, foi feito o levantamento do DAP (diâmetros à altura do peito – 1,30 m) das árvores ali presentes e posteriormente abatidas cinco árvores para cada espécie, correspondentes àquelas que apresentaram DAP médio das árvores inventariadas. As árvores selecionadas tiveram sua altura comercial medida também.

Na Tabela 4 são indicadas as características de produtividade das árvores coletadas. A altura comercial foi mensurada a partir da base da árvore até o diâmetro do tronco equivalente a 6

cm e os valores de incremento médio anual (IMA) foram fornecidos pela empresa detentora da área.

Tabela 4. Características gerais das árvores coletadas.

Espécie	DAP médio (cm)	Altura comercial média (m)	Espaçamento de plantio (m)	IMA _{c/c} (m ³ /ha/ano)	Volume Comercial (m ³ /ha)
<i>Pinus maximinoi</i>	26,24	24,33	3,0 x 2,5	44,342	620,794
<i>Pinus taeda</i>	22,22	19,40	3,0 x 2,0	36,837	515,720

Para cada árvore coletada, foram retirados 2 discos de 4 cm de espessura a 0% (base), 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial. No intervalo dos discos, foram coletados toretes de 1 metro de comprimento, totalizando 4 toretes por árvore. Na Figura 4 é apresentado um esquema ilustrativo com a amostragem realizada para a coleta dos materiais e a destinação destes para os respectivos ensaios laboratoriais.

Figura 4. Esquema ilustrativo da amostragem na árvore e distribuição dos materiais para as análises laboratoriais.

Os toretes foram transformados em cavacos em picador laboratorial e submetidos à classificação granulométrica em espessura, com o uso de peneiras de barras. Os materiais que ficaram retidos na peneira de 6 mm foram descartados (*over-size*), assim como os que apresentaram espessura muito pequena (finos), sendo selecionados aqueles que ficaram retidos na peneira de 4 mm. Após classificação em espessura, foi realizada a separação de forma manual dos cavacos que apresentaram cascas e nós, homogeneizando-se ao máximo os materiais que foram utilizados nos processos de polpação.

Seguida da classificação e secagem ao ar, os cavacos foram armazenados em sacos de polietileno devidamente lacrados. Para os cozimentos de caracterização, foram separadas amostras com 60 g absolutamente secas e para os cozimentos modificados tipo Lo-Solids®, 1000 g absolutamente secas, representando amostras compostas pelas 5 árvores de cada espécie.

Para a análise de densidade básica dos cavacos, foram utilizadas amostras de aproximadamente 100 g de cavacos classificados. Para confecção das lâminas histológicas usadas na avaliação da morfologia dos traqueídes, foram utilizadas lascas confeccionadas com estilete, a partir dos cavacos classificados.

Dos discos coletados, selecionou-se um correspondente a cada altura comercial, que foi subdividido em 4 cunhas, conforme ilustrado na Figura 4. As cunhas opostas (1 e 3), sem defeitos, como nós e rachaduras, foram utilizadas na determinação da densidade básica dos discos nas diferentes alturas comerciais. As cascas presentes nestas cunhas foram separadas para determinação da densidade básica da casca.

A cunha número 2 (Figura 4), de cada altura comercial para as 5 árvores de cada espécie, foram utilizadas para a determinação da composição química da madeira. Retirou-se primeiramente as cascas das cunhas e posteriormente transformou-se manualmente a madeira das cunhas em cavacos, que foram reduzidas à serragem em moinho laboratorial. A serragem obtida nessa etapa foi classificada em conjunto de peneiras, utilizando-se o material que ficou retido na peneira entre 40 e 60 mesh. A serragem final utilizada nesta análise correspondeu à uma amostra composta dos cavacos das diferentes alturas e árvores correspondentes à cada espécie.

Para a determinação do poder calorífico superior da casca, utilizou-se de uma amostra composta com cascas das diferentes alturas, referentes àquelas não utilizadas na análise de composição química. Esta análise foi realizada de acordo com a NBR 8633 (ABNT, 1984).

As cunhas sobressalentes das análises anteriores (cunha 4) foram reservadas para repetição das análises, caso fosse necessário.

As etapas da coleta, medição das árvores, obtenção dos discos e cavacos são apresentados na Figura 5.

Figura 5. Etapas de obtenção dos materiais estudados. A: Abate de árvore selecionada após pré-inventário; B: Medição até a altura comercial; C: Demarcação dos discos nas diferentes alturas e corte; D: Descascamento em campo dos toretes obtidos entre as alturas dos discos para obtenção de cavacos; E: Picagem dos toretes em cavacos em picador laboratorial; F: Armazenamento e secagem dos cavacos não classificados e úmidos.

3.3. Caracterização da madeira

3.3.1. Densidade básica dos discos

Para determinação da densidade básica dos discos nas diferentes alturas, primeiramente foram realizadas 2 medidas ortogonais dos diâmetros com e sem casca de cada disco, utilizando-se régua milimétrica. O diâmetro final de cada disco correspondeu à média aritmética destes valores.

As densidades da madeira e da casca foram obtidas pelo Método da Balança Hidrostática (ABNT, 2003). Os resultados finais de densidade básica da madeira e da casca das diferentes alturas foram reportados como sendo a média aritmética das duas cunhas e dos dois segmentos de casca analisados. As densidades básicas total, da madeira e da casca, bem como as porcentagens de casca em massa e em volume, foram determinadas de acordo com as Equações a seguir:

$$DBT = \left[\frac{MSM + MSC}{MUT - MIT} \right] \quad (1)$$

$$DBM = \left[\frac{MSM}{MUM - MIM} \right] \quad (2)$$

$$DBC = \left[\frac{1}{MUC - MSC} \right] - 0,346 \quad (3)$$

$$PCM = \left[\frac{MSC}{MSM + MSC} \right] \cdot 100 \quad (4)$$

$$PCV = 1 - \left[\frac{MUM - MIM}{MUT - MIT} \right] \cdot 100 \quad (5)$$

sendo que:

DBT = densidade básica total (g/cm³);

DBM = densidade básica da madeira (g/cm³);

DBC = densidade básica da casca (g/cm³);

PCM = porcentagem da casca em massa (%);

PCV = porcentagem de casca em volume (%);

MSM = massa seca da madeira (g);

MSC = massa seca da casca (g);

MUT = massa úmida total (g);

MIT = massa imersa total (g);

MUM = massa úmida da madeira (g);

MIM = massa imersa da madeira (g);

MUC = massa úmida da casca (g);

MSC = massa seca da casca (g);

As médias ponderadas das densidades da madeira, da casca e total foram determinadas de acordo com a Equação 6.

$$DBP = \frac{1}{2} \cdot \frac{((D^2_0 + D^2_{25\%}) \cdot (d_0 + d_{25\%}) \dots + (D^2_{75\%} + D^2_{100\%}) \cdot (d_{75\%} + d_{100\%}))}{D^2_0 + D^2_{100\%} + 2 \cdot (D^2_{25\%} + D^2_{50\%} + D^2_{75\%})} \quad (6)$$

em que:

DBP = densidade básica ponderada (g/cm³);

D₀, D_{25%}, D_{50%}, D_{75%} e D_{100%} = diâmetros a diferentes alturas (cm);

d₀, d_{25%}, d_{50%}, d_{75%} e d_{100%} = densidade básica a diferentes alturas (g/cm³).

Para cada árvore calculou-se o Índice de Heterogeneidade, que indica a variabilidade da densidade no sentido longitudinal da árvore (Equação 7).

$$IH = 4 \cdot (|d_0 - d_{25\%}|) + 3 \cdot (|d_0 - d_{50\%}|) + 2 \cdot (|d_0 - d_{75\%}|) + 1 \cdot (|d_0 - d_{100\%}|) + 3 \cdot (|d_{25\%} - d_{50\%}|) + 2 \cdot (|d_{25\%} - d_{75\%}|) + 1 \cdot (|d_{25\%} - d_{100\%}|) + 2 \cdot (|d_{50\%} - d_{75\%}|) + 1 \cdot (|d_{50\%} - d_{100\%}|) + 1 \cdot (|d_{75\%} - d_{100\%}|) \quad (7)$$

em que:

IH = índice de heterogeneidade;

d₀, d_{25%}, d_{50%}, d_{75%} e d_{100%} = densidade básica da madeira nas diferentes alturas das árvores (g/cm³).

3.3.2. Proposta inicial de uso múltiplo da madeira

A proposta inicial de uso múltiplo da madeira foi realizada com o intuito de se reduzir a heterogeneidade da densidade básica da madeira no sentido longitudinal da árvore, visando a produção de cavacos mais homogênea possível e o melhor aproveitamento da árvore como um todo. Para isso, a tora das árvores foram subdivididas em duas seções visando a destinação para dois usos finais, o primeiro para serraria e o segundo para produção de cavacos.

A tora destinada para serraria correspondeu à seção de 0 a 25% da altura comercial, com diâmetro mínimo de inclusão para este fim equivalente a 18 cm e comprimento da seção equivalente a 25% da altura comercial, de acordo com a espécie analisada. A tora restante, referente a seção entre 25 e 100% da altura comercial, foi analisada para a destinação de produção de cavacos, considerando diâmetro mínimo de 8 cm e comprimento da seção correspondente a 75% da altura comercial.

Para melhor visualização dos usos escolhidos, foram calculados os volumes referentes as duas toras, utilizando-se para isso a fórmula de Smalian (Equação 8). Nos cálculos, foram considerados os diâmetros correspondentes dos discos retirados de cada altura ao longo do fuste, que foram transformados em áreas seccionais. Para a extrapolação dos volumes individuais para volumes por hectare, foi considerada a taxa de mortalidade das árvores fornecida pela empresa,

obtendo-se assim o número de árvores por hectare, de acordo com os espaçamentos de plantio utilizados para cada espécie.

$$Vi = \frac{\pi}{4} \cdot L[D_{0\%}^2 + D_{100\%}^2 + 2 \cdot (D_{25\%}^2 + D_{50\%}^2 D_{75\%}^2)] \quad (8)$$

Sendo:

V_i = volume individual com casca (m^3);

L = comprimento de cada segmento da árvore (m);

D = diâmetro do disco com casca a diferentes alturas (m).

3.3.3. Densidade básica dos cavacos

A densidade básica dos cavacos foi determinada pelo método do Máximo Teor de Umidade (ABNT, 2003). Para isso, foram separadas 5 amostras de cavacos de aproximadamente 100 g cada, correspondente a cada espécie analisada. Em seguida, os cavacos foram saturados em água. Os resultados de densidade básica dos cavacos para cada espécie são expressos pela média aritmética das 5 repetições.

3.3.4. Composição química

Para a análise da composição química da madeira, foram determinados os teores de extrativos totais e lignina total (insolúvel e solúvel) de acordo com metodologia usual do Laboratório de Química, Celulose e Energia – LQCE, descrita no Apêndice B, a partir das amostras de serragem classificadas. O teor de holocelulose foi calculado de acordo com a Equação 9. A determinação do teor de cinzas foi feita de acordo com a norma TAPPI T211.

$$\text{Holocelulose (\%)} = 100 - (\text{Extrativos (\%)} + \text{Lignina (\%)}) \quad (9)$$

em que:

Extrativos (%) = teor de extrativos totais (%);

Lignina (%) = teor de lignina total (%).

Nesta etapa, a composição química foi determinada para cada árvore coletada por espécie, sendo que os parâmetros analisados foram realizados em triplicata por árvore. Os resultados finais por árvore corresponderam à média aritmética das 3 repetições e o resultado final de cada espécie, correspondente à média aritmética das 5 árvores, totalizando 5 resultados médios por espécie estudada.

3.3.5. Morfologia dos traqueídes

A análise das dimensões dos traqueídes foi realizada utilizando-se amostras de fragmentos de aproximadamente 50 g provenientes dos cavacos classificados. As amostras foram maceradas em solução contendo ácido acético + peróxido de hidrogênio, em proporção 1:1 e colocadas em estufa a 60°C por 48 horas com o intuito de individualizar os traqueídes. Em seguida, o material foi lavado com água destilada e as lâminas histológicas foram montadas com adição de 1 gota de safranina, 1 gota de glicerina e 1 gota de água.

Para cada espécie estudada, foram montadas 10 lâminas das quais foram adquiridas imagens por meio de microscópio óptico com câmara digital acoplada. Foram realizadas medições de comprimento, largura e diâmetro do lume, sendo que para cada lâmina foram medidas 10 traqueídes, totalizando 100 traqueídes por espécie. Os aumentos utilizados foram 25 x (medida do comprimento) e 400 x (medidas de largura e diâmetro do lume).

Os resultados finais foram apresentados como sendo a média aritmética das 100 medições efetuadas para cada espécie e a partir deles foram calculados os parâmetros de espessura da parede, fração parede, coeficiente de flexibilidade, e índice Runkel, indicados nas Equações a seguir.

$$EP = \left(\frac{L - DL}{2} \right) \quad (10)$$

$$FP = \frac{2 \cdot EP}{L} \cdot 100 \quad (11)$$

$$CF = \frac{DL}{L} \cdot 100 \quad (12)$$

$$IR = \frac{2 \cdot EP}{DL} \quad (13)$$

em que:

EP = espessura da parede (μm);

FP = fração parede (%);

CF = coeficiente de flexibilidade (%);

IR = índice de Runkel (%);

L = largura do traqueíde (μm);

DL = diâmetro do lume (μm);

C = comprimento do traqueíde (mm);

3.4. Cozimentos

3.4.1. Cozimentos de caracterização

Considerando a caracterização da madeira de *Pinus maximinoi* e posterior comparação com o *Pinus taeda*, foram realizados cozimentos de caracterização, com 8 níveis de carga alcalina (curva de deslignificação). Os cozimentos de caracterização tiveram como objetivo avaliar o desempenho dos materiais frente ao processo kraft de polpação no que se refere a deslignificação e aos demais parâmetros de processo.

