

**GUILHERME GIESEL**

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA MADEIRA COM DIFERENTES TEMPOS DE  
ESTOCAGEM PARA A PRODUÇÃO DE CELULOSE E PAPEL**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Engenharia Florestal do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Florestal.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Martha Andreia Brand

Co-orientador: Dra. Flaviana Reis Milagres

**LAGES, SC**

**2019**

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da  
Biblioteca Setorial do CAV/UDESC,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Giesel, Guilherme

Avaliação da qualidade da madeira com diferentes tempos de  
estocagem para a produção de celulose e papel / Guilherme Giesel.

-- 2019.

78 p.

Orientadora: Martha Andreia Brand

Coorientadora: Flaviana Reis Milagres

Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Lages, 2019.

1. Degradação. 2. Eucalyptus. 3. Pinus. I. Brand, Martha  
Andreia. II. Reis Milagres, Flaviana. III. Universidade do Estado de  
Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Florestal. IV. Título.

**GUILHERME GIESEL**

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA MADEIRA COM DIFERENTES TEMPOS  
DE ESTOCAGEM PARA A PRODUÇÃO DE CELULOSE E PAPEL**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, da Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Florestal.

**Banca examinadora:**

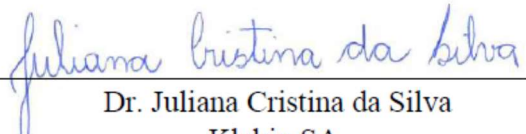
Orientador:

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Martha Andreia Brand  
Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC

Membro:

\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Polliana D'Agelo Rios  
Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC

Membro:

\_\_\_\_\_  
  
Dr. Juliana Cristina da Silva  
Klabin SA

Suplente:

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Alexsandro Bayestorff da Cunha  
Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC

**Lages, 27 de Fevereiro de 2019**



## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por esta oportunidade.

À empresa Klabin SA pelo desafio e confiança no desenvolvimento deste trabalho.

À Silvana Meister Sommer pelo apoio e incentivo.

Aos colegas Dra. Flaviana Reis Milagres, Dra. Juliana Cristina da Silva e Renato Augusto Pereira Damasio, pelas importantes contribuições prestadas.

À Dra. Martha Andreia Brand pela orientação e apoio.

Ao meu irmão Alexandre Giesel pelo incentivo e ajuda prestada.

A minha esposa Silvana Leal Tristão Giesel e a minha filha Vanessa Giesel pelo apoio e incentivo.

A todos que de alguma forma contribuíram com a realização desse trabalho.



## RESUMO

No Brasil, a madeira proveniente principalmente de florestas plantadas dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*, são a principal matéria prima para a produção de polpa celulósica e papel. Após o recebimento na indústria a madeira em toras é estocada por um período que pode durar de semanas á meses nos períodos do ano onde há dificuldade de transporte, ou em alguns casos como alternativa para promover a redução de extrativos, especialmente os lipofílicos na madeira. Contudo durante a estocagem da madeira não só os extrativos são modificados pela ação de processos físicos, químicos e biológicos e estas modificações na madeira ao longo do tempo de estocagem podem afetar significativamente o processo de polpação *kraft* e a qualidade do papel produzido. Neste estudo foi avaliado o comportamento na polpação *kraft* e resistência mecânica do papel produzido em laboratório a partir de toras *Pinus taeda* L. e *Eucalyptus dunnii* Maiden estocadas em um pátio industrial pelo período de 30, 60, 90, 120 e 150 dias. Para ambas as espécies o teor de umidade variou durante o período de estocagem e o rendimento diminuiu a medida que o tempo de estocagem avançou. Além disto para madeira de *Pinus taeda* os teores de extrativos apresentaram redução representativa somente após 120 dias de estocagem. O teor de solúveis em NaOH 1% na madeira aumenta e o teor de rejeitos na polpa diminuiu a medida que o tempo de estocagem avançou. O consumo de energia térmica na polpação aumentou até 120 dias de estocagem. A resistência à compressão, resistência a tração e resistência ao estouro do papel somente foram reduzidas de forma mais significativa após 150 dias de estocagem, período no qual a polpa passou a responder também de forma diferenciada a refinação e para a madeira de *Eucalyptus dunnii* o teor de extrativos solúveis em água quente diminui com a estocagem e seu comportamento apresenta correlação com a temperatura ambiente. O consumo de energia térmica no cozimento foi aumentada com a estocagem. A resistência à compressão, tração e ao estouro do papel não diminuem em função do tempo de estocagem de até 150 dias. Para ambas as espécies, considerando as variáveis estudadas recomenda-se um tempo máximo de estocagem de 30 dias para ambas as espécies.

**Palavras-chave:** Degradação, *Eucalyptus* , *Pinus*





## ABSTRACT

In Brazil, the wood originated mainly from planted forests of the genus *Eucalyptus* and *Pinus*, are the main raw material for the production of cellulosic pulp and paper. Upon receipt in the industry, the wood in logs is stored for a period that can last from weeks to months in the periods of the year where there is difficulty of transport, or in some cases as an alternative to promote the reduction of extractives, especially the lipophilic ones in the wood. However, during the storage of the wood, not only the extractives are modified by the action of physical, chemical and biological processes and these modifications in the wood during the time of storage can significantly affect the process of kraft pulping and the quality of the paper produced. In this study, the behaviour of kraft pulping and mechanical resistance of the paper produced in the laboratory from *Pinus taeda* L. and *Eucalyptus dunnii* Maiden logs in an industrial courtyard for 30, 60, 90, 120 and 150 days were evaluated. For both species the moisture content varied during the storage period and the yield decreased as the storage time progressed. In addition, for *Pinus taeda* wood the extractive contents showed a representative reduction only after 120 days of storage. The content of 1% NaOH in the wood increases and the content of tailings in the pulp has decreased as the storage time has advanced. The thermal energy consumption in the pulping increased up to 120 days of storage. The compressive strength, tensile strength and paper overflow resistance were only significantly reduced after 150 days of storage, during which time the pulp also responded differently to refining and to *Eucalyptus dunnii* wood of extractives soluble in hot water decreases with storage and its behaviour correlates with the ambient temperature. The consumption of thermal energy in cooking was increased with storage. Resistance to compression, traction and paper overflow does not decrease due to the storage time of up to 150. For both species, considering the variables studied, a maximum storage time of 30 days is recommended for both species.

**Keywords:** Degradation, *Eucalyptus* , *Pinus*



## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 – Diagrama simplificado do processo kraft de polpação .....	28
Figura 2 – Mecanismo de refino .....	30
Figura 3 – Pilha para estocagem das toras no estudo de estocagem .....	33



## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Comportamento do teor de umidade em função do tempo de estocagem.....	42
Gráfico 2 – Tempo de estocagem toras de <i>Pinus taeda</i> e solúveis em Água Quente e Diclorometano na madeira.....	44
Gráfico 3 – Influência do tempo de estocagem sobre o teor de solúveis em hidróxido de sódio 1% na madeira de <i>Pinus Taeda</i> .....	44
Gráfico 4 – Teor de xilanas e mananas na polpa de celulose da madeira de <i>Pinus taeda</i> em função do tempo de estocagem da madeira.....	47
Gráfico 5 – Total de Açúcares (xilana, manana, arabinana e galactana) na polpa de celulose da madeira de <i>Pinus Taeda</i> em função do tempo de estocagem da madeira.....	48
Gráfico 6 – Rendimento polpa <i>Pinus Taeda</i> em função do tempo de estocagem .....	49
Gráfico 7 – Relação entre o teor de Xilanas e o rendimento para polpa e <i>Pinus taeda</i> .....	50
Gráfico 8 – Teor de rejeitos em função do tempo de estocagem de <i>Pinus taeda</i> .....	51
Gráfico 9 – Teor de sólidos orgânicos no licor preto em função do tempo de estocagem de <i>Pinus taeda</i> .....	52
Gráfico 10 – Curvas de resposta a refinação para resistência a compressão para cada período de estocagem estudado.....	54
Gráfico 11 – Curvas de resposta a refinação para resistência ao estouro para cada período de estocagem estudado.....	54
Gráfico 12 – Curvas de resposta a refinação para resistência ao estouro para cada período de estocagem estudado.....	55
Gráfico 13 – Relação entre o Teor de Cinzas na Madeira de <i>P. taeda</i> e <i>E. dunnii</i> .....	58
Gráfico 14 – Tempo de estocagem toras de <i>Eucalyptus dunnii</i> e o Teor de Solúveis em Água Quente. ....	58
Gráfico 15 – Tempo de estocagem toras de <i>Eucalyptus dunnii</i> e Solúveis em Água quente.....	60
Gráfico 16 – Rendimento polpa <i>Eucalyptus dunnii</i> em função do tempo de estocagem .....	64
Gráfico 17 – Curvas de resposta a refinação para resistência à compressão - SCT para cada período de estocagem estudado.....	66
Gráfico 18 – Curvas de resposta a refinação para resistência ao estouro para cada período de estocagem estudado.....	67
Gráfico 19 – Curvas de resposta a refinação para resistência à tração para cada período de estocagem estudado.....	67



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados meteorológicos do período do estudo.....	36
Tabela 2 – Parâmetros operacionais adotados para os cozimentos de cada espécie. ....	37
Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas da madeira de <i>Pinus taeda</i> em função do tempo de estocagem.....	41
Tabela 4 – Coeficientes de correlação de Pearson composição químicas da madeira de <i>Pinus taeda</i> e dados meteorológicos do período de estocagem. ....	46
Tabela 5 – Análise Química da Polpa Celulósica de <i>Pinus taeda</i> em função do tempo de estocagem	46
Tabela 6 – Parâmetros Celulose <i>Pinus taeda</i> em função do tempo de estocagem.....	49
Tabela 7 – Resultados das propriedades mecânicas das polpas de <i>Pinus taeda</i> .....	52
Tabela 8 – Propriedades físicas e químicas da madeira de <i>Eucalyptus dunnii</i> em função do tempo de estocagem.....	56
Tabela 9 – Coeficientes de correlação de Pearson composição químicas da madeira de <i>Eucalyptus dunnii</i> e dados meteorológicos do período de estocagem. ....	61
Tabela 10 – Análise Química Polpa Celulósica de <i>Eucalyptus dunnii</i> em função do tempo de estocagem.....	62
Tabela 11 – Parâmetros Celulose <i>Eucalyptus dunnii</i> em função do tempo de estocagem.....	63
Tabela 12 – Resultados das propriedades mecânicas das polpas de <i>Eucalyptus Dunnii</i> .....	66





## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	19
<b>2 OBJETIVOS</b>	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	23
3.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA MADEIRA	23
3.2 DEGRADAÇÃO DA MADEIRA EM FUNÇÃO DA ESTOCAGEM	26
3.4 PROCESSO KRAFT PARA PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA E PAPEL	27
3.5 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PAPÉIS PARA EMBALAGENS	29
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b>	33
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA E COLETA DO MATERIAL DE ESTUDO	33
4.2 ENSAIOS LABORATORIAIS	36
4.2.1 Química da madeira	36
4.2.2 Preparação das polpas celulósicas	36
4.2.3 Análise química da polpa celulósica	38
4.2.3 Análise do licor descarga cozimento	38
4.2.4 Propriedades mecânicas do papel	38
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	38
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	41
5.1 <i>Pinus taeda</i>	41
5.1.1 Propriedades químicas da madeira	41
5.1.2 Composição química da polpa celulósica	46
5.1.3 Produção polpa celulósica	48
5.1.4 Propriedades mecânicas do papel	52
5.2 <i>Eucalyptus dunnii</i>	56
5.2.1 Propriedades químicas da madeira	56
5.2.2 Composição química polpa celulósica	62
5.2.3 Produção da polpa celulósica	63
5.2.4 Propriedades mecânicas do papel	65
<b>6 CONCLUSÕES</b>	69
6.1 <i>Pinus taeda</i>	69
6.2 <i>Eucalyptus dunnii</i>	69
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	71
<b>APÊNDICES</b>	77



## 1 INTRODUÇÃO

A madeira em toras para uso na fabricação de polpa celulósica e papel, e após seu recebimento na indústria é estocada por períodos que podem durar de poucas semanas a vários meses com o objetivo de manter a continuidade operacional absorvendo as oscilações no fornecimento de madeira provenientes das variações na colheita e transporte das toras. Além disto, o estoque de madeira deve também suportar as próprias variações do processo produtivo.

O tempo de estocagem depende das condições locais. Fábricas modernas operam em níveis de estoque suficientes para 5 à 7 dias de produção, mas, podem chegar a 6 semanas nos períodos do ano onde há dificuldade de transporte, tais como estações chuvosas por exemplo (KOSKINEN, 2000).

Em alguns casos, longos períodos de estocagem da madeira em toras são adotados como alternativa para promover a redução de compostos químicos lipofílicos, denominados *Pitch* que causam problemas significantes a indústria de celulose e papel (STEIN, 2003).

Não só compostos lipofílicos são afetado pela estocagem da madeira, a medida em que o tempo de estocagem avança, processos químicos, físicos e biológicos alteram também outras características da madeira e por consequência seu comportamento no processo de polpação e na qualidade do papel produzido. Tais modificações tem sido estudada por diversos pesquisadores ao longo dos últimos anos.

Brand e Muñiz (2012) estudaram as alterações na química da madeira na estocagem de toras com casca de *Pinus taeda* L. e *Eucalyptus dunnii* Maiden durante um período de seis meses. Silvério (2008) estudou a influência do tempo de estocagem de toras de eucalipto sobre a composição e concentração de extrativos. Em seu trabalho com dois clones de *Eucalyptus spp*, Leite et. al (2010) não observou alterações significativas no teor de extrativos, teor de lignina total e rendimento para um período de estocagem de até 154 dias.

Contudo, ainda se faz necessário determinar se a estocagem da madeira em toras dos dois principais gêneros florestais utilizados no Brasil para a produção de celulose e papel afeta o processo de polpação kraft ou provoca prejuízos à qualidade do papel produzido.

No Brasil, a principal matéria prima para a produção de polpa celulósica e papel é a madeira proveniente principalmente de florestas plantadas dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*, que apresentam diferenças significativas quanto à sua composição química, física e anatômica, e estas diferenças afetam o comportamento da madeira durante a estocagem, seu comportamento no processo de polpação e a qualidade do produto final produzido.

Conhecer os efeitos da estocagem da madeira dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus* sobre os diversos aspectos da produção de celulose e se esta gera algum impacto sobre as propriedades físicas do papel, certamente fornecerá subsídios para a avaliação dos níveis de estoque de madeira em toras na indústria de celulose e papel.

Neste sentido, este estudo apresenta o efeito da estocagem por um período de até 150 dias em toras com casca de *Pinus taeda* L. e *Eucalyptus dunnii* Maiden, em um pátio industrial de madeira sobre as características químicas da madeira, rendimento em polpa celulósica pelo processo *kraft* e sobre as propriedades mecânicas do papel para uso como capa na fabricação de embalagens corrugadas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o impacto do tempo de estocagem na qualidade da madeira de *Pinus taeda* e *Eucalyptus dunnii* na forma de toras, utilizada no processo de polpação *kraft* e sobre as principais propriedades mecânicas do papel para embalagens.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i) Avaliar a influência do tempo de estocagem de toras nas propriedades físicas e químicas da madeira;
- ii) Avaliar a influência do tempo de estocagem de toras nos parâmetros do processo *kraft* para obtenção de polpa celulósica;
- iii) Avaliar a influência do tempo de estocagem de toras nas propriedades mecânicas de papel para embalagem.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA MADEIRA

A madeira pode ser caracterizada como um conjunto heterogêneo de diferentes tipos de células que desempenham funções específicas nos vegetais (BURGER; RICHTER, 1991). As propriedades físicas da madeira mais relevantes para a produção de polpa celulósica e papel, são a densidade básica e o teor de umidade.

Gomide et al. (2010) afirmam que no Brasil a medição da densidade básica da madeira é normalmente utilizada como parâmetro para avaliação da qualidade da madeira e está diretamente relacionada ao consumo específico de madeira.

Já o teor de umidade afeta o comportamento da madeira no preparo de cavacos e na produção de polpa celulósica. Quando o teor de umidade da madeira está abaixo do ponto de saturação da parede celular, ao ser processada em cavacos, há produção de cavacos mais finos e uma maior geração de partículas de pequenas dimensões, consideradas como finos (KOSKINEN, 2000).

GULLICHSEN (1999) afirma que no processo de polpação kraft a taxa e a uniformidade da deslignificação dependem também do teor de umidade dos cavacos, das dimensões dos cavacos e do tratamento preliminar empregado. Neste contexto, o teor de umidade dos cavacos afeta diretamente a dinâmica das reações de deslignificação no processo de polpação pela sua influência na impregnação e difusão dos reagentes para dentro dos cavacos.

No que tange a sua composição química, a madeira é composta por celulose, hemicelulose, lignina, que fazem parte da parede celular, e também por compostos orgânicos e inorgânicos presentes principalmente no lúmen das células. Os compostos inorgânicos são denominados de cinzas e os orgânicos de extrativos, por serem solúveis em solventes orgânicos ou água.

Do ponto de vista de avaliação da qualidade da madeira Gomide et al. (2010), menciona como parâmetros de avaliação no tange a análise química da madeira, o teor de o teor de lignina Klason, insolúvel e solúvel, e o teor de extrativos solúveis em uma mistura álcool e tolueno ou, mais recentemente em acetona, podem ser considerados como parâmetros básicos para caracterização da madeira.

Angiospermas e Gimnospermas apresentam diferentes quantidades destes compostos. O teor de lignina é maior nas Gimnospermas, que também apresentam em média menor teor de celulose e de pentoses (BRAND; MUÑIZ 2012). Estes dois grupos apresentam também marcantes diferenças estruturais e anatômicas (BURGER; RICHTER, 1991) que levam ao

comportamento distinto em várias aplicações industriais, entre as quais a produção de celulose e papel.

A celulose é um polissacarídeo linear composto por moléculas de glucose ligadas entre si por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) (TREVISAN; MARQUES; DE CARVALHO, 2009). É o principal componente das células vegetais, responde por  $42 \pm 2\%$  da composição da madeira de coníferas e  $45 \pm 2\%$  da madeira de folhosas (LEMOS DE MORAIS; DO NASCIMENTO; CARRIJO DE MELO, 2005). A Celulose apresenta regiões amorfas e cristalinas, o que a torna muito resistente ao ataque ácido ou alcalino (GULLICHSEN, 1999).

Hemiceluloses, referem-se a uma classe de polissacarídeos ramificados de massa molecular relativamente baixa, presentes nos vegetais fibrosos estando associados diretamente à celulose nos tecidos vegetais, sendo as mais importantes as glucoxilanas, arabinoglucoxilanas, glucomananas, arabinogalactanas e galactoglucomananas (LEMOS DE MORAIS; DO NASCIMENTO; CARRIJO DE MELO, 2005).

A presença de hemiceluloses na polpa facilita a operação de refino e contribui para a maior densidade das ligações no processo de formação do papel elevando sua resistência. Contudo, devido a sua estrutura amorfa, estes polímeros não são estáveis à ataques químicos, e são parcialmente dissolvidos em condições ácidas ou alcalinas de polpação (GULLICHSEN, 1999). Em função disto, madeiras com maior teor de celulose e menor teor de hemiceluloses, resultam em maior rendimento no processo de produção de polpa *kraft* (MOKFIENSKI, *et al.* 2003).

As ligninas são compostos homogêneos, ramificados, amorfos e polifenólicos, (LIN; DENCE, 1992), cujas proporções variam de acordo com a espécie vegetal, dos diferentes tecidos e nas camadas da parede celular (SIXTA, 2006) e com a idade (SARKANEN; HERGERT, 1971). São produzidos a partir da polimerização de três unidades monoméricas, p-hidroxifenil, guaiacila, e siringila, (SJÖSTRÖM, 1993) e pode ser classificada de acordo com a proporção destes monômeros.

O objetivo da polpação *kraft* é remover a lignina e manter a maior integridade possível dos carboidratos, e ocorre basicamente por reações de degradação/dissolução dos grupos da lignina em condição alcalina, sendo elas principalmente: ionização dos grupos fenólicos; clivagem das ligações  $\alpha$ -éter-arila e, em maior extensão, as ligações éter  $\beta$ -O-4 (SIXTA, 2006).

As diferentes ligações e os grupos químicos presentes na lignina apresentam diferentes reatividades, causando heterogeneidade durante o processo de polpação química (BIERMAN, 1996). As unidades guaiacil apresentam um carbono aromático na posição C-5 disponível para realizar ligações carbono-carbono muito fortes, contribuindo para um grau de condensação



mais alto e maior resistência na deslignificação que as unidades siringil (GUTIÉRREZ; RODRÍGUEZ; DEL RIO, 2006). As ligninas de angiospermas, normalmente são formadas por unidades de siringila e guaiacila, enquanto que nas gimnospermas predominam unidades guaiacila (SARKANEN; HERGERT, 1971) e isto leva a uma maior facilidade para deslignificação da madeira de angiospermas em relação a de gimnospermas.

Gullichsen (1999) menciona que o residual de lignina na polpa é um parâmetro necessário para controle de processo num contexto técnico e operacional na produção de polpa. O Rendimento do processo de polpação tende a aumentar com a redução do teor de lignina na madeira (KIBBLEWHITE *et al.*, 1998) e a reduzir com a elevação da deslignificação da polpa (SEGURA; SILVA JUNIOR, 2010).

Os extrativos não fazem parte da estrutura química da parede celular e são formados por um elevado número de compostos, que na sua maioria são solúveis em água quente, álcool, benzeno e outros solventes orgânicos neutros (BARRICHELO; BRITO, 1985). Variam em composição e quantidade para cada espécie vegetal. Nas Gimnospermas, os principais extrativos são os ácidos resinosos, monoterpenos voláteis, terpenóides, ésteres de ácidos graxos e esteróides, ao passo que nas Angiospermas são constituídos geralmente de gorduras, ceras e esteróides (KLOCK *et al.*, 2005).

