Celso,
Pelo apoio, incentivo
e amizade, o reconhecimento
do autor
Carlos Alberto
19/02/81

CARLOS ALBERTO BUSNARDO

ESTUDOS SOBRE A DESLIGNIFICAÇÃO DA MADEIRA DE *Eucalyptus urophylla* DE ORIGEM HÍBRIDA, PELO PROCESSO KRAFT, PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Curso de Pós-graduação em Ciência Florestal, para a obtenção do grau de "Magister Scientiae"

Celso Foelkel

VIÇOSA - MINAS GERAIS

1981

ESTUDOS SOBRE A DESLIGNIFICAÇÃO DA MADEIRA DE *Eucalyptus urophylla* DE ORIGEM HÍBRIDA, PELO PROCESSO KRAFT, PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE

por

CARLOS ALBERTO BUSNARDO

APROVADA:

Prof. Celso Edmundo B. Foelkel
Orientador

Prof. José Lívio Comide
Conselheiro

Prof. Benedito Rocha Vital

Prof. Ricardo Marius Della Lucia

Prof. Rubens Chaves de Oliveira

Eternamente agradecido a Deus,
dedico aos entes queridos:

meus Pais,
meus Irmãos,
minha Avó e
minha Esposa

AGRADECIMENTOS

O autor deseja consignar seus agradecimentos e gratidão ao Professor Celso Edmundo B. Foelkel, pela dedicação manifestada na realização desta pesquisa, pelo apoio, orientação, por todos os conhecimentos ministrados no transcorrer do curso e pela amizade profunda demonstrada em todos os instantes.

Ao Professor José Lívio Gomide, pelos valiosos ensinamentos e esclarecimentos.

Aos Professores Ricardo Marius Della Lucia e Professor Adair José Regazzi, pelas sugestões e esclarecimentos.

À Universidade Federal de Viçosa, por meio do Departamento de Engenharia Florestal e do Conselho de Pós-graduação, pela oportunidade concedida.

À Celulose Nipo-Brasileira S.A. - CENIBRA, RIOCELL - Rio Grande Companhia de Celulose do Sul, pela oportunidade concedida.

Ao corpo técnico da CENIBRA, especialmente ao Dr. João Melillo Carolino, pelos conhecimentos ministrados, pe-

lo interesse e treinamento dispensados, bem como pelo apoio durante a realização da parte experimental da pesquisa.

Aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa, pela prestimosa colaboração e auxílio em todos os momentos.

Aos companheiros da República "Menininha do Gantois", que contribuíram para que os momentos, nela transcorridos , fossem uma continuação de nosso ambiente familiar.

Aos colegas do Curso de Pós-graduação, pela amizade.

Finalmente, a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA DO AUTOR

CARLOS ALBERTO BUSNARDO, filho de Antonio Humberto Busnardo e Ivette Busnardo, nasceu em Curitiba, Estado do Paraná, a 31 de março de 1953.

Concluiu o Curso Primário no Grupo Escolar "Tiradentes", e os Cursos Ginasial e Científico no "Colégio Estadual do Paraná", ambos na sua cidade natal.

Em 1971, iniciou o Curso de Engenharia Química na Escola de Química da Universidade Federal do Paraná, graduando-se em dezembro de 1975.

Ingressou na Celulose Nipo-Brasileira S.A. - CENIBRA, em 1976, com a função de Engenheiro Assistente da Divisão de Laboratório Químico, subordinada diretamente ao Departamento de Controle de Qualidade.

Em março de 1977, iniciou o Curso de Mestrado em Ciência Florestal, opção Tecnologia de Celulose e Papel, na Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, concluindo os requisitos para a obtenção do grau de "Magister Scientiae", em dezembro de 1981.

Atualmente, é funcionário da RIOCELL - Rio Grande Cia. de Celulose do Sul, onde ocupa o cargo de Chefe do Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento.

SUMÁRIO

Página

LISTA DE QUADROS ..... *ix*

LISTA DE FIGURAS ..... *xi*

EXTRATO ..... *xix*

1. INTRODUÇÃO 1

2. REVISÃO DE LITERATURA 4

2.1. A deslignificação alcalina da madeira 4

2.2. Análises em licores residuais de cozimento 18

2.2.1. A natureza do licor negro 18

2.2.2. Determinação do Na_2S no licor residual 19

2.2.2.1. Armazenamento da amostra de licor 23

2.2.2.2. Considerações úteis 24

2.2.3. Determinação do Na_2SO_4 no licor residual 25

2.2.4. Determinação do álcali ativo 26

2.2.5. Determinação do NaOH no licor residual 26

2.2.6. Determinação do Na_2CO_3 no licor residual 26

Página

2.2.7. Determinação de polissulfetos no licor residual 27

2.2.7.1. Natureza dos polissulfetos no licor residual 27

2.2.7.2. Métodos existentes 28

2.2.8. Determinação de Na_2SO_3 no licor residual 30

2.2.9. Determinação de $Na_2S_2O_3$ no licor residual 31

2.2.10. Determinação de $Na_2S_2O_3$ e Na_2SO_3 no licor residual 33

3. MATERIAL E MÉTODOS 35

3.1. Material 35

3.2. Métodos 35

3.2.1. Determinação das características anatômicas da madeira 35

3.2.2. Determinação da densidade básica da madeira 36

3.2.3. Análises químicas das madeiras e "polpas" 37

3.2.4. Cozimentos 39

3.2.5. Análises na fração sólida 43

3.2.6. Análises no licor residual 45

3.2.7. Metodologia estatística 48

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 51

4.1. Características anatômicas da madeira 51

4.2. Densidade básica da madeira 52

4.3. Composição química da madeira 52

4.4. Deslignificação da madeira 53

4.4.1. Rendimento bruto 53

4.4.2. Número kappa 62

Página

4.4.3. Lignina residual 63
4.4.4. Pentosanas residuais 67
4.4.5. Holocelulose residual 71
4.4.6. Solubilidade em NaOH 1% 72

4.5. Fator H 75
4.6. Licor residual 81

4.6.1. pH 81
4.6.2. NaOH 89
4.6.3. Na_2S 92
4.6.4. Na_2CO_3 96
4.6.5. Na_2SO_3 99
4.6.6. Na_2SO_4 100
4.6.7. $Na_2S_2O_3$ 105
4.6.8. Na_2S_x 108
4.6.9. Álcali ativo 112
4.6.10. Álcali total 116
4.6.11. Álcali efetivo 119
4.6.12. Sulfididade 122
4.6.13. Atividade 126
4.6.14. Eficiência de caustificação 129
4.6.15. Eficiência de redução 133
4.6.16. Teor de sólidos 136
4.6.17. Teor de matéria orgânica 139
4.6.18. Teor de matéria inorgânica 142
4.6.19. Densidade do licor (g/cm^3) 145
4.6.20. Densidade do licor (^{o}Bé) 148

5. RESUMO E CONCLUSÕES 151

6. LITERATURA CITADA 156

APÊNDICE 167

LISTA DE QUADROS

QUADRO		Página
1	Sódio ligado organicamente ao licor negro (RYDHOLM, 1967)	19
2	Análises químicas realizadas nas madeiras e "polpas"	38
3	Diferenciação dos tratamentos, conforme as condições variáveis de cozimento	39
4	Dimensões médias das fibras e relação entre dimensões para o *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida	51
5	Composição química da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida	53
6	Valores médios para os parâmetros do cozimento e composição química da madeira e "polpa", expressos base madeira original - Temperatura máxima de cozimento 165°C (Condição 1)	54

QUADRO Página

7 Valores médios para os parâmetros do cozimento e composição química da madeira e "polpa", expressos base madeira original - Temperatura máxima de cozimento 170°C (Condição 2) 55

8 Resultados estatísticos para análise da variância da regressão para os parâmetros do cozimento e composição química da madeira e "polpa", relativos aos tratamentos cujas máximas temperaturas eram de 165 e 170°C 56

9 Valores médios para as características do licor residual do cozimento. Temperatura máxima de cozimento 165°C (Condição 1) 82

10 Valores médios para as características do licor residual de cozimento. Temperatura máxima de cozimento 170°C (Condição 2) 83

11 Resultados estatísticos para análise de variância da regressão para as características do licor residual de cozimento, relativos aos tratamentos cujas máximas temperaturas eram de 165 e 170°C 84

LISTA DE FIGURAS

FIGURA		Página
1	Perfil tempo - temperatura para o cozimento	42
2	Variação do rendimento bruto em celulose, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C.	58
3	Variação do rendimento bruto em celulose, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C ..	59
4	Variação do número kappa na fração sólida, em relação ao tempo de cozimento	64
5	Variação do teor de lignina residual na fração sólida, em relação ao tempo de cozimento	66
6	Variação do teor de pentosanas residuais na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C	68

FIGURA Página

7 Variação do teor de pentosanas residuais na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 69

8 Variação do teor de holocelulose residual na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 73

9 Variação do teor de holocelulose residual na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 74

10 Variação da solubilidade em NaOH 1% na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 76

11 Variação da solubilidade em NaOH 1% na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170° C 77

12 Fator H, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 79

13 Fator H, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170° C 80

FIGURA Página

14 Variação do pH do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 86

15 Variação do pH do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 87

16 Variação da concentração de NaOH no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 89

17 Variação da concentração de NaOH no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 90

18 Variação da concentração de Na_2S no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 93

19 Variação da concentração de Na_2S no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 94

20 Variação da concentração de Na_2CO_3 no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 97

FIGURA Página

21 Variação da concentração de Na_2CO_3 no licor residual, em funcão do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 98

22 Variação da concentração de Na_2SO_3 no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes às temperaturas máximas de 165° e 170° C 101

23 Variação da concentração de Na_2SO_4 no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165° C 103

24 Variação da concentração de Na_2SO_4 no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 104

25 Variação da concentração de $Na_2S_2O_3$ no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 106

26 Variação da concentração de $Na_2S_2O_3$ no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 107

27 Variação da concentração de Na_2S_x no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 109

FIGURA Página

28 Variação da concentração de Na_2S_x no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 110

29 Variação da concentração de álcali ativo no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 113

30 Variação da concentração de álcali ativo no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 114

31 Variação da concentração de álcali total no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 117

32 Variação da concentração de álcali total no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 118

33 Variação da concentração de álcali efetivo no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 120

34 Variação da concentração de álcali efetivo no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 121

FIGURA Página

35 Variação da sulfididade do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 123

36 Variação da sulfididade do licor residual , em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 124

37 Variação da atividade do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C .. 127

38 Variação da atividade do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C .. 128

39 Variação da eficiência de caustificação do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 131

40 Variação da eficiência de caustificação do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 132

41 Variação da eficiência de redução do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 134

42 Variação da eficiência de redução do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 135

FIGURA Página

43 Variação do teor de sólidos do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 137

44 Variação do teor de sólidos do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 138

45 Variação do teor de matéria orgânica do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 140

46 Variação do teor de matéria orgânica do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 141

47 Variação do teor de matéria inorgânica do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 143

48 Variação do teor de matéria inorgânica do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 144

49 Variação da densidade do licor residual, expressa em g/cm^3, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 146

FIGURA Página

50 Variação da densidade do licor residual, expressa em g/cm^3, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 147

51 Variação da densidade do licor residual, expressa em °Bé, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C 149

52 Variação da densidade do licor residual, expressa em °Bé, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C 150

EXTRATO

BUSNARDO, Carlos Alberto, M.S., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 1981. *Estudos sobre a deslignificação da madeira de Eucalyptus urophylla de origem híbrida, pelo processo kraft, para produção de celulose.* Professor Orientador: Celso Edmundo Bochetti Foelkel. Professores Conselheiros: Adair José Regazzi e José Lívio Gomide.