Os cozimentos foram realizados no Laboratório de Química, Celulose e Energia – LQCE, utilizando-se digestor rotativo, modelo Regmed, aquecido eletricamente, dotado de 8 cápsulas individualizadas, possibilitando a execução de 8 amostras com diferentes cargas alcalinas de uma única vez. Para cada cozimento foram utilizados 60g de cavacos absolutamente secos. As condições dos cozimentos são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições utilizadas para determinação da curva de caracterização.

Parâmetros	Condições
Álcali ativo (% , como NaOH)	12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26
Sulfidez (%)	30
Relação licor/madeira (L/kg)	5
Temperatura máxima (°C)	170
Tempo de aquecimento (min)	90
Tempo de cozimento (min)	120

As polpas obtidas nesta etapa foram avaliadas de acordo com os parâmetros descritos na Tabela 8, com exceção à análise de viscosidade. Ao fim de cada cozimento, foram coletados 50 mL dos licores negros resultantes de cada nível de carga alcalina aplicada e foi analisado o álcali ativo residual (base NaOH), de acordo com o método descrito no Apêndice C.

Os cozimentos de caracterização foram realizados em triplicata para cada espécie e os resultados finais corresponderam à média aritmética dessas repetições, referentes à cada nível de carga alcalina aplicada.

3.4.2. Cozimento modificado Lo-Solids®

Os cozimentos modificados do tipo Lo-Solids® foram realizados em triplicata, em digestor de circulação forçada modelo MK, com dois vasos de aço inoxidável com capacidade de 10L cada e com bomba dosadora de alta pressão e precisão acoplada para injeção de licor branco ao longo do processo de polpação. Foram utilizados 1000 g de cavacos absolutamente secos. Entre as condições de cozimento, a temperatura máxima e a carga alcalina total foram ajustadas visando a obtenção de polpa celulósica branqueável, com número kappa de $28 \pm 5\%$. A sulfidez utilizada foi de 30% e a relação licor:madeira de 4L/kg. Os parâmetros utilizados nesta etapa foram determinados baseados nas condições operacionais de um digestor industrial moderno utilizado para polpação Lo-Solids® para madeiras de *P. taeda*. As condições de cozimento são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Tempo, temperatura e distribuição da carga alcalina nas fases de cozimento modificado Lo-Solids®.

Fases	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Distribuição da carga alcalina (%)
Pré- vaporização	15	100	-
Cozimento fase 1 + Substituição	67	138	60
Cozimento fase 2	206	167	40

Com o intuito de se analisar as características do licor negro nas diferentes fases de polpação, amostras de licor negro de aproximadamente 30 ml foram coletadas e armazenadas em frascos âmbar, totalizando 4 amostras por cozimento realizado. Os tempos de coleta foram ao final da fase 1 de cozimento, após a etapa de substituição, aproximadamente na metade do cozimento fase 2 e ao final do processo de polpação, que correspondem respectivamente a 25%, 26%, 54% e 100% do tempo total de cozimento. Os parâmetros analisados para os licores negros estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros analisados e normas correspondentes para os licores negros.

Parâmetro	Norma
Álcali ativo residual (base NaOH)	Método descrito no Apêndice C
Teor de sólidos totais	TAPPI Methods – T650 om – 89
Teor de matéria orgânica	TAPPI Methods – T625 cm – 85
Teor de matéria inorgânica	TAPPI Methods – T625 cm – 85

Ao final de cada cozimento, as polpas obtidas foram lavadas com água corrente à temperatura ambiente em caixa com fundo de tela de aço inox de 150 mesh, por um período aproximado de 12 horas (*over-night*). Para cada polpa, foram determinados os parâmetros descritos na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros determinados nas polpas marrons.

Parâmetro	Norma/procedimento
Rendimento bruto	Relação entre a massa a.s.* de polpa celulósica e a massa a.s.* de madeira
Rendimento depurado	Relação entre a massa a.s.* de polpa celulósica 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 0,7 mm de depurador laboratorial) e a massa a.s.* de madeira
Número kappa	TAPPI Methods – T236 cm-85
Viscosidade	TAPPI Methods – T230 om-94

*massa a.s.: massa absolutamente seca

Após a determinação dos parâmetros descritos acima, foram calculados o consumo específico da madeira (CEm) e o Incremento Médio Anual em celulose (IMACEL), de acordo com as Equações a seguir.

$$CEm = \left(\frac{1}{dB \cdot RD} \right) \cdot 0,9 \quad (14)$$

$$IMACEL = \frac{IMA_{c/c} \cdot (1 - \% \text{ casca (volume)})}{CEm} \quad (15)$$

em que:

CEm = consumo específico da madeira (m^3/tsa);

dB = densidade básica da madeira dos cavacos (g/cm^3);

RD: rendimento depurado (decimal);

0,9: fator de conversão para tsa (tonelada seca ao ar), considerando polpa com 10% de umidade;

IMACEL = incremento médio anual em celulose ($\text{tsa}/\text{ha}/\text{ano}$);

IMA_{c/c}: incremento médio anual de madeira com casca ($\text{m}^3/\text{ha}/\text{ano}$);

% casca (volume): teor de casca em volume (decimal).

A partir das análises descritas nas Tabela 7 e Tabela 8 foram calculados o teor de sólidos gerados por tonelada de polpa celulósica produzida, o álcali ativo consumido por cozimento e o álcali ativo consumido por tonelada de polpa celulósica produzida, de acordo com as Equações a seguir.

$$\text{tss}/\text{adt} = \frac{(1 - \text{RB}) + \text{AA}}{\text{RD}} \cdot 0,9 \quad (16)$$

$$\text{AAC} = \text{AAA} - \text{AAR} \quad (17)$$

$$\text{AACC} = \frac{\text{AA} \cdot \text{LM}}{\text{RD}} \cdot 0,9 \quad (18)$$

em que:

tss/adt = teor de sólidos gerados por tonelada de polpa celulósica (t/tsa);

RB = rendimento bruto (decimal);

RD: rendimento depurado (decimal);

AA: álcali ativo aplicado (decimal);

0,9: fator de conversão para tsa (tonelada seca ao ar), considerando polpa com 10% de umidade.

AAC = álcali ativo consumido por cozimento, base NaOH (g/L);

AAA = álcali ativo aplicado (g/L);

AAR = álcali ativo residual (g/L);

AACC = álcali ativo consumido por tonelada de celulose, base NaOH (kg/tsa);

LM: relação licor:madeira, em (L/kg);

Os resultados obtidos nesta etapa foram considerados como sendo a média aritmética das 3 repetições realizadas, de acordo com cada parâmetro analisado.

3.5. Análise dos dados

Os resultados da caracterização da madeira e dos parâmetros determinados nos cozimentos Lo-Solids® foram analisados por meio de Análises de Variância (ANOVA), com nível de significância de 5%. Por se tratar de apenas dois tratamentos, optou-se por verificar a diferença entre as médias por meio do teste t de Student.

Para a estimativa dos valores de variação longitudinal da densidade básica da madeira, foram ajustados modelos matemáticos, escolhendo-se os que apresentaram maior coeficiente de

determinação (R^2). Os resultados dos cozimentos de caracterização, referentes a cada nível de carga alcalina aplicada, foram analisados por meio de Análises de Variância (ANOVA), com 5% de significância e, posteriormente, foram ajustados modelos matemáticos com o intuito de estimar os parâmetros de interesse, selecionando-se para isso os modelos que apresentaram maior coeficiente de determinação (R^2).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do material

4.1.1. Densidade básica dos discos

A análise da densidade básica é comumente utilizada como ferramenta auxiliar na compreensão do comportamento da madeira diante os processos de polpação. Madeiras que possuem valores mais elevados de densidade básica geralmente apresentam dificuldades nos processos de picagem e impregnação do licor de cozimento, consumindo maiores quantidades de reagentes e consequentemente levando a menores rendimentos gravimétricos e a maiores quantidades de rejeitos.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados para densidade básica da madeira, da casca e total.

Tabela 9. Médias aritméticas dos valores obtidos nas diferentes posições em relação à altura comercial e médias ponderadas dos parâmetros referentes à densidade básica da madeira, da casca e total para *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*.

Espécies	Posição em relação à altura comercial										Média ponderada (g/cm³)
	0%		25%		50%		75%		100%		
	Densidade básica da madeira (g/cm³)										
<i>Pinus maximinoi</i>	0,462		0,410		0,403		0,393		0,394		0,417 a
	0,039	8,44%	0,027	6,58%	0,025	6,20%	0,020	5,13%	0,028	7,16%	0,026 6,24%
<i>Pinus taeda</i>	0,449		0,409		0,389		0,387		0,398		0,409 a
	0,031	6,95%	0,033	8,04%	0,052	13,30%	0,034	8,78%	0,032	7,91%	0,033 8,12%
	Densidade básica da casca (g/cm³)										
<i>Pinus maximinoi</i>	0,387		0,421		0,390		0,365		0,283		0,392 a
	0,079	20,43%	0,041	9,73%	0,046	12,17%	0,070	19,29%	0,053	18,65%	0,044 11,27%
<i>Pinus taeda</i>	0,385		0,330		0,298		0,268		0,247		0,323 b
	0,014	3,72%	0,025	7,54%	0,037	12,34%	0,022	8,15%	0,028	11,48%	0,019 5,97%
	Densidade básica total (g/cm³)										
<i>Pinus maximinoi</i>	0,405		0,409		0,403		0,395		0,400		0,404 a
	0,025	6,29%	0,025	6,16%	0,023	5,79%	0,015	3,74%	0,017	4,36%	0,020 5,01%
<i>Pinus taeda</i>	0,418		0,397		0,382		0,380		0,396		0,395 a
	0,033	7,84%	0,030	7,51%	0,382	12,63%	0,380	7,61%	0,396	5,73%	0,031 7,87%

Os valores nas células representam respectivamente: média, desvio padrão e coeficiente de variação. Para média ponderada, os valores seguidos da mesma letra na coluna não apresentam diferença estatística.

Analisando-se as médias ponderadas, verifica-se que a madeira de *P. maximinoi* apresentou valores mais elevados para os 3 parâmetros considerados, sendo que apenas para densidade básica da casca verificou-se diferença estatística entre as espécies. Os valores médios para densidade básica da madeira observados neste trabalho encontram-se consoantes com os disponíveis na literatura. Wright e Osorio (1993), estudando árvores de *P. maximinoi* aos 14,5 anos, encontraram valores de densidade básica da madeira variando entre 0,321 g/cm³ a 0,477 g/cm³. Santini *et al.* (2000) relataram, em estudo com árvores de 13 anos de *P. taeda*, valores médios oscilando entre 0,400 g/cm³ e 0,410 g/cm³.

É importante salientar que a densidade básica da madeira pode apresentar alta variação, em especial no sentido longitudinal da árvore. Panshin e De Zeeuw (1980) constataram que este tipo de variação pode ocorrer basicamente de três formas, não obedecendo a um padrão: a densidade pode decrescer uniformemente no sentido base-topo, decrescer da base até a metade da altura do tronco e partir daí crescer até o topo da árvore; ou crescer de forma desuniforme da base para o topo. O modelo de variação longitudinal em que a densidade básica é decrescente com a altura é mais frequente e observado em espécies do gênero *Pinus* (BARRICHELO; BRITO; MIGLIORINI, 1983).

Neste trabalho foram analisadas as variações longitudinais da densidade básica da madeira, da casca e total. Os valores médios referentes a esta análise estão apresentados na Tabela 9. Nas discussões apresentadas a seguir são considerados apenas os resultados relacionados à densidade básica da madeira, devido este parâmetro ser o mais utilizado pelas indústrias de celulose.

Para *P. maximinoi*, nota-se decréscimo dos valores de densidade básica da madeira no sentido base-topo até a altura de 75%, ocorrendo leve aumento na altura de 100%. Tendência semelhante de decréscimo foi observada em estudo com árvores de *P. maximinoi* aos 18 anos realizado por Trianoski *et al.* (2013), com a diferença que, na altura de 100%, a tendência de diminuição se manteve em relação aos demais valores. Já no estudo realizado por Suardi Junior *et.al.* (2012) com árvores de 6,5 anos desta mesma espécie foi constatada tendência desuniforme, com diminuição da densidade básica até os 25%, aumento nas alturas de 50 e 75% e diminuição até 100%.

Para a madeira de *P. taeda* (Tabela 9), o maior valor observado para densidade básica da madeira também foi na base (0%). Da mesma forma que para a madeira de *P. maximinoi*, observou-se decréscimo dos valores até a altura de 75%, com aumento na altura até 100%, mesma tendência observada por Trianoski *et al.* (2013). Já no estudo de Fier *et al.* (1990), foi

concluído que para povoamentos de *P. taeda* aos 8 anos houve variação decrescente da densidade básica da madeira no sentido base-topo.

Com o intuito de demonstrar o comportamento da densidades básica da madeira ao longo de toda altura comercial, foram ajustados modelos matemáticos por meio de regressão, utilizando-se os valores médios da densidade básica correspondente à posições relativas à altura comercial. Os modelos que apresentaram significância estatística ($\alpha=0,05$) assim como maiores coeficientes de determinação (R^2), foram selecionados e estão apresentados na Tabela 10. As análises de variância dos mesmos estão disponíveis no Apêndice D.

Tabela 10. Modelos matemáticos ajustados para variação longitudinal da densidade básica da madeira para *P. maximinoi* e *P. taeda*, em que x corresponde à posição na árvore em relação à altura comercial (%) e y a densidade básica da madeira (g/cm³).

Espécie	Equação	R ²
<i>Pinus maximinoi</i>	$y = 1 / (2,19416 + 0,0387407 \cdot \sqrt{x})$	94%
<i>Pinus taeda</i>	$y = \sqrt{(0,196283 - 0,00492931) \cdot \sqrt{x}}$	84%

A Figura 6 permite uma melhor visualização dos valores médios de cada espécie e dos valores estimados a partir das equações acima.

