

DESIGNIFICAÇÃO DA MADEIRA DE *Eucalyptus urophylla*  
DE ORIGEM HÍBRIDA PELO PROCESSO KRAFT  
I. Alterações na composição da madeira/"polpa"<sup>1</sup>

Rusnardo, C.A.  
Foelkel, C.E.B.  
Regazzi, A.J.



- <sup>1</sup>Trabalho realizado através do convênio CENIBRA/UFV  
<sup>2</sup>Riocell - Rio Grande Cia. de Celulose do Sul-Guaíba-Brasil  
<sup>3</sup>Universidade Federal de Viçosa - Viçosa - MG - Brasil

## 0. Sinopse

O trabalho inicia uma série, onde o objetivo principal é o conhecimento das alterações físicas e químicas que ocorrem com a madeira e com o licor de cozimento durante o desenvolvimento do processo kraft. Nesse estudo, analisou-se a influência geral do tempo, da temperatura e do tempo à máxima temperatura, sobre os parâmetros de qualidade da madeira. Para tal, cavacos industriais de madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida foram deslignificados pelo processo kraft. Os cozimentos foram efetuados em tempos crescentes de 15 em 15 minutos durante a fase de ascensão da temperatura, e com tempos de manutenção de 15, 30, 45 e 60, nas duas temperaturas máximas ensaiadas. Ao término de cada cozimento, na fração sólida residual eram realizadas as seguintes análises: rendimento bruto, número kappa, teor de lignina, teor de pentosanas, teor de holocelulose e solubilidade em NaOH 1%. Foram adotadas duas repetições por tratamento, e com os dados obtidos foram estabelecidas equações de regressão, as quais permitem observar as variações dos parâmetros analisados, em função do tempo de cozimento e dos níveis de temperatura máxima adotados. Dados detalhados das variações da composição dos diferentes parâmetros são apresentados.

## 1. Introdução

A produção de celulose pela conversão da madeira por processos alcalinos é bastante antiga. As mais recentes estatísticas têm mostrado que a produção de celulose pelo processo kraft supera, em valor global, a produção por todos os demais processos juntos. O objetivo do processo kraft, bem como dos demais processos químicos de produção de celulose, é facilitar a separação das fibras pela dissolução da lignina. A re-

-----  
Trabalho apresentado no XV Congresso Anual da ABCP - Semana do Papel - em São Paulo - Brasil - de 22 a 26 de novembro de 1982.

moção da lignina é acompanhada por perda de resinas e carboidratos, apresentando como consequência, um decréscimo no rendimento em celulose. A diminuição dessa perda em rendimento transformar-se-ia em uma considerável vantagem econômica se uma proporção maior de hemiceluloses pudesse ser retida na polpa. Um dos meios para se atingir essa retenção adequada seria analisar o comportamento dos vários constituintes da madeira durante o processo de cozimento, e a forma como eles são removidos durante o mesmo. A elucidação do mecanismo de conversão da madeira à celulose é dificultado tendo em vista a complexa natureza física e química da madeira e suas reações com os agentes de cozimento. Inúmeros pontos de vista são emitidos e muitas dúvidas ainda persistem. Em virtude da complexidade da constituição química real da lignina, os métodos de pesquisa usualmente empregados são baseados nos estudos das variáveis de cozimento como, por exemplo: tempo, temperatura e concentração, e seus respectivos efeitos na taxa de deslignificação, bem como na interpretação destes resultados de acordo com as leis da cinética química.

Em nosso país, o processo kraft tem tido notável aplicação para a conversão da madeira do eucalipto em celulose. Tendo em vista o fato de serem relativamente poucas as informações existentes na literatura sobre o comportamento desse tipo de madeira durante o processo de deslignificação kraft, decidiu-se realizar a presente pesquisa com o objetivo de esclarecer os fenômenos físicos e químicos que ocorrem com a mesma nos diferentes estágios do processo de deslignificação. A espécie escolhida para a realização dos testes foi o *Eucalyptus urophylla*, de origem híbrida, devido a sua potencialidade e representatividade dentre aquelas comercialmente plantadas para a produção de celulose.

## 2. Material e métodos

### 2.1. Material

O material utilizado constitui-se de cavacos industriais de madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, obtida de plantações com 7 anos de idade, localizadas na região de Santa Bárbara, Minas Gerais. Determinada amostra de cavacos, considerada suficiente para os propósitos do estudo, foi tomada. Os cavacos foram secos ao ar até aproximadamente 10% de umidade, e a seguir, classificados, objetivando-se a remoção de serragem e lascas, bem como de cavacos cujas dimensões não se enquadrassem em padrões de homogeneidade previamente estabelecidos.

### 2.2. Métodos

#### 2.2.1. Determinação das características anatômicas da madeira

Para a determinação das características anatômicas da madeira, foram coletadas aleatoriamente do total, amostras de cavacos. Estes, após a subdivisão manual, foram colocados em um tubo de ensaio contendo uma solução macerante nítrico-acética, e mantidos em banho-maria durante o tempo necessário para promover a individualização das fibras. As lâminas foram confeccionadas com material retirado ao acaso, e coradas com safranina. Os métodos utilizados para a mensuração dos constituintes anatômicos foram os da microprojeção e microscopia.

### 2.2.2. Determinação da densidade básica da madeira

A densidade básica da madeira foi determinada em dez amostras isoladas de cavacos, em conformidade com o método do máximo teor de umidade, segundo SMITH (1954) e FOELKEL *et alii*, 1971.

### 2.2.3. Análises químicas das madeiras e "polpas"

As análises químicas das madeiras e "polpas" foram realizadas em subamostras de aproximadamente 200 gramas de material. Para os cavacos, foi utilizada a fração 40/60 e para as "polpas", formava-se inicialmente uma folha de alta gramatura que era secada ao ar, e depois escovava-se a superfície da mesma para o recolhimento dos flocos de fibras componentes da amostra para análise. As análises químicas foram realizadas conforme os métodos da TAPPI, à exceção da determinação do teor de holocelulose que foi efetuada por deslignificação com  $ClO_2$ . Para os cavacos semideslignificados e para as "polpas", foram efetuadas as seguintes determinações: teor de lignina, teor de pentosanas, teor de holocelulose, solubilidade do material em  $NaOH$  1% e número kappa. As médias dos resultados de cada tipo de análise, para cada tratamento, eram expressas em porcentagem do peso de madeira ou "polpa" absolutamente seca. A seguir, com base no rendimento do processo, calculava-se o teor do determinado componente químico, expressando-o base madeira original absolutamente seca, exceção feita para o parâmetro número kappa. Para a determinação do número kappa dos cavacos amolecidos mas não completamente cozidos, reduziram-se amostras dos mesmos em serragem. A seguir, estas amostras eram passadas em peneira de malha 100 e a quantidade equivalente de serragem para o teste era adicionada a um béquer, contendo aproximadamente 200 ml de água destilada, própria para a execução da análise. O sistema permanecia por um período suficiente para que houvesse a impregnação da amostra, evidenciada pela sua decantação. Após essa operação, procedia-se à determinação do número kappa conforme o método TAPPI 236 m - 60.