Os extrativos impactam negativamente na madeira, quanto ao processo e qualidade da polpa final, apesar da maior parte ser dissolvida nas etapas iniciais do processo de polpação (MOKFIENSKI *et al.*, 2003). Os extrativos solúveis em solventes orgânicos correspondem entre 2 e 10% da composição química da madeira, dependendo da espécie e são responsáveis por causar a maior parte das dificuldades relacionadas a extrativos na polpação (GULLICHSEN, 1999).

Terpenos voláteis serão destilados parcialmente durante o aquecimento dos cavacos e podem ser recuperados por condensação (GULLICHSEN, 1999). Resinas e ácidos graxos em condições alcalinas são saponificados e normalmente dissolvem-se rapidamente no licor de cozimento e quando sua concentração aumenta formam micelas que podem dissolver outros extrativos como ésteres. Alguns extrativos podem ser insolúveis e apresentar baixa saponificação (GULLICHSEN, 1999).

Extrativos lipofílicos e outros materiais possivelmente derivados da madeira provocam depósitos denominados *Pitch* na superfície de equipamentos. Estes depósitos, com o passar do tempo se soltam e contaminam a polpa e por consequência reduzem a qualidade do produto final (GUTIÉRREZ *et al.*, 2001). A eliminação ou redução destes depósitos tem sido objeto de estudo de empresas e pesquisadores (SILVÉRIO *et al.*, 2008).

Uma das alternativas exploradas é a estocagem da madeira por longos períodos de tempo após a colheita (STEIN, 2003), promovendo a hidrólise de triglicerídeos e conversão de ésteres para seus respectivos ácidos graxos, reduzindo assim a quantidade de compostos que geram os depósitos de *Pitch*. Contudo, madeira estocada por longos períodos de tempo pode ser afetada pelo ataque de insetos, fungos e bactérias (GUTIÉRREZ et al., 2001).

A fração de inorgânicos na madeira é normalmente baixa, composta principalmente por óxidos tais como óxidos de cálcio, magnésio, fósforo, silício, potássio, dentre outros (TRUGILHO; LIMA; MENDES, 1996). Varia muito em função da espécie, da posição em que a amostra foi retirada da árvore e entre árvores, mesmo que do mesmo local de crescimento (BRAND; MUÑIZ, 2012). A fração inorgânica pode ser quantificada pela determinação do teor de cinzas, sendo esta uma análise usual para a caracterização da madeira para uso na indústria de celulose e papel (BARRICHELO; BRITO, 1979).

### 3.2 DEGRADAÇÃO DA MADEIRA EM FUNÇÃO DA ESTOCAGEM

A degradação da madeira é uma questão a ser ponderada quanto da sua estocagem, em especial por longos períodos. A medida em que a madeira permanece estocada, processos químicos, físicos e biológicos alteram as características da madeira. A fração resinosa da madeira é a que mais rapidamente é degradada durante a estocagem (AMPESSAN, 2015). Nos dois primeiros meses de estocagem ocorre oxidação e transformação dos extrativos, aumentando a solubilidade da madeira em água e álcool tolueno e em até seis meses de estocagem não há alteração na parede celular por processo de biodegradação (BRAND; MUÑIZ, 2012). Sturion e Tomazelli (1990) estudaram a influência do tempo de estocagem da lenha de Bracatinga (*Mimosa scrabella* Berthi) para a produção de energia. Os autores verificaram que em quatro meses de estocagem houve redução do teor de umidade nas duas condições de estocagem estudadas, ao ar livre e em barracão.

Garstang et al. (2002), em seus estudos com estocagem de partículas, relatou alterações no teor de carboidratos solúveis e associou as alterações iniciais a fermentação dos açúcares da madeira na pilha com a produção de ácidos graxos voláteis, álcool e água, além da liberação de dióxido de carbono e calor. A deterioração da madeira provoca perda de peso, redução do rendimento do processo de polpação, aumenta o consumo de reagentes e provoca perda de resistência do papel (GOMIDE, 2006).

Alén (2000) afirma que após a colheita o teor de resinas começa imediatamente a se reduzir e a modificar sua composição química, devido a exposição ao ar que afeta as ligações duplas carbono-carbono dos extrativos, originando radicais livres fortemente oxidantes, e

também a ação de certas enzimas que atuam como catalizadores da hidrólise de componentes esterificados. Estas reações são fortemente influenciadas pelas condições de estocagem da madeira, ocorrendo em uma velocidade maior quando a madeira é estocada em cavacos do que quando estocada em toras. Além disto, o autor também cita que além dos extrativos, polissacarídeos também podem ser decompostos por biodegradação durante longos períodos de estocagem resultando em redução no rendimento do processo de polpação e na qualidade da polpa celulósica.

### 3.4 PROCESSO KRAFT PARA PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA E PAPEL

#### 3.4.1 Descrição

A primeira produção em escala indústria de polpa de celulose pelo processo *Kraft* iniciou em 1885 na Suécia e neste processo, os cavacos de madeira são alimentados em um vaso pressurizado, denominado digestor, onde são aquecidos com vapor para remoção de ar. Em seguida é adicionado o licor de cozimento, composto pela mistura do licor branco, uma solução aquosa composta principalmente por hidróxido de sódio e sulfeto de sódio com o licor preto, solução aquosa proveniente dos cozimentos anteriores. O digestor é aquecido pela injeção direta de vapor, ou pelo aquecimento e recirculação do licor de cozimento até a temperatura de 160 a 170°C. O digestor é mantido aquecido pelo tempo necessário a se obter o grau de deslignificação desejado (GULLICHSEN, 1999).

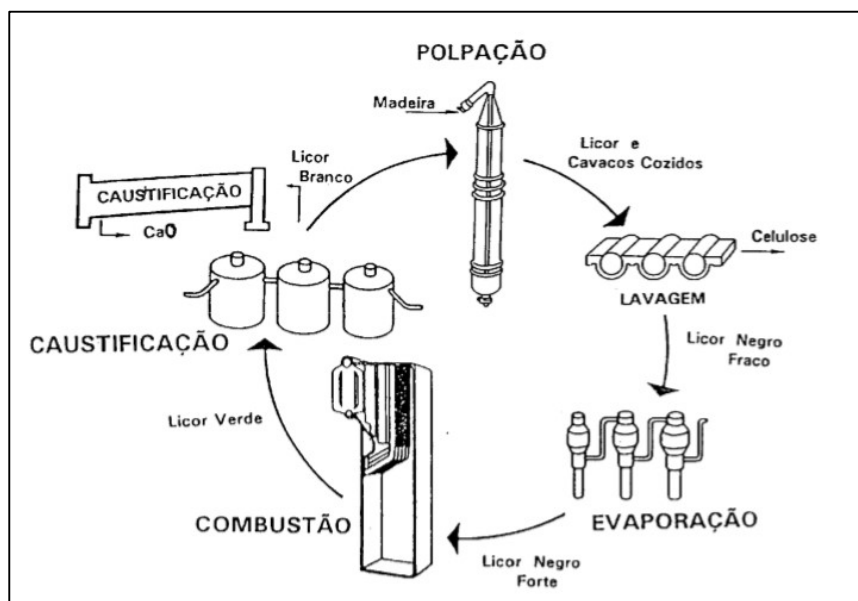
No sistema de cozimento descontínuo, ou por batelada, após decorrido o tempo estabelecido, a polpa de celulose é transferida para um tanque de descarga, onde ocorre a despressurização do sistema. A polpa despressurizada passa por um moinho e por uma peneira para remoção de nós e cavacos não desfibrados e em seguida é lavada num sistema de lavadores em contracorrente, onde é empregada a mínima quantidade de água de diluição para se obter a máxima purificação da polpa (GULLICHSEN, 1999). No sistema contínuo de produção, a polpa é lavada dentro do próprio digestor por um processo de difusão. A polpa lavada segue para o processo de branqueamento ou para a produção de papel ou cartão (GULLICHSEN, 1999).

O filtrado da etapa de lavagem, denominado licor preto, segue para um sistema de múltiplos estágios de evaporação até atingir a concentração mínima de sólidos para suportar a queima. O licor preto concentrado é incinerado em uma caldeira redutora, na qual a fração orgânica que foi dissolvida é convertida em energia, água e gases, enquanto que a fração

inorgânica é convertida em um fundido composto principalmente por carbonato de sódio e sulfeto de sódio (GULLICHSEN, 1999). O fundido é dissolvido em água, formando uma solução aquosa denominada licor verde. As partículas suspensas presentes no licor verde produzido são removidas por decantação ou filtração, e o licor é bombeado para reatores onde é adicionado hidróxido de cálcio que reage com o carbonato de sódio presente formando hidróxido de sódio e carbonato de cálcio. O carbonato de cálcio formado é separado por decantação ou filtração, formando uma lama que é lavada para a remoção dos resíduos de sódio presentes, concentrada e calcinada em forno para conversão do carbonato de cálcio em óxido de cálcio, que será utilizado para a produção do hidróxido de cálcio. A solução após a remoção do carbonato de cálcio é denominada licor branco e será utilizada como licor de cozimento (GULLICHSEN, 1999).

A transformação do licor preto em branco faz do processo *Kraft* um eficiente ciclo de recuperação e reuso de químicos. Uma representação sistemática deste ciclo é apresentada na figura 1.

Figura 1 – Diagrama simplificado do processo kraft de polpação



Fonte: GRACE & MALCOLM (1989).

### 3.4.2 Variáveis de processo

A composição química da madeira, sua morfologia, densidade, idade e conteúdo de umidade, além das dimensões dos cavacos, composição e concentração dos químicos do licor

de cozimento, carga química empregada, condições de impregnação dos cavacos, tempo e temperatura e seu perfil afetam os resultados do cozimento (GULLICHSEN, 1999).

Embora de difícil mensuração direta, devido a estrutura complexa e variável da lignina, seu teor apresenta boa correlação com o consumo de oxidantes. O método do número Kappa, segundo ISO 302:2015 (ISO, 2015), expressa o consumo de permanganato de potássio pela oxidação da lignina presente na polpa em condições padronizadas de laboratório.

Apesar do número Kappa mensurar a quantidade de materiais oxidáveis por permanganato de potássio presentes na polpa, que incluem, além da lignina, outros compostos oxidáveis tais como ácidos hexeunurônicos, extrativos e grupos carbonil, não sendo possível a distinção entre estes, (COSTA; COLODETTE; 2007) ainda é o método mais utilizado para a mensuração do residual de lignina na polpas químicas com rendimento inferior a 70% (GULLICHSEN, 1999).

A quantificação do rendimento total, da polpa homogeneizada e lavada, assim como do teor de rejeitos retidos em depurador de laboratório com abertura de fendas de 0,15 ou 0,25mm são parâmetros importantes para avaliar a uniformidade do cozimento (GULLICHSEN, 1999).

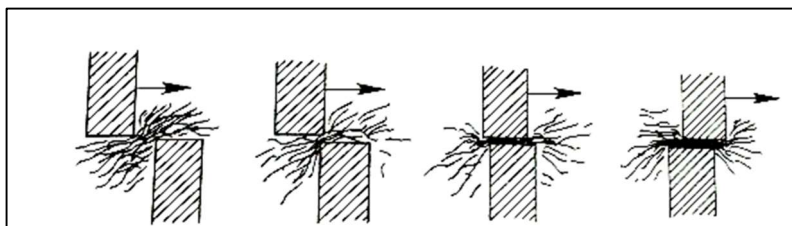
O comprimento médio das fibras e sua distribuição podem ser usados para estimativa da resistência potencial do papel fabricado e é baseado em medições óticas de uma suspensão de fibras muito diluída passando através de um tubo capilar (GULLICHSEN, 1999).

O impacto das características da polpa sobre as propriedades do papel é simulada pela manufatura de folhas em laboratório, produzidas em condições padronizadas que torna possível a comparação das propriedades estruturais, óticas e de resistência do papel para as polpas produzidas (GULLICHSEN, 1999).

### 3.5 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PAPÉIS PARA EMBALAGENS

Antes de ser transformada em uma folha uniforme na máquina de papel, a polpa de celulose passa por um tratamento mecânico, que visa modificá-la, com o objetivo de desenvolver a propriedade denominada refinação, que consiste em forçar as fibras em presença de água a passar entre barras metálicas rotativas, conforme pode ser observado na figura 2 (LUMIAINEN, 2000).

Figura 2 – Mecanismo de refino



Fonte: KLINE (1991)

A refinação aumenta a superfície de contato entre as fibras e com isso fortalece as ligações elevando a resistência à tração e ao estouro mas reduz a resistência ao rasgo (D'ALMEIDA, 1981).

Na máquina de papel ocorrem as etapas de formação, que consiste na aplicação da polpa celulósica sobre uma tela; drenagem, que é a remoção inicial da água através de escoamento por gravidade ou uma diferença de pressão; consolidação, resultado da compactação do colchão de polpa celulósica e secagem, através da remoção da água pelo contato com superfícies aquecidas (BIERMANN, 1996). Após seco o papel passa por uma calandra que pode ser composta por um rolo duro ou macio com a intensão de melhorar o acabamento superficial (KIVIRANTA, 2000).

Papelão ondulado é uma estrutura formada por um ou mais elementos ondulados (miolos) fixados a um ou mais papéis planos (capas), por meio de adesivo no topo das ondas. Apesar de ser utilizada a mais de cem anos, a embalagem de papelão ondulado ainda é um produto moderno que continuamente se adapta ao mercado da indústria de embalagens, e são requisitos desta embalagem a resistência às forças de compressão, rigidez, resistência a umidade e aptidão para impressão, entre as quais a resistência a compressão se constitui uma medição geral do rendimento potencial destas embalagens (MARKSTRÖN, 1999).

O papel utilizado nas capas do papelão ondulado é denominado *Linerboard* e usualmente fabricado com duas camadas, uma sobre a outra, compondo assim base e cobertura, sendo estas compostas por polpa de celulose proveniente de madeiras de coníferas ou folhosas, ou de uma mistura destas ou ainda de papéis reciclados, sendo que quando é produzido a partir da polpa de celulose é denominado *Kraftliner* e quando produzido a partir de papéis reciclados é chamado de *Testliner* (KIVIRANTA, 2000). O *Kraftliner* não branqueado apresenta número *Kappa* entre 85-100 para a polpa utilizada na base e próximo a 60 para cobertura (SUNDHOLM, 2000).

Lumiainen (2000) afirma que a resistência ao rasgo em polpa de coníferas, tem seus valores incrementados num primeiro momento, mas a medida que a refinação prossegue

decaem. A espécie, origem e processo de polpação (LUMIAINEN, 2000), teor de lignina e de hemicelulose (BIERMANN, 1996) afetam a refinação.

Markström (1999) cita também que a resistência à compressão da caixa de papelão depende da resistência à compressão dos papéis utilizados na sua composição.

A medição da resistência à compressão do papel é usualmente determinada por dois métodos sendo: RCT - *Ring Crush Tester*, definido segundo a norma T 818 cm-18 (TAPPI, 2018) como a força de compressão máxima que um corpo de prova em forma de anel pode suportar até o seu colapso nas condições padrões do teste, e o SCT - *Short Crusch Tester*, padronizado entre outras pela norma T 826 om-13 (TAPPI, 2013), e mede a resistência à compressão do papel em um caminho muito curto de apenas 0,7mm.

Kainulainen e Söderhjelm (1999) afirmam que o SCT difere dos demais métodos tais como RCT uma vez que nestes o colapso do corpo de prova se dá pela combinação de compressão e deformação, enquanto que o SCT mede a verdadeira resistência à compressão do material.

A resistência da embalagem ao arrebentamento também é considerada um parâmetro de qualidade importante, diferentes regulamentações de classificação de transporte requerem que se monitore e registre seus níveis (Markström ,1999).

Levlin (1999) define a resistência ao estouro como a máxima pressão que o papel pode suportar sem romper, com a pressão aplicada de forma perpendicular ao plano do corpo de prova. A medição mais comum é o teste de Mullen, onde o corpo de prova é colocado sobre um diafragma circular elástico que está rigidamente fixado na periferia. O fluido hidráulico é então bombeado a uma taxa constante inflando o diafragma até a ruptura do corpo de prova. O resultado do teste de Mullen é expresso em kPa. O teste de Mullen é padronizado entre outras pela norma T 807 om-16 (TAPPI, 2016).





## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA E COLETA DO MATERIAL DE ESTUDO

O estudo foi conduzido na cidade de Otacílio Costa, Santa Catarina, situada a 27° 28' 59" S e 50° 07' 19" W, sob clima temperado e altitude 884m no período de julho de 2017 á Dezembro de 2017.

Toras de 7 metros de comprimento da base de árvores recém colhidas de *Pinus taeda* L. com 13 anos e *Eucalyptus dunnii* Maiden com 7 anos de idade, foram transportadas até um pátio industrial de madeiras, onde foram estocadas em uma pilha com 7 metros de comprimento e 2 metros de altura. Na pilha, as toras de cada espécie foram posicionadas em regiões diferentes, uma no início e outra no final da pilha, conforme pode ser observado na figura 3.

Figura 3 – Pilha para estocagem das toras no estudo de estocagem



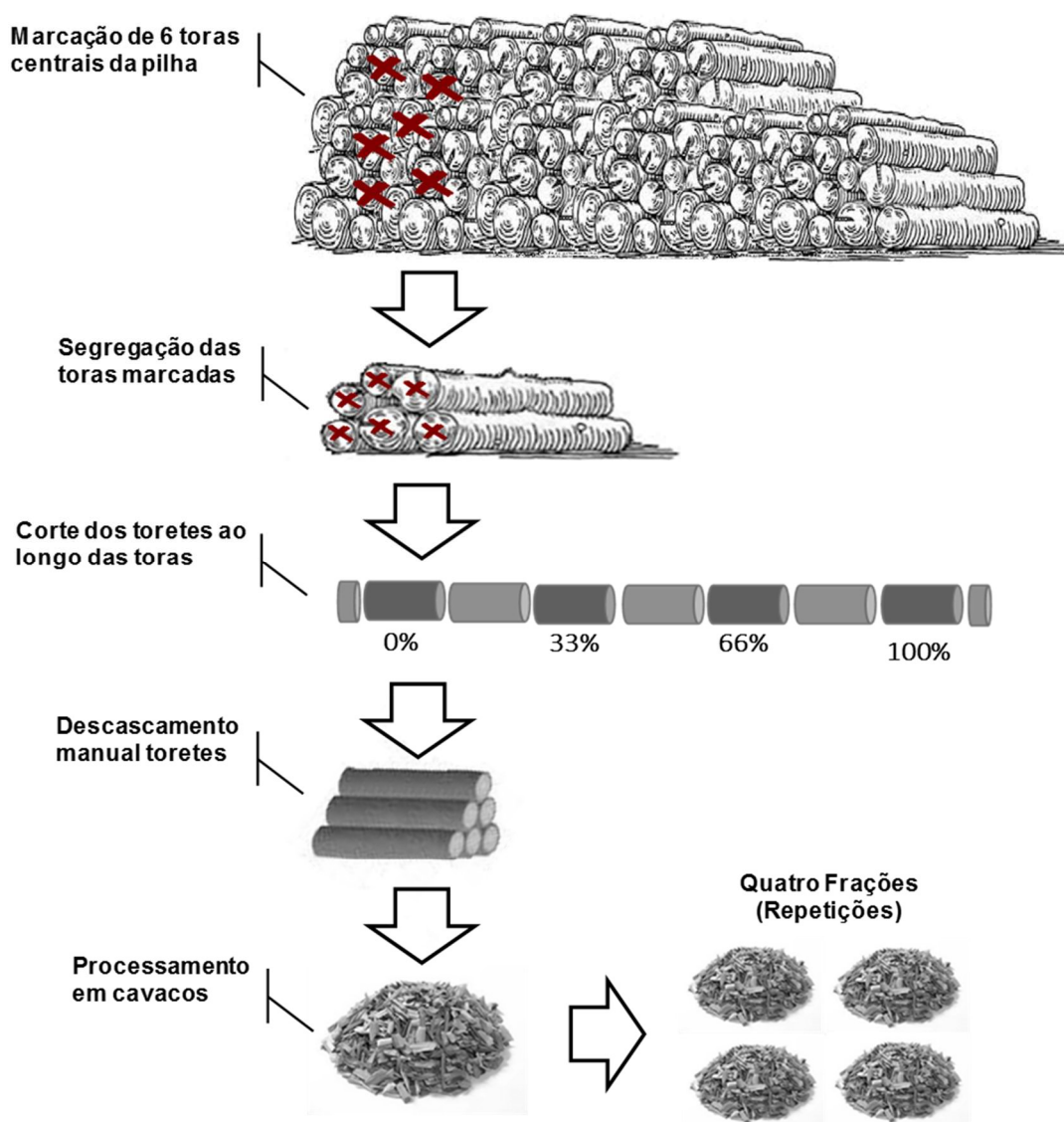
Fonte: Autor, 2017

As pilhas foram formadas no dia 12/07/2017, quando foi coletada a amostra testemunha e as coletadas seguintes a cada trinta dias, sendo realizadas nos dias 09/08/2017, 11/09/2017, 10/10/2017, 10/11/2017 e 10/12/2017 que corresponderam a 30, 60, 90, 120 e 150 dias de estocagem respectivamente.

A cada amostragem foram selecionadas duas toras da região inferior, duas toras da região central e duas toras da região superior de pilha. As toras selecionadas foram marcadas com tinta e retiradas da pilha. De cada tora, foram retirados quatro segmentos de um metro de comprimento, correspondendo a 0, 33, 66 e 100% do comprimento da tora, sendo descartado aproximadamente 20cm da região de topo conforme mostrado na figura 4.

Os toretes de cada espécie em separado, foram descascados manualmente e transformados em cavacos em um picador de laboratório. Os cavacos foram homogeneizados e classificados em classificador de cavacos de laboratório Marconi MA751, sendo tomada a fração correspondente aos cavacos que passaram pela peneira de furos com diâmetro inferior a 45 mm, e pela peneira de barras com espaçamento de 8mm e que ficaram retidos na peneira com diâmetro superior a 7 mm.

