



**UFSM**

**Dissertação de Mestrado**

**OTIMIZAÇÃO DO COZIMENTO KRAFT PARA PRODUÇÃO DE  
CELULOSE A PARTIR DE MADEIRAS DE *Eucalyptus globulus* COM  
DIFERENTES TEORES DE LIGNINA**

**Gabriel Valim Cardoso**

**PPGEF**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2002**

**OTIMIZAÇÃO DO COZIMENTO KRAFT PARA PRODUÇÃO DE  
CELULOSE A PARTIR DE MADEIRAS DE *Eucalyptus globulus* COM  
DIFERENTES TEORES DE LIGNINA**

**por**

**Gabriel Valim Cardoso**

**Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal,  
Área de Concentração em Tecnologia de Produtos Florestais, da  
Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS),  
como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre em Engenharia Florestal.**

**PPGEF**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2002**

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Rurais  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado

**OTIMIZAÇÃO DO COZIMENTO KRAFT PARA PRODUÇÃO  
DE CELULOSE A PARTIR DE MADEIRAS DE *Eucalyptus*  
*globulus* COM DIFERENTES TEORES DE LIGNINA**

elaborada por

***Gabriel Valim Cardoso***

como requisito parcial para obtenção do grau de

***Mestre em Engenharia Florestal***

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

**Celso Edmundo Bochetti Foelkel**  
(Presidente/Orientador)

---

***Francides Gomes da Silva Júnior***

---

***Clóvis Roberto Haselein***

Santa Maria, 04 de julho de 2002

*À minha noiva, Patrícia Guimarães Zimmer, aos meus pais, Nuzaldo e Angela Maria, e ao meu irmão Márcio, pela compreensão, amor e estímulo constante, dedico esta obra.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, ao Professor Doutor Celso Foelkel, pela oportunidade, estímulo, confiança e disponibilidade para me orientar no decorrer deste trabalho;

À Professora Sonia Frizzo, por ter confiado no meu trabalho, pelo estímulo e pela contribuição na minha formação profissional;

À colega Claudia Broglia da Rosa, por todo apoio e colaboração ao longo dessa pesquisa, por compartilhar todas as vitórias nas etapas que formaram este trabalho e pelo companheirismo que tornou as nossas dissertações grandes aprendizados em equipe;

À Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade, permitindo o meu aperfeiçoamento profissional;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida;

À empresa Klabin Riocell, que por meio do convênio com a FATEC (Fundação de Apoio à Tecnologia e Ciência), proporcionou a realização da pesquisa nos seus laboratórios, disponibilizando a matéria-prima e os equipamentos envolvidos nos cozimentos e nas análises, além de fornecer recursos financeiros para auxiliar nos custos do projeto, em especial aos Engenheiros Florestais Teotônio Francisco de Assis e José Artêmio Totti;

Aos colegas de mestrado, pelos bons momentos vividos na sala de estudos e pela confiança existente entre a turma iniciada no ano de 2000;

A todos os amigos da Klabin Riocell, em especial, Jéferson Dias, Ana Paula M. Vasques e Patrícia de Oliveira, exemplos de profissionalismo e responsabilidade; Celivio Heidrich, Délcio Leonam Froes Arndt, Evandro Silva dos Santos e Newton Cabrera Pinho, pelo assessoramento técnico e colaboração durante o projeto, e a todos os estagiários que conviveram e compartilharam o trabalho diário de um ano nos laboratórios do Centro Tecnológico Aldo Sani;

À empresa SERTEF, em especial, ao Senhor João Francisco Bauer e sua equipe, pelo trabalho de campo, principalmente na coleta dos discos.

## SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE ANEXOS.....	xi
LISTA DE APÊNDICES.....	xii
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS OU SÍMBOLOS.....	xiv
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Matéria-prima.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Densidade básica.....</b>	<b>6</b>
<b>2.3 Composição química da madeira.....</b>	<b>8</b>
<b>2.4 Características das propriedades da celulose kraft.....</b>	<b>12</b>
<b>2.5 Efeitos das variáveis operacionais sobre a celulose.....</b>	<b>14</b>
2.5.1 Álcali ativo e sulfidez.....	14
2.5.2 Temperatura máxima de cozimento.....	16
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1 Material.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2 Métodos.....</b>	<b>18</b>
3.2.1 Obtenção dos diferentes níveis de lignina.....	18

	Página
3.2.2 Determinação da densidade básica da madeira.....	20
3.2.3 Deslignificação das madeiras: cozimento kraft.....	21
3.2.4 Análises dos licores pretos residuais.....	22
3.2.5 Análises das celuloses marrons.....	22
3.2.5.1 Rendimento bruto.....	22
3.2.5.2 Teor de rejeitos.....	22
3.2.5.3 Rendimento depurado.....	23
3.2.5.4 Número kappa.....	23
3.2.5.5 Alvura.....	23
3.2.5.6 Viscosidade intrínseca.....	23
3.2.5.7 Solubilidade em NaOH <sub>5%</sub> a frio.....	23
3.2.6 Análises estatísticas.....	24
 <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	 26
4.1 Características dendrométricas, composição química e densidade básica.....	26
4.2 Análises dos licores pretos residuais dos cozimentos.....	28
4.3 Análises das celuloses marrons.....	30
4.4 Otimização para madeira com nível de teor de lignina baixo.....	32
4.5 Otimização para madeira com nível de teor de lignina alto....	57
 <b>5 CONCLUSÕES.....</b>	 80
 <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	 83
 <b>ANEXOS.....</b>	 92
 <b>APÊNDICES.....</b>	 94

## LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 – Médias das características dendrométricas, densidade básica e composição química da madeira das seis árvores selecionadas, sendo três do nível baixo e três do nível alto de lignina.....	27
TABELA 2 – Resultados das análises dos licores pretos finais dos cozimentos para o nível de teor de lignina baixo.....	28
TABELA 3 – Resultados das análises dos licores pretos finais dos cozimentos para o nível de teor de lignina alto.....	29
TABELA 4 – Média das quatro repetições das análises das celuloses marrons obtidas dos cavacos com nível de teor de lignina baixo.....	30
TABELA 5 – Médias das quatro repetições das análises das celuloses marrons obtidas dos cavacos com nível de teor de lignina alto.....	31
TABELA 6 – Modelo de regressão para álcali ativo (lignina baixa).....	33
TABELA 7 – Modelo de regressão para álcali efetivo consumido (lignina baixa).....	36
TABELA 8 – Modelo de regressão para álcali efetivo residual (lignina baixa).....	38
TABELA 9 – Modelo de regressão para o pH do licor preto (lignina baixa).....	40
TABELA 10 – Modelo de regressão para rendimento depurado (lignina baixa).....	42
TABELA 11 – Modelo de regressão para teor de rejeitos (lignina baixa).....	45

	Página
TABELA 12 – Modelo de regressão para viscosidade intrínseca (lignina baixa).....	48
TABELA 13 – Modelo de regressão para solubilidade em NaOH <sub>5%</sub> (lignina baixa).....	51
TABELA 14 – Modelo de regressão para alvura (lignina baixa).....	53
TABELA 15 – Otimização para número kappa 16 (lignina baixa).....	55
TABELA 16 – Otimização para número kappa 17 (lignina baixa).....	55
TABELA 17 – Otimização para número kappa 18 (lignina baixa).....	56
TABELA 18 – Otimização para número kappa 19 (lignina baixa).....	56
TABELA 19 – Modelo de regressão para álcali ativo (lignina alta).....	58
TABELA 20 – Modelo de regressão para álcali efetivo consumido (lignina alta).....	60
TABELA 21 – Modelo de regressão para álcali efetivo residual (lignina alta).....	62
TABELA 22 – Modelo de regressão para o pH do licor preto (lignina alta).....	64
TABELA 23 – Modelo de regressão para rendimento depurado (lignina alta).....	66
TABELA 24 – Modelo de regressão para teor de rejeitos (lignina alta).....	69
TABELA 25 – Modelo de regressão para viscosidade intrínseca (lignina alta).....	72
TABELA 26 – Modelo de regressão para solubilidade em NaOH <sub>5%</sub> (lignina alta).....	74
TABELA 27 – Modelo de regressão para alvura (lignina alta).....	76
TABELA 28 – Otimização para número kappa 16 (lignina alta).....	78
TABELA 29 – Otimização para número kappa 17 (lignina alta).....	78
TABELA 30 – Otimização para número kappa 18 (lignina alta).....	79
TABELA 31 – Otimização para número kappa 19 (lignina alta).....	79

## LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 – Composição química da madeira (Carvalho, 1999).....	9
FIGURA 2 – Superfície gerada pela equação de álcali ativo em função dos valores de número kappa desejados e temperaturas máximas de cozimento (lignina baixa).....	34
FIGURA 3 – Curvas de iso kappa estimadas para álcali ativo em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).....	35
FIGURA 4 – Superfície gerada pela equação de álcali efetivo consumido em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina baixa).....	37
FIGURA 5 – Curvas de iso kappa estimadas para álcali efetivo consumido em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).....	37
FIGURA 6 – Superfície gerada pela equação de álcali efetivo residual em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina baixa).....	39
FIGURA 7 – Curvas de iso kappa estimadas para álcali efetivo residual em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).....	39
FIGURA 8 – Superfície gerada pela equação do pH do licor preto em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina baixa).....	41
FIGURA 9 – Curvas de iso kappa estimadas para o pH do licor preto em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).....	41
FIGURA 10 – Superfície gerada pela equação de rendimento depurado em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina baixa).....	44
FIGURA 11 – Curvas de iso kappa estimadas para rendimento depurado em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).....	44

FIGURA 12 – Superfície gerada pela equação do teor de rejeitos em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina baixa).....	46
FIGURA 13 – Curvas de iso kappa estimadas para teor de rejeitos em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).....	47
FIGURA 14 – Superfície gerada pela equação de viscosidade intrínseca em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina baixa).....	49
FIGURA 15 – Curvas de iso kappa estimadas para viscosidade intrínseca em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).....	50
FIGURA 16 – Superfície gerada pela equação de solubilidade em soda a 5% em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina baixa).....	52
FIGURA 17 – Curvas de iso kappa estimadas para solubilidade em soda a 5% em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).....	52
FIGURA 18 – Superfície gerada pela equação de alvura em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina baixa).....	54
FIGURA 19 – Curvas de iso kappa estimadas para a alvura da celulose em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).....	54
FIGURA 20 – Superfície gerada pela equação de álcali ativo em função dos valores de número kappa desejados e temperaturas máximas de cozimento (lignina alta).....	59
FIGURA 21 – Curvas de iso kappa estimadas para álcali ativo em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).....	59
FIGURA 22 – Superfície gerada pela equação de álcali efetivo consumido em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina alta).....	61
FIGURA 23 – Curvas de iso kappa estimadas para álcali efetivo consumido em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).....	61
FIGURA 24 – Superfície gerada pela equação de álcali efetivo residual em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina alta).....	63

FIGURA 25 – Curvas de iso kappa estimadas para álcali efetivo residual em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).....	63
FIGURA 26 – Superfície gerada pela equação do pH do licor preto em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina alta).....	65
FIGURA 27 – Curvas de iso kappa estimadas para o pH do licor preto em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta). 65	
FIGURA 28 – Superfície gerada pela equação de rendimento depurado em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina alta).....	68
FIGURA 29 – Curvas de iso kappa estimadas para rendimento depurado em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).....	68
FIGURA 30 – Superfície gerada pela equação de teor de rejeitos em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina alta).....	70
FIGURA 31 – Curvas de iso kappa estimadas para teor de rejeitos em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).....	71
FIGURA 32 – Superfície gerada pela equação de viscosidade intrínseca em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina alta).....	73
FIGURA 33 – Curvas de iso kappa estimadas para viscosidade intrínseca em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).....	73
FIGURA 34 – Superfície gerada pela equação de solubilidade em soda a 5% em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina alta).....	75
FIGURA 35 – Curvas de iso kappa estimadas para solubilidade em soda a 5% em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).....	75
FIGURA 36 – Superfície gerada pela equação de alvura em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina alta).....	77
FIGURA 37 – Curvas de iso kappa estimadas para a alvura da celulose em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).....	77

## **LISTA DE ANEXOS**

	Página
<b>ANEXO – Comparação das estimativas das equações com os valores observados.....</b>	<b>93</b>

## LISTA DE APÊNDICES

	Página
<b>APÊNDICE A</b> – Estimativa do álcali ativo para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina.....	95
<b>APÊNDICE B</b> – Estimativa do álcali efetivo consumido base madeira para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina.....	96
<b>APÊNDICE C</b> – Estimativa do álcali efetivo residual base madeira para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina.....	97
<b>APÊNDICE D</b> – Estimativa do pH do licor preto para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina.....	98
<b>APÊNDICE E</b> – Estimativa do rendimento depurado para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina.....	99
<b>APÊNDICE F</b> – Estimativa do teor de rejeitos para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina.....	100
<b>APÊNDICE G</b> – Estimativa da viscosidade intrínseca para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina.....	101
<b>APÊNDICE H</b> – Estimativa do S <sub>5</sub> para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina.....	102
<b>APÊNDICE I</b> – Estimativa da alvura para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina.....	103
<b>APÊNDICE J</b> – Estimativa do álcali ativo para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina.....	104
<b>APÊNDICE K</b> – Estimativa do álcali efetivo consumido base madeira para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina.....	105
<b>APÊNDICE L</b> – Estimativa do álcali efetivo residual base madeira para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina.....	106

	Página
<b>APÊNDICE M</b> – Estimativa do pH do licor preto para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina.....	107
<b>APÊNDICE N</b> – Estimativa do rendimento depurado para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina.....	108
<b>APÊNDICE O</b> – Estimativa do teor de rejeitos para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina.....	109
<b>APÊNDICE P</b> – Estimativa da viscosidade intrínseca para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina.....	110
<b>APÊNDICE Q</b> – Estimativa do $S_5$ para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina.....	111
<b>APÊNDICE R</b> – Estimativa da alvura para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina.....	112

## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS OU SÍMBOLOS

%	porcentagem
°C	grau Celsius
°	grau
aa	álcali ativo
b <sub>i</sub>	coeficiente do modelo de regressão
cc	com casca
cm	centímetro
cm <sup>3</sup> /g	centímetro cúbico por grama
DAP	diâmetro à altura do peito
F'	valor de F calculado para a variável independente
F calc	valor de F calculado
F tab	valor de F tabelado
g	grama
h	hora
ha	hectare
ISO	International Organization for Standardization
k	número kappa
kg	quilograma
kg/m <sup>3</sup>	quilograma por metro cúbico
l	litro
Labill.	Labillardière
m	metro
m <sup>3</sup>	metro cúbico
mm	milímetros
Na <sub>2</sub> O	óxido de sódio
NaOH	hidróxido de sódio
NaOH <sub>5%</sub>	hidróxido de sódio a 5%
pH	potencial de hidrogênio iônico
R <sup>2</sup>	coeficiente de determinação
R <sup>2</sup> aj.	coeficiente de determinação ajustado
S <sub>5</sub>	solubilidade da celulose em soda a 5%
sc	sem casca
Syx	erro padrão da estimativa
t	temperatura máxima de cozimento
vc sc	volume comercial sem casca

## RESUMO

### Dissertação de Mestrado

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal

Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil

### OTIMIZAÇÃO DO COZIMENTO KRAFT PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE A PARTIR DE MADEIRAS DE *Eucalyptus globulus* COM DIFERENTES TEORES DE LIGNINA

Autor: Gabriel Valim Cardoso

Orientador: Dr. Celso Edmundo Bochetti Foelkel

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 04 de julho de 2002.

Neste estudo, foi realizada a otimização do cozimento kraft de madeiras de *Eucalyptus globulus* com dois níveis diferentes de teor de lignina. Foram realizados 72 cozimentos com cavacos de seis árvores de *Eucalyptus globulus* Labill. subespécie *globulus* com oito anos de idade. As árvores foram selecionadas com base em uma amostragem de 50 indivíduos da espécie. Os cavacos das três árvores de menor teor de lignina, com média de 20,53%, foram misturados entre si proporcionalmente ao peso das árvores, formando o nível com teor de lignina baixo; os cavacos das três árvores de maior teor de lignina, com média de 23,02%, também misturados proporcionalmente entre si, formaram o nível de teor de lignina alto. Os dois níveis diferiram estatisticamente entre si, diferentemente das densidades básicas das madeiras não diferiram. Avaliaram-se três condições de temperatura máxima de cozimento (160, 165 e 170°C) e três condições de álcali ativo (17, 18,5 e 20%) para os dois níveis de lignina. Através de análise de regressão estabeleceram-se relações entre as características das celuloses e as condições de cozimento que melhor representassem os pontos ótimos. A otimização realizada através dos modelos de regressão selecionados indicou temperatura máxima de 168°C e álcali ativo de 17,9%, para se obter o máximo rendimento depurado com número kappa 18 para as madeiras de baixo teor de lignina. Para as madeiras de alto teor de lignina, as condições otimizadas foram temperatura máxima de cozimento de 169°C e álcali ativo de 19%, para obter número kappa 18. Uma redução média de 2,49% no teor de lignina na madeira, promoveu um ganho médio de 2,2% no rendimento depurado, base madeira, e uma redução média de 1,2% de álcali ativo aplicado, base madeira, obtendo-se valores de número kappa de 16 a 19 e mantendo-se as demais propriedades da celulose com bons níveis de qualidade. Se, adicionalmente, optar-se por trabalhar com números kappa 19 em vez de 16, o ganho em rendimento depurado é de cerca de 2%. Isso significa que com madeira de baixo teor de lignina e número kappa 19 consegue-se cerca de 4,2% a mais de rendimento depurado e 2 a 2,5% a menos de carga aplicada de álcali ativo, em relação a madeira com alto teor de lignina deslignificada a número kappa 16.

## **ABSTRACT**

### **Dissertação de Mestrado**

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal  
Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil

### **KRAFT PULPING OPTIMIZATION FOR PULP PRODUCTION FROM *Eucalyptus globulus* WOODS WITH DIFFERENT LIGNIN CONTENTS**

(OTIMIZAÇÃO DO COZIMENTO KRAFT PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE A PARTIR  
DE MADEIRAS DE *Eucalyptus globulus* COM DIFERENTES TEORES DE LIGNINA)

Author: Gabriel Valim Cardoso

Adviser: Dr. Celso Edmundo Bochetti Faelkel

Date and place of defense: Santa Maria, July 04<sup>th</sup>, 2002.

In this research, it was optimized the kraft pulping for pulp production using *Eucalyptus globulus* woods with two different lignin contents. Seventy-two laboratory cooking were made with wood chips obtained from six *Eucalyptus globulus* trees selected from a group of 50 trees. The wood chips from three trees with the lowest lignin content, with average 20,53%, were mixed proportionally based on the tree weights, obtaining the sample of low lignin content wood. The same was made to obtain the sample for wood chips with the highest lignin content, with average 23,02%. The two lignin levels were statistically different. The two wood samples had basic densities statistically not different. Using three temperatures levels (160, 165 and 170°C), and three active alkali (17, 18,5 and 20%), the wood chips were converted to kraft pulp. The pulp was then characterized to analyze the influence of the distinct treatments employed in the cooking on its properties. The effect of the cooking conditions was expressed by mathematical models in order to determine the optimum points for each of the evaluated properties. The optimization process indicated maximum temperature of 168°C, and active alkali of 19%, for maximum kraft pulping yield to achieve kappa number 18; this result was for woods with low lignin content. For woods containing the high lignin content, the optimization showed cooking temperature of 169°C and active alkali of 19% for kappa number of 18. The average reduction of 2,49% in wood lignin content promoted a gain correspondent to 2,2% in the kraft yield (o.d. basis) and a reduction on the active alkali charge of 1,2% (o.d. basis) to achieve kappa numbers from 16 to 19, preserving pulp properties in good levels of quality. If the option is to work with kappa number 19 instead of 16, the gain in kraft yield is approximately 2%. Therefore, when working with low lignin content wood and kappa number 19 instead of 16, a substantial gain of approximately 4,2% is obtained for kraft pulp yield, and additionally 2 to 2,5% reduction in the active alkali charge based on o.d. wood.

## 1 INTRODUÇÃO

É difícil determinar, com segurança, a data de introdução do eucalipto no Brasil. Segundo Andrade (1961), tinha-se por certo que as primeiras espécies (*Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus amygdalina* e *Eucalyptus polyanthemos*) haviam sido plantadas no Estado do Rio Grande do Sul, em 1868, mas existem dados de um exemplar plantado entre os anos de 1861 e 1863 em São Paulo. Entretanto, foi a partir da metade do século XX que a espécie se firmou em plantios homogêneos em grande escala. Andrade (1961, p. 648) escreveu: “acreditamos, sinceramente, que para a América Latina não poderá haver outra fonte tão abundante e valiosa e que possa, tão facilmente, resolver o problema de fornecimento rápido de matéria-prima para celulose e papel”.

Confirmando as expectativas, o mercado de celulose e papel brasileiro vem crescendo anualmente em produção, exportação e consumo interno. O Brasil é o maior produtor mundial de celulose de eucalipto, tornando crescente a demanda de madeiras para este fim.

As indústrias que compõem este setor buscam, desde a base florestal até o processo fabril, o aumento da produtividade com melhor aproveitamento da matéria-prima e diminuição dos custos.

O gênero *Eucalyptus* tem-se constituído na principal fonte de celulose de fibra curta no Brasil (69% da área total plantada), Bracelpa (2001), sendo bastante pesquisado e aperfeiçoado mediante programas de melhoramento florestal. A grande diversidade de espécies e a facilidade de hibridação entre muitas delas, permite, por meio de estudos tecnológicos, que os melhoramentos sejam aplicados diretamente às necessidades da empresa, tanto em qualidade de fibras, como densidade básica, quanto em quantidade de constituintes químicos, como teores de lignina e celulose. A preocupação fundamental das relações é conseguir traduzir propriedades da celulose e/ou do papel em função de propriedades da madeira, com o intuito de possibilitar a seleção e o

melhoramento de árvores com as características mais importantes no rendimento do processo industrial e, sobretudo, na qualidade de celuloses e papéis.

No Rio Grande do Sul, devido às condições edafoclimáticas, destacam-se as espécies *Eucalyptus saligna*, *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus dunnii*, *Eucalyptus globulus* e híbridos dessas e outras espécies. É possível notar diferenças quanto aos teores de lignina e holocelulose das madeiras destas espécies. Por holocelulose entende-se os constituintes celulósicos e hemicelulósicos das madeiras. Contudo, a mera quantificação dos constituintes químicos pode não refletir na esperada melhoria da qualidade nos cozimentos, sem que se processe a otimização das condições processuais no cozimento dessas madeiras, para se obter os melhores resultados na produção de celulose. Há ainda a considerar a importante influência da densidade básica da madeira tanto na produção como na qualidade de celulose.

Pelo fato de apresentar menores teores de lignina na madeira, o *Eucalyptus globulus* tem sido encarado como uma atrativa oportunidade para o setor produtor de celulose do Sul do Brasil. Essa espécie, de introdução recente em plantios comerciais no País, pode se transformar em uma excelente alternativa para o setor brasileiro produtor de celulose e papel, tanto na forma de espécie pura, como de híbrida com outras espécies para propagação vegetativa (clonagem).

Nos processos químicos de produção de celulose, nos quais ocorre uma inter-relação entre as variáveis de deslignificação, as variáveis temperatura máxima de cozimento e álcali ativo são de grande importância industrial, pois afetam diretamente a taxa de remoção de lignina e a qualidade do produto final, além de serem facilmente controláveis nas operações industriais. Apesar de se reconhecer a importância da variável tempo de cozimento, ela não foi incluída na presente avaliação por apresentar baixa flexibilidade nas operações industriais.

É importante conhecer o que as interações entre estas variáveis causam frente a diferentes teores de lignina dentro de uma mesma espécie de eucalipto. Assim, é possível otimizar-se a capacidade de produção desta matéria-prima específica, já que entre as principais preocupações dos fabricantes de celulose estão o aumento de qualidade e de produção, consequências das exigências naturais do mercado mundial, e a diminuição do consumo energético e da carga poluente, resultado dos problemas ambientais mundiais.

No presente estudo, elegeu-se como objetivo principal, realizar a otimização do cozimento kraft de madeiras de *Eucalyptus globulus* com dois níveis de lignina, diferentes entre si.

O Capítulo 2 do trabalho apresenta uma breve revisão de literatura dos temas relacionados, caracterizando a madeira como matéria-prima para o cozimento kraft e a celulose obtida destes cozimentos, bem como o efeito que as variáveis operacionais causam no processo de deslignificação.

O trabalho experimental realizado com vista a alcançar o objetivo já mencionado, é detalhado no Capítulo 3, onde se faz referência à caracterização e obtenção da matéria-prima, à metodologia utilizada nos cozimentos, aos procedimentos adotados na caracterização das celuloses, bem como às análises estatísticas empregadas nos resultados.

Segue-se, no Capítulo 4, a apresentação e discussão dos resultados obtidos, segundo os procedimentos expostos no capítulo anterior, sendo, então, delineadas as equações e os gráficos de superfícies em três dimensões, gerados para descrever os pontos ótimos de qualidade das celuloses, em função das variáveis estudadas e do teor de lignina das madeiras utilizadas.

Por último, no Capítulo 5, faz-se uma síntese das principais conclusões que foram obtidas na discussão dos resultados, sendo que o texto do trabalho é complementado por Anexos e uma série de Apêndices.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Matéria-prima

O gênero *Eucalyptus*, descrito por L' Héritier, pertence à família das Mirtáceas e conta com mais de seiscentas espécies, sendo a grande maioria originária da Austrália, onde ocupa uma extensa área geográfica. Ocorre desde o nível do mar até altitudes superiores a 1.000 metros, em clima temperado ao sul e sub-tropical ao norte (Andrade, 1961). Segundo Foelkel *et al.* (1975, p. 18), “dissemina-se por quase todas as regiões tropicais e sub-tropicais do mundo, vindo a se destacar em maior escala no Brasil, mais especificamente na região centro-sul”.

A partir de 1940, houve um incremento maciço do uso de *Eucalyptus* para a produção de celulose em muitos países, tais como: Angola, Brasil, Chile, Congo, Espanha, Índia, Itália, Marrocos e Portugal. O processo dominante é o sulfato ou kraft, mas outros processos também estão se tornando comuns, frente aos avanços tecnológicos do setor (Foelkel *et al.*, 1975).

Sabe-se que “a primeira referência relativa à utilização de madeira de *Eucalyptus* para a produção de celulose provém de Portugal. Celulose sulfito foi obtida por D. E. Bergqvist, em 1906, a partir de *Eucalyptus globulus*” (Foelkel *et al.*, 1975, p. 18).

O *Eucalyptus globulus* Labill. possui uma distribuição natural bastante restrita, pois encontra-se limitado a pequenas manchas da zona litorânea do Sudeste e Sul da Tasmânia, nas Ilhas Flinders e King entre a Tasmânia e a Austrália, e no Estado de Victória, junto ao Cabo Otway e Promotório Wilsons, em altitudes compreendidas entre o nível do mar e 400 metros. A latitude varia para esta espécie de 38 a 43º Sul. O clima é temperado frio, uniforme de úmido a subúmido. As temperaturas médias anuais máximas estão em torno de 21ºC e as mínimas 4ºC. A

precipitação média anual varia entre 500 e 1.500 milímetros (Poynton, 1979).

O *Eucalyptus globulus* foi a primeira espécie de eucalipto que se espalhou pelo mundo devido ao seu rápido crescimento e fácil adaptação. Tem sido implantado principalmente em Portugal, Espanha, Uruguai, Chile, Peru, Equador, Bolívia, Brasil (principalmente no Estado do Rio Grande do Sul), Argentina, Estados Unidos e Etiópia, sendo que nos anos 90 a área total plantada no mundo era da ordem de 1.100.000 ha (Goes, 1991).

A espécie *Eucalyptus globulus* Labillardière é dividida nas seguintes subespécies: *Eucalyptus globulus* Labill. subsp. *maidenii*; *Eucalyptus globulus* Labill. subsp. *biscostata*; *Eucalyptus globulus* Labill. subsp. *globulus* e *Eucalyptus globulus* Labill. subsp. *pseudoglobulus* (Hillis & Brown, 1984).

“Os *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus viminalis* têm-se mostrado como espécies promissoras, principalmente no Sul do País, dada suas maiores resistências ao frio” (Barrichelo & Foelkel, 1976, p. 78).

Existe uma série de variáveis, dentro do gênero, que influenciam na produção de celulose, tais como: espécie, idade, forma da árvore, qualidade silvicultural e qualidade da madeira, sendo que os principais determinantes que influenciam diretamente nos processos químicos e semi-químicos são a densidade básica e a composição química (Mezzomo, 1996).

Segundo Barrichelo & Foelkel (1976), a celulose de *Eucalyptus globulus* apresenta altos rendimentos e elevadas resistências à tração e ao arrebentamento. Comparativamente com as celuloses de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus grandis*, a celulose de *Eucalyptus globulus* mostrou resultados superiores para a resistência à tração, ao arrebentamento, ao esticamento e ao peso específico aparente (densidade aparente).

Barrichelo & Brito (1983) realizaram estudos comparativos de várias espécies de *Eucalyptus*, quanto às características de suas madeiras. A

madeira de *Eucalyptus globulus* caracterizou-se por apresentar elevados teores de holocelulose, baixos teores de lignina e valores de densidade básica semelhantes àqueles obtidos para as espécies normalmente usadas para produção industrial de celulose. Segundo Foelkel *et al.* (1984), o *Eucalyptus globulus* além de necessitar menor álcali ativo no cozimento, proporcionou a obtenção de celulose com viscosidade similar àquela obtida a partir de madeira de *Eucalyptus saligna*.

Assis & Ferreira (1996) relataram que o *Eucalyptus globulus* apresenta vantagens industriais em relação a outras espécies, tais como: o baixo consumo específico ( $3\text{ m}^3$  de madeira por tonelada de celulose), o baixo teor de lignina (22%) e o alto rendimento em celulose (aproximadamente 53%). Como desvantagem, apresenta maior acúmulo de íons na madeira do que as espécies tradicionais.