Este estudo, conduzido com madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, teve como objetivo o esclarecimento de fenômenos físicos e químicos que ocorrem com a mesma, e com o licor de cozimento, durante sua conversão em celulose, pelo processo kraft. As variáveis do processo foram: tempo de cozimento, temperatura e o tempo à máxima temperatura. A diferenciação dos tratamentos se dava em função da combinação dessas três variáveis. Os cozimentos foram efetuados em digestor rotativo de aço inoxidável, em tempos crescentes, com elevação gradual de 1°C/min, até à temperatura máxima. Assim que a temperatura máxima de cozimento era alcançada, conduziam-se cozimentos a 15, 30, 45 e 60 minutos de permanência nessa temperatura.

Ao término de cada cozimento, analisavam-se a fração sólida e o licor residual. Na fração sólida residual eram realizadas as seguintes análises: rendimento bruto, número kappa, teor de lignina, teor de pentosanas, teor de holocelulose e solubilidade em NaOH 1%. Nos licores residuais determinavam-se: pH, NaOH, Na_2S, Na_2CO_3, Na_2SO_3, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, Na_2S_x, álcali ativo, alcali total, álcali efetivo, sulfididade, atividade, eficiência de caustificação, eficiência de redução, teor de sólidos, teor de matéria orgânica, teor de matéria inorgânica e densidade. Com os dados obtidos foram estabelecidas equações de regressão, que permitiram observar as variações dos parâmetros estudados, em função do tempo de cozimento e, indiretamente, dos níveis de temperatura máxima adotados.

Notou-se que a madeira de *Eucalyptus urophylla* era fácil e rapidamente convertida em celulose. Temperaturas máximas de 165 a 170°C conduzem a polpas de boas qualidades. Fatores H, entre 700 e 750, são suficientes para a transformação da madeira em celulose química branqueável. No caso de se adotar 165°C de temperatura máxima, reduz-se a taxa de deslignificação, aumentando-se, ligeiramente, o rendimento bruto, pela menor ação do álcali sobre os carboidratos. A composição do licor residual era afetada pela temperatura máxima de cozimento, por exemplo, nos tratamentos a 170°C, onde o consumo de NaOH e de álcali ativo era maior. Por outro lado, havia uma evolução maior na formação de Na_2CO_3 e uma menor evolução na formação de Na_2SO_4 e Na_2S_x.

As composições químicas da madeira e do licor residual eram drasticamente afetadas pelo desenvolvimento do cozimento. Até 145°C, as reações da madeira com o álcali se traduzem em dissolução de carboidratos e extrativos, com redução de 25% do peso da madeira e 50% de consumo de álcali ativo do licor.

A deslignificação se inicia de forma intensa e rápida entre 140 e 145°C, para diminuir, quando se alcança a temperatura máxima.

Com o desenvolvimento do cozimento ocorre consumo intenso de NaOH e Na_2S (álcali ativo) do licor de cozimento. Paralelamente, são gerados Na_2CO_3, Na_2SO_3, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$ e Na_2S_x. Com isso, passam a diminuir o pH, as concentrações de álcali ativo, total e efetivo, a atividade, o teor de matéria inorgânica, as eficiências de caustificação e redução. Aumentando, por outro lado, a sulfididade, o teor de sólidos, o teor de matéria orgânica e a densidade do licor.

1. INTRODUÇÃO

A produção de celulose, pela conversão da madeira por processos alcalinos, é bastante antiga. Frente às inúmeras vantagens que esses tipos de processamento fornecem, dentre os processos alcalinos, o processo sulfato ou kraft é hoje dominante para a produção mundial de celulose. As razões que contribuíram para sua enorme aceitação foram: pouca sensibilidade às variações nas condições da madeira, rapidez e simplicidade, curtos ciclos de cozimento, altas resistências nas celuloses, recuperação relativamente fácil do licor de cozimento e economicidade. Como desvantagens do processo poder-se-iam citar as seguintes: alto custo de instalação, custo mais elevado para o branqueamento, produção de gases fétidos e refinação mais difícil da celulose.

O objetivo do processo kraft, bem como dos outros processos químicos de produção de celulose, é facilitar a separação das fibras pela dissolução da lignina. A remoção da lignina, a qual se constitui cerca de 25 - 35% do peso da madeira de coníferas, e 18 - 25% do da madeira de folhosas, é acompanhada por perda de carboidratos, principalmente, he

miceluloses. A diminuição dessa perda em rendimento transformar-se-ia em uma considerável vantagem econômica se uma proporção maior de hemiceluloses pudesse ser retida na polpa. Um dos meios para se atingir essa retenção desejada seria entender o comportamento dos vários carboidratos constituintes da madeira durante o cozimento, e a forma como eles são removidos durante o mesmo.

A elucidação do mecanismo do processo de conversão da madeira é muito difícil devido à complexa natureza física e química da madeira e suas reações com os agentes de cozimento. Uma vez que o objetivo primário do cozimento consiste na deslignificação da madeira, um estudo do mecanismo do processo pode-se resumir em um estudo das reações entre a lignina e os agentes do cozimento, e o estudo dos produtos de reação. Em virtude da complexidade da constituição química real da lignina, os métodos de pesquisa usualmente empregados são baseados nos estudos das variáveis de cozimento como, por exemplo, tempo, temperatura e concentração, e seus respectivos efeitos, na taxa de deslignificação, bem como na interpretação destes resultados, de acordo com as leis da cinética química.

Em nosso País, o processo kraft tem tido notável aplicação para a conversão da madeira do eucalipto em celulose. Por outro lado, são poucas as informações na literatura sobre o comportamento desse tipo de madeira, durante a deslignificação kraft. Dessa forma, decidiu-se realizar a presente pesquisa com o objetivo de esclarecer os fenômenos químicos

cos e físicos que ocorreriam com a madeira e com o licor de cozimento kraft, conforme o desenvolvimento do processo de deslignificação. A espécie escolhida para a realização dos testes foi o *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, por sua popularidade e boa representatividade dentre aquelas comercialmente plantadas no País, para a finalidade de produção de celulose.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. A deslignificação alcalina da madeira

As mais recentes estatísticas têm mostrado que a produção de celulose pelo processo kraft supera, em valor global, a produção por todos os demais processos juntos. Embora tão popular, o processo kraft tem-se mantido praticamente inalterado, desde sua invenção em 1879, quando, por um acaso, adicionou-se sulfato de sódio ao invés de carbonato de sódio no sistema de recuperação de soda cáustica, para repor as perdas do sódio.

A elucidação do mecanismo de transformação que a madeira sofre até chegar à celulose é uma tarefa que vem sendo estudada por inúmeros pesquisadores. Entretanto, os problemas encontrados são bastante complexos. Inúmeros pontos de vista são emitidos e muitas dúvidas ainda persistem.

Na deslignificação alcalina da madeira, juntamente com a lignina, resinas e grandes quantidades de carboidratos são também dissolvidos, apresentando, como conseqüência,

um decréscimo no rendimento em celulose. No passado, numerosos pesquisadores conduziram ensaios, tendo como meta a explanação do mecanismo de deslignificação do processo, mas respostas mais concretas são, ainda, necessárias. Uma das primeiras tentativas para estudar o mecanismo da deslignificação da madeira foi efetuada por SUTERMEISTER (1912), que encontrou uma relação linear entre a madeira dissolvida e o consumo de soda cáustica no processo. WELLS *et alii* (1923), pelos resultados obtidos em suas experiências, estabeleceram que a maior parte das substâncias não celulósicas da madeira era dissolvida pelo agente deslignificante, nas primeiras horas de reação. Outra observação importante foi a de que a velocidade de separação dos grupamentos metoxílicos era aproximadamente a mesma da velocidade de dissolução da lignina. Ainda em 1923, BRAY, ANDREWS e WELLS *et alii* concluíram que as reações do cozimento eram mais rápidas no estádio inicial, e, afirmaram que, durante esse período, a remoção de carboidratos era mais rápida que a remoção de lignina.

Um estudo importante do processo de cozimento foi realizado por ARRHENIUS (1926), que explicou que os resultados experimentais obtidos por BRUUN, em 1923, podiam ser expressos segundo uma reação de primeira ordem, mesmo não sendo obtida a concentração constante do licor. Considerações análogas foram emitidas por ARRHENIUS (1926), interpretando os resultados relativos à taxa de remoção de materiais não-celulósicos da madeira. Apesar de um grande número de pes-

quisadores terem trazido à luz várias equações, relacionando as mudanças em rendimento ou deslignificação ao tempo de cozimento, à concentração do licor de cozimento e à temperatura no qual era conduzido, nenhuma dessas equações era aplicável a todos os casos. SCHMIDT-NIELSEN (1927) estudaram a deslignificação da madeira de *Picea excelsa* pelos processos sulfato e sulfito, e concluíram, que os dados obtidos, especialmente os do processo sulfito, forneciam constantes de velocidade bastante aceitáveis, quando as fórmulas eram aplicadas para reações monomoleculares.