Figura 6. Valores estimados ao longo da altura comercial (linhas) e valores médios da densidade básica da madeira (pontos) para *P. maximinoi* e *P. taeda*. Barras tracejadas retratam o desvio padrão da espécie *Pinus taeda*, enquanto barras contínuas para *P. maximinoi*.

Para ambas as espécies os valores médios mais elevados para densidade básica foram observados nas alturas 0 e 25%, enquanto que para as demais alturas os valores foram mais

próximos entre si. Nos processos de polpação é preferível o uso de madeiras com densidades básicas o menos heterogêneas possível, tendo em vista que fábricas que são alimentadas com madeiras com alta variação de densidade básica são mais suscetíveis a distúrbios no processo, o que pode, em casos extremos, acarretar em perdas de produção (SEGURA, 2015).

Os maiores valores de densidade básica da madeira na porção mais basal (0-25% da altura comercial) podem contribuir para o aumento da heterogeneidade desse parâmetro no sentido longitudinal da árvore. Quantificar a heterogeneidade da densidade básica da madeira é complexa e, visando expressar esta variação nas árvores em um único parâmetro, foi desenvolvido o Índice de Heterogeneidade por Barrichelo e Brito (1984).

Na Figura 7 são apresentados os Índices de Heterogeneidade considerando-se 2 cenários: o primeiro levando em conta as árvores inteiras e o segundo, com a eliminação da porção mais basal das árvores objetivando analisar o efeito da seção com maiores valores de densidade básica da madeira na heterogeneidade deste parâmetro no sentido longitudinal da árvore.

Figura 7. Índice de heterogeneidade para *P. maximinoi* e *P. taeda*, em que 1 representa a análise considerando as árvores inteiras e 2, com a eliminação da primeira seção.

O Índice de Heterogeneidade para as árvores inteiras (cenário 1) aponta que a madeira de *P. taeda* apresentou menor valor (0,61), considerada assim, entre ambas as espécies analisadas, a que apresenta densidade básica da madeira menos heterogênea no plano longitudinal da árvore. Com a retirada da primeira seção das toras (cenário 2), para as duas espécies em estudo, notou-se diminuição do Índice de Heterogeneidade. Esta análise indica, portanto, que os maiores valores de densidade básica da madeira na seção entre 0 e 25% influenciam na heterogeneidade deste parâmetro no sentido longitudinal da árvore. Dessa forma, levando em conta a análise de

heterogeneidade da densidade básica, a porção da árvore mais indicada, considerando as espécies em estudo, para a produção de cavacos mais homogêneos encontra-se na faixa entre 25 e 100%.

A adoção de estratégias que permitam usos múltiplos da madeira apresenta-se como uma alternativa viável para diminuir a heterogeneidade da densidade básica e promover o melhor aproveitamento da madeira no âmbito geral, especialmente para madeiras de coníferas. A tora correspondente aos primeiros 25% do fuste e que apresenta valores de densidade básica mais discrepantes em relação ao resto da árvore pode ser destinada a outros usos, como por exemplo, serraria, considerando-se que as toras mais basais apresentam os diâmetros mais elevados, característica desejável para este fim. Ademais, destinar a porção basal para outro uso reduz a variação de densidade básica da madeira, favorecendo a produção de cavacos menos heterogêneos, como demonstrado anteriormente (Figura 7).

Nesta proposta inicial de uso múltiplo, foram analisados dois usos principais: o primeiro para serraria, utilizando-se a primeira seção das toras correspondente a 0-25% da altura comercial e o segundo para a produção de cavacos, utilizando-se para tal o restante das toras, equivalente a 25-100% da altura comercial. No uso para serraria, o diâmetro mínimo de inclusão considerado foi de 18 cm, com comprimentos das toras variando de acordo com a espécie estudada, sendo de 6 metros para *Pinus maximinoi* e 4 metros para *Pinus taeda*. Já para a destinação de produção de cavacos, o diâmetro mínimo de inclusão das toras foi de 8 cm e o comprimento de 18 m e 15 m para as árvores de *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*, respectivamente.

Na Tabela 11 são apresentados os dados dendrométricos das árvores estudadas e os volumes calculados para os usos propostos.

Tabela 11. Dados dendrométricos e volumes calculados para a seção entre 0-25% e 25-100% para *P. maximinoi* e *P. taeda*.

Dados dendrométricos	<i>Pinus maximinoi</i>	<i>Pinus taeda</i>
DAP médio (cm)	26,24	22,22
Altura comercial média (m)	24,33	19,40
Volume comercial (m ³ /ha)	620,794	515,720
Volume médio seção 0-25% (m ³ /ha)	314,698	238,470
Volume médio seção 25-100% (m ³ /ha)	306,097	277,250

A partir dos resultados apresentados na Tabela 11, nota-se que os volumes calculados para a primeira seção do fuste (0 – 25%) correspondem a 50,7% e 46,2% do volume comercial total, respectivamente para *P. maximinoi* e *P. taeda*, resultados relevantes para o uso em serraria.

Na Figura 8 são apresentados os resultados dos volumes calculados para as seções consideradas para a proposta de uso múltiplo da madeira.

Figura 8. Volumes comerciais para *P. maximinoi* e *P. taeda*.

Além dos significativos volumes de madeira obtidos para a porção mais basal das árvores, os comprimentos médios obtidos para esta primeira seção são interessantes para o uso em serraria, tendo em vista que o comprimento mínimo para este fim ser de 2,5 metros. Para as árvores de *Pinus maximinoi*, o comprimento observado para a seção de 0 – 25% é em torno de 6 metros, valor este superior ao comprimento desta seção para as árvores de *Pinus taeda*, o que resultaria em 2 peças ao final do desdobro inicial para as árvores de *Pinus maximinoi*.

Supondo o uso para serraria e levando em consideração o preço médio por m³ da tora de pinus em pé compreendendo a faixa de diâmetro entre 18 e 25 cm sendo de R\$ 63,24 (SEAB, 2016), estima-se para 1 hectare de árvores plantadas com *P. maximinoi* e *P. taeda*, um montante de R\$ 19.901,47 e R\$ 15.080,82, respectivamente. Já em relação às toras destinadas para a produção de cavacos, sem a primeira seção (0 – 25%), estima-se um total de R\$ 11.671,47 para *P. maximinoi* e R\$ 10.571,55 para *P. taeda* por hectare plantado, considerando como preço médio por m³ da tora de pinus com diâmetros entre 8 e 18 cm de R\$ 38,13 (SEAB, 2016).

Caso todas as toras obtidas em 1 hectare plantado com estas espécies fossem destinadas exclusivamente para produção de cavacos, estima-se que a receita final seria de R\$ 23.670,88 para *P. maximinoi* e R\$ 15.080,82 para *P. taeda* (R\$ 38,13/m³). Diversificando o uso das toras, infere-se, por meio desta análise preliminar de uso múltiplo, incremento na receita final de venda das madeiras em 33 e 30% para *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*, respectivamente. Dessa maneira, percebe-se que diversificar o uso da madeira para ambas as espécies confere melhor aproveitamento da árvore, maior rentabilidade do empreendimento florestal, além de melhorias na homogeneidade da densidade básica da madeira no sentido longitudinal das árvores destinadas à produção de cavacos (Figura 7). Porém, caso a diversificação do uso da madeira fosse

implementada, seria necessário o bom planejamento da área total plantada, visando o abastecimento da fábrica a um mesmo ritmo de produção de polpa celulósica pré-estabelecido, sendo que para este caso de uso múltiplo das madeiras, demandaria maior área plantada.

É importante destacar que uma das etapas de preparação da madeira para os processos de polpação inclui o descascamento das toras, de fundamental importância para a eficiência dos processos, tendo em vista que a presença de casca pode levar ao aumento do consumo de reagentes e a produção de licores negros mais ricos em substâncias orgânicas (BARRICHELO e BRITO, 1979). Dessa maneira, a casca representa um dos maiores resíduos da indústria de produção de polpa celulósica e sua quantificação se faz necessária. Na Tabela 12, são apresentados os resultados relativos às proporções de casca em massa e em volume para ambos os materiais estudados.

Tabela 12. Teores médios de casca em massa e volume para *P. maximinoi* e *P. taeda*.

Parâmetros	<i>Pinus maximinoi</i>	<i>Pinus taeda</i>
Casca em massa (%)	10,9 a	7,7 b
Casca em volume (%)	13,0 a	11,0 a

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

Considerando-se 1 hectare de árvores plantadas com cada uma dessas espécies, é possível estimar a quantidade em massa de madeira e de casca a ser obtida, utilizando-se dos dados de densidades básica da madeira e da casca (Tabela 9), dos volumes comerciais (Tabela 11) e da relação percentual casca/volume (Tabela 12). Os valores encontrados para essa análise encontram-se na Figura 9.

Figura 9. Quantidade de massa de madeira e casca para 1 hectare plantado com *P. maximinoi* e *P. taeda*.

Diante dos valores apresentados na Figura 9, observa-se que a espécie *P. maximinoi* apresenta maior quantidade de casca por hectare plantado, totalizando 32 toneladas. Já a quantidade de madeira sem casca obtida para *P. maximinoi* é 20% maior do que a obtida para *P. taeda*, resultado da maior produtividade em volume e casca observado para a espécie de *P. maximinoi*.

A destinação final da casca está relacionada ao local em que se realiza o descascamento das árvores. Se realizada em campo, as cascas podem ser utilizadas na cobertura e proteção dos solos e, se nas fábricas, podem ser usadas na geração de energia em caldeiras de biomassa.

Os poderes caloríficos superiores das cascas foram de 20,30 MJ/kg para *P. maximinoi* e 19,53 MJ/kg para *P. taeda*. Levando em conta a quantidade de casca produzida por hectare plantado com estas espécies (Figura 9) e os poderes caloríficos mensurados, tem-se como potenciais de queima da casca na caldeira de biomassa equivalente a 642.140 e 357.850 MJ para *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*. Utilizando-se as cascas produzidas por hectare plantado, estima-se como economia na compra de óleo combustível, fonte energética com poder calorífico médio de 45,61 MJ/kg e utilizada nas indústrias (LUCON, 2003), correspondente a 15.011 e 8.365 litros. Levando em conta o preço base médio por litro de óleo combustível como sendo de R\$1,935 (ANP, 2016), estima-se uma economia de R\$ 29.046,23/ha com o uso da casca de *P. maximinoi* e R\$ 16.187,79/ha com a casca de *P. taeda*.

Os teores de cinzas das cascas para as duas espécies também foram quantificados, totalizando 0,62% para *Pinus maximinoi* e 1,20% para *Pinus taeda*. Como regra geral, é desejável um material com baixo teor de cinzas, ou seja, com o mínimo de impurezas para uso como

combustível (PINCELLI, 2011). Apesar das maiores quantidades de cascas geradas por hectare plantado, a casca da espécie de *P. maximinoi* possui maior potencial de geração de energia na caldeira de biomassa em relação à casca de *P. taeda*, tendo em vista que o poder calorífico da casca de *P. maximinoi* foi superior a apresentou menores teores de cinzas. Salienta-se, no entanto, que a capacidade de queima da caldeira de biomassa da fábrica deve ser levada em consideração previamente ao uso da casca para geração de energia.

4.1.2. Densidade básica dos cavacos

Os resultados para a densidade básica dos cavacos obtidos por meio do Método do Máximo Teor de Umidade são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Densidade básica dos cavacos para *P. maximinoi* e *P.taeda*.

Espécie	Densidade básica dos cavacos (g/cm³)	
<i>Pinus maximinoi</i>	0,399 a	
	0,007	1,71%
<i>Pinus taeda</i>	0,388 b	
	0,007	1,81%

Os valores nas células representam respectivamente: média, desvio padrão e coeficiente de variação. As médias seguidas das mesmas letras na coluna não diferem estatisticamente entre si.

Pelos resultados apresentados na Tabela 13, observa-se que a densidade básica obtida a partir do Método do Máximo Teor de Umidade indica novamente maiores valores para a espécie *P. maximinoi* (0,399 g/cm³) quando comparada à madeira de *P. taeda* (0,388 g/cm³). As densidades básicas médias obtidas para os cavacos das duas espécies apresentaram diferença estatística entre si ($\alpha=0,05$).

Considerando-se os dados disponíveis na literatura, foi constatado em estudos madeiras de *P. taeda* aos 9 anos, utilizando-se do Método do Máximo Teor de Umidade, valores para a densidade básica da madeira de 0,427 g/cm³ (GOMES, 2009), 0,423 g/cm³ (VASCONCELOS, 2005) e 0,332 g/ cm³ (BASSA, 2006). Já para a madeira de *P. maximinoi*, não foram encontrados estudos que avaliassem esse parâmetro de acordo com esta metodologia.

Vale ressaltar que os menores valores obtidos para densidade básica da madeira a partir do Método do Máximo Teor de Umidade relacionam-se ao tipo de metodologia e amostragem utilizadas, que subestimam os valores finais encontrados se comparado ao Método da Balança Hidrostática. As densidades básicas dos cavacos resultantes para *P. maximinoi* e *P. taeda* foram, respectivamente, 4,5 e 5,4% inferiores se comparadas aos resultados observados anteriormente

(Tabela 9). Em estudo comparativo entre estas duas metodologias de determinação da densidade básica da madeira, realizado por Foelkel, *et al.* (1971), não foi encontrada diferença estatística nos resultados obtidos pelos 2 métodos para as 8 espécies estudadas, entre elas o *P. taeda*. Portanto, a metodologia a ser escolhida depende da disponibilidade dos equipamentos necessários, tempo, formato da amostra de madeira disponível e objetivo final da determinação deste parâmetro.

4.1.3. Composição química

A composição química da madeira relaciona-se diretamente ao seu desempenho frente aos processos de polpação, influenciando principalmente os rendimentos em polpa celulósica, consumo de reagentes e qualidade da polpa produzida. Na Tabela 14 são apresentados os teores médios percentuais dos componentes químicos analisados neste trabalho.