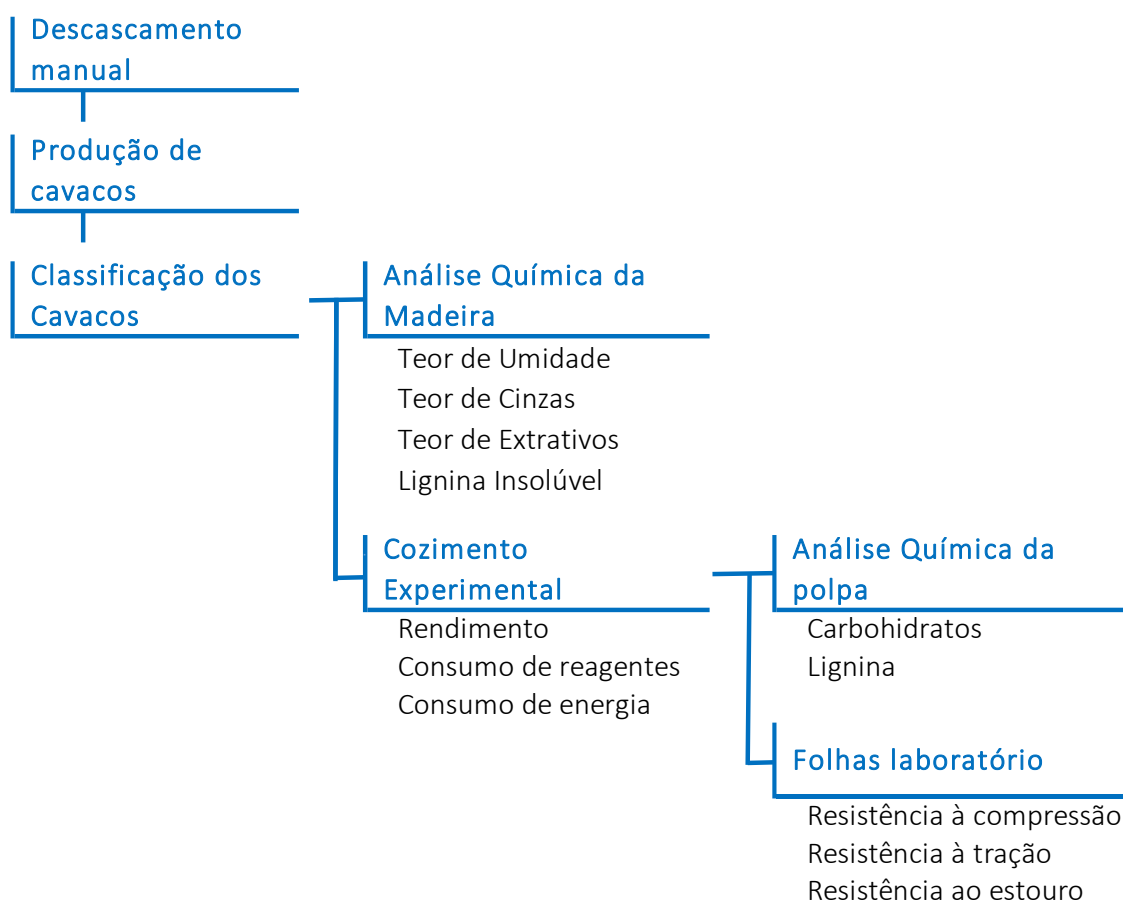
Figura 4 – Diagrama da coleta das toras na pilha



Fonte: Autor (2018)

Do montante de cavacos classificados e homogeneizados de cada espécie em separado foram retiradas quatro frações de aproximadamente 7 kg cada, condicionadas em sacos plásticos que foram identificados e encaminhados para a análise química, produção de polpa celulósica em laboratório e determinações posteriores conforme apresentado no diagrama mostrado na Figura 5.

Figura 5 – Diagrama simplificado de análise material coletado.



Fonte: Autor (2018)

Durante o período de estocagem foram coletados os dados de umidade relativa do ar, temperatura ambiente, precipitação pluviométrica, velocidade média do vento e a incidência de radiação solar de uma estação meteorológica, localizada nas instalações da Klabin SA, distante aproximadamente 1800m do local do experimento.

Para facilitar a análise, os dados foram agrupados em médias diárias para as variáveis umidade relativa do ar, temperatura média ambiente, velocidade média do vento e incidência de radiação solar e somatório para a precipitação pluviométrica e foram computados entre os períodos entre as coletas de toras nas pilhas, de forma a representar a média ou o somatório da

respectiva variável no período que decorreu entre uma coleta e outra. Estes valores, assim como os respectivos períodos para os quais foram calculados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados meteorológicos do período do estudo.

Tempo de estocagem (Dias)	Data da coleta	Período	Temperatura Média (°C)	Umidade Relativa Média (%)	Precipitação Pluviométrica Total (mm)	Velocidade Vento Média (m/s)	Radiação Solar Média (MJ/m²/dia)
0	12/07/2017	12/06 à 11/07	12,1	93,4	9,6	0,2	9,9
30	09/08/2017	12/07 à 08/08	11,0	89,5	66,0	0,3	12,4
60	11/09/2017	09/08 à 10/09	14,3	92,5	92,0	0,5	12,2
90	10/10/2017	11/09 à 09/10	16,7	90,0	81,6	0,5	13,7
120	10/11/2017	10/10 à 09/11	16,4	90,9	115,6	0,5	15,9
150	10/12/2017	10/11 à 09/12	18,5	84,1	87,4	0,6	22,3

## 4.2 ENSAIOS LABORATORIAIS

### 4.2.1 Química da madeira

De cada fração de cavacos foi retirada uma alíquota para a determinação do teor de umidade de acordo com o descrito na NBR 14929:2017 (ABNT,2017). Para a análise química, uma segunda alíquota de cavacos foi retirada, transformada em partículas em moinho tipo martelo e posteriormente classificadas em peneira de 40 e 60 mesh. As partículas classificadas foram condicionadas em embalagens hermeticamente fechadas, seu teor de umidade foi determinado e foram analisadas quanto ao teor de solúveis em água quente conforme norma NBR 14577:2017 (ABNT, 2017), solúveis em diclorometano conforme NBR 14853:2010 (ABNT, 2010), solúveis em hidróxido de sódio a 1% conforme NBR 7990:2010 (ABNT, 2010), lignina insolúvel em ácido conforme NBR 7989:2010 (ABNT, 2010) e teor de cinzas conforme norma T 211 om-16 (TAPPI, 2016).

### 4.2.2 Preparação das polpas celulósicas

Os cozimentos Kraft foram realizados em digestor rotativo REGMED AU/20, dotado de quatro câmaras de com volume interno de 2 litros cada, com aquecimento elétrico indireto e controle de temperatura computadorizado de modo a manter a temperatura com erro inferior a

0,1°C. Os parâmetros operacionais utilizados para execução dos cozimentos de cada espécie estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros operacionais adotados para os cozimentos de cada espécie.

<b>Parâmetro Operacional</b>	<b><i>Eucalyptus</i></b>	<b><i>Pinus</i></b>
Álcali Ativo Aplicado (%)	13,5	12,5
Sulfidez Licor Branco (%)	28,8	28,8
Proporção Líquido / Madeira	4:1	4:1
Temperatura cozimento (°C)	175	175
Tempo de impregnação (min.)	55	55
Número Kappa - alvo	105±2	100±2

Fonte: Autor (2018)

Ao término de cada cozimento, foi realizada a descarga do líquido e alívio de pressão, para baixar temperatura e interromper o cozimento, sendo recolhido um volume de 200 mL de licor preto para determinação de residual conforme SCAN N2 (SCAN, 1988) e teor de sólidos totais conforme T 650 om-15 (TAPPI, 2015). Em seguida os cavacos foram descarregados em uma tela de 300 mesh, para efetuar uma pré-lavagem e posteriormente desfibrados em refinador de laboratório tipo Bauer, até obter um grau de drenagem de 13°SR medido segundo a ISO 5267-1:1999 (ISO, 1999). A polpa celulósica foi então depurada em depurador Somerville Regmed de fendas com abertura de 0,15 mm. O material retido no depurador foi recolhido, seco em estufa a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  até peso constante e pesado em balança de precisão. Esta quantidade foi denominada de “rejeitos”.

As fibras que passaram pelas fendas do depurador foram recolhidas em peneira de 300 mesh, homogeneizadas e pesadas. Três alíquotas foram retiradas para a determinação da consistência conforme NBR 14003:1997 (ABNT, 1997). A polpa foi então drenada e estocada em câmara fria até a execução das etapas subsequentes. A partir do teor de umidade da polpa foi calculada sua massa seca. A soma da massa seca, dos “rejeitos” e “aceite” formaram a “polpa bruta”. Os resultados do “teor de rejeitos”, “rendimento depurado” e “rendimento bruto” foram obtidos respectivamente pela relação percentual de “rejeito”, “aceite” e “polpa bruta” com a massa de madeira seca utilizada em cada cozimento.

#### 4.2.3 Análise química da polpa celulósica

O teor de lignina insolúvel foi determinado segundo a NBR 7989:2010 (ABNT, 2010), sendo recolhido e avolumando o filtrado para 250mL e segregado para a determinação do teor de lignina solúvel, que foi determinado por espectrofotometria com leituras nos comprimentos de onda de 215 e 280nm conforme proposto por Zanuncio e Colodette (2011).

O teor de monossacarídeos foi determinado de acordo com método descrito por Wallis; Wearne; Wright (1996), e foi utilizado um sistema de cromatografia iônica Dionex ICS 5000.

#### 4.2.3 Análise do licor descarga cozimento

Ao término de cada cozimento, durante a descarga do licor preto e alívio de pressão, foi recolhido um volume de 200 mL de licor preto para determinação de álcali residual, conforme descrito na norma SCAN N2:88 (SCAN, 1988), teor de sólidos totais conforme norma T 650 om-15 (TAPPI, 2015). Para a determinação da fração inorgânica dos sólidos totais, uma alíquota de licor preto foi seca de acordo com o descrito na norma T 650 om-15 (TAPPI, 2015), o peso seco da alíquota foi anotado e em seguida esta foi calcinada em Mufla. A fração inorgânica foi tomada como a relação entre o peso após calcinação da alíquota e seu peso seco.

#### 4.2.4 Propriedades mecânicas do papel

As polpas de cada cozimento foram refinadas em refinador de laboratório tipo Bauer até se obter grau de drenagem de 20, 30 e 45 °SR para a polpa de *Pinus Taeda* e de 30, 40 e 55 °SR para polpa de *Eucalyptus Dunnii*. A partir da celulose refinada foram formadas folhas de laboratório de 60 g/m<sup>2</sup>, climatizadas à 23°C e 55% umidade relativa, e ensaiadas quanto a resistência à compressão conforme T 826 om-13 (TAPPI, 2013), resistência à tração conforme NBR ISO 1924-3:2006 (ABNT, 2006) e resistência ao estouro segundo T 807 om-16 (TAPPI, 2016).

### 4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos foram verificados quanto à homogeneidade das variâncias pelo teste de Bartlett, a 5% de significância e quanto a normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk, a 5% de significância. As diferenças entre as médias foram verificadas pelo teste de Tukey a 5%

de nível de significância. Foi utilizado o software Minitab versão 17.2.2 para verificação e ajuste das correlações entre as variáveis através do método Stepwise.





## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 *Pinus taeda*

#### 5.1.1 Propriedades químicas da madeira

Na tabela 3 estão apresentados os resultados do teor de umidade, teor de cinzas, solúveis em água quente, solúveis em diclorometano, lignina insolúvel Klason e Solúveis em solução de NaOH 1%.

Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas da madeira de *Pinus taeda* em função do tempo de estocagem

Tempo de estocagem (dias)	Teor de umidade (%)	Teor de Cinza (%)	Solúveis em água quente (%)	Solúveis em Diclorometano (%)	Lignina Klason (%)	Solúveis em NaOH (%)
0	59,5 d	0,16 a	6,2 b	2,2 c	27,7 c	10,5 a
30	59,5 d	0,47 d	6,4 b	3,9 b	26,9 ab	13,7 b
60	38,2 b	0,22 ab	5,9 b	1,9 bc	26,5 a	13,1 ab
90	54,3 c	0,20 ab	6,5 b	5,1 e	28,9 d	15,2 c
120	27,6 a	0,26 b	4,8 a	1,5 ab	27,7 c	14,3 bc
150	60,0 d	0,34 c	4,3 a	1,2 a	27,3 bc	17,9 d
CV (%)	27,6	41,3	16,3	58,5	3,0	17,1

Teste: Tukey a um nível de 5% de probabilidade

O teor de umidade permaneceu mais estável no primeiro mês de estocagem, passando a apresentar maior variação ao longo dos demais meses.

Brand (2007) em seu estudo a respeito da influência do tempo de estocagem sobre a qualidade da biomassa, verificou que o comportamento semelhante para o teor de umidade na madeira estocada em toras, onde verificou redução de umidade nos primeiros quatro meses e elevação nos meses seguintes. A autora observou o mesmo comportamento para todos os materiais estudados, quais sejam: Torras de *Pinus taeda*, Toras de *Eucalyptus dunnii* e Costaneiras de *Pinus taeda* e verificou que a retomada do aumento da umidade depende da época do ano, e por consequência das condições climáticas em que a estocagem é conduzida.

A análise dos dados mostrou que a incidência de chuva e da radiação solar sobre a pilha de madeira demonstrou forte correlação com o teor de umidade da madeira estocada. Ao analisar os dados pelo método *Stepwise* do software Minitab de teor de umidade da madeira, e a somatória da precipitação pluviométrica e a média diária de incidência de radiação solar do período entre as coletas de cada amostra dos períodos de 30, 60, 90, 120 e 150 dias, foi encontrado uma equação com ajuste muito bom, retornando um coeficiente de determinação

( $R^2$ ) de 0,98 entre o valor encontrado e o estimado pela equação, conforme mostrado no Gráfico 1. Os índices encontrados estão apresentados na Equação 1. Isto denota que o efeito da redução de umidade promovida pela estocagem da madeira em pilhas sem cobertura é comprometida pela incidência de chuvas.

Equação 1 – Equação para estimativa do teor de umidade na madeira para *P. Taeda*

$$y = 92,11 + 1,680 b_1 - 0,7897 b_2$$

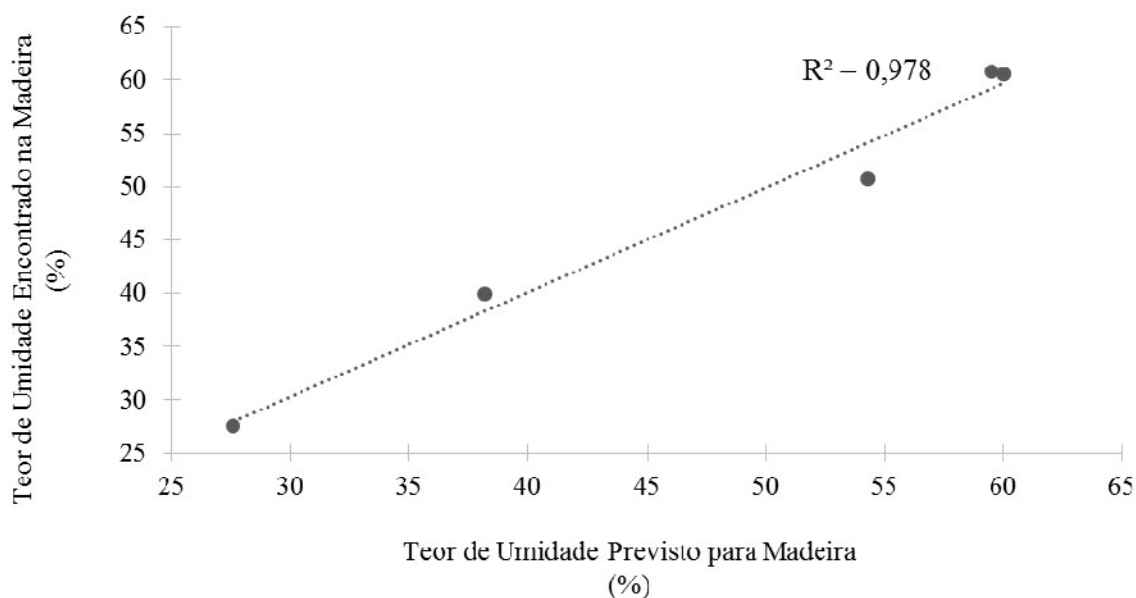
Onde :

Y – Teor de umidade na madeira (%)

$b_1$  – Radiação solar ( $\text{MJ}/\text{m}^2.\text{dia}$ )

$b_2$  – Precipitação pluviométrica (mm)

Gráfico 1 – Comportamento do teor de umidade em função do tempo de estocagem



O teor de cinzas de 0,16% para madeira recém colhida foi inferior ao reportado por Picinatto Filho *et al.*, (2014) de 0,35% para a mesma espécie e ao do valor reportado por Balloni (2009) foi de 0,41% para *Pinus elliottii*.

Após 30 dias de estocagem o teor de cinzas aumentou para 0,47%, e aos 60 dias de estocagem decaiu para 0,22% mantendo-se neste patamar até que novamente se elevou aos 150 dias de estocagem. Este comportamento não está associado a degradação da madeira, uma vez

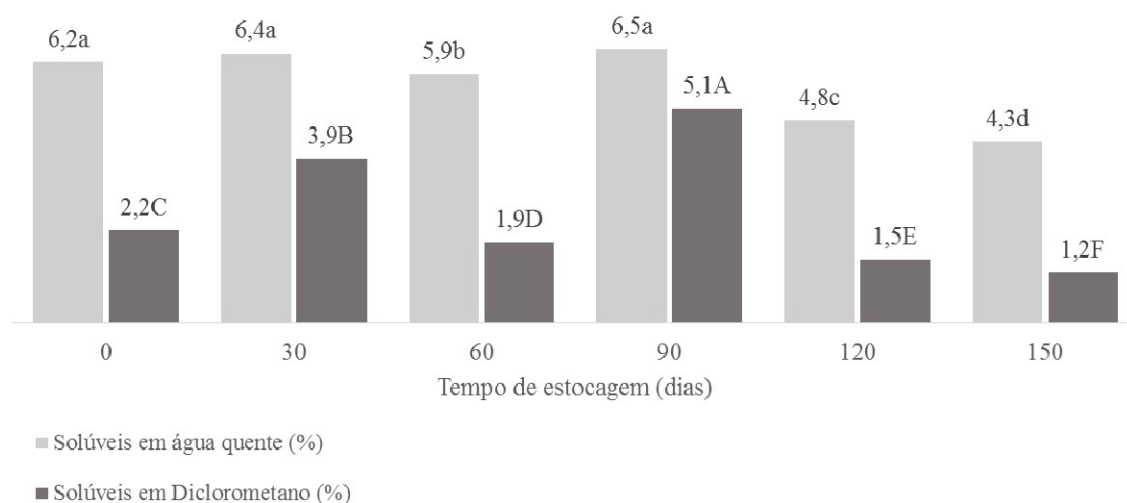
que o aumento do teor de cinzas é decorrente da decomposição significativa da matéria orgânica através da respiração e fermentação e este aumento é irreversível (GARSTANG *et al.*, 2002), uma vez que com a decomposição de materiais orgânicos, a porcentagem dos materiais inorgânicos (cinzas) aumenta em relação ao peso total da amostra (THÖRNQVIST, 1985). Os resultados encontrados variaram entre 0,16 e 0,47%, range que se encontra dentro da fração inorgânica esperada para madeira, mensurada pelo teor de cinzas, que pode variar entre 0,1 e 0,5% para madeiras de regiões temperadas, mas pode chegar a 5% para madeiras de regiões subtropicais e tropicais, mas de forma geral situa-se entre 0,3 e 1,5% nas espécies cultivadas comercialmente (ALÉN, 2000).

Quanto aos extrativos solúveis em água quente, o valor observado na madeira recém abatida de 6,2% foi superior ao relatado por De Muñiz (1993) que foi uma média de 3,5% para madeira recém abatida de *Pinus taeda*, com 30 anos, e próximo ao range de 2-6% citado por Tutus; Ates; Deniz (2010) para coníferas. Durante os três primeiros meses de estocagem se mantiveram estáveis, variando entre 5,9 e 6,5% e nos dois meses seguintes houve uma redução significativa, sendo de 23% para quatro meses de estocagem e de 31% para o quinto mês de estocagem em relação ao valor inicial. A variação no teor de extrativos nos períodos iniciais da estocagem é explicada por Sjöström (1993) como proveniente da oxidação de ácidos graxos dienóicos e trienóicos, resultando no aumento da hidrofília e da solubilidade em água.

Um comportamento similar foi observado para os extrativos solúveis em diclorometano, que correspondem aos componentes lipofílicos da madeira (SILVÉRIO *et al.*, 2006). Estes apresentaram grande variabilidade nos primeiros 90 dias de estocagem, com períodos alternados de elevação e redução da sua concentração, passando a apresentar redução efetiva de concentração em relação ao teor inicial somente após 120 dias de estocagem, conforme mostrado no Gráfico 2. Isto indica que o processo de disponibilização destes compostos é superado pelo processo de decomposição e lixiviação somente após 120 dias de estocagem.

A redução do teor de extrativos a partir de 120 dias de estocagem também foi relatada por Brand e Muniz (2012) que atribuiu esta redução à processos de degradação química e enzimática de disponibilização, lixiviação e evaporação destes compostos. Este comportamento não linear do teor extrativos em relação ao tempo de estocagem também não apresentou correlação com as variáveis ambientais estudadas ( $P > 0,05$ ).