Em 1928, MICHELL-JAFFARD e NICOLLETE, estudando a produção de celulose pelo processo soda, concluíram que durante a etapa de cozimento à máxima temperatura, a reação estava de acordo com a lei das reações de segunda ordem. Ainda, em 1928, BRAY, trabalhando com madeira de *Picea excelsa*, a intervalos de temperatura entre 140 e 180°C, observou que a velocidade de polpeamento aumentava com a temperatura, ao passo que as velocidades de dissolução da lignina, pentosanas e outras substâncias, praticamente, não mudavam os seus valores relativos. BRAY (23) também observou que havia uma relação linear entre o rendimento da polpa e o logaritmo do tempo de cozimento, e que o processo de polpeamento não seguia uma lei de primeira ordem. A constante de velocidade para a reação de primeira ordem decrescia grandemente com o tempo, e o autor desenvolveu uma relação entre essa constante e o tempo de cozimento, por intermédio da qual, o rendimento, a um tempo qualquer, podia ser previsto, conhecendo-se o rendimento em outros dois tempos sob as mesmas condi-

ções de cozimento. Em 1930, LEWIS e LAUGHLIN, por meio de um programa de pesquisas mais extenso, concluíram que a lei de reação de primeira ordem não se aplicava para o processo de cozimento.

MITCHELL *et alii*, em 1932, mantendo constante a concentração do licor de cozimento, mostraram que nos estádios iniciais do cozimento, a taxa de remoção dos carboidratos era mais rápida do que aquela para a lignina. Estas afirmações foram substanciadas por MACKLIN *et alii* (1932), os quais observaram que a reação entre o álcali e a lignina ocorre em dois estádios, onde no primeiro se forma uma lignina insolúvel em álcali, que é tornada solúvel no segundo. Quatro anos mais tarde, NOLAN e Mc CREADY (1936) desenharam um digestor especial, onde era possível se introduzir o licor já aquecido à temperatura desejada, evitando-se, desse modo, o período de aquecimento até à temperatura máxima. Estes investigadores utilizaram madeira de *Picea excelsa* e uma concentração de licor bastante elevada, para que a mesma se mantivesse mais ou menos constante durante o cozimento. Pela análise dos dados obtidos, eles concluíram que apesar da reação entre a madeira e a soda cáustica se apresentar como uma reação de primeira ordem, ela é heterogênea e qualquer análise baseada nas leis de reação de ordem definida era puramente empírica. Observações análogas foram emitidas por JAYME e GODDARD (1940) e por LAROCQUE e MAASS (1941), que afirmavam que pelo fato da reação ser heterogênea, principalmente durante o período de remoção da lignina

residual do final do cozimento, a aplicação das leis das cinéticas das reações homogêneas seria na melhor das hipóteses, apenas uma aproximação.

BRAUNS e GRIMER (1939) conduziram pesquisas dirigidas para a elucidação das reações químicas envolvidas no processo de deslignificação, mas os resultados foram incompletos. Como a deslignificação é a mais importante reação que ocorre durante o processo de polpeamento, um estudo do mecanismo da deslignificação seria a solução para o fornecimento de informações a respeito da reação de polpeamento e dos respectivos consumos de agentes deslignificantes. SURFACE (1914) relatou que um aumento na concentração do licor aumentava a taxa de deslignificação. AHLM (1941), HENSEN (1941), ENKVIST e HAGGLUND (1948) mostraram que a aceleração da deslignificação, pela presença do sulfeto de sódio no licor alcalino, era devida à formação de tiolignina facilmente solúvel.

HAGGLUND e HEDLUND (1932), conduzindo experiências com *Pinus silvestris*, estão entre os primeiros pesquisadores que estudaram o efeito do aumento da sulfididade do licor na taxa de deslignificação. Experiências conduzidas por CHRISTIANSEN *et alii* (1957), com relação à influência da carga de sulfeto de sódio, indicaram que esse procedimento poderia alterar a relação lignina/carboidrato e resultar em um acréscimo de rendimento para uma mesma porcentagem de lignina. O aumento da carga de sulfeto conduzia a um aumento relativo no rendimento em carboidrato, mas altas sulfidi

dades eram contra-indicadas economicamente.

LAROCQUE e MAASS (1941) utilizaram-se de um fluxo contínuo de licor para o estudo do mecanismo da deslignificação alcalina. Entretanto, as concentrações utilizadas dos agentes deslignificantes foram consideravelmente maiores do que as encontradas na prática, de modo que os resultados obtidos não podem ser transferidos diretamente para as condições do processo kraft. Os autores afirmaram que os resultados da deslignificação se adequavam a uma resposta de primeira ordem, até o ponto em que a polpa continha acima de 2% de lignina base madeira. A variação da taxa de deslignificação com a temperatura seguia a equação de Arrhenius, com uma energia de ativação de 32.000 cal/molécula grama. Entretanto, este resultado aplicava-se para dados obtidos a 160°C, utilizando-se uma solução de NaOH 3,0 N. Alterando-se a concentração da solução de NaOH para 4,5 N, mantida a temperatura de 160°C, os desvios, com relação a uma reação de primeira ordem, passavam a ocorrer para valores de lignina residual inferiores a 8% base madeira inicial.

MITCHELL e YORSTON (1934) concluíram que a deslignificação da madeira seguia uma reação de ordem complexa, sendo que depois de uma taxa de reação inicial rápida, sobrevinha um período durante o qual os resultados se ajustavam à equação:

$$-\frac{d\,Ly}{dt} = k\left[Na_2S \quad ou \quad NaOH\right] \quad (Ly - a)$$

onde:

t = tempo;

Ly = teor de lignina, expresso em porcentagem ;

k = constante de reação;

a = porção de lignina que não é removida por este procedimento, mas sim por uma reação mais vagarosa.

Quando se estuda o processo de deslignificação kraft deve-se considerar a existência de cinco passos de reação , a saber:

a) transporte dos agentes químicos por penetração nos cavacos e difusão molecular;

b) adsorção de reagentes químicos;

c) reação química;

d) dessorção dos produtos de reação;

e) transporte dos produtos de reação para fora do local por difusão.

Todos esses passos são importantes nos estudos, visando ao esclarecimento do mecanismo da reação do processo.

BIXLER (1938), através de um estudo microscópico de secções de madeira parcialmente cozida, afirmou que os licores de cozimentos alcalinos, tanto no processo sulfato como no processo soda, apresentavam uma ação seletiva e reagiam com o material intercelular altamente lignificado, antes que ocorresse alguma ação apreciável na parede secundária da fibra, com menor concentração de lignina. Estas conclusões divergem das verificações mais modernas, onde se notou

que a lamela média é a última porção da célula a ser deslignificada (GOMIDE, 1979).

Em 1939, SCHWARTZ e BRAY, estudando a deslignificação da madeira de *Pseudotsuga tanifolia* pelo processo sulfato, demonstraram que o efeito sobre o tempo de cozimento, ao se aumentar a proporção de licor em relação à quantidade de madeira, diminuía progressivamente, e desta forma o seu efeito geral era de manter uma concentração química cada vez mais constante. Após um criterioso exame dos trabalhos anteriormente publicados, os autores chamaram a atenção sobre o empirismo que representava a aplicação das leis de reações monomoleculares. Segundo eles, o processo de deslignificação apresentava similaridade com muitas reações heterogêneas conhecidas, nas quais a velocidade de reação se encontra influenciada pela velocidade de difusão do reagente na interfase sólido-líquido. SCHWARTZ e BRAY (1939) também desenvolveram um modelo matemático apropriado para descrever, em forma empírica, os resultados experimentais por eles obtidos.

Em 1955, KULKARNI e NOLAN, utilizando-se de cavacos de *Pinus caribaea*, observaram que a deslignificação kraft mantinha taxa constante para cavacos de até 3 mm de espessura e diminuía para cavacos mais grossos. De acordo com uma correlação empírica, 97% da lignina era dissolvida como se seguisse uma reação de primeira ordem, com uma energia de ativação de 24.100 cal/mol, valor este que se pode comparar com o de 32.000 cal/mol, obtido por LAROCQUE e MASS (1941).

HOBDEN (1956), utilizando-se a técnica de percolação,

realizou experimentos cuidadosos sobre o mecanismo de des-lignificação do *Eucalyptus regnans*, a 130°C, 150°C e 170°C, utilizando soluções de NaOH 0,10, 0,25 e 0,50 N. Os seus resultados coincidiram com as afirmações de NOLAN e Mc CREADY (1936), de que entre as variáveis de cozimento, a temperatura é a que apresenta o maior efeito sobre a deslignificação, e que a uma temperatura determinada, o fator regulador é a concentração do licor de cozimento.

Resultados experimentais, dos mais significativos sobre a cinética das reações de cozimento, foram os apresentados por CARROL (1960), que desenvolveu uma complicada equação, que permitia prever o tempo de cozimento com uma precisão de 0,3%, em função de todas as variáveis importantes do processo como por exemplo: tempo até a temperatura máxima, tempo à temperatura máxima, concentração inicial do licor de cozimento, número de permanganato e rendimento total. A aplicabilidade da equação desenvolvida por CARROL é relativamente restrita, pois a mesma é aplicada somente sobre uma faixa estreita de rendimentos e para licores com uma sulfididade de 33% ou mais.

Atualmente, crescente atenção tem sido despertada para os estudos de degradação de carboidratos da madeira e de consumo dos agentes deslignificantes. BORLEW e PASCOE (1946) afirmaram que durante o polpeamento kraft, somente um terço do sulfeto de sódio original e dois terços do álcali ativo são consumidos. BRAUNS e GRIMER (1939) determinaram o consumo total de álcali em um cozimento soda de *Picea* com uma porcentagem de álcali efetivo de 18,9%, expresso como Na_2O.

Da porcentagem utilizada, 12,5% (base madeira) foram consumidos na deslignificação, produzindo um rendimento de 44% , com polpa contendo 2,5% de lignina, base madeira. Os autores concluíram, que destes 12,5%, 2,3% a 3,0% eram requeridos para a dissolução da lignina, enquanto que 1,3% eram consumidos por hidólise dos grupos formil e acetil presentes na madeira. Da quantidade restante, 8,2 a 8,9%, uma pequena parte do álcali adicionado era retida na polpa por adsorção, mas a maior parte dele era neutralizada pelos produtos ácidos de degradação dos carboidratos. Resultados análogos foram obtidos por JAYME e LICHT (1955) para um cozimento sulfato de faia. Segundo BRAUNS e GRIMER (1939), a degradação de carboidratos é considerável no início do período de elevação de temperatura, e encontra-se relativamente completada depois do referido período, quando a deslignificação está reduzindo. A dissolução da lignina é mais rápida no final do período de elevação da temperatura, quando somente cerca de um quarto do álcali adicionado permanece para ser consumido (JAYME e LICHT, 1955). Enquanto os íons hidroxilas afetam a remoção, tanto da lignina como dos carboidratos, o sulfeto e os íons hidrossulfeto parecem afetar a dissolução somente da lignina. O ótimo efeito situa-se a uma sulfididade de 25 - 30%, mas somente 30% do enxofre é consumido, correspondendo a 1,7% Na_2S base madeira, concordando-se as afirmações de JAYME e LICHT (1955), de que o consumo de Na_2S ocorre durante o período de elevação de temperatura.