Também Foelkel *et al.* (1984) apresentaram resultados de consumo específico de  $3,51\text{ m}^3$  de madeira por tonelada absolutamente seca de celulose para *Eucalyptus globulus* com densidade básica de  $0,565\text{ g/cm}^3$ , em comparação com um consumo de  $3,95\text{ m}^3$  de madeira por tonelada absolutamente seca de celulose para *Eucalyptus saligna* com densidade básica de  $0,504\text{ g/cm}^3$ .

## 2.2 Densidade básica

A densidade básica da madeira é um parâmetro de máxima significância dentre as demais propriedades físicas da madeira. É uma característica bastante complexa, resultante da combinação de diversos fatores, tais como anatômicos, físicos e químicos. Para a indústria de celulose e papel, a sua avaliação adequada, fornece indicações sobre o processo de impregnação dos cavacos, o rendimento em celulose a um determinado grau de deslignificação e encontra-se intimamente associada com determinadas propriedades

de resistência físico-mecânicas da celulose resultante (Busnardo *et al.*, 1987, p. 17).

“A correlação entre as características da madeira e as da celulose é importante, pois através desta é possível prever o rendimento e a qualidade do produto, possibilitando o uso de matérias-primas de diferentes propriedades” (Shimoyama, 1990, p. 1). Por sua vez, o autor não encontrou nenhuma correlação entre a densidade básica e os componentes químicos da madeira.

Barrichelo & Brito (1977), estudando madeiras de *Eucalyptus grandis*, com seis anos de idade, encontraram correlação positiva entre o teor de lignina e a densidade básica e correlação negativa da densidade com o teor de holocelulose. Segundo os autores, tal fato significa que madeiras mais densas, dentro de uma mesma espécie, possuem um maior teor de lignina e menor teor de holocelulose. Já Valente *et al.* (1992), citaram que a massa volumétrica tem tendência a se correlacionar negativamente com a percentagem de lignina.

Segundo Ferreira & Kageyama (1978), a densidade básica é uma das variáveis que mostra maior correlação com o rendimento de celulose obtido no processo industrial.

Almeida & Silva (1997) concluíram que a densidade básica, apesar de ser um importante parâmetro de qualidade, é insuficiente para indicar o possível comportamento da madeira ante o processo de polpação, mesmo estando associada à composição química.

Dentre os parâmetros a incluir em seleção de árvores superiores, segundo Foelkel (1997), estão o peso seco da árvore, densidade básica, volume da árvore sem casca, fator de forma, percentagem de casca e teores de cerne e alburno. Quanto aos parâmetros a avaliar na madeira, já que a qualidade desta impacta sobre a qualidade do produto final e a processabilidade, o autor citou:

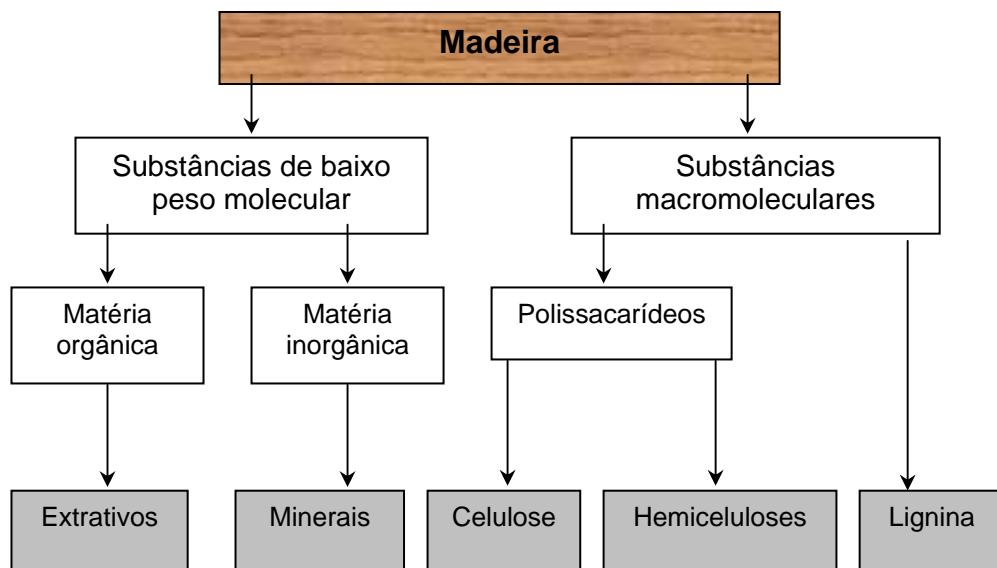
- a) densidade básica, os digestores são cheios e alimentados base volume; logo, madeiras mais densas colocam mais matéria seca para maior produção de celulose na unidade de tempo;
- b) teor de lignina;
- c) teor de cinzas;
- d) teor de extrativos.

Dean (1995) demonstrou que o rendimento do processo de cozimento diminui quando a densidade básica da madeira ultrapassa 600 kg/m<sup>3</sup> ou é inferior a 400 kg/m<sup>3</sup>, para o mesmo grau de deslignificação. Segundo Valente *et al.* (1992), os valores ótimos propostos para o *Eucalyptus globulus* português estão entre 530 a 580 kg/m<sup>3</sup>.

### **2.3 Composição química da madeira**

“A madeira resulta de uma estreita associação de componentes químicos que se combinam em um sistema ordenado para formar as paredes das diferentes células da qual esta é composta” (Carvalho, 1999, p. 14).

Os principais componentes químicos da madeira são a celulose, as hemiceluloses e a lignina, estando também presentes extrativos e minerais. Conforme a Figura 1, estes compostos são divididos em dois grupos: os compostos de elevado peso molecular, como a lignina e os polissacarídeos (celulose e hemicelulose), e os de baixo peso molecular, de origem orgânica (extrativos) e inorgânica (minerais).



**FIGURA 1** – Composição química da madeira (Carvalho, 1999).

A celulose constitui o principal componente da madeira, suas moléculas se alinharam unidas por pontes de hidrogênio, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra, que são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas, (desordenadas) sem fronteiras bem definidas (D' Almeida, 1988).

“As hemiceluloses diferem-se da celulose por apresentarem uma estrutura aparentemente amorfada e cadeias mais curtas, em geral ramificadas” (Carvalho, 1999, p. 19).

Carvalho (1999) destacou, citando vários autores, que elevados teores de extrativos, devido às suas propriedades ácidas, resultam em um maior consumo de reagentes alcalinos durante o cozimento, diminuindo o rendimento e escurecendo a celulose.

“A maior concentração de lignina ocorre na lamela média, decrescendo para o interior da fibra onde a concentração de carboidratos

(celulose e hemicelulose) se torna superior" (Panshin & Zeeuw *apud* Almeida & Silva, 1997, p. 228).

Segundo Mezzomo *et al.* (1997), a quantidade de lignina pode afetar negativamente a deslignificação no cozimento kraft, ocorrendo variações no número kappa, no rendimento e alvura da celulose marrom. Madeiras com quantidades maiores de lignina podem produzir maior número kappa e menor alvura ou exigirem maiores quantidades de álcali.

Segundo Santos (2000), todos os trabalhos, por ela revisados, que tratam da relação entre componentes químicos e rendimento, acordam com um estudo realizado pela *TAPPI Forest Biology Subcommittee* n. 2, no que diz respeito à influência da lignina, sobre o rendimento. Quanto maior o teor de lignina, maior a carga de álcali necessária para efetuar a deslignificação. Um aumento na carga de álcali provocaria maior degradação e dissolução dos polissacarídeos da madeira, provocando redução no rendimento. A própria autora encontrou correlação positiva do teor de lignina na madeira em relação ao número kappa na celulose e correlação negativa do teor de lignina com o rendimento da deslignificação, discutindo também que a dependência negativa entre número kappa e holocelulose poderia ser entendida como resultado direto da correlação negativa entre holocelulose e lignina e que, desta forma, quanto maior o teor de holocelulose, menor o teor de lignina na madeira e, consequentemente, menor quantidade de lignina existente para ser removida no processo de deslignificação, favorecendo a obtenção de um menor número kappa.

Kibblewhite *et al.* (1998), estudando a celulose kraft de 29 árvores de *Eucalyptus nitens*, apresentaram que o rendimento kraft tende a aumentar com o decréscimo no teor de lignina da madeira e um aumento no teor de carboidratos.

A composição química da madeira assume grande importância frente ao rendimento em celulose kraft. A lignina e os extrativos

influenciam diretamente o consumo de álcali, rendimento da deslignificação e o potencial de produção industrial (Fonseca *et al.* 1996).

Wallis *et al.* (1996) confirmaram a correlação negativa existente entre o rendimento kraft com o teor de lignina Klason da madeira quando correlacionaram a composição química desta ao rendimento e à composição da celulose kraft de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens*.

Miranda & Pereira (2001), estudando os efeitos de diferentes procedências de *Eucalyptus globulus* na composição química da madeira e no rendimento, encontraram que o rendimento foi influenciado negativamente pelo conteúdo de extractivos, mas não se correlacionou com a densidade e o teor de lignina da madeira. Também Turner *et al.* (1983), cozinhando madeiras de 152 árvores de *Eucalyptus globulus*, pelo processo soda, afirmaram a existência de grande correlação negativa do rendimento em celulose com extractivos solúveis em água quente, assim como para a carga de álcali.

Wehr (1991) concluiu que as variações nos aspectos de qualidade da madeira, como densidade básica e teor de lignina, conduziram a diferenças de até 8% no rendimento depurado em cozimentos com o mesmo grau de deslignificação (número kappa igual a 18). Segundo o autor, considerando-se o caso comum no processamento industrial, em que a queima de sólidos do licor negro na etapa de sua recuperação limita a produção de celulose, podem ocorrer variações com uma amplitude de até 30% em torno da média de produção, em decorrência das variações estudadas na qualidade da madeira.

Segundo Freddo (1997), o teor de cinzas representa os minerais presentes na madeira em suas mais diferentes formas, sendo que os principais compostos minerais normalmente encontrados em cinzas de madeiras são: potássio, cálcio, magnésio, pequenas quantidades de sódio, manganês, ferro, alumínio e os radicais como os carbonatos, silicatos, cloretos, sulfatos e traços de outros elementos como zinco, cobre e cromo. Para a indústria de celulose, são desejáveis madeiras com

baixos teores de minerais, porque estes podem se constituir em contaminantes e, quando se acumulam no processo, são causadores de problemas como corrosão e entupimentos, levando à redução da vida útil dos materiais e perdas de produção, principalmente em fábricas com ciclo de água mais fechado. Ainda, segundo o autor, as espécies *Eucalyptus dunnii* e *Eucalyptus globulus* foram as que apresentaram valores mais expressivos na quantidade de cinzas nas madeiras, sendo de 0,71 e 0,65%, respectivamente, em comparação com madeiras de *Acacia mearnsii* (0,57%), *Eucalyptus saligna* (0,41%) e *Eucalyptus grandis* (0,38%).

## 2.4 Características das propriedades da celulose kraft

Segundo Marques *et al.* (1979), os rendimentos bruto e depurado do cozimento kraft de madeira de *Eucalyptus urophylla*, decrescem linearmente à medida que se aumenta a temperatura e o tempo de cozimento. Como há forte interdependência entre essas variáveis, os melhores resultados foram encontrados quando se cozinhava à baixa temperatura por longos períodos de tempo.

Dias & Correa (1980) citaram que a temperatura recomendada no processo kraft é de 165 a 170°C e, como é bem conhecida, a degradação é acelerada acima de 170°C. Os autores encontraram que, em média, o rendimento depurado para madeira de *Eucalyptus grandis* diminui 2,6% quando se aumenta a carga de álcali ativo de 17 para 21%, sem serem consideradas outras mudanças associadas com as outras variáveis, e que o número kappa é significativamente reduzido, com o aumento da temperatura máxima e com o aumento da sulfidez.

Melo *et al.* (1979), estudando eucaliptos no Chile, concluíram que as espécies *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus maidenii* se sobressaem por combinarem rendimentos altos com número kappa comparativamente menor, para as mesmas condições de cozimento.

Dias & Correa (1980) concluíram que as características do processo mais afetadas pelas variáveis estudadas (álcali ativo, sulfidez, tempo e temperatura de cozimento) foram o número kappa e a percentagem de rejeitos, sendo, portanto, bons indicadores de variação no processo. Concluíram também que o número kappa mostrou ser afetado, em grande parte, pela temperatura máxima de cozimento.

O uso de metodologia de superfície de resposta, conforme Trugilho *et al.* (1993), é muito utilizado em condições em que a resposta de determinada variável dependente está sujeita a duas ou mais variáveis independentes, como é o caso do rendimento, que é dependente das condições utilizadas no processo de cozimento, como a temperatura de reação, da pressão e da concentração de reagentes.

Segundo Gomide & Fantuzzi Neto (2000, p. 63), “a degradação dos carboidratos é expressa, na maioria dos trabalhos, pelas perdas de viscosidade e de rendimento”.

Chan *et al.* (1993), concluíram, estudando o cozimento kraft de madeira de eucalipto em vários estágios de deslignificação, que a lignina é removida mais rapidamente nos estágios iniciais de cozimento e que os polissacarídeos são removidos relativamente mais lentamente, no final do cozimento.

Conforme TAPPI (1999), maior solubilidade em álcali significa que a celulose apresenta maior quantidade de carboidratos de baixa massa molecular, constituídos, principalmente, de hemicelulose e celulose degradada.

## 2.5 Efeitos das variáveis operacionais sobre a celulose

### 2.5.1 Álcali ativo e sulfidez

O cozimento kraft de produção de celulose apresenta seletividade relativamente baixa nas reações de remoção da lignina. Durante o cozimento, removem-se extrativos, parte dos carboidratos e lignina. No final do cozimento, a remoção dos carboidratos continua importante e a remoção de lignina diminui (Foelkel, 1977).

Os processos convencionais de obtenção de celulose kraft removem mais de 90% do teor de lignina originalmente presente na madeira. A deslignificação intensiva consiste na remoção adicional de 'lignina residual', procurando-se favorecer o branqueamento. No entanto, paralelamente ao processo de deslignificação no cozimento, ocorrem reações de hidrólise e despolimerização dos polissacarídeos/carboidratos, em níveis que podem comprometer as propriedades de resistência e qualidade da celulose (Gomide *et al.*, 1997, p. 46).

A remoção da "lignina residual" é afetada pela concentração de álcali e pela temperatura do cozimento (Gomide & Fantuzzi Neto, 2000).

Segundo Almeida & Silva (1997), a produção de celulose kraft sofre forte interferência da matéria-prima através da carga alcalina utilizada, apresentando expressivo efeito no rendimento gravimétrico depurado. Carvalho (1999) também citou que a carga alcalina a ser aplicada no cozimento é determinada pela concentração dos reagentes utilizados e o valor desta é dependente do tipo de madeira e das condições que irão ser combinadas (temperatura, tempo e sulfidez) para atingir o grau de deslignificação desejado.

A utilização de cargas alcalinas mais elevadas faz aumentar a velocidade de deslignificação (para uma dada temperatura de reação), obtendo-se, assim, menores valores de número kappa para um mesmo tempo de reação, porém o aumento da velocidade de deslignificação é, em geral, acompanhado de um decréscimo no rendimento e nas propriedades de resistência, devido à degradação da celulose e, principalmente, das hemiceluloses (Carvalho, 1999, p. 46).

Por razões econômicas e de qualidade, deve-se empregar uma carga mínima de álcali para a obtenção de um certo número kappa. Entretanto, cargas muito baixas podem resultar em uma queda do pH do licor durante o cozimento, situação em que ocorre a reprecipitação de lignina nas fibras, o que pode provocar um aumento do número kappa (Bugajer *et al.*, 1980, p. 42).

Segundo Carvalho (1999), por estes motivos é que se procura, na prática, utilizar um leve excesso de álcali, relativo ao mínimo requerido, de forma que a carga alcalina residual (no final do cozimento) seja suficiente para manter o pH acima de 12, pelas razões já expostas, e, ainda, evitar a reprecipitação de lignina nas fibras.

Segundo Bugajer *et al.* (1980, p. 42), “os íons sulfeto agem como catalisadores da remoção de lignina, que, por consequência, é removida mais rapidamente, enquanto as frações de carboidratos sofrem uma menor degradação, e que para um dado número kappa, o aumento de sulfidez, promove a redução do tempo de cozimento”. Segundo os autores, usualmente, a sulfidez utilizada nas indústrias está na faixa de 20 a 35% e depende diretamente do sistema de recuperação da fábrica e das exigências sobre o controle dos efluentes líquidos e gasosos.

Busnardo (1981) concluiu que a composição química da madeira e do licor residual é drasticamente afetada com o desenvolvimento do cozimento kraft e que a composição do licor residual é mais afetada pela temperatura máxima de cozimento, principalmente quanto ao maior consumo de NaOH e álcali ativo, para os tratamentos cuja temperatura máxima era 170°C, em relação a 165°C, o que acarretou maior decréscimo de suas concentrações.

Trugilho *et al.* (1993), estudando a potencialidade do processo kraft/metanol/antraquinona (processo KMA), encontraram influência significativa do álcali ativo sobre os resultados de número kappa, viscosidade e rendimento depurado.

Marques *et al.* (1979), cozinhando a temperaturas máximas de 160, 167 e 174°C, utilizando 14% de álcali ativo como Na<sub>2</sub>O sobre cavacos de *Eucalyptus urophylla*, obtiveram resultados de álcalis residuais e pH's finais em faixa aceitável para se produzir celulose kraft de boa qualidade.

Sacon *et al.* (1996) encontraram, para *Eucalyptus globulus*, rendimento bruto de 52,61%, rendimento depurado de 52,34%, álcali consumido de 11,97%, alvura de 43,6% ISO, viscosidade intrínseca 1165 cm<sup>3</sup>/g, número kappa de 14,9 e S<sub>5</sub> de 11,8% com pH do licor preto de 12,4, cozinhando a álcali ativo de 18,5% como NaOH, sulfidez de 10%, temperatura máxima de 170°C e com 0,05% de antraquinona base madeira absolutamente seca.

Dias & Correa (1980), citando alguns autores, consideraram o álcali efetivo uma variável de processo mais adequada do que o álcali ativo. Uma mudança de sulfidez pode não alterar o álcali ativo, mas o álcali efetivo é reduzido quando a sulfidez é aumentada. Ocorre, em média, um decréscimo de 10% no álcali efetivo quando a sulfidez é aumentada de 25 a 40%, enquanto o álcali ativo permanece inalterado, segundo os autores.

## 2.5.2 Temperatura máxima de cozimento

As reações de deslignificação têm início a temperaturas na ordem de 140°C, mas praticamente as temperaturas utilizadas estão entre 160 a 170°C. Temperaturas superiores a 175°C tornam a celulose mais suscetível à degradação. Em geral, o emprego de uma maior carga de álcali resulta em uma diminuição do rendimento. Este fato é mais pronunciado com folhosas, onde ocorre uma maior dissolução de xilanas (Bugajer *et al.*, 1980, p. 42).

A deslignificação propriamente dita se inicia a 140-145°C de forma intensa e rápida. Quando se atinge a temperatura máxima, a maior parte da lignina foi removida. No final do cozimento, há uma tendência de se estabilizar o rendimento, devido às dificuldades de se extrair lignina e ao baixo álcali residual para degradar mais intensamente os carboidratos (Busnardo, 1981, p. 155).

“Temperaturas mais elevadas conduzem a uma deslignificação maior e, como consequência direta, menores valores de número kappa são obtidos” (Busnardo, 1981, p. 63).

Browning (1963) descreveu que para o processo kraft, o ciclo de cozimento requeria 3 a 4 horas, com 14 a 18% de álcali ativo, 20 a 30% de sulfidez, 170 a 173°C de temperatura mantida durante 90 a 120 minutos. Acima de 180°C, a deslignificação alcalina tornava-se pouco seletiva, resultando em perda de resistência e rendimento, dependendo da espécie utilizada.

Cardwell & Cundall (1976) relataram que as variáveis do processo que mais afetam o rendimento e os resultados do número kappa das celuloses são o álcali ativo, a temperatura e o tamanho dos cavacos. Também Gomide & Colodette (1983), otimizando os parâmetros de polpação para *Eucalyptus grandis*, concluíram que a variável que apresentou maior efeito na taxa de deslignificação foi a temperatura máxima de cozimento. Segundo os autores, como a temperatura é mais difícil de ser modificada em polpação industrial, atenção especial deve ser dada ao controle preciso do álcali ativo e, consequentemente, da umidade dos cavacos, que afeta diretamente a concentração do álcali.

## 3 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 Material

As amostras utilizadas para a realização deste trabalho constituíram-se de cavacos picados manualmente, obtidos a partir de discos de madeira de árvores da espécie *Eucalyptus globulus* Labill. subespécie *globulus*, com oito anos de idade, provenientes de povoamentos florestais da indústria Klabin Riocell, localizados no município de Barra do Ribeiro, Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Para a seleção das amostras as condições pré-estabelecidas foram árvores com densidade básica similares e com teores diferentes de lignina.

### 3.2 Métodos

#### 3.2.1 Obtenção dos diferentes níveis de lignina

Foram selecionadas seis árvores, sendo que esta escolha foi baseada na dispersão do teor de lignina de 50 árvores de *Eucalyptus globulus*, previamente analisadas quimicamente na empresa Klabin Riocell. A dispersão ampla e com diferenças significativas do teor de lignina nestas 50 árvores possibilitou a seleção das seis árvores que foram classificadas, conforme o teor de lignina, em dois níveis:

- Nível 1 – Baixo teor de lignina na madeira, composto por três árvores selecionadas por apresentarem menores resultados desses

teores na população de árvores analisadas, mantendo-se a similaridade da densidade básica entre as seis árvores;

– Nível 2 – Alto teor de lignina na madeira, composto por três árvores selecionadas por apresentarem maiores resultados desses teores na população de árvores analisadas, mantendo-se a similaridade da densidade básica entre as seis árvores.

A seleção das árvores levou em conta a semelhança de densidades básicas entre a madeira de todas as árvores, procurando-se minimizar a influência desta, sobre os resultados de otimização.

As árvores foram abatidas em uma única área, com aproximadamente 1,9 hectare. Para cada nível de lignina (nível 1 e nível 2), foram selecionadas três árvores, dentro dos limites pré-estabelecidos para o nível, totalizando seis árvores. Foram retirados quatro discos a cada 10% da altura comercial, (40 centímetros do tronco, a partir da base, para evitar efeito das raízes sobre a qualidade da madeira e, por extensão, aos resultados, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100%, sendo o diâmetro limite para este último, de 6 centímetros com casca). Cada árvore era composta de 44 discos, ou seja, quatro discos de, aproximadamente, 2,5 cm de espessura por posição; cada disco tinha, aproximadamente, a mesma espessura para evitar privilegiar uma altura em detrimento de outras (Foelkel, 1997). Foi retirado um disco no DAP (diâmetro à altura do peito), para cada árvore abatida, para fins de avaliação dos volumes cilíndricos e fator de forma. A amostra do DAP não foi utilizada para a obtenção de cavacos.

Cada árvore teve três discos, por posição, picados manualmente, na forma de cavacos, com espessura de aproximadamente 3 milímetros, descartando-se a casca. Ainda separados por posições, os cavacos foram pesados e fez-se, para cada nível de teor de lignina, misturando-se os cavacos das três árvores de cada nível, a composição de 10 quilos de cavacos secos ao ar, que representavam as 11 posições amostradas, das três árvores, de forma proporcional aos seus pesos. Cada cozimento foi

representado por 190 gramas secas de cavacos alimentados nas células do digestor.

### 3.2.2 Determinação da densidade básica da madeira

Utilizando-se um disco de cada posição, retiraram-se duas cunhas opostas por disco, para obtenção da densidade básica pelo método de imersão (Vital, 1984). Cada cunha representou uma repetição, para cada posição da árvore. Após a obtenção dos resultados pelo método de imersão, calculou-se a média entre as duas repetições por altura, e com esta, a densidade básica média da árvore integral, ponderada, com base nos volumes intermediários entre cada posição, conforme:

$$db = \frac{[(db_{0\%} + db_{10\%})/2].v1 + [(db_{10\%} + db_{20\%})/2].v2 + \dots + [(db_{90\%} + db_{100\%})/2].v10}{vc\ sc}$$

em que:

$db$  = densidade básica média da madeira da árvore integral, em  $g/cm^3$ ;

$db_i$  = densidade básica na posição  $i$ , em  $g/cm^3$ ;

$v_j$  = volume de madeira sem casca correspondente a duas posições sucessivas, em  $m^3$ ;

$vc\ sc$  = volume comercial sem casca da árvore, em  $m^3$ .

Utilizando-se também o método de imersão, obteve-se a densidade básica dos cavacos que compunham cada um dos níveis de lignina, sendo estes representados por amostras de aproximadamente 200 gramas secas ao ar. Foram realizadas três repetições para cada tipo de madeira.

### 3.2.3 Deslignificação das madeiras: cozimento kraft

Os cozimentos foram realizados segundo Klabin Riocell (1997), em digestor rotativo, aquecido eletricamente e constituído de tampa com quatro células cilíndricas, com capacidade de aproximadamente 1,3 litro cada uma, viabilizando a realização de quatro cozimentos simultâneos, onde foram testados os seguintes teores de lignina da madeira, álcalis ativos e temperaturas máximas a seguir:

- a) teores de lignina: nível 1 = baixo; nível 2 = alto.
- b) álcali ativo: 17, 18,5 e 20%.
- c) temperatura máxima: 160, 165 e 170°C.

O álcali ativo utilizado foi expresso como % NaOH, base madeira seca em estufa.

As condições homogêneas para todos os cozimentos foram as seguintes:

- sulfidez = 20%;
- relação licor madeira = 4:1 l/kg;
- tempo até a temperatura máxima = 90 minutos;
- tempo à temperatura máxima = 60 minutos;
- peso seco de cavacos = 190 g.

O experimento teve 18 tratamentos com quatro repetições por tratamento, totalizando 72 cozimentos. Os tratamentos foram casualizados, dentro das três temperaturas máximas separadamente.

Terminado o cozimento, recolheu-se uma amostra de licor de cada célula, para posterior análise, sendo que a celulose obtida foi passada através de um desfibrador de discos, com abertura máxima entre discos, com o objetivo de separar e individualizar as fibras. A seguir, a celulose foi lavada em caixas com fundo de malha de 400 mesh, comprimida manualmente para remoção do excesso de água e recolhida em um saco plástico para pesagem, determinação da consistência e cálculo do rendimento bruto.

### 3.2.4 Análises dos licores pretos residuais

Nas amostras de licor preto, recolhidas das células no final de cada cozimento, realizaram-se as análises de pH segundo Klabin Riocell (2000a) e do consumo de álcali efetivo segundo Klabin Riocell (2000b).

### 3.2.5 Análises das celuloses marrons

As celuloses marrons, obtidas nos cozimentos, após lavagem e depuração, tiveram suas propriedades avaliadas para verificar as influências, sobre as mesmas, de cada uma das combinações de fatores usados nos cozimentos.

#### 3.2.5.1 *Rendimento bruto*

Obtido através da relação percentual entre o peso absolutamente seco da celulose total obtida no cozimento e o peso absolutamente seco da madeira utilizada.

#### 3.2.5.2 *Teor de rejeitos*

Obtido através da relação percentual do peso seco de rejeitos removidos da celulose bruta, obtidos pela passagem da celulose por um depurador com malha de 0,2 milímetros, pelo peso absolutamente seco da madeira utilizada.

### 3.2.5.3 *Rendimento depurado*

Obtido através da subtração da percentagem de rejeitos do rendimento bruto, resultando no rendimento depurado, expresso base madeira absolutamente seca.

### 3.2.5.4 *Número kappa*

Determinado segundo metodologia da *International Organization for Standardization* (ISO 302: 1981).

### 3.2.5.5 *Alvura*

Determinada segundo metodologia da *International Organization for Standardization* (ISO 2470: 1977).

### 3.2.5.6 *Viscosidade intrínseca*

Determinada segundo metodologia da *International Organization for Standardization* (ISO 5351-1: 1981).

### 3.2.5.7 *Solubilidade em NaOH<sub>5%</sub> a frio*

Determinado segundo metodologia da *International Organization for Standardization* (ISO 692: 1982).

### 3.2.6 Análises estatísticas

Os efeitos de cada um dos fatores analisados sobre os resultados obtidos foram testados por meio de análise de regressão e ajustamento de equações aos dados observados.

Foram avaliadas, por estudos estatísticos para cada nível de teor de lignina, quais condições de cozimento (álcalis ativos e temperaturas), eram necessárias para se alcançar valores de número kappa em faixa estreita e compatível com as exigências industriais (16 a 19). Através de gráficos, determinaram-se os pontos ótimos para os valores objetivados de número kappa.

Os resultados obtidos nos cozimentos foram usados para a geração de equações que explicassem o comportamento das variáveis estudadas e permitissem estimar valores de número kappa e otimizar as características das celuloses para cada nível desejado deste.

As equações foram geradas utilizando-se no programa estatístico o método Stepwise de modelagem de regressão. O melhor modelo para cada variável foi escolhido por meio das estatísticas de coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{aj.}$ ), erro padrão da estimativa ( $S_{yx}$ ), F calculado para o modelo ( $F_{calc.}$ ) e análise gráfica dos resíduos.

Primeiro modelaram-se equações, uma para cada nível de lignina separadamente, considerando-se álcali ativo como variável dependente em função de duas variáveis independentes: os resultados das análises de número kappa obtidos nos cozimentos experimentais e as temperaturas máximas testadas (160, 165 e 170°C). O modelo máximo de regressão foi definido como:

$$aa = f(t, k, t.k, t^2, k^2, 1/t, 1/k, 1/k.t, t.1/k, k.1/t)$$

Em que: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C); k = número kappa.

Com estas equações selecionadas, uma para cada nível de teor de lignina, estimaram-se valores de álcali ativo, usando, na equação, valores de número kappa desejados em uma faixa de 16,9 a 18,1, com intervalo de 0,1, e os valores 16 e 19 e temperaturas máximas de cozimentos variando de 165 a 170°C, com intervalo de 1°C para o nível de lignina baixo, e de 167 a 170°C, com intervalo de 1°C para o nível de lignina alto. Com isto, ampliou-se a visualização dos resultados estimados dentro desses limites e evitou-se a extrapolação das estimativas para valores fora da faixa dos dados experimentais.