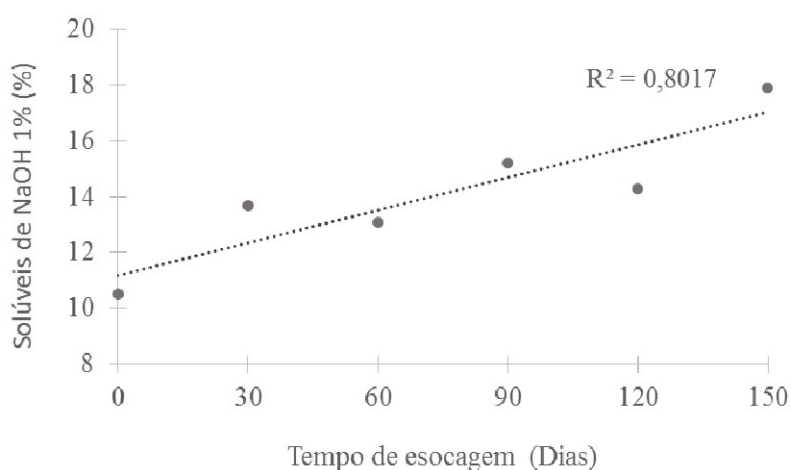
Gráfico 2 – Tempo de estocagem toras de *Pinus taeda* e solúveis em Água Quente e Diclorometano na madeira



Teste: Tukey a um nível de 5% de probabilidade

O teor de solúveis em solução de Hidróxido de Sódio 1% que pode indicar o grau de degradação da madeira ou polpa de celulose (TAPPI, 202) e que se caracteriza pela solubilização de carboidratos de baixo peso molecular, incluindo polioses e celulose degradada, se elevou a medida em que o tempo de estocagem decorreu, apresentando um índice de correlação ( $R^2$ ) próximo a 0,80 conforme observado no Gráfico 3. Isto confirma que houve modificação química significativa ( $P < 0,05$ ) na estrutura dos carboidratos durante o período de estocagem.

Gráfico 3 – Influência do tempo de estocagem sobre o teor de solúveis em hidróxido de sódio 1% na madeira de *Pinus Taeda*



O teor de lignina insolúvel encontrado na madeira recém abatida de 27,7% está de acordo com citado por Sjöström (1993), sendo  $28 \pm 3\%$  para madeira de coníferas. Houve baixa influência do tempo de estocagem sobre este componente da madeira uma vez que a degradação da Lignina é usualmente mais lenta que dos demais componentes da madeira (HOFMANN et al., 2018), mas sua participação na composição da madeira pode ser alterada após longos períodos de estocagem pela decomposição de polissacarídeos, que neste caso afetam a relação de massa entre a lignina e os polissacarídeos restantes, elevando sua participação na composição da madeira (SJÖSTRÖM, 1993). Contudo apesar de suas propriedades recalcitrantes, a lignina também é degradada pela ação de fungos xilófagos, que segundo Paes et al. Apud Trevisan et al. (2008) são classificados em fungos de podridão-branca, de podridão-parda e de podridão-mole.

A lignina é apenas ligeiramente degradada pelos fungos de podridão-parda e, mais intensamente, pelos fungos de podridão-branca e de podridão-mole. Contudo as variações no teor de lignina foi insignificante entre o encontrado na madeira recém abatida (27,7%) e após 150 dias de estocagem (27,3%).

Quando correlacionados os resultados da análise química da madeira com os dados meteorológicos do período de estocagem observa-se correlações significativas entre o teor de solúveis em NaOH 1% e umidade relativa do ar, velocidade média dos ventos e radiação solar, contudo, em função do período do ano em que o estudo foi conduzido, iniciando no inverno, no mês de Julho, caracterizado na região por temperaturas mais baixas e encerrando no final da primavera, em Dezembro, quando as temperaturas são mais altas e há maior incidência solar fez com que a medida em que o tempo de estocagem avançou, e a medida em que ocorreu a transição das estações de inverno e primavera algumas variáveis meteorológicas, entre as quais a temperatura média, velocidade média de ventos e radiação solar também tiveram suas médias de cada período alteradas de forma muito linear conforme pode ser observado na Tabela 1. Devido ao comportamento linear destas variáveis em relação ao tempo decorrido é esperado que quando inclusas nas análises de correlação com variáveis que apresentaram correlação com o tempo de estocagem, que estas variáveis também apresentem correlação com estes dados meteorológicos, como no caso do teor de solúveis em NaOH 1%, sendo assim, embora estatisticamente significativa é improvável que as variáveis umidade relativa do ar, velocidade média dos ventos e radiação solar tenham de fato afetado a química da madeira estocada em pilhas e com casca.

Tabela 4 – Coeficientes de correlação de Pearson composição químicas da madeira de *Pinus taeda* e dados meteorológicos do período de estocagem.

Parâmetros analisados na madeira Tempo de estocagem	Teor de umidade (%)	Teor de Cinza (%)	Solúveis em água quente (%)	Solúveis em Diclorometano (%)	Lignina Klason (%)	Solúveis em NaOH (%)
Tempo estocagem (dias)	-0,30 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>ns</sup>	-0,80 <sup>ns</sup>	-0,31 <sup>ns</sup>	0,18 <sup>ns</sup>	0,90 *
Temperatura ambiente (°C)	-0,23 <sup>ns</sup>	-0,55 <sup>ns</sup>	-0,70 <sup>ns</sup>	-0,26 <sup>ns</sup>	0,37 <sup>ns</sup>	0,80 <sup>ns</sup>
Umidade relativa do ar (%)	-0,36 <sup>ns</sup>	-0,20 <sup>ns</sup>	0,62 <sup>ns</sup>	0,14 <sup>ns</sup>	-0,01 <sup>ns</sup>	0,92 *
Precipitação pluviométrica (mm)	-0,67 <sup>ns</sup>	0,22 <sup>ns</sup>	-0,51 <sup>ns</sup>	-0,16 <sup>ns</sup>	-0,07 <sup>ns</sup>	0,65 <sup>ns</sup>
Velocidade média ventos (m/s)	-0,37 <sup>ns</sup>	0,02 <sup>ns</sup>	-0,63 <sup>ns</sup>	-0,23 <sup>ns</sup>	0,06 <sup>ns</sup>	0,84 *
Radiação solar (MJ/m²/dia)	0,02 <sup>ns</sup>	0,32 <sup>ns</sup>	-0,86 *	-0,41 <sup>ns</sup>	0,01 <sup>ns</sup>	0,92 *

### 5.1.2 Composição química da polpa celulósica

Os resultados da composição química da celulose no que tange ao teor de açúcares (glicana, xilana, manana, arabinana e galactana) e lignina insolúvel e solúvel estão apresentados na Tabela 5 para as polpas obtidas a partir da madeira de *Pinus taeda*.

Tabela 5 – Análise Química da Polpa Celulósica de *Pinus taeda* em função do tempo de estocagem

Tempo de estocagem (dias)	Glicana (%)	Xilana (%)	Manana (%)	Arabinana (%)	Galactana (%)	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)
0	56,6 b	7,58 d	4,08 a	0,84 a	0,84 a	13,94 a	0,89 a
30	55,9 a	7,33 c	4,15 a	0,86 a	0,99 b	14,28 ab	0,61 a
60	56,8 b	6,90 ab	4,29 b	0,86 a	1,18 c	13,99 a	1,12 a
90	57,0 b	6,80 a	4,38 bc	0,83 a	1,00 b	14,65 b	0,75 a
120	56,6 b	7,00 b	4,42 bc	0,84 a	0,95 ab	14,19 ab	0,52 a
150	56,8 b	6,89 ab	4,39 c	0,83 a	0,98 b	14,16 ab	0,52 a
CV (%)	0,69	4,28	3,33	1,47	10,89	1,79	32,02

Teste: Tukey a um nível de 5% de probabilidade

Uma vez que na metodologia do experimento foi fixado o número Kappa como parâmetro de controle do grau de cozimento, e sendo que este trata de uma medição indireta do

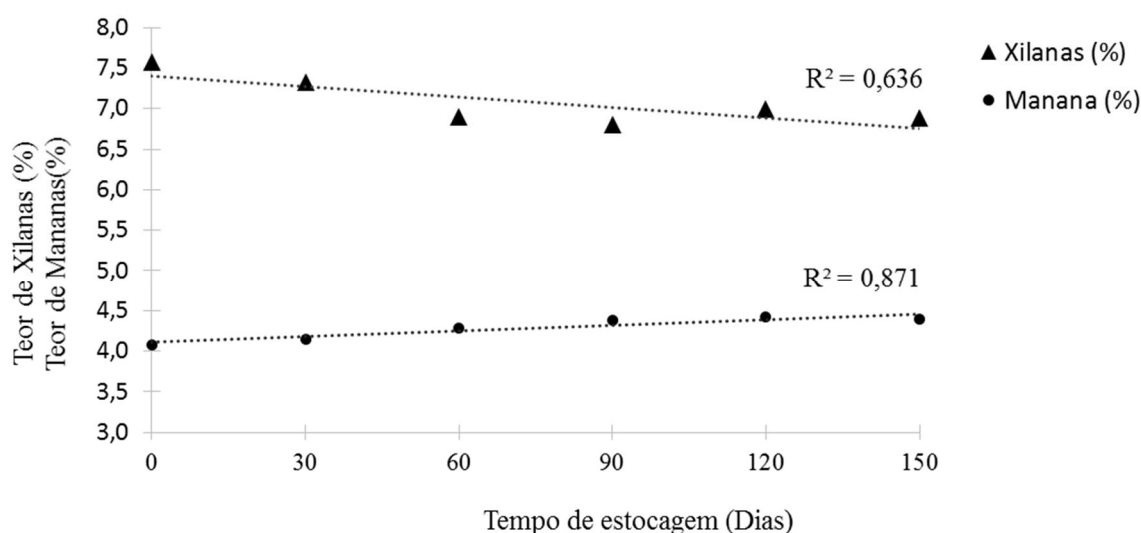
teor de lignina (GULLICHSEN, 2000), era esperado que os resultados do teor de lignina na polpa não apresentassem variação significativa entre os tratamentos, aferindo assim que as polpas foram obtidas de fato dentro do parâmetro estabelecido, o que de fato ocorreu.

As concentrações de glicana, arabinana e galactana, não apresentaram correlação significativa ( $P > 0,05$ ) com o tempo de estocagem da madeira, embora quando comparadas as médias pelo teste de Tukey, observa-se que o teor de glicanas mostrou-se diferente dos demais períodos, apenas para o período de 30 dias de estocagem e os teores de galactanas, variaram ao longo do período de estocagem, apresentando o menor valor para a madeira recém colhida.

O teor de xilana, embora também não tenha apresentação correlação estatisticamente significativa ( $P = 0,06$ ), com o tempo de estocagem, percebe-se uma tendência de redução ao longo do tempo em relação aos valores encontrados nas amostras de polpa produzidas a partir da madeira recém abatida, e como já descrito anteriormente apresentaram forte correlação com o rendimento.

Por outro lado, verificou-se uma elevação no teor de manana, conforme mostrado no Gráfico 4 que não é esperado e pode ser explicado pela alteração nas proporções deste carboidrato em relação aos demais..

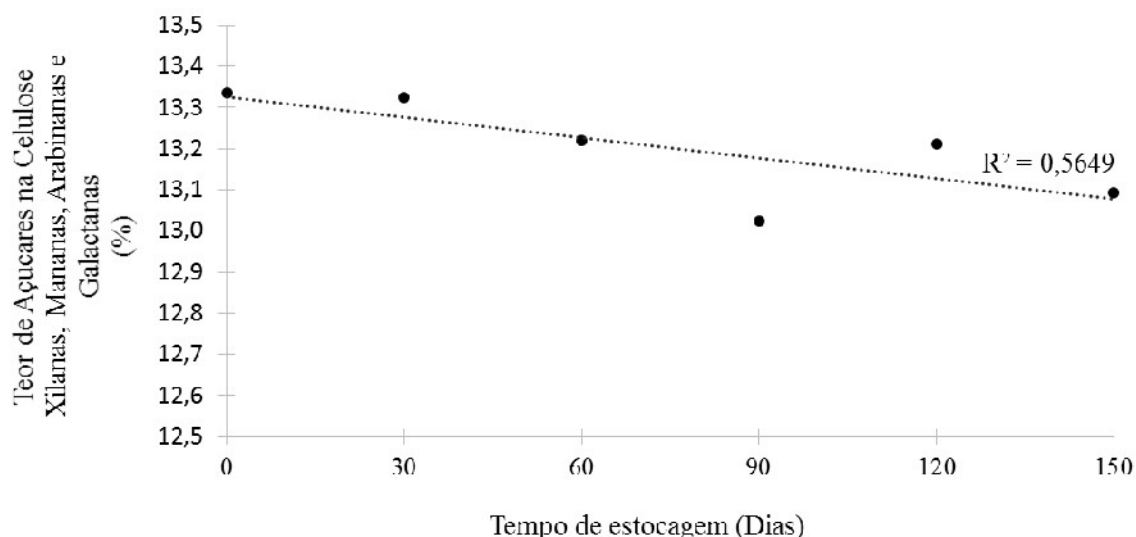
Gráfico 4 – Teor de xilanas e mananas na polpa de celulose da madeira de *Pinus taeda* em função do tempo de estocagem da madeira.



A manana é o açúcar que está presente em maior quantidade nas hemiceluloses de coníferas, representando cerca de 11%, do peso seco da madeira livre de extrativos, seguido da xilana com 6,8% (SJÖSTRÖM, 1993). Considerando estas proporções observa-se que a

solubilização de manana foi muito superior a de xilana, mas foi menos afetada significativamente pelo tempo de estocagem como a xilana. Quando se avalia o efeito da estocagem sobre o somatório dos açúcares que compõe as hemiceluloses (xilana, manana, arabinana e galactana), nota-se que há diferenças estatisticamente significante, mas tênue entre o período de estocagem de até 30 dias e os demais, conforme mostrado no Gráfico 5, apesar que este somatório não apresentar correlação significativa ( $P=0,09$ ) e ( $R^2 0,56$ ) com o tempo de estocagem por regressão.

Gráfico 5 – Total de Açúcares (xilana, manana, arabinana e galactana) na polpa de celulose da madeira de *Pinus Taeda* em função do tempo de estocagem da madeira.



### 5.1.3 Produção polpa celulósica

Os resultados de rendimento do processo de polpação em percentual, teor de rejeitos, consumo de energia expresso pelo Fator H, consumo de reagentes, representado pelo Alkali Efetivo do licor preto e geração de sólidos no processamento das amostras de *Pinus taeda* estão apresentados na Tabela 6.

O rendimento apresentou forte correlação com o tempo de estocagem. A medida em que o tempo de estocagem avança o rendimento cai. A redução observada no rendimento foi de 1,4% após 60 dias e 2,0% após 150 dias. Embora em escala de tempo diferentes, a redução do rendimento ao longo do tempo de estocagem foi relatada por Koskinen (2000) que observou uma redução de 0,5% para *Pinus* após a madeira em toras permanecer estocada por três verões na região sul da Finlândia. O autor reforça ainda que esta redução no rendimento levou a um



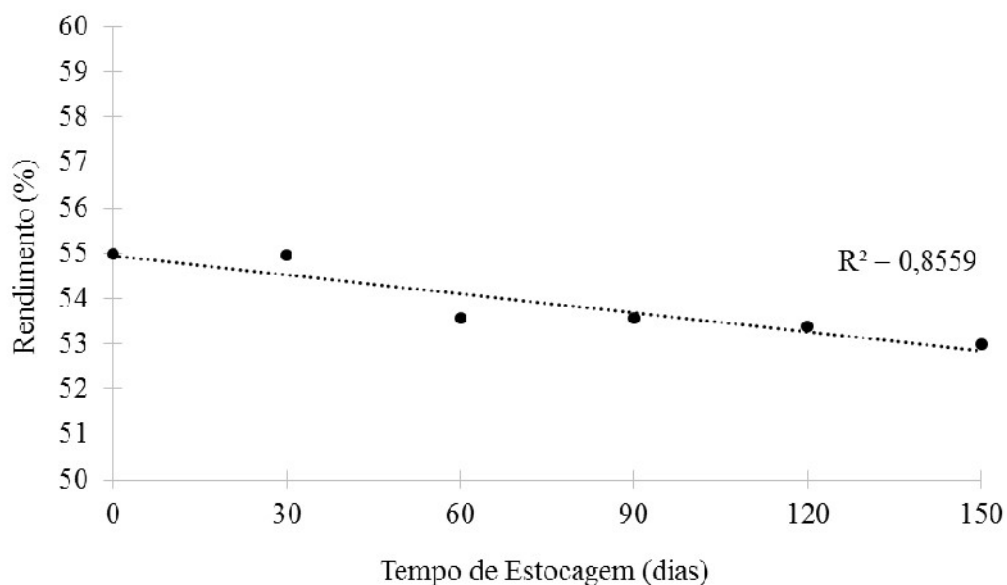
acréscimo no consumo de madeira por tonelada de celulose não branqueada de 10 à 15%. No Gráfico 6 é apresentada a relação entre o rendimento bruto e o tempo de estocagem.

Tabela 6 – Parâmetros Celulose *Pinus taeda* em função do tempo de estocagem

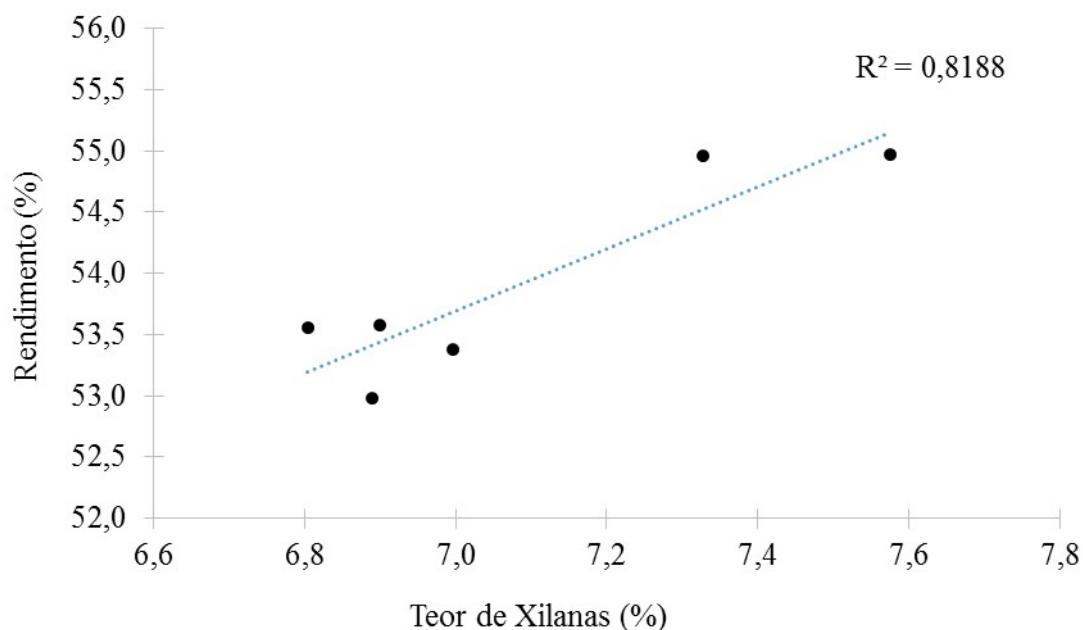
Tempo de estocagem (dias)	Rendimento (%)		Teor de Rejeitos (%)		Fator H		Álcali Efetivo Licor Preto (g/l)		Sólidos Totais Licor Preto (%)		Sólidos Orgânicos Licor Preto (%)	
0	55,0	b	19,4	b	1025	a	8,0	d	13,7	a	9,0	a
30	55,0	b	20,2	b	1053	ab	6,7	ab	13,8	a	9,3	a
60	53,6	a	18,5	b	1059	ab	7,7	cd	14,3	a	9,5	a
90	53,6	a	10,1	a	1180	c	7,7	c	14,3	a	9,5	a
120	53,4	a	10,4	a	1189	c	7,1	bc	14,3	a	9,7	a
150	53,0	a	5,8	a	1111	b	6,1	a	14,3	a	9,6	a
CV (%)	1,6		43,0		6,3		10,0		2,0		2,7	

Teste: Tukey a um nível de 5% de probabilidade

Gráfico 6 – Rendimento polpa *Pinus Taeda* em função do tempo de estocagem



Favaro (2015) associou elevação do rendimento à preservação das xilanas e sua redução a perda de carboidratos, especialmente polissacarídeos de baixo peso molecular. Apesar desta observação ter sido embasada na variação de temperatura, é possível deduzir que o mesmo efeito é plausível para degradação da madeira pelo efeito da estocagem. A degradação das xilanas foi observada na análise química das polpas celulósicas, apresentando correlação estatisticamente significativa com o rendimento ( $P < 0,05$ ) conforme mostrado no Gráfico 7.

