

DESIGNIFICAÇÃO DA MADEIRA DE *Eucalyptus urophylla*  
DE ORIGEM HÍBRIDA PELO PROCESSO KRAFT  
II Variações na composição física e química do licor residual<sup>1</sup>

Busnardo, C.A.<sup>2</sup>  
Foelkel, C.E.B.<sup>2</sup>  
Regazzi, A.J.<sup>3</sup>

<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 - Brasil



## 0. Sinopse

Cavacos industriais de madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida foram deslignificados pelo processo kraft. Os cozimentos foram efetuados de acordo com condições fixas de álcali ativo, sulfididade e relação licor/madeira, e as variáveis do processo eram o tempo, a temperatura e o tempo à máxima temperatura. Foram utilizados dois níveis de máximas temperaturas (165 e 170°C), e o experimento total consistiu de 20 tratamentos, sendo adotadas duas repetições por tratamento. Ao término de cada cozimento, no licor residual, eram efetuadas as seguintes determinações: pH, NaOH, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, álcali ativo, álcali efetivo, álcali total, sulfididade, atividade, eficiência de caustificação, e eficiência de redução, teor de sólidos, teores de matéria orgânica e inorgânica, e densidade (g/cm<sup>3</sup> e °Bé). Com os dados obtidos foram obtidas equações de regressão, as quais permitiram analisar as variações na composição física e química do licor residual nos diferentes estágios do processo de deslignificação. Discussões detalhadas sobre a variabilidade dos parâmetros analisados são apresentados.

## 1. Introdução

O licor negro é uma substância extremamente complexa, que apresenta um grande número de compostos orgânicos em adição aos seus componentes inorgânicos. Os principais componentes inorgânicos são o NaOH, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NaCl, cujas presenças apresentam fundamental importância no processo de deslignificação e recuperação. O Na<sub>2</sub>S residual é uma fonte potencial de emissão, a qual pode ser eliminada ou minimizada por procedimentos de oxidação para Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em licores negros que apresentam um alto teor de sólidos, como os comumente encontrados em sistemas de oxidação, evaporadores e

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

concentradores, pode ocorrer a precipitação de  $Na_2SO_4$  e  $Na_2CO_3$ , ocasionando incrustações e entupimentos, associado ao fato de que tais sais inorgânicos são inertes no processo de deslignificação. Por outro lado, o poder calorífico e demais propriedades típicas, como por exemplo a densidade e a viscosidade, são altamente dependentes da proporção relativa de compostos orgânicos e inorgânicos.

Em um licor negro, o sódio encontra-se associado com componentes orgânicos ionizados, como também com ânions inorgânicos. Os principais compostos orgânicos do licor são a lignina alcalina e os ácidos sacarínicos. A lignina alcalina é solubilizada como grandes macromoléculas coloidais, que são estabilizadas por grupos hidrofílicos ionizados, dos quais os principais são os grupos fenólicos hidroxílicos e os grupos carboxílicos. A forma estável, solúvel da lignina, é aquela na qual estes grupos estão ionizados na forma salina, cuja reação envolve o consumo de álcali livre em reações de neutralização.

O estudo dos vários constituintes inorgânicos, componentes do sistema licor de cozimento durante o desenvolvimento do processo de deslignificação, é da mais alta significância, pois as suas respectivas taxas de elevação ou decréscimo alteram significativamente a remoção dos vários constituintes orgânicos. Vantagens econômicas consideráveis poderiam ser obtidas através de um adequado estudo do comportamento dos diferentes constituintes do licor nas diversas fases do processo. Desta forma, decidiu-se realizar esta pesquisa, cujo objetivo principal era o esclarecimento dos fenômenos físicos e químicos que ocorrem com o licor de cozimento durante o desenrolar de um cozimento kraft comum. A espécie utilizada para a realização dos ensaios foi o *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, devido a sua potencialidade para a produção de celulose.

## 2. Metodologia

Cavacos industriais, após classificação manual, de madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, obtida de povoamentos com sete anos de idade e localizados na região de Santa Bárbara, Minas Gerais, foram deslignificados pelo processo kraft. Os cozimentos foram efetuados de acordo com certas condições fixas pré-estabelecidas, a saber : álcali ativo (14%), sulfididade (25%) e relação licor/madeira (4/1), sendo que as condições variáveis do processo eram o tempo de cozimento, a temperatura e o tempo à máxima temperatura. A diferenciação dos tratamentos era efetuada por intermédio da combinação dessas três variáveis. A quantidade de material deslignificada em cada tratamento foi a equivalente a 2000 gramas de cavacos absolutamente secos, e todos os reagentes foram expressos em termos de  $Na_2O$ , expressos base madeira absolutamente seca.

Os cozimentos foram efetuados em digestor rotativo de aço inoxidável, partindo-se da temperatura ambiente, em tempos crescentes de 15 em 15 minutos, durante a fase de ascensão da temperatura, com elevação gradual na razão de  $19C / min$ . Realizaram-se dois tratamentos adicionais, com tempos de cozimento de 135 e 140 minutos, para se atingir respectivamente

te as temperaturas máximas adotadas de 165 e 170°C. Atingida a máxima temperatura, realizaram-se tratamentos onde o tempo era mantido à mesma por 15, 30, 45 e 60 minutos. Dispunham-se dessa forma, de 15 tratamentos, sendo 11 para o período de elevação da temperatura, e 4 para o período de manutenção à máxima temperatura. Para a confecção dos respectivos modelos matemáticos, consideraram-se, como condição 1 ( $T_m = 165^\circ\text{C}$ ), os tratamentos de números 1 a 15, e como condição 2 ( $T_m = 170^\circ\text{C}$ ) os tratamentos de números 1 a 11 e de números 16 a 20. Foram adotadas duas repetições por tratamento.

Ao término de cada cozimento, durante a fase de despressurização do digestor, retirava-se uma amostra do licor de cozimento residual por intermédio de uma serpentina de refrigeração, amostra essa que era utilizada para a realização das análises mencionadas a seguir.

### 2.1. Análises no licor residual

Os licores residuais dos cozimentos, bem como aquele referente ao tempo zero minutos, foram analisados no que diz respeito a : pH, concentrações de  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ , álcali ativo, álcali efetivo e álcali total, expressas em  $\text{g/l}$  como  $\text{Na}_2\text{O}$ ; sulfididade, atividade, eficiência de caustificação e eficiência de redução, expressas em porcentagem; teor de sólidos, expresso em porcentagem base material úmido; teores de matéria orgânica e inorgânica, expressos em porcentagem base material seco; e densidade a 20°C, expressa em  $\text{g/cm}^3$  e em  $\text{gBé}$ . A metodologia utilizada para as análises obedeceu às relatadas por FOELKEL *et alii* (1977) e por PIMENTA *et alii* (1978).

Para a determinação do álcali total, uma alíquota correspondente do licor original era titulada com  $\text{HCl}$  0,5N até pH 4,0, utilizando-se alaranjado de metila como indicador, e comprovação em potenciômetro. O álcali ativo foi determinado por titulação com  $\text{HCl}$  0,5N até pH 4,0, com a utilização de alaranjado de metila como indicador e comprovação em potenciômetro, em uma amostra do licor original, após a precipitação com solução de  $\text{BaCl}_2$  10%. O  $\text{Na}_2\text{S}$  foi determinado por intermédio de uma titulação potenciométrica com solução de  $\text{AgNO}_3$  0,1 N em meio amoniacal, utilizando um eletrodo seletivo de prata-sulfeto de prata. O  $\text{NaOH}$  foi obtido por diferença dos valores de álcali ativo e sulfeto de sódio. O  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  também foi obtido por diferença, subtraindo-se do álcali total, os respectivos valores de  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

O  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{S}$  foram determinados potenciometricamente por titulações com  $\text{HgCl}_2$  0,05M, com a utilização de um eletrodo de calomelano saturado. Um depósito de mercúrio no fundo do béquer de titulação foi utilizado como eletrodo indicador, e o contato elétrico com o mercúrio foi obtido com um eletrodo de platina, cuja ponta estava completamente imersa no mercúrio. Para as determinações de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , o  $\text{Na}_2\text{S}$  presente foi primeiramente removido por precipitação com a adição de uma suspensão de  $\text{ZnCO}_3$ , obtida pela adição de volumes iguais de soluções equimolares de  $\text{ZnSO}_4$  1M e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1M. Após teste com solução de nitrato de prata amoniacal, evidenciada a ausência de íons sulfeto na solução, completava-se o volume, homogeneizava-se bem e deixava-se decantar. A solução era, a seguir filtrada, obtendo-se as alíquotas para os ensaios. O  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  e o  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  eram titulados por

tenciométricamente com  $HgCl_2$  0,05M, após a correção do pH para valores na faixa de 7,0 a 7,5, por adição de ácido acético ou hidróxido de sódio.

O  $Na_2S_2O_3$  foi determinado em outra alíquota que sofreu o mesmo tratamento, após a adição de um excesso de formaldeído para a complexação do  $Na_2SO_3$ , na forma de um composto inerte. O pH da titulação foi o mesmo utilizado para a determinação conjunta de  $Na_2SO_3$  e  $Na_2S_2O_3$ . Por este procedimento, o  $Na_2S_2O_3$  era obtido como a diferença em consumo de  $HgCl_2$  0,05M, nas duas situações testadas.

Para a determinação do  $Na_2S_x$ , adicionava-se  $Na_2SO_3$  na alíquota a ser analisada. A solução era, a seguir, aquecida a temperaturas em torno de 50°C, mantendo-se essa temperatura por um intervalo de tempo de aproximadamente 20 minutos. A seguir, o sulfeto de sódio era removido, segundo o procedimento descrito anteriormente, e as alíquotas eram tituladas com  $HgCl_2$  0,05M. Os  $Na_2S_x$  eram determinados como a diferença em consumo da solução de  $HgCl_2$  0,05M, resultante de um acréscimo em  $Na_2S_2O_3$ , após a adição de  $Na_2SO_3$  em uma solução contendo  $Na_2S_x$ . O  $Na_2SO_3$  residual era eliminado por complexação com solução de formaldeído a 40%.

O  $Na_2SO_4$  foi determinado segundo o procedimento descrito no método TAPPI T625 ts-64. A sulfidez do licor foi determinada como a relação porcentual entre o  $Na_2S$  e o álcali ativo. A atividade foi determinada como a relação porcentual entre o álcali ativo e o álcali total titulável, valor esse englobando as determinações de  $NaOH$ ,  $Na_2S$ ,  $Na_2CO_3$  e  $Na_2SO_3$ . A eficiência de caustificação foi obtida pela relação porcentual entre o  $NaOH$  e a soma de  $NaOH$  e  $Na_2CO_3$ . A eficiência de redução foi obtida pela relação porcentual entre o  $Na_2S$  e a soma de  $Na_2S$  e  $Na_2SO_4$ . Em todos os casos, os reagentes eram expressos em  $Na_2O$ .

O teor de sólidos do licor foi determinado por pesagem de uma quantidade de, aproximadamente, 10 g, procedendo-se a seguir, a sua evaporação e secagem até peso seco constante. O teor porcentual de matéria inorgânica foi obtido pela pesagem e cálculos do resíduo resultante da queima em mufla dos sólidos anteriormente obtidos, e o teor de matéria orgânica foi obtido pela diferença porcentual do teor de matéria inorgânica. A determinação da densidade do licor foi efetuada com a utilização de densímetros e areômetros apropriados, ambas as medições realizadas à temperatura de 20°C.

## 2.2. Metodologia estatística

No delineamento estatístico adotaram-se duas repetições por tratamento, e com os dados obtidos foram estabelecidas equações de regressão, as quais permitiram observar as variações dos parâmetros estudados em função do tempo de cozimento e dos níveis de temperatura adotados. Foram testados modelos polinomiais até do quarto grau, bem como modelo raiz quadrada. O grau de ajustamento dos modelos foi efetuada por intermédio do coeficiente de determinação, pela significância dos coeficientes da 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. Em todas as equações apresentadas, os coeficientes não assinalados indicam que os mesmos não são significativos nos níveis de

significância adotados, exceção efetuada para o coeficiente zero (constante), o qual não foi testado.

### 3. Resultados e discussão

Os valores médios para as análises dos licores residuais dos cozimentos estão apresentados nos Quadros I e II. Os resultados estatísticos simplificados para análise da variância da regressão estão mostrados no Quadro III.

#### 3.1. pH

Nenhum dos modelos estatísticos testados se ajustou aos dados experimentais globais, pois no início do cozimento, até ao tempo de 75 minutos (100°C), o pH permanecia no seu valor máximo de 14, em um patamar inalterado. Dessa forma, procuraram-se ajustar modelos a partir desse tempo de cozimento, selecionando-se o modelo raiz quadrada para as duas condições de cozimento. A representação gráfica dos modelos consta nas Figuras 1 e 2.