Tabela 14. Composição química da madeira para *P. maximinoi* e *P. taeda*.

Espécie	Extrativos totais (%)	Lignina			Cinzas (%)	Holocelulose (%)
		Insolúvel	Solúvel	Total		
		(%)				
<i>Pinus maximinoi</i>	4,45 a	30,43 a	0,63 a	31,06 a	0,16 b	64,49 b
	0,34 7,70%	1,15 3,77%	0,18 27,89%	1,18 3,79%	0,02 12,14%	1,37 2,13%
<i>Pinus taeda</i>	3,50 b	29,42 b	0,41 b	29,84 b	0,19 a	66,66 a
	0,58 16,70%	1,21 4,10%	0,09 22,86%	1,27 4,26%	0,02 10,95%	1,41 2,11%

Os valores nas células representam respectivamente: média, desvio padrão e coeficiente de variação. As médias seguidas das mesmas letras na coluna não diferem estatisticamente entre si.

A madeira de *P. maximinoi* apresentou valores mais elevados para teores de extrativos (4,45%) e lignina total (31,06%), quando comparada a madeira de *P. taeda*. Em geral, madeiras com maiores teores de lignina e extrativos demandam maiores cargas de reagentes químicos durante os processos de polpação para se atingir um determinado nível de deslignificação.

Em se tratando de processos de polpação, é desejável o uso de madeiras que apresentem menores teores de lignina e extrativos, pois estes componentes químicos influenciam diretamente no consumo de reagentes durante a polpação e no rendimento final do processo. Elevados teores de extrativos influenciam negativamente na produção de polpa celulósica, podendo gerar depósitos conhecidos como *pitch* nas máquinas de secagem e sujidade da folha de celulose produzida (SEGURA, 2015).

O teor de holocelulose pode ser interpretado como teor de carboidratos totais presentes na madeira. Elevados teores deste componente são preferíveis às madeiras submetidas aos processos de polpação, influenciando diretamente nos rendimentos em polpa celulósica. A

madeira de *P. taeda* apresentou teor de holocelulose 3,25% maior que para madeira de *P. maximinoi*, o que pode indicar maior rendimento final do processo de polpação para *P. taeda*.

Os valores médios obtidos neste estudo para composição química da madeira de *P. maximinoi* e *P. taeda* aos 14 anos se assemelham aos disponíveis na literatura. Klock (2000), utilizando árvores com 11 anos de idade, encontrou teores de extrativos totais iguais a 3,72% para *P. maximinoi* e 3,03% para *P. taeda*. Ainda segundo o mesmo autor, os valores encontrados para teor de holocelulose também foi maior para a espécie *P. taeda*, no qual foi encontrado 68,0%, contra 67,5% para *P. maximinoi*. Já para o teor de cinzas, obteve-se 0,17% para *P. maximinoi* e 0,22% para *P. taeda*, seguindo o mesmo padrão reportado na Tabela 14 (0,16 e 0,20 %).

Os resultados apresentados na Tabela 14 também encontram-se consoantes com estudo realizado por Prata (2010). No estudo em questão, foram utilizadas árvores aos 18 anos de idade e foi constatada a presença de 6,11% de extrativos totais para *P. maximinoi* e 3,48% para *P. taeda*. Para o teor de cinzas, foram encontrados 0,16 e 0,23% para *P. maximinoi* e *P. taeda*, respectivamente, resultados semelhantes aos encontrados no presente estudo.

4.1.4. Morfologia dos traqueídes

A análise das dimensões dos traqueídes possibilita inferir as propriedades físico-mecânicas das polpas e papéis produzidos a partir de determinada matéria-prima. A partir das dimensões, principalmente comprimento, largura e espessura da parede dos traqueídes, relações podem ser estabelecidas, auxiliando na interpretação da qualidade da madeira e da polpa celulósica final (SHIMOYAMA; BARRICHELO, 1991).

Os resultados referentes às médias aritméticas das dimensões dos traqueídes e as relações obtidas são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Dimensões dos traqueídes para *P. maximinoi* e *P. taeda* aos 14 anos de idade

Dimensões e Relações	<i>Pinus maximinoi</i>	<i>Pinus taeda</i>
Comprimento (mm)	4,19 a	4,40 a
	0,91 21,66%	0,75 17,13%
Largura (µm)	56,95 a	55,41 a
	9,70 17,03%	13,28 23,97%
Diâmetro de lume (µm)	44,11 a	46,01 a
	9,33 21,16%	14,43 31,37%
Espessura da parede (µm)	6,42 a	4,70 b
	1,26 19,62%	1,42 30,1%
Fração Parede (%)	23 a	19 b
Coefficiente de Flexibilidade	77 b	81 a
Índice Runkel	0,306 a	0,242 b

Os valores nas células representam respectivamente: média, desvio padrão e coeficiente de variação. As médias seguidas das mesmas letras na linha não diferem estatisticamente entre si.

Os resultados da Tabela 15 mostram que os traqueídes de *P. taeda* apresentaram maiores comprimentos em relação aos traqueídes de *P. maximinoi*. Os traqueídes de *P. maximinoi* apresentaram maior largura e espessura da parede, características que podem conferir maior resistência ao rasgo para os papéis produzidos a partir dessa espécie.

Comparando-se com estudos realizados com as mesmas espécies, foi verificado por Vasconcelos (2005), para *P. taeda* aos 9 anos de idade, comprimento de 4,22 mm, largura de 48,53 µm, diâmetro de lume de 32,20 µm e espessura da parede de 8,16 µm. Já para *P. maximinoi* aos 11 anos, foram encontrados por Klock (2000), comprimentos de traqueídes entre 3,17 e 3,27 mm, diâmetro de lume entre 42,5 e 44,7 µm e espessura da parede entre 5,7 e 7,6 µm.

Para ambos os materiais analisados, foram observados elevados coeficientes de variação para as dimensões dos traqueídes (Tabela 15). Os cavacos utilizados nesta análise foram selecionados aleatoriamente, não havendo separação prévia entre madeira juvenil e adulta, como também entre lenho inicial e tardio. Dimensões dos traqueídes obtidos a partir do lenho inicial quando comparadas ao lenho tardio, apresentam, em média, comprimento 9% menor, diâmetro de lume 55% maior e espessura da parede 75% menor (BARRICHELO; BRITO, 1978).

Barrichelo e Brito (1976) também comentam que as dimensões dos traqueídes isoladamente podem não mostrar correlações significativas com propriedades da madeira e da polpa, sendo comum agrupá-las na forma de índices e coeficientes, os quais combinam as propriedades morfológicas. Nesse sentido, visando-se complementar as análises das dimensões dos traqueídes, foram calculadas as relações Fração Parede, Coeficiente de Flexibilidade e Índice de Runkel (Tabela 15).

Entre as duas espécies, os traqueídes de *P. maximinoi* apresentaram maior fração parede, consequência da maior espessura de parede observada para esta espécie. Polpas celulósicas com traqueídes com elevada fração parede tem maior tendência à apresentar maior volume específico (bulk), maior resistência ao rasgo e menor resistência à passagem do ar.

Tanto o coeficiente de flexibilidade como o índice de Runkel indicam o grau de colapso ou achatamento dos traqueídes durante o processo de produção de papel. O Índice de Runkel é dividida em cinco grupos, sendo: grupo I– até 0,25 indicam que o material é excelente para papel; grupo II– 0,25 a 0,50 muito boa para papel; grupo III– 0,50 a 1,00 bom para papel; grupo IV– 1,00 a 2,00 regular para papel e grupo V– acima de 2,00 não deve ser utilizado para papel (RUNKEL, 1952). Segundo essa classificação, o papel produzido a partir da polpa celulósica de *P. maximinoi* pode ser considerado muito bom e a partir do *P. taeda*, excelente.

4.2. Cozimentos

4.2.1. Cozimentos de caracterização

Os cozimentos de caracterização foram realizados visando a avaliação do comportamento da madeira de *P. maximinoi* frente ao processo de polpação kraft convencional, utilizando-se de 8 cargas alcalinas distintas e posterior comparação com o material de referência *P. taeda*. Os valores médios relativos aos parâmetros resultantes dos cozimentos de caracterização para as madeiras de *P. maximinoi* e *P. taeda* são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Valores médios referentes aos parâmetros analisados dos cozimentos de caracterização frente a 8 cargas alcalinas para *Pinus maximinoi* (PM) e *Pinus taeda* (PT).

Parâmetros		Álcali ativo (% base NaOH)							
		12	14	16	18	20	22	24	26
Rendimento Bruto (%)	PM	72,2	68,9	61,2	56,2	51,4	49,3	48,4	46,4
		0,9 1,2%	4,9 7,1%	1,4 2,3%	1,5 2,7%	1,8 3,6%	1,4 2,9%	1,0 2,1%	0,0 0,0%
	PT	71,8	66,6	60,0	55,1	50,9	49,1	47,5	46,3
		0,3 0,4%	1,4 2,0%	1,2 2,1%	1,3 2,3%	1,2 2,3%	0,9 1,9%	0,4 0,9%	0,6 1,3%
Teor de Rejeitos (%)	PM	66,6	55,7	25,6	8,4	3,2	1,1	0,2	0,1
		1,4 2,2%	5,2 9,3%	4,1 16,2%	1,6 19,0%	0,3 9,4%	0,7 62,4%	0,1 24,7%	0,1 43,3%
	PT	63,2	43,7	13,5	5,0	1,0	0,5	0,1	0,1
		0,8 1,3%	9,3 21,2%	2,5 18,6%	1,9 37,3%	0,3 33,3%	0,2 44,6%	0,1 43,8%	0,1 86,6%
Rendimento Depurado (%)	PM	5,5	13,3	35,6	47,9	48,2	48,2	48,1	46,3
		1,9 35,1%	2,1 16,2%	3,1 8,8%	0,2 0,3%	1,5 3,2%	0,8 1,6%	1,0 2,0%	0,1 0,1%
	PT	8,6	22,9	46,5	50,1	49,9	48,6	47,3	46,2
		1,1 12,6%	7,9 34,5%	1,2 2,6%	0,8 1,6%	0,9 1,8%	0,8 1,5%	0,3 0,7%	0,6 1,2%
Número kappa	PM	130,3	122,7	99,4	70,3	50,4	37,8	32,2	24,6
		8,0 6,2%	5,3 4,4%	11,6 11,7%	12,3 7,5%	5,5 10,9%	2,8 7,5%	4,1 12,7%	1,0 4,1%
	PT	127,4	113,5	91,3	65,9	50,1	39,3	30,2	26,6
		4,1 3,2%	2,9 2,5%	0,9 1,0%	2,3 3,6%	3,1 6,1%	1,1 2,7%	1,1 3,6%	2,9 10,8%
Álcali Ativo Residual (g/L)	PM	1,9	2,8	4,7	6,8	9,9	11,5	13,7	16,3
		2,3 14,2%	1,0 7,2%	1,8 15,3%	0,4 4,3%	2,4 34,6%	1,6 33,5%	1,7 62,5%	0,1 5,2%
	PT	2,5	4,4	6,4	7,8	10,5	12,8	15,2	16,5
		0,6 23,3%	0,1 3,3%	0,6 8,7%	0,6 7,8%	1,1 10,1%	0,9 7,3%	1,1 10,1%	0,9 5,7%

Os valores nas células representam respectivamente: média, desvio padrão e coeficiente de variação.

As Análises de Variância para os parâmetros apresentados na Tabela 16 estão disponíveis no Apêndice D. Na Tabela 17 são apresentados os modelos ajustados a partir dos resultados dos cozimentos de caracterização.

Tabela 17. Modelos ajustados, em que x = álcali ativo (% NaOH) e y = parâmetro a ser estimado, para *P. maximinoi* (PM) e *P. taeda* (PT).

Parâmetro	Espécie	Modelo Ajustado	a	b	R ² (%)
Número kappa	PM	$Y = \exp(a + b \cdot x)$	6,5337	-0,1285	96,50
	PT		6,3797	-0,1216	95,01
Rendimento Bruto	PM	$Y = 1/((a + b) \cdot \ln x)$	-0,0131	0,0107	95,67
	PT		-0,0124	0,0105	98,05
Teor de Rejeitos	PM	$Y = (a + b/x)^2$	-7,6867	197,77	96,30
	PT		-7,7605	188,88	95,52
Álcali ativo residual	PM	$Y = a + (b \cdot x)^2$	-0,8052	0,0270	97,00
	PT		-2,2109	0,0279	92,61

Em uma fábrica de polpa celulósica, o número kappa das polpas marrons está relacionado aos principais parâmetros dos processos de polpação, como qualidade da polpa, consumo de carga alcalina, geração de sólidos e consumo de reagentes para branqueamento. Pelas razões apresentadas, o número kappa é um dos principais parâmetros de controle dos processos de polpação. Este fator pode ser interpretado como a lignina residual presente na polpa celulósica e é definido como o volume em mL da solução de permanganato de potássio consumido por 1g de polpa absolutamente seca, em meio ácido. Na Figura 10 é apresentada a relação entre álcali ativo e número kappa.

Figura 10. Relação entre álcali ativo e número kappa para *P. maximinoi* (PM) e *P. taeda* (PT).

Visando a manutenção de altos rendimentos e preservação da qualidade das polpas, o número kappa para polpas branqueáveis utilizando-se madeiras do gênero *Pinus* varia entre 25 e 30 (SIXTA, 2008). Neste estudo, estabeleceu-se número kappa de $28 \pm 5\%$ para polpas branqueáveis, valor de referência utilizado no Brasil. Considerando-se os modelos matemáticos ajustados para número kappa (Tabela 17), estimou-se as cargas alcalinas necessárias para obtenção de polpas celulósicas com número kappa 28, sendo 24,9% para *P. maximinoi* 25,1% e para *P. taeda*. Estes resultados estimados de álcali ativo foram utilizados na otimização dos cozimentos modificados do tipo Lo-Solids®, visando a obtenção de polpas celulósicas com número kappa $28 \pm 5\%$ e realizados posteriormente aos cozimentos de caracterização.