### 2.3.4. Cozimentos

O processo adotado foi o processo kraft. Os cozimentos foram realizados de acordo com certas condições fixas pré estabelecidas, a saber: álcali ativo 14%, sulfididade 25% e relação licor:madeira 4:1. As variáveis do processo eram o tempo de cozimento, temperatura e o tempo à máxima temperatura. A diferenciação dos tratamentos era efetuada em função da combinação dessas três variáveis, conforme apresentado no Quadro I.

Os cozimentos foram efetuados em digestor rotativo de aço inoxidável, partindo-se da temperatura ambiente e procedendo-se a uma elevação gradual da temperatura na razão de  $19C/min$ . Em intervalos regulares de 15 minutos, a partir do início do cozimento, considerava-se encerrado o mesmo, durante a fase de ascensão da temperatura. Foram realizados dois tratamentos adicionais, com tempos de cozimento de 135 e 140 minutos, para se atingir, respectivamente, as temperaturas de 165 e 170°C. Atingida a máxima temperatura, procedia-se a cozimentos com períodos de manutenção de 15, 30, 45 e 60 minutos à máxima temperatura. Dispunham-se desta forma de 15 tratamentos, sendo 11 para o período de elevação da temperatura, e 4 para o período de manutenção a cada máxima temperatura.

A quantidade de cavacos utilizada em cada tratamento consistiu no equivalente a 2000 gramas de madeira absolutamente seca. Os reagentes químicos foram expressos em termos de  $Na_2O$ , base madeira a.s.. A partir do tempo de 75 minutos, e equivalente a uma temperatura de 100°C, passou-se a calcular o fator H, segundo VROOM (1957). Na fração sólida residual eram realizadas as seguintes análises: rendimento bruto, número kappa, teor de lignina, teor de pentosanas, teor de holoce-lulose e solubilidade em NaOH 1%.

Quadro I: Diferenciação dos tratamentos, conforme as condições variáveis de cozimento

Tratamento	Tempo de cozimento, min	Temperatura, °C	Tempo à temperatura máxima, °C	
1	0	ambiente	-	
2	15	40	-	
3	30	55	-	
4	45	70	-	
5	60	85	-	
6	75	100	-	
7	90	115	-	
8	105	130	-	
9	120	145	-	
10	135	160	-	
11	140	165	-	
12	155	165	15	Condição 1
13	170	165	30	
14	185	165	45	
15	200	165	60	
16	145	170	-	
17	160	170	15	
18	175	170	30	
19	190	170	45	
20	205	170	60	

### 2.3.5. Metodologia estatística

Os resultados sobre o estudo da influência do tempo e da temperatura nos diversos parâmetros analisados foram interpretados estatisticamente por meio de análise da variância da regressão e ajustamento de equações aos dados observados. Foram testados modelos polinomiais até do quarto grau, bem como modelo raiz quadrada. O grau de ajustamento dos modelos foi avaliado por intermédio do coeficiente de determinação, pela significância dos coeficientes de regressão testados pelo teste "t", e pela significância da regressão testada pelo teste "F", a um nível de significância aceitável de

até 5% de probabilidade.

Para o ajustamento dos modelos aos dados de Fator H, utilizou-se da variável "Dummy", segundo HOFFMANN e VIEIRA (1977), uma vez que se podem observar duas fases distintas ao longo dos tratamentos estudados. Dentre os dez níveis de tempo estudados, admitiram-se os quatro primeiros como pertencentes a uma fase, e os seis últimos como pertencendo a uma segunda fase. O modelo geral completo da equação de regressão foi o seguinte:

$$Y_i = b_0 + b_1X_i + b_2D + b_3DX_i + e_i$$

onde:

$Y_i$  = fator H,

$b_0$  = constante da regressão,

$b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  = coeficientes de regressão,

D = variável "Dummy", a qual assume o valor D = 0 para as quatro primeiras observações, e D = 1 para as seis últimas observações,

$e_i$  = erro aleatório, pressuposto normal e independentemente distribuído, com média zero e variância  $\sigma^2$ .

A escolha do melhor modelo foi baseada no mesmo critério descrito anteriormente. Em todas as equações apresentadas, os coeficientes não assinalados indicam que os mesmos não são significativos nos níveis de significância adotados, exceto para o coeficiente zero (constante) que não foi testado.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Características anatômicas da madeira

Os resultados médios obtidos para as dimensões das fibras e relações entre essas dimensões encontram-se apresentados no Quadro II.

Quadro II: Dimensões médias\* das fibras e relações entre dimensões para o *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida

Dimensões e relações	Valores	
	$\bar{X}$	s
Comprimento, mm	0,97	0,006
Largura, $\mu$	17,52	1,123
Diâmetro do lúmen, $\mu$	9,97	0,423
Espessura da parede, $\mu$	3,60	0,106
Índice de enfiletramento	55,37	
Coefficiente de flexibilidade, %	56,91	
Fração parede, %	41,0	
Índice de Runkel	0,72	

\*Média de 400 fibras

Pela análise do Quadro II observa-se que as dimensões fundamentais das fibras, bem como as principais relações entre as mesmas, encontram-se dentro dos valores normais para madeira de eucalipto (FOELKEL e BARRICHELO, 1975).

### 3.2. Densidade básica da madeira

A densidade básica média,  $0,510 \text{ g/cm}^3$ , condiz com as obtidas em madeiras de eucalipto, utilizadas comercialmente para produção de celulose kraft (FOELKEL e BARRICHELO, 1975). Sua principal influência é notada no rendimento volumétrico do processo, penetração do licor de cozimento, tempo de cozimento, bem como na qualidade da celulose final obtida.

### 3.3. Composição química da madeira

Os valores médios para a composição química da madeira original encontram-se apresentados no Quadro III.

Quadro III: Valores médios para a composição química da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida

Análise	Resultado, %
- Teor de:	
pentosanas	14,64
holocelulose	72,62
lignina	26,85
cinzas	0,29
- Solubilidade em:	
água fria	1,34
água quente	2,86
NaOH 1%	11,89
álcool-benzeno 1:2	2,59

Os valores apresentados no Quadro III estão dentro dos normalmente obtidos para as madeiras de eucalipto aptas para a produção de celulose. O teor de lignina foi mais elevado do que o usual para a espécie, mas ainda de acordo com os dados mencionados por FOELKEL e BARRICHELO (1975) e PACINI (1978).