A degradação alcalina de carboidratos foi extensivamente discutida por MELLER (1960), revisada por MUTTON (1964)

e apresentada por RYDHOLM (1967). YLLNER *et alii* (1957), utilizando-se madeira de *Pinus silvestris* e um fluxo de licor contínuo durante todo o cozimento, para assegurar concentração constante do licor e rápida remoção das substâncias dissolvidas, estudaram a degradação e dissolução dos vários componentes da madeira, durante um cozimento kraft normal. Os resultados obtidos pelos autores permitiram constatar que a remoção de lignina, xilanas e glucanas depende grandemente da alcalinidade mantida, ao passo que a dissolução das mananas é razoavelmente independente da alcalinidade. A remoção das mananas era relativamente lenta até a uma temperatura de 100°C, mas entre 100 e 125°C, cerca de 50% das mananas presentes na madeira eram dissolvidas, permanecendo uma fração resistente à degradação. De conformidade com YLLNER *et alii* (1957), mesmo depois de duas horas de cozimento a 170°C, com uma concentração de álcali bastante acentuada, a porcentagem de mananas encontradas era bastante elevada.

A taxa de remoção de xilanas é grandemente influenciada pela temperatura: uma quantidade razoavelmente grande de xilanas é dissolvida na fase inicial do cozimento, e, segundo SAARNIO e GUSTAFSSON (1953) e SIMONSON (1963), a concentração de xilanas no licor atinge um máximo valor, quando a máxima temperatura de cozimento é obtida.

A remoção de glucomananas da madeira ocorre em estádios bem definidos. As moléculas de glucomananas são removidas pelo álcali e são degradadas completamente em um período de tempo muito curto, a 130°C, como demonstraram Hartler

e Lund, citados por YLLNER *et alii* (1957). Segundo SAARNIO e GUSTAFSSON (1953) e SIMONSON (1963), isto explica o fato do licor de cozimento apresentar somente uma quantidade insignificante de carboidratos contendo manose, depois de um tempo de cozimento de uma hora. Entre 100 e 130°C, ou na faixa de rendimento de 92 a 78%, há uma perda intensa de glucomananas, e, após 130°C, a remoção decresce e a glucomanana residual é mais estável para sofrer uma degradação posterior. Pelo comportamento da glucomanana durante o cozimento, pode-se concluir, indiretamente, que em temperaturas na faixa de 130 e 140°C ocorre a completa impregnação dos cavacos pelo álcali, pois de outra forma, o nível estável de glucomanana não teria sido atingido.

A mistura de produtos obtidos de um cozimento kraft é extremamente complexa, e muitas tentativas têm sido efetuadas para caracterizar os produtos encontrados no licor negro. Somente 2% dos polissacarídios podem ser recuperados como tal no licor negro, os restantes estão presentes na forma de ácidos sacarínicos ou de outros ácidos orgânicos e lactonas (RYDHOLM, 1967).

TIMELL (1967) sumariou os principais carboidratos hemicelulósicos componentes das madeiras de coníferas e folhosas. Os resultados obtidos encontram-se a seguir:

Hemicelulose	Folhosa	Conífera
Acetato de 4-O-metil glucurono xilana	Muito grande	Pequena, se presente
4O-metil glucuronoarabinoxilana	traços	média
Acetato de glucomanana	pequena	grande
Acetato de galactoglucomanana	traços, se presente	pequena

Dados precisos da dissolução e destruição dos diferentes carboidratos, durante o cozimento kraft, não são encontrados na literatura. Uma estimativa aproximada da dissolução dos cinco mais importantes carboidratos da madeira, durante o polpeamento, pode obtida pela comparação das respectivas quantidades existentes na madeira e presentes na polpa. A composição dos carboidratos de um número de diferentes espécies de madeira foi determinada por GUSTAFSSON *et alii* (1952), e resultados de análises de madeira de *Pinus spp* foram publicados por LARINKARI (1945) e JENSEN (1949). Dados da composição de carboidratos e porcentagem de lignina para polpas sulfato foram publicados por SUNDMAN *et alii* (1951). Pela observação dos resultados, pode-se notar que os monossacarídios e os oligossacarídios eram rapidamente destruídos pelo álcali a quente, de forma que os testes preliminares para encontrá-los no licor negro forneceram resultados negativos. Os polissacarídios, por outro lado, são mais resistentes, e desta forma, pode-se esperar que pelo menos uma parte dos mesmos possa ser encontrada no licor de cozimento. A evidência dos dados revela que a quantidade de polissacarídios no licor negro aumenta nos estádios iniciais do cozimento, fase esta que há a predominância de dissolução. A dissolução, entretanto, logo decresce, e a destruição dos polissacarídios se torna predominante, acarretando como conseqüência um rápido decréscimo da porcentagem no licor negro. As hexosanas dissolvidas da madeira são rapidamente destruídas pelo licor de cozimento, ao passo que as pentosanas são mais resistentes, e, desta forma, são

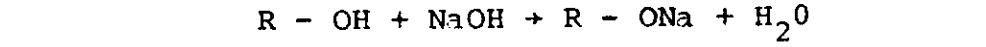
os importantes constituintes do licor de cozimento.

Durante o cozimento kraft normal, 10 a 15% de celulose, correspondendo a um peso de 4 a 5% base madeira, é perdida, e, grande parte do álcali adicionado é consumido na neutralização dos ácidos formados pela degradação da celulose e das hemiceluloses. Estas afirmações são aceitas por SAARNIO e GUSTAFSSON (1953), e por SIMONSON (1963), pelo fato de que não há no licor de cozimento, mesmo a temperaturas mais baixas, quantidades significativas de sacarídios contendo glucose. Acima de 150°C, a reação de descascamento é a principal causa de degradação alcalina da celulose e hemiceluloses (RYDHOLM, 1967). De acordo com ENKVIST (1957), a reação de descascamento é mais pronunciada em hemiceluloses do que na celulose, e conduz à formação de ácidos sacarínicos e outros ácidos, os quais, segundo estimativas efetuadas, consomem em torno de 60 - 65% da carga de álcali efetivo aplicada. As perdas de celulose pela reação de descascamento podem ser consideradas como sendo pequenas, tendo em vista o grau de polimerização da celulose nativa. FRAZON e SAMUELSON (1957) e MELLER (1960) demonstraram que a reação de descascamento na celulose corresponde à remocão de menos de 65 unidades de anidroglucose para cada grupo redutor, até que haja a formação de um monômero terminal com uma estrutura estável ao álcali (ácido sacarínico). Desta forma, as perdas de degradação, devidas à despolimerização terminal, apresentam somente um pequeno efeito relativo no grau de polimerização da celulose.

2.2. Análises em licores residuais de cozimento

2.2.1. A natureza do licor negro

O licor negro é uma substância extremamente complexa, que apresenta um grande número de substâncias orgânicas em adição aos seus componentes inorgânicos. Os principais compostos orgânicos do licor são a lignina alcalina e os ácidos sacarínicos. A lignina alcalina é solubilizada como grandes macromoléculas coloidais, que são estabilizadas por grupos hidrofílicos ionizados. Os principais grupos responsáveis pela estabilidade são os grupos fenólicos hidroxílicos (R-OH) e os grupos carboxílicos (R-COOH). A forma estável, solúvel da lignina, é aquela na qual estes grupos estão ionizados na forma salina. Esta reação envolve o consumo de álcali livre em reações de neutralização do tipo:



$$R - OH + NaOH \rightarrow R - ONa + H_2O$$

Uma estimativa de quantidade de sódio ligado organicamente a um licor negro foi fornecida por RYDHOLM (1967). O sódio encontra-se associado com componentes orgânicos ionizados, como também por ânions inorgânicos. RYDHOLM estimou 0,8 grupo fenólico por unidade de fenil-propano e 1,6 grupos ácidos por unidade de hexose. Para um licor negro kraft típico, assume-se que os sólidos contêm em torno de 40% de lignina alcalina, 30% de carboidratos e 5% de acetatos. O sódio ligado organicamente corresponde a cerca de 2/3 do sódio total presente no licor.

QUADRO 1 - Sódio ligado organicamente ao licor negro (RYDHOLM, 1967)

Componentes	Consumo unitário de Na, moles	kg de sódio/ kg de orgânicos	Na orgânico, % de sólidos no licor
Lignina	0,8/unidade monomérica	0,1	4,0
Carboidrato	1,6/unidade de hexose	0,2	6,0
Acetato	Mol/Mol	0,4	2,0
Sabões	Mol/Mol	0,1	0,3
			12,3%

2.2.2. Determinação do Na_2S no licor residual

Uma revisão de literatura nos revela que apesar de haver um grande número de métodos propostos, a solução adequada para o problema ainda não foi inteiramente encontrada. Uma das razões que mais contribui para isso é a complexa natureza do licor, cuja composição pode ser radicalmente alterada pela oxidação com ar. Muitos dos métodos existentes estão baseados em titulações potenciométricas, ou na separação do sulfeto, o qual é então determinado iodometricamente. O método TAPPI é baseado em um método desenvolvido por HEATH *et alii* (1933). Neste método, a solução é tornada ligeiramente ácida, e o H_2S liberado é absorvido em solução de I_2 e determinado iodometricamente. Em um método similar, publicado por BERGSTRÖM e TROBECK (1939), o H_2S é absorvido em uma solução de sulfato de cádmio. MOLTZAU (1942) publi

cou um método potenciométrico baseado na medida da diferença em consumo em uma titulação acidimétrica com e sem adição de formaldeído. O método de BORLEW e PASCOE (1946) é, provavelmente, o mais utilizado para a estimativa do sulfeto em licor negro. De acordo com o procedimento original, utiliza-se como titulante uma solução 1 N de $AgNO_3$. A titulação é conduzida em uma solução 1 N de NaOH, com uma concentração de NH_4OH, correspondendo a uma concentração de 0,05N. O ponto de equilíbrio é obtido pelas medidas de um eletrodo indicador de sulfeto de prata, relativo a um eletrodo de vidro resistente ao álcali.