Pela análise das Figuras 1 e 2, observa-se que o pH decrescia com o desenvolvimento do cozimento, a partir de 100°C, mais notadamente para os tratamentos cuja temperatura máxima era de 170°C. Tal comportamento é esperado, pois o pH é função do álcali residual, o qual é diminuído com o desenrolar do cozimento por reações de consumo pelas substâncias orgânicas da madeira. O estudo do pH, embora sendo uma medida indireta da alcalinidade, é do mais alto significado, pois afeta não apenas o estado de ionização dos íons hidrossulfeto, como pelo fato do decréscimo do pH provocar reprecipitação de componentes orgânicos dissolvidos no licor residual. O decréscimo do pH a valores abaixo de certos níveis críticos, pode ocasionar a precipitação e sorção de fragmentos de lignina pelas fibras, acarretando um aumento do número kappa, ao invés de uma diminuição, e evidenciando uma situação típica de insuficiência de álcali. A precipitação da lignina, embora aumente ligeiramente o rendimento, conduz a uma redução na alvura e a uma exigência maior de produtos químicos onerosos no branqueamento.

#### 3.2. NaOH

O modelo polinomial do 4º grau foi o que melhor se ajustou aos dados. A representação gráfica das variações da concentração de NaOH está mostrada nas Figuras 3 e 4. Observa-se, que no início do cozimento, nos primeiros 30 minutos, cerca de 20% da soda cáustica adicionada eram rapidamente consumidos, provavelmente, em reações de neutralização da acidez da madeira, causada pelos grupamentos ácidos das hemiceluloses e pelos extrativos ácidos. Em temperaturas ao redor de 70°C, inicia-se a degradação mais intensa de hemiceluloses, havendo acentuado consumo de álcali, tanto para a degradação como para a dissolução das mesmas (RYDHOLM, 1967). Nessa fase, já ocorre uma ligeira solubilização da lignina, e quando se inicia a reação de descascamento, tem-se já uma concentração de NaOH de 19,5 g/l como Na<sub>2</sub>O, correspondendo a um consumo de cerca de 25%.

Na faixa de temperatura de 140 a 145°C, situação em que ocorre a completa impregnação dos cavacos (BUSNARDO e

FOELKEL, 1979), o consumo de álcali era da ordem de 50%. Nesse momento, quando a deslignificação iria passar a ocorrer de forma intensa, 50% da soda cáustica adicionada já houveram sido consumidos em reações indesejáveis em sua maioria, representando perda de rendimento. A partir daí, e de uma forma rápida, mais 20 a 25% da soda cáustica são consumidos, até se atingir a temperatura máxima de cozimento. Tal fato pode ser explicado pelas reações de hidrólise da celulose, formando novos grupos terminais redutores, passíveis de sofrerem reação de descascamento. Além disso, a dissolução dos carboidratos e lignina, até estabilização dos mesmos, consome apreciável quantidade de soda cáustica.

Segundo FOELKEL (1977), durante o cozimento kraft, apenas 25% da carga alcalina aplicada é requerida para a degradação e dissolução da lignina. Os 75% restantes são consumidos na neutralização dos ácidos orgânicos formados pela degradação dos carboidratos e na hidrólise das ligações entre as unidades monoméricas dos carboidratos. A redução da degradação dos carboidratos é um fator altamente desejável, pois não só aumenta o rendimento, como o teor de álcali necessário é reduzido.

Foi observado um consumo ligeiramente maior de  $NaOH$  nos tratamentos em que a máxima temperatura era de  $170^{\circ}C$ , embora em algumas situações, pequenas discrepâncias viessem a ocorrer, as quais podem ser explicadas pelas variações naturais na qualidade da madeira e do licor de cozimento.

### 3.3. $Na_2S$

A análise da variância da regressão indicou que o modelo polinomial de 4.<sup>a</sup> ordem foi o que melhor se ajustou aos dados. As respectivas representações gráficas dos modelos estão apresentadas nas Figuras 5 e 6. Os modelos selecionados apresentam uma restrição aos níveis de tempo próximos ao final de cozimento, pois as funções selecionadas passam por valores mínimos nos tempos de 185 e 205 minutos, respectivamente, para as temperaturas máximas de 165 e  $170^{\circ}C$ .

Decréscimos de concentração menos acentuados foram observados para o  $Na_2S$  quando comparado ao  $NaOH$ . Nos primeiros 60 minutos, o decréscimo de  $Na_2S$  equivalia a cerca de 10% em relação ao original, valor esse que se elevava para aproximadamente 30%, quando a completa impregnação dos cavacos era atingida, ocorrendo a partir deste ponto até a máxima temperatura um acentuado consumo de  $Na_2S$ . Os resultados obtidos estão concordantes com os de JAYME e LICHT (1955), que afirmaram que o consumo de  $Na_2S$  ocorre durante a fase de elevação da temperatura, e que durante os estágios finais de cozimento ocorre somente um pequeno decréscimo na concentração de  $Na_2S$ .

KLEPPE e KRINGSSTAD (1963) afirmaram, que no final do cozimento, apenas 1,2% de  $Na_2S$  base madeira são consumidos, mudando para outros tipos de compostos orgânicos de enxofre. A redução na concentração do  $Na_2S$  pode também estar associada às reações com o  $CO_2$  presente no meio, pois existe uma tendência de se formar  $CO_2$  pelas reações de degradação da matéria orgânica. O processo kraft apresenta na fase final do cozimento um alto teor de íons hidrossulfeto, quantidade essa devida, em parte, à reação de hidrólise do sulfeto de sódio e parte devida a não reação de complexação do enxofre pe-

los ligno-compostos. A recirculação deste licor residual apresenta vantagens para complementação de volume em próximo cozimento, devido ao alto teor de  $Na_2S$  na forma hidrolisada. Maiores valores residuais de  $Na_2S$  foram observados para os tratamentos efetuados a 165°C de temperatura máxima.

#### 3.4. $Na_2CO_3$

O modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos dados referentes às duas condições de cozimento. As representações gráficas das variações da concentração estão mostradas nas Figuras 7 e 8.

A elevação da concentração foi bastante significativa durante todo o ciclo de cozimento. Durante os primeiros 60 minutos (85°C), a concentração de  $Na_2CO_3$  já havia dobrado em relação à original. Quando a completa impregnação dos cavacos era atingida, a formação de  $Na_2CO_3$  era tal que a concentração era 6 a 7 vezes maior que a inicial. A partir daí, o aumento da concentração continuava, não mostrando tendência de estabilização. Desta forma, o licor de cozimento ia perdendo também atividade pela transformação do álcali ativo em  $Na_2CO_3$  inativo. Segundo RYDHOLM (1967), a hidrólise do  $Na_2CO_3$  é quase que negligenciável nas condições do cozimento kraft, de forma que sua contribuição para o álcali ativo é desprezível e pode ser não considerada.

A formação do  $Na_2CO_3$  deve ocorrer em parte devido à reação do  $Na_2S$  com água, em presença do gás carbônico, e em parte, por reação do  $NaOH$  com o gás carbônico (FOELKEL *et alii*, 1977). A formação de  $Na_2CO_3$  é indesejável no cozimento, tendo em vista a inatividade deste composto para deslignificação.

#### 3.5. $Na_2SO_3$

Para a concentração de  $Na_2SO_3$ , não foi possível o estabelecimento de um único modelo para descrever todo o intervalo, pois a partir do tempo de 60 minutos, notou-se uma relativa constância dos valores obtidos. Na fase correspondente do início até o tempo de 75 minutos de cozimento, o modelo linear era o que melhor se ajustava aos dados. Frente à igualdade dos dados, a equação obtida é válida para as duas condições de cozimento ensaiadas. A representação gráfica da variação da concentração de  $Na_2SO_3$  em função do tempo de cozimento está apresentada na Figura 9.

Na fase inicial de cozimento, durante a elevação da temperatura até valores de 100°C, a formação de  $Na_2SO_3$  é acentuada. Durante os 30 primeiros minutos de cozimento (55°C), constatou-se uma elevação de 175% na concentração do  $Na_2SO_3$ , e, quando a temperatura atingiu 100°C (75 minutos de cozimento), a elevação era de 525% em relação à concentração original. Embora o aumento proporcional da concentração tenha sido elevado, estes valores não são expressivos frente à baixa concentração inicial. A partir daí, a concentração de  $Na_2SO_3$  se estabilizou, possivelmente pela tendência do  $Na_2SO_3$  ser oxidado mais intensamente a  $Na_2S_2O_3$ , e pelo fato do  $Na_2SO_3$  também reagir com os polissulfetos formados no cozimento.

### 3.6. $Na_2SO_4$

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos mesmos. As respectivas representações gráficas estão apresentadas nas Figuras 10 e 11.

Observa-se, que no início do cozimento, durante o período de elevação da temperatura, a formação de  $Na_2SO_4$  é mais acentuada. Quando a completa impregnação dos cavacos era atingida, os valores de  $Na_2SO_4$  no licor residual eram cerca de 7 vezes maiores que os originais. A semelhança dos correspondentes para o  $Na_2SO_3$ , estes valores não são expressivos frente à baixa concentração inicial.

A formação de  $Na_2SO_4$  pode ser atribuída à oxidação do  $Na_2S$ . Os valores de  $Na_2SO_4$  eram mais elevados nos tratamentos em que a máxima temperatura era de  $165^{\circ}C$ , o que pode relacionar-se à maior concentração de  $Na_2S$  para esses tratamentos. Em termos industriais, a formação de  $Na_2SO_4$  no licor residual é indesejável, pois ele é inerte no cozimento, pode causar incrustações no sistema e exige energia para ser reduzido a  $Na_2S$  na caldeira de recuperação.

### 3.7. $Na_2S_2O_3$

O modelo cúbico foi o que melhor se ajustou aos dados referentes às duas condições de cozimento. Nas Figuras 12 e 13 encontram-se as representações gráficas das variações dessa característica, em função do tempo de cozimento.

A análise das Figuras 12 e 13 revela que a tendência de formação do  $Na_2S_2O_3$  é acentuada durante o período de elevação da temperatura. No instante da completa impregnação dos cavacos, tinham-se valores de cerca de 121% relativamente ao inicial. No tratamento correspondente ao tempo "zero minutos", a quantidade de  $Na_2S_2O_3$  determinada provinha de impurezas que acompanhavam a solução de  $Na_2S$ , ou mesmo de sua oxidação durante sua dissolução para preparação da solução estoque. A partir do ponto de completa impregnação dos cavacos, a elevação da concentração de  $Na_2S_2O_3$  era mais pronunciada para os tratamentos, cuja temperatura máxima era de  $170^{\circ}C$ . A formação de  $Na_2S_2O_3$  pode ser explicada como resultante da oxidação do  $Na_2S$  e da reação dos íons sulfito com os íons polissulfetos.

Os resultados encontrados no presente estudo diferem em sua tendência, daqueles encontrados por KLEPPE e KRINGS-TAD (1963), que afirmaram que a concentração do  $Na_2S_2O_3$  praticamente não se altera durante o cozimento kraft. Os autores mostraram também, que a presença de grandes quantidades de  $Na_2S_2O_3$  no licor de cozimento reduzia a taxa de deslignificação.

### 3.8. $Na_2S_x$

Para a concentração de  $Na_2S_x$ , o modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos dados. As representações gráficas desta característica em função do tempo de cozimento estão apresentadas nas Figuras 14 e 15.

A análise dos dados revela que a concentração dos polissulfetos aumenta suavemente do início até cerca de 75



minutos do cozimento, quando passa a se intensificar. Entretanto, a concentração dos polissulfetos no licor não fornece uma indicação da real formação de  $Na_2S_x$ , pois os mesmos reagem com a madeira e com outros componentes do licor, mudando de forma. De acordo com KLEPPE e KRINGSTAD (1963), a temperaturas de 80 a 90°C, as reações dos polissulfetos com componentes da madeira são apreciáveis. Em um cozimento polissulfeto, as reações desses com a madeira atingem um ponto de elevada taxa em temperaturas ao redor de 140°C (AHLGREN e TEDER, 1967).

Os íons polissulfetos também consomem álcali, produzindo em contrapartida, íons sulfeto, os quais, após formação, aceleram o processo de deslignificação (SANYER e LAUNDRIE, 1964; VENEMARK, 1954; OLSSON e SAMUELSON, 1966). Significativa formação de  $Na_2S_x$  ocorre à temperaturas de 125 a 165°C, pois nessa faixa ocorrem sensíveis modificações do  $Na_2S_x$  para outras formas de compostos oxidados. A concentração de  $Na_2S_x$  do licor não é aumentada em demasia, pois os polissulfetos se decompõem rapidamente em temperaturas acima de 150°C. A principal reação de degradação é aquela dos íons polissulfeto com os íons sulfito, com conseqüente formação de tiosulfato (AHLGREN e TEDER, 1967).