Em seguida, modelaram-se equações para álcali efetivo consumido base madeira, álcali efetivo residual base madeira, pH do licor preto, rendimento depurado, teor de rejeitos, viscosidade intrínseca, solubilidade em NaOH<sub>5%</sub> e alvura, em função das variáveis independentes, álcali ativo e temperaturas máximas testadas nos cozimentos experimentais, para cada um dos níveis de lignina, utilizando dois modelos máximos, apresentados a seguir:

$$Y = f(aa, t, aa \cdot t, aa^2, t^2, aa \cdot 1/t, t \cdot 1/aa, 1/aa, 1/t, t \cdot 1/aa \cdot t)$$
$$\ln(Y) = f(aa, t, aa \cdot t, aa^2, t^2)$$

Em que: Y = álcali efetivo consumido (%), álcali efetivo residual (%), pH do licor preto, rendimento depurado (%), teor de rejeitos (%), viscosidade intrínseca (cm<sup>3</sup>/g), solubilidade em NaOH<sub>5%</sub> (%) e alvura (%ISO); aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C).

Com as equações selecionadas, estimaram-se os resultados para estas análises, sendo que os valores utilizados, para a variável independente álcali ativo, foram os estimados anteriormente em função das faixas desejadas de número kappa, utilizando-se, para a segunda variável independente, temperatura máxima, a mesma faixa de valores de 165 a 170°C para lignina baixa e 167 a 170°C para lignina alta, com o mesmo intervalo de 1°C entre cada temperatura.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Características dendrométricas, composição química e densidade básica

Os resultados médios das características dendrométricas das árvores e das composições químicas das madeiras, obtidos pela empresa Klabin Riocell, para formar os dois níveis quanto ao teor de lignina, estão apresentados na Tabela 1. Nela, são apresentadas também as densidades básicas médias ponderadas das árvores e dos cavacos.

Para confirmar a existência de diferença estatística entre a madeira considerada com teor de lignina baixo (20,53%), e a madeira com teor de lignina alto (23,02%), compararam-se as médias, obtidas de seis repetições para cada árvore, utilizando-se o teste “t de Student”.

Uma condição para realizar o teste é examinar a homogeneidade de variâncias, utilizando o teste de F. O resultado foi um F calculado = 1,212, menor que o F tabelado a 5%  $(17;17)$  = 2,272, ou seja, as variâncias são homogêneas, permitindo que o teste seja executado.

Confirmando-se a condição, realizou-se o teste:

$$t \text{ calculado} = |-13,78|; t \text{ tabelado}_{\alpha/2} (5\%; 34) = 2,032$$

Como “t calculado” em módulo foi maior que “t tabelado”, rejeitou-se a hipótese de nulidade, ou seja, concluiu-se que existe diferença significativa entre as duas médias de lignina a um nível de 5% de erro.

Utilizou-se também o teste “t de Student” para verificar a existência de homogeneidade entre as médias, das duas repetições por árvores, da densidade básica média das árvores com diferentes níveis de lignina.

Em primeiro lugar, as variâncias foram homogêneas, pelo teste F, ( $F$  calculado = 1,506, menor que o F tabelado a 5%  $(5;5)$  = 5,050), permitindo a aplicação do teste:

$$t \text{ calculado} = |-1,44|; t \text{ tabelado}_{\alpha/2} (5\%; 10) = 2,228$$

Como “t calculado” em módulo foi menor que “t tabelado”, não se rejeitou a hipótese de nulidade, ou seja, concluiu-se que não existe diferença significativa entre as duas médias de densidade básica a um nível de 5% de erro.

As árvores que formaram o nível de lignina baixo apresentaram um volume comercial sem casca maior ( $0,2687\text{ m}^3$ ) em relação às árvores do nível de lignina alto ( $0,1801\text{ m}^3$ ). Em relação à composição química, a madeira com nível baixo de lignina apresentou teor de extrativos menor e maior quantidade de cinzas.

**TABELA 1** – Médias das características dendrométricas, densidade básica e composição química da madeira das seis árvores selecionadas, sendo três do nível baixo e três do nível alto de lignina

Parâmetros	Nível 1 baixo	Nível 2 alto
Altura comercial (m)	14,4	13,2
DAP sem casca (cm)	20,8	17,1
Volume comercial sc ( $\text{m}^3$ )	0,2687	0,1801
Densidade básica média das árvores ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,527	0,539
Densidade básica média dos cavacos ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,513	0,518
Composição química da madeira		
Lignina insolúvel em ácido (%)	20,53	23,02
Extrativos em diclorometano e álcool – tolueno (%)	1,48	1,93
Cinzas (%)	0,43	0,37

Os resultados de lignina insolúvel em ácido apresentados na Tabela 1, estão dentro das faixas descritas por Carvalho (1999) para o *Eucalyptus globulus*, que são diferentes de acordo com as origens das madeiras. A autora apresenta valores de lignina insolúvel variando de 17 a 24% para madeira de *Eucalyptus globulus* de Portugal, 17 a 23% para a Austrália, 20% para Índia, 23% para o Chile, 20% para o Kenya, 23% para a Colômbia e 20% para o Japão.

## 4.2 Análises dos licores pretos residuais dos cozimentos

Os resultados das análises de pH e álcali efetivo residual do licor preto dos cozimentos do nível de teor de lignina baixo são apresentados na Tabela 2 e do nível de teor de lignina alto na Tabela 3. Normalmente, o pH do licor preto kraft está na faixa de 12 a 13, pois uma quantidade de álcali deve permanecer como resíduo, para evitar a reprecipitação de lignina sobre as fibras, tornando-as mais hidrofóbicas. Verifica-se que para a temperatura máxima de 170°C e álcali ativo de 17%, para ambos os níveis de lignina, o pH foi o mais baixo, indicando, pela quantidade de álcali ativo residual, uma necessidade maior de carga de álcali ativo aplicada aos cozimentos a esta temperatura.

Foelkel *et al.* (1984), encontraram que as madeiras de *Eucalyptus* que exigiram maiores quantidades de produtos químicos na deslignificação, normalmente apresentaram maiores valores de pH nos licores negros residuais.

**TABELA 2** – Resultados das análises dos licores pretos finais dos cozimentos para o nível de teor de lignina baixo

Temperatura	160°C			165°C			170°C		
Álcali ativo inicial (%)	17	18,5	20	17	18,5	20	17	18,5	20
pH	12,45	12,83	12,95	12,32	12,48	12,68	12,00	12,45	12,46
Álcali efetivo inicial (%)	15,30	16,65	18,00	15,30	16,65	18,00	15,30	16,65	18,00
Álcali efetivo consumido (%)	14,03	14,57	15,01	14,52	15,08	15,68	15,02	15,68	16,76
Percentual de álcali efetivo consumido	91,7%	87,5%	83,4%	94,9%	90,6%	87,1%	98,2%	94,2%	93,1%
Álcali efetivo residual (%)	1,27	2,08	2,99	0,78	1,57	2,32	0,28	0,97	1,24
Percentual de álcali efetivo residual	8,3%	12,5%	16,6%	5,1%	9,4%	12,9%	1,8%	5,8%	6,9%

**TABELA 3** – Resultados das análises dos licores pretos finais dos cozimentos para o nível de teor de lignina alto

Temperatura	160°C			165°C			170°C		
	17	18,5	20	17	18,5	20	17	18,5	20
Álcali ativo inicial (%)	12,43	12,77	12,85	12,24	12,47	12,51	11,85	12,24	12,60
Álcali efetivo inicial (%)	15,30	16,65	18,00	15,30	16,65	18,00	15,30	16,65	18,00
Álcali efetivo consumido (%)	14,31	15,01	15,34	14,86	15,33	15,89	15,21	15,68	16,51
Percentual de álcali efetivo consumido	93,5%	90,1%	85,2%	97,1%	92,1%	88,3%	99,4%	94,2%	91,7%
Álcali efetivo residual (%)	0,99	1,64	2,66	0,44	1,32	2,11	0,09	0,97	1,49
Percentual de álcali efetivo residual	6,5%	9,9%	14,8%	2,9%	7,9%	11,7%	0,6%	5,8%	8,3%

Comparando-se para as mesmas condições de álcali ativo inicial e temperatura máxima, a madeira com nível de teor de lignina baixo consumiu menor quantidade de álcali efetivo em relação à madeira com nível de teor de lignina alto, indicando necessitar menor quantidade de álcali ativo inicial e apresentando quantidades maiores de álcali efetivo residual.

Para os dois níveis de teor de lignina o consumo de álcali foi crescente com o aumento da temperatura máxima de cozimento. Isto ficou mais evidente na comparação dos percentuais de álcali efetivo residual entre diferentes temperaturas. Notaram-se diferenças de até 9,7% de residual de álcali entre a temperatura de 160°C e 170°C, quando aplicado 18% de álcali efetivo, para licores pretos finais dos cozimentos de madeira com nível de teor de lignina baixo.

#### 4.3 Análises das celuloses marrons

Os resultados das análises das celuloses marrons para o nível de teor de lignina baixo e para o nível de teor de lignina alto são apresentados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente. Os resultados das celuloses das madeiras com baixo teor de lignina apresentam valores de número kappa menores para as mesmas condições de cozimento, quando comparadas com as celuloses das madeiras com alto teor de lignina. Já os rendimentos depurados são superiores, indicando que, para diferentes condições de cozimentos das madeiras de *Eucalyptus globulus*, o teor de lignina influencia nos resultados dos cozimentos, devendo ser uma variável muito representativa no momento da escolha da matéria-prima industrial.

**TABELA 4** – Média das quatro repetições das análises das celuloses marrons obtidas dos cavacos com nível de teor de lignina baixo

Temperatura	160°C			165°C			170°C		
	17	18,5	20	17	18,5	20	17	18,5	20
Álcali ativo inicial (%)	56,8	55,6	53,4	55,8	53,2	51,6	53,4	52,0	51,2
Rendimento bruto (%)	42,9	51,7	52,7	54,4	52,8	51,4	52,9	51,9	51,2
Rendimento depurado (%)	13,9	3,9	0,7	1,4	0,4	0,2	0,5	0,1	0
Teor de rejeitos (%)	41,0	30,8	26,4	27,9	20,2	16,9	18,8	15,5	13,9
Alvura (%ISO)	34,0	36,6	39,5	36,5	40,2	41,8	37,6	40,0	43,0
Viscosidade intrínseca (cm <sup>3</sup> /g)	537	675	845	835	1130	1221	1221	1218	1105
S <sub>5</sub> (%)	12,7	12,4	12,7	13,1	13,9	13,8	14,6	14,2	13,5

Para madeira com teor de lignina baixo, o ponto em que as condições permitem encontrar um valor de número kappa próximo a 19 é utilizando-se 170°C de temperatura máxima e 17% de álcali ativo, já se o objetivo for número kappa 17, a temperatura a ser utilizada é de 165°C e álcali ativo de 20%, sendo que estes valores servem apenas como indicativo para as faixas de condições ótimas, onde serão levadas em conta as outras características analisadas.

**TABELA 5** – Médias das quatro repetições das análises das celuloses marrons obtidas dos cavacos com nível de teor de lignina alto

Temperatura	160°C			165°C			170°C		
Álcali ativo inicial (%)	17	18,5	20	17	18,5	20	17	18,5	20
Rendimento bruto (%)	57,5	54,6	52,8	54,0	51,6	51,0	51,5	51,7	50,0
Rendimento depurado (%)	33,1	46,9	50,8	49,0	51,0	50,9	50,6	51,5	49,9
Teor de rejeitos (%)	24,4	7,7	2,0	5,0	0,6	0,1	0,9	0,2	0,1
Nº kappa	50,6	37,1	31,6	33,7	24,2	20,4	23,7	18,3	15,8
Alvura (%ISO)	31,0	34,3	36,7	33,0	37,6	40,6	34,6	38,7	40,6
Viscosidade intrínseca (cm <sup>3</sup> /g)	442	565	691	676	947	1065	1031	1177	1102
S <sub>5</sub> (%)	13,2	12,7	12,6	13,2	14,0	14,1	14,7	14,9	14,3

Para madeira com teor de lignina alto, (Tabela 5), levando-se em conta apenas o valor de número kappa obtido e não as melhores condições para as outras características analisadas nos cozimentos, a

condição para se ter um número kappa entre 17 e 19 é utilizar aproximadamente 170°C de temperatura máxima e 18,5% de álcali ativo.

Bugajer *et al.* (1980) variando a temperatura de cozimento de madeira de *Eucalyptus saligna*, observaram que o rendimento total aumentou cerca de 5%, o rendimento depurado diminuiu aproximadamente 7% e o número kappa aumentou cerca de 19%, com o aumento da temperatura de cozimento de 160 para 170°C. Isso se contrapõe aos dados apresentados nas Tabelas 4 e 5, em que, com o aumento da temperatura de 160 para 170°C, utilizando-se a mesma carga alcalina, diminuiu o rendimento bruto aproximadamente 5% em média, já o rendimento depurado teve um aumento variável em função da carga alcalina e o número kappa diminuiu em média 50%.

#### **4.4 Otimização para madeira com teor de lignina baixo**

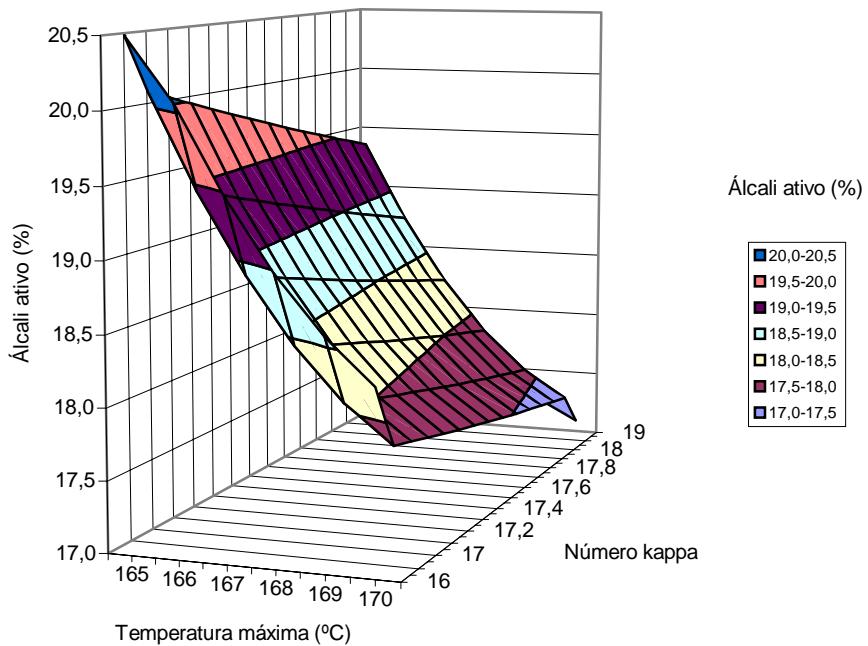
O modelo de regressão selecionado para descrever o álcali ativo a ser utilizado em função do número kappa desejado e das temperaturas máximas de cozimento é apresentado na Tabela 6. O modelo foi gerado utilizando-se os resultados de número kappa, obtidos para as celuloses de madeira com teor de lignina baixo no experimento, as respectivas temperaturas máximas testadas e os álcalis ativos utilizados. São apresentados também os parâmetros considerados na escolha do modelo, sendo o coeficiente de determinação ajustado de 95,33% e o erro padrão da estimativa de 0,27%, o que permitiu um bom ajuste dos dados de álcali ativo para a faixa de temperatura máxima estudada e a faixa de número kappa desejado. No Apêndice A, é apresentada a análise gráfica dos resíduos e a tabela dos valores estimados pelo modelo.

**TABELA 6** – Modelo de regressão para álcali ativo (lignina baixa)

$\text{Álcali ativo} = - b_0 + b_1 \cdot t - b_2 \cdot k + b_3 \cdot t \cdot k + b_4 \cdot 1/t + b_5 \cdot 1/k \cdot t$					
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$
2532,89	6,86577	7,58526	0,047744	230837,0	1,65856
$F'$	$R^2_{\text{aj.}}$	$S_{yx}$	$F \text{ tab.}$		
144,01	95,33	0,27	2,53		

Sendo:  $t$  = temperatura máxima ( $^{\circ}\text{C}$ );  $k$  = número kappa;  $F'$  = valor de  $F$  calculado para a variável independente;  $R^2_{\text{aj.}}$  = coeficiente de determinação ajustado;  $S_{yx}$  = erro padrão da estimativa  $y$ ;  $F \text{ tab.}$  =  $F$  tabelado a 5% de nível de significância;  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $b_4$  e  $b_5$  = coeficientes da regressão.

Nas Figuras 2 e 3, são apresentados os resultados estimados pela equação de álcali ativo em função da faixa de número kappa desejado e das temperaturas máximas estipuladas. Como se pode observar, na Figura 2, a superfície gerada pela equação de álcali ativo em função do número kappa e temperatura máxima indica que para madeiras de *Eucalyptus globulus* com teor de lignina de aproximadamente 20% o álcali ativo a ser usado é mais influenciado pela temperatura máxima de cozimento do que pelo nível de número kappa desejado, nas faixas estudadas, sendo que menores temperaturas exigem maiores quantidades de álcali ativo para se obter resultados de número kappa de 16 a 19.

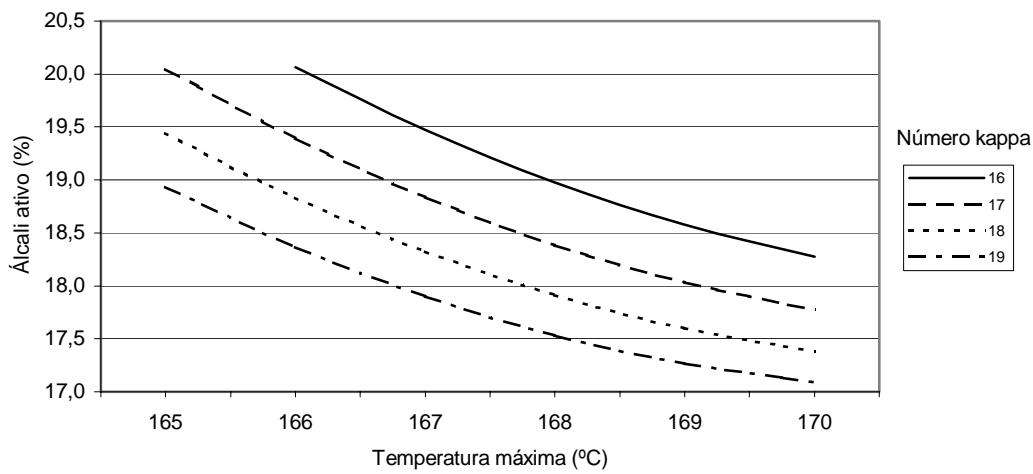


**FIGURA 2** – Superfície gerada pela equação de álcali ativo em função dos valores de número kappa desejados e temperaturas máximas de cozimento (lignina baixa).

A Figura 3 mostra mais especificamente a tendência dos álcalis ativos em função de curvas de iso kappa e das temperaturas máximas, mantendo-se o tempo total de cozimento constante. Por curvas de iso kappa entendam-se as curvas entre duas variáveis, por exemplo, (álcali ativo e temperatura máxima), para se obter número kappa constante. Como se pode verificar na Figura 3, para os quatro níveis de número kappa, as curvas são decrescentes em relação ao álcali ativo para temperaturas máximas maiores, sendo o menor valor de álcali ativo obtido a 170°C para número kappa 19.

A tendência encontrada para estes resultados estimados de carga alcalina foi discutida por outros autores. Carvalho (1999) encontrou que para um mesmo grau de deslignificação, o aumento da carga alcalina, permite diminuir a temperatura máxima de cozimento e Gomide &

Colodette (1983) encontraram que para obter valores de número kappa entre 15 e 20, para polpa de *Eucalyptus grandis*, as temperaturas necessárias estão entre 165°C e 170°C utilizando 15% de álcali ativo e 30% de sulfidez.



**FIGURA 3** – Curvas de iso kappa estimadas para álcali ativo em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).

Na Tabela 7, é apresentado o modelo selecionado para descrever o álcali efetivo consumido base madeira e também as estatísticas utilizadas na seleção. O modelo apresentou um coeficiente de determinação ajustado de 92,92% e um erro padrão da estimativa de 0,014%. Os valores estimados pela equação, bem como o gráfico dos resíduos, são apresentados no Apêndice B.

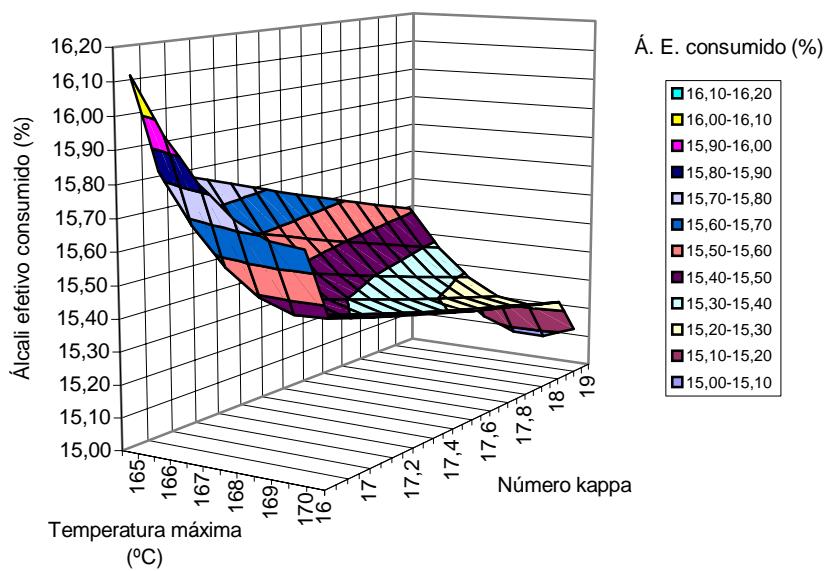
**TABELA 7** – Modelo de regressão para álcali efetivo consumido (lignina baixa)

$\ln(\text{álcali efetivo consumido}) = b_0 - b_1 \cdot \text{aa} + b_2 \cdot \text{aa} \cdot t$			
$b_0$	$b_1$	$b_2$	
2,19551	0,0473827	0,000457868	
$F'$	$R^2_{\text{aj.}}$	$S_{yx}$	$F \text{ tab.}$
230,75	92,92	0,014	2,285

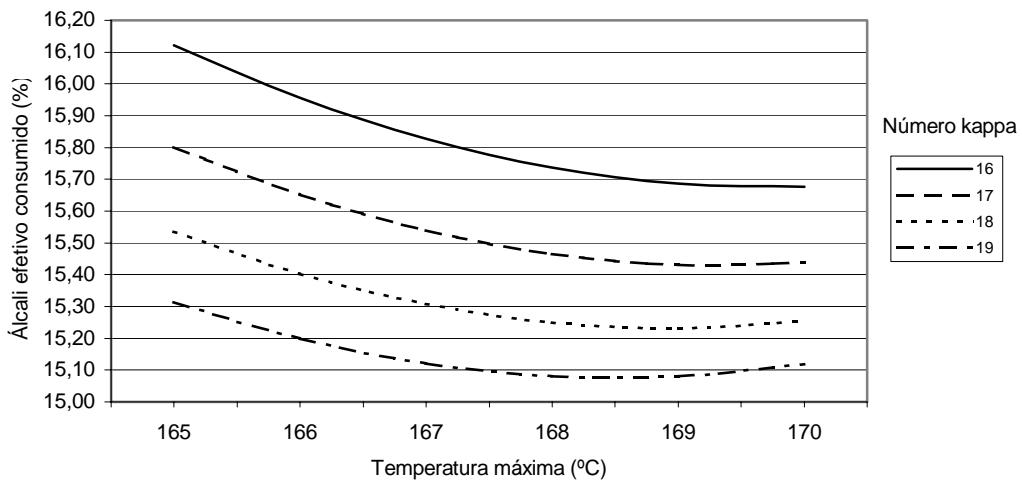
Sendo: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C);  $F'$  = valor de F calculado para a variável independente;  $R^2_{\text{aj.}}$  = coeficiente de determinação ajustado;  $S_{yx}$  = erro padrão da estimativa y; F tab. = F tabelado a 5% de nível de significância;  $b_0$ ,  $b_1$  e  $b_2$  = coeficientes da regressão.

Nas Figuras 4 e 5, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para álcali efetivo consumido em função dos álcalis ativos estimados, conforme modelo apresentado na Tabela 6, e temperaturas máximas de cozimento para cada nível de número kappa desejado.

Nota-se que cozimentos com maiores valores de número kappa consomem quantidades menores de álcali efetivo e que o consumo tende a diminuir com o aumento da temperatura máxima até 169°C, aumentando levemente a partir desta. Conforme a Figura 3, apresentada anteriormente, temperaturas maiores necessitam menores quantidades de álcali ativo. Isto explica o comportamento das curvas da Figura 5, pois se é aplicado menor quantidade de álcali ativo para temperaturas máximas maiores, menos álcali efetivo se tem para consumir na deslignificação, ocasionando, às vezes, queda no pH do licor preto por insuficiência de carga alcalina. Por isso, os cuidados nas temperaturas mais elevadas devem ser maiores para evitar reprecipitação de lignina e perdas no rendimento depurado. Em contrapartida, podem fazer aumentar valores de análises como o da viscosidade intrínseca da celulose.



**FIGURA 4** – Superfície gerada pela equação de álcali efetivo consumido em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina baixa).



**FIGURA 5** – Curvas de iso kappa estimadas para álcali efetivo consumido em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).

Na Tabela 8, é apresentado o modelo selecionado para descrever o álcali efetivo residual base madeira e também as estatísticas utilizadas na seleção. O modelo apresentou um coeficiente de determinação ajustado de 93,36% e um erro padrão da estimativa de 0,21%. Os valores estimados pela equação, bem como as análises gráficas dos resíduos são apresentados no Apêndice C.

**TABELA 8** – Modelo de regressão para álcali efetivo residual (lignina baixa)

Álcali efetivo residual = - $b_0 + b_1 \cdot aa + b_2 \cdot t - b_3 \cdot aa \cdot t$			
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$
62,5558	4,60792	0,335625	0,0250833
$F'$	$R^2_{aj.}$	$S_{yx}$	$F$ tab.
165,16	93,36	0,21	2,90

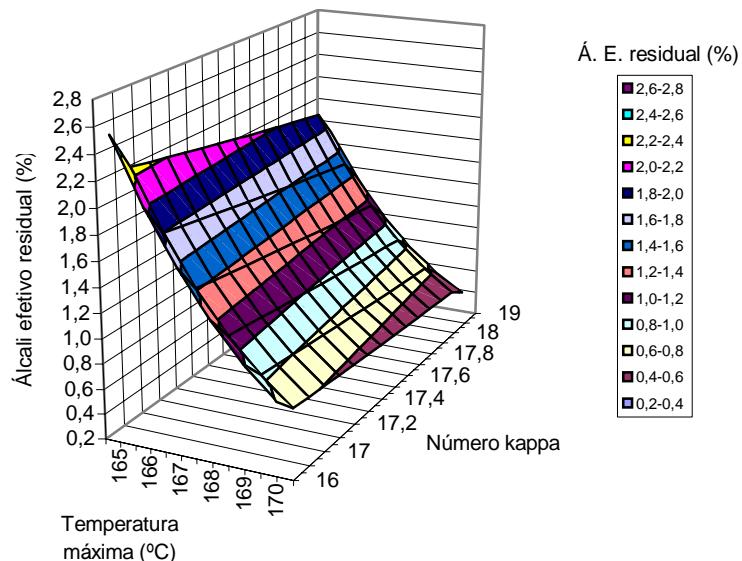
Sendo: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C); F' = valor de F calculado para a variável independente;  $R^2_{aj.}$  = coeficiente de determinação ajustado;  $S_{yx}$  = erro padrão da estimativa y; F tab. = F tabelado a 5% de nível de significância;  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  = coeficientes da regressão.

Nas Figuras 6 e 7, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para álcali efetivo residual em função dos álcalis ativos estimados conforme modelo apresentado na Tabela 6, e temperaturas máximas de cozimento para cada nível de número kappa desejado.

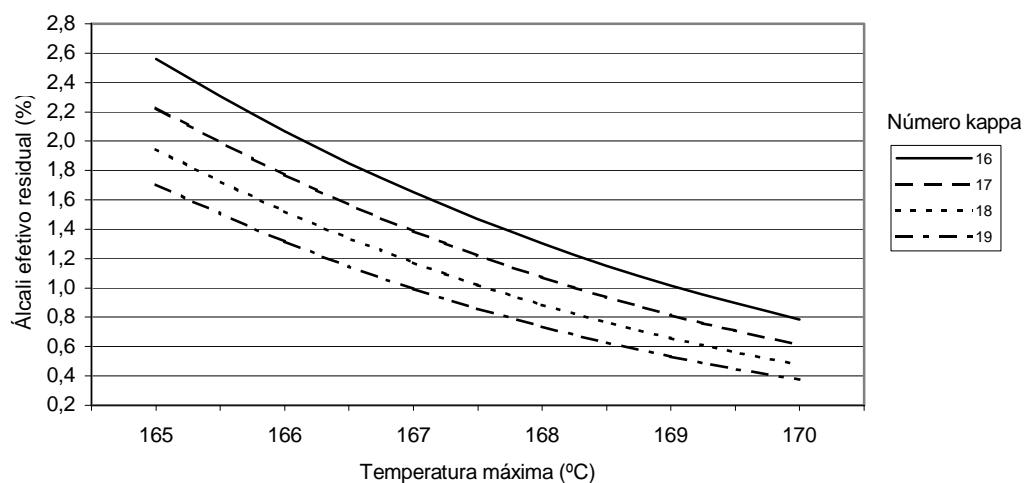
As curvas foram decrescentes com o aumento da temperatura, ou seja, maiores temperaturas, em que menores álcalis ativos são necessários para se alcançar o número kappa desejado, acabam fazendo com que o residual de álcali efetivo fique no limite do aceitável, como se pode visualizar na Figura 7, na qual para temperatura máxima de 170°C, os residuais de álcali efetivo ficaram entre 0,4 e 0,8%.