### 3.4. Deslignificação da madeira

Os resultados médios encontrados para os parâmetros dos cozimentos e composição química da madeira e "polpa", expressos base madeira original a.s., referentes às condições 1 e 2 de cozimento, estão respectivamente apresentados nos Quadros IV e V. Os resultados estatísticos simplificados para análise de variância da regressão para estes parâmetros estão apresentados no Quadro VI.

#### 3.4.1. Rendimento bruto

A análise da variância da regressão indicou que o modelo cúbico foi o que melhor se ajustou para os dados dos tratamentos referentes às condições 1 e 2. A representação gráfica desses modelos consta nas Figuras 1 e 2. O modelo selecionado apresenta certas limitações nos tempos iniciais do cozimento, pois as referidas funções apresentam pontos de máximo nos estágios iniciais do cozimento, situações que não condizem com o esperado, dadas às circunstâncias em que os tratamentos foram obtidos. Pela observação dos Quadros IV e V e Figuras 1 e 2, nota-se que ocorre uma perda de rendimento da ordem de 6% durante os primeiros 30 minutos de cozimento, correspondendo a uma temperatura de 55°C. De acordo com HORDEN (1956), a maior parte dos constituintes não celulósicos, exceto lignina, é removida facilmente nesse período de cozimento.

O rendimento decresce suavemente até atingir valores de, aproximadamente, 75% para 120 minutos de cozimento. Nesse particular tempo, correspondente a uma temperatura de 145°C, BUSNARDO e FOELKEL (1979) concluíram que ocorria a completa impregnação dos cavacos pelo licor de cozimento. Tais resultados estão concordantes com os obtidos por HARTLER e ONISKO (1962), que encontraram perdas de 20 - 25% no peso da madeira nessa fase do cozimento. Segundo esses autores, a fração dissolvida corresponde a resinas, 25% da lignina, 65% da manana, 20% da xilana e 10% da glucana presente na mesma. Na fase inicial do cozimento praticamente não ocorre nenhuma deslignificação da madeira, sendo removida apenas uma pequena fração de lignina solúvel em álcali a baixas temperaturas.

A perda de carboidratos e conseqüente queda no rendimento são devidas a inúmeras razões (ISBELL, 1944). NOLAN e Mc CREADY (1936), afirmaram que entre as variáveis do processo, a temperatura é a que apresenta o maior efeito sobre a deslignificação, e que a uma temperatura determinada, o fator regulador é a concentração do licor de cozimento. No processo kraft convencional a reação de descascamento deve-se iniciar a uma temperatura de aproximadamente 60°C (RYDHOLM, 1967). Ela é uma reação de relativa importância para a celulose, mas de maior importância para as hemiceluloses, degradando-as e contribuindo para uma significativa diminuição do rendimento. A partir de 145°C, a queda no rendimento pode ser atribuída à dissolução da lignina, o que ocorre principalmente na faixa de rendimento de 65 - 45%.

A hidrólise da celulose, que normalmente se inicia a 150°C, possibilita o aparecimento de novos monômeros terminais redutores e, com isso, a reação de descascamento é incentivada. De acordo com RYDHOLM (1967), em temperaturas acima de 150°C, a reação de descascamento é a principal causa de degradação alcalina da celulose e hemiceluloses.

Observando-se as Figuras 1 e 2, percebe-se uma tendência de estabilização do rendimento no final do cozimento. Nessa fase, a lignina residual é de difícil remoção e a perda suave de rendimento se deve, possivelmente, a reações de degradação dos carboidratos. Menores valores para rendimento bruto foram encontrados para os tratamentos com 170°C de temperatura máxima, o que pode ser explicado pela maior taxa de deslignificação que essa mais alta temperatura acarreta, bem como pela maior ação sobre os carboidratos.

### 3.4.2. Número kappa

Nenhum dos modelos testados se ajustou aos dados experimentais. A razão se deve ao comportamento distinto de variação do número kappa ao longo do cozimento. Em uma primeira fase, que ocorria de 0 a 120 minutos, praticamente não foram constatadas variações no número kappa. A seguir, a partir de 120 - 135 minutos, ocorria um rápido decréscimo do número kappa, para depois, em uma terceira fase, a partir de 180 minutos, ocorrer um decréscimo gradual. Desta forma, uma curva única foi desenhada para o número kappa no intervalo de tempo de 0 a 135 minutos, e a partir deste tempo, traçaram-se duas curvas, cada qual referente às condições de cozimento 1 e 2. A Figura 3 mostra a variação do número kappa em função do tempo de cozimento.

Até o tempo de 120 minutos, a não variação do número kappa pode estar relacionada à reduzida deslignificação do material nessa etapa, e ao fato dos correspondentes valores não serem corrigidos para rendimento. A queda brusca ocorrida entre os tempos de 120 a 180 minutos, associa-se à fase em que a lignina é removida preferencial e intensamente. Essa fase passa a ocorrer quando a temperatura atinge 110 a 145°C, o estágio em que os cavacos estão completamente impregnados pelo licor de cozimento. Após esse período de rápido decréscimo, a variação do número kappa torna-se mais suave, devido a presença de uma lignina residual de mais difícil remoção.

Os resultados obtidos situam-se dentro do esperado, pois temperaturas mais elevadas conduzem a uma deslignificação maior e, como consequência direta, menores valores de número kappa são obtidos. Os valores finais de número kappa são os normalmente obtidos em celulosas kraft não-branqueadas.

### 3.4.3. Lignina residual

Nenhum dos modelos testados se ajustou aos dados experimentais. Desta forma, a variação do teor de lignina residual foi representada graficamente segundo um procedimento similar ao mencionado para o item número kappa. A Figura 4 mostra essas variações gráficas.

Os resultados evidenciam um decréscimo suave do teor de lignina da madeira no início do cozimento. Em temperaturas ao redor de 140°C, inicia-se a fase de intensa deslignificação e nessa hora, a penetração dos cavacos pelo licor de cozimento já era completa (BUSNARDO e FOELKEL, 1979). A partir desse momento, a remoção da lignina é evidente, conforme pode ser observado pela Figura 4. Nos estágios finais de cozimento, observa-se uma lignina mais difícil de ser removida, comportamento esse devido ao fato dessa lignina estar quimicamente alterada e de mais difícil solubilização na solução alcalina de cozimento.