Os mais elevados valores de concentração em  $Na_2S_x$  foram notados nos tratamentos em que a máxima temperatura era 165°C. Tal fato talvez se explique pela maior concentração de  $Na_2S_x$  nesses tratamentos, o que deve contribuir para que a possibilidade de oxidação fosse maior. Os íons polissulfetos tem sido indicados, em diversos trabalhos, como um agente seletivo de deslignificação (SANYER e LAUNDRIE, 1964; SIMONSON, 1954; VENEMARK, 1954). Tal proposição é válida, ao se constatar o efeito benéfico dos íons polissulfetos, estabilizando os carboidratos contra a degradação alcalina. Por outro lado, considerar que a taxa de deslignificação seja acelerada por uma ação especial dos polissulfetos é ainda questionável.

### 3.9. Álcali ativo

O modelo cúbico foi o que melhor se ajustou aos dados referentes às duas temperaturas máximas ensaiadas. As respectivas representações gráficas estão nas Figuras 16 e 17. A análise dos dados revela que o consumo de álcali ativo é rápido desde o início do cozimento. Ao final da primeira hora de cozimento, o consumo de álcali ativo já era de 20%, atingindo cerca de 55% quando a completa impregnação dos cavacos era atingida. A partir dessa fase, passam a ocorrer as reações de deslignificação, de forma mais acentuada, bem como as reações de hidrólise dos carboidratos, as quais colaboram para um rápido consumo de álcali ativo. Mantendo-se constantes todas as variáveis envolvidas no cozimento, o aumento de concentração de álcali ativo conduz a uma diminuição do rendimento, teor de rejeitos e teor de lignina residual, devido à elevação da concentração de íons hidroxila e hidrossulfeto no licor de cozimento. Altas concentrações de álcali ativo devem ser evitadas, devido ao ataque à celulose e às hemiceluloses, acarretando, como conseqüência, uma diminuição do rendimento e a produção de uma celulose com propriedades físico-mecânicas inferiores.

Os tratamentos realizados à temperatura máxima de 170°C resultaram em um maior consumo de álcali ativo, evidenciado pelos menores valores de álcali ativo residual. Algumas

pequenas discrepâncias eram, porém notadas, com alguns valores experimentais de residuais encontrados maiores para tratamentos com temperatura máxima de 165°C. Esta situação foi atribuída às próprias variações naturais do licor de cozimento, da madeira e do processamento.

### 3.10. Álcali total

O modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos dados. Nas Figuras 18 e 19 estão representadas graficamente as variações dessa característica em função do tempo de cozimento. A análise dos dados revelou que o consumo de álcali total era mais acentuado durante a fase inicial do cozimento, pois nesse estágio, a redução na concentração de  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{S}$  do licor era intensa, ao passo que a formação de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  começava a ser incrementada. O decréscimo na concentração não era tão acentuado, quando comparado aos correspondentes dos álcalis ativo e efetivo, pois conforme se reduziam as concentrações do  $\text{NaOH}$  e do  $\text{Na}_2\text{S}$ , aumentavam-se, concomitantemente, as concentrações do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e do  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Os valores para o álcali total no licor residual eram ligeiramente superiores nos tratamentos cuja temperatura máxima era de 170°C, devido à maior quantidade de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  formado durante o cozimento.

### 3.11. Álcali efetivo

O modelo cúbico foi o que melhor se ajustou aos dados referentes às duas condições de cozimento. Nas Figuras 20 e 21 encontram-se as respectivas representações gráficas. Observa-se, pela análise das Figuras 20 e 21 que as mesmas são bem similares às obtidas para a variação do álcali ativo. Consumos da ordem de 21,5% foram observados durante os primeiros 60 minutos de cozimento, os quais foram elevados para, aproximadamente, 48% quando se atingia a completa impregnação dos cavacos. De acordo com EDWARDS e NORBERG (1973), a partir desse ponto o consumo de álcali efetivo é diretamente proporcional à lignina removida.

Uma concentração de álcali efetivo, ao redor de 3 a 10 g/l como  $\text{Na}_2\text{O}$ , é suficiente para manter uma alcalinidade no licor de cozimento, impedindo dessa forma, que ocorra precipitação significativa de fragmentos de lignina sobre as fibras. Com a diminuição do álcali efetivo, uma parte dos carboidratos dissolvidos podem ser reabsorvidos às fibras, contribuindo para um aumento de rendimento (VLLNER *et alii*, 1957).

### 3.12. Sulfididade

A análise da variância da regressão indicou que o modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos dados. As respectivas representações gráficas estão nas Figuras 22 e 23. A análise dos dados revelou que durante o período de elevação da temperatura, as alterações na sulfididade do licor foram pequenas. Ao se atingir a completa impregnação dos cavacos, o aumento da sulfididade passou a ser bem mais acentuado, e essa tendência manteve-se nas máximas temperaturas. Os incrementos em sulfididade podem ser explicados como devidos às diferentes taxas de consumo de  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{S}$ , sendo que a soda cáustica é mais rapidamente consumida, pelas reações com os componentes da madeira, que o sulfeto de sódio.

Os níveis de sulfididade mantiveram-se maiores para os tratamentos cuja máxima temperatura era de 165°C. Isso pode ser explicado pela proporção ligeiramente maior de  $Na_2S$  residual nos tratamentos a mais baixas temperaturas, visto que pela elevação da temperatura a estabilidade do  $Na_2S$  no licor é diminuída, associado ao fato de que o consumo de soda cáustica era maior para os tratamentos cuja máxima temperatura era 170°C. Uma redução na sulfididade do licor apresenta a vantagem de que menor quantidade de álcali ativo é requerida para manter uma dada concentração de álcali efetivo, reduzindo, dessa forma, a quantidade de álcali circulando no sistema. Estas considerações devem ser ponderadas, considerando-se o fato de que um aumento na sulfididade do licor reduz o custo da caustificação, pois não é necessário se proceder à caustificação do  $Na_2S$ . Não obstante, um aumento na sulfididade não compensa uma queda na carga de álcali efetivo abaixo da quantidade mínima necessária ao processo, e tem sido mostrado que o  $NaSH$  sozinho, na ausência de álcali ativo suficiente, não é um agente deslignificante tão apropriado (MACDONALD, 1971).

Para madeiras de folhosas, o aumento na sulfididade é manifestado, principalmente, por um aumento na alvura. A perda de enxofre é indesejável tanto economicamente como do ponto de vista de poluição do ar. O enxofre é liberado na forma de  $H_2S$  e outros compostos voláteis de enxofre, como por exemplo, metil mercaptana, dimetil sulfeto e dimetil dissulfeto, os quais são formados por reações entre os íons do licor e os grupos metoxílicos da lignina e de certas hemiceluloses.

### 3.13. Atividade

O modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos dados. As representações gráficas das variações da atividade estão apresentadas nas Figuras 24 e 25. Observou-se, pela análise dos dados que, praticamente, não ocorria variação na atividade do licor durante o período inicial de elevação da temperatura, até cerca de 90 minutos de cozimento (115°C). Quando se atingiu a completa impregnação dos cavacos, o decréscimo da atividade, em relação ao valor inicial, era de cerca de 21%. A partir daí, o decréscimo se acentuava, atingindo reduções de, aproximadamente, 60% em relação ao valor original, ao final do cozimento.

A diminuição da atividade com o desenvolvimento do cozimento, pode ser explicada como devida à maior diminuição da concentração do álcali ativo relativamente à do álcali total, pois para esse último, o acréscimo na concentração do  $Na_2CO_3$  evitava que a queda da sua concentração fosse tão rápida quanto a do álcali ativo. A atividade inicial do licor de cozimento não foi encontrada como igual a 100%, devido à formação de  $Na_2CO_3$  no preparo das soluções estoques. Não foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos correspondentes, relativos às duas temperaturas máximas.

### 3.14. "Eficiência de caustificação"

O modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos dados. As representações gráficas das variações da "eficiência de caustificação", em função do tempo de cozimento, estão apresentadas nas Figuras 26 e 27. A análise dos dados revela que, no início do cozimento, quando a concentração de  $Na_2CO_3$

era baixa, um decréscimo lento da "eficiência de caustificação" era observado. Antes mesmo da completa impregnação dos cavacos ser atingida, já se passava a observar uma queda acen- tuadamente rápida da "eficiência de caustificação", devido ao consumo de  $\text{NaOH}$  e formação de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Ao final do cozimento, notava-se que a "eficiência de caustificação" mostrava valores de aproximadamente 20%, e- videnciando a baixa causticidade do licor residual ao térmi- no do cozimento. Em termos industriais, a "eficiência de caus- tificação" do licor original deve ser a mais alta possível, para evitar uma circulação excessiva de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  no sistema, o qual é um agente inerte.

### 3.15. "Eficiência de redução"

O modelo linear foi o que melhor se ajustou aos da- dos. Nas Figuras 28 e 29 estão representadas as variações pa- ra essa propriedade. Notou-se um decréscimo linear ao longo do cozimento, o qual pode ser explicado pela transformação gra- dual da forma reduzida do enxofre para a forma oxidada. No início do cozimento, a "eficiência de redução" era de aproxi- madamente 100%, sendo a ligeira diferença atribuída à pequena concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  no licor de cozimento. Ao término do cozimento, a "eficiência de redução" era diminuída para valo- res da ordem de 93%.

Os menores valores, obtidos para os tratamentos cu- ja temperatura máxima era de  $165^\circ\text{C}$ , podem ser explicados co- mo devidos à maior concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  formado a partir de uma concentração maior de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Em termos industriais, é im- portante se ter elevadas "eficiências de redução" no licor de cozimento, pois o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  é um sal inerte na deslignificação da madeira.

### 3.16. Teor de sólidos

O modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos dados. As representações gráficas do teor de sólidos estão a- presentadas nas Figuras 30 e 31. O teor de sólidos do licor aumentava com o desenvolvimento do cozimento, pela dissolução dos componentes da madeira. Inicialmente, o aumento era suave, até cerca de 75 minutos, quando começava uma dissolução maior de carboidratos. A partir daí, os incrementos eram crescentes, principalmente quando se completava a impregnação dos cavacos e se acentuava a deslignificação.

A elevação do teor de sólidos do licor de cozimento evidencia uma correlação negativa com o rendimento bruto, pois diminuições no rendimento bruto em celulose afetam positiva- mente o teor de sólidos do licor negro. Valores mais elevados foram observados para os tratamentos cuja máxima temperatura era de  $170^\circ\text{C}$ . Isto está de acordo com o esperado, pois tempe- raturas mais elevadas causam uma remoção mais acentuada da lignina e carboidratos, contribuindo dessa forma para a eleva- ção do teor de sólidos no licor residual.

### 3.17. Teor de matéria orgânica

O modelo cúbico foi o que melhor se ajustou aos mes- mos. As respectivas representações gráficas estão apresenta- das nas Figuras 32 e 33. A análise dos dados revelou uma acen-

tuada elevação no teor de matéria orgânica durante todo o ciclo de cozimento, elevação essa ocasionada pela incorporação ao licor, do material orgânico dissolvido durante o cozimento.

O teor de matéria orgânica apresentou-se mais acentuado nos licores correspondentes aos tratamentos cuja temperatura máxima era de 170°C. Tais observações se justificam, pois a uma temperatura de cozimento mais elevada, as possibilidades de ataque dos componentes orgânicos da madeira pelo álcali são maiores, acarretando como consequência, um aumento da quantidade de material orgânico no licor.

### 3.18. Teor de matéria inorgânica

O modelo cúbico foi o que melhor se ajustou aos dados. As representações gráficas estão mostradas nas Figuras 34 e 35. O decréscimo no teor relativo de matéria inorgânica nos sólidos do licor residual foi acentuado durante todo o ciclo de cozimento. Este modelo de variação é perfeitamente esperado, visto que não são incorporados ao licor, durante o cozimento, novas quantidades de material inorgânico, exceção feita aos componentes minerais da madeira, cuja quantidade é reduzida. Em adição, o teor de matéria orgânica é significativamente aumentado, devido à dissolução de componentes da madeira.

Menores valores foram encontrados para o teor de matéria inorgânica, para os tratamentos cuja temperatura máxima era de 170°C, conforme o esperado.

### 3.19. Densidade do licor ( $g/cm^3$ )

O modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos dados referentes às duas condições de máxima temperatura ensaiadas. As representações gráficas das variações da densidade a 20°C do licor, em função do tempo de cozimento, estão mostradas nas Figuras 36 e 37.

As mesmas considerações aplicadas ao teor de sólidos são válidas para esse parâmetro, pois a densidade do licor negro residual está intimamente relacionada ao aumento do teor de sólidos do mesmo. Maiores valores para densidade do licor foram observados para os tratamentos cuja temperatura máxima era de 170°C, conforme o esperado.

### 3.20. Densidade do licor ( $\varphi\text{É}$ )

O modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos dados. As representações gráficas das variações da densidade a 20°C, em função do tempo de cozimento, estão apresentadas nas Figuras 38 e 39.