Como se vê na Figura 7, a curva de iso kappa 16 apresentou valores residuais de álcali efetivo superiores à curva de iso kappa 19. Para se obter número kappa 16, foi necessário aplicar maior quantidade de álcali

ativo e, por isso, sobrou mais álcali efetivo, porque, no final do cozimento, o consumo não é tão grande. Precisa-se colocar mais álcali ativo para uma remoção pequena de lignina. A efetividade da deslignificação não é tão grande no final do cozimento.



**FIGURA 6** – Superfície gerada pela equação de álcali efetivo residual em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina baixa).



**FIGURA 7** – Curvas de iso kappa estimadas para álcali efetivo residual em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).

Na Tabela 9, é apresentado o modelo selecionado para descrever o potencial de hidrogênio iônico (pH) do licor preto e também as estatísticas utilizadas na seleção. O modelo apresentou um coeficiente de determinação ajustado de 83,12% e um erro padrão da estimativa de 0,009. Os valores estimados pela equação e o gráfico dos resíduos são apresentados no Apêndice D.

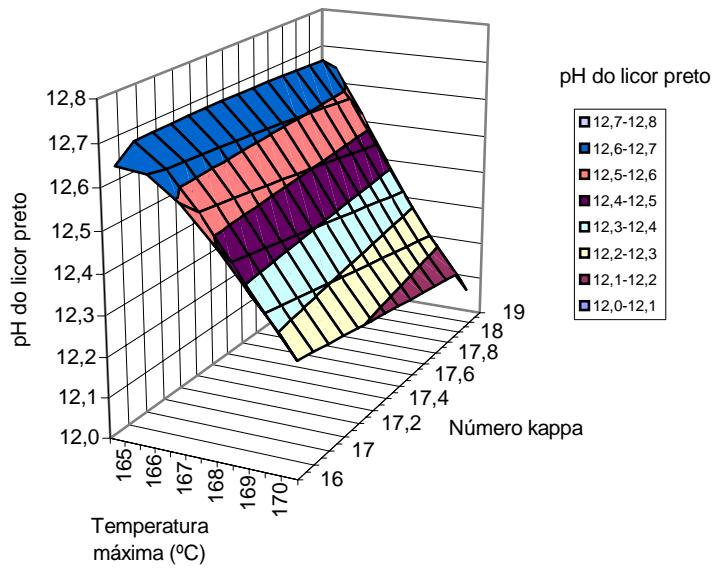
**TABELA 9** – Modelo de regressão para o pH do licor preto (lignina baixa)

$\ln (\text{pH}) = b_0 + b_1.\text{aa} - b_2.\text{t} - b_3.\text{aa}^2$			
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$
1,46449	0,166706	0,00353511	0,00418583
$F'$	$R^2_{\text{aj.}}$	$S_{yx}$	$F \text{ tab.}$
58,44	83,12	0,009	2,90

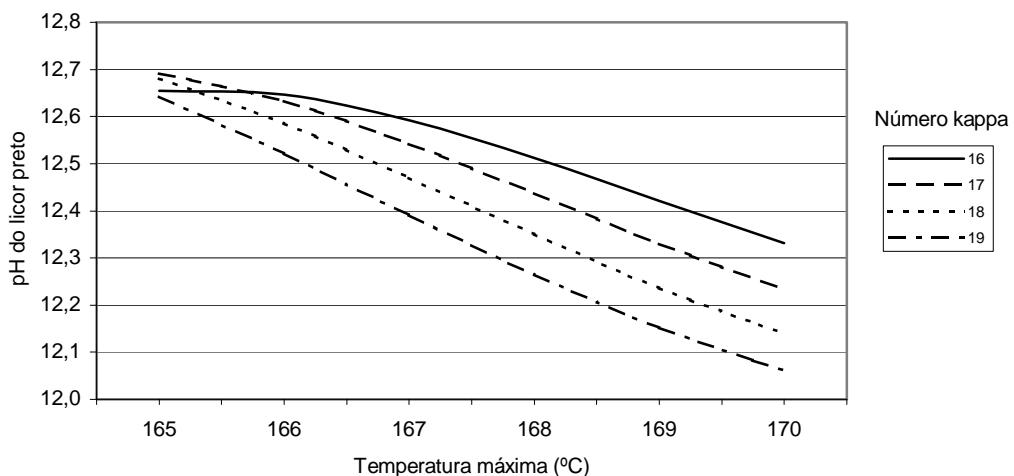
Sendo: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C); F' = valor de F calculado para a variável independente;  $R^2_{\text{aj.}}$  = coeficiente de determinação ajustado;  $S_{yx}$  = erro padrão da estimativa y; F tab. = F tabelado a 5% de nível de significância;  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  = coeficientes da regressão.

Nas Figuras 8 e 9, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para o pH do licor preto, em função dos álcalis ativos estimados conforme modelo apresentado na Tabela 6, e temperaturas máximas de cozimento para cada nível de número kappa desejado.

As curvas de pH do licor preto seguiram a tendência esperada segundo o que ocorreu com o consumo e o resíduo de álcali efetivo. Cozimentos, a temperaturas máximas estimadas de 170°C, apresentaram valores de pH próximos ou igual a 12, pois, nessa temperatura, os valores de álcali efetivo residual são mínimos.



**FIGURA 8** – Superfície gerada pela equação do pH do licor preto em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina baixa).



**FIGURA 9** – Curvas de iso kappa estimadas para o pH do licor preto em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).

Observa-se na figura anterior, que também para o pH do licor preto se confirma o maior residual de álcali efetivo para os números kappa menores. Isso, sem dúvida, se deve às maiores quantidades de álcali ativo adicionadas para alcançar esses menores valores de número kappa.

Na Tabela 10, são apresentados o modelo selecionado para descrever o rendimento depurado de celulose e os parâmetros utilizados na seleção, sendo que o modelo foi gerado utilizando-se os resultados finais de rendimento depurado dos cozimentos de madeira com teor baixo de lignina com suas respectivas temperaturas máximas e álcalis ativos testados. O modelo apresentou um coeficiente de determinação ajustado de 91,77% e um erro padrão da estimativa de 0,93%. Os valores estimados pela equação, bem como as análises gráficas dos resíduos, são apresentados no Apêndice E.

**TABELA 10** – Modelo de regressão para rendimento depurado (lignina baixa)

R. Depurado=-b <sub>0</sub> - b <sub>1</sub> .aa + b <sub>2</sub> .t + b <sub>3</sub> .aa.t - b <sub>4</sub> .t <sup>2</sup> + b <sub>5</sub> .aa.1/t + b <sub>6</sub> .t.1/aa - b <sub>7</sub> .1/aa								
b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>5</sub>	b <sub>6</sub>	b <sub>7</sub>	
30155,2	5563,72	485,276	18,2893	1,8173	418282,0	1121,02	188354,0	
F'			R <sup>2</sup> aj.			S <sub>yx</sub>		F tab.
56,74			91,77			0,93		2,36

Sendo: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C); F' = valor de F calculado para a variável independente; R<sup>2</sup> aj. = coeficiente de determinação ajustado; S<sub>yx</sub> = erro padrão da estimativa y; F tab. = F tabelado a 5% de nível de significância; b<sub>0</sub>, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>, b<sub>4</sub>, b<sub>5</sub>, b<sub>6</sub> e b<sub>7</sub> = coeficientes da regressão.

Nas Figuras 10 e 11, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para rendimento depurado em função dos álcalis ativos, estimados conforme modelo apresentado na Tabela 6, e

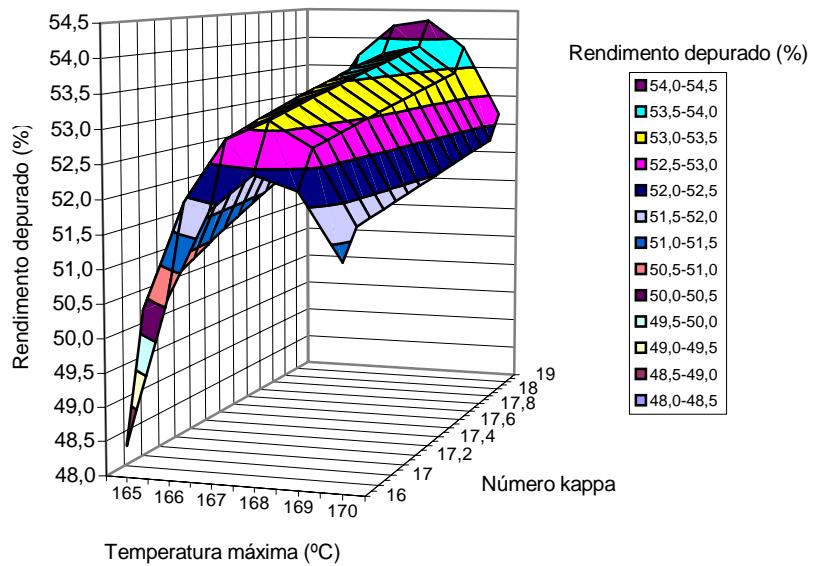
temperaturas máximas de cozimento para cada nível de número kappa desejado.

Verifica-se que os rendimentos depurados tiveram um comportamento semelhante frente ao número kappa, com um aumento para maiores valores. Para a temperatura máxima de cozimento de 168°C, ao subir o número kappa de 16 para 19, o rendimento depurado aumentou de 52,4 para 54,3% (1,9% de rendimento base madeira), além disso, o consumo de álcali ativo diminui 1,5% (19 - 17,5%). Em relação à temperatura máxima, os resultados de rendimento depurado foram crescentes até aproximadamente 168°C e diminuíram a partir deste ponto, indicando um ponto máximo próximo a 54% a 168°C, utilizando-se um álcali ativo de aproximadamente 18% para kappa 18, segundo a Figura 3.

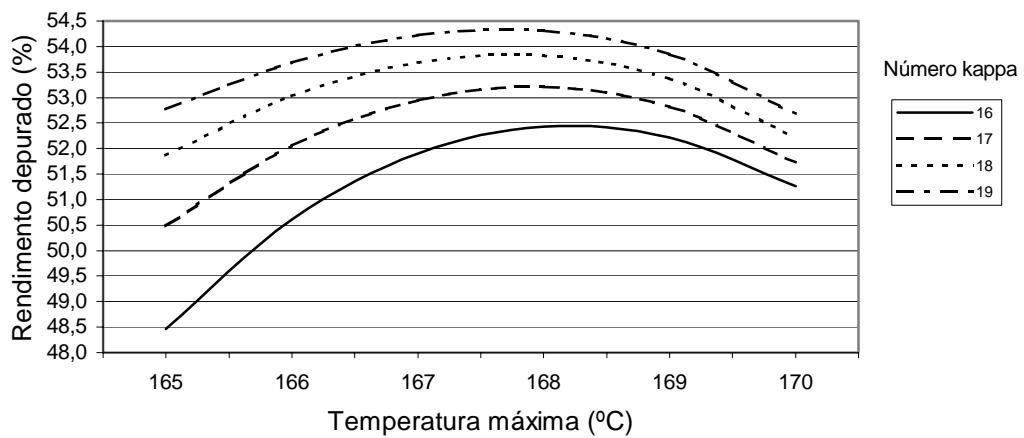
Sacon *et al.* (1995), otimizando a melhor condição de carga de álcali ativo para *Eucalyptus globulus* com teor de lignina de 22%, encontraram o máximo rendimento depurado (52,34%) utilizando 18,5% de álcali ativo, sendo a temperatura máxima utilizada de 170°C e o número kappa objetivado de 15.

Repetti (1992) obteve rendimento de 53,1% e um número kappa de 25,1 para madeira de *Eucalyptus globulus* com teor de lignina de 19,7%.

Os resultados de rendimento obtidos pelos autores, para *Eucalyptus globulus* com teor de lignina próximo aos estudados, estão na faixa de valores encontrados para os rendimentos depurados estimados, utilizando cargas alcalinas muito semelhantes.



**FIGURA 10** – Superfície gerada pela equação de rendimento depurado em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina baixa).



**FIGURA 11** – Curvas de iso kappa estimadas para rendimento depurado em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).

Na Tabela 11, é apresentado o modelo, selecionado com base nas estatísticas apresentadas nesta tabela e na análise gráfica dos resíduos

(Apêndice F) para descrever o teor de rejeitos na celulose em função do álcali ativo e da temperatura máxima de cozimento, e as estatísticas utilizadas na seleção, apresentando um coeficiente de determinação ajustado de 97,34%, erro padrão da estimativa de 0,71% para um F calculado de 184,11.

**TABELA 11** – Modelo de regressão para teor de rejeitos (lignina baixa)

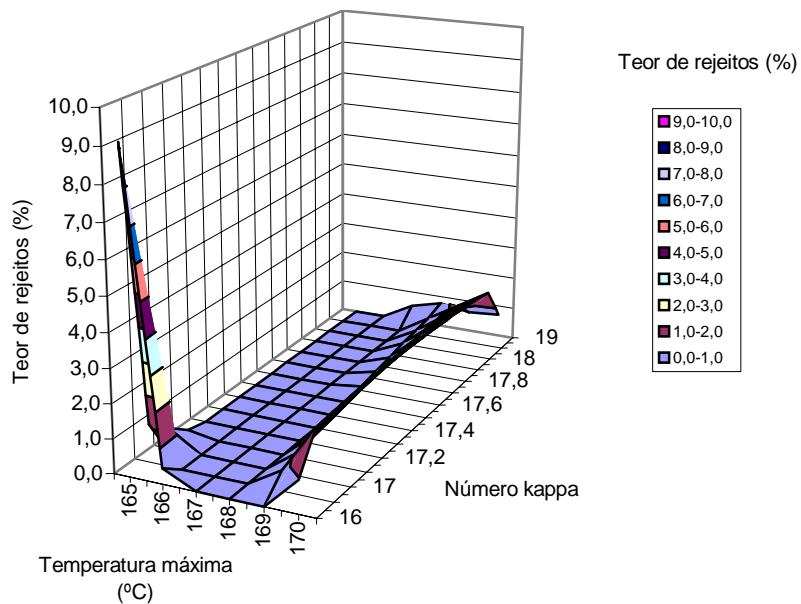
T. de rejeitos = $b_0 + b_1 \cdot aa - b_2 \cdot t - b_3 \cdot aa \cdot t + b_4 \cdot t^2 + b_5 \cdot aa^2 - b_6 \cdot aa \cdot 1/t - b_7 \cdot t \cdot 1/aa$								
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	$b_6$	$b_7$	
49834,8	3026,53	392,204	14,4714	1,46734	24,8579	331289	924,979	
$F'$			$R^2_{aj.}$			$S_{yx}$		F tab.
184,11			97,34			0,71		2,36

Sendo: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C);  $F'$  = valor de F calculado para a variável independente;  $R^2_{aj.}$  = coeficiente de determinação ajustado;  $S_{yx}$  = erro padrão da estimativa y; F tab. = F tabelado a 5% de nível de significância;  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $b_4$ ,  $b_5$ ,  $b_6$  e  $b_7$  = coeficientes da regressão.

Nas Figuras 12 e 13, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para teor de rejeitos em função dos álcalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para cada nível de número kappa objetivado. Analisando-se a superfície da Figura 12, verifica-se que os resultados estimados de teor de rejeitos apresentaram valores elevados à temperatura de 165°C para número kappa 16 e foram nulos para os demais valores de número kappa até a temperatura de, aproximadamente, 168°C, voltando a aumentar até a temperatura de 170°C.

Comparando-se com as Figuras 10 e 11 de rendimento depurado, verifica-se uma relação existente entre as curvas, pois:

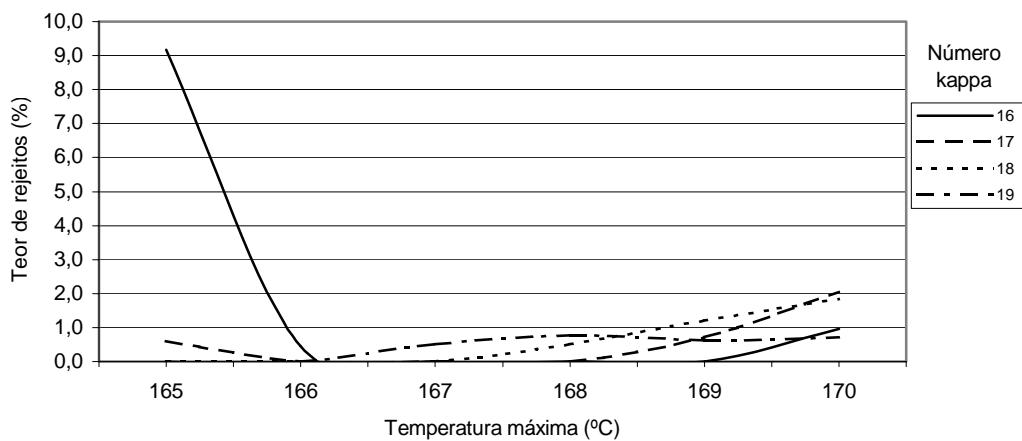
- a) o menor rendimento depurado ocorre a 165°C para número kappa 16 e a maior quantidade de rejeitos ocorre neste ponto;
- b) os rendimentos depurados diminuíram a partir da temperatura máxima de 168°C;
- c) os rejeitos tendem a aumentar com o aumento da temperatura máxima a partir deste ponto com a utilização de menor carga alcalina, o que, provavelmente, se deve a uma falta de álcali, decorrendo em perdas de produção do processo. Carvalho (1999) descreveu a forte dependência do rendimento depurado e do teor de rejeitos em relação à carga alcalina.



**FIGURA 12** – Superfície gerada pela equação do teor de rejeitos em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina baixa).

Na Figura 13, fica mais visível o aumento do teor de rejeitos com o aumento da temperatura máxima de cozimento a partir de 168°C e, por

conseqüência, menor carga alcalina aplicada, já que essa relação foi a base das conclusões dos modelos de inter-relação entre essas duas variáveis (Figuras 2 e 3).



**FIGURA 13** – Curvas de iso kappa estimadas para teor de rejeitos em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).

Na Tabela 12, são apresentados o modelo selecionado para descrever a viscosidade intrínseca da celulose em função do álcali ativo e da temperatura máxima de cozimento e os parâmetros estatísticos utilizados na seleção, sendo a análise gráfica dos resíduos apresentada no Apêndice G. O modelo apresentou um coeficiente de determinação ajustado de 95,5% e erro padrão da estimativa de 53,49 cm<sup>3</sup>/g, o que pode ser considerado admissível já que os valores são todos superiores a 1000 cm<sup>3</sup>/g, o que acaba deixando o erro dentro de um limite aceitável.

**TABELA 12** – Modelo de regressão para viscosidade intrínseca (lignina baixa)

Viscosidade = $b_0 - b_1 \cdot t + b_2 \cdot aa + b_3 \cdot t^2 - b_4 \cdot aa \cdot t + b_5 \cdot 1/aa - b_6 \cdot aa \cdot 1/t - b_7 \cdot t \cdot 1/aa$								
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	$b_6$	$b_7$	
1,40946E6	19415,7	222147,0	66,3742	710,758	3,1729E6	1,73461E7	20023,2	
$F'$			$R^2_{aj.}$	$S_{yx}$			$F$ tab.	
107,08			95,50	53,49			2,36	

Sendo: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C);  $F'$  = valor de F calculado para a variável independente;  $R^2_{aj.}$  = coeficiente de determinação ajustado;  $S_{yx}$  = erro padrão da estimativa y; F tab. = F tabelado a 5% de nível de significância;  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $b_4$ ,  $b_5$ ,  $b_6$  e  $b_7$  = coeficientes da regressão.

Nas Figuras 14 e 15, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para viscosidade intrínseca em função dos álcalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para cada nível de número kappa desejado. Como se pode visualizar, a superfície da Figura 14 apresentou-se de forma irregular, indicando que a viscosidade diminui até temperaturas de 167°C e volta a aumentar em temperaturas superiores a esta, tendo-se encontrado os máximos valores à temperatura máxima de 170°C, que foram estimados utilizando-se os menores álcalis ativos. Os maiores valores de número kappa tendem a apresentar menor viscosidade, apresentando uma tendência de mudança com o aumento da temperatura, ficando mais evidente este comportamento na Figura 15. É possível que isso se deva ao teor de lignina residual que afeta negativamente a determinação do número kappa.

Carvalho (1999) citou que a viscosidade diminui continuamente com o aumento da carga alcalina, desde que o número kappa seja inferior a 18 e a temperatura não seja elevada demais, a ponto de causar a degradação dos carboidratos. Para estimar a viscosidade intrínseca, a autora concluiu que são necessárias apenas duas variáveis

independentes (álcali efetivo e temperatura), sendo que a equação que apresentou o maior  $R^2 = 0,9729$  foi a seguinte:

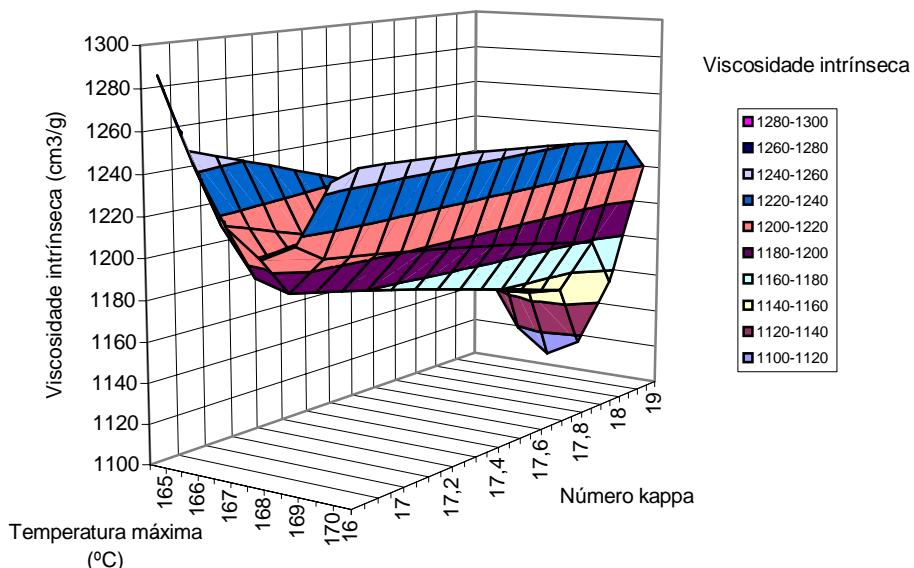
$$\text{Viscosidade} = 2377 + 260 \cdot \text{AE} - 2,14 \cdot \text{AE} \cdot \text{T}$$

em que:

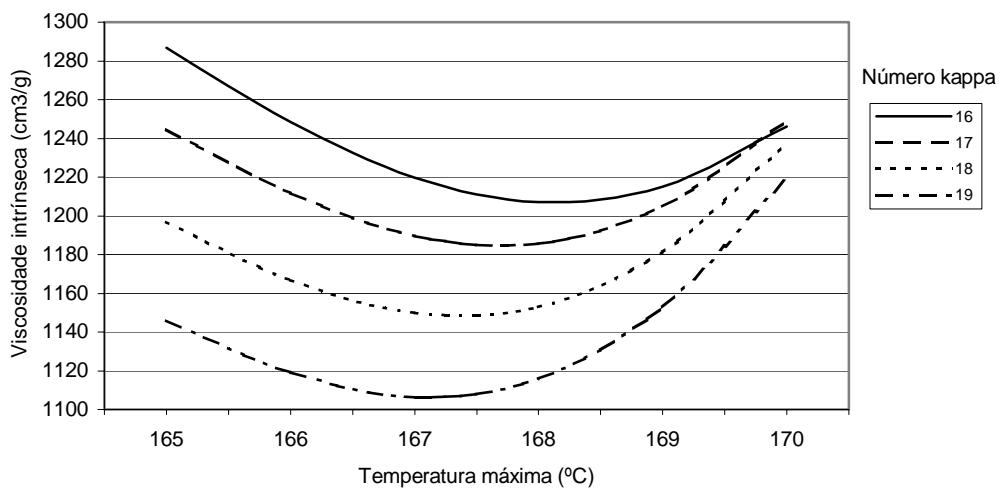
$$\text{Viscosidade} = \text{cm}^3/\text{g};$$

AE = carga alcalina efetiva (%);

T = temperatura.



**FIGURA 14** – Superfície gerada pela equação de viscosidade intrínseca em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina baixa).



**FIGURA 15** – Curvas de iso kappa estimadas para viscosidade intrínseca em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).

Na Tabela 13, é apresentado o modelo selecionado para descrever a solubilidade em soda a 5% da celulose em função do álcali ativo e da temperatura máxima de cozimento e também as estatísticas utilizadas na seleção. O modelo, em comparação com os modelos das outras variáveis, foi o que apresentou o mais baixo coeficiente de determinação ajustado (78,55%) e também um baixo F calculado, 26,63, para um erro padrão da estimativa de 0,36%.

**TABELA 13** – Modelo de regressão para solubilidade em NaOH<sub>5%</sub> (lignina baixa)

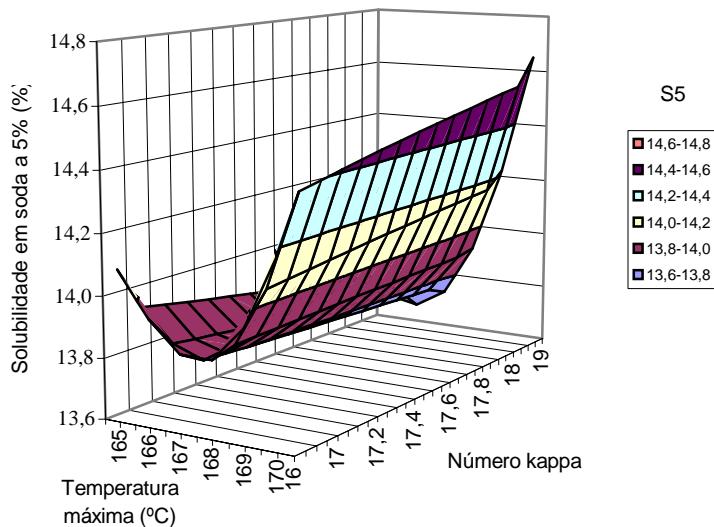
$S_5 = b_0 - b_1 \cdot t + b_2 \cdot aa + b_3 \cdot t^2 - b_4 \cdot aa \cdot t - b_5 \cdot aa \cdot 1/t$					
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$
8021,85	97,95	913,358	0,299333	2,78667	74800,0
$F'$	$R^2_{aj.}$	$S_{yx}$	$F$ tab.		
26,63	78,55	0,36	2,53		

Sendo: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C); F' = valor de F calculado para a variável independente;  $R^2_{aj.}$  = coeficiente de determinação ajustado;  $S_{yx}$  = erro padrão da estimativa y; F tab. = F tabelado a 5% de nível de significância;  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $b_4$  e  $b_5$  = coeficientes da regressão.

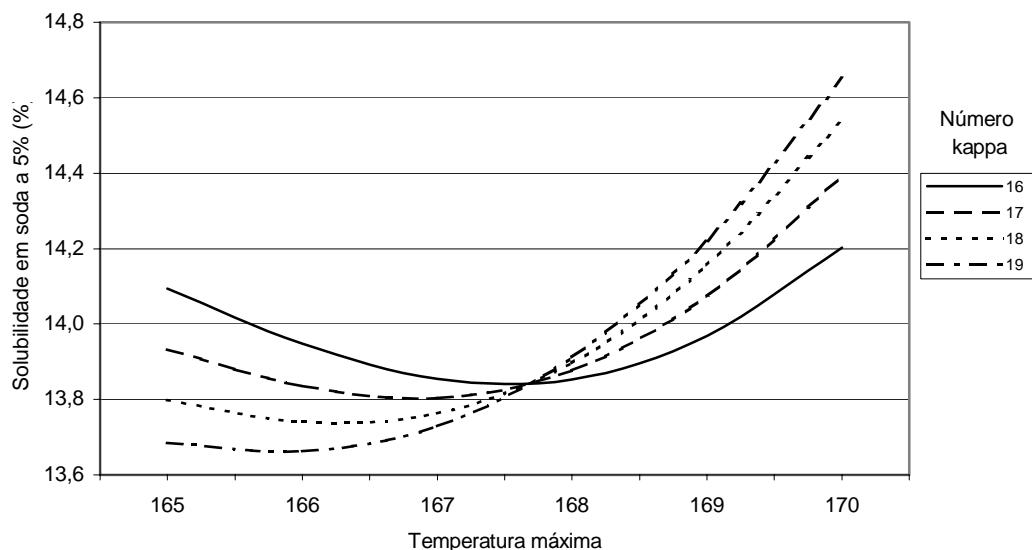
No Apêndice H, é apresentada a análise gráfica dos resíduos, considerada na escolha do modelo.

Nas Figuras 16 e 17, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para solubilidade em NaOH<sub>5%</sub> em função dos álcalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para cada nível de número kappa desejado. A superfície gerada, na Figura 16, comportou-se de maneira semelhante à superfície da viscosidade, apresentando uma pequena diminuição dos valores estimados na faixa de temperatura máxima de 165 a 167°C, voltando a aumentar até a temperatura de 170°C, com exceção da curva de iso kappa do número kappa igual a 19, que foi praticamente crescente.

Na Figura 17, fica mais específico o comportamento das curvas frente às temperaturas máximas, sendo o maior valor obtido, aproximadamente, 14,6, a 170°C para kappa 19, o que se deve à utilização de menores valores de álcali ativo para se obter o mesmo número kappa.



**FIGURA 16** – Superfície gerada pela equação de solubilidade em soda a 5% em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina baixa).



**FIGURA 17** – Curvas de iso kappa estimadas para solubilidade em soda a 5% em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).

Na Tabela 14, são apresentados o modelo selecionado para descrever a alvura da celulose em função do álcali ativo e da temperatura máxima de cozimento e as estatísticas utilizadas na seleção. O modelo apresentou um coeficiente de determinação ajustado de 91,12%, erro padrão da estimativa de 0,84%ISO e um F calculado de 120,66. A análise gráfica dos resíduos é apresentada no Apêndice I.