O número kappa relaciona-se diretamente aos rendimentos de processo, uma vez que o aumento das cargas alcalinas aplicadas promove maior remoção da lignina e degradação dos carboidratos da madeira, resultando em menores números kappa e rendimentos. Em relação aos

rendimentos brutos, apresentados na Tabela 16, observou-se a diminuição dos valores obtidos com o aumento das cargas alcalinas aplicadas, comportamento este esperado. Para melhor visualização dos dados, apresenta-se na Figura 11 a relação entre o álcali ativo e rendimentos brutos obtidos dos cozimentos de caracterização.

Figura 11. Relação entre álcali ativo e rendimento bruto para *P. maximinoi* (PM) e *P. taeda* (PT).

O rendimento dos processos de polpação relaciona-se com diversos aspectos da cadeia produtiva, desde a intensidade das atividades florestais, incluindo área de efetivo plantio, até o dimensionamento dos equipamentos e capacidade de produção industrial, aspectos estes que relacionam-se aos custos de produção da polpa celulósica (SILVA JÚNIOR; BRITO, 2008).

Considerando os valores de álcali ativo estimados para a obtenção de polpas com número kappa 28 e utilizando-se do modelo ajustado para os rendimentos brutos (Tabela 17), estima-se que polpas com este número kappa apresentam rendimento bruto equivalente a 47,0% e 46,4% para *P. maximinoi* e *P. taeda*, respectivamente. Em todas as cargas alcalinas aplicadas no cozimento de caracterização (Tabela 16), os rendimentos brutos obtidos foram superiores para a madeira de *P. maximinoi*.

O teor de rejeitos refere-se à uma porção da madeira que não foi suficientemente deslignificada no processo de polpação. Os rendimentos depurados dos processos de polpação relacionam-se diretamente à quantidade de rejeitos produzida, uma vez que o rendimento depurado corresponde ao rendimento bruto desconsiderando-se os rejeitos. Nos cozimentos de caracterização realizados, nota-se alta discrepância nos valores de rendimentos depurados na faixa de álcali ativo entre 12 e 16%, indicando que esta faixa de álcali não é suficiente para promover

uma boa deslignificação das madeiras de ambas as espécies. Vivian *et al.* (2015) obtiveram o mesmo comportamento em cozimentos realizados com 7 níveis de álcali com madeiras de *P. taeda* aos 21 anos, em que foi obtido aumento do rendimento depurado na carga alcalina de 16% e posterior diminuição, fato que também relacionou-se ao elevado teor de rejeitos obtidos nas primeiras cargas utilizadas.

Na Figura 12 apresenta-se a relação das cargas alcalinas aplicadas pelo teor de rejeitos obtidos dos cozimentos de caracterização.

Figura 12. Relação entre o álcali ativo e os teores de rejeitos para *P. maximinoi* (PM) e *P. taeda* (PT).

Para polpas com número kappa 28, estima-se, a partir do modelo ajustado (Tabela 17), teor de rejeitos de 0,1% para *P. maximinoi* e 0,0% para *P. taeda* resultando, consequentemente, em rendimentos depurados de 46,9% e 46,4% para as madeiras de *P. maximinoi* e *P. taeda*. Nas indústrias de produção de polpas celulósicas, o teor de rejeitos pode representar um gargalo à produção, tendo em vista que o sistema de depuração das fábricas possui capacidade limitada de operação. Para ambas as madeiras analisadas, o teor de rejeitos estimado para polpa celulósica com número kappa 28 são considerados baixos, o que indica que as condições estabelecidas foram satisfatórias.

Além dos parâmetros citados anteriormente, vale destacar que o álcali ativo residual é também uma referência interessante para controle de processo, pois este indica a efetiva utilização da carga alcalina aplicada durante o processo de polpação. Os valores de álcali ativo residual para as madeiras de *P. maximinoi* foram os menores em toda faixa de álcali considerada

(Tabela 16), indicando que, para uma mesma carga alcalina aplicada, ocorre maior consumo de carga alcalina por esta espécie. Tal fato relaciona-se aos maiores teores de lignina e extrativos presentes na madeira de *P. maximinoi*, que demandam maiores cargas alcalinas para atingir determinado grau de deslignificação. Na Figura 13, é ilustrada a relação entre a carga alcalina aplicada e o álcali ativo residual dos cozimentos de caracterização.

Figura 13. Relação entre o álcali ativo aplicado e o álcali ativo residual para *P. maximinoi* (PM) e *P. taeda* (PT).

Para polpas celulósicas com número kappa 28, o álcali ativo residual estimado (Tabela 17) foi de 15,12 g/L para *P. maximinoi* e 15,79 g/L para *P. taeda*.

A partir dos resultados estimados de rendimentos brutos, rendimentos depurados e da carga alcalina necessária para a produção de polpas celulósicas com número kappa 28, é possível calcular o teor de sólidos secos gerados por tonelada de polpa celulósica produzida. Este índice engloba os sólidos inorgânicos, provenientes do licor de cozimento e os sólidos orgânicos, gerados a partir da madeira. A sua determinação está relacionada à capacidade produtiva de uma unidade industrial, uma vez que os sólidos gerados são queimados na caldeira de recuperação e esta possui uma capacidade fixa de queima de sólidos, limitando a intensidade de produção de polpa celulósica dependendo da quantidade de sólidos gerados (BASSA, 2002).

De maneira geral, quanto maior a intensidade de deslignificação da madeira, maior a quantidade de sólidos gerados, consequência da maior carga aplicada e dos menores rendimentos. Para polpas branqueáveis com número kappa 28, estima-se que o teor de sólidos gerados por tonelada de polpa celulósica produzida para *P. maximinoi* seja de 1,496 t/tsa e para *P. taeda* de 1,527 t/tsa.

Tendo em vista que a madeira representa entre 40 e 60% dos custos de produção de celulose (WRIGHT, 2006), a determinação do consumo específico da madeira é essencial no que tange às tomadas de decisões nas indústrias de celulose e papel. Este parâmetro é calculado levando em consideração a densidade básica da madeira e os rendimentos dos processos de polpação. De maneira geral, madeiras com maiores valores de densidade básica produzem polpas a custos mais baixos, uma vez que menores volumes de madeira são consumidos para se produzir a mesma quantidade de celulose (MAGATON *et al.*, 2009), além do fato dos custos das operações florestais ser, em geral, de base volumétrica.

Considerando os valores de rendimentos depurados estimados para polpas celulósicas com número kappa 28, tem-se para *P. maximinoi* consumo específico da madeira equivalente a 5,930 m³/tsa e para *P. taeda* 6,002 m³/tsa. O menor consumo específico observado para a madeira de *P. maximinoi* está relacionado a maior densidade básica da madeira (0,399 g/cm³) e ao maior rendimento depurado estimado (46,9%) em relação à madeira de *P. taeda*, o que indica que a madeira de *P. maximinoi* pode apresentar menores custos na produção de polpa celulósica branqueável.

Na Tabela 18 são apresentados os parâmetros estimados para produção de polpa celulósica com número kappa 28, como também os valores calculados de teor de sólidos gerados e consumo específico da madeira para *P. maximinoi* e *P. taeda*.

Tabela 18. estimados para produção de polpa celulósica com número kappa 28 para madeiras de *P. maximinoi* e *P. taeda*.

Espécie	AA	AAR	RB	TR	RD	tss/adt	CEm
	(%, base NaOH)	(g/L)		(%)		(t/tsa)	(m ³ /tsa)
<i>P. maximinoi</i>	24,9	15,12	47,0	0,1	46,9	1,496	5,930
<i>P. taeda</i>	25,1	15,79	46,4	0,0	46,4	1,527	6,002

AA: álcali ativo; AAR: álcali ativo residual; RB: rendimento bruto; TR: teor de rejeitos; RD: rendimento depurado; tss/adt: teor de sólidos gerados por tonelada de polpa celulósica produzida e CEm: consumo específico da madeira.

Pelos resultados estimados a partir dos cozimentos de caracterização, apresentados na Tabela 18, observa-se que a madeira de *P. maximinoi* demandou menor carga alcalina para produção de polpa celulósica com número kappa 28. A madeira desta espécie também resultou em polpas com maiores rendimentos brutos e depurados, menores teores de sólidos secos gerados por tonelada de polpa celulósica produzida e menor consumo específico da madeira, em comparação à madeira de *P. taeda*.

4.2.2. Cozimento Lo-Solids®

Os valores médios referentes às análises das polpas obtidas nos cozimentos modificados do tipo Lo-Solids® são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Valores médios dos parâmetros obtidos para as polpas com número kappa = $28 \pm 5\%$ resultantes dos cozimentos Lo-Solids® para *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*.

Parâmetros	<i>Pinus maximinoi</i>		<i>Pinus taeda</i>	
Fator H	2295		2295	
Álcali Ativo (% como NaOH)	24,4 b		25,1 a	
	0,1	0,20%	0,0	0,00%
Número kappa	28,1 a		27,5 a	
	1,1	3,80%	0,2	0,61%
Rendimento Bruto (%)	47,9 a		47,5 a	
	0,2	0,42%	0,3	0,56%
Teor de Rejeitos (%)	0,43 a		0,10 a	
	0,5	118,42%	0,2	173,21%
Rendimento Depurado (%)	47,5 a		47,4 a	
	0,7	1,40%	0,1	0,21%
Viscosidade (cm ³ /g)	713 a		653 a	
	52,2	7,36%	41,1	6,28%
Consumo específico da madeira (m ³ /tsa)	5,868 b		6,042 a	
	0,083	1,41%	0,013	0,21%
Teor de sólidos gerados (t/tsa)	1,451 a		1,473 a	
	0,02	1,59%	0,01	0,78%

Os valores nas células representam respectivamente: média, desvio padrão e coeficiente de variação. As médias seguidas das mesmas letras na linha não diferem estatisticamente entre si.

O fator H consiste em uma variável única que relaciona o tempo e temperatura de cozimento e é utilizado com frequência para controle de processos. Nos cozimentos modificados realizados neste trabalho, o tempo total de cozimento foi de 273 minutos e a temperatura final equivalente a 167°C. Os fatores tempo e temperatura foram ajustados baseados nos parâmetros empregados para um digestor moderno de cozimento modificado do tipo Lo-Solids®, utilizado para polpação de madeiras da espécie *P. taeda*, resultando em um fator H de 2295 para ambas as espécies estudadas (Tabela 19). Gomes (2009) e Bassa (2006), em cozimentos modificados do tipo Lo-Solids® utilizando-se madeiras de *P. taeda* aos 9 anos, utilizaram fatores H inferiores ao estabelecido neste trabalho, 2000 e 1500, respectivamente.

Na realização dos cozimentos Lo-Solids®, primeiramente foram feitas tentativas com os valores das cargas alcalinas estimados por meio dos modelos ajustados, como discutido anteriormente. Para a madeira de *P. maximinoi*, o álcali ativo estimado pelo modelo não foi suficiente para se atingir o nível de deslignificação estabelecido (número kappa= $28\pm5\%$), realizando-se outros testes até que se alcançasse o resultado desejado. Já para a madeira de *P. taeda*, o modelo ajustado estimou a carga alcalina necessária para produção de polpas celulósicas com o número kappa estabelecido.

Em relação aos rendimentos brutos, estatisticamente as médias obtidas para *P. maximinoi* e *P. taeda* não apresentaram diferença ($\alpha=0,05$), sendo que para a madeira de *P. maximinoi* foi obtido valor levemente superior (Tabela 19). Tal fato relaciona-se à carga alcalina aplicada, que foi maior para a espécie *P. taeda*, resultando em maior degradação principalmente dos carboidratos e queda do rendimento do processo.

Na Figura 14, são apresentados os resultados médios para rendimentos depurados obtidos para as duas espécies.

Figura 14. Rendimentos depurados para *Pinus maximinoi* e *Pinus taeda*.

Para ambas as espécies, os valores médios dos rendimentos depurados não apresentaram diferença estatística ($\alpha=0,05$), sendo que para as polpas de *P. maximinoi*, o valor encontrado foi apenas 0,4 pontos percentuais superior. Os resultados médios para os rendimentos depurados das duas espécies encontram-se na faixa normal considerada para

madeiras do gênero *Pinus*, que varia entre 40 e 50% para processos kraft, dependendo das condições utilizadas (SMOOK, 1989).

A polpa obtida para *P. maximinoi* apresentou maior teor de rejeitos, 0,43% contra 0,10% para *P. taeda*. Este fato correlaciona-se às características químicas da madeira de *P. maximinoi*, que foi caracterizada com maiores teores de extrativos e lignina totais. Ademais, o maior valor de densidade básica da madeira de *P. maximinoi* pode contribuir para redução das reações de deslignificação, resultando em cavacos parcialmente cozidos, que revertem-se em rejeitos ao final do processo. Isto pode ser evitado com uma boa impregnação do licor de cozimento que, em processos de polpação modificado do tipo Lo-Solids®, é intensificada pela etapa de vaporização. Para a madeira de *P. maximinoi*, sugere-se ampliar o tempo da fase de vaporização dos cavacos, o que pode promover a redução dos teores de rejeitos finais.

Para a espécie *P. maximinoi*, não foram encontrados estudos que utilizassem cozimentos modificados, especialmente do tipo Lo-Solids®. Em estudos realizados com cozimentos kraft convencionais, foram obtidos rendimento médio bruto de 47,24% e número kappa 58,7 (WRIGHT; WESSELS, 1992), 45,16% de rendimento bruto para faixa de kappa em torno de 31,74 (KLOCK, 2000) e rendimento depurado de 41,74% para polpa com kappa de 44,62 (SUARDI JUNIOR, 2016). Para os três estudos analisados, os números kappa obtidos foram superiores ao proposto neste estudo. No entanto, os rendimentos de processos foram inferiores ao encontrado para os cozimentos modificados Lo-Solids® realizados neste trabalho, do qual foram obtidos rendimento depurado de 47,50% e número kappa de $28 \pm 5\%$.