Conforme o esperado, notou-se uma similaridade na variação da densidade do licor residual, quando expresso em  $\varphi\text{É}$ , com a variação da densidade expressa em  $g/cm^3$ , e com a variação do teor de sólidos do mesmo. As mesmas considerações emitidas para aqueles parâmetros, também aqui se aplicam. Maiores valores para a densidade do licor residual foram observados para os tratamentos cuja temperatura máxima de cozimento era de 170°C.

QUADRO I - Valores médios para as características do licor residual do cozimento - Temperatura máxima de cozimento 165°C (Condição 1)

	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	140	155	170	185	200
Tempo (min)	(amb.)	(40)	(55)	(70)	(85)	(100)	(115)	(130)	(145)	(160)	(165)	(165)	(165)	(165)	(165)
Temperatura (°C)															
PH	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	13,95	13,88	13,80	13,69	13,65	13,35	13,20	13,15	13,00
NaOH, g/l Na <sub>2</sub> O	26,23	23,41	22,27	20,72	20,01	18,41	17,25	14,54	12,83	7,64	7,42	6,96	5,02	4,34	4,40
Na <sub>2</sub> S, g/l Na <sub>2</sub> O	8,77	8,37	8,15	7,86	7,85	7,66	7,43	7,04	6,15	5,60	5,35	5,14	4,98	4,58	4,40
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , g/l Na <sub>2</sub> O	0,90	1,19	1,26	2,08	1,86	2,26	3,06	4,89	6,10	8,52	9,59	10,18	11,66	12,59	13,03
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , g/l Na <sub>2</sub> O	0,008	0,013	0,022	0,030	0,048	0,050	0,049	0,049	0,040	0,028	0,049	0,049	0,049	0,049	0,049
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/l Na <sub>2</sub> O	0,043	0,089	0,140	0,169	0,182	0,190	0,246	0,287	0,290	0,299	0,307	0,312	0,312	0,320	0,330
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , g/l Na <sub>2</sub> O	0,121	0,170	0,190	0,201	0,219	0,232	0,246	0,262	0,267	0,272	0,282	0,292	0,296	0,302	0,311
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , g/l Na <sub>2</sub> O	0,048	0,062	0,078	0,078	0,092	0,134	0,230	0,337	0,385	0,417	0,585	0,760	0,805	0,923	0,987
Alcali ativo, g/l Na <sub>2</sub> O	34,99	31,78	30,42	28,58	27,85	26,06	24,68	21,57	18,98	13,24	12,77	12,10	10,00	8,91	7,97
Alcali total, g/l Na <sub>2</sub> O	35,90	33,17	31,70	30,69	29,76	28,37	27,79	26,51	25,11	21,78	22,40	22,32	21,70	21,55	21,27
Alcali efetivo, g/l Na <sub>2</sub> O	30,49	27,60	26,35	24,66	23,93	22,24	20,97	18,06	15,91	10,44	10,10	9,53	7,51	6,63	5,78
Sulfididade, %	25,06	26,35	26,79	27,51	28,17	29,38	30,11	32,64	32,40	42,30	41,90	42,48	49,80	51,40	55,21
Atividade, %	97,50	96,41	96,03	93,23	93,74	92,05	88,99	81,55	75,67	60,87	57,17	54,54	46,17	41,42	37,96
Eficiência de caustificação, %	96,70	95,18	94,65	90,90	91,50	89,10	84,97	74,86	67,76	47,27	43,69	40,93	30,11	25,62	21,51
Eficiência de redução, %	99,52	98,95	98,32	97,80	97,73	97,59	96,80	96,09	95,50	94,93	94,55	94,28	94,10	93,43	93,03
Teor de sólidos, %	4,29*	5,52	5,98	6,01	6,10	6,38	7,32	7,41	8,87	9,24	10,09	11,74	12,71	13,29	13,75
Matéria orgânica, %	7,30*	7,63	10,84	13,09	16,79	24,54	30,02	33,75	39,83	46,98	53,58	61,52	69,58	70,33	72,74
Matéria inorgânica, %	92,70*	92,37	89,16	86,91	83,21	75,46	69,98	66,25	60,17	53,02	42,52	30,28	27,29	29,67	27,26
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	1,043	1,044	1,045	1,046	1,047	1,048	1,049	1,050	1,056	1,058	1,059	1,064	1,066	1,069	1,071
Densidade, °Bé	5,90	6,00	6,10	6,20	6,30	6,50	6,80	7,05	7,85	8,00	8,20	8,80	8,85	9,20	9,40

\* Valores não levados em consideração na aplicação da análise da variância da regressão.

QUADRO II - Valores médios para as características do licor residual do cozimento - 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)	(amb.)	(40)	(55)	(70)	(85)	(100)	(115)	(130)	(145)	(160)	(170)	(170)	(170)	(170)	(170)
Temperatura (°C)															
pH	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	13,95	13,88	13,80	13,69	13,35	13,23	13,00	12,90	12,65
NaOH, g/l Na <sub>2</sub> O	26,23	23,41	22,27	20,72	20,01	18,41	17,25	14,54	12,83	7,64	8,03*	5,43	4,90	4,73	3,95
Na <sub>2</sub> S, g/l Na <sub>2</sub> O	8,77	8,37	8,15	7,86	7,85	7,66	7,43	7,04	6,15	5,60	5,63*	5,09	4,79	4,58	4,24
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , g/l Na <sub>2</sub> O	0,90	1,19	1,26	2,08	1,86	2,26	3,06	4,89	6,10	8,52	8,60*	11,29	12,04	12,28	13,31
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , g/l Na <sub>2</sub> O	0,008	0,013	0,022	0,030	0,048	0,050	0,049	0,049	0,040	0,028	0,049	0,049	0,049	0,049	0,049
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/l Na <sub>2</sub> O	0,043	0,089	0,140	0,169	0,182	0,190	0,246	0,287	0,290	0,299	0,300*	0,280	0,299	0,305	0,303
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , g/l Na <sub>2</sub> O	0,121	0,170	0,190	0,201	0,219	0,232	0,246	0,262	0,267	0,272	0,278	0,299	0,316	0,322	0,337
Na <sub>2</sub> S <sub>x</sub> , g/l Na <sub>2</sub> O	0,048	0,062	0,078	0,078	0,092	0,134	0,230	0,337	0,385	0,417	0,585	0,610	0,743	0,755	0,839
Alcali ativo, g/l Na <sub>2</sub> O	34,99	31,78	30,42	28,58	27,85	26,06	24,68	21,57	18,98	13,24	13,26*	10,52	9,69	9,30	8,19
Alcali total, g/l Na <sub>2</sub> O	35,90	33,17	31,70	30,69	29,76	28,37	27,79	26,51	25,11	21,78	22,12	21,86	21,78	21,63	21,55
Alcali efetivo, g/l Na <sub>2</sub> O	30,49	27,60	26,35	24,66	23,93	22,24	20,97	18,06	15,91	10,44	10,49*	7,98	7,30	7,02	6,07
Sulfidade, %	25,06	26,35	26,79	27,51	28,17	29,38	30,11	32,62	32,40	42,30	42,38*	48,38	49,44	49,25	51,77
Atividade, %	97,50	96,41	96,03	92,23	93,74	92,05	88,99	81,55	75,67	60,84	60,97*	48,21	44,60	43,11	38,10
Eficiência de caustificação, %	96,70	95,18	94,65	90,90	91,50	89,10	84,97	74,86	67,75	47,27	48,00*	32,44	29,83	27,80	22,89
Eficiência de redução, %	99,52	98,95	98,32	97,80	97,73	97,59	96,80	96,09	95,50	94,93	95,04*	94,79	94,13	93,76	93,32
Teor de sólidos, %	4,29*	5,52	5,98	6,01	6,10	6,38	7,32	7,41	8,87	9,24	10,50	12,71	13,75	13,93	15,02
Matéria orgânica, %	7,30*	7,63	10,84	13,09	16,79	24,54	30,02	33,75	39,83	46,98	57,48	69,72	72,71	73,80	75,09
Matéria inorgânica, %	92,70*	92,37	89,16	86,91	83,21	75,46	69,98	66,25	60,17	53,02	42,52	30,28	27,79	26,20	24,91
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	1,043	1,044	1,045	1,046	1,047	1,048	1,049	1,050	1,056	1,058	1,063	1,067	1,069	1,070	1,090
Densidade, Opé	5,90	6,00	6,10	6,20	6,30	6,50	6,80	7,05	7,85	8,00	8,50	9,00	9,30	9,40	11,50

\* Valores não levados em consideração na aplicação da análise da variância da regressão.

QUADRO III - Resultados estatísticos para análise da variância da regressão para as características do licor residual de cozimento, relativos aos tratamentos cujas máximas temperaturas eram de 1659C e 1709C

Parâmetro	1659C			1709C		
	G.L. devido à regressão	G.L. independente da regressão	F	G.L. devido à regressão	G.L. independente da regressão	F
pH	2	7	139,45**	2	7	184,34**
NaOH	4	9	287,59**	4	9	383,73**
Na <sub>2</sub> S	4	10	570,05**	4	9	2.128,92**
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2	12	181,24**	2	11	169,33**
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1	4	106,43**	1	4	106,43**
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	12	374,97**	2	11	194,60**
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	11	405,23**	3	11	423,29**
Na <sub>2</sub> Sx	2	12	298,81**	2	12	277,82**
Alcali ativo	3	11	218,11**	3	10	202,27**
Alcali total	2	12	230,07**	2	12	209,81**
Alcali efetivo	3	11	220,54**	3	10	201,06**
Sulfididade	2	12	222,83**	2	11	99,79**
Atividade	2	12	177,13**	2	11	144,34**
Eficiência de caustificação	2	12	152,18**	2	11	119,82**
Eficiência de redução	1	13	1.106,82**	1	12	937,13**
Teor de sólidos	2	11	242,04**	2	11	229,20**
Matéria orgânica	3	10	415,58**	3	10	247,54**
Matéria inorgânica	3	10	179,80**	3	10	247,76**
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2	12	400,69**	2	12	120,28**
Densidade (082)	2	12	251,44**	2	12	191,00**

\*\* Significativo ao nível de 1% de probabilidade



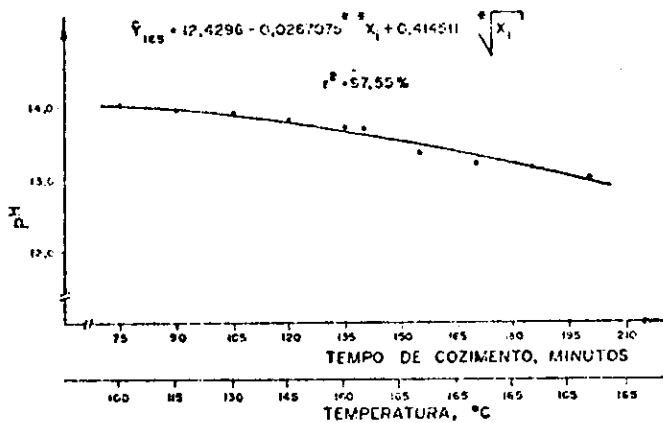


FIGURA 1 - Variação do pH do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

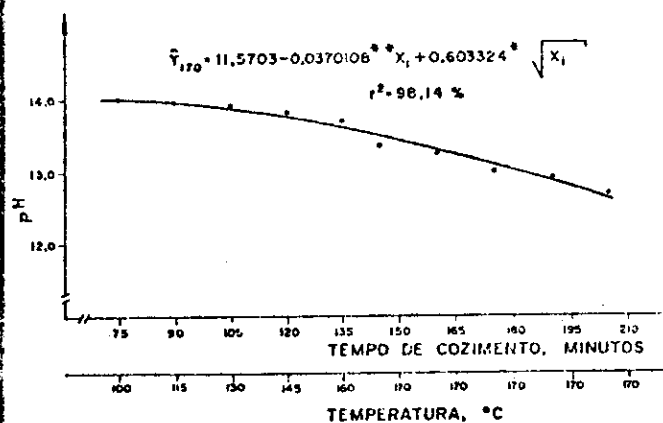


FIGURA 2 - Variação do pH do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

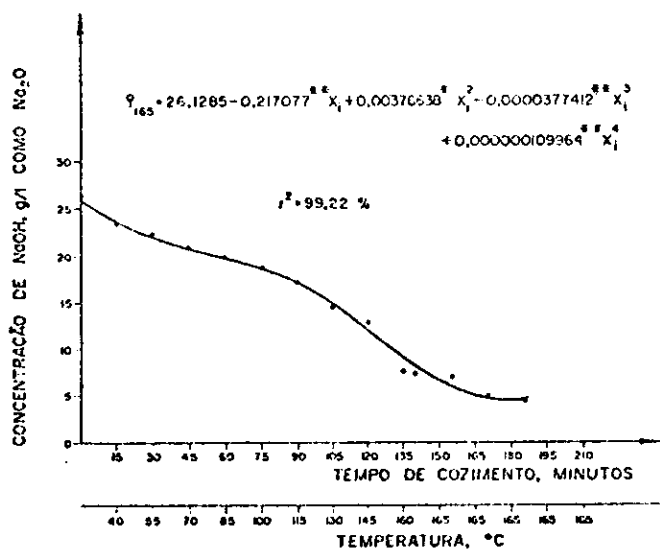


FIGURA 3 - Variação da concentração de NaOH no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