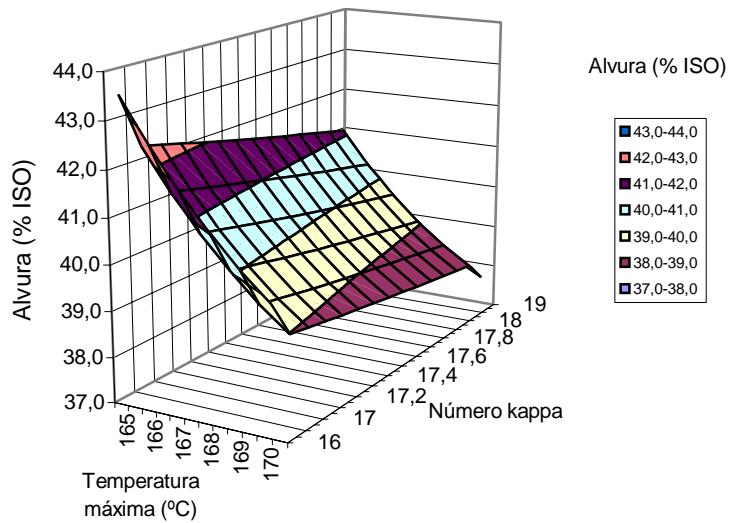
**TABELA 14** – Modelo de regressão para alvura (lignina baixa)

Alvura = - b <sub>0</sub> + b <sub>1</sub> .aa + b <sub>2</sub> .t - b <sub>3</sub> .t <sup>2</sup>			
b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>
1194,75	1,79694	14,2061	0,0419833
F'	R <sup>2</sup> aj.	S <sub>yx</sub>	F tab.
120,66	91,12	0,84	2,90

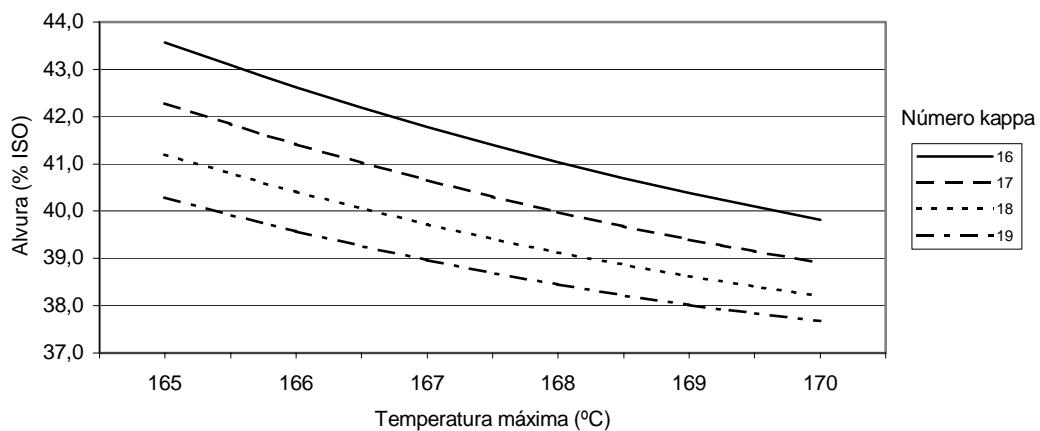
Sendo: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C); F' = valor de F calculado para a variável independente; R<sup>2</sup> aj. = coeficiente de determinação ajustado; S<sub>yx</sub> = erro padrão da estimativa y; F tab. = F tabelado a 5% de nível de significância; b<sub>0</sub>, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub> e b<sub>3</sub>, = coeficientes da regressão.

Nas Figuras 18 e 19, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para alvura da celulose em função dos álcalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para cada nível de número kappa desejado.

A superfície da Figura 18 mostra claramente que a alvura diminui à medida que se utilizam temperaturas maiores e, por consequência, menores álcalis, sendo que, na Figura 19, pode-se visualizar que os maiores valores de alvura encontram-se próximos às menores temperaturas máximas de cozimento, variando de 40 a 43%ISO para números kappa de 19 a 16.



**FIGURA 18** – Superfície gerada pela equação de alvura em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina baixa).



**FIGURA 19** – Curvas de iso kappa estimadas para a alvura da celulose em função da temperatura máxima de cozimento (lignina baixa).

Nas Tabelas 15, 16, 17 e 18 são apresentados os valores estimados e agrupados para visualizar a otimização dos resultados dos cozimentos em função da temperatura máxima e do álcali ativo aplicado para se obter valores selecionados de número kappa iguais a 16,17,18 e 19, cozinhando-se madeiras de *Eucalyptus globulus* com baixo teor de lignina.

**TABELA 15** – Otimização para número kappa 16 (lignina baixa)

Temp. máxima	Álcali ativo (%)	Álcali efetivo consumido (%)	Álcali efetivo residual (%)	pH	Rend. depurado (%)	Teor de rejeitos (%)	Viscosidade intrínseca (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>5</sub> (%)	Alvura (%ISO)
165°C	20,8	16,12	2,6	12,7	48,5	9,2	1287	14,1	43,6
166°C	20,1	15,96	2,1	12,6	50,6	0,5	1248	13,9	42,6
167°C	19,5	15,83	1,7	12,6	51,9	0	1220	13,9	41,8
168°C	19	15,74	1,3	12,5	52,4	0	1207	13,9	41,0
169°C	18,6	15,69	1,0	12,4	52,2	0	1215	14,0	40,4
170°C	18,3	15,68	0,8	12,3	51,3	1,0	1246	14,2	39,8

**TABELA 16** – Otimização para número kappa 17 (lignina baixa)

Temp. máxima	Álcali ativo (%)	Álcali efetivo consumido (%)	Álcali efetivo residual (%)	pH	Rend. depurado (%)	Teor de rejeitos (%)	Viscosidade intrínseca (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>5</sub> (%)	Alvura (%ISO)
165°C	20	15,80	2,2	12,7	50,5	0,6	1245	13,9	42,3
166°C	19,4	15,65	1,8	12,6	52	0	1212	13,8	41,4
167°C	18,8	15,54	1,4	12,5	52,9	0	1190	13,8	40,7
168°C	18,4	15,47	1,1	12,4	53,2	0	1186	13,9	40
169°C	18	15,43	0,8	12,3	52,8	0,7	1205	14,1	39,4
170°C	17,8	15,44	0,6	12,2	51,7	2,1	1249	14,4	38,9

**TABELA 17** – Otimização para número kappa 18 (lignina baixa)

Temp. Máxima	Álcali ativo (%)	Álcali efetivo consumido (%)	Álcali efetivo residual (%)	pH	Rend. depurado (%)	Teor de rejeitos (%)	Viscosidade intrínseca (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>5</sub> (%)	Alvura (%ISO)
165°C	19,4	15,54	1,9	12,7	51,9	0	1197	13,8	41,2
166°C	18,8	15,40	1,5	12,6	53	0	1167	13,7	40,4
167°C	18,3	15,31	1,2	12,5	53,7	0	1150	13,8	39,7
168°C	17,9	15,25	0,9	12,3	53,8	0,5	1153	13,9	39,1
169°C	17,6	15,23	0,7	12,2	53,4	1,2	1181	14,2	38,6
170°C	17,4	15,25	0,5	12,1	52,2	1,9	1237	14,5	38,2

**TABELA 18** – Otimização para número kappa 19 (lignina baixa)

Temp. máxima	Álcali ativo (%)	Álcali efetivo consumido (%)	Álcali efetivo residual (%)	pH	Rend. depurado (%)	Teor de rejeitos (%)	Viscosidade intrínseca (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>5</sub> (%)	Alvura (%ISO)
165°C	18,9	15,31	1,7	12,6	52,8	0	1146	13,7	40,3
166°C	18,4	15,20	1,3	12,5	53,7	0	1119	13,7	39,6
167°C	17,9	15,12	1,0	12,4	54,2	0,5	1106	13,7	39
168°C	17,5	15,08	0,7	12,3	54,3	0,8	1116	13,9	38,4
169°C	17,3	15,08	0,5	12,2	53,9	0,6	1153	14,2	38
170°C	17,1	15,12	0,4	12,1	52,7	0,7	1220	14,7	37,7

As condições otimizadas para cozinhar madeira de *Eucalyptus globulus* com baixo teor de lignina para obter valores de número kappa na faixa de 16 a 19 e os melhores rendimentos e condições operacionais obtêm-se usando temperaturas máximas de aproximadamente 167 a 168°C e álcalis ativos de 17,5 a 19%, sendo os valores maiores de álcali os necessários para os menores valores de número kappa. Se o objetivo for celulose com maior viscosidade e hemicelulose menos degradada, a temperatura máxima a ser usada é 170°C. Temperaturas superiores levam a uma menor exigência de álcali ativo, mas trazem consequências como redução do pH do licor preto e diminuição do álcali efetivo residual a níveis próximos do mínimo recomendado.

Para se obter celuloses marrons, com alvura superior a 40, a condição a ser usada é 165°C de temperatura máxima e álcalis ativos variando de 18,9 a 20,8%, sendo os valores maiores necessários para os menores valores de número kappa. Entretanto, os modelos sugerem falta de álcali ativo para se atingir número kappa 16 na temperatura de 165°C, já que, apesar da celulose estimadamente apresentar esse valor de número kappa, o teor de rejeitos é estimado como muito alto (9,2%).

#### **4.5 Otimização para madeira com teor de lignina alto**

O modelo de regressão selecionado para descrever o álcali ativo a ser utilizado em função do número kappa desejado e das temperaturas máximas de cozimento é apresentado na Tabela 19, sendo que o modelo foi gerado utilizando-se os resultados de número kappa obtidos para madeira com teor de lignina alto no experimento e as respectivas temperaturas máximas testadas e os álcalis ativos utilizados. São apresentadas também as estatísticas consideradas na escolha, sendo que o modelo apresentou um coeficiente de determinação ajustado de 96,37% para um F calculado de 186,78 e um erro padrão da estimativa de 0,24%. A análise gráfica dos resíduos é apresentada no Apêndice J, juntamente com todos os valores estimados de álcali ativo para os diferentes pontos de número kappa desejados e de temperatura máxima utilizadas.

A otimização para madeira com teor de lignina alto realizou-se da mesma maneira como realizada para o teor de lignina baixo. Como para cada valor de número kappa desejado e para cada temperatura máxima tinha-se um valor de álcali ativo estimado (Figura 20), utilizou-se este valor nas equações selecionadas para álcali efetivo consumido base madeira, álcali efetivo residual base madeira, pH do licor preto,

rendimento depurado, teor de rejeitos, viscosidade intrínseca, solubilidade em soda a 5% e alvura para estimar estes dados e gerar as superfícies.

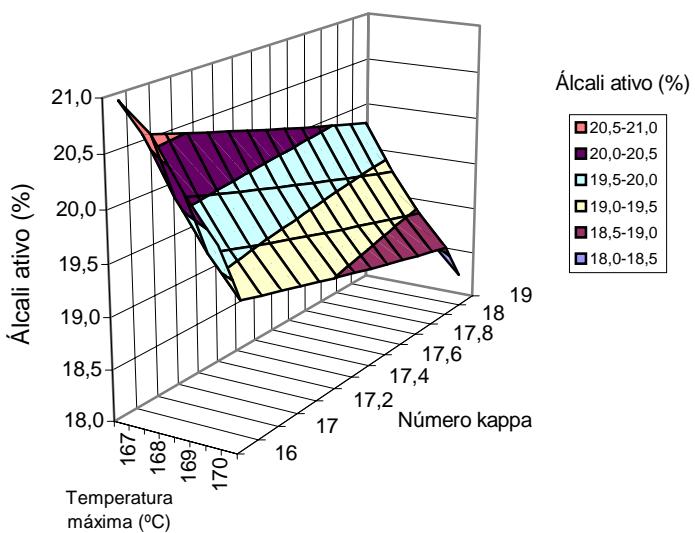
A temperatura máxima de cozimento utilizada na otimização, para madeira com teor de lignina alto, variou de 167 a 170°C e não de 165 a 170°C. Isto porque os resultados, nesta faixa, foram mais precisos, melhorando a visualização dos resultados estimados dentro destes limites.

**TABELA 19** – Modelo de regressão para álcali ativo (lignina alta)

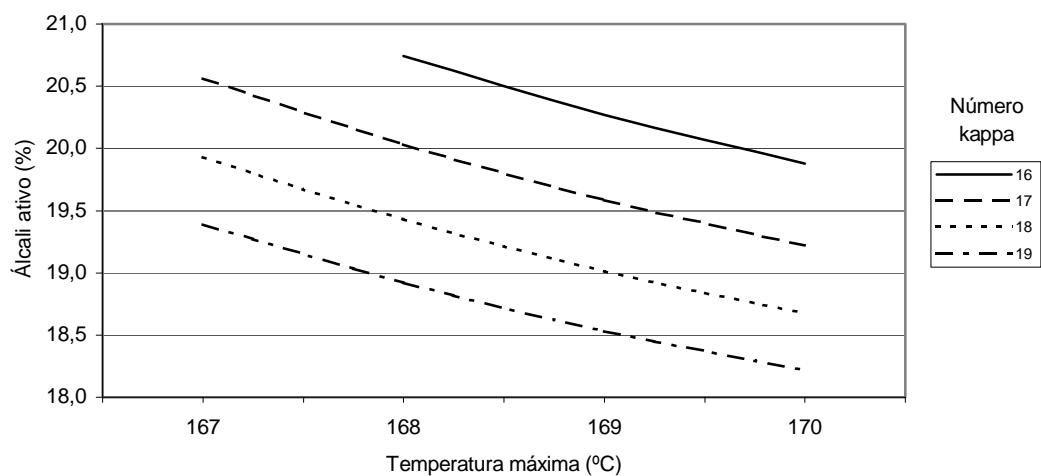
Álcali ativo = - b <sub>0</sub> + b <sub>1</sub> .t - b <sub>2</sub> .k + b <sub>3</sub> .t.k + b <sub>4</sub> .1/t + b <sub>5</sub> .t.1/k					
b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>5</sub>
2097,25	5,67385	5,21774	0,0326454	192174,0	1,58366
F'	R <sup>2</sup> aj.	S <sub>yx</sub>	F tab.		
186,78	96,37	0,24	2,53		

Sendo: t = temperatura máxima (°C); k = número kappa; F' = valor de F calculado para a variável independente; R<sup>2</sup> aj. = coeficiente de determinação ajustado; S<sub>yx</sub> = erro padrão da estimativa y; F tab. = F tabelado a 5% de nível de significância; b<sub>0</sub>, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>, b<sub>4</sub> e b<sub>5</sub> = coeficientes da regressão.

Nas Figuras 20 e 21, são apresentados os resultados estimados pela equação de álcali ativo em função da faixa de número kappa desejado e das temperaturas máximas estipuladas. A superfície de álcali ativo da Figura 20 teve o mesmo comportamento da superfície de álcali ativo para madeira de *Eucalyptus globulus* com teor de lignina baixo; entretanto, comparando-se a Figura 21 com a Figura 3, observa-se que mesmo os menores valores de carga de álcali ativo a 170°C para lignina alta são, em média, cerca de 1% superiores (base madeira) em relação aos obtidos para o teor baixo de lignina, o que indica uma menor necessidade de carga alcalina para madeiras com menor quantidade de lignina.



**FIGURA 20** – Superfície gerada pela equação de álcali ativo em função dos valores de número kappa desejados e temperaturas máximas de cozimento (lignina alta).



**FIGURA 21** – Curvas de iso kappa estimadas para álcali ativo em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).

Na Tabela 20, é apresentado o modelo selecionado para descrever o álcali efetivo consumido base madeira e as estatísticas utilizadas na seleção. O modelo apresentou um coeficiente de determinação ajustado de 89,86% e um erro padrão da estimativa de 0,013%. Os valores estimados pela equação, bem como as análises gráficas dos resíduos, são apresentadas no Apêndice K.

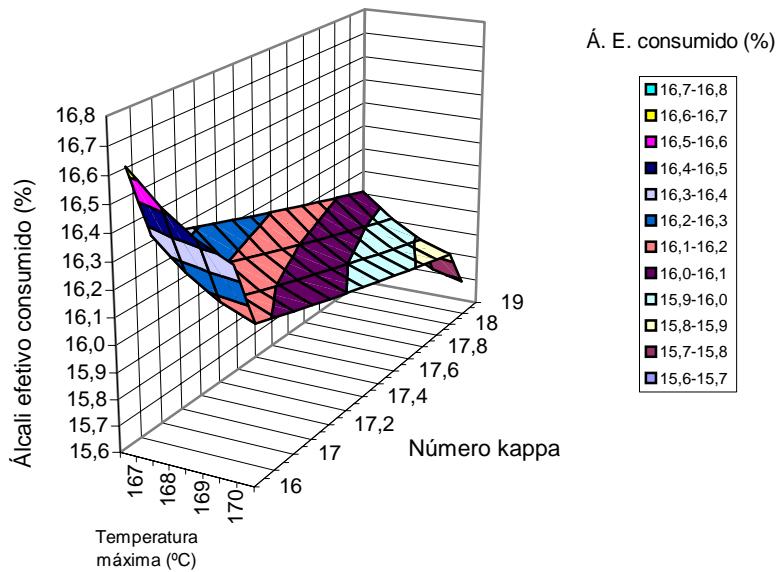
**TABELA 20** – Modelo de regressão para álcali efetivo consumido (lignina alta)

In (álcali efetivo consumido) = $b_0 - b_1 \cdot aa + b_2 \cdot aa \cdot t$			
$b_0$	$b_1$	$b_2$	
2,2809	0,0288331	0,000321902	
$F'$	$R^2_{aj.}$	$S_{yx}$	$F$ tab.
156,17	89,86	0,013	3,285

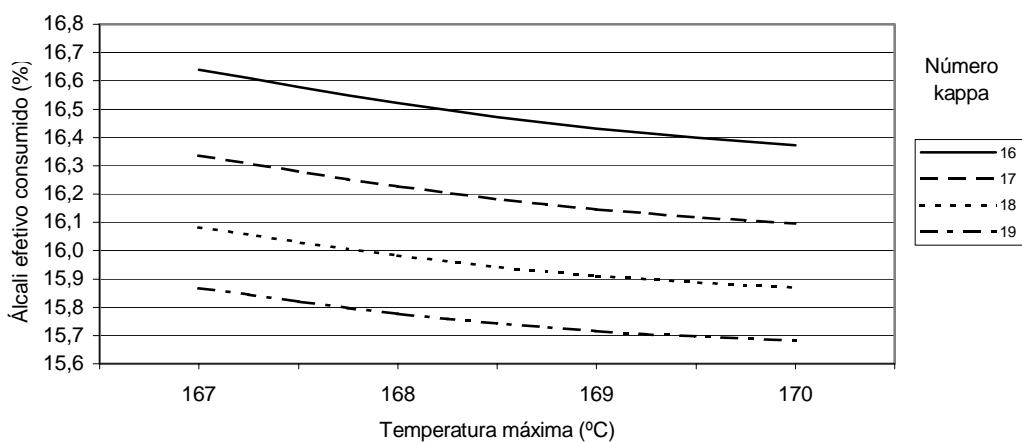
Sendo: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C); F' = valor de F calculado para a variável independente;  $R^2_{aj.}$  = coeficiente de determinação ajustado;  $S_{yx}$  = erro padrão da estimativa y; F tab. = F tabelado a 5% de nível de significância;  $b_0$ ,  $b_1$  e  $b_2$  = coeficientes da regressão.

Nas Figuras 22 e 23, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para álcali efetivo consumido em função dos ácalis ativos estimados conforme modelo apresentado na Tabela 19, e temperaturas máximas de cozimento para cada nível de número kappa desejado.

Da mesma maneira como ocorreu para o teor de lignina baixo, para o álcali efetivo consumido em cozimentos com madeiras de alto teor de lignina, valores maiores de número kappa consomem quantidades menores de álcali efetivo, sendo que, o consumo tende a diminuir com o aumento da temperatura máxima. Como explicado anteriormente, isso se deve ao fato de as temperaturas maiores necessitarem menores quantidades de álcali ativo para obter o mesmo número kappa.



**FIGURA 22** – Superfície gerada pela equação de álcali efetivo consumido em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina alta).



**FIGURA 23** – Curvas de iso kappa estimadas para álcali efetivo consumido em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).

Na Tabela 21, são apresentados o modelo selecionado para descrever o álcali efetivo residual base madeira e as estatísticas utilizadas na seleção. O modelo apresentou um coeficiente de determinação ajustado de 93,06% e um erro padrão da estimativa de 0,21%. Os valores estimados pela equação e o gráfico dos resíduos são apresentados no Apêndice L.

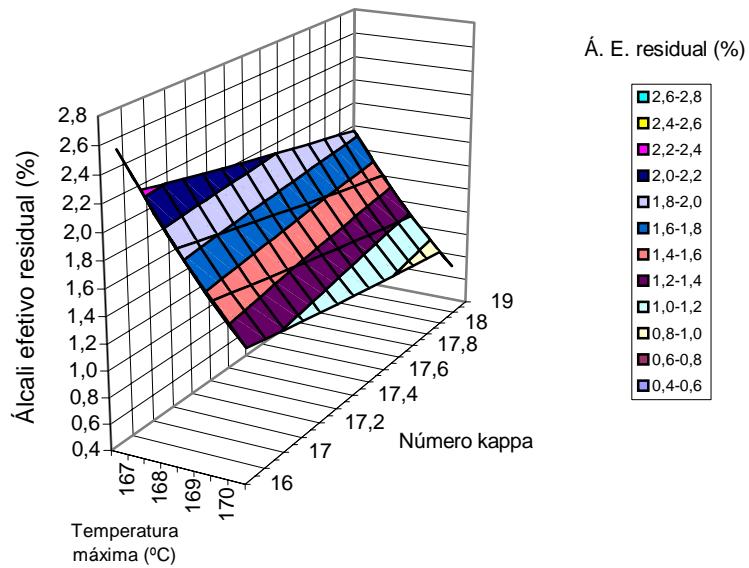
**TABELA 21** – Modelo de regressão para álcali efetivo residual (lignina alta)

Álcali efetivo residual = $b_0 + b_1 \cdot aa - b_2 \cdot t$			
$b_0$	$b_1$	$b_2$	
6,67097	0,526667	0,0915833	
$F'$	$R^2_{aj.}$	$S_{yx}$	$F$ tab.
235,80	93,06	0,21	3,285

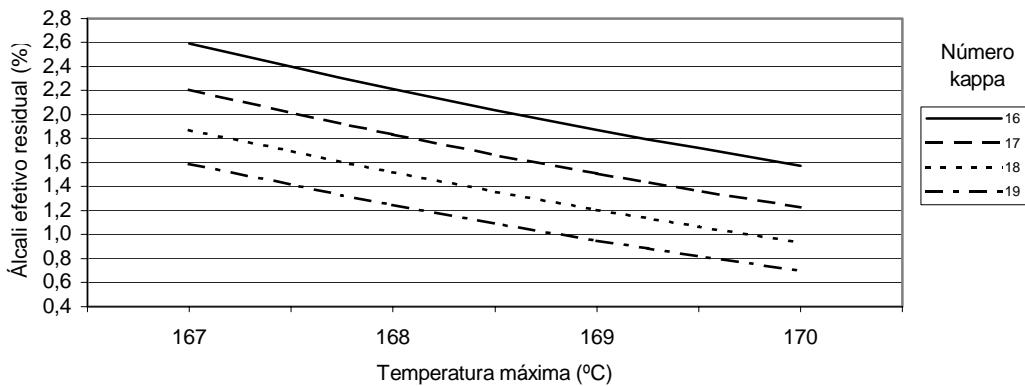
Sendo: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C);  $F'$  = valor de F calculado para a variável independente;  $R^2_{aj.}$  = coeficiente de determinação ajustado;  $S_{yx}$  = erro padrão da estimativa y; F tab. = F tabelado a 5% de nível de significância;  $b_0$ ,  $b_1$  e  $b_2$  = coeficientes da regressão.

Nas Figuras 24 e 25, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para álcali efetivo residual em função dos álcalis ativos estimados, conforme modelo apresentado na Tabela 19, e temperaturas máximas de cozimento para cada nível de número kappa desejado.

Assim como para o residual de álcali efetivo do teor de lignina baixo, em razão da utilização de maior quantidade de álcali ativo para se obter menores valores de número kappa, a curva de iso kappa 16 teve valores residuais de álcali efetivo superiores à curva de iso kappa 19.



**FIGURA 24** – Superfície gerada pela equação de álcali efetivo residual em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina alta).



**FIGURA 25** – Curvas de iso kappa estimadas para álcali efetivo residual em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).

Na Tabela 22, são apresentados o modelo selecionado para descrever o potencial de hidrogênio iônico (pH) do licor preto e as estatísticas utilizadas na seleção. O modelo apresentou um coeficiente de determinação ajustado de 75,24% e um erro padrão da estimativa de 0,15. Os valores estimados pela equação, bem como as análises gráficas dos resíduos, são apresentados no Apêndice M.

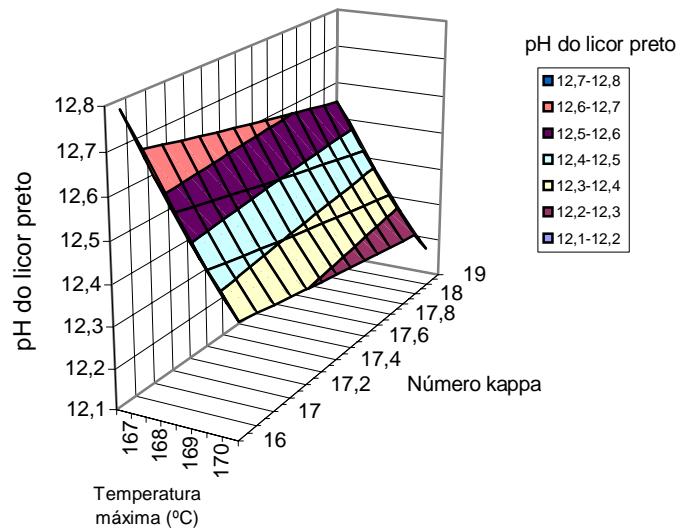
**TABELA 22** – Modelo de regressão para o pH do licor preto (lignina alta)

$pH = b_0 + b_1 \cdot aa - b_2 \cdot t$			
$b_0$	$b_1$	$b_2$	
16,9411	0,160278	0,04525	
$F'$	$R^2_{aj.}$	$S_{yx}$	$F$ tab.
54,18	75,24	0,15	3,285

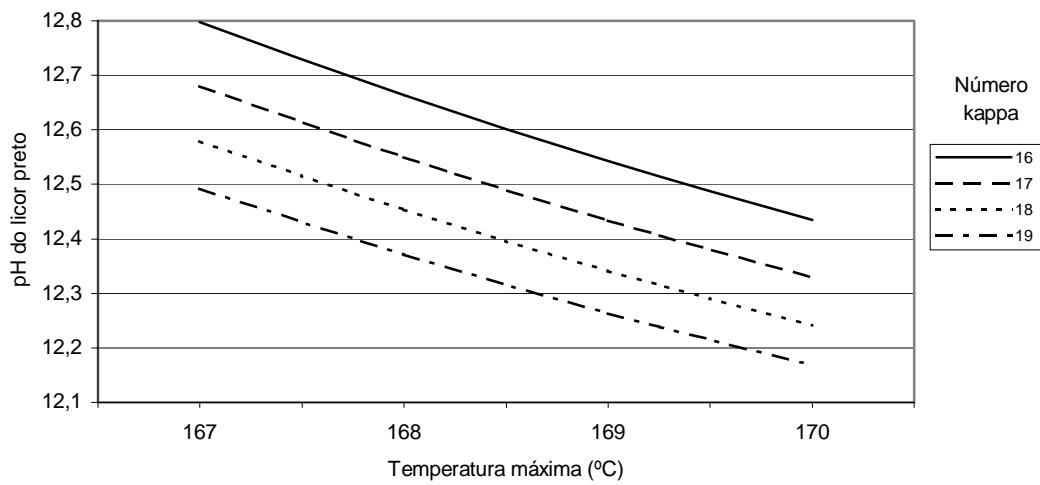
Sendo: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C);  $F'$  = valor de F calculado para a variável independente;  $R^2_{aj.}$  = coeficiente de determinação ajustado;  $S_{yx}$  = erro padrão da estimativa y; F tab. = F tabelado a 5% de nível de significância;  $b_0$ ,  $b_1$  e  $b_2$  = coeficientes da regressão.

Nas Figuras 26 e 27, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para o pH do licor preto em função dos álcalis ativos estimados, conforme modelo apresentado na Tabela 19, e temperaturas máximas de cozimento para cada nível de número kappa desejado.

Os valores do pH do licor preto foram decrescentes com o aumento da temperatura máxima de cozimento e, por consequência, menores valores de álcali ativo aplicado. Os resultados foram similares aos encontrados para os cozimentos das madeiras de baixo teor de lignina. Para se alcançar números kappa mais baixos, foram necessárias maiores cargas de álcali ativo que resultaram, ao final do cozimento, em valores de pH mais altos para as celuloses de número kappa 16 e mais baixos para número kappa 19.



**FIGURA 26** – Superfície gerada pela equação do pH do licor preto em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina alta).



**FIGURA 27** – Curvas de iso kappa estimadas para o pH do licor preto em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).

Na Tabela 23, são apresentados o modelo selecionado para descrever o rendimento depurado de celulose e as estatísticas utilizadas na seleção, apresentando um coeficiente de determinação ajustado de 93,44%, erro padrão da estimativa de 1,46% e F calculado 72,18. O modelo foi gerado utilizando-se os resultados finais de rendimento depurado dos cozimentos de madeiras com teor alto de lignina com suas respectivas temperaturas máximas e álcalis ativos testados.