A temperatura tem sido relatada como o fator mais importante para a deslignificação (HOB DEN, 1956). Na presente pesquisa, os tratamentos com temperaturas mais elevadas apresentaram uma remoção mais rápida da lignina, o que se confirma com os dados obtidos por KLEINERT (1966) e MARQUES *et alii* (1979).

### 3.4.4. Pentosanas residuais

A análise da variância da regressão indicou que o



modelo cúbico foi o que melhor se ajustou aos dados dos tratamentos referentes às condições de cozimento 1 e 2. As representações gráficas destes modelos encontram-se apresentadas nas Figuras 5 e 6.

A análise dos dados nos revela que ocorre um rápido decréscimo no teor de pentosanas no período inicial do cozimento, principalmente a partir do tempo de 45 minutos, correspondente a uma temperatura de 70°C. A remoção não foi mais acentuada, possivelmente devido ao fato dos cavacos não estarem ainda totalmente impregnados pelo licor. A facilidade de remoção de pentosanas por soluções alcalinas é bem conhecida (FOELKEL *et alii*, 1980; WALTERS, 1959). Para o processo kraft, tem-se demonstrado que um aumento na temperatura intensifica a remoção de pentosanas (WALTERS, 1959). Por outro lado, HOBDEN (1956) afirmou que a uma determinada temperatura, o fator primordial para a remoção de pentosanas era a carga de hidróxido de sódio aplicada.

De acordo com HOBDEN (1956), nos estágios iniciais do cozimento, uma porcentagem considerável de hemiceluloses contendo galactose é dissolvida, e, durante o período de elevação da temperatura, há um decréscimo nas porcentagens de arabinose e galactose. Até 100°C, a remoção de glucomanas é baixa, mas em temperaturas na faixa de 100 a 130°C, cerca de 50% na manana total da madeira é dissolvida. Desta forma, as mananas da madeira podem ser divididas em duas frações, uma que é facilmente solubilizada e rapidamente destruída, e outra fração que é tão resistente quanto à própria celulose (AURELL e HARTLER, 1965).

Para as xilanas, o oposto é verdadeiro. Em temperaturas abaixo de 140°C, a quantidade de xilana removida é pequena, mas a altas temperaturas, a remoção de xilanas é significativa. A remoção é devida, em parte, à dissolução das moléculas de xilana, e, em parte, em razão da hidrólise alcalina e degradação através da reação de descascamento. Em temperaturas superiores a 140°C, inicia-se a fase de intensa deslignificação, e de acordo com KERR e HART (1958), enquanto a lignina está sendo removida, algum carboidrato que a acompanha é predominantemente pentosana.

Teores de pentosanas mais elevados foram encontrados para os tratamentos onde a temperatura máxima era de 170°C. Dessa forma, os resultados estão de acordo com os obtidos por MARENGO *et alii* (1980) que sugerem que o aumento da temperatura parece prejudicar a remoção de hemiceluloses da polpa do eucalipto. É possível, também, que os resultados estejam associados aos fenômenos de redeposição de xilanas ao final do cozimento, pois o pH do licor residual caiu a valores mais baixos para os tratamentos a 170°C de máxima temperatura.

#### 3.4.5. Holocelulose residual

A análise da variância da regressão indicou que o modelo cúbico foi o que melhor se ajustou aos dados dos tratamentos referentes às duas máximas temperaturas. As representações gráficas desses modelos constam nas Figuras 7 e 8.

A análise das Figuras 7 e 8 mostra que a remoção de holocelulose ocorre ao longo de toda a fase de elevação de temperatura, e persiste na máxima temperatura até cerca da meta-

de do tempo desta. Observa-se que o tipo de curva para o teor de holocelulose residual, é muito semelhante àquele para o teor de pentosanas residuais, embora a curva para a variação do teor de pentosanas tenha decréscimo mais abrupto na fase de intensa deslignificação.

Praticamente, não foram constatadas diferenças entre os modelos ajustados aos dados dos tratamentos referentes às duas condições de máxima temperatura.

#### 3.4.6. Solubilidade em NaOH 1%

O modelo linear foi o que melhor se ajustou aos dados dos tratamentos onde a temperatura máxima era de 165°C, e que o modelo quadrático foi o mais apropriado para os tratamentos onde a temperatura máxima era de 170°C. As representações gráficas desses modelos estão apresentadas nas Figuras 9 e 10.

Os resultados indicaram uma redução gradual na solubilidade da fração sólida em NaOH 1%. Essa análise está diretamente associada ao teor de carboidratos de cadeias curtas da madeira, como por exemplo, hemiceluloses de baixo peso molecular e fragmentos de celulose. O modelo decrescente é desta forma, perfeitamente lógico, pois ocorre uma remoção de hemiceluloses e mesmo de celulose degradada ao longo do tempo de cozimento. Nos estágios finais de cozimento, notou-se uma tendência da solubilidade em NaOH 1% de se estabilizar. Isso é reflexo, sem dúvida, da maior resistência da fração de carboidratos residuais a uma solução alcalina também já mais pobre em álcali.

Praticamente, não foram constatadas diferenças significativas entre os tratamentos efetuados para as condições 1 e 2 de cozimento.

#### 3.4.7. Fator H

Para o ajustamento de modelos aos dados de fator H, utilizou-se a variável "Dummy", conforme anteriormente mencionado. O modelo geral da equação de regressão estimada, as equações para as duas fases e os gráficos correspondentes, encontram-se nas Figuras 11 e 12.

O fator H, desenvolvido por VROOM (1957), tem sido utilizado em alguns casos, para controle de cozimento. A sua validade para tal é porém questionada por alguns autores, como por exemplo BUGAJER *et alii* (1979). A sugestão destes autores é que o fator H deve ser utilizado com certas restrições para o cozimento kraft de eucalipto, pois, pelo fato do eucalipto requerer baixo fator H, as influências de tempo são muito acentuadas.

A diferença entre os fatores H para as duas situações ensaiadas foi bastante significativa. Valores acentuadamente mais altos, ao mesmo tempo de cozimento, foram obtidos para os tratamentos com temperaturas mais altas. Os valores encontrados para a temperatura de 165°C estão coerentes com os citados por LEON (1977) e PACINI (1978), que estabelecem um limite de 700 para o fator H, para o *Eucalyptus saligna*.