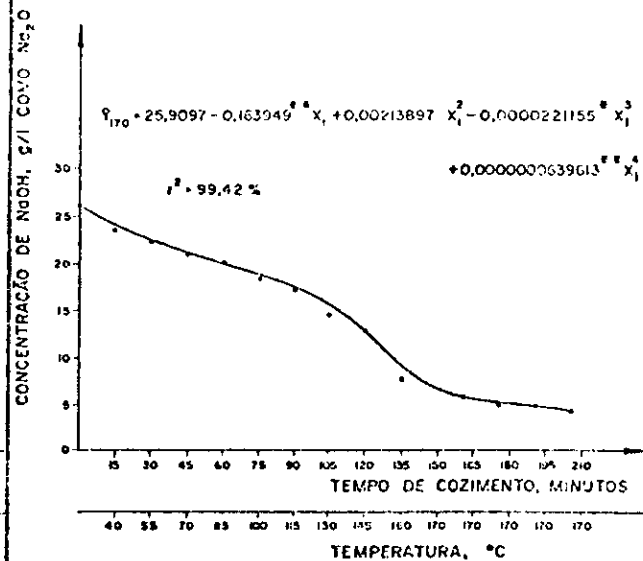


FIGURA 4 - Variação da concentração de NaOH no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

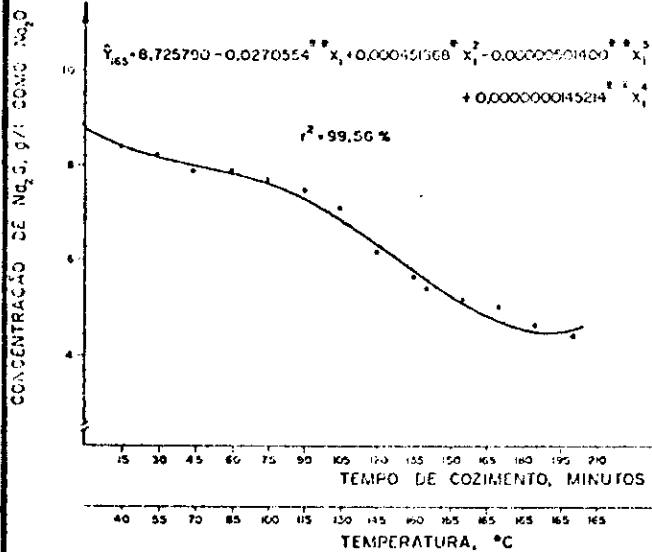


FIGURA 5 - Variação da concentração de  $\text{Na}_2\text{S}$  no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

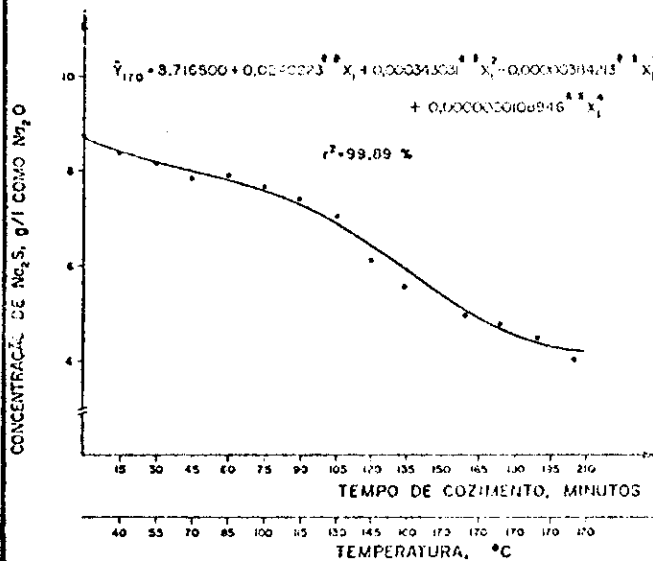


FIGURA 6 - Variação da concentração de  $\text{Na}_2\text{S}$  no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

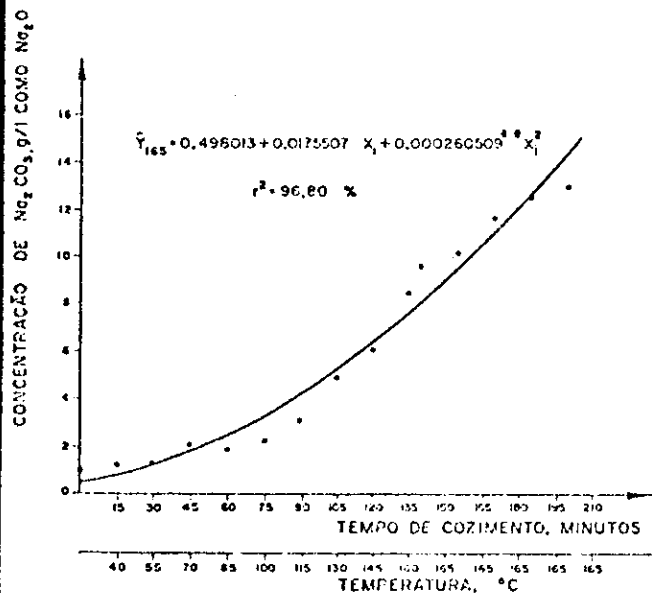


FIGURA 7 - Variação da concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

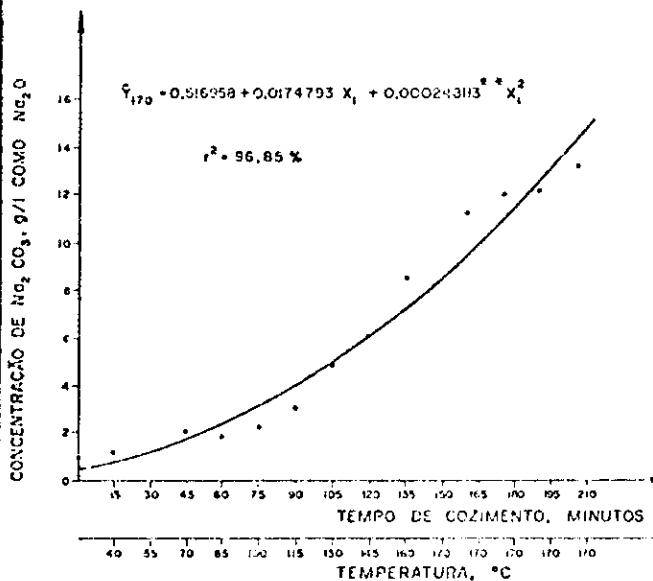


FIGURA 8 - Variação da concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

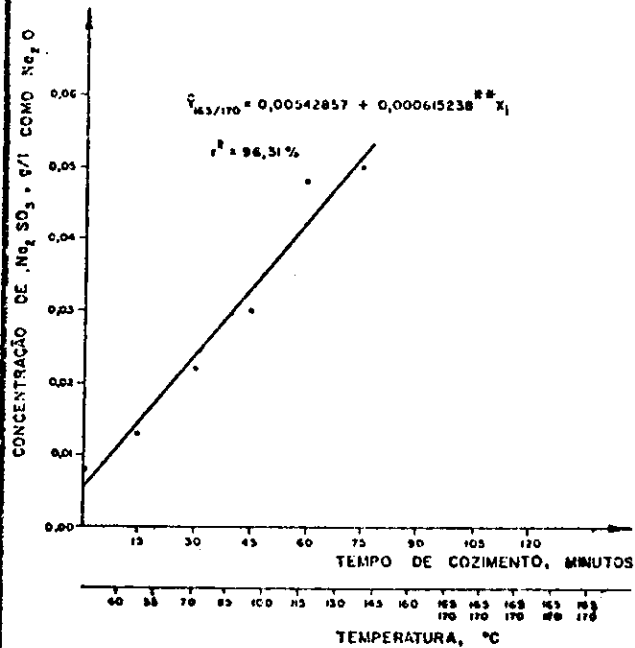


FIGURA 9 - Variação da concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes às temperaturas máximas de 165 e 170°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

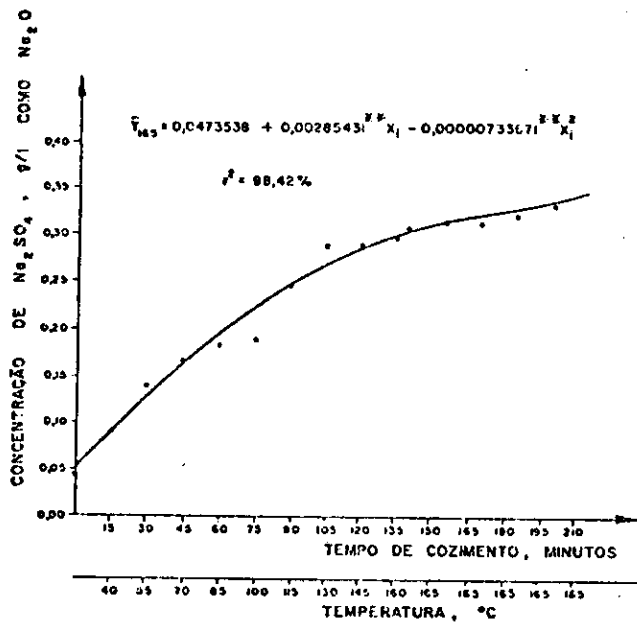


FIGURA 10 - Variação da concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

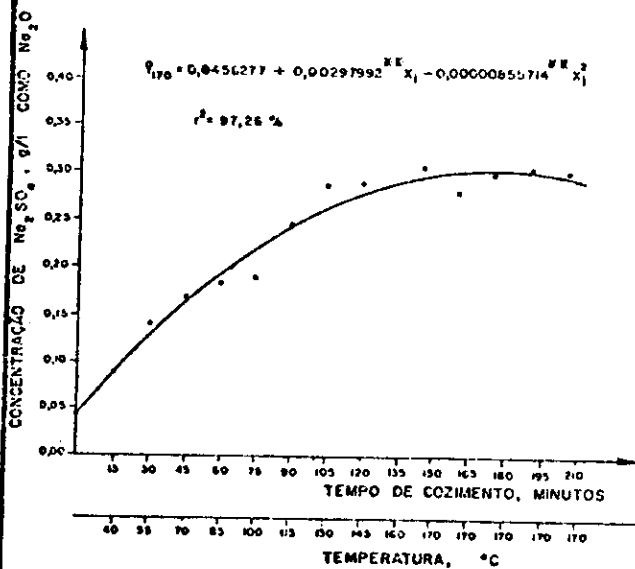


FIGURA 11 - Variação da concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

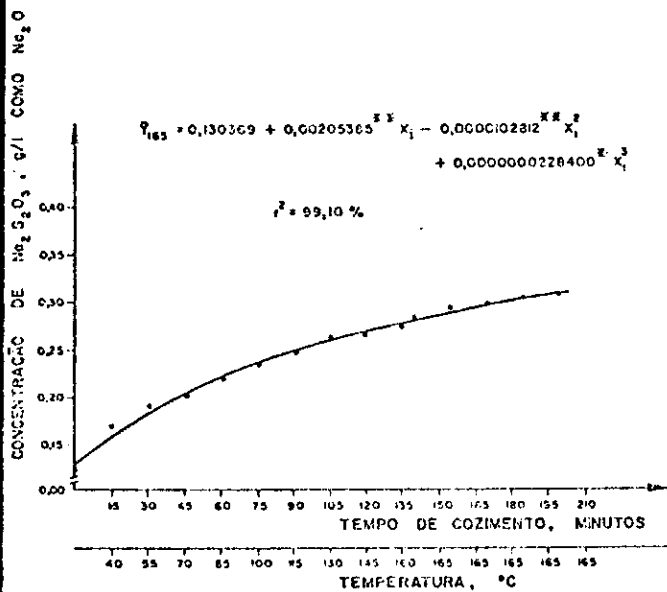


FIGURA 12 - Variação da concentração de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