COLLINS Jr. (1949) comparou o método de BORLEW e PASCOE com os outros três métodos acima mencionados, e concluiu que os resultados não eram bons. As principais fontes de erro encontradas foram a oxidação parcial do sulfeto durante a titulação e a influência de compostos de enxofre diferentes do Na_2S, presentes no licor negro. COLLINS Jr. (1949) utilizou este método em seus trabalhos de pesquisa, principalmente, em virtude da rapidez e simplicidade. O erro, devido à oxidação parcial do sulfeto, podia ser moderado se a titulação fosse conduzida rapidamente. Para licores oxidados obtinham-se resultados mais precisos com este procedimento, pois a concentração de Na_2SO_3 seria extremamente baixa. De acordo com COLLINS Jr. (1949), o método de MOLTZAU fornece os mais baixos resultados, aparentemente por causa da presença de compostos orgânicos que afetam a titulação, da mesma forma como na presença de formaldeído.

HENTOLA e RÄSÄNEN (1951) verificaram que o uso de

eletrodos especiais de vidro era desnecessário, e que a titulação poderia ser bem conduzida com um eletrodo-padrão, de referência tipo calomelano. SCAGLIARINI e PRATESI (1953) titularam o sulfeto em solução alcalina, utilizando-se de nitroprussiato de sódio como titulante, com a utilização combinada de um eletrodo de sulfeto de prata e um eletrodo de calomelano. BERTHIER (1953), em seu trabalho de tese, também utilizou o eletrodo de calomelano na determinação de sulfeto de sódio, de acordo com o método de BORLEW e PASCOE. Neste caso, a solução de licor negro era conectada ao eletrodo de calomelano por intermédio de uma ponte de KNO_3 saturado. Os resultados obtidos por BERTHIER foram em torno de $7 \pm 0,5$ % mais baixos, devido à oxidação do sulfeto e a sua adsorção pelo precipitado de sulfeto de prata. Hentola e Räsänen, citados por ALHOJÄRVI e ANTHONI (1956), recomendaram, posteriormente, a utilização de cloreto de prata amoniacal como titulante, para impedir a possível precipitação do óxido de prata. Ao invés do cloreto de prata, o nitrato de prata poderia também ser utilizado como um titulante de preparação mais fácil. ALHOJÄRVI e ANTHONI (1955) introduziram a titulação com solução de sulfato de cádmio amoniacal. A comparação efetuada pelos autores, com o método argentométrico para alguns licores não oxidados, forneceu resultados, aproximadamente, 7% superiores.

BILBERG (1958) desenvolveu métodos para a determinação potenciométrica de sulfetos, tiossulfato, sulfito e polissulfetos. Nos seus métodos, BILBERG utilizou $HgCl_2$ 0,1 N como titulante, e um eletrodo de calomelano e de mercúrio ,

este último na forma de um poço no fundo do béquer de titulação. BILGERG comparou seu método com os outros dois métodos potenciométricos conhecidos na época: o de ALHOJÄRVI, ANTHONI e o de BORLEW e PASCOE. Nesta comparação, BILBERG encontrou que o método do cloreto mercúrico era superior aos demais, especialmente para licores contendo polissulfetos ou matéria orgânica. A titulação com sulfato de cádmio não é aplicável para licores oxidados, e o método da titulação com nitrato de prata fornece resultados muito altos para a determinação de sulfetos em licores contendo polissulfetos. O autor ainda concluiu que após a adição de sulfito, os métodos de titulação com $HgCl_2$ e $AgNO_3$ fornecem os mesmos resultados. Outra causa da variação observada foi o problema de obstrução do eletrodo de prata, ao passo que esse inconveniente era de menor importância no método do $HgCl_2$. DOMANSKY (1956) utilizou o $HgCl_2$ para a determinação potenciométrica do Na_2S, usando um eletrodo de platina e um eletrodo-padrão de calomelano. O autor afirmou que o método fornece bons resultados, mas as titulações podem ser prejudicadas pelo precipitado formado e por compostos orgânicos que podem bloquear os eletrodos durante a titulação. Para a minimização destes efeitos, o autor sugeriu que fosse adicionado álcool.

Em 1956, VENEMARK criticou o método argentométrico, afirmando que os resultados obtidos eram muito altos, especialmente para licores obtidos em cozimentos à baixa sulfididade. O método de VENEMARK consistia em uma separa

ção preliminar do sulfeto de sódio, por precipitação com uma suspensão de carbonato de zinco, seguida de uma titulação do Na_2S, por procedimentos iodométricos. Métodos colorimétricos para a determinação do sulfeto em licor negro foram publicados por BETHGE (1953) e por WRIGHT *et alii* (1951).

No método de BETHGE, o licor negro diluído era adicionado a um reagente contendo soluções recentemente misturadas de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$; H_3PO_4 e $Na_2S_2O_3$. A mistura era centrifugada e a cor azul formada era medida a 700 nm, dentro de um intervalo de 30 - 60 minutos. O sulfeto de sódio era calculado a partir de uma curva de calibração feita com soluções de concentração conhecida de $Na_2S.9\ H_2O$.

2.2.2.1. Armazenamento da amostra de licor

Pela influência do ar, o sulfeto no licor negro é rapidamente oxidado, provavelmente formando tiossulfato. A oxidação é muito mais rápida do que em soluções de Na_2S isoladas. Conseqüentemente, os compostos orgânicos no licor negro, aparentemente, participam na reação de oxidação. WRIGHT (1952), BIALKOWSKY e DEHAAS (1951) verificaram que os compostos orgânicos catalisam a oxidação do sulfeto, inicialmente utilizando oxigênio e, então, reagindo com o sulfeto. BASBERG (1941) e COLLINS Jr. (1949) mostraram que amostras de licor negro se mantinham praticamente inalteradas pelo menos por um mês, se armazenadas em recipientes a prova de ar, em temperatura ambiente. O

uso de um selo de parafina sobre o licor negro armazenado em frascos abertos também mostrou eficiência. ANTHONI (1956) usou sulfito de sódio como um removedor de oxigênio na titulação com sulfato de cádmio. Entretanto, RICE e ZIMMERMANN (1967) e BACKSTRÖM (1927) mostraram que o sulfeto inibe a oxidação do sulfito pelo ar, e, dessa forma, o sulfito adicionado ao béquer de titulação não deve proteger o sulfeto da influência atmosférica.

Uma das formas de se minimizar os problemas é executar rapidamente a titulação, logo após a coleta da amostra.

2.2.2.2. Considerações úteis

A titulação do sulfeto de sódio deve ser efetuada em meio alcalino, pois a adição de ácido precipitará a lignina, e o precipitado formado, provavelmente, é capaz de absorver íons sulfeto. Como a prata é um metal nobre, deve ser facilmente reduzida, quando em presença de amônia e matéria orgânica. A solubilidade do sulfeto resultante deve ser baixa. De todos os reagentes testados, resultados satisfatórios foram obtidos somente com o complexo de amônia-cádmio. O plumbito de sódio, aparentemente, reage vagarosamente com o sulfeto de sódio em temperatura ambiente (FEIL, 1936). A solubilidade do sulfeto de zinco, em solução 1 N de NaOH, não é suficientemente baixa para fornecer uma mudança de potencial aparente no ponto de equivalência. O complexo cianeto de cádmio causa uma

película sólida de sulfeto de cádmio que precipita na superfície do eletrodo, impedindo a titulação normal, e os resultados obtidos com nitroprussiato de sódio estão longe de ser satisfatórios.

A adição de açúcares tem pouca influência na titulação, mas, em compensação, a adição de compostos poliidroxílicos apresenta um efeito pronunciado. Presume-se que os compostos no licor negro, que estão reduzindo os íons prata, podem ser idênticos àqueles que estão catalisando a oxidação do sulfeto no mesmo. Parece razoável afirmar que esses compostos são as ligninas fenólicas-sulfato. O tiossulfato de sódio reage com os íons prata formando complexos. O tiossulfato, sulfito, sulfato e carbonato de sódio não interferem com a medida da concentração do íon sulfeto com eletrodos específicos, como no caso do eletrodo prata-sulfeto de prata.

2.2.3. Determinação do Na_2SO_4 no licor residual

O sulfato de sódio pode ser determinado segundo o procedimento mostrado no método TAPPI T 625. O sulfato de sódio é determinado gravimetricamente depois da precipitação como sulfato de bário. O licor deve primeiramente ser tratado com ácido e filtrado para remover carboidratos e lignina, em razão destes compostos precipitarem com a solução de cloreto de bário. REEVE *et alii* (1974) relataram que erros significativos podem ocorrer nas determinações de sulfato de sódio no licor branco, se forem utilizados

ácidos concentrados na etapa de pré-tratamento da amostra. A fonte de erro é a formação de sulfato por decomposição do tiossulfato de sódio em soluções fortemente ácidas. A remoção de substâncias interferentes pode ser efetuada pela ebulição com soluções de HCl diluído, sendo aplicadasas mesmas considerações para amostras de licor negro.

2.2.4. Determinação do álcali ativo

O álcali ativo residual no licor negro pode ser determinado por titulação com ácido até pH 8,3, seguindo-se uma correção para o carbonato de sódio presente. Este procedimento inclui a determinação de fenolatos de sódio e outros sais orgânicos com valores de pKa maiores do que 8,5, juntamente com o hidróxido de sódio livre, bem como sulfeto de sódio. O álcali ativo residual pode também ser determinado por titulação com ácido até pH 4,0, após a remoção das substâncias interferentes, por precipitação com solução de $BaCl_2$ 10%.

2.2.5. Determinação do NaOH no licor residual

Essa determinação é realizada por diferença, baseando-se nas determinações do álcali ativo e do sulfeto de sódio, anteriormente relatados.

2.2.6. Determinação do Na_2CO_3 no licor residual

O carbonato de sódio pode ser determinado pelo pro-

cedimento descrito no método TAPPI T 624, onde uma amostra de licor é tratada com ácido, e o CO_2 liberado é medido por absorção em ascarite. As titulações ácidas causam uma fonte de erro devido à interferência dos sais orgânicos de sódio (GRACE *et alii*, 1977).

2.2.7. Determinação de polissulfetos no licor residual

2.2.7.1. Natureza dos polissulfetos no licor negro

Os polissulfetos são formados quando misturas de licores branco e preto são oxidadas com ar, existindo um equilíbrio entre eles e os compostos oxidados de lignina. As reações de polissulfetos que são observadas no licor negro oxidado ocorrem em razão dos polissulfetos inorgânicos. Com relação aos polissulfetos orgânicos, pouco se sabe a respeito de suas reações. De acordo com SCHOTTE (1956), os polissulfetos inorgânicos reagem com o cobre, enquanto que os orgânicos podem ou não reagir, enquanto que os dissulfetos orgânicos não reagem. Diversos experimentos foram conduzidos, utilizando-se dimetildissulfeto, dietil dissulfeto e dibutil dissulfeto, e observou-se que não ocorria uma reação direta entre o cobre e estes dissulfetos, os quais são líquidos relativamente pouco solúveis em água ou em soluções alcalinas. Afirma-se que em uma solução que contenha sulfetos orgânicos e inorgânicos, bem como polissulfetos, existirá um equilíbrio entre os polissulfetos orgânicos e inorgânicos. Com relação ao licor negro, a distribuição dos polissulfetos não é conhecida, mas a reatividade-

de com o cobre fornece uma indicação de que a maioria dos polissulfetos é de natureza inorgânica.