QUADRO IV- Valores médios para os parâmetros do cozimento e composição química da madeira e "polpa", expressos base madeira original - Temperatura média de cozimento 165°C (Condição 1)

	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	140	155	170	185	200
Tempo (min)															
Temperatura (°C)	(amb.)	(40)	(55)	(70)	(85)	(100)	(115)	(130)	(145)	(160)	(165)	(165)	(165)	(165)	(165)
Rendimento bruto, %	100,00	95,07	94,00	92,14	91,64	87,38	83,47	79,98	75,76	62,07	55,85	55,45	52,98	51,81	50,99
Número kappa	151,9	147,0	151,6	152,9	154,5	149,1	153,9	155,0	147,4	87,9	72,2	38,2	29,2	22,0	18,9
Lignina, %	26,85	25,97	25,02	24,61	23,96	22,54	21,95	20,27	17,29	7,95	5,44	2,66	1,62	1,27	1,20
Pentosanas, %	14,64	14,39	14,16	13,69	13,43	12,85	11,95	10,91	10,58	9,10	8,93	8,22	7,88	7,69	7,46
Holocelulose, %	72,62	68,45	68,78	67,16	67,41	64,75	61,20	59,24	58,12	53,78	50,04	52,54	51,14	50,32	49,59
Solubilidade em NaOH 1%, %	11,89	11,33	10,80	9,84	8,94	6,64	5,45	5,24	5,11	4,18	3,52	2,22	1,36	1,19	1,26
Fator H	-	-	-	-	-	0,63	1,77	6,62	24,48	118,21	178,89	329,18	487,18	642,58	789,23

QUADRO V - Valores médios para os parâmetros do cozimento e composição química da madeira e "polpa", expressos base madeira original - Temperatura máxima de cozimento 170°C (Condição 2)

	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	145	160	175	190	205
Tempo (min)															
Temperatura (°C)	(amb.)	(40)	(55)	(70)	(85)	(100)	(115)	(130)	(145)	(160)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
Rendimento bruto, %	100,00	95,07	94,00	92,14	91,64	87,38	83,47	79,98	75,76	62,07	54,51	52,87	51,76	51,47	50,86
Número kappa	151,9	147,0	151,6	152,9	154,5	149,1	153,9	155,0	147,4	87,9	52,3	26,2	21,8	18,3	18,2
Lignina, %	26,85	25,97	25,02	24,61	23,96	22,54	21,95	20,27	17,29	7,95	2,03	1,52	1,24	1,10	0,91
Pentosanas, %	14,64	14,39	14,16	13,69	13,43	12,85	11,95	10,91	10,58	9,10	8,72	8,29	7,93	7,84	7,89
Holocelulose, %	72,62	68,45	68,78	67,16	67,41	64,75	61,20	59,24	58,12	53,78	52,19	51,15	50,34	50,14	49,70
Solubilidade em NaOH 1%, %	11,89	11,33	10,80	9,84	8,94	6,64	5,45	5,24	5,11	4,18	2,42	1,50	1,42	1,55	1,41
Fator H	-	-	-	-	-	0,63	1,77	6,62	24,48	118,21	270,87	499,63	731,80	964,58	1204,18

QUADRO VI- Resultados estatísticos para análise da variância da regressão para os parâmetros do cozimento e composição química da madeira e "polpa", relativos aos tratamentos cujas máximas temperaturas eram de 165°C e 170°C

Parâmetro	165°C			170°C		
	G.L. devido à regressão	G.L. independente da regressão	F	G.L. devido à regressão	G.L. independente da regressão	F
Rendimento bruto	3	11	110,04**	3	11	114,69**
Número kappa*	-	-	-	-	-	-
Lignina*	-	-	-	-	-	-
Pentosanas	3	11	664,17**	3	11	618,06**
Holocelulose	1	13	239,46**	1	13	347,41**
Solubilidade em NaOH 1%	1	13	463,50**	2	12	214,31**
Fator //	3	6	8663,58**	3	6	20480,90**

\* Não foi encontrado modelo matemático que se adaptasse aos dados;

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade.

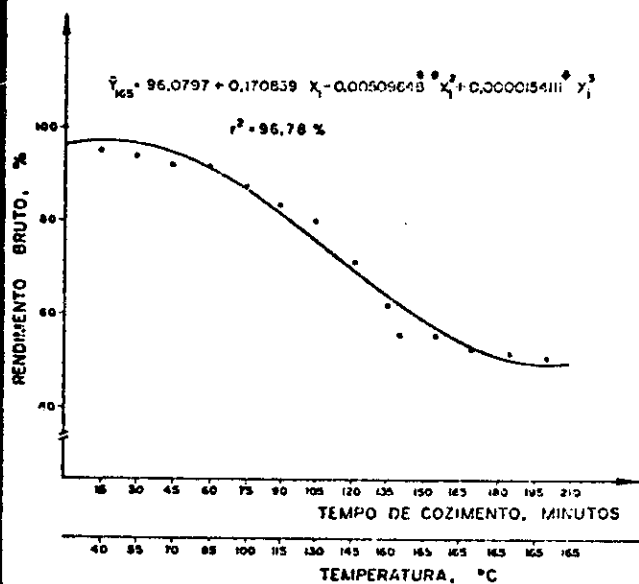


FIGURA 1 - Variação do rendimento bruto em celulose, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

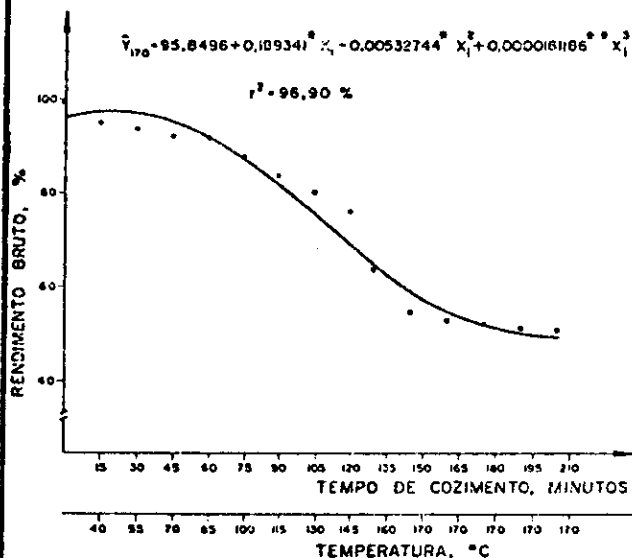


FIGURA 2 - Variação do rendimento bruto em celulose, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

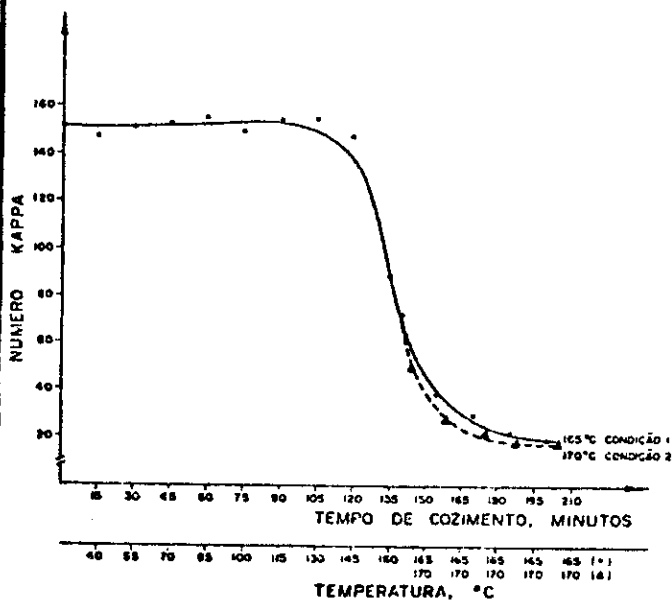


FIGURA 3 - Variação do número kappa na fração sólida, em relação ao tempo de cozimento.