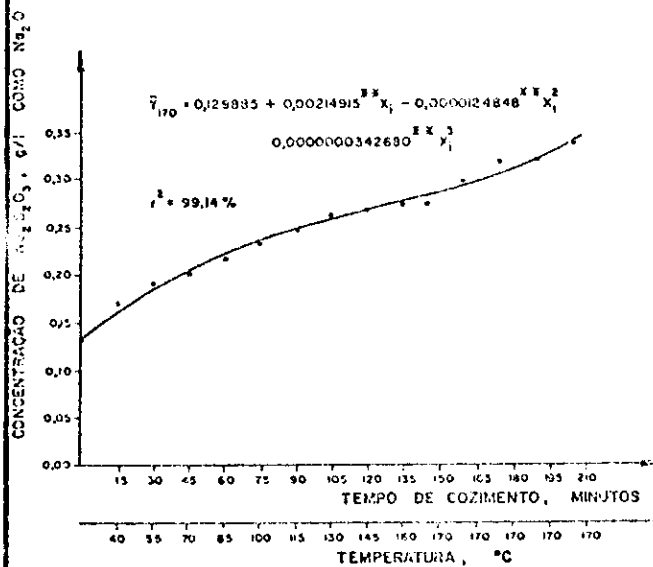


FIGURA 13 - Variação da concentração de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

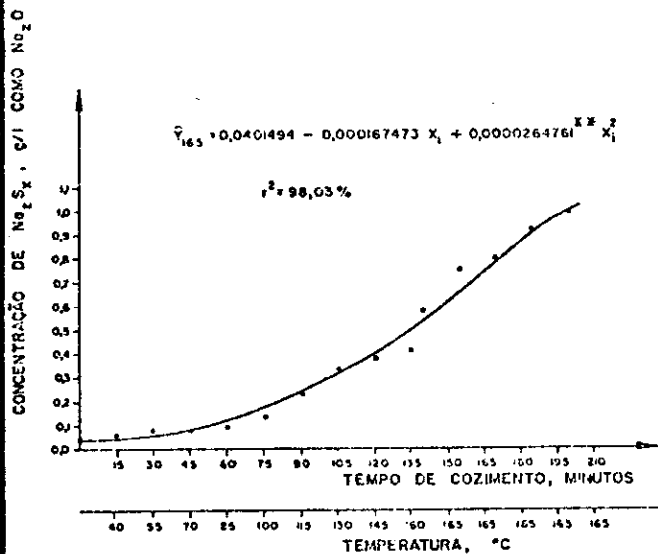


FIGURA 14 - Variação da concentração de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

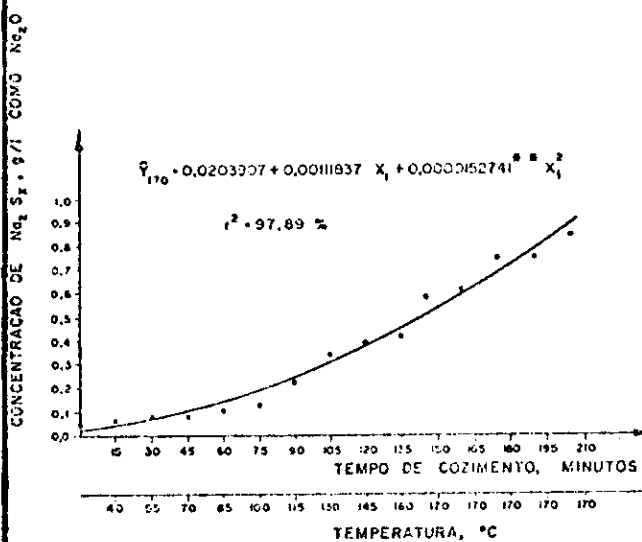


FIGURA 15 - Variação da concentração de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

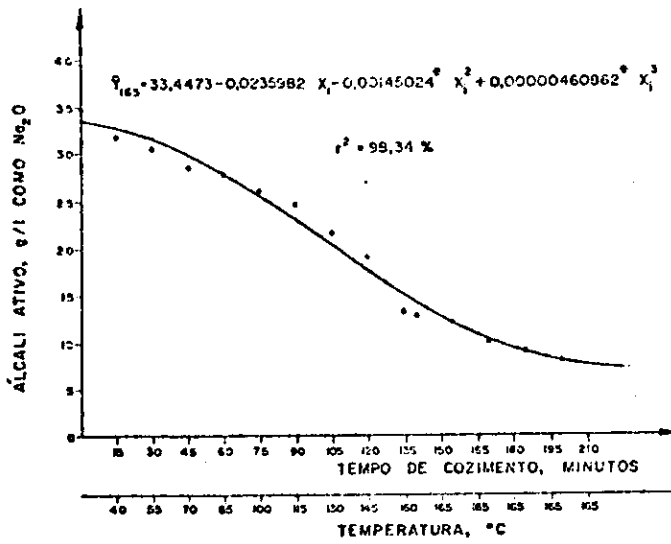


FIGURA 16 - Variação da concentração de álcali ativo no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade).

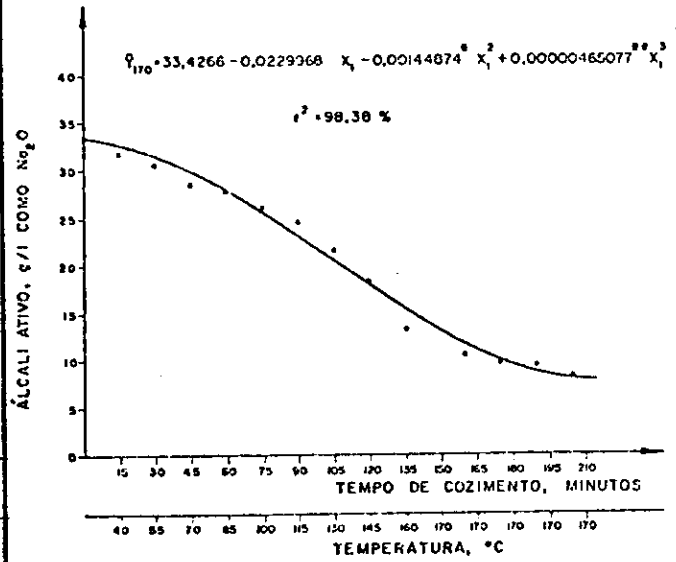


FIGURA 17 - Variação da concentração de álcali ativo no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade).

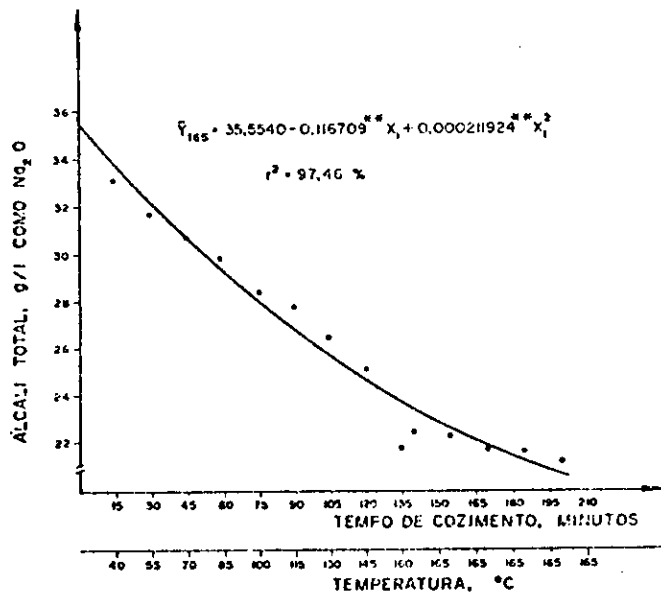


FIGURA 18 - Variação da concentração de álcali total no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

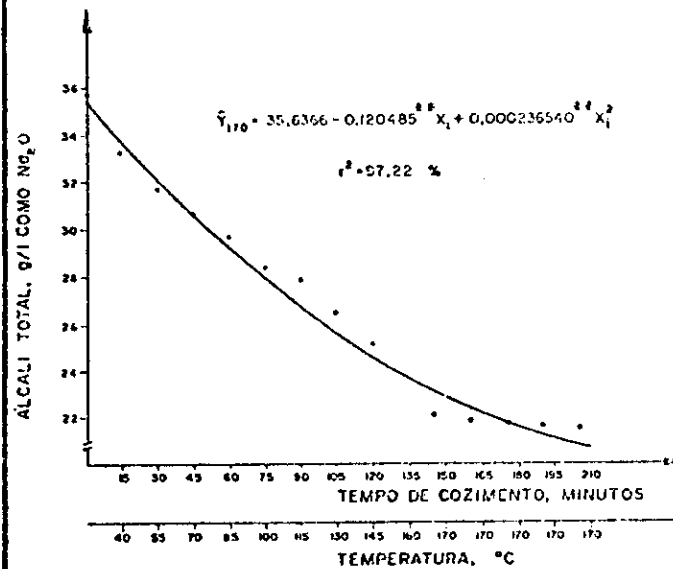


FIGURA 19 - Variação da concentração de álcali total no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

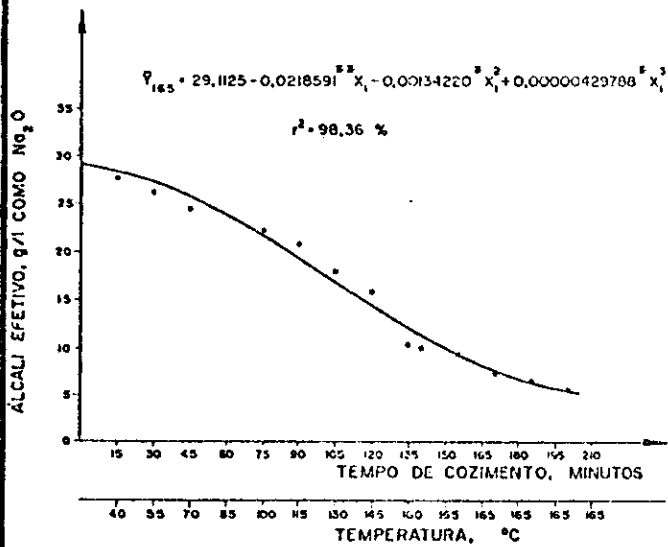


FIGURA 20 - Variação da concentração de álcali efetivo no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

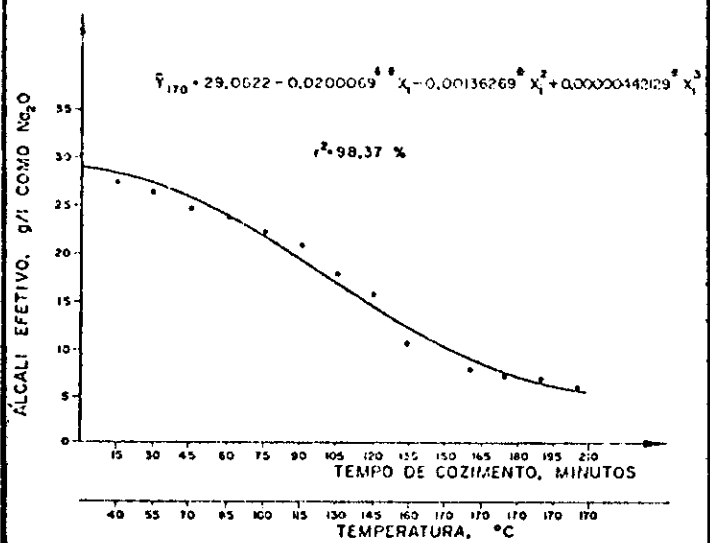


FIGURA 21 - Variação da concentração de álcali efetivo no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

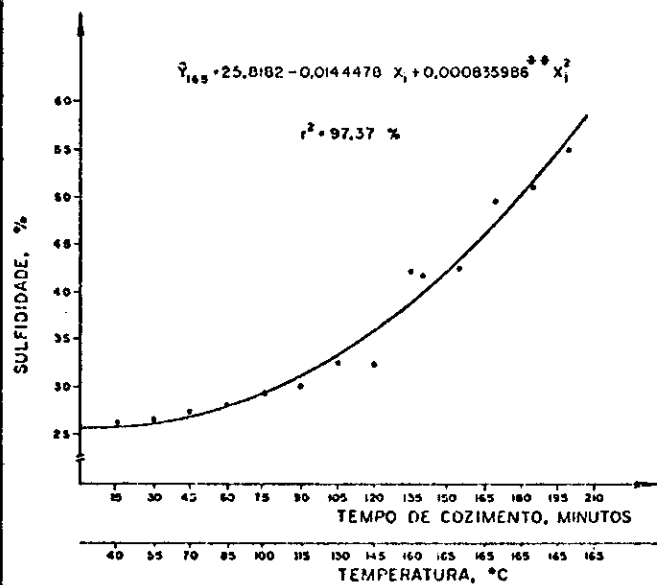


FIGURA 22 - Variação da sulfididade do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