**TABELA 23** – Modelo de regressão para rendimento depurado (lignina alta)

R. Depurado= - b <sub>0</sub> - b <sub>1</sub> .aa +b <sub>2</sub> .t +b <sub>3</sub> .aa.t - b <sub>4</sub> .t <sup>2</sup> + b <sub>5</sub> .aa.1/t - b <sub>6</sub> .1/aa + b <sub>7</sub> .t.1/aa								
b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>5</sub>	b <sub>6</sub>	b <sub>7</sub>	
30420,8	5252,0	480,502	17,1041	1,76608	397712,0	180320,0	1051,48	
F'			R <sup>2</sup> aj.			S <sub>yx</sub>		F tab.
72,18			93,44			1,46		2,36

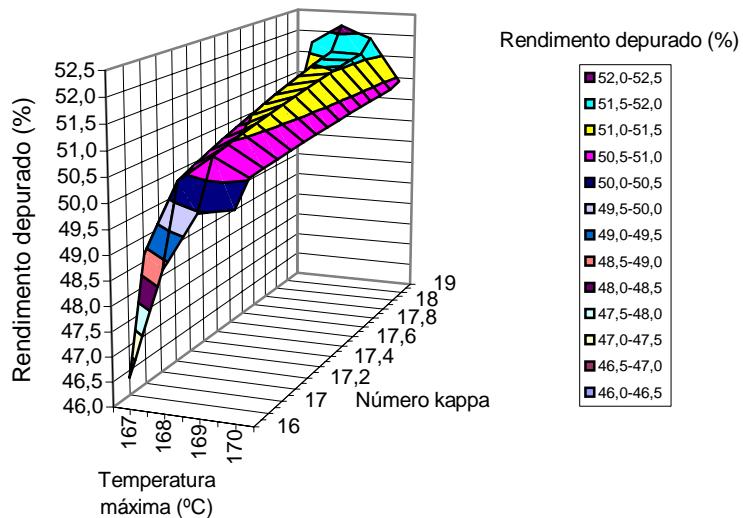
Sendo: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C); F' = valor de F calculado para a variável independente; R<sup>2</sup> aj. = coeficiente de determinação ajustado; S<sub>yx</sub> = erro padrão da estimativa y; F tab. = F tabelado a 5% de nível de significância; b<sub>0</sub>, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>, b<sub>4</sub>, b<sub>5</sub>, b<sub>6</sub> e b<sub>7</sub> = coeficientes da regressão.

Nas Figuras 28 e 29, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para rendimento depurado em função dos álcalis ativos estimados pela equação da Tabela 19 e temperaturas máximas de cozimento para cada nível de número kappa desejado. No Apêndice N, são apresentados estes valores estimados e o gráfico dos resíduos considerados na seleção do modelo.

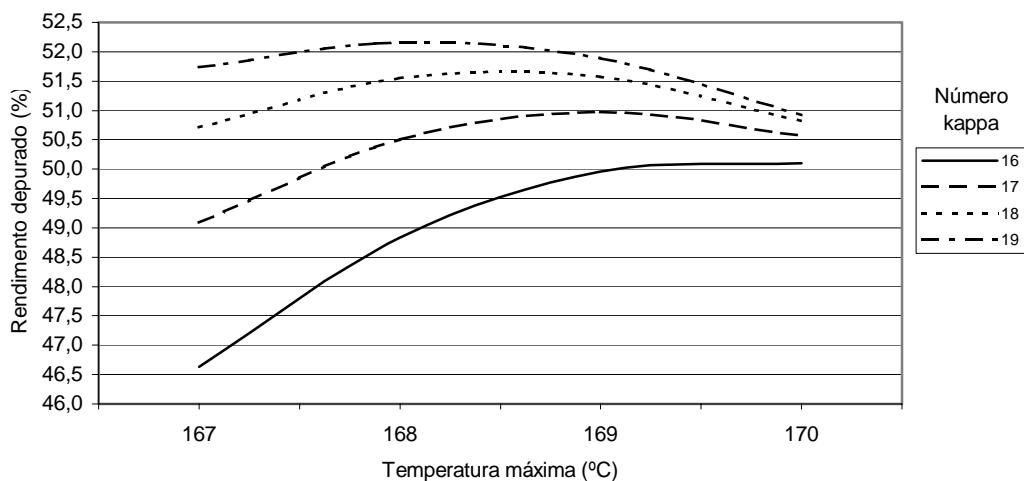
A superfície da Figura 28 apresenta linhas de máximo rendimento depurado para cortes no eixo de número kappa e diminui a partir deste ponto com o aumento da temperatura máxima. Os maiores rendimentos encontram-se em torno de 51,6% para temperaturas máximas de 168 e 169°C para kappa 18. Em comparação com os maiores valores de rendimento depurado para madeiras com baixo teor de lignina, o teor alto de lignina apresenta valores estimados base madeira cerca de 2% inferiores, além de necessitar maior quantidade de álcali ativo.

Vários autores otimizaram o rendimento depurado em função de variáveis envolvidas no processo de cozimento kraft. Entre eles Bugajer *et al.* (1980), otimizando o processo de polpação kraft de *Eucalyptus saligna*, obtiveram uma elevação do rendimento depurado com o aumento da carga alcalina. Já Gomide & Colodette (1983), encontraram que os maiores rendimentos depurados para *Eucalyptus grandis* foram obtidos utilizando-se baixos valores de álcali ativo e de temperatura e altos teores de sulfidez, com um grau de deslignificação das celuloses relativamente elevado.

Estes estudos se devem ao fato que um rendimento menor tem um grande efeito na economia de uma fábrica de celulose. Com os custos existentes na produção florestal e com o preço atual da madeira, um aumento de 2% no rendimento do cozimento base madeira poderá reduzir os custos operacionais das fábricas kraft e aumentar os lucros em valores que podem chegar a milhões de dólares por ano. Na Figura 29, verifica-se que se pode aumentar o rendimento depurado em mais 2% base madeira quando se provoca um aumento do número kappa objetivo de 16 para 19, trabalhando-se com temperaturas máximas de cozimento entre 168 e 169°C.



**FIGURA 28** – Superfície gerada pela equação de rendimento depurado em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina alta).



**FIGURA 29** – Curvas de iso kappa estimadas para rendimento depurado em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).

Na Tabela 24, é apresentado o modelo, selecionado com base nas estatísticas apresentadas nesta tabela e na análise gráfica dos resíduos (Apêndice O), para descrever o teor de rejeitos em função do álcali ativo e da temperatura máxima de cozimento, apresentando um coeficiente de determinação ajustado de 96,70 %, erro padrão da estimativa de 1,38% e F calculado 147,67.

**TABELA 24** – Modelo de regressão para teor de rejeitos (lignina alta)

T. de rejeitos= $b_0 + b_1.aa - b_2.t - b_3.aa.t + b_4.t^2 + b_5.aa^2 - b_6.aa.1/t - b_7.t.1/aa$								
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	$b_6$	$b_7$	
65462,4	3328,9	458,796	18,4119	1,82506	39,2495	404144	1451,94	
$F'$			$R^2_{aj.}$			$S_{yx}$		F tab.
147,67			96,70			1,38		2,36

Sendo: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C); F' = valor de F calculado para a variável independente;  $R^2_{aj.}$  = coeficiente de determinação ajustado;  $S_{yx}$  = erro padrão da estimativa y; F tab. = F tabelado a 5% de nível de significância;  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $b_4$ ,  $b_5$ ,  $b_6$  e  $b_7$  = coeficientes da regressão.

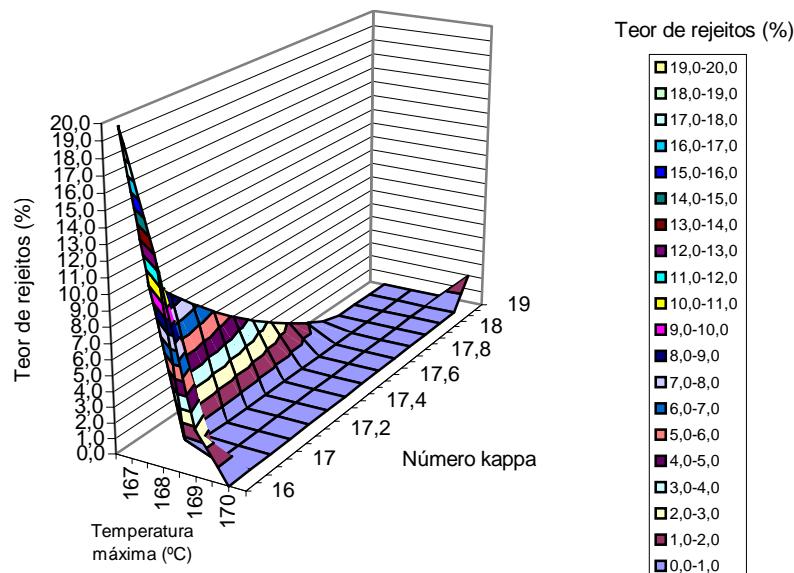
Nas Figuras 30 e 31, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para teor de rejeitos em função dos álcalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para cada nível de número kappa desejado. A superfície da Figura 31 mostra que o teor de rejeitos foi decrescente até temperaturas em torno dos 169°C para valores de número kappa de 16 a 17,5 e que se manteve nulo, com pequeno aumento, até 170°C para resultados de número kappa de 17,6 a 19.

Observando a Figura 31, verifica-se que o teor de rejeitos para lignina alta apresenta o seu maior ponto à temperatura máxima de 167°C para a maior percentagem de álcali ativo estimado em torno de 21,3%. Este ponto de maior quantidade de rejeitos é superior a 20% base

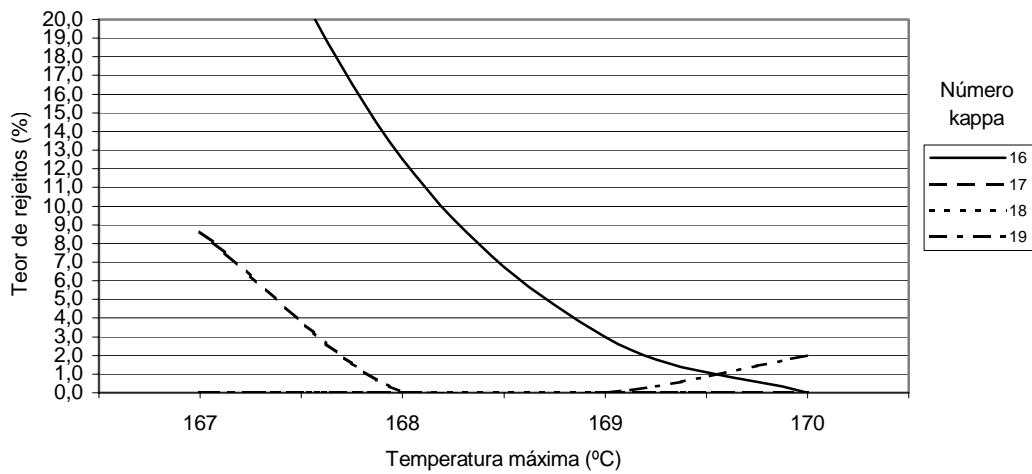
madeira para a curva de número kappa 16 e, comparando-se com o maior teor de rejeitos para o teor baixo de lignina, apresenta cerca de 22 pontos percentuais superiores a este para o mesmo número kappa 16.

Comparando-se as figuras de rendimento depurado com as figuras do teor de rejeitos, verifica-se a existência de uma relação dos pontos de maior rendimento depurado com os pontos de menor quantidade de rejeitos e vice-versa.

Foelkel *et al.* (1984), cozinhando madeira de *Eucalyptus globulus* com densidade básica de 0,565 g/cm<sup>3</sup> e 23,57% de teor de lignina, obtiveram rendimento bruto de 53,13%, rendimento depurado de 50,03%, alvura de 40,3 %ISO e viscosidade de 1163 cm<sup>3</sup>/g, utilizando 13,5% de álcali ativo como NaOH, sulfidez de 25% e temperatura máxima de 170°C. Os resultados encontrados pelos autores são similares aos resultados estimados, obtidos para a madeira com alto teor de lignina (23,02%).



**FIGURA 30** – Superfície gerada pela equação de teor de rejeitos em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina alta).



**FIGURA 31** – Curvas de iso kappa estimadas para teor de rejeitos em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).

Na Tabela 25, são apresentados o modelo selecionado para descrever a viscosidade intrínseca da celulose em função do álcali ativo e da temperatura máxima de cozimento e os parâmetros estatísticos utilizados na seleção. A análise gráfica dos resíduos é apresentada no Apêndice P, tendo o modelo apresentado um coeficiente de determinação ajustado de 96,75% para um  $F$  calculado de 174,91 e um erro padrão da estimativa de  $46,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ , valor que foi aceito devido aos valores de viscosidade a serem otimizados ficarem próximos ou superiores a  $1000 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

**TABELA 25** – Modelo de regressão para viscosidade intrínseca (lignina alta)

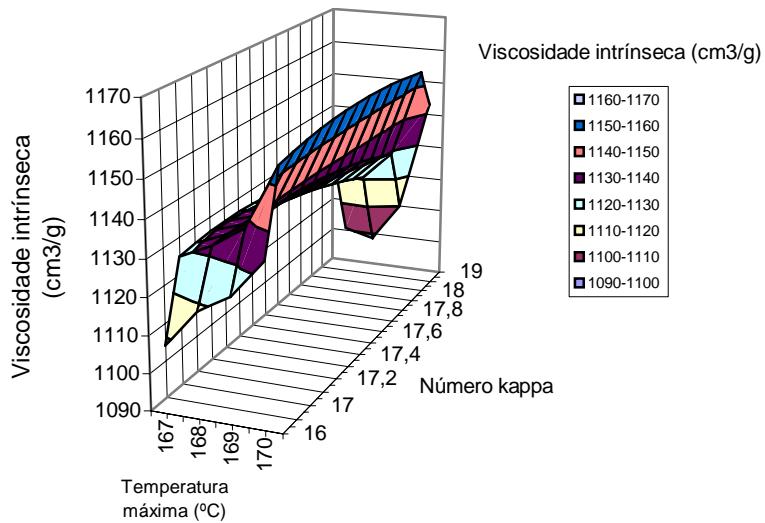
Viscosidade = $b_0 + b_1 \cdot aa - b_2 \cdot t + b_3 \cdot t^2 - b_4 \cdot t \cdot aa - b_5 \cdot aa^2 - b_6 \cdot aa \cdot 1/t$							
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	$b_6$	
1,43392E6	168395,0	17676,2	54,0592	510,0	27,537	1,37108E7	
$F'$	$R^2$ aj.	$S_{yx}$	$F$ tab.				
174,91	96,75	46,13	2,43				

Sendo: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C);  $F'$  = valor de F calculado para a variável independente;  $R^2$  aj. = coeficiente de determinação ajustado;  $S_{yx}$  = erro padrão da estimativa y; F tab. = F tabelado a 5% de nível de significância;  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $b_4$ ,  $b_5$  e  $b_6$  = coeficientes da regressão.

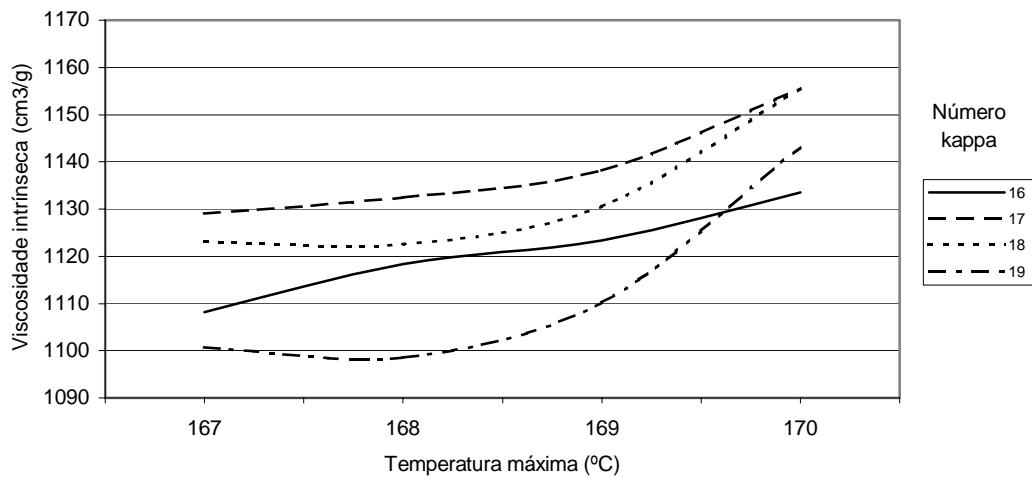
Nas Figuras 32 e 33, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para viscosidade intrínseca em função dos ácalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para diversos níveis objetivados para número kappa.

A superfície da Figura 32 mostra que a viscosidade intrínseca, estimada da celulose obtida de madeira de *Eucalyptus globulus* com teor de lignina alto, tem seu ponto máximo a 170°C com o menor álcali ativo estimado e que, em comparação com as condições otimizadas da celulose obtida para madeira de teor baixo de lignina, estes valores ficam em torno de 120 pontos abaixo desta. O ponto máximo da viscosidade intrínseca para madeira com teor alto de lignina é em torno de 1200 cm<sup>3</sup>/g conforme a Figura 33, enquanto para o teor baixo de lignina, o ponto ótimo da viscosidade foi de, aproximadamente, 1320 cm<sup>3</sup>/g para valores de número kappa de 18 a 19.

Sacon *et al.* (1995) encontraram a máxima viscosidade (1189 cm<sup>3</sup>/g) e o máximo  $S_5$  (12%) para a madeira de *Eucalyptus globulus*, utilizando 18% de álcali ativo, 170°C de temperatura máxima e obtendo número kappa 15.



**FIGURA 32** – Superfície gerada pela equação de viscosidade intrínseca em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina alta).



**FIGURA 33** – Curvas de iso kappa estimadas para viscosidade intrínseca em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).

Na Tabela 26, é apresentado o modelo selecionado para descrever a solubilidade em soda a 5% da celulose em função do álcali ativo e da temperatura máxima de cozimento, tendo um coeficiente de determinação ajustado de 81,07%, erro padrão da estimativa de 0,37% e um F calculado de 25,99.

**TABELA 26** – Modelo de regressão para solubilidade em NaOH<sub>5%</sub> (lignina alta)

$S_5 = b_0 + b_1 \cdot aa - b_2 \cdot t + b_3 \cdot t^2 - b_4 \cdot t \cdot aa - b_5 \cdot aa \cdot 1/t - b_6 \cdot t \cdot 1/aa \cdot t$						
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	$b_6$
8915,38	975,005	108,032	0,329894	2,96762	80316,6	0,0212577
$F'$	$R^2$ aj.	$S_{yx}$	F tab.			
25,99	81,07	0,37	2,43			

Sendo: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C); F' = valor de F calculado para a variável independente;  $R^2$  aj. = coeficiente de determinação ajustado;  $S_{yx}$  = erro padrão da estimativa y; F tab. = F tabelado a 5% de nível de significância;  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $b_4$ ,  $b_5$  e  $b_6$  = coeficientes da regressão.

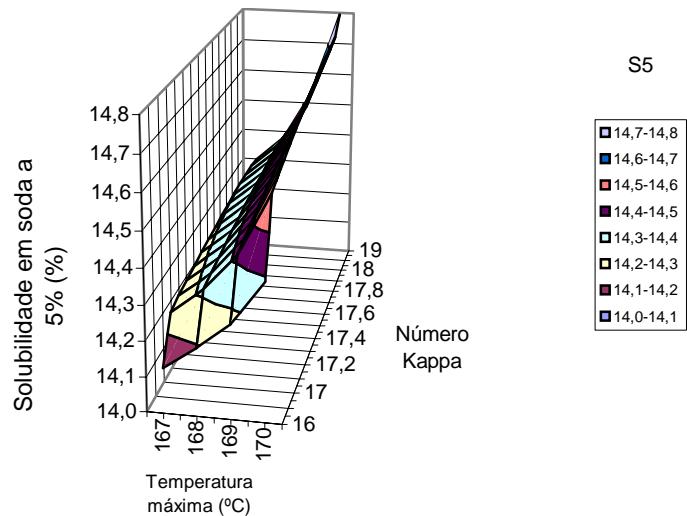
No Apêndice Q, é apresentada a análise gráfica dos resíduos, considerada na escolha do modelo.

Nas Figuras 34 e 35, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para solubilidade em NaOH<sub>5%</sub> em função dos álcalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para cada nível de número kappa desejado.

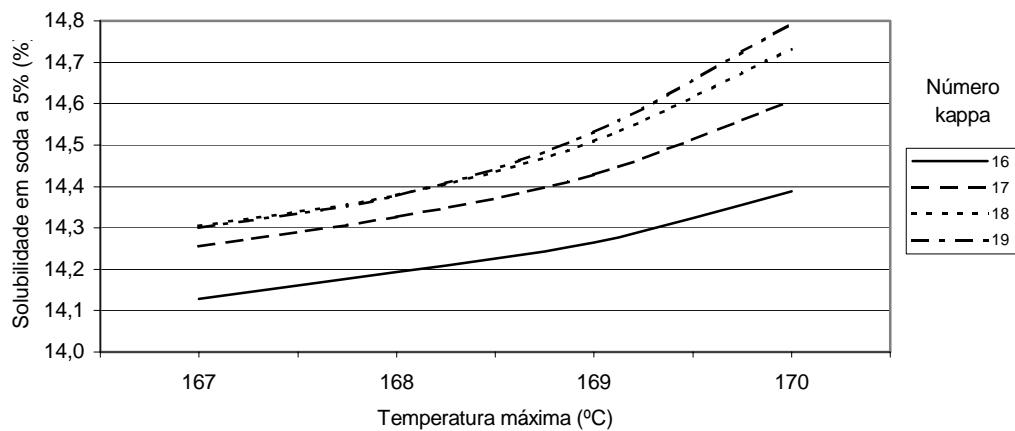
A superfície da Figura 34 indica que o  $S_5$  foi crescente até 170°C, tendo o seu ponto máximo a esta temperatura, o que indica que temperaturas maiores e, principalmente menores álcalis ativos aplicados, levam a uma menor degradação dos carboidratos e, por consequência, das hemiceluloses.

Comparando-se a Figura 17 e a Figura 35, verifica-se que o comportamento do  $S_5$ , para os dois níveis de lignina, foi muito semelhante, sendo que a temperatura ótima para obter o máximo  $S_5$  é de

170°C. Contudo, para o teor baixo de lignina, a carga alcalina pode ser menor para se chegar ao mesmo S<sub>5</sub>.



**FIGURA 34** – Superfície gerada pela equação de solubilidade em soda a 5% em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina alta).



**FIGURA 35** – Curvas de iso kappa estimadas para solubilidade em soda a 5% em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).

Na Tabela 27, é apresentado o modelo selecionado para descrever a alvura da celulose em função do álcali ativo e da temperatura máxima de cozimento. O modelo apresentou um coeficiente de determinação ajustado de 90,26% e um erro padrão da estimativa de 1,04%. A análise gráfica dos resíduos é apresentada no Apêndice R.

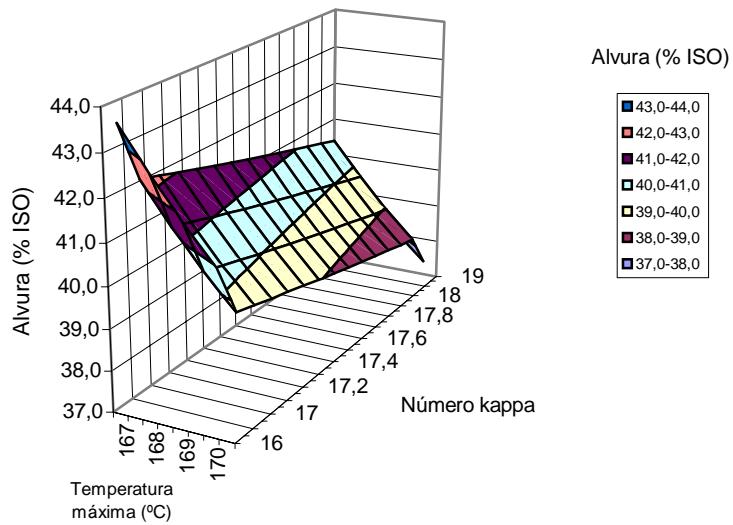
**TABELA 27** – Modelo de regressão para alvura (lignina alta)

Alvura = - b <sub>0</sub> + b <sub>1</sub> .aa + b <sub>2</sub> .t - b <sub>3</sub> .t <sup>2</sup>			
b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>
1248,02	2,14889	14,6975	0,0433333
F'	R <sup>2</sup> <sub>aj.</sub>	S <sub>yx</sub>	F tab.
109,10	90,26	1,04	2,90

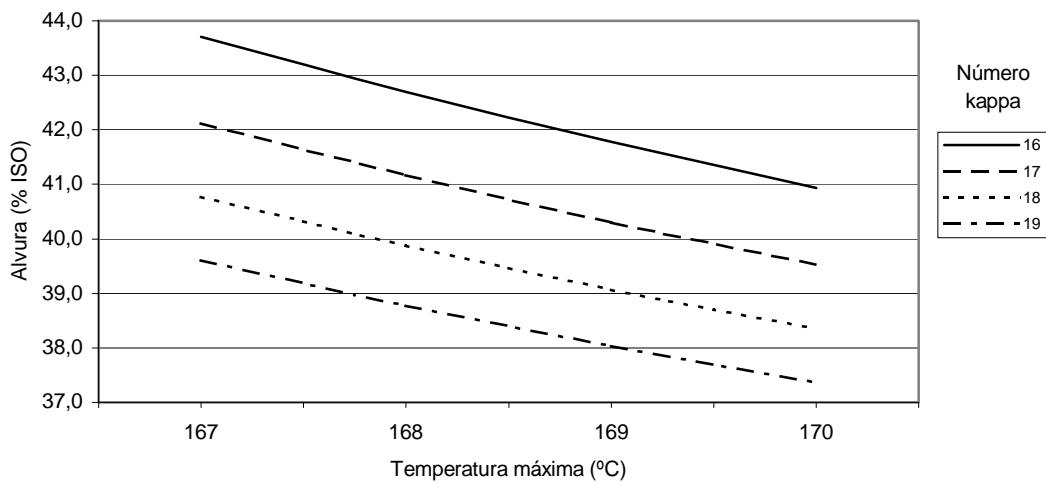
Sendo: aa = álcali ativo (%); t = temperatura máxima (°C); F' = valor de F calculado para a variável independente; R<sup>2</sup> <sub>aj.</sub> = coeficiente de determinação ajustado; S<sub>yx</sub> = erro padrão da estimativa y; F tab. = F tabelado a 5% de nível de significância; b<sub>0</sub>, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub> e b<sub>3</sub> = coeficientes da regressão.

Nas Figuras 36 e 37, são apresentadas as tendências dos resultados estimados para alvura em função dos álcalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para cada nível de número kappa desejado.

A superfície da Figura 36 mostra que a alvura foi decrescente com o aumento da temperatura máxima e que os pontos máximos variam em torno de 37 a 44%ISO, conforme o número kappa desejado, e que estes valores são semelhantes aos obtidos para o teor de lignina baixo.



**FIGURA 36** – Superfície gerada pela equação de alvura em função das temperaturas máximas de cozimento para diferentes níveis de número kappa desejado (lignina alta).



**FIGURA 37** – Curvas de iso kappa estimadas para a alvura da celulose em função da temperatura máxima de cozimento (lignina alta).

Nas Tabelas 28, 29, 30 e 31, são apresentados os valores finais estimados e agrupados para visualizar a otimização dos resultados dos cozimentos em função da temperatura máxima e do álcali ativo aplicado para se obter valores selecionados de número kappa iguais a 16,17,18 e 19, cozinhando-se madeiras de *Eucalyptus globulus* com alto teor de lignina.

Em Anexo, são apresentadas tabelas com a comparação das estimativas das equações e os valores reais das variáveis analisadas para lignina baixa e para lignina alta, respectivamente.

**TABELA 28** – Otimização para número kappa 16 (lignina alta)

Temp. máxima ativo (%)	Álcali efetivo consumido (%)	Álcali efetivo residual (%)	pH	Rend. depurado (%)	Teor de rejeitos (%)	Viscosidade intrínseca (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>5</sub> (%)	Alvura (%ISO)
167°C	21,3	16,6	2,6	12,8	46,6	31,4	1108	14,1 43,7
168°C	20,7	16,5	2,2	12,7	48,8	12,5	1118	14,2 42,7
169°C	20,3	16,4	1,9	12,5	50	3	1123	14,3 41,8
170°C	19,9	16,4	1,6	12,4	50,1	0	1133	14,4 40,9

**TABELA 29** – Otimização para número kappa 17 (lignina alta)

Temp. máxima ativo (%)	Álcali efetivo consumido (%)	Álcali efetivo residual (%)	pH	Rend. depurado (%)	Teor de rejeitos (%)	Viscosidade intrínseca (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>5</sub> (%)	Alvura (%ISO)
167°C	20,6	16,3	2,2	12,7	49,1	8,7	1129	14,3 42,1
168°C	20	16,2	1,8	12,6	50,5	0	1132	14,3 41,2
169°C	19,6	16,1	1,5	12,4	51	0	1138	14,4 40,3
170°C	19,2	16,1	1,2	12,3	50,6	0	1155	14,6 39,5

**TABELA 30** – Otimização para número kappa 18 (lignina alta)

Temp. máxima	Álcali ativo (%)	Álcali efetivo consumido (%)	Álcali efetivo residual (%)	pH	Rend. depurado (%)	Teor de rejeitos (%)	Viscosidade intrínseca (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>5</sub> (%)	Alvura (%ISO)
167ºC	19,9	16,1	1,9	12,6	50,7	0	1123	14,3	40,8
168ºC	19,4	16,0	1,5	12,5	51,6	0	1123	14,4	39,9
169ºC	19	15,9	1,2	12,3	51,6	0	1131	14,5	39,1
170ºC	18,7	15,9	0,9	12,2	50,8	0	1156	14,7	38,3

**TABELA 31** – Otimização para número kappa 19 (lignina alta)

Temp. máxima	Álcali ativo (%)	Álcali efetivo consumido (%)	Álcali efetivo residual (%)	pH	Rend. depurado (%)	Teor de rejeitos (%)	Viscosidade intrínseca (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>5</sub> (%)	Alvura (%ISO)
167ºC	19,4	15,9	1,6	12,5	51,7	0	1101	14,3	39,6
168ºC	18,9	15,8	1,2	12,4	52,2	0	1098	14,4	38,8
169ºC	18,5	15,7	1,0	12,3	51,9	0	1110	14,5	38
170ºC	18,2	15,7	0,7	12,2	50,9	2	1143	14,8	37,4

Excetuando-se as celuloses com número kappa 16, para obter valores de número kappa, na faixa de 17 a 19, cozinhando-se madeira de *Eucalyptus globulus* com alto teor de lignina, e obter-se o máximo rendimento depurado estimado, as condições otimizadas indicam uma temperatura máxima de 169ºC, com álcali ativo de 18,5 a 19,6%, sendo os valores maiores de álcali os necessários para os menores valores de número kappa. Para número kappa 16, as estimativas indicam a necessidade de maior temperatura (170ºC) e álcali ativo (19,9%). As maiores alvuras são obtidas com temperatura de 167ºC e álcali ativos de 19,4 a 21,3%, conforme o número kappa desejado. Maiores viscosidades e hemicelulose menos degradada são obtidas utilizando-se temperaturas mais elevadas e cargas alcalinas mais baixas.

## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados encontrados, apresentam-se, a seguir, as conclusões sobre a otimização das condições dos cozimentos kraft, para cada tipo de madeira de *Eucalyptus globulus*, e, posteriormente, uma conclusão geral para o experimento:

- Madeira de *Eucalyptus globulus* com nível baixo de teor de lignina: para se obter número kappa 18, cozinhando-se madeira de *Eucalyptus globulus* com baixo teor de lignina, obtendo-se os melhores rendimentos e condições operacionais, a otimização indica temperatura máxima de 168°C, com álcali ativo de 17,9%. Se o objetivo for celulose com maior viscosidade e hemicelulose menos degradada, a temperatura máxima a ser usada é 170°C com 17,4% de álcali ativo. Celuloses não-branqueadas com alvura superior a 40%ISO, foram obtidas usando-se 165°C de temperatura máxima e 19,4% de álcali ativo;
- Madeira de *Eucalyptus globulus* com nível alto de teor de lignina: para obter um número kappa 18, cozinhando-se madeira de *Eucalyptus globulus* com alto teor de lignina, obtendo-se o máximo rendimento depurado estimado, celulose com boa viscosidade intrínseca e sem diminuir excessivamente o álcali efetivo residual e o pH, as condições otimizadas foram com a temperatura máxima de 169°C para um álcali ativo de 19% ou uma temperatura máxima de 168°C para um álcali ativo de 19,4%. As maiores percentagens de alvuras são obtidas com temperatura de 167°C e álcali ativo de 19,9%. Maiores valores de viscosidade e S<sub>5</sub> são obtidos utilizando-se temperaturas mais elevadas e cargas alcalinas mais baixas.

Como conclusões obtidas a partir dos resultados gerados pela otimização dos dois níveis de teor de lignina, verifica-se que:

- o aumento das temperaturas máximas de cozimento permite a utilização de menores quantidades de álcali ativo para se obter valores de número kappa em uma faixa de 16 a 19, desde que haja uma quantidade adequada de álcali para consumo pelas madeiras;
- em função das menores cargas alcalinas para as maiores temperaturas máximas, em torno de 170°C, ocorre uma redução do álcali efetivo residual e do pH do licor preto, o que exige um cuidado adicional para evitar que falte álcali ao final do cozimento, com os problemas de reprecipitação de lignina e escurecimento da celulose que isso possa vir a causar;
- temperaturas superiores a 169°C, mesmo com a utilização de menor carga alcalina para alcançar o número kappa desejado, acabam reduzindo o rendimento depurado tanto para madeira com teor de lignina baixo como para madeira com teor de lignina alto;
- o teor de lignina baixo, nas madeiras de *Eucalyptus globulus*, faz com que os valores estimados e otimizados de rendimento depurado sejam, em média, 2,2% superiores em relação à madeira com alto teor de lignina, além de necessitarem, em média, 1,2% a menos de quantidade de álcali ativo base madeira para obter valores de número kappa em uma faixa de 16 a 19;
- a celulose obtida da madeira com teor de lignina baixo apresenta viscosidade intrínseca, em média, 126 cm<sup>3</sup>/g superior em relação à celulose obtida da madeira de alto teor de lignina, para o mesmo nível de número kappa;

- a solubilidade em soda a 5% da celulose foi pouco influenciada pelo teor de lignina da madeira, sendo mais afetada pelas condições de cozimento (temperatura máxima e carga de álcali ativo);
- cozimentos otimizados para obter número kappa 19 resultam em rendimentos depurados, em média, 1,9% superiores, em comparação com cozimentos de número kappa 16, para madeira com baixo teor de lignina, e 2,1% superiores, para madeiras com alto teor de lignina.

Como conclusão geral, pode-se afirmar que, com uma redução média de 2,49% no teor de lignina na madeira de *Eucalyptus globulus*, conseguiu-se um ganho médio de 2,2% no rendimento depurado, base madeira, e uma redução média de 1,2% de álcali ativo aplicado, base madeira, obtendo-se valores de número kappa de 16 a 19 e mantendo-se as demais propriedades da celulose com bons níveis de qualidade. Se, adicionalmente, optar-se por utilizar números kappa 19 em vez de 16, o ganho em rendimento depurado é de cerca de 2%. Isso significa que com madeira de baixo teor de lignina e número kappa 19 consegue-se cerca de 4,2% a mais de rendimento depurado e 2 a 2,5% a menos de carga aplicada de álcali ativo em relação a madeira de alto teor de lignina deslignificada a número kappa 16.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, J.M. & SILVA, D.J. Inclusão de um novo e importante parâmetro potencial de seleção de eucalipto para produção de polpa kraft. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SILVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTOS, v. 3, 1997, Salvador. **Anais...** Salvador : 1997. p. 228-233.
- ANDRADE, E.N. **O eucalipto.** 2. ed. Jundiaí : Companhia Paulista de Estradas de Ferro, 1961. 667 p.

ASSIS, T.F. & FERREIRA, G.W. **A situação do *Eucalyptus globulus* na Riocell.** Guaíba : RIOCELL, 1996. 6 p. (Relatório Técnico, 1330).

BARRICHELO, L.E.G. & BRITO, J.O. Celulose sulfato de madeiras de diferentes espécies de eucalipto. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 4., 1982, Belo Horizonte, **Anais...** São Paulo : 1983, p. 734-738. (ed. esp. Silvicultura, n. 28, p. 734-738, jan/fev. 1983).

\_\_\_\_\_. Variação das características da madeira de *Eucalyptus grandis* e suas correlações com a produção de celulose. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP E I CONGRESSO BRASILEIRO DE CELULOSE E PAPEL, 10., 1977, São Paulo. **Anais...** São Paulo : Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, 1977. p. 41-46.

BARRICHELO, L.E.G. & FOELKEL, C.E.B. Estudos para produção de celulose sulfato de seis espécies de eucalipto. **IPEF**, Piracicaba, n. 12, p. 77-95, 1976.

BRACELPA. Avaliação do setor de celulose e papel. Associação Brasileira de Celulose e Papel. Disponível em: <<http://www.bracelpa.com.br/Portugues/Aval2001.html>> Acesso em: 12 de março de 2002.

BROWNING, B.L. **The chemistry of wood**. New York : Interscience, 1963. 689 p.

BUGAJER, S.; LIMA, A.F.; PINHO, M.R.R. Otimização do processo de polpação kraft de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, p. 41-47, fev. 1980.

BUSNARDO, C.A. **Estudos sobre a deslignificação da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, pelo processo kraft, para produção de celulose**. 1981. 194f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1981.

BUSNARDO, C.A.; GONZAGA, J.V.; FOELKEL, C.E.B. *et al.* Em busca da qualidade ideal da madeira do eucalipto para produção de celulose. IV. Altura ideal de amostragem para avaliação da densidade média para árvores de *Eucalyptus grandis*. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP, 20., 1987, São Paulo. **Anais...** São Paulo : Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, 1987.

CARDWELL, R.D. & CUNDALL, S.B. The effect of pulping process variables on pulp characteristics and physical properties. **APPITA**, v.29, n. 5, p 349-355, 1976.

CARVALHO, M.G.V.S. **Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus***

**globulus.** 1999. 269f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 1999.

CHAN, F.; NELSON, P.F.; WALLIS, A.F.A. *et al.* Chemical transformations of eucalypts wood components during kraft delignification. In: **Proceedings...** APPITA ANUAL GENERAL CONFERENCE, 47<sup>th</sup>, v. 2, 1993. p. 757-764.

D' ALMEIDA, M.L.O. **Celulose e Papel.** 2. ed. São Paulo: Escola SENAI "Theobaldo De Nigris" / Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1988, 559 p. v. I, Tecnologia de fabricação da pasta celulósica.

DEAN, G.H. Objectives for wood fibre quality and uniformity. CRC for Temperature Hardwood Forestry, **IUFRO**, Hobart, p. 5-9, 1995.

DIAS, R.L.V. & CORREA, S.A.C. Contribuição para o efeito de variáveis do cozimento em propriedades da polpa de *Eucalyptus grandis*. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13., 1980, São Paulo. **Anais...** São Paulo : Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, 1980. p. 5-18.

FERREIRA, M. & KAGEYAMA, P.Y. Melhoramento da densidade básica da madeira de eucalipto. **IPEF**, Piracicaba, v. 6, n. 20, p. A1-A14, 1978.

FOELKEL, C.E.B. Processo kraft. In: **Química dos processos de produção de celulose.** Belo Oriente: CENIBRA/UFV, 1977. 73 p.

\_\_\_\_\_. Qualidade da madeira de eucalipto para atendimento das exigências do mercado de celulose e papel. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SILVICULTURA E MELHORAMENTO DE

EUCALIPTOS, 1997, Salvador. **Anais...** Salvador : v. 3, 1997. p. 15-22. 417 p.

FOELKEL, C.E.B.; BARRICHELO, L.E.G.; MILANEZ, A.F. Estudo comparativo das madeiras de *Eucalyptus saligna*, *Eucalyptus paniculata*, *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus maculata*, *Eucalyptus tereticornis* para a produção de celulose sulfato. **IP EF**, Piracicaba, v. 10, p. 17-37, 1975.

FOELKEL, C.E.B.; GONZAGA, J.V.; BUSNARDO, C.A. *et al.* Celulose kraft de *Eucalyptus camaldulensis* e *Eucalyptus globulus*. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 17., v. 1, 1984, São Paulo. **Anais...** São Paulo : Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, 1984. p. 347-357.

FONSECA, S.M.; OLIVEIRA, R.C.; SILVEIRA, P.N. Seleção da árvore industrial (Procedimentos, riscos, custos e benefícios). **Revista Árvore**, Viçosa, v. 20, n. 1, p. 69-85, 1996.

FREDDO, A. **Elementos minerais em madeira de eucaliptos e acácia negra e sua influência na indústria de celulose kraft branqueada.** 1997. 69f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1997.

GOES, E. **A floresta portuguesa:** sua importância e descrição das espécies de maior interesse. Portugal : Portucel, 1991, 259 p.

GOMIDE, J.L. & COLODETTE, J.L. Avaliação estatística da otimização de parâmetros da polpação kraft de eucalipto. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3.,

v. 1, 1983, São Paulo. **Anais....** São Paulo : Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, 1983. p. 317-327.

GOMIDE, J.L. & FANTUZZI NETO, H. Aspectos fundamentais da polpação kraft de madeiras de *Eucalyptus*. **O Papel**, São Paulo, ano LXI, n. 3, p. 62-68, mar. 2000.

GOMIDE, J.L.; ROBLES, Y.A.M.; OLIVEIRA, R.C. *et al.* Utilização de antraquinona e polissulfeto como aditivos do processo kraft para produção de celulose de *Eucalyptus*. **O Papel**, ano LVIII, n. 5, p. 43-52, 1997.

HILLIS, W.E. & BROWN, A.G. **Eucalypts for wood production**. Australia: CSIRO/ACADEMIC PRESS, 1984, 434 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Cellulose in dilute solutions**: determination of limiting viscosity number. Part 1: method in cupriethylene-diamine (CED) solution. Genève, 1981. 11 p. (ISO 5351-1:1981).

\_\_\_\_\_. **Paper and board**: measurement of diffuse blue reflectance factor (ISO brightness). Genève, 1977. 4 p. (ISO 2470: 1977).

\_\_\_\_\_. **Pulps**: determination of alkali solubility. Genève 1981. 4 p. (ISO 692: 1982).

\_\_\_\_\_. **Pulps**: determination of kappa number. Genève 1981. 4 p. (ISO 302: 1981).

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

KLABIN RIOCELL. **Cozimento kraft**. Guaíba, 1997. 9 p.

\_\_\_\_\_. **Determinação de pH**. Guaíba, 2000a. 1 p.

\_\_\_\_\_. **Licores-Álcalis**. Guaíba, 2000b. 4 p.

MARQUES, A.R.; FOELKEL, C.E.B.; OLIVEIRA, L.M. Otimização da relação tempo-temperatura na produção de celulose kraft de eucaliptus *urophylla* de origem híbrida. **O Papel**, São Paulo, p. 161-171, dez. 1979.

MELO, R.S.; SOLÍS, A.O.; ROJA, M.P. *et al.* **Evaluacion de recursos fibrosos em la sulregion andina**. Parte II: Los eucaliptos em Chile. Universidad de Concepción. 1979. 74 p.

MEZZOMO, L.X. **Potencialidade de *Eucalyptus cloeziana* S. Muell, *Eucalyptus citriodora* Hook, *E. urophylla* St Blake e *E. urophylla* x *E. grandis*, cultivados na Bahia, para produção de celulose solúvel**. 1996. 70f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1996.

MEZZOMO, L.X.; MARTINS, M.A.; FOELKEL, C.E.B. *et al.* Potencialidade de quatro espécies de *Eucalyptus* cultivados na Bahia, para produção de celulose solúvel branqueada. **O Papel**, São Paulo, v. 11, p. 71-80, 1997.

MIRANDA, I. & PEREIRA, H. Provenance effect on wood chemical composition and pulp yield for *Eucalyptus globulus* Labill. **Appita Journal**, v. 54, n. 4, p. 347-351, Jul. 2001.

POYNTON, R.J. **Tree planting in Southern Africa: the Eucalyptus**. Republic of South Africa. v.2, 1979. 882 p.

REPETTI, R. Aptitud tecnológica de los eucaliptos *E. globulus*, *E. viminalis*, *E. saligna* y *E. grandis* para su utilización en la elaboración de pastas kraft. In: **Palestra os eucaliptos na Argentina e sua potencialidade para produção de celulose e papel**. Guaíba: Riocell, 1992. Paginação irregular. Material impresso.

SACON, V.; ASSIS, T.F.; FRANCO, L. **Avaliação do comportamento das madeiras de *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus maidenii*, *Eucalyptus bicostata*, e *Eucalyptus saligna***. Guaíba : RIOCELL, 1996. (Relatório Técnico, 1040).

SACON, V.; DIAS, J.; ASSIS, T.F. **Avaliação preliminar do comportamento das madeiras de *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus maidenii*, *Eucalyptus bicostata*, e *Eucalyptus saligna***. Guaíba : RIOCELL, 1995. (Relatório Técnico, 1155).

SANTOS, C.R. **Métodos não-convencionais para determinação de celulose como parâmetro de seleção de árvores matrizes visando a produção de polpa kraft-AQ**. 2000. 117f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, ESALQ, Piracicaba, 2000.

SHIMOYAMA, V.R.S. **Variações da densidade básica e características anatômicas e químicas da madeira em *Eucalyptus* spp.** 1990. 93f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, ESALQ, Piracicaba, 1990.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp.** Atlanta, 1998/1999 (T 212 om-98).

TURNER, C.H.; BALODIS, V.; DEAN, G.H. Variability in pulping quality of *Eucalyptus globulus* from Tasmanian provenances. **Appita**, v. 36, n. 5, p. 371-376, Mar. 1983.

TRUGILHO, P.F.; COLODETTE, J.L.; CAMPOS, A.S. *et al.* Avaliação do processo kraft modificado por meio da metodologia de superfície de resposta. **Revista Árvore**, Viçosa, v.17, n. 2, p. 162-180, 1993.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA. **Estrutura e Apresentação de Monografias, Dissertações e Teses.** 5. ed. Santa Maria, 2000.

VALENTE, C.A.; FURTADO, F.P.; SOUZA, A.P.M. *et al.* Improvement program for *Eucalyptus globulus* at PORTUCEL: Technological component. **APPITA**, v. 45. n. 6, p. 403-407, nov. 1992.

VITAL, B.R. Método de determinação da densidade da madeira. Boletim Técnico. **Boletim Técnico SIF**, n. 1, p. 1-21, 1984.

WALLIS, A.F.A.; WEARNE, R.H.; WRIGHT, P.J. Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to kraft pulp yields. **APPITA**, v. 49, n. 6 , p. 427-432, 1996.

WEHR, T.R. **Variações nas características da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden e suas influências na qualidade de cavacos em cozimentos kraft.** 1991. 84f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, ESALQ, Piracicaba, 1991.

## **ANEXOS**

## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A – Estimativa do álcali ativo para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina

Álcalis ativos (%), estimados em função das temperaturas máximas de cozimento e dos valores de número kappa desejados (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a) Temperatura máxima (ºC)					
	165	166	167	168	169	170
16	20,8	20,1	19,5	19,0	18,6	18,3
16,9	20,1	19,5	18,9	18,4	18,1	17,8
17	20,0	19,4	18,8	18,4	18,0	17,8
17,1	20,0	19,3	18,8	18,3	18,0	17,7
17,2	19,9	19,3	18,7	18,3	17,9	17,7
17,3	19,9	19,2	18,7	18,2	17,9	17,6
17,4	19,8	19,2	18,6	18,2	17,8	17,6
17,5	19,7	19,1	18,6	18,1	17,8	17,6
17,6	19,7	19,0	18,5	18,1	17,8	17,5
17,7	19,6	19,0	18,5	18,0	17,7	17,5
17,8	19,6	18,9	18,4	18,0	17,7	17,5
17,9	19,5	18,9	18,4	18,0	17,6	17,4
18	19,4	18,8	18,3	17,9	17,6	17,4
18,1	19,4	18,8	18,3	17,9	17,6	17,3
19	18,9	18,4	17,9	17,5	17,3	17,1

$$\text{Álcali ativo} = - 2532,89 + 6,86577*t - 7,58526*k + 0,047744*t*k + 230837*1/t + 1,65856*1/k*t$$

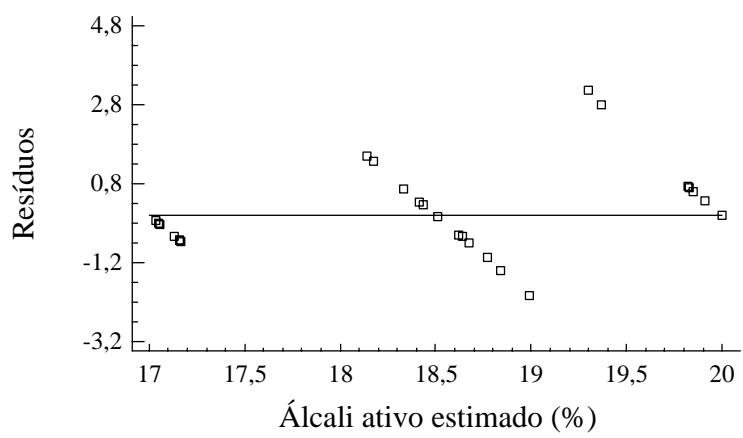
em que:

t = temperatura máxima de cozimento (ºC);

k = número kappa desejado;

$R^2$  ajustado = 95,33%.

(b)



**APÊNDICE B – Estimativa do álcali efetivo consumido base madeira para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina**

Álcali efetivo consumido base madeira (%), estimado em função das temperaturas máximas de cozimento e dos valores de número kappa desejados (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a) Temperatura máxima (°C)					
	165	166	167	168	169	170
16	16,12	15,96	15,83	15,74	15,69	15,68
16,9	15,83	15,68	15,57	15,49	15,45	15,46
17	15,80	15,65	15,54	15,47	15,43	15,44
17,1	15,77	15,62	15,51	15,44	15,41	15,42
17,2	15,74	15,60	15,49	15,42	15,39	15,40
17,3	15,72	15,57	15,46	15,40	15,37	15,38
17,4	15,69	15,55	15,44	15,37	15,35	15,36
17,5	15,66	15,52	15,42	15,35	15,33	15,34
17,6	15,64	15,50	15,39	15,33	15,31	15,32
17,7	15,61	15,47	15,37	15,31	15,29	15,30
17,8	15,58	15,45	15,35	15,29	15,27	15,29
17,9	15,56	15,43	15,33	15,27	15,25	15,27
18	15,54	15,40	15,31	15,25	15,23	15,25
18,1	15,51	15,38	15,29	15,23	15,22	15,24
19	15,31	15,20	15,12	15,08	15,08	15,12

$$\ln (\text{álcali efetivo consumido}) = 2,19551 - 0,0473827 * \text{aa} + 0,000457868 * \text{aa} * \text{t}$$

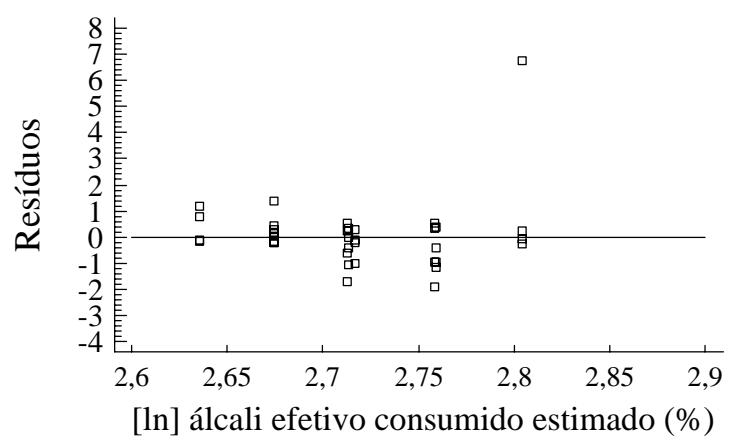
em que:

t = temperatura máxima de cozimento (°C);

aa = álcali ativo estimado no Apêndice A;

$R^2$  ajustado = 92,92%.

(b)



**APÊNDICE C – Estimativa do álcali efetivo residual base madeira para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina**

Álcali efetivo residual base madeira (%), estimado em função das temperaturas máximas de cozimento e dos valores de número kappa desejados (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a) Temperatura máxima (ºC)					
	165	166	167	168	169	170
16	2,6	2,1	1,7	1,3	1,0	0,8
16,9	2,3	1,8	1,4	1,1	0,8	0,6
17	2,2	1,8	1,4	1,1	0,8	0,6
17,1	2,2	1,7	1,4	1,1	0,8	0,6
17,2	2,2	1,7	1,3	1,0	0,8	0,6
17,3	2,1	1,7	1,3	1,0	0,8	0,6
17,4	2,1	1,7	1,3	1,0	0,7	0,6
17,5	2,1	1,6	1,3	1,0	0,7	0,5
17,6	2,1	1,6	1,3	1,0	0,7	0,5
17,7	2,0	1,6	1,2	0,9	0,7	0,5
17,8	2,0	1,6	1,2	0,9	0,7	0,5
17,9	2,0	1,5	1,2	0,9	0,7	0,5
18	1,9	1,5	1,2	0,9	0,7	0,5
18,1	1,9	1,5	1,2	0,9	0,6	0,5
19	1,7	1,3	1,0	0,7	0,5	0,4

$$\text{Álcali efetivo residual} = - 62,5558 + 4,60792 * \text{aa} + 0,335625 * \text{t} - 0,0250833 * \text{aa} * \text{t}$$

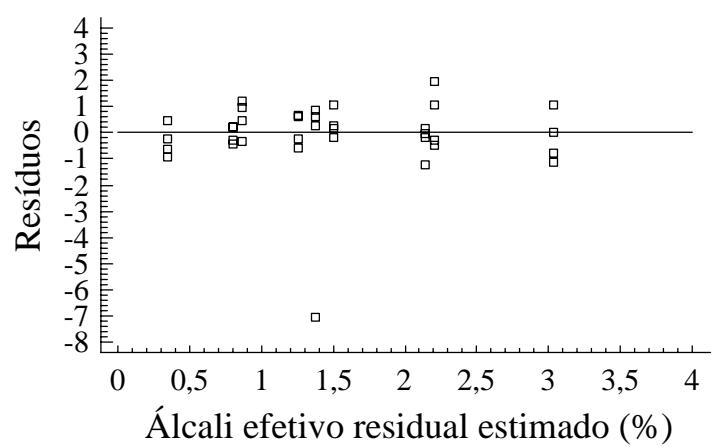
em que:

t = temperatura máxima de cozimento (ºC);

aa = álcali ativo estimado no Apêndice A;

$R^2$  ajustado = 93,36%.

(b)



## APÊNDICE D – Estimativa do pH do licor preto para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina

pH do licor preto, estimado em função das temperaturas máximas de cozimento e dos valores de número kappa desejados (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a) Temperatura máxima (ºC)					
	165	166	167	168	169	170
16	12,7	12,6	12,6	12,5	12,4	12,3
16,9	12,7	12,6	12,5	12,4	12,3	12,2
17	12,7	12,6	12,5	12,4	12,3	12,2
17,1	12,7	12,6	12,5	12,4	12,3	12,2
17,2	12,7	12,6	12,5	12,4	12,3	12,2
17,3	12,7	12,6	12,5	12,4	12,3	12,2
17,4	12,7	12,6	12,5	12,4	12,3	12,2
17,5	12,7	12,6	12,5	12,4	12,3	12,2
17,6	12,7	12,6	12,5	12,4	12,3	12,2
17,7	12,7	12,6	12,5	12,4	12,3	12,2
17,8	12,7	12,6	12,5	12,4	12,3	12,2
17,9	12,7	12,6	12,5	12,4	12,2	12,1
18	12,7	12,6	12,5	12,3	12,2	12,1
18,1	12,7	12,6	12,5	12,3	12,2	12,1
19	12,6	12,5	12,4	12,3	12,2	12,1

$$\ln (\text{pH}) = 1,46449 + 0,166706 * \text{aa} - 0,00353511 * \text{t} - 0,00418583 * \text{aa}^2$$

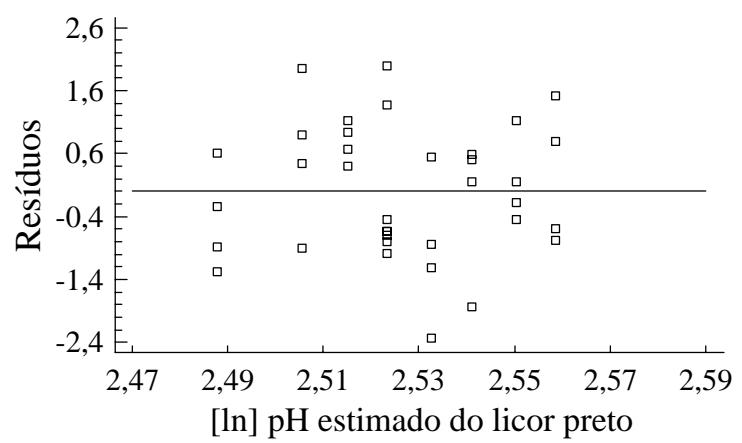
em que:

t = temperatura máxima de cozimento (ºC);

aa = álcali ativo estimado no Apêndice A;

$R^2$  ajustado = 83,12%.

(b)



## APÊNDICE E – Estimativa do rendimento depurado para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina

Rendimentos depurados (%), estimados em função dos álcalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para cada ponto de número kappa desejado (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a) Temperatura máxima (°C)					
	165	166	167	168	169	170
16	48,5	50,6	51,9	52,4	52,2	51,3
16,9	50,3	51,9	52,8	53,1	52,8	51,7
17	50,5	52,0	52,9	53,2	52,8	51,7
17,1	50,7	52,2	53,0	53,3	52,9	51,8
17,2	50,8	52,3	53,1	53,3	52,9	51,8
17,3	51,0	52,4	53,2	53,4	53,0	51,9
17,4	51,1	52,5	53,3	53,5	53,0	51,9
17,5	51,2	52,6	53,3	53,5	53,1	52,0
17,6	51,4	52,7	53,4	53,6	53,2	52,0
17,7	51,5	52,8	53,5	53,6	53,2	52,1
17,8	51,6	52,9	53,6	53,7	53,3	52,1
17,9	51,8	52,9	53,6	53,8	53,3	52,2
18	51,9	53,0	53,7	53,8	53,4	52,2
18,1	52,0	53,1	53,7	53,9	53,4	52,3
19	52,8	53,7	54,2	54,3	53,9	52,7

$$\text{Rendimento depurado} = -30155,2 - 5563,72 \cdot aa + 485,276 \cdot t + 18,2893 \cdot aa \cdot t - 1,8173 \cdot t^2 + 418282 \cdot aa \cdot 1/t + 1121,02 \cdot t \cdot 1/aa - 188354 \cdot 1/aa$$

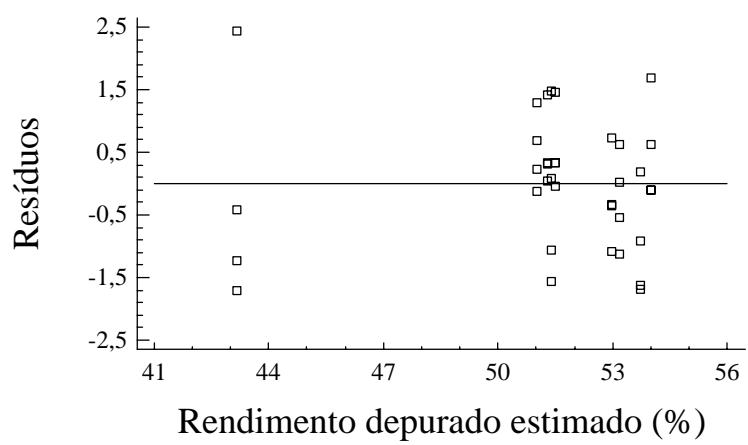
em que:

t = temperatura máxima de cozimento (°C);

aa = álcali ativo estimado no Apêndice A;

$R^2$  ajustado = 91,77%.