2.2.7.2. Métodos existentes

Os polissulfetos em licor branco podem ser determinados pelo método de KURTENACKER e BITTNER (1925), segundo o qual os polissulfetos são determinados indiretamente por titulações iodométricas. As quantidades de polissulfetos são determinadas pelo aumento em tiossulfato, após a adição de excesso de uma solução de sulfito, reagindo segundo a equação:

$$S_2^{--} + SO_3^{--} \rightarrow S^{--} + S_2O_3^{--}$$

O tiossulfato de sódio é determinado por titulação iodométrica, e algum sulfeto de sódio presente é removido, inicialmente, por precipitação com uma suspensão de carbonato de zinco ou cádmio. Algum sulfito presente é inativado pela presença de formaldeído. Este métido, entretanto, não pode ser aplicado para soluções fortemente coloridas. BILBERG (1959) tornou o método apropriado para a utilização em licores negros. No método desenvolvido por BILBERG, o tiossulfato formado é determinado potenciometricamente com $HgCl_2$, o sulfeto de sódio é removido por decantação e algum sulfito presente é inativado por adição de formaldeído. Na determinação de polissulfetos, deve-se ter um tempo suficiente de reação após a adição de sulfito e, geralmente, a solução é aquecida para acelerar a reação. Deve-

se ter o cuidado de proteger a solução contra a oxidação do sulfeto durante o período de reação, o que ocasionaria um aumento na quantidade de tiossulfato.

HAEGLAND (1954) utilizou cobre finamente dividido para a remoção de polissulfetos do licor branco. O cobre era obtido adicionando-se zinco finamente dividido a uma solução de sulfato de cobre. O zinco residual era removido por reação com ácido clorídrico e o cobre era lavado com água destilada. Para a determinação quantitativa do polissulfeto, necessita-se de uma área de cobre suficientemente grande para a exeqüibilidade da análise. No método de BILBERG e LANDMARK (1959), modificado para a utilização em licores negros, os polissulfetos reagem com cobre metálico, formando sulfeto de cobre, o qual é, a seguir, separado e determinado por análises iodométricas. Esta reação foi mostrada por THOMAS (1914), como sendo:

$$S_x^{--} + (x-1)\ Cu + H_2O \rightarrow (x-1)\ CuS + HS^- + OH^-$$

O método de KURTENACKER e BITTNER e o de BILBERG, utilizando-se de cloreto mercúrico, fornecem resultados idênticos nos mesmos filtrados, após a precipitação do sulfeto de sódio, mas fornecem resultados inferiores ao método do cobre. A reação do tiossulfato de sódio com o sulfeto de sódio não interfere na determinação de polissulfetos pelo método do cobre, por ser extremamente baixa a taxa de reação na temperatura de 20 - 25°C. Em 1965, OLSSON e SAMUELSON isolaram os polissulfetos em trocador aniônico.

Por adição de sulfito de sódio ao trocador, os polissulfetos eram liberados em uma quantidade equivalente de tiossulfato. Para muitos licores, o método acidimétrico é comparado com o método do cloreto mercúrico e com o método do cobre, e parece ser bem apropriado para a análise rotineira de polissulfetos em licores branco e preto, por ser simples, rápido e relativamente preciso.

2.2.8. Determinação de Na_2SO_3 no licor residual

Em soluções levemente alcalinas de tiossulfato de sódio e sulfito de sódio, uma diferença de potencial de valores na faixa de 50 a 250 mV é medida entre o eletrodo de calomelano e o eletrodo de mercúrio. Quando há a presença de íons sulfeto na solução, a diferença de potencial encontrada situa-se na faixa de 600 a 900 mV. A medida de uma diferença de potencial maior do que 250 mV indica a presença de sulfeto como íons, devido à insuficiente adição de carbonato de zinco, ou como sulfeto de zinco em estado coloidal. Um licor negro pode também apresentar pequenas quantidades de mercaptanas (tióis), as quais fornecem uma diferença de potencial em torno de 400 mV, em uma solução alcalina de metilmercaptana. A medida da diferença de potencial da solução, após a remoção do Na_2S, indica que o sulfeto de sódio e as mercaptanas podem ser removidos pelo mesmo tratamento (DANIELSEN *et alii*, 1970).

BILBERG (1958) verificou que os complexos formados durante a titulação com cloreto mercúrico correspondiam aos

compostos $Hg(SO_3)_2^{--}$ e $Hg(S_2O_3)_2^{--}$. Encontrou, ainda, que as titulações conduzidas a diferentes valores de pH mostravam que a mudança de potencial depende grandemente do pH da solução. Os melhores resultados foram conseguidos com valores de pH na faixa de 6,5 a 7,5. Quando o pH aumenta para valores superiores a 7,5, a titulação é perturbada pela precipitação de hidróxido mercúrico, relativamente solúvel. Quando o pH cai a valores inferiores a 6,5, os íons sulfito hidrolisam-se para um grau crescente, e a mudança de potencial durante a titulação torna-se gradualmente menor. O cloreto mercúrico é um complexo relativamente forte e a titulação é perturbada pela presença de íons cloretos na solução e observou-se, no entanto, que a mudança de potencial decresce com o aumento da concentração de cloreto mercúrico.

2.2.9. Determinação de $Na_2S_2O_3$ no licor residual

Os métodos volumétricos iodométricos não são aplicáveis para a análise do licor negro sulfato como tal, parcialmente devido à intensa coloração do licor negro, a qual torna difícil ou impossível a observação das mudanças de coloração no ponto final, e, parcialmente, devido à matéria orgânica presente, que interfere no consumo de iodo. Em 1935, SPACU e DRAGULESCU utilizaram cloreto mercúrico para a determinação potenciométrica do sulfito. A titulação foi conduzida em uma atmosfera de metano para impedir a oxidação do sulfito de sódio. O potencial no ponto fi-

nal foi encontrado como sendo - 0,07 mV na escala de calomelano, e a mudança de potencial não era muito rígida.

Uma pequena melhoria foi obtida, quando conduziu-se a titulação com uma solução a 30% em álcool etílico ao invés de H_2O. Uma revisão de literatura não revelou nenhuma informação a respeito da titulação potenciométrica do tiossulfato de sódio com sais mercúricos, apesar de haver complexo de mercúrio e tiossulfato de sódio relativamente estável, o qual é mesmo mais forte do que o complexo mercúrio-cianeto (RUPP e MÜLLER, 1925). KOLTHOFF e MILLER (1941) revelaram a existência do complexo $Hg(S_2O_3)_2^{--}$ por análise polarográfica.

TOROPOVA (1954) mostrou que os complexos $Hg(S_2O_3)_3^{4-}$ e $Hg(S_2O_3)_4^{6-}$ existem juntamente com o complexo $Hg(S_2O_3)_2^{2-}$, a concentrações relativamente altas de tiossulfato de sódio, e que os complexos são estáveis na faixa de pH de 7,9 a 10,3. De acordo com KOLTHOFF e STENGER (1947), o cloreto mercúrico foi utilizado na determinação acidimétrica do tiossulfato de sódio, conforme a reação mostrada a seguir:

$$2Na_2S_2O_3 + 3HgCl_2 + 2H_2O \rightarrow 2Na_2SO_4 + 4HCl + 2(HgS)HgCl_2$$

O cloreto mercúrico era adicionado em excesso, enquanto que o ácido clorídrico liberado era determinado por titulação com solução de álcali. Quando o tiossulfato de sódio é titulado com o cloreto mercúrico, obtêm-se mudanças de potencial bastante acentuadas e estas mudanças aumentam com a diminuição do pH. De acordo com os autores ,

a decomposição do complexo libera mais ácido e era de se esperar que esse complexo fosse instável em valores crescentes de pH. Entretanto, o que ocorre é uma estabilidade maior do complexo em pH's mais altos, como a valores de 9,0 a 10,0. Com o aumento da acidez, a estabilidade do complexo é diminuída. Os melhores resultados são obtidos a valores de pH na faixa de 8 a 10, mas bons resultados podem ser obtidos a pH 7,0. Esse aspecto é de grande importância na determinação do sulfito de sódio e tiossulfato de sódio, um na presença do outro, porque o sulfito de sódio deve ser determinado preferencialmente na faixa de pH de 6,5 a 7,5.

2.2.10. Determinação de $Na_2S_2O_3$ e Na_2SO_3 no licor residual

Quando o tiossulfato de sódio e o sulfito de sódio estão presentes na mesma solução, o tiossulfato de sódio pode ser determinado depois que um excesso de formaldeído for adicionado ao béquer de reação para mascarar o sulfito de sódio, segundo um complexo de bissulfito - formaldeído. Este é o procedimento utilizado para a determinação iodométrica do tiossulfato e sulfito de sódio.

A presença de sulfato, carbonato, fosfato ou íons acetato não perturbam as determinações analíticas, ao passo que os íons que formam complexos fortes com os íons mercúricos interferem na titulação. Desta forma, os íons iodeto formam um complexo relativamente forte com os íons mercúricos, perturbando as determinações, tanto de tiossulfato de sódio, como do sulfito de sódio. Os íons tiocianato interferem com a determinação do sulfito de sódio, mas concentrações de 0,02 M podem ser toleradas na determinação do tios -

sulfato de sódio.

A determinação potenciométrica do tiossulfato e de sulfito de sódio pode ser realizada segundo o procedimento descrito no método TAPPI T 625. De acordo com BILBERG (1958), os melhores resultados são obtidos com a precipitação do sulfeto de sódio antes da titulação com cloreto mercúrico. O método fornece resultados reprodutíveis, mas devem-se tomar precauções para evitar a oxidação extremamente rápida do sulfeto e do sulfito de sódio.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

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

3.2. Métodos

3.2.1. Determinação das características anatômicas da madeira

Para a determinação das características anatômicas da madeira em estudo, coletaram-se, aleatoriamente, do to-

tal, amostras de cavacos. Esses foram subdivididos manualmente em pedaços menores para atuarem como amostras para testes. Cada amostra foi, a seguir, colocada em um tubo de ensaio com uma solução macerante nítrico/acética, a quente, constituída de cinco partes de ácido acético glacial e uma parte de ácido nítrico concentrado. Os tubos de ensaio foram mantidos em banho-maria durante o tempo julgado necessário para a individualização das fibras. Após esse período, o material foi lavado com água destilada para a remoção da solução ácida.