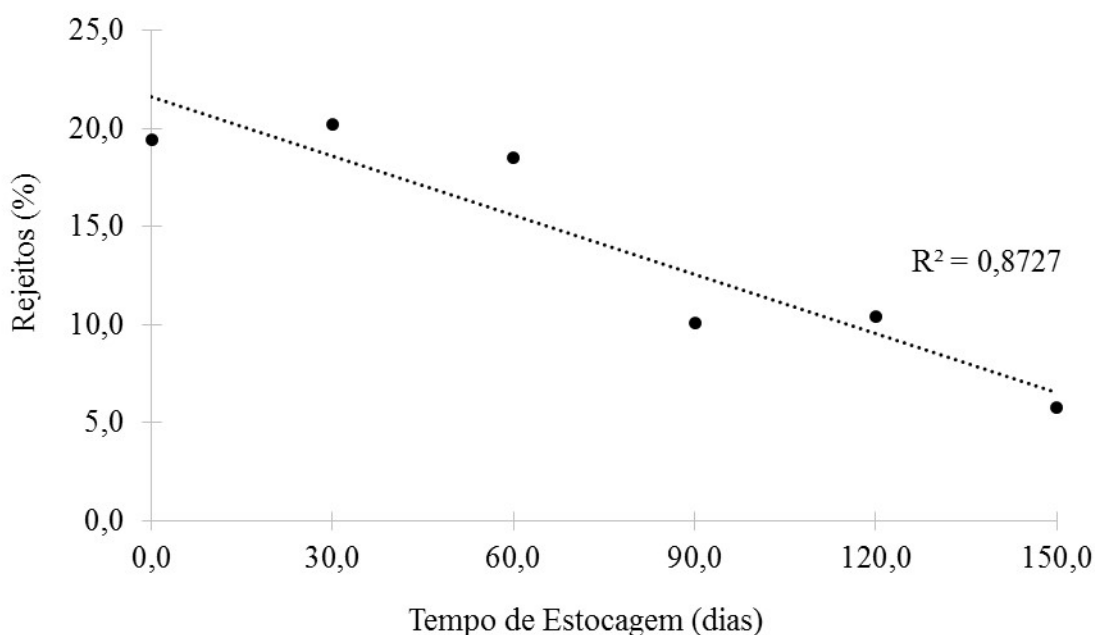
Gráfico 7 – Relação entre o teor de Xilanas e o rendimento para polpa e *Pinus taeda*

Não foram encontradas evidências estatísticas ( $P > 0,05$ ) associando o rendimento as propriedades químicas da madeira mensuradas, contudo os resultados de solubilidade em solução de hidróxido de sódio 1% na análise da madeira se elevam a medida em que a estocagem avança, conforme mostrado no Gráfico 3. Isto confirma que uma quantidade cada vez maior de polissacarídeos é dissolvida nas condições alcalinas da polpação a medida que o tempo de estocagem avança e a dissolução destes compostos reduz o rendimento da polpa obtida. Ambos os fatores contribuem então para a redução do rendimento a medida que o tempo de estocagem avança.

O teor de rejeitos decai à medida que o tempo de estocagem aumenta, conforme mostrado no Gráfico 8. Apresenta também correlação com o Fator H, ( $P < 0,05$ ), indicando que a quantidade de energia fornecida no processo de cozimento afeta sua uniformidade. Considerando que a temperatura de cozimento foi constante, o aumento da energia fornecida se deu pela elevação no tempo de cozimento e isto levou a uma maior uniformidade da polpação, reduzindo o teor de rejeitos. Para assegurar uniformidade das reações durante a polpação é fundamental que as fibras recebam quantidade adequada de produtos químicos e energia, não uniformidades, nestes quesitos, podem elevar o teor rejeitos, formados por fibras não cozidas (GULLICHSEN, 2000). Kline (1991) também menciona que o teor de rejeitos se relaciona com cavacos ou fragmentos que não foram bem cozidos, remanescendo assim no final do cozimento.

O consumo de energia, representado pela mensuração do fator H, se elevou a medida em que o tempo de estocagem avançou até 120 dias de estocagem, apresentando um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,86 para este período.

Gráfico 8 – Teor de rejeitos em função do tempo de estocagem de *Pinus taeda*

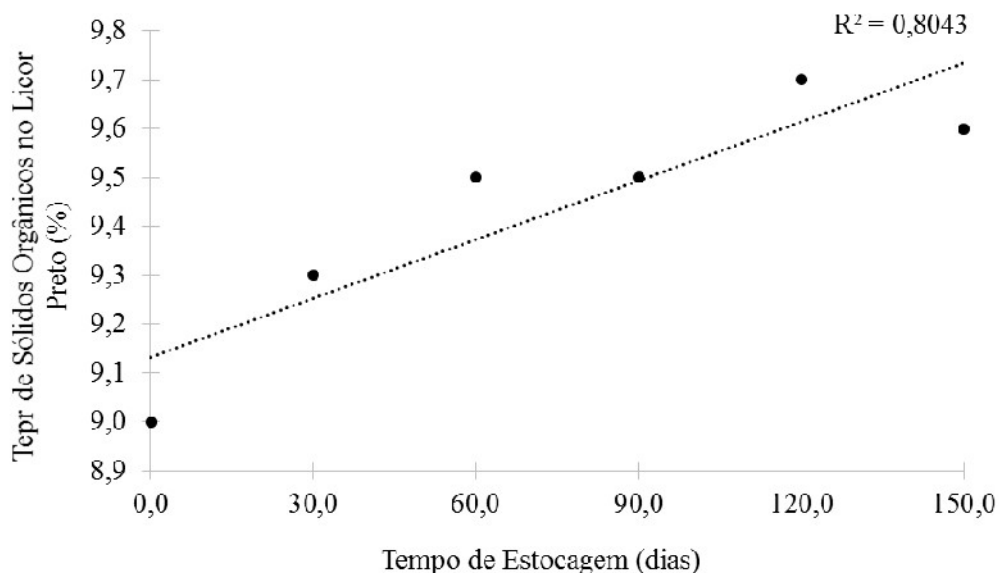


Após 150 dias há uma redução significativa no consumo de energia, passando o fator H de 1189 empregado aos 120 dias para 1111 para as amostras referente a 150 dias de estocagem. Neste período se observa mudanças significativas no consumo de álcali, pela medição do Álcali Residual no licor preto, além de outras mudanças já mencionadas na química da madeira como a redução de extrativos e aumento da solubilidade em hidróxido de sódio, que reforçam a hipótese de que neste período de estocagem as reações químicas foram menos energéticas que nos períodos anteriores, consumindo assim maior quantidade de álcali e menor quantidade de energia.

O gráfico 9 a seguir mostra do comportamento do teor de sólidos totais orgânicos no licor preto, onde pode-se observar que os valores se elevam a medida em que o tempo de estocagem avança, apresentando forte correlação com o tempo de estocagem ( $R^2$  0,80).

Isto confirma o comportamento do rendimento ao longo do tempo de estocagem, uma vez que a medida que uma quantidade maior de material passa a ser dissolvida no licor de cozimento, e portanto aumentando o teor de sólidos totais desta solução, reduz a quantidade de material presente na polpa de celulose e portanto o rendimento, sendo então estas duas variáveis inversamente proporcionais.

Gráfico 9 – Teor de sólidos orgânicos no licor preto em função do tempo de estocagem de *Pinus taeda*



#### 5.1.4 Propriedades mecânicas do papel

Na tabela 7 são apresentados os resultados de resistência à compressão (SCT), resistência ao estouro e de resistência a tração das polpas de *Pinus taeda* refinada à um grau de drenagem de 20, 30 e 45°SR. Se pode observar que todas as propriedades avaliadas apresentaram comportamento semelhante.

Tabela 7 – Resultados das propriedades mecânicas das polpas de *Pinus taeda*.

Tempo de estocagem (Dias)	Resistência à Compressão (kN/m)			Resistência ao Estouro (kPa)			Resistência à Tração (kN/m)		
	20°SR	30°SR	45°SR	20°SR	30°SR	45°SR	20°SR	30°SR	45°SR
0	1,58 A bc	1,65 A bcd	1,80 B ab	259 B b	293 A bc	301 A b	3,77 B c	3,86 B bc	4,24 A abc
30	1,57 A bc	1,76 B cd	1,78 B ab	276 C c	298 B c	318 A c	3,76 C c	4,14 B c	4,44 A c
60	1,61 A c	1,82 B d	1,75 B ab	261 C b	278 B bc	292 A b	3,76 B c	3,94 AB bc	4,03 A a
90	1,53 A b	1,73 B bcd	1,83 C b	260 B b	275 A b	276 A a	3,33 C b	3,77 B b	4,28 A bc
120	1,51 C b	1,61 B b	1,78 A ab	263 C b	278 B bc	291 A b	3,69 B c	3,87 B bc	4,19 A ab
150	1,06 A a	1,48 B a	1,71 C a	136 C a	229 B a	298 A b	2,29 C a	3,39 B a	4,23 A abc
CV(%)	14,1	7,2	2,2	21,7	9,0	4,7	17,0	6,5	3,1

Médias seguidas da mesma letra maiúscula não diferem entre si na mesma linha e médias seguidas da mesma letra minúscula não diferem entre si na mesma coluna a um nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

Em todos os níveis de refinação testados até 120 dias de estocagem há impacto pouco significativo nestas propriedades mecânicas do papel. Contudo aos 150 dias de estocagem há uma perda bem expressiva de resistência em relação a madeira recém colhida. Na polpa refinada a 20°SR houve uma redução de 33% na resistência à compressão, 48% na resistência ao estouro e 39% na resistência à tração.

A baixa resistência aos 150 dias de estocagem pode ser relacionada a redução no teor de hemiceluloses na madeira, confirmado pela determinação dos carboidratos nas polpas onde observar-se um decréscimo no teor de xilanas nas polpas celulósicas analisadas. Ainda que este não seja o açúcar presente em maior quantidade nas coníferas e embora não tenha se evidenciado correlação estatisticamente significativa ( $P < 0,05$ ) entre o teor de hemiceluloses e a resistência à compressão para os demais períodos, a redução no teor de hemiceluloses é associado a redução da resistência mecânica do papel conforme já abordado anteriormente.

O teor de hemiceluloses e conteúdo de grupos ácidos afetam a força de ligação entre as fibras (RETULAINEN; NISKANEN; NILSEN, 1998). Esta redução na força de ligação entre as fibras explica também a redução concomitante em todas as propriedades mecânicas mensuradas, uma vez que o grau de ligação entre as fibras está diretamente relacionado com todas as propriedades mecânicas do papel (NISKANEN e KÄRENLAMPI, 1998).

Para Levin (1999) a resistência ao estouro está relacionada a capacidade de ligação entre as fibras. Eskelinen (1999) afirma que a resistência ao estouro da polpa está associada a formação de ligações tipo pontes de hidrogênio entre as fibras e que a redução nestas ligações provoca decréscimo nos seus resultados. Kajanto (1998) afirma que a resistência à compressão do papel depende da espécie utilizada, método de cozimento empregado, nível de refinação utilizado e da orientação das fibras, densidade do papel e grau de ligação entre as fibras.

Quando correlacionados os resultados das propriedades mecânicas das polpas com os dados da análise química da madeira, análise química da celulose e dados dos cozimentos verifica-se que há correlação significativa ( $P < 0,05$ ) das propriedades de resistência à compressão e resistência à tração com o teor de solúveis em NaOH 1% da madeira, confirmando que estas propriedades são de fato afetadas pela composição química da madeira. Os índices de correlação estão apresentados na tabela do apêndice 1.

No entanto a polpa produzida com a madeira estocada pelo período de 150 dias responde de forma diferenciada em relação aos demais tempos de estocagem, resultando em uma curva de resposta mais acentuada a energia aplicada na refinação. Este comportamento foi observado para todas as propriedades testadas conforme pode ser observado nos Gráficos 10, 11 e 12 onde

são apresentadas as curvas de resposta à refinação das propriedades de resistência à compressão, resistência ao estouro e resistência à tração, respectivamente.

Gráfico 10 – Curvas de resposta a refinação para resistência a compressão para cada período de estocagem estudado

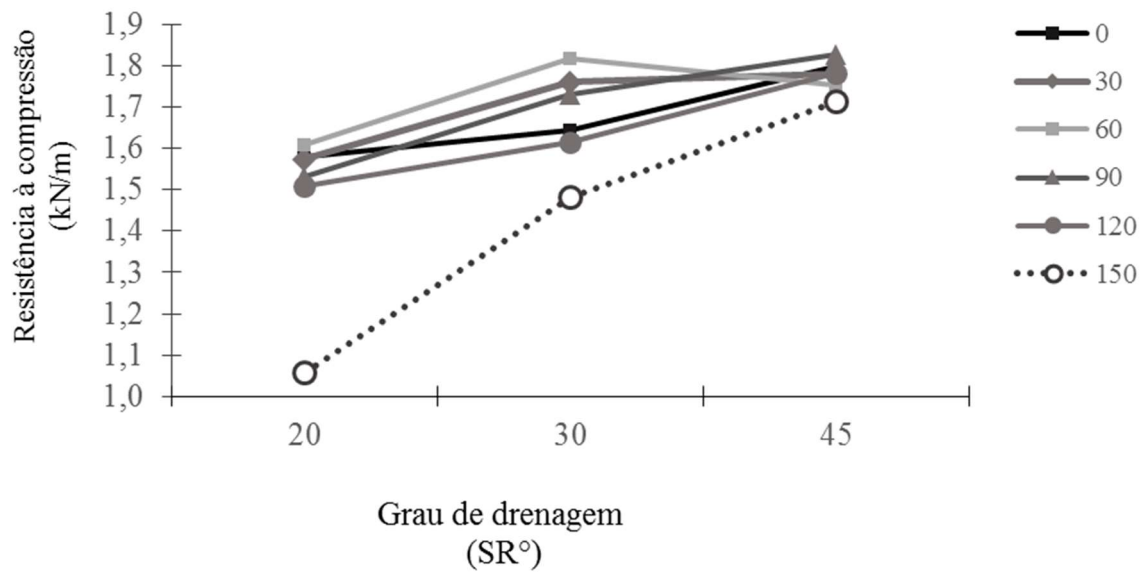


Gráfico 11 – Curvas de resposta a refinação para resistência ao estouro para cada período de estocagem estudado

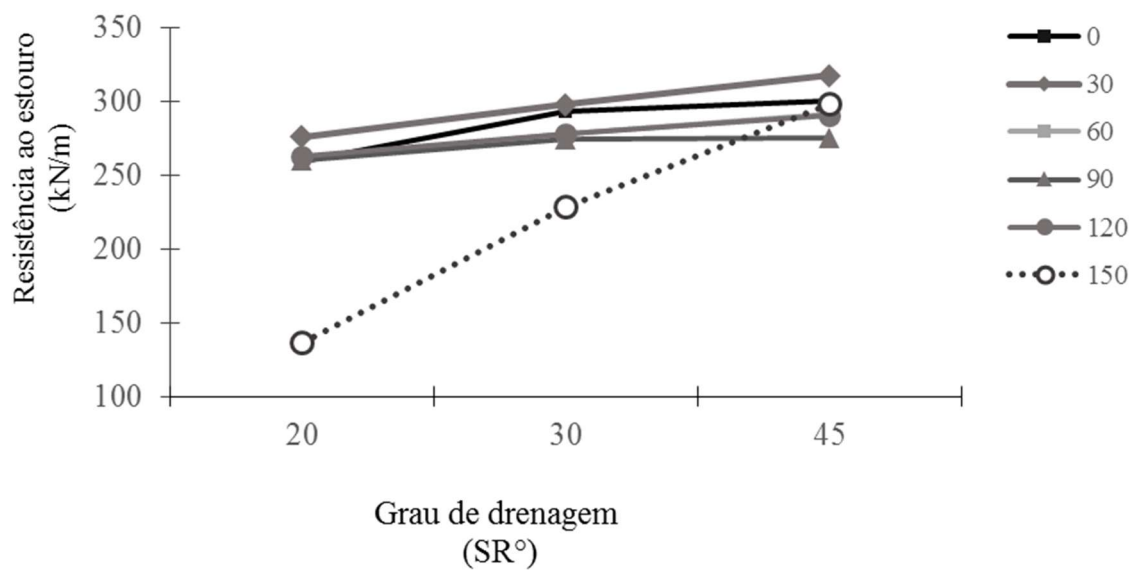
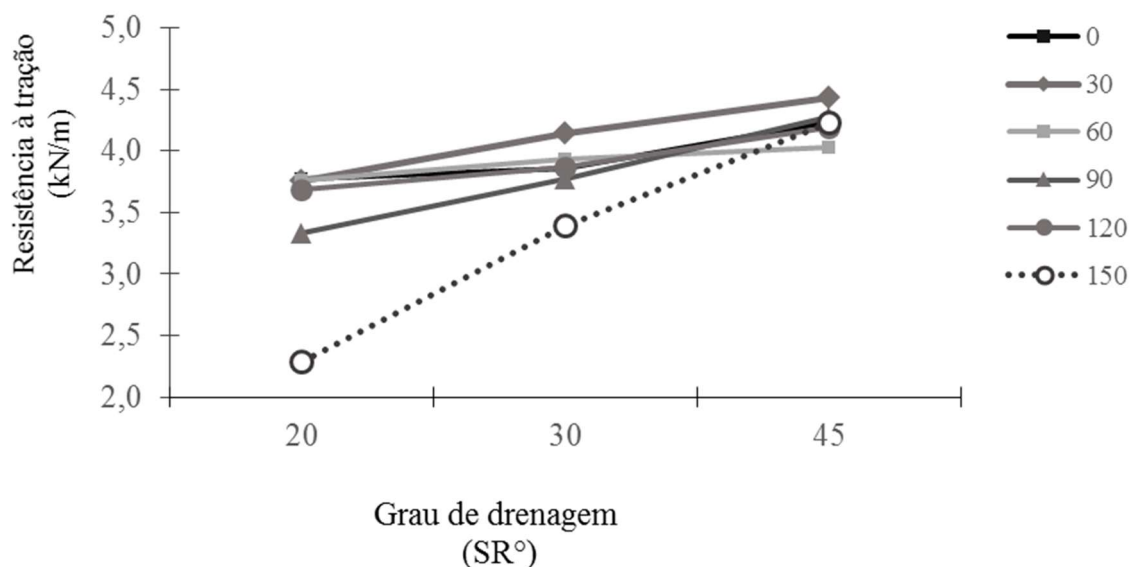


Gráfico 12 – Curvas de resposta a refinação para resistência ao estouro para cada período de estocagem estudado



De fato um dos objetivos da refinação é desenvolver as propriedades mecânicas do papel (LUMIAINEN, 2000), de forma que este efeito é esperado como resultado da refinação das polpas. Na refinação, as fibras são colapsadas e achatadas, tornando-se mais flexíveis e a área superficial de ligação é aumentada e com isso a resistência à tração, resistência ao estouro, rigidez à tração, força de ligação interna são incrementados (LUMIAINEN, 2000). Da mesma forma, a resistência à compressão é afetada pelo grau de ligação entre as fibras e também pela densidade e orientação das fibras na folha (KAJANTO, 1998).

Curvas de refino mais acentuadas indicam que o desenvolvimento das propriedades mecânicas é mais sensível à refinação, e esta resposta diferenciada à refinação pode permitir que este tratamento mecânico das fibras compense até certo ponto, provavelmente pela fibrilação externa as perdas das ligações químicas decorrentes do menor teor de hemiceluloses. Isto leva a um equilíbrio nos valores das propriedades a partir de um determinado nível de refinação. Neste caso, os Gráficos 9, 10 e 11 mostram que quando as polpas são refinadas até um grau de drenagem de 45°SR já não há mais diferença das propriedades mecânicas em função do tempo de estocagem. Isto indica que os efeitos do tempo de estocagem da madeira sobre as propriedades mecânicas podem ser compensados com emprego de maior energia na refinação. Naturalmente a elevação da energia aplicada na refinação é limitada pelas características dos equipamentos e processos e também de outras propriedades desejadas no papel. Quando uma

baixa resistência ao ar é requerida, isto pode limitar a quantidade de energia aplicada no papel, por exemplo.

## 5.2 *Eucalyptus dunnii*

### 5.2.1 Propriedades químicas da madeira

Os resultados do teor de umidade, teor de cinzas, solúveis em água quente, solúveis em diclorometano, lignina insolúvel Klason e Solúveis em solução de NaOH 1% para a madeira de *Eucalyptus dunnii* estão apresentados na tabela 8.

Quanto ao teor de umidade na madeira o *E. dunnii* apresentou o mesmo comportamento observado para o *P. Taeda*. Sendo neste caso, o teor de umidade aos 30 dias de estocagem (51,6%) foi superior ao observado na madeira recém colhida (46%).

Este comportamento foi diferente do observado por Zanuncio et al. (2014) que reportou o acompanhamento do teor de umidade durante a estocagem de nove materiais genéticos de *Eucalyptus* e um material de *Corymbia* em toras e observou redução no teor de umidade do material durante os três meses estudados e Sturion e Tomaselli (1990) que estudaram a estocagem de bracatinga (*Mimosa scabrella Benth.*) em toras de 1m de comprimento durante quatro meses em barração e ao ar livre e também observaram acentuada perda de umidade ao longo do período de estocagem. Contudo isto afere o impacto da incidência de chuva sobre a umidade da madeira estocada em pilha sem cobertura.