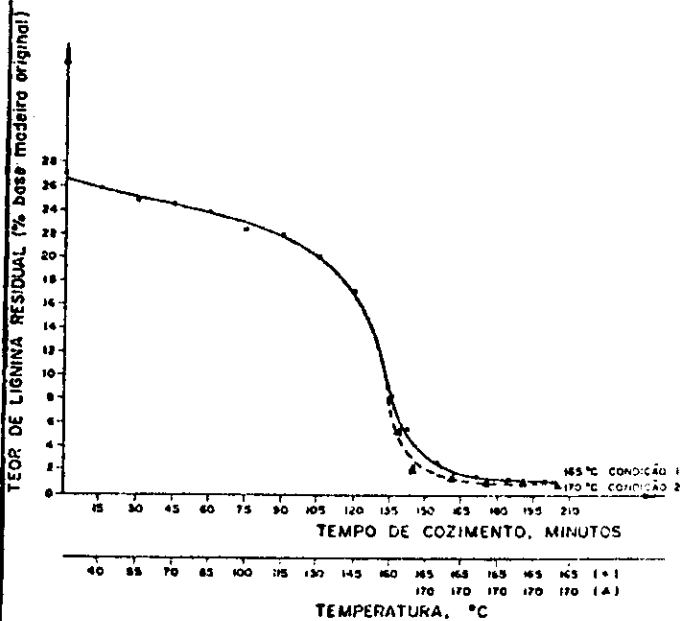


FIGURA 4 - Variação do teor de lignina residual na fração sólida, em relação ao tempo de cozimento.

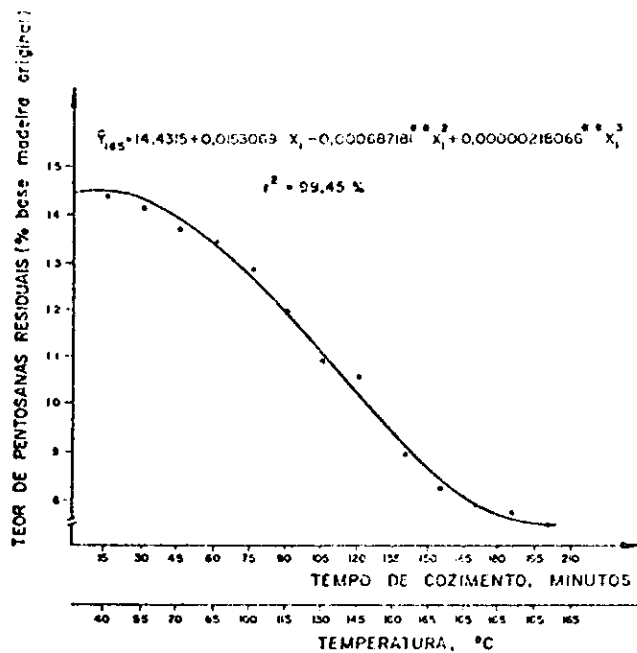


FIGURA 5 - Variação do teor de pentosanas residuais na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

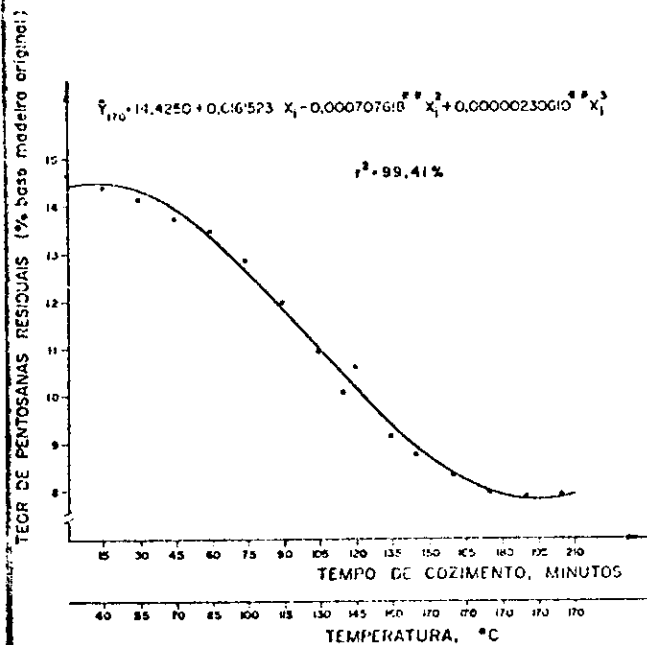


FIGURA 6 - Variação do teor de pentosanas residuais na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

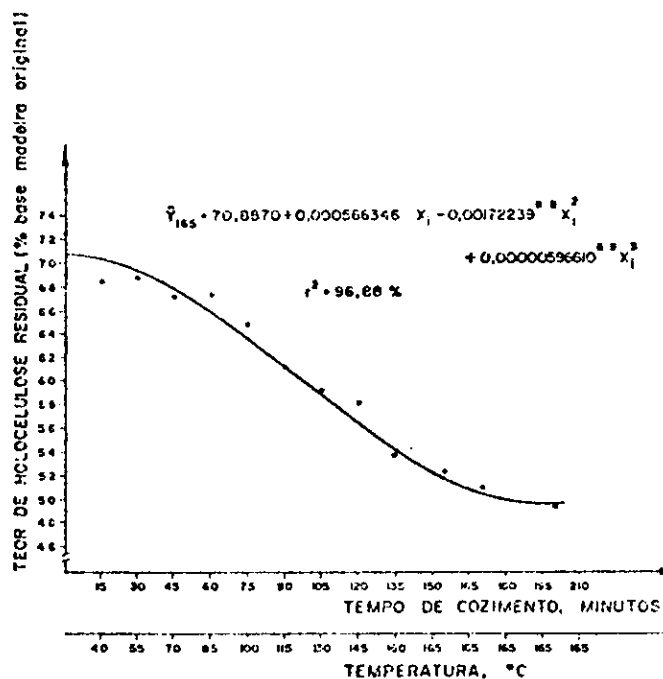


FIGURA 7 - Variação do teor de hemicelulose residual na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