(b)



## APÊNDICE F – Estimativa do teor de rejeitos para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina

Teor de rejeitos (%), estimados em função dos álcalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para cada ponto de número kappa desejado (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a) Temperatura máxima (°C)					
	165	166	167	168	169	170
16	9,2	0,5	0	0	0	1,0
16,9	1,1	0	0	0	0,6	2,0
17	0,6	0	0	0	0,7	2,1
17,1	0,2	0	0	0	0,8	2,1
17,2	0	0	0	0	0,9	2,1
17,3	0	0	0	0	1,0	2,1
17,4	0	0	0	0	1,0	2,1
17,5	0	0	0	0	1,1	2,1
17,6	0	0	0	0,1	1,1	2,1
17,7	0	0	0	0,2	1,2	2,0
17,8	0	0	0	0,3	1,2	2,0
17,9	0	0	0	0,4	1,2	1,9
18	0	0	0	0,5	1,2	1,9
18,1	0	0	0	0,6	1,2	1,8
19	0	0	0,5	0,8	0,6	0,7

$$\text{Teor de rejeitos} = 49834,8 + 3026,53 \cdot aa - 392,204 \cdot t - 14,4714 \cdot aa \cdot t + 1,46734 \cdot t^2 + 24,8579 \cdot aa^2 - 331289 \cdot aa \cdot 1/t - 924,979 \cdot t \cdot 1/aa$$

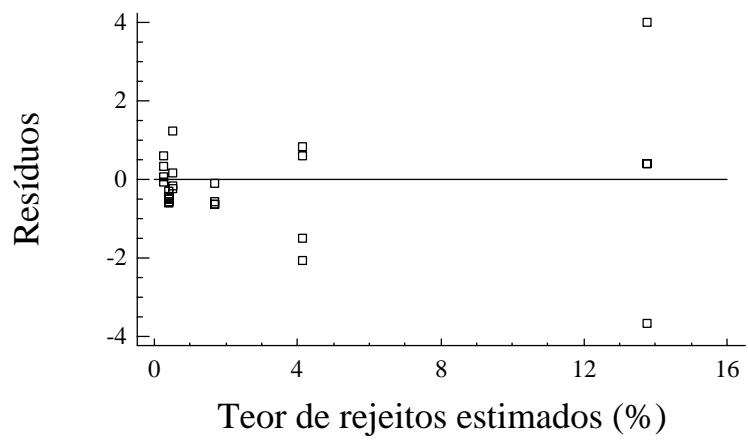
em que:

t = temperatura máxima de cozimento (°C);

aa = álcali ativo estimado no Apêndice A;

$R^2$  ajustado = 97,34%.

(b)



## APÊNDICE G – Estimativa da viscosidade intrínseca para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina

Viscosidades intrínsecas (cm<sup>3</sup>/g), estimadas em função dos ácalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para cada ponto de número kappa desejado (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a) Temperatura máxima (°C)					
	165	166	167	168	169	170
16	1287	1248	1220	1207	1215	1246
16,9	1249	1216	1193	1188	1206	1250
17	1245	1212	1190	1186	1205	1249
17,1	1240	1207	1186	1183	1203	1249
17,2	1236	1203	1182	1180	1201	1248
17,3	1231	1199	1178	1177	1199	1247
17,4	1226	1194	1174	1173	1196	1246
17,5	1221	1190	1170	1170	1194	1245
17,6	1216	1185	1166	1167	1192	1243
17,7	1212	1181	1162	1163	1189	1242
17,8	1207	1176	1158	1160	1186	1240
17,9	1202	1172	1154	1156	1184	1239
18	1197	1167	1150	1153	1181	1237
18,1	1192	1162	1146	1149	1178	1236
19	1146	1119	1106	1116	1153	1220

$$\text{Viscosidade intrínseca} = 1409460 - 19415,7*t + 222147*aa + 66,3742*t^2 - 710,758*aa*t + 3172900*1/aa - 17346100*aa*1/t - 20023,2*t*1/aa$$

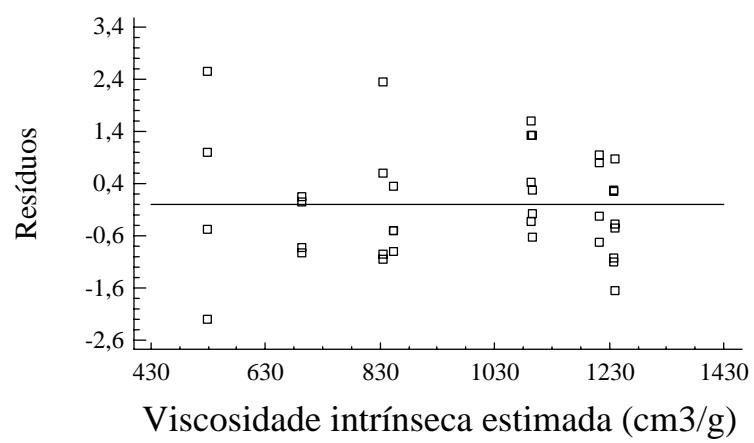
em que:

t = temperatura máxima de cozimento (°C);

aa = ácali ativo estimado no Apêndice A;

R<sup>2</sup> ajustado = 95,50%.

(b)



## APÊNDICE H – Estimativa do S<sub>5</sub> para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina

S<sub>5</sub>, estimados em função dos álcalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para cada ponto de número kappa desejado (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a) Temperatura máxima (°C)					
	165	166	167	168	169	170
16	14,1	13,9	13,9	13,9	14,0	14,2
16,9	13,9	13,8	13,8	13,9	14,1	14,4
17	13,9	13,8	13,8	13,9	14,1	14,4
17,1	13,9	13,8	13,8	13,9	14,1	14,4
17,2	13,9	13,8	13,8	13,9	14,1	14,4
17,3	13,9	13,8	13,8	13,9	14,1	14,4
17,4	13,9	13,8	13,8	13,9	14,1	14,5
17,5	13,9	13,8	13,8	13,9	14,1	14,5
17,6	13,8	13,8	13,8	13,9	14,1	14,5
17,7	13,8	13,8	13,8	13,9	14,1	14,5
17,8	13,8	13,8	13,8	13,9	14,1	14,5
17,9	13,8	13,7	13,8	13,9	14,1	14,5
18	13,8	13,7	13,8	13,9	14,2	14,5
18,1	13,8	13,7	13,8	13,9	14,2	14,6
19	13,7	13,7	13,7	13,9	14,2	14,7

$$S_5 = 8021,85 - 97,95*t + 913,358*aa + 0,299333*t^2 - 2,78667*aa*t - 74800*aa*1/t$$

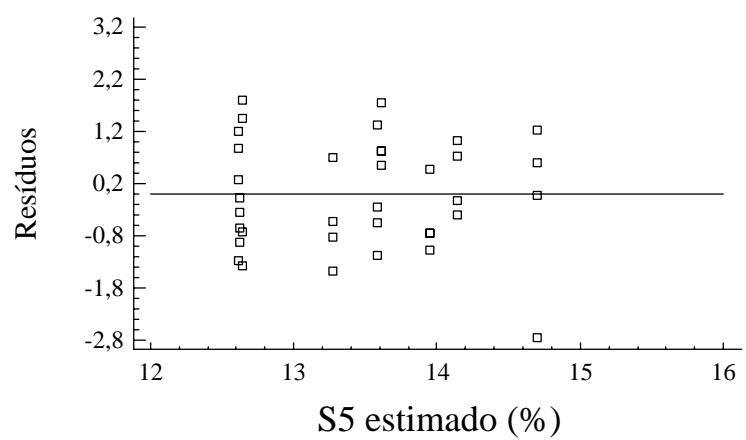
em que:

t = temperatura máxima de cozimento (°C);

aa = álcali ativo estimado no Apêndice A;

R<sup>2</sup> ajustado = 78,55%.

(b)



## APÊNDICE I – Estimativa da alvura para cozimentos de madeiras de baixo teor de lignina

Alvuras (%ISO), estimadas em função dos álcalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para cada ponto de número kappa desejado (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a) Temperatura máxima (°C)					
	165	166	167	168	169	170
16	43,6	42,6	41,8	41,0	40,4	39,8
16,9	42,4	41,5	40,8	40,1	39,5	39,0
17	42,3	41,4	40,7	40,0	39,4	38,9
17,1	42,2	41,3	40,5	39,9	39,3	38,8
17,2	42,0	41,2	40,4	39,8	39,2	38,7
17,3	41,9	41,1	40,4	39,7	39,1	38,7
17,4	41,8	41,0	40,3	39,6	39,1	38,6
17,5	41,7	40,9	40,2	39,5	39,0	38,5
17,6	41,6	40,8	40,1	39,4	38,9	38,5
17,7	41,5	40,7	40,0	39,4	38,8	38,4
17,8	41,4	40,6	39,9	39,3	38,8	38,3
17,9	41,3	40,5	39,8	39,2	38,7	38,3
18	41,2	40,4	39,7	39,1	38,6	38,2
18,1	41,1	40,3	39,6	39,0	38,6	38,1
19	40,3	39,6	39,0	38,4	38,0	37,7

$$\text{Alvura} = -1194,75 + 1,79694 * \text{aa} + 14,2061 * \text{t} - 0,0419833 * \text{t}^2$$

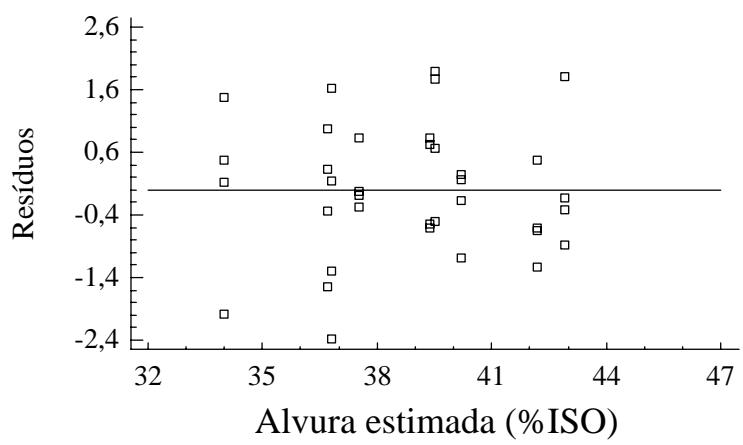
em que:

t = temperatura máxima de cozimento (°C);

aa = álcali ativo estimado no Apêndice A;

$R^2$  ajustado = 91,12%.

(b)



**APÊNDICE J – Estimativa do álcali ativo para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina**

Álcalis ativos (%), estimados em função das temperaturas máximas de cozimento e dos valores de número kappa desejados (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a) Temperatura máxima (ºC)			
	167	168	169	170
16	21,3	20,7	20,3	19,9
16,9	20,6	20,1	19,7	19,3
17	20,6	20,0	19,6	19,2
17,1	20,5	20,0	19,5	19,2
17,2	20,4	19,9	19,5	19,1
17,3	20,4	19,8	19,4	19,0
17,4	20,3	19,8	19,3	19,0
17,5	20,2	19,7	19,3	18,9
17,6	20,2	19,7	19,2	18,9
17,7	20,1	19,6	19,2	18,8
17,8	20,0	19,5	19,1	18,8
17,9	20,0	19,5	19,1	18,7
18	19,9	19,4	19,0	18,7
18,1	19,9	19,4	19,0	18,6
19	19,4	18,9	18,5	18,2

$$\text{Álcali ativo} = -2097,25 + 5,67385*t - 5,21774*k + 0,0326454*t*k + 192174*1/t + 1,58366*t*1/k$$

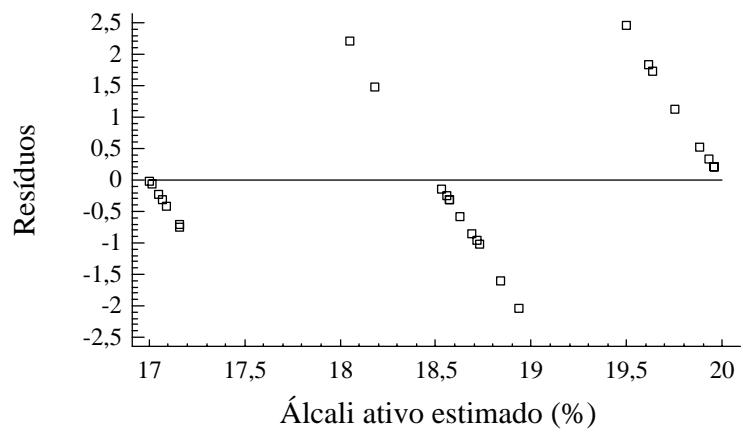
em que:

t = temperatura máxima de cozimento (ºC);

k = número kappa desejado;

$R^2$  ajustado = 96,37%.

(b)



## APÊNDICE K – Estimativa do álcali efetivo consumido base madeira para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina

Álcali efetivo consumido base madeira (%), estimado em função das temperaturas máximas de cozimento e dos valores de número kappa desejados (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a) Temperatura máxima (ºC)			
	167	168	169	170
16	16,6	16,5	16,4	16,4
16,9	16,4	16,3	16,2	16,1
17	16,3	16,2	16,1	16,1
17,1	16,3	16,2	16,1	16,1
17,2	16,3	16,2	16,1	16,0
17,3	16,3	16,1	16,1	16,0
17,4	16,2	16,1	16,0	16,0
17,5	16,2	16,1	16,0	16,0
17,6	16,2	16,1	16,0	16,0
17,7	16,2	16,1	16,0	15,9
17,8	16,1	16,0	16,0	15,9
17,9	16,1	16,0	15,9	15,9
18	16,1	16,0	15,9	15,9
18,1	16,1	16,0	15,9	15,8
19	15,9	15,8	15,7	15,7

$$\ln (\text{álcali efetivo consumido}) = 2,2809 - 0,0288331 * \text{aa} + 0,000321902 * \text{aa} * t$$

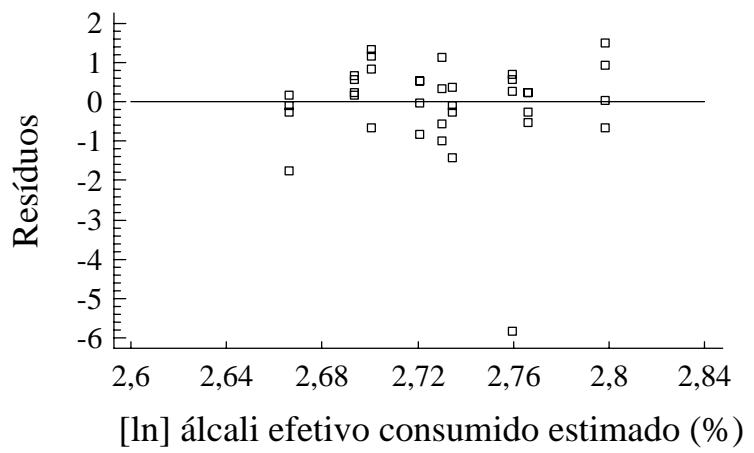
em que:

t = temperatura máxima de cozimento (ºC);

aa = álcali ativo estimado no Apêndice J;

$R^2$  ajustado = 89,86%.

(b)



**APÊNDICE L – Estimativa do álcali efetivo residual base madeira para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina**

Álcali efetivo residual base madeira (%), estimado em função das temperaturas máximas de cozimento e dos valores de número kappa desejados (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a) Temperatura máxima (ºC)			
	167	168	169	170
16	2,6	2,2	1,9	1,6
16,9	2,2	1,9	1,5	1,3
17	2,2	1,8	1,5	1,2
17,1	2,2	1,8	1,5	1,2
17,2	2,1	1,8	1,4	1,2
17,3	2,1	1,7	1,4	1,1
17,4	2,1	1,7	1,4	1,1
17,5	2,0	1,7	1,4	1,1
17,6	2,0	1,6	1,3	1,0
17,7	2,0	1,6	1,3	1,0
17,8	1,9	1,6	1,3	1,0
17,9	1,9	1,5	1,2	1,0
18	1,9	1,5	1,2	0,9
18,1	1,8	1,5	1,2	0,9
19	1,6	1,2	1,0	0,7

$$\text{Álcali efetivo residual} = 6,67097 + 0,526667 * \text{aa} - 0,0915833 * \text{t}$$

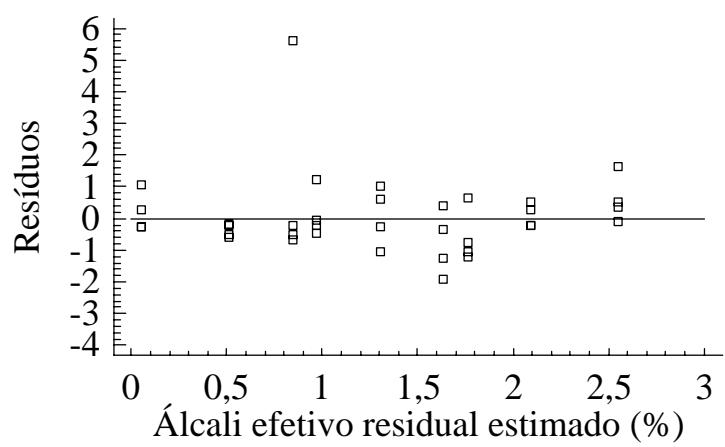
em que:

t = temperatura máxima de cozimento (ºC);

aa = álcali ativo estimado no Apêndice J;

$R^2$  ajustado = 93,06%.

(b)



## APÊNDICE M – Estimativa do pH do licor preto para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina

pH do licor preto, estimado em função das temperaturas máximas de cozimento e dos valores de número kappa desejados (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a) Temperatura máxima (ºC)			
	167	168	169	170
16	12,8	12,7	12,5	12,4
16,9	12,7	12,6	12,4	12,3
17	12,7	12,6	12,4	12,3
17,1	12,7	12,5	12,4	12,3
17,2	12,7	12,5	12,4	12,3
17,3	12,6	12,5	12,4	12,3
17,4	12,6	12,5	12,4	12,3
17,5	12,6	12,5	12,4	12,3
17,6	12,6	12,5	12,4	12,3
17,7	12,6	12,5	12,4	12,3
17,8	12,6	12,5	12,4	12,3
17,9	12,6	12,5	12,3	12,2
18	12,6	12,5	12,3	12,2
18,1	12,6	12,4	12,3	12,2
19	12,5	12,4	12,3	12,2

$$pH = 16,9411 + 0,160278 * aa - 0,04525 * t$$

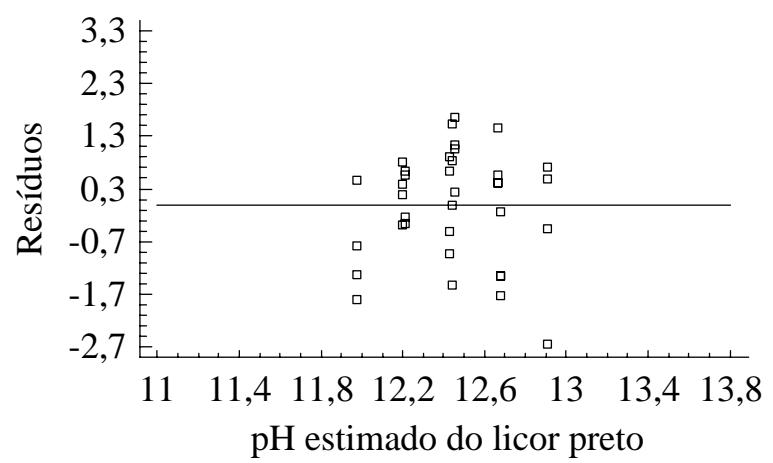
em que:

t = temperatura máxima de cozimento (ºC);

aa = álcali ativo estimado no Apêndice J;

$R^2$  ajustado = 75,24%.

(b)



## APÊNDICE N – Estimativa do rendimento depurado para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina

Rendimentos depurados (%), estimados em função dos álcalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para cada ponto de número kappa desejado (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a) Temperatura máxima (ºC)			
	167	168	169	170
16	46,6	48,8	50,0	50,1
16,9	48,9	50,4	50,9	50,5
17	49,1	50,5	51,0	50,6
17,1	49,3	50,6	51,1	50,6
17,2	49,5	50,8	51,1	50,6
17,3	49,7	50,9	51,2	50,7
17,4	49,8	51,0	51,3	50,7
17,5	50,0	51,1	51,3	50,7
17,6	50,1	51,2	51,4	50,7
17,7	50,3	51,3	51,4	50,8
17,8	50,4	51,4	51,5	50,8
17,9	50,6	51,5	51,5	50,8
18	50,7	51,6	51,6	50,8
18,1	50,8	51,6	51,6	50,8
19	51,7	52,2	51,9	50,9

$$\text{Rendimento depurado} = -30420,8 - 5252 * \text{aa} + 480,502 * t + 17,1041 * \text{aa} * t - 1,76608 * t^2 + 397712 * \text{aa} * 1/t - 180320 * 1/\text{aa} + 1051,48 * t * 1/\text{aa}$$

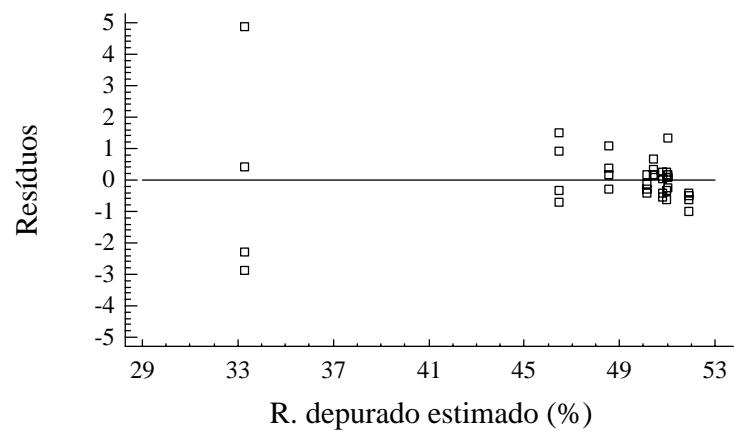
em que:

t = temperatura máxima de cozimento (ºC);

aa = álcali ativo estimado no Apêndice J;

$R^2$  ajustado = 93,44%.

(b)



## APÊNDICE O – Estimativa do teor de rejeitos para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina

Teor de rejeitos (%), estimados em função dos álcalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para cada ponto de número kappa desejado (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a)			
	Temperatura máxima (°C)			
	167	168	169	170
16	31,4	12,5	3,0	0
16,9	10,2	0,8	0	0
17	8,7	0	0	0
17,1	7,2	0	0	0
17,2	6,0	0	0	0
17,3	4,8	0	0	0
17,4	3,7	0	0	0
17,5	2,7	0	0	0
17,6	1,9	0	0	0
17,7	1,1	0	0	0
17,8	0,4	0	0	0
17,9	0	0	0	0
18	0	0	0	0
18,1	0	0	0	0
19	0	0	0	2,0

$$\text{Teor de rejeitos} = 65462,4 + 3328,87 * \text{aa} - 458,796 * t - 18,4119 * \text{aa} * t + 1,82506 * t^2 + 39,2495 * \text{aa}^2 - 404144 * \text{aa} * 1/t - 1451,94 * t * 1/\text{aa}$$

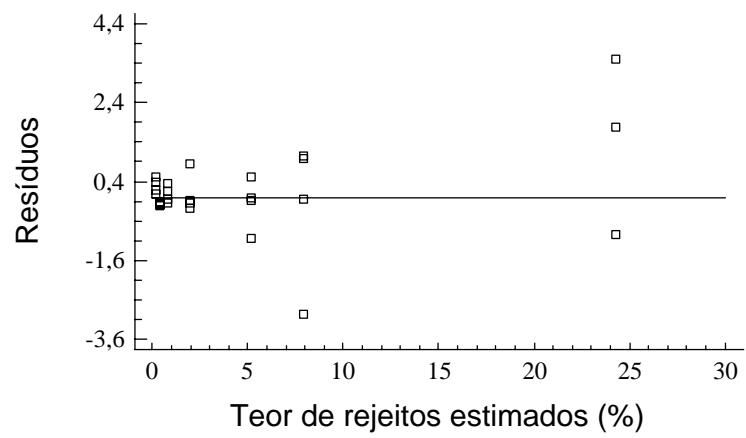
em que:

t = temperatura máxima de cozimento (°C);

aa = álcali ativo estimado no Apêndice J;

$R^2$  ajustado = 96,70%.

(b)



**APÊNDICE P – Estimativa da viscosidade intrínseca para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina**

Viscosidades intrínsecas (cm<sup>3</sup>/g), estimadas em função dos ácalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para cada ponto de número kappa desejado (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a) Temperatura máxima (°C)			
	167	168	169	170
16	1108	1118	1123	1133
16,9	1128	1132	1138	1154
17	1129	1132	1138	1155
17,1	1129	1132	1138	1156
17,2	1130	1132	1138	1157
17,3	1130	1131	1138	1157
17,4	1129	1131	1137	1158
17,5	1129	1130	1136	1158
17,6	1128	1129	1136	1157
17,7	1127	1127	1135	1157
17,8	1126	1126	1133	1157
17,9	1125	1124	1132	1156
18	1123	1123	1131	1156
18,1	1122	1121	1129	1155
19	1101	1098	1110	1143

$$\text{Viscosidade intrínseca} = 1433920 + 168395*aa - 17676,2*t + 54,0592*t^2 - 510*t*aa - 27,537*aa^2 - 13710800*aa*1/t$$

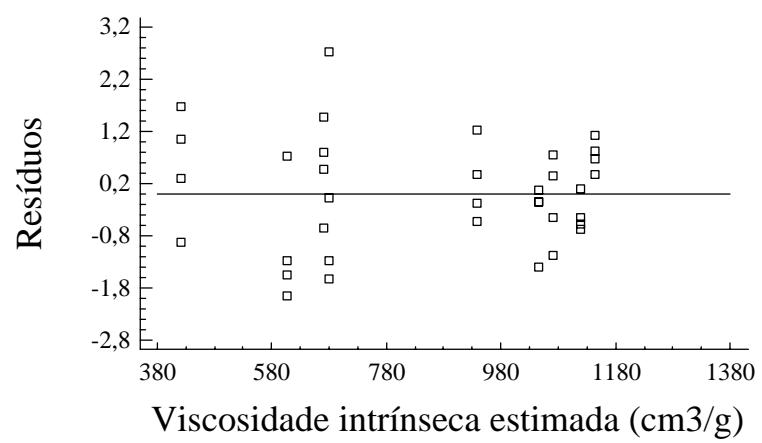
em que:

t = temperatura máxima de cozimento (°C);

aa = ácali ativo estimado no Apêndice J;

R<sup>2</sup> ajustado = 96,75%.

(b)



## APÊNDICE Q – Estimativa do S<sub>5</sub> para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina

S<sub>5</sub>, estimados em função dos álcalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para cada ponto de número kappa desejado (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a) Temperatura máxima (°C)			
	167	168	169	170
16	14,1	14,2	14,3	14,4
16,9	14,2	14,3	14,4	14,6
17	14,3	14,3	14,4	14,6
17,1	14,3	14,3	14,4	14,6
17,2	14,3	14,3	14,5	14,6
17,3	14,3	14,3	14,5	14,7
17,4	14,3	14,4	14,5	14,7
17,5	14,3	14,4	14,5	14,7
17,6	14,3	14,4	14,5	14,7
17,7	14,3	14,4	14,5	14,7
17,8	14,3	14,4	14,5	14,7
17,9	14,3	14,4	14,5	14,7
18	14,3	14,4	14,5	14,7
18,1	14,3	14,4	14,5	14,7
19	14,3	14,4	14,5	14,8

$$S_5 = 8915,38 + 975,005 * aa - 108,032 * t + 0,329894 * t^2 - 2,96762 * t * aa - 80316,6 * aa * 1/t - 0,0212577 * t * 1/aa * t$$

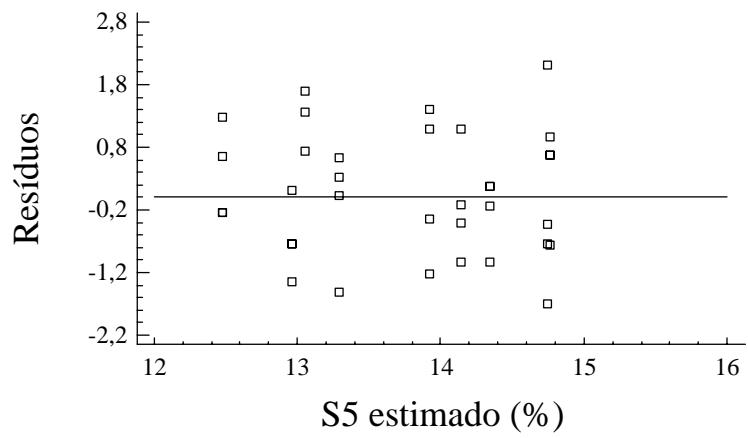
em que:

t = temperatura máxima de cozimento (°C);

aa = álcali ativo estimado no Apêndice J;

R<sup>2</sup> ajustado = 81,07%.

(b)



## APÊNDICE R – Estimativa da alvura para cozimentos de madeiras de alto teor de lignina

Alvuras (%ISO), estimadas em função dos álcalis ativos estimados e temperaturas máximas de cozimento para cada ponto de número kappa desejado (a) e distribuição dos resíduos (b).

Nº kappa desejado	(a) Temperatura máxima (°C)			
	167	168	169	170
16	43,7	42,7	41,8	40,9
16,9	42,3	41,3	40,4	39,7
17	42,1	41,2	40,3	39,5
17,1	42,0	41,0	40,2	39,4
17,2	41,8	40,9	40,0	39,3
17,3	41,7	40,8	39,9	39,1
17,4	41,6	40,6	39,8	39,0
17,5	41,4	40,5	39,7	38,9
17,6	41,3	40,4	39,5	38,8
17,7	41,2	40,2	39,4	38,7
17,8	41,0	40,1	39,3	38,6
17,9	40,9	40,0	39,2	38,5
18	40,8	39,9	39,1	38,3
18,1	40,6	39,8	39,0	38,2
19	39,6	38,8	38,0	37,4

$$\text{Alvura} = -1248,02 + 2,14889 * \text{aa} + 14,6975 * \text{t} - 0,0433333 * \text{t}^2$$

em que:

t = temperatura máxima de cozimento (°C);

aa = álcali ativo estimado no Apêndice J;

$R^2$  ajustado = 90,26%.

(b)