Comparando-se os resultados de rendimentos brutos obtidos pelos cozimentos de caracterização com os rendimentos dos cozimentos modificados realizados neste trabalho, percebe-se ganho em rendimentos brutos, passando de 47,0 e 46,4% para 47,9 e 47,5%, respectivamente para *P. maximinoi* e *P. taeda*.

Bassa (2006) realizou cozimentos modificados do tipo Lo-Solids® com madeira de *P. taeda* aos 9 anos de idade, utilizando-se fator H de 1500 e álcali efetivo (% NaOH) de 23,5%, obteve polpas com rendimento depurado de 43,06%, 0% de teor de rejeito e número kappa de 25,6. Gomes (2009) enfatiza que o processo de polpação Lo-Solids® é muito sensível à variações da carga alcalina aplicada, resultado atingido após o teste com quatro cargas alcalinas distintas, utilizando-se da madeira de *P. taeda*. Ainda de acordo com essa mesma autora, verificou-se que o aumento de 1% da carga alcalina aplicada, acarretou em redução de 14 pontos do número kappa.

A viscosidade é um parâmetro utilizado para avaliação da qualidade da polpa celulósica, sendo uma maneira indireta de verificar o nível médio de degradação dos carboidratos, uma vez que associa-se ao grau médio de polimerização das cadeias de celulose. De maneira geral, maiores

valores de viscosidade indicam polpas com menor degradação dos carboidratos. A polpa de *P. maximinoi* apresentou maior valor médio de viscosidade (713 cm³/g), indicando que o processo de polpação utilizado foi menos agressivo para esta espécie em relação ao *P. taeda* (653 cm³/g). Estatisticamente, as médias analisadas não apresentaram diferença entre si ($\alpha=0,05$), como pode ser verificado na Tabela 19.

Bassa (2006) relatou viscosidade média para polpas de *P. taeda* resultantes do processo de polpação modificado do tipo Lo-Solids® de 953 cm³/g, valor superior ao obtido neste estudo para a mesma espécie (653 cm³/g). Deve-se ressaltar que o fator H utilizado por esta autora foi inferior ao emprego neste estudo, 1500 contra 2295, indicando que temperaturas mais elevadas provocam perda de viscosidade da polpa. Faria (2016), em estudo com polpas obtidas de misturas de cavacos de *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp., observou queda da viscosidade das polpas com o aumento da proporção da madeiras do gênero *Pinus* à mistura. Este autor esclarece que madeiras de *Pinus* sp., em geral, demandam maior carga alcalina e fator H para alcançarem determinado nível de deslignificação.

A análise da viscosidade deve ser interpretada como um parâmetro complementar de aferição das propriedades físicas da polpa. Faria (2016) destaca a importância da avaliação de outros parâmetros, como anatomia das fibras, cristalinidade, forma de aplicação de forças sobre a fibra e a capacidade de ligações interfibras como fatores relevantes para a determinação das propriedades físicas. Dessa forma, a análise da viscosidade realizada neste trabalho precisa ser complementada com testes físicos para melhor caracterização da polpa.

O consumo específico da madeira também foi calculado para as madeiras estudadas, sendo que este parâmetro é de alta relevância para as indústrias, uma vez que as madeiras são compradas em volume e a polpa celulósica produzida, comercializada em massa. Segura (2015) afirma que quanto maior a produção mássica de polpa por unidade de volume de madeira, melhor é o resultado do cozimento. Na Figura 15 são apresentados os resultados dos consumos específicos das madeiras de *P. maximinoi* e *P. taeda*.

Figura 15. Consumos específicos da madeira para *P. maximinoi* e *P. taeda*.

A madeira de *P. maximinoi* apresentou o menor consumo específico (5,868 m³/tsa) em relação ao *P. taeda* (6,042 m³/tsa). Este resultado relaciona-se ao fato da madeira de *P. maximinoi* apresentar maiores valores de densidade básica e de rendimento depurado.

O consumo específico da madeira é rotineiramente determinado nas fábricas de polpas celulósicas. Entretanto, este índice não leva em consideração o custo da madeira, mas apenas o seu consumo nos processos de polpação. Desse modo, o incremento médio anual em celulose (IMACEL) representa um parâmetro mais efetivo, pois agrega qualidade e aspectos econômicos da madeira em um único índice. O IMACEL é a relação entre o incremento médio anual (IMA) e o consumo específico da madeira, ou seja, está relacionado à densidade básica da madeira e ao rendimento em polpa celulósica (SEGURA, 2015). Na Figura 16 são apresentados os resultados obtidos para o incremento médio anual de celulose (IMACEL) para as duas espécies estudadas.

Figura 16. Incremento médio anual de celulose (IMACEL) para *P. maximinoi* e *P. taeda*.

Entre as espécies estudadas, *P. maximinoi* foi a que apresentou maior IMACEL (6,575 tsa/ha/ano), valor este 21,15% superior ao obtido para madeiras de *P. taeda* (5,427 tsa/ha/ano). O valor mais elevado observado para a madeira de *P. maximinoi* relaciona-se a maior produtividade florestal (IMA) e a maior densidade básica desta espécie.

Em processos modificados de polpação, as análises dos licores negros ao longo do cozimento possibilitam o melhor monitoramento do processo, facilitando as alterações referentes às cargas alcalinas aplicadas nas injeções, quando necessárias. Neste trabalho foram coletadas amostras de licor negro após a injeção de licor branco (minuto 67), 3 minutos após a injeção, na metade da fase 2 de cozimento (minuto 148) e ao final do cozimento Lo-Solids® (minuto 273), totalizando 4 amostras de licor para cada cozimento. Os licores negros foram analisados quanto aos sólidos totais gerados por tonelada de celulose produzida, teores de sólidos totais, orgânicos e inorgânicos, como também álcali ativo residual e sulfidez.

Nas Tabelas 20 e 21 são apresentados os resultados referentes às análises dos licores negros para *P. maximinoi* e *P. taeda* ao longo do cozimento Lo-Solids®.

Tabela 20. Análise dos licores negros ao longo do cozimento Lo-Solids® para *P. maximinoi*.

Tempo de cozimento (min)	Tempo (%)	Sólidos Totais	Sólidos Inorgânicos (%)	Sólidos Orgânicos	Álcali Ativo Residual (g/L)	Sulfidez (%)
67	25	8,9	3,3	5,6	13,6	61,2
70	26	9,6	4,9	4,7	32,4	42,5
148	54	15,1	5,1	10,0	24,0	50,0
273	100	17,7	5,4	12,3	21,1	47,6

Tabela 21. Análise dos licores negros ao longo do cozimento Lo-Solids® para *P. taeda*.

Tempo de cozimento (min)	Tempo (%)	Sólidos Totais	Sólidos Inorgânicos (%)	Sólidos Orgânicos	Álcali Ativo Residual (g/L)	Sulfidez (%)
67	25	8,6	3,5	5,1	14,8	60,6
70	26	9,4	5,1	4,3	32,8	42,7
148	54	15,3	5,3	10,0	25,8	48,1
273	100	15,3	4,8	10,5	19,0	55,2

Para melhor visualização dos resultados, foram plotados os resultados referentes aos teores de sólidos totais, apresentados na Figura 17.

Figura 17. Teor de sólidos totais (%) analisados ao longo do cozimento Lo-Solids® para *P. maximinoi* e *P. taeda*.

Para ambas as espécies, observa-se comportamento semelhante para os teores de sólidos analisados. A introdução de licor branco no minuto 67 ao sistema aumentou o teor de sólidos inorgânicos e a remoção do licor negro em sequência, promoveu a redução dos sólidos orgânicos,

observado no segundo ponto amostrado (minuto 70), conforme observa-se nas Tabelas 20 e 21. Durante o cozimento, o teor de sólidos orgânicos apresenta tendência de aumento em função do tempo de cozimento, o que representa a contínua deslignificação da madeira até o final do processo. Verificou-se uma maior geração de sólidos totais no processo de polpação utilizando-se a madeira de *P. maximinoi*.

Na Figura 18 é apresentado o perfil alcalino referente ao álcali ativo residual ao longo do cozimento Lo-Solids® para ambas as espécies estudadas.

Figura 18. Álcali ativo (como NaOH) analisado durante o cozimento Lo-Solids® para *P. maximinoi* e *P. taeda*.

Percebe-se pela Figura 18 que as madeiras de *P. maximinoi* e *P. taeda* apresentaram comportamentos similares frente ao processo de polpação utilizado. Na fase inicial do cozimento, nota-se alto consumo de álcali para ambas as espécies. Após a injeção de licor branco (segundo ponto amostrado), repara-se que a carga alcalina foi reconstituída à níveis próximos ao inicial, seguida de posterior diminuição, tendência que permanece até o final do processo. Para *P. taeda*, observa-se que após a injeção, o álcali ativo analisado é levemente superior devido ao fato do álcali ativo (%) aplicado ter sido maior para esta espécie.

Gomes (2009) enfatiza que é preferível que o álcali ativo ao final do processo não seja inferior à 5 g/L, pois valores inferiores à esta referência podem comprometer a qualidade da polpa através da reprecipitação da lignina. Para ambas as espécies o álcali ativo residual foi superior à 5 g/L (Tabelas 20 e 21), sendo que para madeiras de *P. maximinoi* foi observado maior resultado para este parâmetro. Vale também destacar que estes resultados apresentaram valores

muito elevados, tendo em vista que o álcali ativo residual desejável pelas fábricas ser de 6 a 8 g/L. Estes resultados indicam que há possibilidade de otimização dos parâmetros utilizados no processo Lo-Solids®, visando a redução do álcali ativo residual. Para isso, sugere-se modificar a proporção de distribuição das cargas alcalinas.

Na Tabela 22, apresentada a seguir, são demonstrados os resultados referentes aos consumos alcalinos total e para cada fase do cozimento modificado do tipo Lo-Solids® para as duas espécies estudadas.

Tabela 22. Consumo alcalino total e ao longo do cozimento Lo-Solids® para *P. maximinoi* e *P. taeda*.

Parâmetro	Fases	Espécie	
		<i>Pinus maximinoi</i>	<i>Pinus taeda</i>
Álcali Ativo consumido (g/L)	Cozimento fase 1 + substituição	23,1	22,8
	Cozimento fase 2	11,3	13,9
	Total	34,4	36,6

O consumo de álcali para as duas espécies analisadas foi mais acentuado na fase 1 de cozimento. Nesta fase, o consumo de álcali para a madeira de *P. maximinoi* correspondeu a 67% do consumo total e, para a madeira de *P. taeda*, 62%. Gomes (2009) constatou na fase inicial do cozimento Lo-Solids® com madeira de *P. taeda*, remoção de 16% da lignina da madeira, provavelmente correspondente a estruturas de lignina mais acessíveis e de baixo peso molecular. Na etapa de cozimento, foi observado consumo de álcali de 33 e 38% para as madeiras de *P. maximinoi* e *P. taeda*, respectivamente. Na etapa de cozimento, a intensidade de deslignificação acentua-se, podendo ocorrer a remoção de 46 a 56% da lignina da madeira, de acordo com o que foi verificado por Gomes (2009).

A Figura 19 apresenta os consumos de álcali ativo por tonelada de polpa produzida para *P. maximinoi* e *P. taeda*.

Figura 19. Consumo de álcali por tonelada de polpa produzida para *P. maximinoi* e *P. taeda*.

A madeira de *P. taeda* demanda maior quantidade de carga alcalina para produção de 1 tonelada de polpa marrom, 278 kg/tsa contra 261 kg/tsa para a madeira de *P. maximinoi*. Segura (2015) ressalta a relevância de compreender o consumo de álcali ativo nos processos de polpação, uma vez que o resultado deste parâmetro está diretamente relacionado a área de caustificação de uma fábrica de celulose, onde é produzido o licor branco. Ainda de acordo com este autor, dependendo do dimensionamento da fábrica, uma matéria-prima que demanda maior quantidade de álcali ativo, poderia limitar a capacidade de produção de celulose e papel. Dessa forma, no dimensionamento de uma unidade fabril, deve-se levar em consideração também o consumo de álcali.

Os sólidos totais gerados representam o somatório dos sólidos orgânicos e inorgânicos e sua determinação relaciona-se aos rendimentos do processo de polpação e à carga alcalina aplicada. Como citado anteriormente, a capacidade produtiva de uma unidade fabril pode ser definida pela quantidade de sólidos gerados, uma vez que a caldeira de recuperação possui capacidade limitada de queima. Os resultados de sólidos totais gerados por tonelada de polpa celulósica produzida das duas espécies estão na Figura 20.

Figura 20. Teor de sólidos gerados por tonelada de polpa produzida para *P. maximinoi* e *P. taeda*.

O teor de sólidos gerados para *P. taeda* foi levemente superior (1,473 t/tsa) em relação ao *P. maximinoi* (1,451 t/tsa). Essa diferença relaciona-se à maior carga alcalina aplicada (maior produção de sólidos inorgânicos) e ao menor rendimento do processo (maior produção de sólidos orgânicos) referentes à madeira de *P. taeda*.