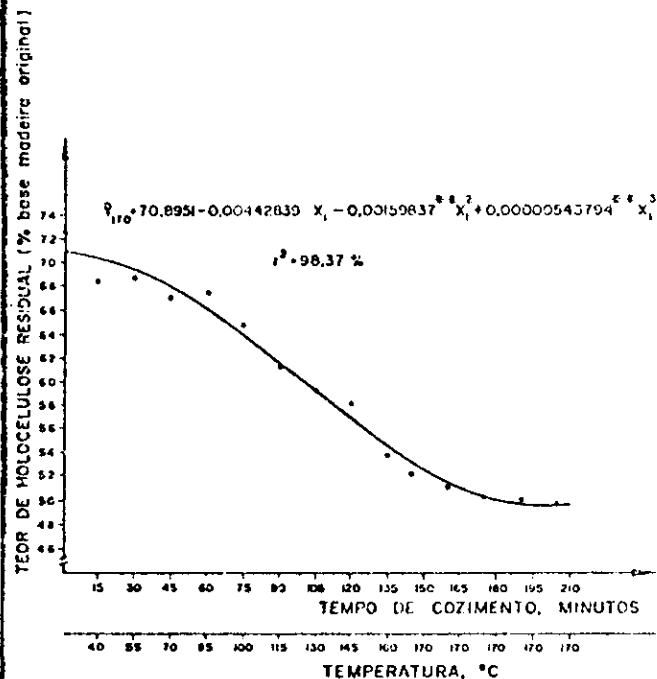


FIGURA 8 - Variação do teor de hemicelulose residual na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

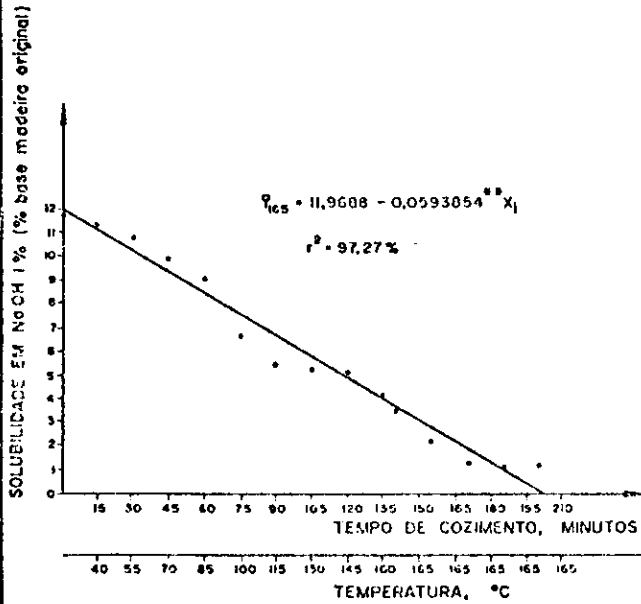


FIGURA 9 - Variação da solubilidade em NaOH 1% na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade).

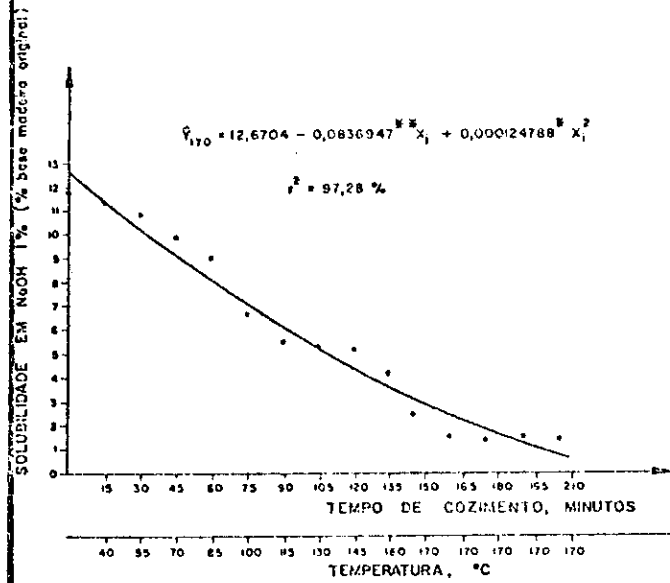


FIGURA 10 - Variação da solubilidade em NaOH 1% na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

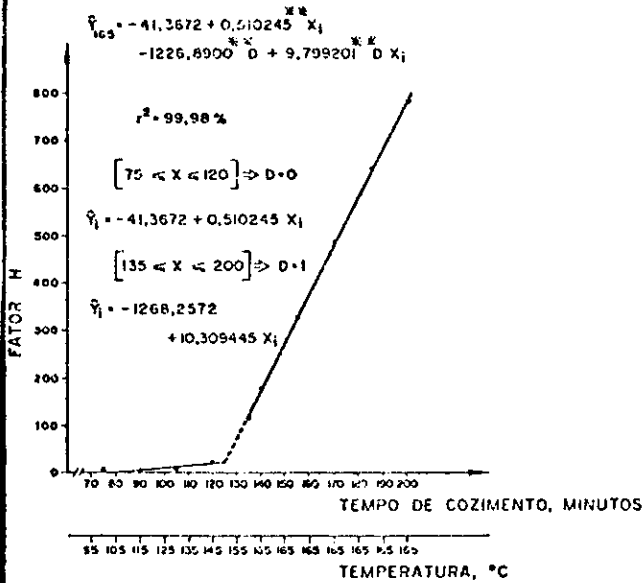


FIGURA 11 - Fator H, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

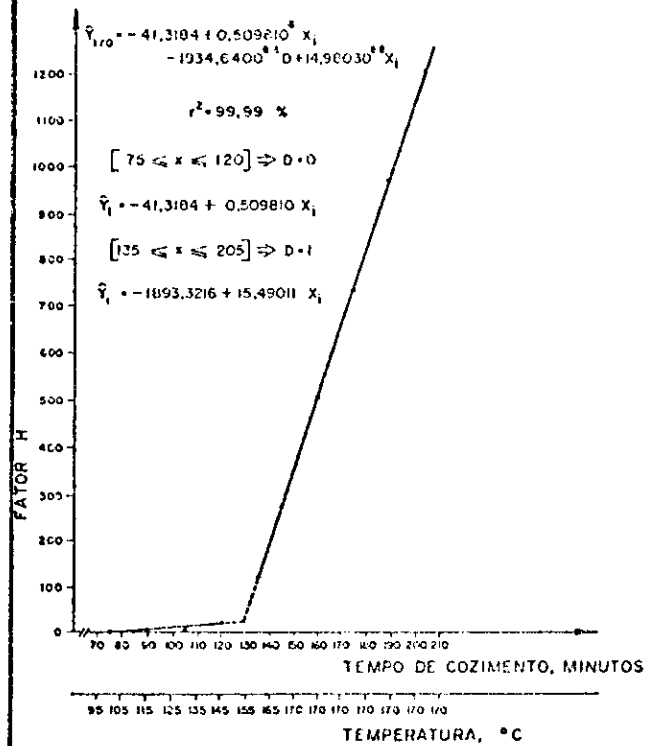


FIGURA 12 - Fator H, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).