Tabela 8 – Propriedades físicas e químicas da madeira de *Eucalyptus dunnii* em função do tempo de estocagem

Tempo de estocagem (dias)	Teor de umidade (%)	Teor de Cinza (%)	Solúveis em água quente (%)	Solúveis em Diclorometano (%)	Lignina Klason (%)	Solúveis em NaOH (%)
0	46,0 d	0,22 a	6,4 c	0,6 a	24,9 ab	13,7 b
30	51,6 e	0,40 d	7,3 d	2,9 c	25,2 ab	16,9 c
60	39,3 b	0,24 a	5,1 b	0,5 a	25,0 ab	12,6 a
90	47,6 d	0,25 ab	4,9 b	3,0 c	25,0 ab	12,0 a
120	27,2 a	0,30 bc	5,0 b	3,4 c	25,7 ab	14,6 b
150	44,3 c	0,35 c	3,8 a	1,5 b	24,4 b	16,4 c
CV (%)	20,1	24,0	22,9	64,5	1,7	13,9

Teste: Tukey a um nível de 5% de probabilidade



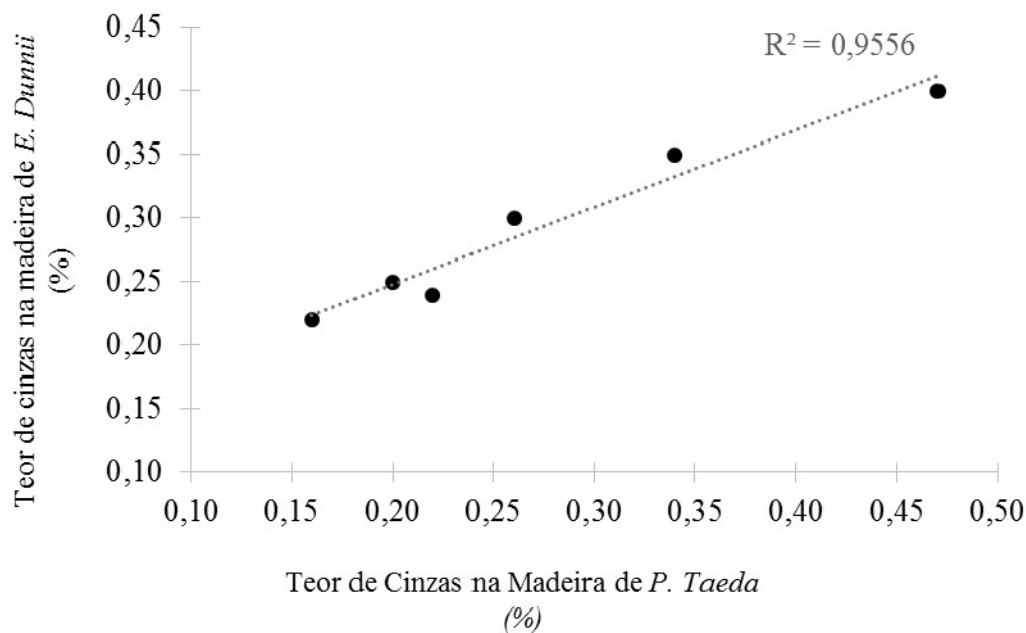
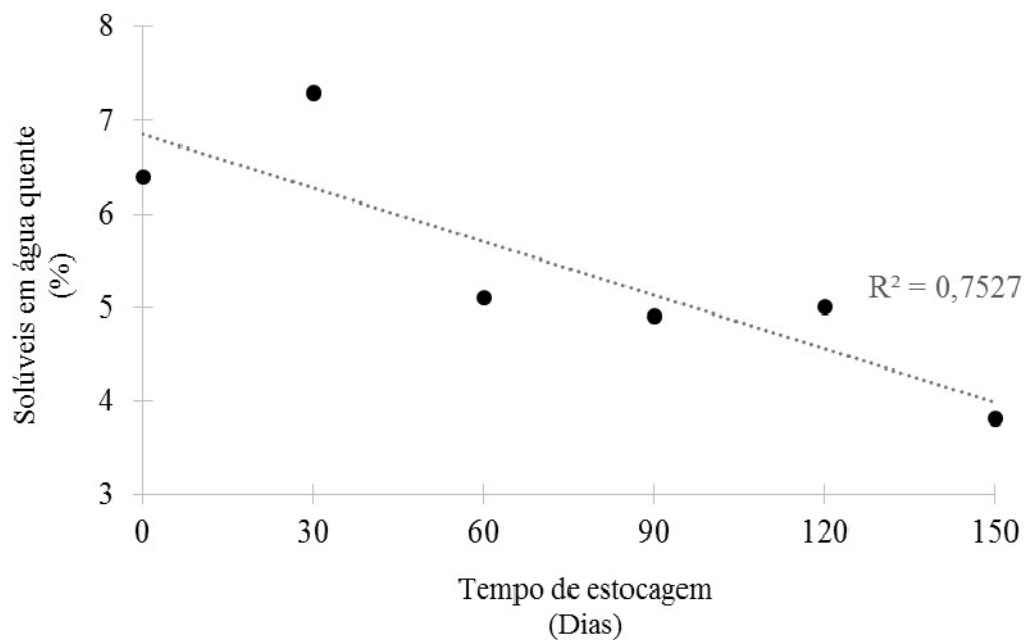
O teor de cinzas encontrado para a madeira recém abatida de 0,22% é similar ao encontrado por Jardim *et al.* (2017) que relatou valores entre 0,14 e 0,23% para híbridos de *Eucalyptus dunnii* com outras espécies e inferior ao reportado por Gallo (2018) que encontrou uma média de 0,64% para a mesma espécie.

Ferreira *et al.*, (1997) que reportou valores entre 0,55 e 0,83%, também para a mesma espécie. Os valores variaram ao longo do período de estocagem, em proporção muito próxima do que foi observado com a madeira de *P. taeda* de forma a apresentar um índice de correlação muito alto ( $R^2$  0,96) conforme mostrado no Gráfico 13.

Isto reforça que a elevação do teor de cinzas não foi decorrente da oxidação da matéria orgânica e sim de fatores externos, tendo como possibilidades a lixiviação de compostos inorgânicos para interior da madeira, embora esta variável não tenha apresentado correlação com as condições climáticas analisadas conforme mostrado na Tabela 5.

O teor de solúveis em água quente, que incluem substâncias como gomas, taninos, açúcares, corantes, e amidos (DA SILVA OLIVEIRA *et al.*, 2005) se reduziu a medida em que o tempo de estocagem avançou, apresentando correlação significativa ( $P < 0,05$ ) com o tempo de estocagem ( $R^2$  0,76) conforme pode ser observado no Gráfico 14.

Silverio (2009) em seu estudo sobre as modificações nos extrativos solúveis em Acetona, na madeira de toras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna* estocadas em pilhas por até 180 dias também observou redução no teor de extrativos ao longo do tempo, concluiu que taxa de redução dos extrativos foi maior nos 60 primeiros dias, chegando a 69,6% no final do período de avaliação, corroborando com os dados encontrados neste estudo para a solubilidade em água quente. Embora neste estudo a redução encontrada foi de 40% em relação ao teor encontrado na madeira recém abatida.

Gráfico 13 – Relação entre o Teor de Cinzas na Madeira de *P. taeda* e *E. dunnii*Gráfico 14 – Tempo de estocagem toras de *Eucalyptus dunnii* e o Teor de Solúveis em Água Quente.

Já Leite (2010) que também estudou entre outros, o efeito estocagem da madeira de *Eucalyptus* ssp. em toras por um período de até 154 dias sobre o teor de extrativos em álcool/tolueno relatou valores entre 1,5 e 1,9% durante este período, não sendo identificado pelo autor redução significativa.

Na análise multivariada dos dados da análise química da madeira onde foram considerados os dados meteorológicos, verificou-se que existe forte correlação ( $R^2$  1,00) entre o teor de extrativos solúveis em água quente e as variáveis: Extrativos solúveis em diclorometano; temperatura ambiente e precipitação pluviométrica do período de estocagem, conforme Equação 2.

Equação 2 – Equação para estimar o teor de solúveis em água quente para *Eucalyptus dunnii*

$$y = 0,2918 b_1 - 0,00465 b_2 - 0,4007 b_3 + 11,132$$

Onde :

Y – Teor de solúveis de água quente (%)

$b_1$  – Teor de solúveis em diclorometano (%)

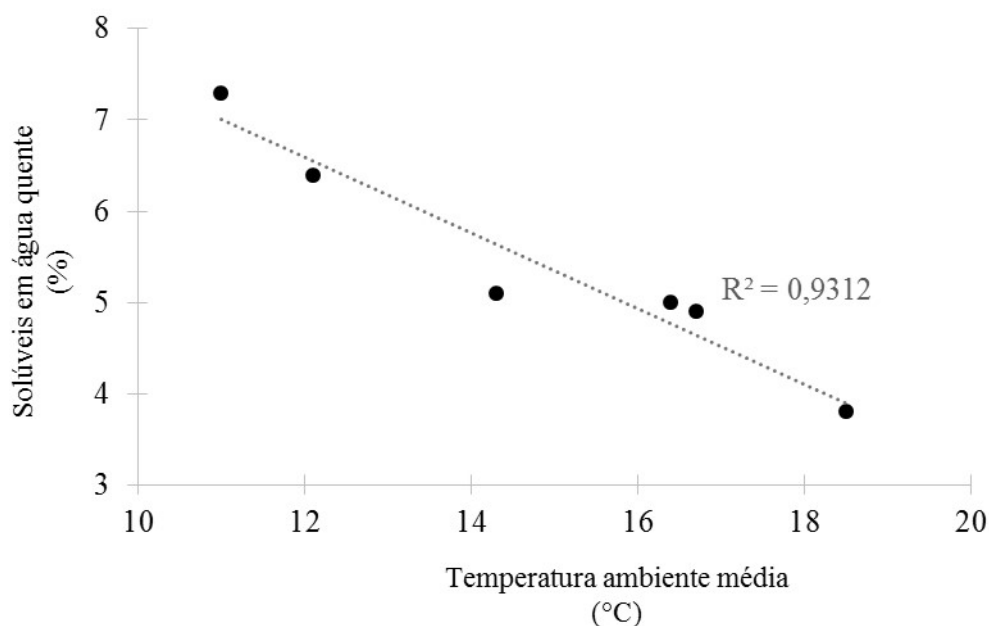
$b_2$  – Precipitação pluviométrica (mm)

$b_3$  – Temperatura média ambiente (°C)

A elevação gradual da temperatura ambiente decorrente da transição das estações de inverno e outono, mostrou forte correlação ( $R^2$  0,93;  $P < 0,05$ ) com o teor de solúveis em água quente, na madeira das toras de *Eucalyptus dunnii* conforme pode ser observado no Gráfico 15. Isto indica que a temperatura ambiente tem influência sobre a dinâmica das reações de disponibilização e degradação destes compostos, e isto possivelmente se deve pelo aumento da velocidade das reações químicas e enzimáticas pelo efeito do aumento da temperatura da madeira.

Esta relação entre a velocidade das modificações químicas da madeira a temperatura ambiente já foi mencionada por Silvério (2008) o qual afirma que durante o inverno a hidrólise dos ésteres da madeira é consideravelmente reduzida em relação aos meses de verão quando as altas temperaturas elevam a taxa de hidrólise. Koskinen (2000) faz referência sobre a influências das estações do ano na estocagem da madeira, recomendando que o período máximo e estocagem no verão deve ser de 30 dias.

Não foram identificadas correlações significantes ( $P > 0,05$ ) entre teor de cinzas, solúveis em diclorometano, lignina Krason, e solúveis em NaOH 1%, conforme mostrado na Tabela 9, que apresenta os índices de correlação entre a composição químicas da madeira e os dados meteorológicos do período de estocagem da madeira de *Eucalyptus dunnii*.

Gráfico 15 – Tempo de estocagem toras de *Eucalyptus dunnii* e Solúveis em Água quente.

Os extrativos em Diclorometano mostraram forte oscilação durante o período de estocagem, variando entre 0,5 e 3,4 %, não sendo identificada nenhuma tendência de redução, mesmo nos períodos mais longos da estocagem. Isto remete que a elevação dos extrativos lipofílicos indica uma taxa de disponibilização destes compostos por reações químicas e enzimáticas, conforme já mencionado muito superior à taxa de lixiviação destes.

Na madeira recém colhida, o valor encontrado de 0,60%, foi superior ao relatado por Ferreira et al.(1997) que relatou valores entre 0,28 e 0,37% para a mesma espécie. Este mesmo comportamento foi observado para o teor de extrativos em diclometano, onde os valores encontrados variaram entre 0,5% para madeira recém colhida e 3,4% aos 120 dias de estocagem.

O teor de lignina insolúvel encontrado para as duas espécies na madeira recém abatida está de acordo com citado por Sjöström (1993), sendo  $28 \pm 3\%$  para madeira de coníferas e de  $20 \pm 4\%$  para madeira de folhosas.

Houve baixa influência do tempo de estocagem sobre este componente da madeira, uma vez que a degradação da Lignina é usualmente mais lenta que dos demais componentes da madeira (HOFMANN et al., 2018), mas sua participação na composição da madeira pode ser alterada após longos períodos de estocagem pela decomposição de polissacarídeos, que neste caso afeta a relação de massa entre a lignina e os polissacarídeos restantes, elevando sua participação na composição da madeira (SJÖSTRÖM, 1993).

Tabela 9 – Coeficientes de correlação de Pearson composição químicas da madeira de *Eucalyptus dunnii* e dados meteorológicos do período de estocagem.

Parâmetros analisados na madeira Tempo de estocagem e dados climáticos	Teor de umidade (%)	Teor de Cinza (%)	Solúveis em água quente (%)	Solúveis em Diclorometano (%)	Lignina Klason (%)	Solúveis em NaOH (%)
Tempo estocagem (dias)	-0,46 <sup>ns</sup>	0,27 <sup>ns</sup>	-0,87 *	0,35 <sup>ns</sup>	-0,13 <sup>ns</sup>	0,16 <sup>ns</sup>
Temperatura ambiente (°C)	-0,41 <sup>ns</sup>	-0,04 <sup>ns</sup>	-0,96 *	0,18 <sup>ns</sup>	-0,26 <sup>ns</sup>	-0,12 <sup>ns</sup>
Umidade relativa do ar (%)	-0,18 <sup>ns</sup>	-0,66 <sup>ns</sup>	0,53 <sup>ns</sup>	-0,23 <sup>ns</sup>	0,54 <sup>ns</sup>	-0,61 <sup>ns</sup>
Precipitação pluviométrica (mm)	-0,60 <sup>ns</sup>	0,29 <sup>ns</sup>	-0,57 <sup>ns</sup>	0,50 <sup>ns</sup>	0,34 <sup>ns</sup>	0,03 <sup>ns</sup>
Velocidade média ventos (m/s)	-0,41 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>ns</sup>	-0,89 *	0,19 <sup>ns</sup>	-0,18 <sup>ns</sup>	-0,07 <sup>ns</sup>
Radiação solar (MJ/m <sup>2</sup> /dia)	-0,21 <sup>ns</sup>	0,47 <sup>ns</sup>	-0,76 <sup>ns</sup>	0,19 <sup>ns</sup>	-0,40 <sup>ns</sup>	0,46 <sup>ns</sup>

<sup>ns</sup> – Correlação não significativa a o nível de 5% de probabilidade

\* – Correlação significativa ao nível de 5% de probabilidade

Contudo, apesar de suas propriedades recalcitrantes, a lignina também é degradada pela ação de fungos xilófagos, que segundo PAES et al. Apud Trevisan et al. (2008) são classificados em fungos de podridão-branca, de podridão-parda e de podridão-mole sendo que a lignina é apenas ligeiramente degradada pelos fungos de podridão-parda e, mais intensamente, pelos fungos de podridão-branca e de podridão-mole. Contudo as variações no teor de lignina observados para *Pinus taeda* foi insignificante entre o encontrado na madeira recém abatida e após 150 dias de estocagem, o mesmo ocorrendo para a madeira de *Eucalyptus dunnii*.

Para a solubilidade em solução de Hidróxido de Sódio 1% não foi identificada nenhuma tendência estatisticamente relevante ( $P < 0,05$ ) dos resultados no decorrer do período de estocagem, sendo que os resultados variaram entre 13,6 e 16,9%, indicando que estes resultados provavelmente não estão associadas a degradação de carboidratos, o que indica resistência desta espécie a degradação. Isto também foi apontado por Brand e Muniz (2012) onde para esta mesma espécie de eucalipto não observaram elevação na solubilização de carboidratos de baixo peso molecular por um período de até 6 meses de estocagem.

### 5.2.2 Composição química polpa celulósica

Os resultados da composição química da celulose no que tange ao teor de açúcares (glicana, xilana, manana, arabinana e galactana) e lignina insolúvel e solúvel estão apresentados na Tabela 10 para as polpas obtidas a partir da madeira de *Eucalyptus dunnii*.

Tabela 10 – Análise Química Polpa Celulósica de *Eucalyptus dunnii* em função do tempo de estocagem

Tempo de estocagem (Dias)	Glicana (%)	Xilana (%)	Manana (%)	Arabinana (%)	Galactana (%)	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)
0	65,33 ab	14,50 c	n.d.	0,19 ab	0,64 a	13,55 a	3,94 a
30	66,18 ab	12,69 ab	n.d.	0,21 bc	0,80 bc	14,99 b	2,75 b
60	66,87 b	13,38 b	n.d.	0,19 abc	0,75 b	14,43 b	2,83 b
90	66,07 ab	12,37 a	n.d.	0,18 a	0,99 d	14,68 b	2,71 b
120	64,84 a	13,19 ab	n.d.	0,21 c	0,86 c	14,58 b	2,72 b
150	65,61 ab	13,28 b	n.d.	0,19 ab	0,85 c	14,93 b	2,67 b
CV (%)	1,08	5,54	n.d.	5,55	14,44	3,61	16,77

Teste: Tukey a um nível de 5% de probabilidade

n.d – Não detectado

Ao fixar o número kappa como parâmetro de controle, os resultados do teor de lignina não apresentaram variação significativa entre os tratamentos validando assim, o controle do grau de cozimento.

Apesar de nenhum dos parâmetros analisados mostrar correlação significativa com o tempo de estocagem da madeira por regressão, quando comparadas as médias dos resultados encontrados para xilanas, galactanas e lignina solúvel e lignina insolúvel, entre a madeira recém colhida e os demais tempos de estocagem, percebe-se que houve diferença significativa entre estes, conforme mostrado na Tabela 9, indicando que estes compostos podem ser afetados, já nos primeiros 30 dias de estocagem.

Ao analisar a madeira de vários clones de híbridos de *Eucalyptus dunnii* com outras espécies de eucaliptos, Jardim *et al.* (2017) encontrou em média 46,4% de glicanas, 12,4% de xilanas, 1,0% de galactanas, 0,92% de mananas, 0,30% de arabinanas e 4,6% de Lignina Solúvel. Ao considerar estes valores como prováveis para a madeira testada neste experimento, observa-se que os valores das xilanas foram relativamente preservados no processos de polpação, com um valor esperado de 16,2% para um valor encontrado de 14,2%. Não foram detectadas mananas nas amostras indicando que sua concentração é desprezível.

### 5.2.3 Produção da polpa celulósica

Na tabela 11 estão apresentados os resultados de rendimento do processo de polpação em percentual, teor de rejeitos, consumo de energia expresso pelo Fator H, consumo de reagentes, representado pelo Álcali Efetivo do licor preto e geração de sólidos no processamento das amostras de *Eucalyptus dunnii*.

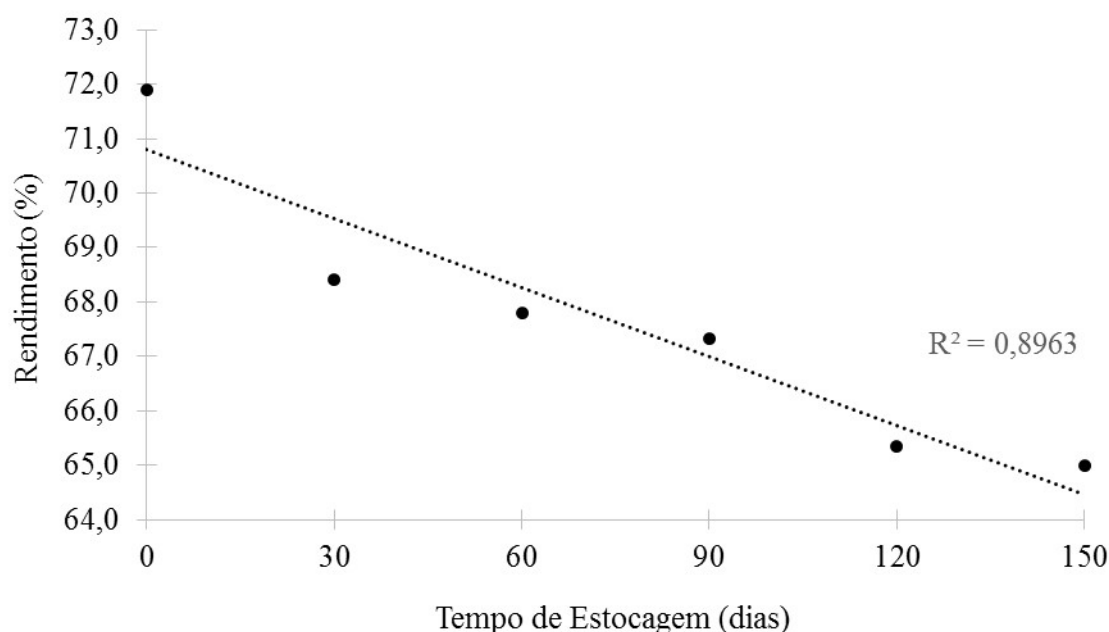
Tabela 11 – Parâmetros Celulose *Eucalyptus dunnii* em função do tempo de estocagem

Tempo de estocagem (Dias)	Rendimento (%)	Teor de Rejeitos (%)	Fator H	Álcali Efetivo Licor Preto (g/l)	Sólidos Totais Licor Preto (%)	Sólidos Orgânicos Licor Preto (%)
0	71,9 c	44,9 a	161 a	7,3 bc	10,4 a	5,8 a
30	68,4 b	44,6 a	234 b	6,4 ab	11,8 c	7,3 c
60	67,8 b	43,0 a	236 b	7,3 bc	11,6 c	6,8 b
90	67,3 b	45,8 a	238 b	7,5 c	11,0 b	6,7 b
120	65,3 a	43,9 a	248 b	6,2 a	11,5 c	7,4 c
150	65,0 a	46,3 a	254 b	6,8 ab	11,5 c	7,0 bc
CV (%)	3,7	2,7	2,7	7,7	4,6	8,4

Teste: Tukey a um nível de 5% de probabilidade

Para o *E. dunnii* foi observado, conforme mostrado no Gráfico 16, um comportamento semelhante ao observado para *P. taeda* com redução do rendimento a medida em que o tempo de estocagem avança, para o *E. dunnii* o efeito no rendimento foi mais pronunciado, sendo encontrado uma redução de 4,1% para 60 dias e de 6,9% para 150 dias de estocagem.

Koskinen (2000) observou redução de rendimento de 2,5% para *Betula* sp. (Folhosa) após a madeira em toras permanecer estocada por três verões na região sul da Finlândia. O autor reforça ainda que esta redução no rendimento bruto levou a um acréscimo no consumo de madeira por tonelada de celulose não branqueada de 10 à 15% para *Pinus*, aproximadamente 5% para *Picea* sp. (*Spruce*) e de 0 à 35% para *Betula* sp.

Gráfico 16 – Rendimento polpa *Eucalyptus dunnii* em função do tempo de estocagem

A análise de regressão multivariada mostrou ainda que além do tempo de estocagem, o Fator H também mostrou influência sobre o rendimento, de forma que quando inserido na equação de predição do rendimento é melhorada com a elevação do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,90 quando se considera somente o tempo de estocagem para 0,97 quando se considera na equação também o Fator H conforme mostrado na equação 3 a seguir.