Tomando-se como exemplo apenas a etapa de polpação e uma caldeira de recuperação que trabalhe na sua capacidade máxima equivalente à queima diária de 7000 t, verifica-se que o potencial diário de produção de polpa celulósica a partir da madeira de *P. maximinoi* equivale a 4.824 tsa e para *P. taeda* a 4.752 tsa. Tendo como dias úteis trabalhados o total de 352, valor estimado de dias trabalhados descontando-se os dias de parada geral da fábrica, a capacidade produtiva anual para *P. maximinoi* e *P. taeda* resultaria em 1.698.139 e 1.672.777 tsa, respectivamente. Dessa forma, considerando-se a produção de sólidos de uma mesma unidade industrial utilizando-se as madeiras em estudo, percebe-se que a madeira de *P. maximinoi* apresenta capacidade produtiva de polpa celulósica 1,0% superior à madeira de *P. taeda*. Anualmente, essa diferença representa 25.363 tsa ou a aproximadamente 5 dias de produção.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste estudo, é possível concluir que a madeira de *Pinus maximinoi* possui características tecnológicas muito semelhantes à madeira de *Pinus taeda*, o que refletiu nos resultados também similares no processo de polpação, com vantagens observadas para *P. maximinoi* no que se refere ao menor consumo específico da madeira, maior incremento médio anual em celulose e menor teor de sólidos gerados por tonelada de polpa celulósica produzida. Dessa maneira, a introdução da espécie *Pinus maximinoi* no rol de matérias primas para produção de polpa celulósica de fibra longa é viável, sem potenciais impactos negativos na unidade industrial.

A caracterização da madeira de *Pinus maximinoi* resultou em:

- Densidade básica da madeira de 0,417 g/cm³, densidade básica da casca de 0,392 g/cm³ e densidade básica total de 0,404 g/cm³; Em relação à composição química da madeira, apresentou 64,49% de teor de holocelulose, 31,06% de teor de lignina e 4,45% de teor de extrativos; A análise da morfologia dos traqueídes demonstrou comprimentos de 4,19 mm, diâmetro de lume de 6,42 µm, largura de 44,11 µm e espessura da parede de 6,42 µm;

Os cozimentos modificados Lo-Solids® resultaram para a madeira de *Pinus maximinoi* em:

- Rendimento depurado de 47,5%, teor de rejeitos de 0,43% e viscosidade da polpa de 713 cm³/g; consumo específico da madeira de 5,868 m³/tsa e incremento médio anual em celulose de 6,575 tsa/ha/ano; O teor de sólidos gerados por tonelada de celulose produzida foi de 1,451 t/tsa.

REFERÊNCIAS

- ANP. *Série histórica do levantamento de preços e de margens de comercialização de combustíveis*. Disponível em: <<http://anp.gov.br/wwwanp/precos-e-defesa/234-precos/levantamento-de-precos/868-serie-historica-do-levantamento-de-precos-e-de-margens-de-comercializacao-de-combustiveis>>. Acesso em: 16 maio 2017.
- ANTUNES, F. S. *Avaliação da qualidade da madeira das espécies Acacia crassicarpa, Acacia mangium, Eucalyptus nitens, Eucalyptus globulus e Populus tremuloides*. 2009. 81 f. Escola Superior de Agricultura - Universidade de São Paulo, 2009.
- AREA, M. C. *Panorama de la industria de celulosa y papel en Iberoamérica*. Argentina: Argentina: Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11941: *Madeira - Determinação da densidade básica*. . Rio de Janeiro: [s.n.], 2003
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8633 *Carvão vegetal - Determinação do Poder Calorífico*. . Brasília: [s.n.], 1984
- BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. *A madeira das espécies de eucalipto como matéria prima para a indústria de celulose e papel*. PRODEPEF. [S.l.]: PRODEPEF. , 1976
- BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. A madeira de *Pinus taeda* como matéria prima para celulose kraft. I.: Influência dos teores de lenhos. 1978, [S.l: s.n.], 1978. p. 1–18.
- BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. *Circular Técnica nº 68 - A utilização da madeira na produção de celulose*. . Piracicaba: [s.n.], 1979
- BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O.; MIGLIORINI, A. J. Estudo da variação longitudinal da densidade básica de *Eucalyptus* spp. *Silvicultura, São Paulo*, v. 8, n. 28, p. 726–731, 1983.
- 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®*. 2006. 169 f. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz- Universidade de São Paulo, 2006.

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

CELSONO, L. F.; MARIA, B.; BARRICHELO. Métodos para Determinação da Densidade Básica de Cavacos para Coníferas e Folhosas. *IPEF*, n. 2/3, p. 65–74, 1971. Disponível em: <<http://ipef.br/publicacoes/scientia/nr02-03/cap04.pdf>>. Acesso em: 17 mar. 2016.

D'ALMEIDA, M. L. O. *Celulose e papel*. 2. ed. São Paulo: IPT, 1988.

DINUS, R. J.; WELT, T. Tailoring fiber properties to paper manufacture: Recent developments. *Tappi Journal*, v. 80, n. 4, p. 127–139, 1997.

DUARTE, F. *Avaliação da madeira de Betula pendula, Eucalyptus globulus e de híbrido de Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla destinadas à produção de polpa celulósica kraft*. 2006. 107 f. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz- Universidade de São Paulo, 2006.

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

DVORAK, W. S.; DONAHUE, J. K. *CAMCORE Cooperative Research Review (1980-1992)*. . Raleigh, NC: Department of Forestry, College of Forest Resources, North Carolina State University. , 1992

DVORAK, W. S.; DONAHUE, J. K. *Pinus maximinoi seed collections in Mexico and Central America*. *Pinus maximinoi seed collections in Mexico and Central America*. Raleigh, NC: Central America and Mexico Coniferous Resources Cooperative, North Carolina State University, 1988.

FANTUZZI NETO, H. *Qualidade da Madeira de Eucalipto para Produção de Celulose Kraft*. 2012. 105 f. Universidade Federal de Viçosa, 2012.

FARIA, B. F. H. *Produção e Avaliação Tecnológica da polpa celulósica e papéis obtidos de misturas das madeiras de Eucalyptus sp. e Pinus sp.* 2016. 98 f. Universidade Federal de Viçosa, 2016.

FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Munich, Germany: Walter de Gruyter, 1984. v. 10.

FERREIRA, A. T. B. *Caracterização da estrutura anatômica do lenho, dos anéis de crescimento e dos canais de resina de árvores de Pinus caribaea var. hondurensis Barr. et Golf.* 2009. 83 f. 2009.

FIER, I. S. N.; BAHR, B. .; BARRICHELO, L. E. G. Variação da densidade básica de *Pinus taeda* L. *O Papel*, p. 45–50, 1990.

FOELKEL, C. E. B. Cálculos , Problemas e Balanços Aplicados ao Setor de Produção de Celulose e Papel de Eucalipto. *Eucalyptus Online Book*. [S.l: s.n.], 2015. p. 1–177.

FOELKEL, C.; MORA, E.; MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. *O Papel*, v. 53, n. 5, p. 35–40, 1992.

FRITZONS, E. *et al.* Zoneamento climático para plantio experimental de *Pinus maximinoi* no Estado de São Paulo. *Pesquisa Florestal Brasileira*, v. 32, n. 69, p. 79–92, 2012. Disponível em: <<http://www.cnpf.embrapa.br/pfb/index.php/pfb/article/view/304/249>>.

FRITZONS, E. *et al.* *Zoneamento de Pinus maximinoi para o estado do Paraná.* . [S.l: s.n.] , 2013

GASPARE, W. J.; HODGE, G. R.; DVORAK, W. S. Genetic Parameters and Provenance variation of *Pinus maximinoi* in Brazil, Colombia and South Africa. *Forest Genetics*, v. 2, n. 1–12, p. 159–170, 2001.

GOMES, F. A. *Avaliação dos processos Kraft convencional e Lo-Solids® para madeira de Pinus taeda.* 2009. 99 f. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - Universidade de São Paulo, 2009.

GOMIDE, J. L. Polpa de celulose - Química dos processos alcalinos de polpação. *Viçosa: Universidade Federal de Viçosa*, 1979.

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI NETO, H.; REGAZZI, A. J. Análise de Critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de Celulose Kraft. *Revista Árvore*, v. 34, n. 2, p. 339–344, 2010.

GOMIDE, J. L.; GOMES, F. J. B. Polpas químicas para papel. *Branqueamento de Polpa Celulósica*. Viçosa: Editora UFV, 2015. p. 61–115.

GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C. Fiber line operations. *Chemical pulping*. (Papermaki ed. [S.l.]: Jyväskylä: Gummerus Printing, 1999. p. A18–A243.

IBÁ. *Indústria Brasileira de Árvores*. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2016_.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2017.

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

KLOCK, U. *et al.* 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. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-67622003000300014&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>.

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

KLOCK, U. *Química da madeira*. 3ª ed. Curitiba: UFPR, 2005.

LÓPEZ-UPTON, J.; DONAHUE, J. K. *Pinus maximinoi* H.E. Moore. Part II—*Species Descriptions* *Pinus maximinoi* H.E. Moore. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <http://www.rngr.net/publications/ttsm/species/PDF.2004-03-15.5429/at_download/file>. , 1992

LUCON, O. DOS S. *Modelo Horus Inventário de emissões de poluentes atmosféricos pela queima de combustíveis em indústrias no estado de São Paulo*. 2003. 244 f. 2003.

MAGATON, A. DA S. *et al.* Eucalyptus Wood Quality and its Impact on Kraft Pulp Production and Use. *Tappi Journal*, v. 8, p. 32–39, 2009.

MARCOCCIA, B. *et al.* Achieving Major Increases in Hardwood Yield with Lo-SolidsTMCooking: A Study in Progress. *Japan Tappi Journal*, v. 52, n. 4, p. 458–468, 1998.

MARCOCCIA, B.; PROUGH, J. R.; ENGSTRÖM, J. Continuous cooking. *Papermaking Science and Technology: Chemical pulping*. [S.l.]: Helsinki: Finnish Paper Engineer's Association and TAPPI, 2000. p. 663.

MARCOCCIA, B. S.; LAAKSO, R.; MCCLAIN, G. Lo-Solids pulping: Principles and applications. *Tappi journal (USA)*, 1996.

MARTÍNEZ, B. A.; PÉREZ-CASTILLO, A. *Pinus maximinoi* H.E. Moore: Una Especie Prometedora Para Plantaciones Forestales Comerciales en el Trópico. *Foresta Veracruzana*, v. 3, n. 2, p. 63–70, 2001.

MIMMS, A. *et al. Kraft pulping: a compilation of notes*. 2. ed. [S.l.]: Tappi, 1993.

MITTAK, W. L.; PERRY, J. P. *Pinus maximinoi* : Its taxonomic status and distribution. *Journal of the Arnold Arboretum*, v. 60, n. 3, p. 386–395, 1979.

MOGOLLÓN, G.; HORTAL, J. A. G.; LEON, W. Capítulo I Materias Primas Fibrosas. *Panorama de la Industria de Celulosa y Papel en Iberoamérica*. [S.l.: s.n.], 2008. p. 46.

PANSHIN, A. J.; DE ZEEUW, C. *Textbook of wood technology*. McGraw-Hill ed. [S.l.]: McGraw-Hill Book Co., 1980.

PINCELLI, A. L. P. S. M. *Características dos resíduos da colheita de madeira de eucalipto e pinus, submetidos ao tratamento térmico, com foco na aplicação energética*. 2011. 127 f. 2011.

PRATA, J. G. *Estudo da Viabilidade Tecnológica do Uso de Espécies de Pinus Tropicais Para Produção de Painéis Colados Lateralmente (Edge Glued Panels – EGP)*. 2010. 114 f. Universidade Federal do Paraná, 2010.

RUNKEL, R. O. H. Pulp from tropical wood. *Tappi Journal*, v. 35, n. 4, p. 174–178, 1952.

SANTINI, E. J.; HASELEIN, C. R.; GATTO, D. A. Análise comparativa das propriedades físicas e mecânicas da madeira de três coníferas de florestas plantadas. *Ciência Florestal*, v. 10, n. 1, p. 87–95, 2000.

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

SEAB. *Levantamento Semestral de Preços Florestais (Referência maio 2016)*. Disponível em: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=5&ved=0ahUKEwjQ0aOltfTTAhUDDpAKHeM6BwkQFgg-MAQ&url=http%3A%2F%2Fwww.florestasparana.pr.gov.br%2Farquivos%2FFile%2FEDITAL%2FCONCESSAO%2F2016%2FIFPR.CONCESSAO.004.2016%2F12_TABELA_DE_PREC OS_SE>. Acesso em: 11 abr. 2017.

SEGURA, T. E. S. *Avaliação das madeiras de Corymbia citriodora, Corymbia torelliana e seus híbridos visando à produção de celulose kraft branqueada*. 2015. 198 f. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz- Universidade de São Paulo, 2015.

SHIMOYAMA, V. R. S.; BARRICHELO, L. E. G. Influências de características anatômicas e químicas sobre a densidade básica de madeira de *Eucalyptus*. 1991, [S.l: s.n.], 1991. p. 23–36.

SILVA, C. A. F.; BUENO, J. M.; NEVES, M. R. *A Indústria de Celulose e Papel no Brasil*. Disponível em:

<http://www.poyry.com.br/sites/www.poyry.com.br/files/media/related_material/16out27a-abtcp.pdf>. Acesso em: 28 abr. 2017.

SILVA, D. J. *Impacto da qualidade da madeira na deslignificação, no branqueamento e nas propriedades físico-mecânicas da polpa kraft de eucalipto*. 1996. 117 f. Universidade Federal de Viçosa, 1996.

SILVA JÚNIOR, F. G. *Efeito do ritmo de produção sobre a eficiência de processos modificados de polpação para Eucalyptus grandis e Populus tremuloides*. 2005. 157 f. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - Universidade de São Paulo, 2005.

SILVA JÚNIOR, F. G.; BRITO, J. O. Capítulo II- Polpação. *Panorama de la industria de celulosa y papel en Iberoamérica*. [S.l: s.n.], 2008. p. 42.

SIXTA, H. *Handbook of Pulp*. Austria: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim All, 2008. v. 1–2.

SJOSTROM, E. *Wood chemistry: fundamentals and applications*. 2. ed. [S.l.]: Elsevier, 2013.

SMOOK, G. A. *Handbook for pulp & paper technologists*. Angus Wide ed. Vancouver: [s.n.], 1994.