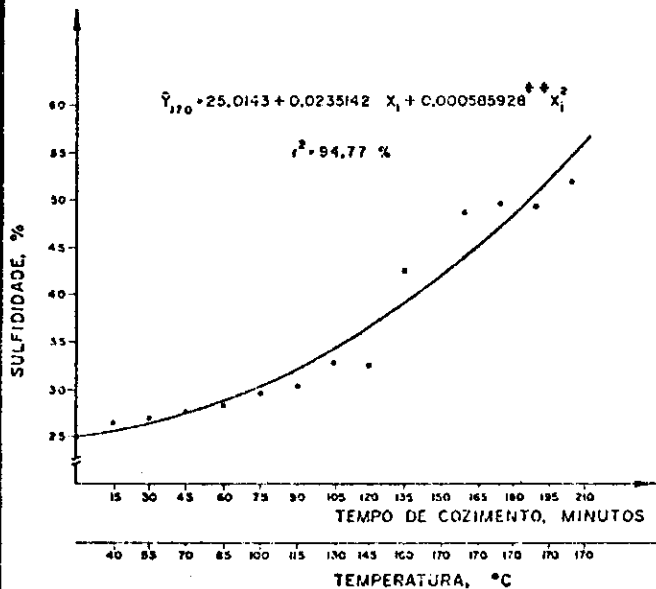


FIGURA 23 - Variação da sulfididade do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

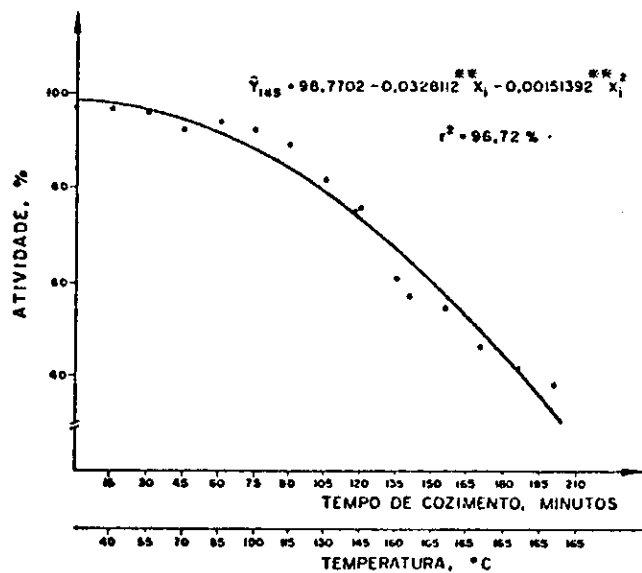


FIGURA 24 - Variação da atividade do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

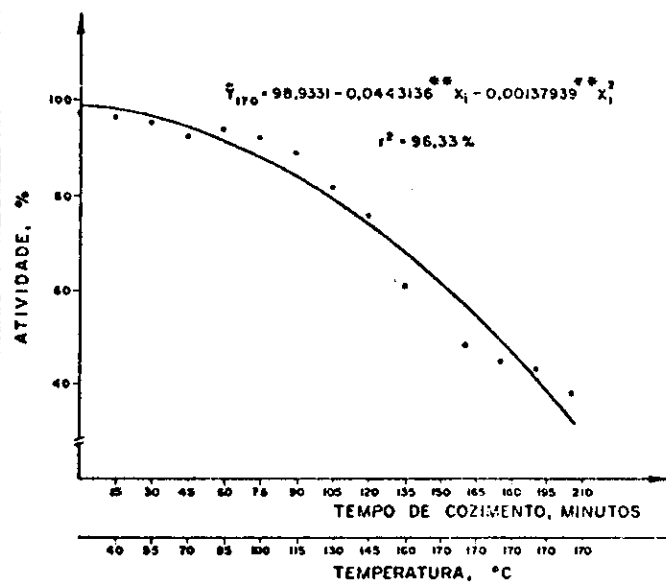


FIGURA 25 - Variação da atividade do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

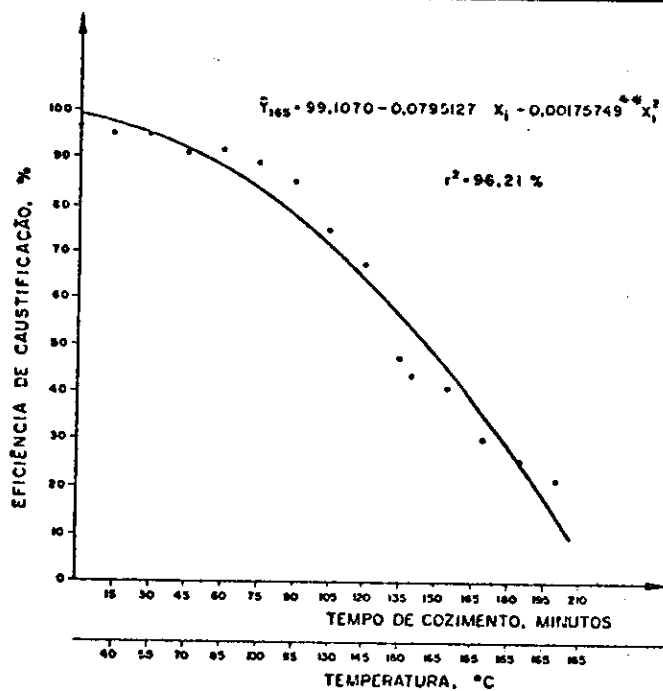


FIGURA 26 - Variação da eficiência de caustificação do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

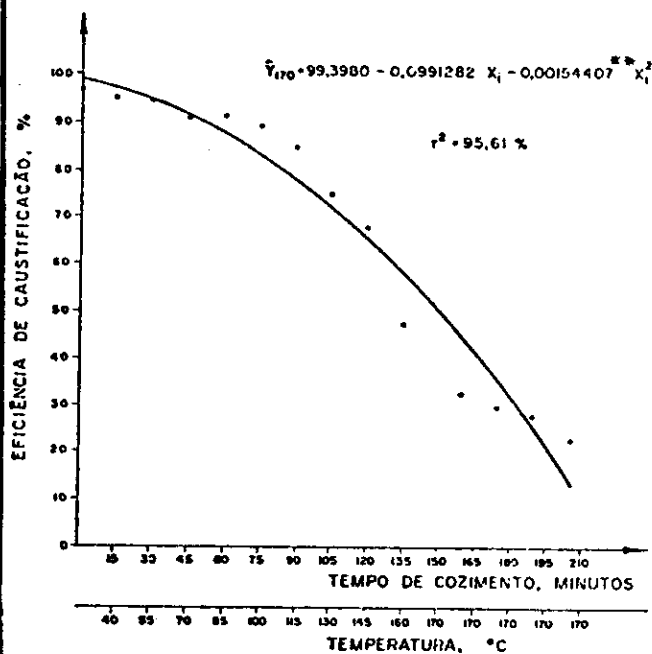


FIGURA 27 - Variação da eficiência de caustificação do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

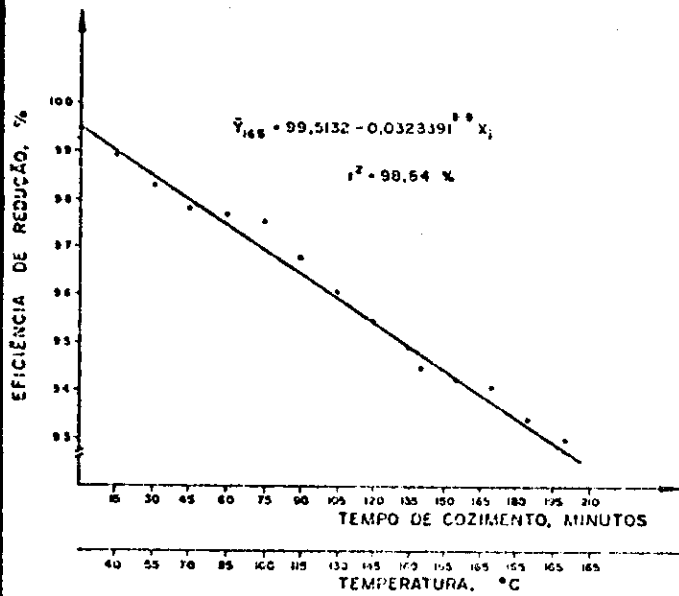


FIGURA 28 - Variação da eficiência de redução do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

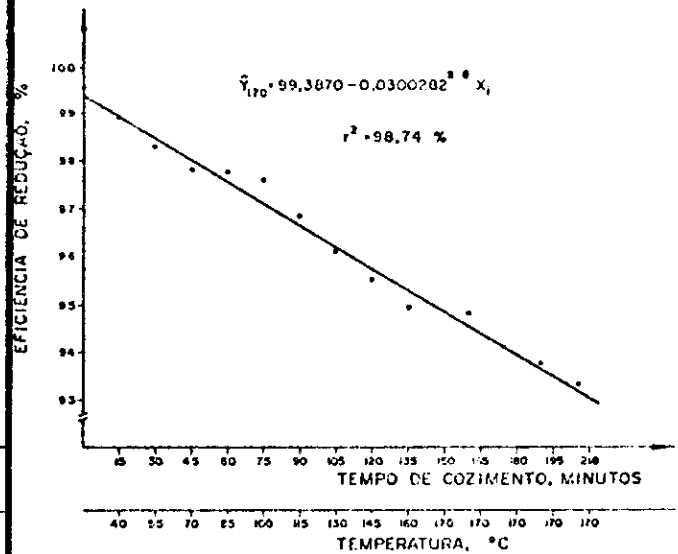


FIGURA 29 - Variação da eficiência de redução do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

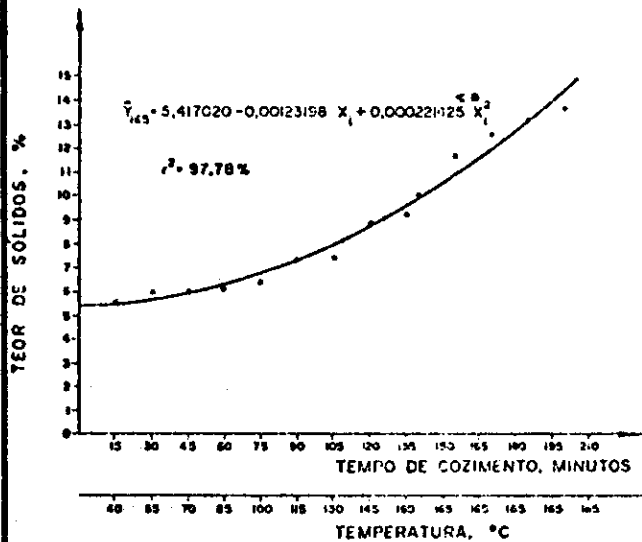


FIGURA 30 - Variação do teor de sólidos do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

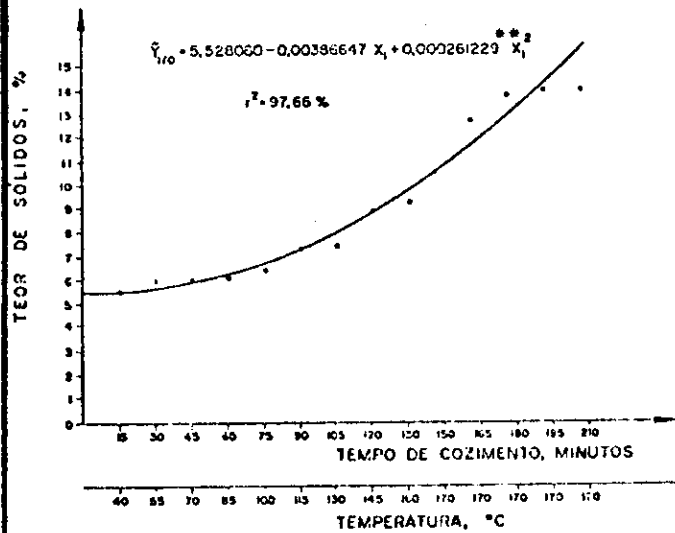


FIGURA 31 - Variação do teor de sólidos do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).