As lâminas para observação em microscópio ótico foram confeccionadas de material retirado, ao acaso, dos tubos de ensaio e o material foi corado com safranina. Os métodos utilizados para a mensuração dos constituintes anatômicos foram os da microprojeção e microscopia. Foram mensuradas 400 fibras.

3.2.2. Determinação da densidade básica da madeira

A densidade básica da madeira foi determinada em dez amostras de cavacos, segundo o método do máximo teor de umidade (SMITH, 1954; FOELKEL *et alii*, 1971). A fórmula utilizada para essa determinação é a que segue:

$$db = \frac{1}{\frac{Pt}{Ps} - 0,346}$$

onde:

db = densidade básica, g/cm^3;

Pt = peso da amostra no estado de máxima saturação em água, g;

Ps = peso absolutamente seco, obtido em estufa a $105^{o}C \pm 3^{o}C$, g.

3.2.3. Análises químicas das madeiras e "polpas"

As análises químicas das madeiras e "polpas" foram realizadas em subamostras de, aproximadamente, 200 gramas de cavaco ou celulose. Quando se tratava da análise de cavacos ainda não cozidos, a madeira era transformada em serragem, utilizando-se um moínho Wiley. Essa serragem era classificada em frações, conforme a granulometria indicada para cada tipo de ensaio. Em geral, para as análises químicas nesse item, utilizava-se a fração 40/60 de serragem, ou seja, a porção que passava na peneira de malha 40 (0,42 mm de diâmetro) e ficava retida na peneira de malha 60 (0,25 mm de diâmetro). Para a realização da análise das polpas utilizava-se de um outro artifício: formava-se uma folha de alta gramatura que era secada ao ar e, depois, escovava-se a superfície da mesma, recolhendo-se os flocos de fibras para compor a amostra para análise.

As amostras secas ao ar tinham sua umidade determinada cuidadosamente e, a partir delas, realizavam-se as análises químicas em duplicata. As médias dos resultados de cada tipo de análise, para cada tratamento, eram expressas em porcentagem do peso de madeira ou polpa absolutamente seca. A seguir, com base no rendimento do processo de produção de

celulose, calculava-se o teor do determinado componente químico, base madeira absolutamente seca original.

As análises químicas foram realizadas conforme os métodos citados no Quadro 2. No caso da madeira original, ou seja, da madeira na forma de cavacos que não sofreram cozimento, foram executadas todas as análises mencionadas no Quadro 2. Para os cavacos semideslignificados e para as polpas, foram determinadas as seguintes análises: teor de lignina, teor de pentosanas, teor de holocelulose e solubilidade do material em NaOH 1%.

QUADRO 2 - Análises químicas realizadas nas madeiras e "polpas"

Análise química	Método
Teor de:	
- lignina	TAPPI*T 13m - 54
- holocelulose	deslignificação c/ClO_2
- pentosanas	TAPPI T 19m - 50
- cinzas	TAPPI T 15m - 58
Solubilidade em:	
- água quente	TAPPI T 1m - 59
- água fria	TAPPI T 1m - 59
- NaOH 1%	TAPPI 4m - 59
- álcool-benzeno	TAPPI 6m - 59
- éter etílico	TAPPI 5m - 59

*TAPPI: Technical Association of the Pulp and Paper Industry - USA

3.2.4. Cozimentos

O processo adotado para a deslignificação da madeira foi o processo kraft.

Os cozimentos foram realizados de acordo com certas condições fixas pré-estabelecidas, a saber:

- álcali ativo : 14%
- sulfididade : 25%
- relação licor/madeira : 4/1

As variáveis do processo eram o tempo de cozimento, temperatura e o tempo à máxima temperatura. A diferenciação dos tratamentos se dava em função da combinação dessas três variáveis, conforme mostra o Quadro 3.

QUADRO 3 - Diferenciação dos tratamentos, conforme as condições das variáveis de cozimento

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

Para a confeção dos respectivos modelos matemáticos, considerou-se como condição 1 os tratamentos de números 1 a 15, e como condição 2 os tratamentos de números 1 a 11 e de número 16 a 20.

Os cozimentos foram realizados em digestor descontínuo e rotativo, de aço inoxidável, com capacidade de 20 litros, 2 a 3 rpm de rotação, aquecido eletricamente e dotado de termômetro e manômetro. Foram adotados dois níveis de temperatura máxima, conforme se pode notar no Quadro 3. Os cozimentos eram realizados partindo-se da temperatura ambiente e procedendo-se a uma elevação gradual da temperatura na razão de 1°C/minuto. Em intervalos de 15 minutos a partir do início do cozimento, considerava-se encerrado o mesmo, durante a fase de ascensão da temperatura. Realizaram-se dois tratamentos adicionais, com tempos de cozimento de 135 e 140 minutos, para se atingir, respectivamente, as temperaturas de 165 e 170°C. Dessa forma, para se alcançar a temperatura máxima da condição 1, do ciclo total do cozimento, tinham-se tratamentos com 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 e 140 minutos de tempo. Atingida a máxima temperatura, no caso 165°C, procedia-se o cozimento com tempo total de 155, 170, 185 e 200 minutos. Dispunham-se assim de 15 tratamentos, sendo 11 para o período de elevação de temperatura e 4 para o período de manutenção, à máxima temperatura.

No caso da condição 2 do ciclo total de cozimento, utilizavam-se os mesmos tratamentos no período de ascensão de temperatura, exceto quando tempo 140 minutos era substi-

tuído pelo tempo 145 minutos. Atingida a temperatura máxima de 170°C, procediam-se a cozimentos com tempos totais de 160, 175, 190 e 205 minutos.

Dessa forma, o experimento consistia de 20 tratamentos, sendo adotadas duas repetições por tratamento.

Na Figura 1 está representada a curva correspondente ao perfil tempo-temperatura para os ciclos totais de cozimentos, nas condições 1 e 2.

A quantidade de cavacos utilizada em cada operação de cozimento consistia no equivalente a 2.000 gramas de madeira absolutamente seca (a.s.). Os reagentes químicos foram expressos em termos de Na_2O, base madeira a.s.. O licor de cozimento era preparado pela mistura das soluções de NaOH e Na_2S, que possuíam concentrações de, aproximadamente, 100 g/l como Na_2O. Nessa preparação, levava-se em conta a umidade contida nos cavacos, adicionando-se água para obter a relação licor/madeira pré-estabelecida.

A partir do tempo de cozimento de 75 minutos, equivalente a uma temperatura de 100°C, passava-se a calcular o fator H, segundo VROOM (1957).

Ao término de cada cozimento, despressurizava-se o digestor para descarregá-lo, de tal forma que os cavacos amolecidos pudessem ser recebidos em uma peneira de malha fina para tratamento posterior. Durante a fase de despressurização, retirava-se uma amostra do licor de cozimento residual por intermédio de uma serpentina de refrigeração.

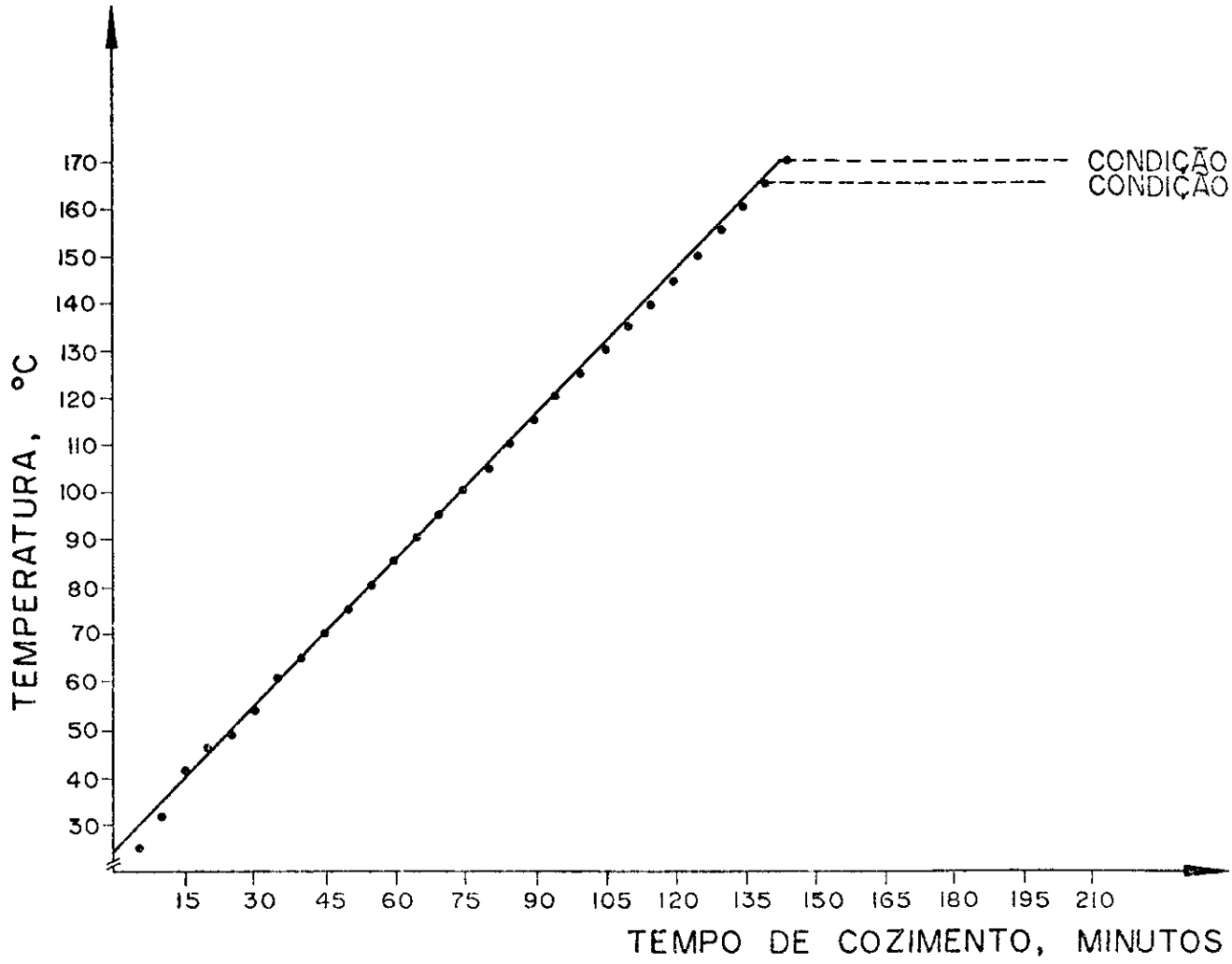


FIGURA 1 - Perfil tempo-temperatura para o cozimento.