Equação 3 – Equação para estimativa rendimento para *Eucalyptus dunnii*

$$y = 76,53 - 0,02911 b_1 - 0,03011 b_2$$

Onde :

y =

b1 = Tempo de estocagem em dias

b2 = Fator h

A análise de regressão múltipla considerando como variável dependente o rendimento e como variáveis independentes o teor de umidade, teor de cinzas, solúveis em água quente, diclorometano, em hidróxido de sódio 1% e o teor de lignina não apresentaram interação estatisticamente significativa ( $P > 0,05$ ). Quando considerado como variáveis independentes os resultados de glicanas, xilanas, mananas, arabinanas, galactanas, lignina insolúvel e lignina



solúvel, a regressão múltipla retornou como interação significativa somente o teor de lignina solúvel ( $P < 0,05$ ) e um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,76. Indicando que a medida que o rendimento decai o teor de lignina solúvel também decai.

Para Lemos de Moraes; Do Nascimento; Carrijo de Melo, (2005) as ligninas de folhosas apresentam maior solubilidade em ácido que as de coníferas, por esta razão a fração de ligninas solúveis é mais significativa em folhosas, e a redução de seus valores na polpa indica que uma quantidade maior de lignina foi solubilizada no cozimento.

Não foi observada variação significativa no teor de rejeitos, que oscilaram entre 43,0 e 46,3% valores altos, se comparados com os dados citados pela literatura, Jardim et al (2017) encontrou 0,4% para cozimentos de clones de *E. Dunnii*, para um número Kappa de 20. Bassa; Silva Junior; Sacon (2007) encontrou 0,01% para *E. urophilla*. Ferreira et al. (1997) reportou um teor de rejeitos entre 0,17 e 0,50% para *E. dunnii* no Kappa de 18, muito inferiores ao encontrado neste estudo. Isto pode ser justificado pelo baixo grau de deslignificação empregado, decorrente do alto número Kappa.

Este alto teor de rejeitos pode dificultar a produção industrial de polpas com este grau de cozimento, uma vez que pode sobrecarregar os separadores de nós ou exigir maior carga de refinadores.

#### 5.2.4 Propriedades mecânicas do papel

Na tabela 12 a seguir estão apresentados os resultados de resistência à compressão (SCT), resistência ao estouro e de resistência a tração das polpas de *Eucalyptus dunnii* refinada à um grau de drenagem de 30, 45 e 55°SR.

Não foram identificadas tendências de redução em nenhuma das propriedades mecânicas avaliadas em função do tempo de estocagem para os níveis de refinação testados. Apesar da análise química da madeira e da celulose indicar que a composição química da madeira foi alterada pela estocagem, que impactaram no rendimento da polpa celulósica.

Estas modificações não foram suficientes para promover alterações significativas na propriedades mecânicas da polpa nas condições de refinação testadas. Isto também foi evidenciado quando foi correlacionado as propriedades mecânicas com as características químicas da madeira da celulose e não foi identificado nenhuma correlação significativa ( $P < 0,05$ ) conforme mostrado na tabela de correlações do apêndice 2.

Tabela 12 – Resultados das propriedades mecânicas das polpas de *Eucalyptus Dunnii*

Tempo de estocagem (Dias)	Resistência à Compressão (kN/m)			Resistência ao Estouro (kPa)			Resistência à Tração (kN/m)		
	30°SR	45°SR	55°SR	30°SR	45°SR	55°SR	30°SR	45°SR	55°SR
0	1,53 A ab	1,76 B b	1,82 B ab	158 C b	191 B a	210 A a	3,08 C a	3,53 B a	3,91 A b
30	1,68 A d	1,80 B b	1,92 C cd	190 B d	227 A b	234 A b	3,55 C b	3,94 B b	4,22 A c
60	1,65 A cd	1,98 A c	1,87 B bc	211 B e	276 A c	271 A d	3,73 B c	4,65 A c	4,55 A e
90	1,53 C a	1,68 B a	1,81 A a	147 C a	184 B a	214 A a	3,02 C a	3,48 B a	4,73 A a
120	1,62 C cd	1,81 B b	1,92 A d	176 C c	222 B b	248 A c	3,42 C b	4,08 B b	4,40 A d
150	1,60 B bc	1,77 A b	1,80 A ab	196 C d	224 B b	238 A bc	3,50 C b	3,89 B b	4,36 A cd
CV(%)	3,9	5,7	3,0	13,6	14,8	9,6	8,2	10,8	7,5

Médias seguidas da mesma letra maiúscula não diferem entre si na mesma linha e médias seguidas da mesma letra minúscula não diferem entre si na mesma coluna a um nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

As curvas de refino se mostraram muito similares, não sendo identificada tendência de comportamento ao longo do tempo de estocagem conforme pode ser observado nos Gráficos 17, 18 e 19.

Gráfico 17 – Curvas de resposta a refinação para resistência à compressão - SCT para cada período de estocagem estudado

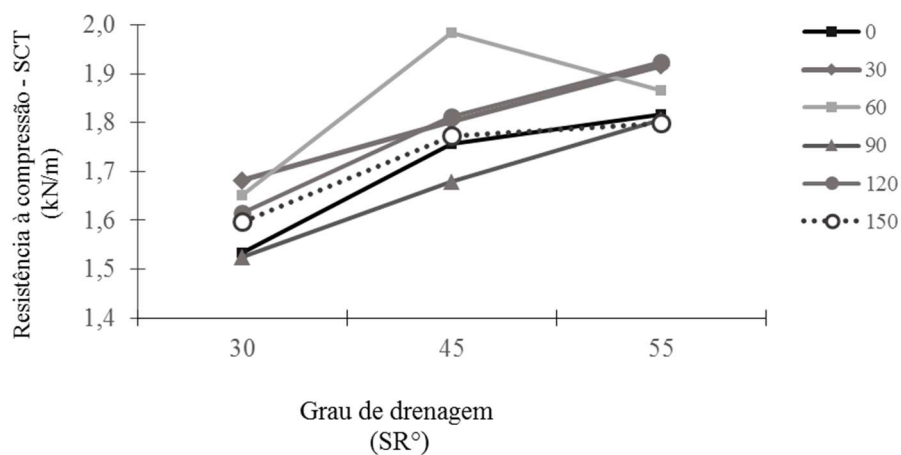


Gráfico 18 – Curvas de resposta a refinação para resistência ao estouro para cada período de estocagem estudado

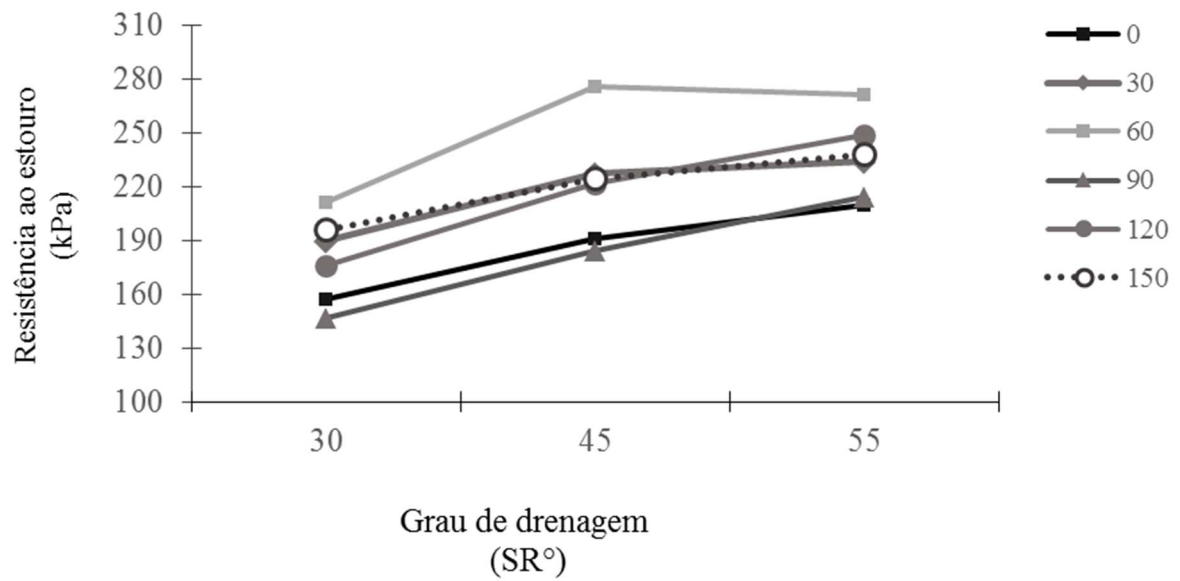
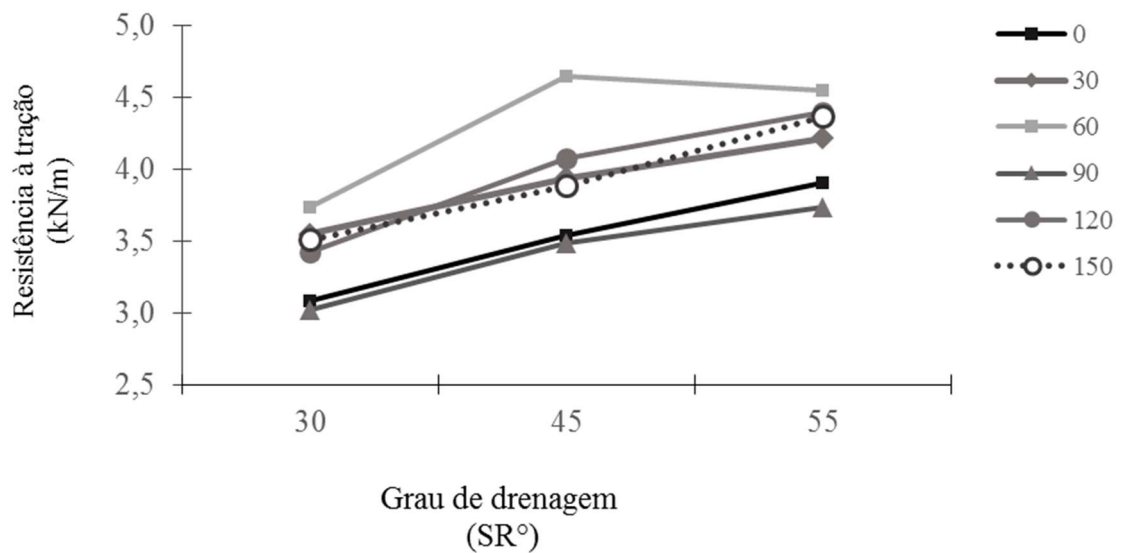


Gráfico 19 – Curvas de resposta a refinação para resistência à tração para cada período de estocagem estudado





## 6 CONCLUSÕES

### 6.1 *Pinus taeda*

O teores de umidade, extrativos em água quente, extrativos em diclorometano, lignina insolúvel e cinzas variaram ao longo do período de estocagem, sendo que os extrativos em água quente e em diclorometano apresentaram redução significativa após 120 dias de estocagem. O teor de solúveis em NaOH 1% na madeira se eleva à medida que o tempo de estocagem avança.

O consumo de reagentes na polpação, mesurado pelo álcali ativo residual no licor preto variou ao longo do tempo de estocagem, mas foi superior em todos os período ao do obtido na polpação da madeira recém colhida. O rendimento em polpa e teor de rejeitos na celulose decaem a medida que o tempo de estocagem avança ao passo que o consumo de energia térmica, teor de sólidos orgânicos no licor preto se elevam.

Quanto da composição química da polpa celulósica, os teores de glicanas, arabinanas, galactanas, lignina insolúvel, lignina solúvel na polpa de celulose não foram afetados pelo tempo de estocagem. O teor de mananas se elevou ao passo que o teor de xilanas se reduziu a medida em que o tempo de estocagem avançou.

As propriedades mecânicas do papel não foram afetadas nos primeiros 120 dias de estocagem, mas foram severamente afetadas após 150 dias de estocagem. Contudo as perdas de resistência mecânica podem ser compensadas com a aplicação de maior energia de refinação.

Considerando-se as variáveis estudadas, recomenda-se que o tempo de estocagem da madeira em toras de *Pinus taeda* com casca deve ser inferior a 30 dias a fim de minimizar as perdas no rendimento, consumo de energia e geração de sólidos orgânicos para o sistema de recuperação de químicos.

### 6.2 *Eucalyptus dunnii*

O teor de umidade, extrativos em diclorometano e solúveis em NaOH 1% variaram ao longo do tempo de estocagem.

O teor de extrativos solúveis em água quente decai a medida em que o tempo de estocagem avança chegando a uma redução de 40% aos 150 dias de estocagem e apresentou forte correlação com a temperatura média ambiente do local de estocagem.

. O teor de hemiceluloses na polpa celulósica cai a medida em que o tempo de estocagem avança, sendo evidenciado uma redução de 8% aos 150 dias de estocagem.

O rendimento em polpa celulósica cai em função do tempo de estocagem, sendo a redução de 5,7% para 60 dias de estocagem e de 9,6% para 150 dias.

As propriedades mecânicas do papel não foram reduzidas com a estocagem da madeira.

Considerando-se as variáveis estudadas, recomenda-se que o tempo de estocagem da madeira em toras de *Eucalyptus dunnii* com casca deve ser inferior a 30 dias a fim de minimizar as perdas no rendimento.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14003:1997 Pasta celulósicas - Determinação da consistência. Rio de Janeiro, Brasil. 1997

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14577:2017 Pasta celulósica e madeira - Determinação do material solúvel em água. Rio de Janeiro, Brasil. 2017

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14853:2010 Madeira - Determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, Brasil. 2010

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14929:2017 Madeira - Determinação do teor de umidade de cavacos - Método por secagem em estufa. Rio de Janeiro, Brasil. 2017

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7989:2010 Pastas celulósicas e madeira – Determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro, Brasil. 2010

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7990:2010 Madeira - Determinação do material solúvel em hidróxido de sódio a 1%, Rio de Janeiro, Brasil. 1997

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR ISO 1924-3:2006 Papel e cartão - Determinação das propriedades de tração Parte 3: Método de velocidade constante de alongamento (100 mm/min), Rio de Janeiro, Brasil. 2010

ALÉN, R. Structure and chemical composition of wood. **Forest products chemistry**, v. 3, p. 11-57, 2000.

AMPESSAN, C.G.M. et al. Otimização do tempo de estocagem de cavacos de *Pinus taeda* e *Pinus elliottii* para a produção de celulose e papel. **Scientia Forestalis**, v. 43, nº 108, p. 885-893, 2015

BALLONI, C.J.V. Caracterização física e química da madeira de *Pinus elliottii*. **Trabalho de Graduação apresentado no Campus Experimental de Itapeva-Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito para a conclusão do curso de Engenharia Industrial Madeireira**, 2009.

BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. *Química da madeira*. Piracicaba, SP, ESALQ, 1985. 125p.

BARRICHELO, L.E.G; BRITO, J.O. **A utilização da madeira na produção de celulose**. Circular Técnica, p. 1-16, 1979.

BASSA, A.G.M.C.; SILVA JUNIOR, F.G. da; 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**, v. 75, p. 19-29, 2007.

BIERMANN, C.J. **Handbook of pulping and papermaking**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1996. 754 p.

BRAND, M.A. **Qualidade da biomassa florestal para o uso na geração de energia em função da estocagem**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba

BRAND, M.A.; MUÑIZ, G.I.B. Influência da época de colheita e da estocagem na composição química da biomassa florestal. **Floresta e Ambiente**, v. 19, n. 1, p. 66-78, 2012.

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

COSTA, M.M.; COLODETTE, J.L. The impact of kappa number composition on eucalyptus kraft pulp bleachability. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 1, p. 61-71, 2007.

D'ALMEIDA, M.H.O.; **Celulose e Papel, Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica**, SENAI-IPT: São Paulo, 1981.

DA SILVA OLIVEIRA, J.T. et al. Influência dos extrativos na resistências ao apodrecimento de seis espécies de madeira. **Revista Árvore**, v. 29, n. 5, 2005.

DE MUÑIZ, B.I.G. **Caracterização e desenvolvimento de modelos para estimar as propriedades e o comportamento na secagem da madeira de Pinus elliottii Engelm. e Pinus taeda L.** 1993. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba

ESKELINEN S. **Fluff pulps** In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H; NISKANEN, K. (Eds). **Papermarking Science and Technology**. Helsinki: Fapet Oy. 1999. v.16 p.95-106

FAVARO, J.S.C. **Estudos da polpação kraft, branqueamento e refino de eucalyptus grandis x eucalyptus urophylla**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá

FERREIRA, G.W. et al. Qualidade da celulose kraft-antraquinona de Eucalyptus dunnii plantado em cinco espaçamentos em relação ao Eucalyptus grandis e Eucalyptus saligna. **Ciência Florestal**, v. 7, n. 1, p. 41-63, 1997.

GALLO, R. **ESPECTROSCOPIA NIR NA SELEÇÃO DE CLONES DE Eucalyptus dunnii PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE**. 2018. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa.

GARSTANG, J. et al. Identification and characterisation of factors affecting losses in the large-scale, nonventilated bulk storage of wood chips and development of best storage practices. DTI/Pub URN, v. 2, n. 1535, p. 119, 2002.

GOMIDE, J.L. Tecnologia e química da produção de celulose. Viçosa-MG. Laboratório de Celulose e Papel, Universidade Federal de Viçosa, 2006.

GOMIDE, J.L. et al. Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft. **Revista Árvore**, v. 34, n. 2, p. 339-344, 2010.

GRACE, T.M. & MALCOLM, E.W. Ed. Pulp and paper manufacture. Volume 1: Alkaline pulping. Atlanta, TAPPI, 1989. 637p

GULLICHSEN, J; FOGELHOLM, C.J. **Chemical pulping**. Fapet Oy, 1999



GUTIÉRREZ, A.; RODRÍGUEZ, I.M.; DEL RIO, J.C. Chemical characterization of lignina and lipid fractions in industrial hamp bast fibers used for manufacturing high-quality paper. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 54, p. 2138-2144, 2006.

GUTIÉRREZ, A. et al. The biotechnological control of pitch in paper pulp manufacturing. **TRENDS in Biotechnology**, v. 19, n. 9, p. 340-348, 2001.

HOFMANN, N. et al. Drying effects and dry matter losses during seasonal storage of spruce wood chips under practical conditions. **Biomass and Bioenergy**, v. 111, p. 196-205, 2018.

ISO - International Organization for Standardization. ISO 302:2015 Pulps – Determination of kappa number. Genebra, Suíça. 2015

ISO - International Organization for Standardization. ISO 5267-1:1999 Pulps – Determination of drainability – Part 1 Schopper-Riegler Method. Genebra, Suíça. 1999

JARDIM, J.M. et al. Avaliação da qualidade e desempenho de clones de eucalipto na produção de celulose. **O PAPEL**, v. 78, n. 11, p. 122-129, 2017.

KAINULAINEN, M; SÖDERHJELM, L. **End-use properties of packaging papers and boards. Pulp and Paper Testing, Papermaking Science and Technology**, Book, v. 17, p. 217-231, 1999.

KAJANTO, I. Structural Mechanics of Paper and Board. **Paper Physics, Papermaking Science and Technology**, Book, v. 16, p. 193-221, 1998

KIBBLEWHITE, R.P.; RIDDELL, M.J.C.; SHELBOURNE, C.J.A. Kraft fibre and pulp qualities of 29 trees of New Zealand grown Eucalyptus nitens. **Appita Journal**, Carlton, v. 51, n. 2, p. 114-121, 1998

KIVIRANTA, A. Paperboard grades. **Paper and Board Grades, Papermaking Science and Technology**, Book, v. 18, p. 54-72, 2000.

KLINE, J.E. **Paper and paperboard: manufacturing and converting fundamentals**. Backbeat Books, 1991.

KLOCK, U. et al. Química da madeira. **Fupec, Curitiba**, 2005.

KOSKINEN, K. Wood handling applications. **Chemical Pulping**, v. 6, p. 331-491, 2000.

LEITE, F.P. et al. Investigação do tempo de secagem no teor de umidade e nas características físicas e químicas da madeira para produção de celulose. In: **42o Congresso e Exposição Internacional de Celulose e Papel-ABTCP**, São Paulo. 2010.

LEMO DE MORAIS, S.A.; DO NASCIMENTO, E.A.; CARRIJO DE MELO, D. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I-estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, 2005.

LEVLIN, J.E. **General physical properties of paper and board. Pulp and Paper Testing, Papermaking Science and Technology**, Book, v. 17, p. 136-161, 1999.

LIN, S.Y.; DENCE, C.W. **Methods in lignin chemistry**. Springer series in wood science, 1992. 578p.