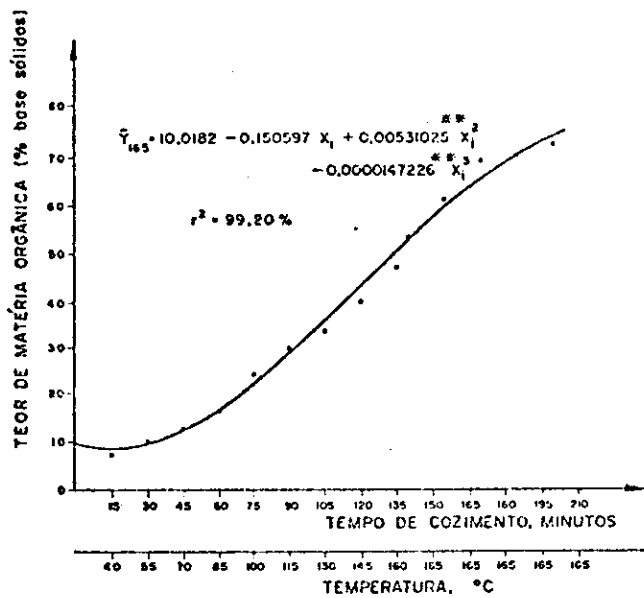


FIGURA 32 - Variação do teor de matéria orgânica do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

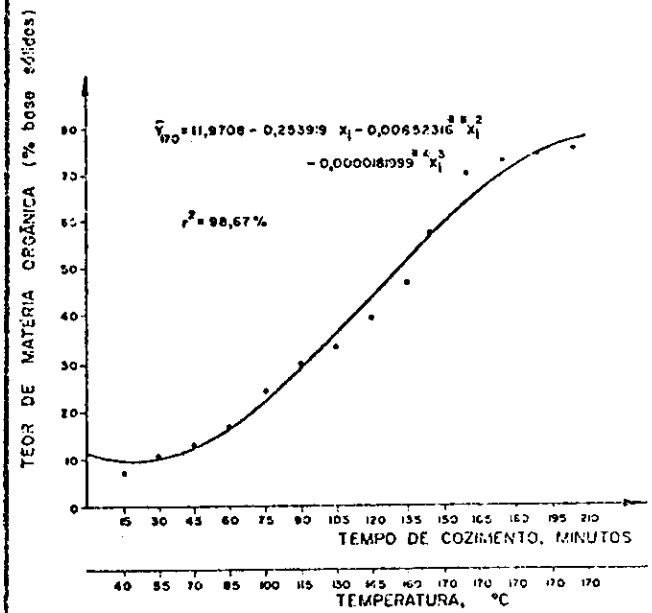


FIGURA 33 - Variação do teor de matéria orgânica do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

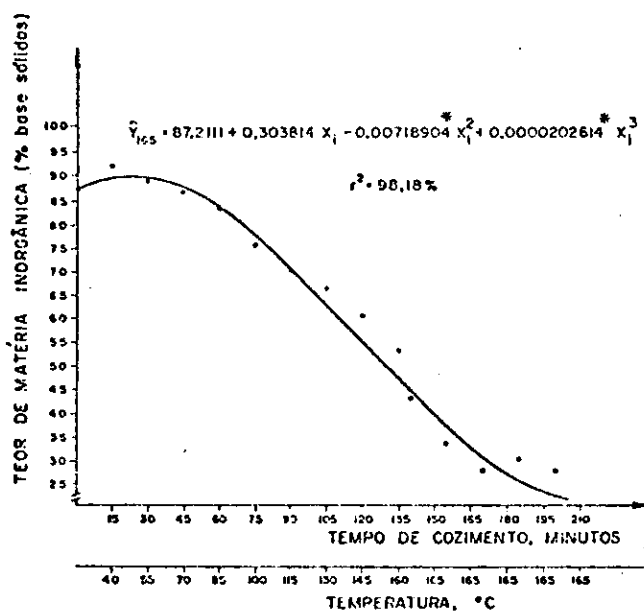


FIGURA 34 - Variação do teor de matéria inorgânica do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade).

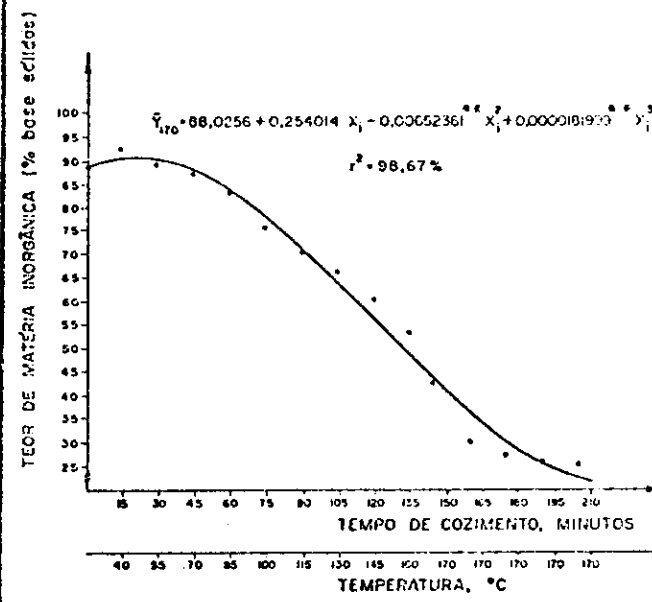


FIGURA 35 - Variação do teor de matéria inorgânica do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

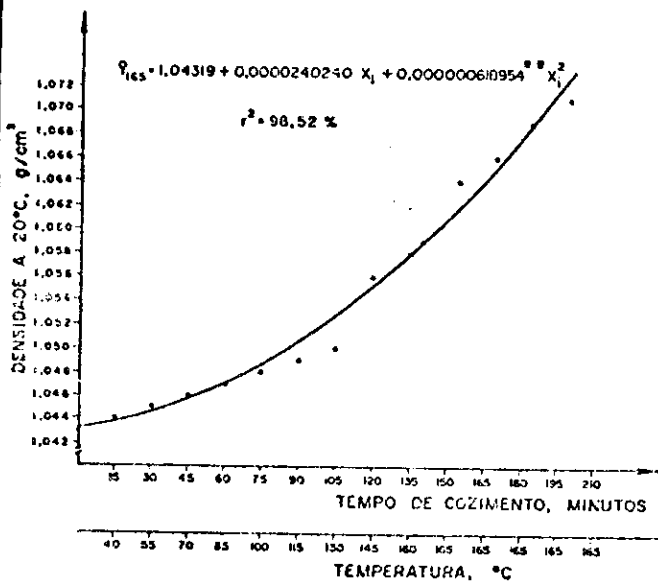


FIGURA 36 - Variação da densidade do licor residual, expressa em g/cm<sup>3</sup>, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

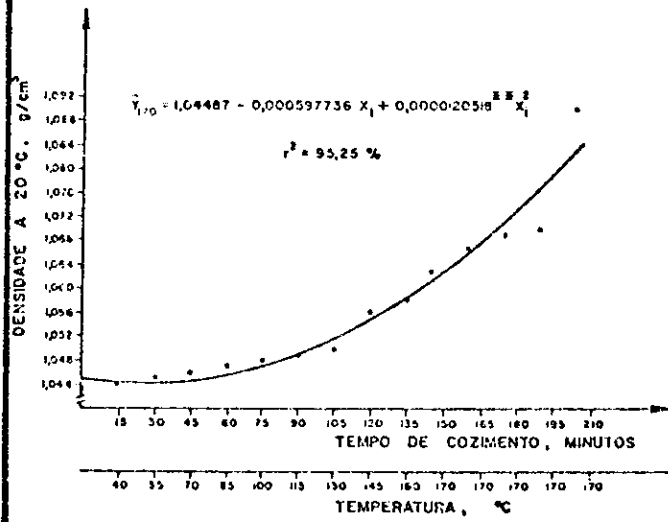


FIGURA 37 - Variação da densidade do licor residual, expressa em g/cm<sup>3</sup>, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

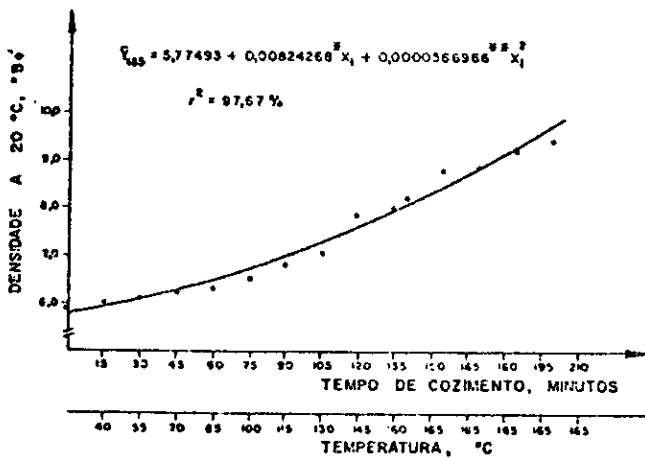


FIGURA 38 - Variação da densidade do licor residual, expressa em °Bé, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

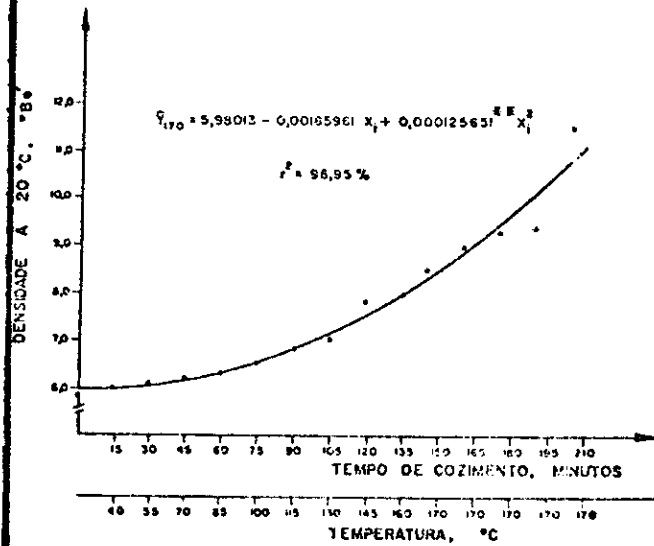


FIGURA 39 - Variação da densidade do licor residual, expressa em °Bé, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade).

#### 4. Conclusão

Os resultados obtidos na presente pesquisa possibilitaram o estabelecimento das seguintes conclusões:

a) A composição química do licor residual é drasticamente afetada com o desenvolvimento do cozimento kraft.

b) A composição do licor residual é afetada pela temperatura máxima de cozimento, principalmente quanto ao maior consumo de  $\text{NaOH}$  e álcali ativo, para os tratamentos cuja temperatura máxima era de  $170^{\circ}\text{C}$ , o que acarreta maior decréscimo de suas concentrações. Por outro lado, esses tratamentos mostravam uma tendência maior para a formação de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , e uma menor tendência na formação de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{S}$ , essa ocasionada pela menor concentração em  $\text{Na}_2\text{S}$  dos tratamentos cuja temperatura máxima era de  $170^{\circ}\text{C}$ .

c) O pH e a sulfididade eram menores para os tratamentos a  $170^{\circ}\text{C}$ , enquanto que o álcali total, a "eficiência de caustificação", os teores de sólidos, de matéria orgânica e a densidade, eram maiores.

d) Na fase inicial do cozimento, até se atingir uma temperatura de  $145^{\circ}\text{C}$ , as reações de degradação e dissolução dos carboidratos e extrativos, consomem 50% do álcali ativo aplicado.

e) Com o desenvolvimento do cozimento, ocorre um consumo intenso de  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{S}$  do licor de cozimento. Paralelamente, são gerados por reações químicas no sistema madeira/licor os seguintes compostos:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{S}$ . O consumo e geração de sais de sódio conduzem às seguintes alterações em parâmetros de qualidade do licor: 1) diminuição do pH, dos álcalis ativo, total e efetivo, da atividade, das "eficiências de redução" e "caustificação", e do teor de matéria inorgânica; 2) aumento da sulfididade, do teor de sólidos, do teor de matéria orgânica e da densidade do licor.

#### 5. Literatura citada

1. AHLGREN, P. & TEDER, A. Svensk Papperstidning, Stockholm, 70 (4): 135-43, 1967.
2. BUSNARDO, C.A. & FOELKEL, C.E.F. IN: CONGRESSO ANUAL DA AACP, 12, São Paulo, 1979. Trabalhos técnicos ... São Paulo ABCP, 1979. p. 75-82.
3. EDWARDS, L. & NORBERG, S.E. Tappi, Atlanta, 56 (11):108 - 11, 1973.
4. FOELKEL, C.E.F. Processo kraft. IN: Química dos Processos de Produção de Celulose. Belo Oriente, CENIBRA/UFV, 1977. 73p.
5. FOELKEL, C.E.F.; CAROLINO, J.M. & BUSNARDO, C.A.. Belo Oriente, CENIPRA, 1977. 11p. (Cenibra Pesquisa, 17).
6. JAYME, G. & LICHT, W. Holzforchung, 9:33, 1955.
7. KLEPPE, P.J. & KRINGSTAD, K. Norsk Skogindustri, (11):1 - 13, 1963.
8. MACDONALD, R.G. The Pulping of Wood, Mc Graw-Hill, New York, 1971. 769 p. (Pulp and Paper Manufacture, V.1).

9. OLSSON, J.E. & SAMUELSON, O. Svensk Papperstidning, Stockholm, 69:703, 1966.
10. PIMENTA, D.L.; CAROLINO, J.M. & FOELKEL, C.E.B. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 6p. (CENIBRA PESQUISA . Série Processamento, 83)
11. RYDHOLM, S.A. Pulping Processes, Interscience Publishers, New York, 1967, 1269 p.
12. SANYER, N. & LAUNDRIE, J.F. Tappi, New York, 47:640, 1964.
13. SIMONSON R. Svensk Papperstidning, Stockholm, 67:721, 1964.
14. VENEMARK, E. Svensk Papperstidning, Stockholm, 57:194, 1954.
15. YLLNER, S.; OSTBERG, K. & STOCKMAN, L. Svensk Papperstidning, Stockholm, 60 (2):795 - 802, 1957.