SMOOK, G. A. *Handbook for pulp and paper technologists*. Atlanta: Joint Textbook. Committee of the Paper Industry. TAPPI, 1989.

STOREBRATEN, S. Raw material has great importance in the sulphate process. *Skogindustri*, v. 40, n. 9, p. 4, 1986.

SUARDI JUNIOR, L. M. M. *Avaliação da Qualidade da madeira de cinco espécies de pinus destinadas à produção de celulose*. 2016. 61 f. Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, 2016.

SUARDI JUNIOR, L. M. M.; SANSÍGOLO, C. A.; BARREIROS, R. M. Estudo da variação longitudinal da densidade básica da madeira de cinco espécies de Pinus. 2012, [S.l: s.n.], 2012. p. 69–70.

TAPPI. *Tests Methods*. . Atlanta: Tappi Press. , 1998

TRIANOSKI, R. *et al.* Variação longitudinal da densidade básica da madeira de espécies de pinus tropicais. *Floresta*, v. 43, n. 4, p. 503–510, 2013.

VASCONCELOS, F. S. R. DE. *Avaliação do processo SuperBatchTM de polpação de Pinus taeda*. 2005. 105 f. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz- Universidade de São Paulo, 2005.

VIDAL, A. C. F.; HORA, A. B. DA. *Celulose de fibra longa: uma oportunidade para a indústria brasileira? Papel e Celulose BNDES Setorial 39*. [S.l: s.n.]. , 2014

VIVIAN, M. A. *et al.* 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, 2015.

WILSON, K.; WHITE, D. J. B.; OTHERS. *The anatomy of wood: its diversity and variability*. [S.l.]: Stobart & Son Ltd., 1986.

WRIGHT, J. A.; BAYLIS, B. Volume, pulp and paper-making traits of *Pinus maximinoi* provenances planted at two sites in South Africa. *South African. Forestry Journal*, n. 165, p. 37–40, 1993.

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

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

WRIGHT, J.; JAMEEL, H.; DVORAK, W. S. Laboratory Kraft pulping of juvenile tropical pines *Pinus patula* , *P. tecunumanii*, *P. maximinoi* and *P. chiapensis*. *Tappi Journal*, v. 79, n. 4, p. 187–190, 1996.

WRIGHT, R. Outlook for Market Pulp Report: Demand, Supply, and Prices. p. 48, 2006.

APÊNDICES

APÊNDICE A. Características climáticas do local de coleta

Figura 21. Pluviosidade e temperatura média mensais para Telêmaco Borba – Paraná

Fonte: Climate data; 2016

APÊNDICE B. Determinação da composição química da madeira

Extrativos Totais

1. Pesar o equivalente a 1g absolutamente seco (a.s.) de serragem e transferir para saquinho de papel filtro;
2. Colocar a amostra no corpo do extrator;
3. Fazer a extração com álcool:tolueno (1:2) e álcool 96° GL, durante 8 horas em cada solvente, deixando secar ao ar após cada extração;
4. Ligar o banho-maria e mantê-lo em ebulição;
5. Transferir toda a serragem do saquinho para erlenmeyer de 250 mL;
6. Adicionar 100 mL de água destilada e colocar o erlenmeyer no banho-maria (que já deverá estar fervendo) e cobri-lo;
7. Agitar suavemente a cada 15 minutos;
8. Após três horas, filtrar através de cadinho de vidro sinterizado tarado, transferindo toda a serragem do erlenmeyer para o cadinho;
9. Lavar o cadinho com 250 mL de água quente;
10. Levar o cadinho à estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até massa constante;
11. Pesar o cadinho seco;
12. Calcular o teor de “Extrativos Totais” através da Equação:

$$ET (\%) = (1 - ms \text{ serragem}) \cdot 100$$

Em que:

ET (%): extrativos totais (%);

ms serragem: massa da serragem seca já descontando a tara do cadinho (g).

Lignina

13. Pesar 300 mg da serragem livre de extrativos seca e transferir para erlenmeyer de 250 mL;
14. Adicionar 3 mL de H_2SO_4 72% resfriado a $10 - 12^\circ\text{C}$;
15. Manter em banho-maria a $30 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 1 hora, misturando frequentemente com auxílio de bastonete;
16. Retirar do banho-maria e adicionar 84 mL de água destilada quente, transformando o H_2SO_4 72% em H_2SO_4 3%;
17. Colocar o erlenmeyer em autoclave, devidamente vedado com papel alumínio, a 118°C (27psi) durante 60 minutos;
18. Filtrar através de cadinho sinterizado tarado, fazendo um fundo com papel de filtro, e transferir toda a lignina do erlenmeyer para o cadinho;
19. Lavar com 700 mL de água quente;
20. Levar o cadinho à estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até massa constante;
21. Pesar o cadinho seco;
22. Calcular o teor de lignina insolúvel através da Equação:

$$LI (\%) = \left(\frac{\frac{MS}{0,3}}{1 - \frac{ET (\%)}{100}} \right) \cdot 100$$

Em que:

LI (%): lignina insolúvel (%);

MS: massa de lignina seca, já descontando a tara do cadinho (g);

ET (%): teor de extrativos totais (%).

23. Transferir o filtrado obtido nos itens 18 e 19 para balão volumétrico de 1000 mL, completando o volume com água destilada;
24. Preparar prova em branco, diluindo 3 mL de ácido sulfúrico 72% para 1000 mL;
25. Utilizando cubeta de quartzo e a prova em branco, ajustar o espectrofotômetro em 0 de absorbância nos comprimentos de onda 215 nm e 280 nm;
26. Prosseguir com a leitura dos filtrados;
27. Calcular os teores de lignina solúvel, lignina total e holocelulose através das Equações:

$$LS = \left(\frac{\frac{4,53 \cdot L_{215}}{0,3}}{300 \cdot \frac{0,3}{1 - \frac{ET(\%)}{100}}} \right) \cdot 100$$

$$LT(\%) = LI(\%) + LS(\%)$$

$$Holo(\%) = 100 - (ET(\%) - LT(\%))$$

Em que:

LS (%): teor de lignina solúvel (%);

L215: leitura da absorbância no comprimento de onda de 215 nm;

L280: leitura da absorbância no comprimento de onda de 280 nm;

ET (%): teor de extrativos totais (%);

LT (%): teor de lignina total (%);

LI (%): teor de lignina insolúvel (%);

Holo (%): teor de holocelulose (%).

APÊNDICE C. Determinação do álcali ativo em licores brancos e licores negros

1. Adicionar, em um erlenmeyer, 50 ml de água destilada, 5 ml de licor (licor branco ou licor negro) e 25 ml de Cloreto de Bário 10%;
2. Titular com ácido clorídrico 0,5N até pH 9,34 (Vol A);
3. Adicionar 5 mL de formaldeído 37%;
4. Titular com ácido clorídrico 0,5 N até pH 9,34 (Vol B);
5. Calcular as concentrações de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) através das fórmulas:

$$NaOH \text{ g/L} = 2 \cdot (VolA - VolB) \cdot 8 \cdot N \text{ HCL}$$

$$Na_2S \text{ g/L} = 2 \cdot (VolB - VolA) \cdot 8 \cdot N \text{ HCL}$$

Em que:

NHCL: Normalidade do ácido clorídrico.

6. Calcular álcali ativo, álcali efetivo e sulfidez, através das fórmulas:

$$\text{Álcali ativo g/L} = NaOH + Na_2S$$

$$\text{Álcali efetivo g/L} = NaOH + \frac{1}{2} Na_2S$$

$$\text{Sulfidez (\%)} = \frac{Na_2S}{\text{Álcali ativo}}$$

APÊNDICE D. Análises de variância

Tabela 23. Análise de Variância para densidade básica da madeira ponderada.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	0,00015	1	0,00015	0,17	0,69050
Resíduo	0,00713	8	0,00089		
Total	0,00729	9			

Tabela 24. Análise de Variância para densidade básica da casca ponderada.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	0,0119	1	0,0119	10,22	0,0127
Resíduo	0,00932	8	0,00116		
Total	0,02122	9			

Tabela 25. Análise de Variância para densidade básica total ponderada.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	0,00021	1	0,00021	0,31	0,5947
Resíduo	0,00551	8	0,00069		
Total	0,00573	9			

Tabela 26. Análise de Variância para modelo ajustado da variação longitudinal da densidade básica da madeira – *Pinus maximinoi*.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	0,09172	1	0,092	48,61	0,006
Resíduo	0,00566	3	0,002		
Total	0,09738	4			

Tabela 27. Análise de Variância para modelo ajustado da variação longitudinal da densidade básica da madeira – *Pinus taeda*.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	0,0015	1	0,0015	16,27	0,027
Resíduo	0,0003	3	0,0001		
Total	0,0018	4			

Tabela 28. Análise de Variância para proporção de casca em peso.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	24,4297	1	24,4297	10,39	0,0122
Resíduo	18,8019	8	2,35024		
Total	43,2316	9			

Tabela 29. Análise de Variância para proporção de casca em volume.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	9,78121	1	9,78121	2,16	0,1801
Resíduo	36,2839	8	4,53549		
Total	46,0651	9			

Tabela 30. Análise de Variância para densidade básica dos cavacos.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	0,00030	1	0,00030	6,31	0,0363
Resíduo	0,00038	8	0,00005		
Total	0,00069	9			

Tabela 31. Análise de Variância para teor de extrativos totais.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	6,7308	1	6,7308	29,32	0,00
Resíduo	6,4268	28	0,2295		
Total	13,1577	29			

Tabela 32. Análise de Variância para teor de lignina insolúvel.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	7,5601	1	7,56012	5,47	0,0268
Resíduo	38,733	28	1,38336		
Total	46,2941	29			

Tabela 33. Análise de Variância para teor de lignina solúvel.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	0,36963	1	0,36963	18,46	0,00
Resíduo	0,5607	28	0,0200		
Total	0,93303	29			

Tabela 34. Análise de Variância para teor de lignina total.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	11,2731	1	11,2731	7,51	0,011
Resíduo	42,0394	28	1,5014		
Total	53,3125	29			

Tabela 35. Análise de Variância para teor de cinzas.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	0,00507	1	0,00507	12,6	0,0014
Resíduo	0,00112	28	0,0004		
Total	0,01633	29			

Tabela 35. Análise de Variância para teor de holocelulose.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	35,4253	1	35,4253	18,3	0,0002
Resíduo	54,1973	28	1,93562		
Total	89,6226	29			

Tabela 36. Análise de Variância para comprimento de traqueídes.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	2,17361	1	2,17361	3,13	0,0785
Resíduo	137,576	198	0,69483		
Total	139,75	199			

Tabela 37. Análise de Variância para largura de traqueídes.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	118,054	1	118,054	0,87	0,3513
Resíduo	26780,5	198	135,255		
Total	26898,6	199			

Tabela 38. Análise de Variância para diâmetro de lume de traqueídes.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamento	181,027	1	181,027	1,23	0,2696
Resíduo	29241,1	198	147,682		
Total	29422,1	199			

Tabela 39. Análise de Variância para espessura de parede de traqueídes.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	147,86	1	147,86	82,38	0,00
Resíduo	355,36	198	1,79475		
Total	503,22	199			

Tabela 40. Análise de Variância para fração parede de traqueídes.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	1030,18	1	1030,18	20,69	0,00
Resíduo	9858,29	198	49,7893		
Total	10888,5	199			

Tabela 41. Análise de Variância para coeficiente de flexibilidade de traqueídes.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	1030,18	1	1030,18	20,69	0,00
Resíduo	9858,31	198	49,7894		
Total	10888,5	199			

Tabela 42. Análise de Variância para Índice Runkel de traqueídes.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	0,2092	1	0,2092	13,69	0,00
Resíduo	3,02541	198	0,01528		
Total	3,23461	199			

Tabela 43. Análise de Variância para número kappa (cozimento de caracterização) – *Pinus maximinoi*.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	36585,7	7	5226,53	95,9	0,000
Resíduo	871,985	16	54,4991		
Total	37457,7	23			

Tabela 44. Análise de Variância para número kappa (cozimento de caracterização) – *Pinus taeda*.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	31322,6	7	4474,65	699,88	0,000
Resíduo	102,295	16	6,39342		
Total	31424,8	23			

Tabela 45. Análise de Variância para álcali ativo – cozimento Lo-Solids®.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	0,667	1,000	0,667	400,000	0,000
Resíduo	0,007	4,000	0,002		
Total	0,673	5,000			

Tabela 46. Análise de Variância para número kappa – cozimento Lo-Solids®.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	0,5766	1	0,5766	0,99	0,3771
Resíduo	2,34053	4	0,585133		
Total	2,91713	5			

Tabela 47. Análise de Variância para rendimento bruto – cozimento Lo-Solids®.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	0,24	1	0,24	4,36	0,105
Resíduo	0,22	4	0,055		
Total	0,46	5			

Tabela 48. Análise de Variância para teor de rejeitos – cozimento Lo-Solids®.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	0,166667	1	0,166667	1,14	0,3465
Resíduo	0,586667	4	0,146667		
Total	0,753333	5			

Tabela 49. Análise de Variância para rendimento depurado – cozimento Lo-Solids®.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	0,007	1,000	0,007	0,030	0,872
Resíduo	0,907	4,000	0,227		
Total	0,913	5,000			

Tabela 50. Análise de Variância para viscosidade – cozimento Lo-Solids®.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamentos	5034,99	1	5034,99	2,26	0,207
Resíduo	8900,31	4	2225,08		
Total	13935,3	5			

Tabela 51. Análise de Variância para consumo específico da madeira– cozimento Lo-Solids®.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamento	0,04541	1	0,04541	12,96	0,0228
Resíduo	0,01402	4	0,0035		
Total	0,05943	5			

Tabela 52. Análise de Variância para teor de sólidos gerados– cozimento Lo-Solids®.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	P-valor
Tratamento	0,0006	1	0,0006	1,8	0,2508
Resíduo	0,00133	4	0,00033		
Total	0,00193	5			