- LUMIAINEN, J. Refining of chemical pulp. **Papermaking part**, v. 1, p. 86-122, 2000.
- MARKSTRÖN, H. **Métodos e Instrumentos de Prueba para el Cartón Corrugado**. Kista: Lorentzen & Wettre, 1999. 102 p
- MOKFIENSKI, A. et al. Importância da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira de eucalipto no desempenho da linha de fibra. **Colóquio internacional sobre celulose Kraft de Eucalipto**, v. 1, p. 15-38, 2003.
- NISKANEN, K.; KÄRENLAMPI, P. In-plane tensile properties. **Paper physics**, v. 16, p. 172, 1998.
- PICINATTO FILHO, V. **Avaliação de danos causados por roedores silvestres em *Pinus taeda* L. como subsídio ao manejo de pragas florestais, Santa Catarina/Brasil**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Engenharia Florestal, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages
- RETULAINEN, E; NISKANEN, K.; NILSEN, N. **Fibers and bonds**. **Paper physics**, v. 16, p. 54-87, 1998.
- SARKANEN, K.V.; HERGERT, H.L. **Lignins: occurrence, formation, struture and reaction**. New York: Wiley, 1971. 916p.
- SCAN - Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee. SCAN-N 2:88 White and Green Liquors Total, Active and Effective Alkaly. Stockholm, Suécia. 1988
- SEGURA, T.E.S.; SILVA JÚNIOR, F.G. Influência do Fator H e da carga alcalina na polpação kraft de *Corymbia citriodora*. **Proceedings of VI Simpósio de Pós-Graduação em Ciências Florestais/II Simpósio de Ciência e Tecnologia do RJ, Rio de Janeiro**, 2010.
- SILVÉRIO, F.O. et al. Effect of storage time on the composition and content of wood extractives in Eucalyptus cultivated in Brazil. **Bioresource technology**, v. 99, n. 11, p. 4878-4886, 2008.
- SILVÉRIO, F.O. et al. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore, Viçosa, MG**, v. 30, n. 6, p. 1009-1016, 2006.
- SIXTA, H. (Ed.). **Handbook of pulp**. Weinheim, Germany: Wiley-vch, 2006.
- SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2. ed. San Diego: Elsevier, 1993. 289 p.
- STEIN, F.R. Avaliação técnica do tempo de estocagem da madeira. **Monografia Lato Sensu em tecnologia de celulose e papel, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais**, 2003.
- STURION, J.A.; TOMASELLI, I. Influência do tempo de estocagem de lenha de bracatinga na produção de energia. **Embrapa Florestas-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 1990.
- SUNDHOLM, P. Mill operations in production of main paper and board grades. **Papermaking Part 1, Stock Preparation and Wet End**, p. 12-53, 2000.
- TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry. T 211 om-16 Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C, Atlanta, Ga. 2016

TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry. T 650 om-15 Solids content of black liquor. TAPPI, Atlanta, Ga. 2015

TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry. T 807 om-16 Bursting strength of linerboard, Test Method, Atlanta, Ga. 2016

TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry. T 818 cm-18 Ring crush of paperboard (flexible beam method), Test Method, Atlanta, Ga. 2018

TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry. T 826 om-13 Short span compressive strength of containerboard, Test Method, Atlanta, Ga. 2013

THÖRNQVIST, T. Drying and storage of forest residues for energy production. **Biomass**, v. 7, n. 2, p. 125-134, 1985.

TREVISAN, H.; MARQUES, F.M.T.; DE CARVALHO, A.G. Degradação natural de toras de cinco espécies florestais em dois ambientes. **Floresta**, v. 38, n. 1, 2008.

TRUGILHO, P.F.; LIMA, J.T.; MENDES, L.M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de Eucalyptus saligna. **Cerne**, v. 2, n. 1, p. 94-111, 1996.

TUTUS, A; ATES, S.; DENIZ, I. Pulp and paper production from Spruce wood with kraft and modified kraft methods. **African Journal of Biotechnology**, v. 9, n. 11, p. 1648-1654, 2010.

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

ZANUNCIO, A.J.V. et al. Secagem ao Ar Livre da madeira para produção de carvão vegetal. **Floresta e Ambiente**, v. 21, n. 3, p. 401-408, 2014.

ZANUNCIO, A.J.V.; COLODETTE, J.L. Teores de lignina e ácidos urônicos na madeira e polpa celulósica de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 35, n. 2, p. 341-347, 2011.



## APÊNDICES

### Apêndice 1 – Tabela de correlação entre análise química da madeira, análise química da celulose e dados dos cozimentos – *Pinus taeda*

Varáveis	Tempo de estocagem (dias)	Teor de umidade (%)	Teor de Cinza (%)	Solúveis em água quente (%)	Solúveis em Diclorometano (%)	Lignina Klason (%)	Solúveis em NaOH (%)	Rendimento bruto (%)	Teor de Rejeitos (%)	Fator H	Alcali Efetivo Licor Preto (g/l)	Sólidos Totais Licor Preto (%)	Sólidos Orgânicos Licor Preto (%)	Glicana (%)	Xilana (%)	Mananas (%)	Arabinana (%)	Galactana (%)	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)
Resistência à compressão SCT - 30°SR (KN/m)	-0,74 <sup>ns</sup>	-0,31 <sup>ns</sup>	-0,28 <sup>ns</sup>	0,78 <sup>ns</sup>	0,42 <sup>ns</sup>	0,00 <sup>ns</sup>	-0,81 <sup>*</sup>	0,59 <sup>ns</sup>	0,77 <sup>ns</sup>	-0,21 <sup>ns</sup>	0,78 <sup>ns</sup>	-0,37 <sup>ns</sup>	-0,41 <sup>ns</sup>	-0,25 <sup>ns</sup>	0,36 <sup>ns</sup>	-0,46 <sup>ns</sup>	0,58 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>ns</sup>	-0,18 <sup>ns</sup>	0,47 <sup>ns</sup>
Resistência ao Estouro - 30°SR (KPa)	-0,66 <sup>ns</sup>	-0,39 <sup>ns</sup>	0,07 <sup>ns</sup>	0,35 <sup>ns</sup>	-0,11 <sup>ns</sup>	-0,50 <sup>ns</sup>	-0,78 <sup>ns</sup>	0,63 <sup>ns</sup>	0,82 <sup>ns</sup>	-0,44 <sup>ns</sup>	0,37 <sup>ns</sup>	-0,52 <sup>ns</sup>	-0,37 <sup>ns</sup>	-0,62 <sup>ns</sup>	0,59 <sup>ns</sup>	-0,56 <sup>ns</sup>	0,78 <sup>ns</sup>	0,01 <sup>ns</sup>	-0,50 <sup>ns</sup>	0,31 <sup>ns</sup>
Resistência à tração 30°SR (KN/m)	-0,73 <sup>ns</sup>	-0,38 <sup>ns</sup>	-0,19 <sup>ns</sup>	0,65 <sup>ns</sup>	0,25 <sup>ns</sup>	-0,13 <sup>ns</sup>	-0,85 <sup>*</sup>	0,63 <sup>ns</sup>	0,80 <sup>ns</sup>	-0,26 <sup>ns</sup>	0,69 <sup>ns</sup>	-0,44 <sup>ns</sup>	-0,41 <sup>ns</sup>	-0,39 <sup>ns</sup>	0,47 <sup>ns</sup>	-0,50 <sup>ns</sup>	0,64 <sup>ns</sup>	0,04 <sup>ns</sup>	-0,18 <sup>ns</sup>	0,47 <sup>ns</sup>
Tempo de estocagem (dias)	-0,30 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>ns</sup>	0,27 <sup>ns</sup>	-0,80 <sup>ns</sup>	-0,31 <sup>ns</sup>	0,18 <sup>ns</sup>	0,90 <sup>*</sup>	-0,93 <sup>*</sup>	-0,93 <sup>*</sup>	0,74 <sup>ns</sup>	-0,61 <sup>ns</sup>	0,84 <sup>*</sup>	0,90 <sup>*</sup>	0,46 <sup>ns</sup>	-0,80 <sup>ns</sup>	0,93 <sup>*</sup>	-0,55 <sup>ns</sup>	0,19 <sup>ns</sup>	0,31 <sup>ns</sup>	-0,56 <sup>ns</sup>
Teor de umidade (%)				0,30 <sup>ns</sup>	0,36 <sup>ns</sup>	0,13 <sup>ns</sup>	0,07 <sup>ns</sup>	0,43 <sup>ns</sup>	0,09 <sup>ns</sup>	-0,47 <sup>ns</sup>	-0,19 <sup>ns</sup>	-0,54 <sup>ns</sup>	-0,59 <sup>ns</sup>	-0,20 <sup>ns</sup>	0,38 <sup>ns</sup>	-0,50 <sup>ns</sup>	-0,20 <sup>ns</sup>	-0,38 <sup>ns</sup>	0,15 <sup>ns</sup>	-0,09 <sup>ns</sup>
Teor de Cinza (%)				-0,13 <sup>ns</sup>	0,09 <sup>ns</sup>	-0,44 <sup>ns</sup>	0,40 <sup>ns</sup>	0,16 <sup>ns</sup>	0,04 <sup>ns</sup>	-0,13 <sup>ns</sup>	-0,79 <sup>ns</sup>	-0,18 <sup>ns</sup>	0,15 <sup>ns</sup>	-0,76 <sup>ns</sup>	0,06 <sup>ns</sup>	-0,07 <sup>ns</sup>	0,37 <sup>ns</sup>	0,10 <sup>ns</sup>	0,14 <sup>ns</sup>	-0,56 <sup>ns</sup>
Solúveis em água quente (%)				0,79 <sup>ns</sup>	0,18 <sup>ns</sup>	-0,62 <sup>ns</sup>	0,70 <sup>ns</sup>	0,71 <sup>ns</sup>	0,35 <sup>ns</sup>	0,66 <sup>ns</sup>	-0,51 <sup>ns</sup>	-0,63 <sup>ns</sup>	-0,63 <sup>ns</sup>	-0,23 <sup>ns</sup>	0,36 <sup>ns</sup>	-0,60 <sup>ns</sup>	0,39 <sup>ns</sup>	0,04 <sup>ns</sup>	0,27 <sup>ns</sup>	-0,63 <sup>ns</sup>
Solúveis em Diclorometano (%)						0,53 <sup>ns</sup>	-0,06 <sup>ns</sup>	0,34 <sup>ns</sup>	0,18 <sup>ns</sup>	0,16 <sup>ns</sup>	0,28 <sup>ns</sup>	-0,17 <sup>ns</sup>	-0,21 <sup>ns</sup>	-0,11 <sup>ns</sup>	0,04 <sup>ns</sup>	-0,14 <sup>ns</sup>	0,00 <sup>ns</sup>	0,01 <sup>ns</sup>	-0,17 <sup>ns</sup>	-0,21 <sup>ns</sup>
Lignina Klason (%)							0,13 <sup>ns</sup>	-0,14 <sup>ns</sup>	-0,47 <sup>ns</sup>	0,63 <sup>ns</sup>	0,29 <sup>ns</sup>	0,15 <sup>ns</sup>	0,04 <sup>ns</sup>	0,47 <sup>ns</sup>	-0,19 <sup>ns</sup>	0,30 <sup>ns</sup>	-0,78 <sup>ns</sup>	-0,47 <sup>ns</sup>	-0,71 <sup>ns</sup>	0,26 <sup>ns</sup>
Solúveis em NaOH (%)								-0,76 <sup>ns</sup>	-0,85 <sup>*</sup>	0,57 <sup>ns</sup>	-0,77 <sup>*</sup>	0,68 <sup>ns</sup>	0,75 <sup>ns</sup>	0,27 <sup>ns</sup>	-0,74 <sup>ns</sup>	0,77 <sup>ns</sup>	-0,46 <sup>ns</sup>	0,23 <sup>ns</sup>	0,47 <sup>ns</sup>	-0,60 <sup>ns</sup>
Rendimento bruto (%)									0,84 <sup>*</sup>	-0,68 <sup>ns</sup>	0,35 <sup>ns</sup>	-0,96 <sup>*</sup>	-0,88 <sup>*</sup>	-0,69 <sup>ns</sup>	0,90 <sup>*</sup>	-0,94 <sup>*</sup>	0,47 <sup>ns</sup>	-0,42 <sup>ns</sup>	-0,21 <sup>ns</sup>	0,21 <sup>ns</sup>
Teor de Rejeitos (%)										-0,77 <sup>ns</sup>	0,50 <sup>ns</sup>	-0,72 <sup>ns</sup>	-0,72 <sup>ns</sup>	-0,58 <sup>ns</sup>	0,69 <sup>ns</sup>	-0,86 <sup>*</sup>	0,81 <sup>*</sup>	0,07 <sup>ns</sup>	-0,42 <sup>ns</sup>	0,60 <sup>ns</sup>
Fator H											-0,15 <sup>ns</sup>	0,72 <sup>ns</sup>	0,77 <sup>ns</sup>	0,44 <sup>ns</sup>	-0,70 <sup>ns</sup>	0,87 <sup>*</sup>	-0,58 <sup>ns</sup>	0,02 <sup>ns</sup>	0,67 <sup>ns</sup>	0,77 <sup>ns</sup>
Alcali Efetivo Licor Preto (g/l)												0,21 <sup>ns</sup>	-0,47 <sup>ns</sup>	0,31 <sup>ns</sup>	0,24 <sup>ns</sup>	-0,35 <sup>ns</sup>	0,11 <sup>ns</sup>	-0,01 <sup>ns</sup>	-0,09 <sup>ns</sup>	-0,75 <sup>ns</sup>
Sólidos Totais Licor Preto (%)													0,91 <sup>*</sup>	0,68 <sup>ns</sup>	-0,97 <sup>*</sup>	0,95 <sup>*</sup>	-0,32 <sup>ns</sup>	0,57 <sup>ns</sup>	0,32 <sup>ns</sup>	-0,09 <sup>ns</sup>
Sólidos Orgânicos Licor Preto (%)														0,35 <sup>ns</sup>	-0,87 <sup>*</sup>	0,95 <sup>*</sup>	-0,21 <sup>ns</sup>	0,48 <sup>ns</sup>	0,34 <sup>ns</sup>	-0,09 <sup>ns</sup>

<sup>ns</sup> – Correlação não significativa a o nível de 5% de probabilidade

\* – Correlação significativa ao nível de 5% de probabilidade

Apêndice 2 – Tabela de correlação entre análise química da madeira, análise química da celulose e dados dos cozimentos – *E. Dunnii*

Varáveis	Tempo de estocagem (dias)	Teor de umidade (%)	Teor de Cinza (%)	Solúveis em água quente (%)	Solúveis em Diclorometano (%)	Lignina Klason (%)	Solúveis em NaOH (%)	Rendimento bruto (%)	Teor de Rejeitos (%)	Fator H	Alcali Efetivo Licor Preto (g/l)	Sólidos Totais Licor Preto (%)	Sólidos Orgânicos Licor Preto (%)	Glicana (%)	Xilana (%)	Arabinana (%)	Galactana (%)	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)
Resistência à compressão SCT - 30°SR (daN/cm)	0,00 <sup>ns</sup>	-0,10 <sup>ns</sup>	0,64 <sup>ns</sup>	0,28 <sup>ns</sup>	0,09 <sup>ns</sup>	0,26 <sup>ns</sup>	0,54 <sup>ns</sup>	-0,28 <sup>ns</sup>	-0,55 <sup>ns</sup>	0,46 <sup>ns</sup>	-0,61 <sup>ns</sup>	0,88 *	0,69 <sup>ns</sup>	0,37 <sup>ns</sup>	-0,10 <sup>ns</sup>	0,45 <sup>ns</sup>	-0,15 <sup>ns</sup>	0,53 <sup>ns</sup>	-0,48 <sup>ns</sup>
Resistência ao Estouro - 30°SR (kPa)	0,19 <sup>ns</sup>	-0,17 <sup>ns</sup>	0,39 <sup>ns</sup>	-0,14 <sup>ns</sup>	-0,34 <sup>ns</sup>	-0,16 <sup>ns</sup>	0,39 <sup>ns</sup>	-0,35 <sup>ns</sup>	-0,45 <sup>ns</sup>	0,44 <sup>ns</sup>	-0,31 <sup>ns</sup>	0,75 <sup>ns</sup>	0,45 <sup>ns</sup>	0,45 <sup>ns</sup>	0,01 <sup>ns</sup>	0,31 <sup>ns</sup>	-0,26 <sup>ns</sup>	0,39 <sup>ns</sup>	-0,39 <sup>ns</sup>
Resistência à tração 30°SR (kN/m)	0,19 <sup>ns</sup>	-0,24 <sup>ns</sup>	0,45 <sup>ns</sup>	-0,07 <sup>ns</sup>	-0,18 <sup>ns</sup>	0,03 <sup>ns</sup>	0,40 <sup>ns</sup>	-0,40 <sup>ns</sup>	-0,54 <sup>ns</sup>	0,51 <sup>ns</sup>	-0,43 <sup>ns</sup>	0,84 *	0,58 <sup>ns</sup>	0,42 <sup>ns</sup>	-0,10 <sup>ns</sup>	0,45 <sup>ns</sup>	-0,18 <sup>ns</sup>	0,46 <sup>ns</sup>	-0,48 <sup>ns</sup>
Tempo de estocagem (dias)		-0,46 <sup>ns</sup>	0,27 <sup>ns</sup>	-0,87 *	0,35 <sup>ns</sup>	-0,13 <sup>ns</sup>	0,16 <sup>ns</sup>	-0,95 *	0,34 <sup>ns</sup>	0,80 <sup>ns</sup>	-0,29 <sup>ns</sup>	0,42 <sup>ns</sup>	0,58 <sup>ns</sup>	-0,26 <sup>ns</sup>	-0,41 <sup>ns</sup>	-0,04 <sup>ns</sup>	0,67 <sup>ns</sup>	0,61 <sup>ns</sup>	-0,71 <sup>ns</sup>
Teor de umidade (%)			0,22 <sup>ns</sup>	0,42 <sup>ns</sup>	-0,17 <sup>ns</sup>	-0,57 <sup>ns</sup>	0,17 <sup>ns</sup>	0,47 <sup>ns</sup>	0,50 <sup>ns</sup>	-0,28 <sup>ns</sup>	0,40 <sup>ns</sup>	-0,17 <sup>ns</sup>	-0,34 <sup>ns</sup>	0,46 <sup>ns</sup>	-0,15 <sup>ns</sup>	-0,34 <sup>ns</sup>	-0,05 <sup>ns</sup>	0,68 <sup>ns</sup>	0,18 <sup>ns</sup>
Teor de Cinza (%)				0,17 <sup>ns</sup>	0,48 <sup>ns</sup>	0,00 <sup>ns</sup>	0,90 *	-0,44 <sup>ns</sup>	0,24 <sup>ns</sup>	0,53 <sup>ns</sup>	-0,75 <sup>ns</sup>	0,71 <sup>ns</sup>	0,72 <sup>ns</sup>	-0,04 <sup>ns</sup>	-0,46 <sup>ns</sup>	0,63 <sup>ns</sup>	0,23 <sup>ns</sup>	0,78 <sup>ns</sup>	-0,54 <sup>ns</sup>
Solúveis em água quente (%)					0,06 <sup>ns</sup>	0,37 <sup>ns</sup>	0,20 <sup>ns</sup>	0,71 *	-0,30 <sup>ns</sup>	-0,54 <sup>ns</sup>	-0,16 <sup>ns</sup>	0,09 <sup>ns</sup>	-0,16 <sup>ns</sup>	0,11 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>ns</sup>	0,45 <sup>ns</sup>	-0,48 <sup>ns</sup>	-0,25 <sup>ns</sup>	-0,16 <sup>ns</sup>
Solúveis em Diclorometano (%)						0,59 <sup>ns</sup>	0,22 <sup>ns</sup>	-0,49 <sup>ns</sup>	0,18 <sup>ns</sup>	0,52 <sup>ns</sup>	-0,57 <sup>ns</sup>	0,35 <sup>ns</sup>	0,68 <sup>ns</sup>	-0,35 <sup>ns</sup>	-0,73 <sup>ns</sup>	0,46 <sup>ns</sup>	0,73 <sup>ns</sup>	0,58 <sup>ns</sup>	-0,57 <sup>ns</sup>
Lignina Klason (%)							-0,12 <sup>ns</sup>	-0,06 <sup>ns</sup>	-0,61 <sup>ns</sup>	0,09 <sup>ns</sup>	-0,51 <sup>ns</sup>	0,19 <sup>ns</sup>	0,41 <sup>ns</sup>	-0,29 <sup>ns</sup>	-0,19 <sup>ns</sup>	0,66 <sup>ns</sup>	0,10 <sup>ns</sup>	-0,01 <sup>ns</sup>	-0,12 <sup>ns</sup>
Solúveis em NaOH (%)								-0,25 <sup>ns</sup>	0,26 <sup>ns</sup>	0,24 <sup>ns</sup>	-0,76 <sup>ns</sup>	0,49 <sup>ns</sup>	0,48 <sup>ns</sup>	-0,26 <sup>ns</sup>	-0,05 <sup>ns</sup>	0,65 <sup>ns</sup>	-0,12 <sup>ns</sup>	0,47 <sup>ns</sup>	-0,21 <sup>ns</sup>
Rendimento bruto (%)									-0,15 <sup>ns</sup>	-0,94 *	0,46 <sup>ns</sup>	-0,67 <sup>ns</sup>	-0,80 <sup>ns</sup>	0,13 <sup>ns</sup>	0,58 <sup>ns</sup>	-0,18 <sup>ns</sup>	-0,70 <sup>ns</sup>	-0,77 <sup>ns</sup>	0,87 *
Teor de Rejeitos (%)										0,04 <sup>ns</sup>	0,16 <sup>ns</sup>	-0,29 <sup>ns</sup>	-0,15 <sup>ns</sup>	-0,28 <sup>ns</sup>	-0,18 <sup>ns</sup>	-0,41 <sup>ns</sup>	0,41 <sup>ns</sup>	0,22 <sup>ns</sup>	-0,03 <sup>ns</sup>
Fator H											-0,41 <sup>ns</sup>	0,82 <sup>ns</sup>	0,88 *	0,17 <sup>ns</sup>	-0,77 <sup>ns</sup>	0,19 <sup>ns</sup>	0,74 <sup>ns</sup>	0,91 *	-0,99 *
Alcali Efetivo Licor Preto (g/l)												-0,60 <sup>ns</sup>	-0,75 <sup>ns</sup>	0,47 <sup>ns</sup>	0,18 <sup>ns</sup>	-0,93 *	-0,06 <sup>ns</sup>	-0,46 <sup>ns</sup>	0,37 <sup>ns</sup>
Sólidos Totais Licor Preto (%)													0,91 *	0,34 <sup>ns</sup>	-0,59 <sup>ns</sup>	0,54 <sup>ns</sup>	0,31 <sup>ns</sup>	0,84 *	-0,83 *
Sólidos Orgânicos Licor Preto (%)														0,01	-0,70 <sup>ns</sup>	0,62 <sup>ns</sup>	0,54 <sup>ns</sup>	0,87 *	-0,88 *

<sup>ns</sup> – Correlação não significativa a o nível de 5% de probabilidade

\* – Correlação significativa ao nível de 5% de probabilidade