#### 4. Conclusões

Da análise dos resultados obtidos nessa pesquisa, foi possível o estabelecimento das seguintes conclusões:

a) A madeira do *Eucalyptus urophylla* é facilmente transformada em celulose, exigindo para isso condições suaves de cozimento. Temperaturas máximas de 165 a 170°C são adequadas para se alcançar a completa conversão da madeira em celulose.

b) Foram observados comportamentos muito parecidos para as temperaturas máximas de 165°C e 170°C. Temperatura máxima inferior tem a vantagem de conduzir a ligeiramente maior rendimento bruto, pela menor ação sobre os carboidratos, acarretando, paralelamente, um menor consumo de álcali no processo.

c) A composição química da madeira é drasticamente afetada com o desenvolvimento do cozimento kraft. As condições mais drásticas de temperatura (170°C) não alteravam o teor relativo de holocelulose nem a solubilidade das polpas em NaOH 1%, comparativamente às obtidas por condições de mais baixa temperatura máxima. A utilização de uma temperatura mais alta acelera a deslignificação, e preserva ligeiramente mais as pentosanas, mais talvez por um fenômeno de redeposição de xilanas.

d) Na fase inicial do cozimento, até se atingir temperatura de 145°C, as reações da madeira com o licor se traduzem em degradação e dissolução de carboidratos e extrativos, e com deslignificação incipiente. Essas reações reduzem o peso da madeira em cerca de 25%, e esforços devem ser concentrados no sentido de reduzi-los para ganhos em rendimento e economia de álcali no processo.

e) A deslignificação propriamente dita se inicia a 140 a 145°C, de forma intensa e rápida. Quando se atinge a máxima temperatura, a maior parte da lignina foi removida, restando uma lignina residual de difícil remoção. Simultaneamente, ocorre degradação de carboidratos a temperaturas elevadas e condições alcalinas, o que se traduz em perda indesejável de rendimento. Maiores estudos são necessários no sentido de se evitar tais reações indesejáveis ao processamento.

f) No final do cozimento há uma tendência de estabilização do rendimento, devido às dificuldades de se extrair lignina, e ao baixo álcali residual.

g) A madeira do *Eucalyptus urophylla* requer fator H na ordem de 700 a 750 para se converter a celulose kraft, não sendo necessária a adoção de valores maiores de fator H, como é comum na prática industrial.

5. Literatura citada

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Normas Técnicas ABNT. Rio de Janeiro, s.d.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. Normas Técnicas ABCP. São Paulo, s.d.
3. AURELL, R. & HARTLER, N. Svensk Papperstidning, Stockholm, 68(3):59-68, 1965.
4. BUGAJER, S.; CAHEN, R.; LIMA, A.F. & PINHO, M.R.R.. O Papel, São Paulo, 40(3):35-49, 1979.
5. BUSNARDO, C.A. & FOELKEL, C.E.B.. IN: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 12., São Paulo, 1979. Trabalhos técnicos ... São Paulo, ABCP, 1979. p. 75 - 82.
6. FOELKEL, C.E.B.; BRASIL, M.A.M. & BARRICHELO, L.E.G. IPEF, Piracicaba, (2/3):65-74, 1971.
7. FOELKEL, C.E.B. & BARRICHELO, L.E.G.. Seminário de Integração Floresta - Indústria. São Paulo, Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, 1975. p. 5-33.
8. FOELKEL, C.E.B.; MARENGO, J.V.; MENDONÇA, C.A.A.; BRAGA, C.A. & DILÉLIO, F.R.B.. IN: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13., São Paulo. Trabalhos técnicos ... São Paulo, ABCP, 1980. p. 43-53.
9. HARTLER, N. & ONISKO, W. Svensk Papperstidning, Stockholm, 22:95-910, 1962.
10. HOBDEN, J.F. Australian Pulp and Paper Industry Technical Association Proceedings, 10:99-127, 1956.
11. HOFFMANN, R. & VIEIRA, S. Análise de Regressão. Uma Introdução à Econometria. São Paulo, HUCITEC/EDUSP, 1977.
12. ISBELL, H. Journal Research National Bureau of Standards, 32, 45, 1944.
13. KERR, W.D. & HART, J.S.. Pulp & Paper Magazine of Canada, Montreal, 59(11), 121-7, 1958.
14. KLEINERT, T.N.. Pulp & Paper Magazine of Canada, Montreal, 67(6):1966.
15. LEON, A. Investigation y Técnica del Papel, 14(54): 1058-1065, 1977.
16. MARENGO, J.V.; SAUER, M.J.; BORGES, E.; LOPES, C.N.; PETRIK, A.W. & FOELKEL, C.E.B.. IN: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13., São Paulo. Trabalhos técnicos ... São Paulo, ABCP. 1980. p. 171-182.
17. MARQUES, A.R.; FOELKEL, C.E.B. & OLIVEIRA, L.M. IN: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13., São Paulo. Trabalhos técnicos ... São Paulo, ABCP, 1979. p.5-15.
18. NOLAN, N.J. & Mc CREADY, D.W. Paper Trade Journal, Chicago, 102 (4):36, 1936.
19. PACINI, P. O Papel, São Paulo, 39(7):35-40, 1978.
20. RYDHOLM, S.A. Pulping Processes, Interscience Publishers, New York, 1967. 1269 p.
21. SMITH, D.M. IN: U.S. Forest Products Laboratory Report,

Nº 2014. 8p. 1954.

22. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Tappi Standard Methods, Atlanta, s.d..
23. VROOM, K.E. Pulp & Paper Magazine of Canada, Montreal, 58:228-31, 1957. Conv. issue.
24. WALTERS, W.Z. Tese de Doutoramento. IN: Tappi, New York, 43(11):881, 1960.