3.2.5. Análises na fração sólida

A fração sólida, resultante de cada cozimento, podia-se constituir ou de cavacos apenas amolecidos ou de "polpas", conforme a condição de cozimento empregada. A fração sólida, em todos os casos, encontrava-se embebida em licor residual do cozimento. A aplicação de uma boa lavagem era essencial para evitar que houvessem interferências nos resultados, devido à presença desse licor.

Para os tratamentos, onde se notava que havia sido atingido o ponto de individualização das fibras, procedia-se à passagem do material através de um refinador de discos com máxima abertura entre discos. O objetivo era melhor individualizar as fibras para facilitar a lavagem que se seguia.

Após a lavagem, o material era secado ao ar e preparado para as seguintes análises:

- Rendimento bruto;
- Número kappa;
- Teor de lignina;
- Teor de pentosanas;
- Teor de holocelulose;
- Solubilidade em NaOH 1%, a quente.

Em todos os casos, à exceção do número kappa, os resultados eram expressos em porcentagem base madeira original absolutamente seca.

As análises químicas, como os teores de lignina, pen

tosanas, holocelulose e solubilidade em NaOH 1%, eram realizadas sobre serragem preparada conforme o relatado no item 3.2.3. Os métodos utilizados para essas análises foram os mesmos relatados naquele item.

O rendimento do tratamento em celulose era calculado pela relação porcentual entre o peso absolutamente seco da celulose não-depurada produzida e o peso absolutamente seco de madeira utilizada.

O número kappa, por se tratar de uma análise que fornece uma indicação do grau de deslignificação do material, foi determinado mesmo nos tratamentos onde não havia ainda sido atingido o ponto de individualização das fibras.

Para a determinação do número kappa dos cavacos amolecidos, mas não completamente cozidos, reduziram-se amostras dos mesmos em serragem. A seguir, estas amostras eram passadas em peneira de malha 100. A quantidade equivalente de serragem para o teste era a seguir adicionada em um béquer, contendo 200 ml de água destilada, própria para a execução da análise.

O sistema permanecia por um período suficiente para que houvesse a impregnação da amostra, promovendo a sua decantação. Tal operação foi necessária para minimizar o erro que seria causado pela reação incompleta da amostra com a substância oxidante. Após essa preparação, procedia-se à determinação do número kappa conforme o método TAPPI 236m-60. O mesmo método foi utilizado para as celuloses dos tratamentos, onde a conversão da madeira houvera sido completa.

3.2.6. Análises no licor residual

Os licores residuais dos cozimentos, bem como aquele referente ao tempo zero minutos, foram analisados no que diz respeito a:

- pH;
- NaOH, expresso em g/l como Na_2O;
- Na_2S, expresso em g/l como Na_2O;
- Na_2CO_3, expresso em g/l como Na_2O;
- Na_2SO_3, expresso em g/l como Na_2O;
- Na_2SO_4, expresso em g/l como Na_2O;
- $Na_2S_2O_3$, expresso em g/l como Na_2O;
- Na_2S_x, expresso em g/l como Na_2O;
- Álcali ativo, expresso em g/l como Na_2O;
- Álcali efetivo, expresso em g/l como Na_2O;
- Álcali total, expresso em g/l como Na_2O;
- Sulfididade, expressa em porcentagem;
- Atividade, expressa em porcentagem;
- Eficiência de caustificação, expressa em porcentagem;
- Eficiência de redução, expressa em porcentagem;
- Teor de sólidos, expresso em porcentagem, base material úmido;
- Teor de matéria orgânica, expresso em porcentagem, base material seco;
- Teor de matéria inorgânica, expresso em porcentagem, base material seco;
- Densidade, expressa em g/cm^3 a 20^oC;
- Densidade, expressa em $^oBé$ a 20^oC.

A metodologia utilizada para as análises obedeceu às relatadas por FOELKEL *et alii* (1977) e por PIMENTA *et alii* (1978).

Para a determinação do álcali total, uma alíquota cor

respondente do licor original era titulada com HCl 0,5N até pH 4,0, utilizando-se alaranjado de metila como indicador. Para uma verificação mais precisa do ponto final, utilizou-se de comprovação potenciométrica. O álcali ativo foi determinado por titulação com HCl 0,5N até pH 4,0 com a utilização de alaranjado de metila como indicador e comprovação em potenciômetro, em uma amostra de licor original, após a precipitação com solução de $BaCl_2$ 10%. O Na_2S foi determinado por intermédio de uma titulação potenciométrica com solução de $AgNO_3$ 0,1N em meio amoniacal, utilizando um eletrodo seletivo de prata-sulfeto de prata. O NaOH foi obtido por diferença dos valores de álcali ativo e sulfeto de sódio. O Na_2CO_3 também foi obtido por diferença, subtraindo-se do álcali total os respectivos valores de NaOH, Na_2S e Na_2SO_3.

O Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$ e Na_2S_x foram determinados potenciometricamente por titulações com $HgCl_2$ 0,05M, com a utilização de um eletrodo de calomelano saturado. Um depósito de mercúrio no fundo do béquer de titulação foi utilizado como eletrodo indicador. O contato elétrico com o mercúrio foi obtido com um eletrodo de platina, cuja ponta estava completamente imersa no mercúrio. Para as determinações de Na_2SO_3 e $Na_2S_2O_3$, o Na_2S presente foi primeiramente removido por precipitação com a adição de uma suspensão de $ZnCO_3$, obtida pela adição de volumes iguais de soluções equimolares de $ZnSO_4$ 1M e Na_2CO_3 1M. Após o teste com a solução de nitrato de prata amoniacal, evidenciada a ausência de íons sulfeto na solução, completava-se o volume, homogeneizava-

se bem e deixava-se decantar. A solução era, a seguir, filtrada, obtendo-se as alíquotas para os ensaios em questão. O Na_2SO_3 e o $Na_2S_2O_3$ eram titulados potenciometricamente com $HgCl_2$ 0,05M, após a correção do pH para valores na faixa de 7,0 a 7,5, por adição de ácido acético ou hidróxido de sódio.

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

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

O Na_2SO_4 foi determinado segundo o procedimento descrito no método TAPPI T 625 ts-64. A sulfidez do licor foi determinada como a relação porcentual entre o Na_2S e o álcali ativo. A atividade foi determinada como relação porcen

tual entre o álcali ativo e o álcali total titulável, valor esse englobando as determinações de NaOH, Na_2S e Na_2CO_3. A eficiência de caustificação foi obtida pela relação porcentual entre NaOH e a soma de NaOH e Na_2CO_3. A eficiência de redução foi obtida com a relação porcentual entre o Na_2S e a soma de Na_2S e Na_2SO_4. Em todos os casos, os reagentes eram expressos como Na_2O.

O teor de sólidos do licor foi determinado por pesagem de uma quantidade de, aproximadamente, 10 g, procedendo-se, a seguir, a sua evaporação e secagem até peso constante em estufa regulada para 105 ± 3°C. Os resultados foram expressos base material úmido. O teor de matéria inorgânica foi obtido pela pesagem do resíduo resultante da queima em mufla dos sólidos anteriormente obtidos. Foram utilizados uma temperatura de 600 ± 25°C e um tempo de permanência de 6 horas. Os resultados foram expressos base material seco. O teor de matéria orgânica foi obtido pela diferença porcentual do teor de matéria inorgânica. A determinação da densidade do licor foi efetuada com a utilização de densímetros e areômetros apropriados, ambas as medições realizadas à tempetatura de 20°C.

3.2.7. Metodologia estatística

Os resultados sobre o estudo da influência do tempo e da temperatura nos diversos parâmetros analisados foram interpretados estatisticamente por meio de análise da variância da regressão e ajustamento de equações aos dados observados. Foram testados modelos polinomiais até do quar

to grau, bem como modelo raiz quadrada. O grau de ajustamento dos modelos foi avaliado por intermédio do coeficiente de determinação, pela significância dos coeficientes de regressão testados pelo teste "t" e pela significância da regressão testada pelo teste "F", a um nível de significância aceitável de até 5% de probabilidade.

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

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

onde:

Y_i = fator H;

bo = constante da regressão;

b_1, b_2 e b_3 = coeficientes de regressão;

D = variável "Dummy", assumindo-se D = 0 para as quatro primeiras observações e D = 1 para as seis últimas observações;

e_i = erro aleatório, o qual é pressuposto normal e independentemente distribuído, com média zero e variância σ^2.

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

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Características anatômicas da madeira

Os resultados médios obtidos para as dimensões das fibras e relações entre essas dimensões encontram-se no Quadro 4.

QUADRO 4 - Dimensões médias* das fibras e relação entre dimensões para o *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida

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

* Média de 400 fibras.

Pela análise do Quadro 4 observa-se que as dimensões fundamentais das fibras, bem como as principais relações entre as mesmas, encontram-se dentro dos valores normais para madeiras de eucalipto, utilizadas para produção de celulose kraft (FOELKEL e BARRICHELO, 1975).

4.2. Densidade básica da madeira

A madeira em estudo apresentou uma densidade básica igual a 0,510 g/cm^3, sendo este resultado a média de dez determinações isoladas. A densidade encontrada condiz com as obtidas em madeiras de eucalipto, utilizadas comercialmente para produção de celulose kraft, segundo dados mencionados por FOELKEL e BARRICHELO (1975). Sua principal influência se faz sentir no rendimento volumétrico do processo, penetração do licor de cozimento, tempo de cozimento, bem como na qualidade da celulose final obtida.

4.3. Composição química da madeira

A composição química da madeira original encontra-se apresentada no Quadro 5.

Pela observação do Quadro 5, nota-se que os resultados encontrados estão dentro dos normalmente obtidos para as madeiras de eucalipto, aptas para a produção de celulose. O teor de lignina foi mais elevado do que o usual para a espécie, mas ainda de acordo com os dados obtidos por FOELKEL e BARRICHELO (1975) e PACINI (1978).

QUADRO 5 - Composição química da madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida

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

4.4. Deslignificação da madeira

Os resultados médios encontrados para os parâmetros dos cozimentos e composição química da madeira/"polpa", expressa base madeira original a.s., estão apresentados nos Quadros 6 e 7. Os resultados estatísticos simplificados para análise da variância da regressão para esses parâmetros estão mostrados no Quadro 8.

4.4.1. Rendimento bruto

Os valores médios relativos a rendimento bruto expressos em porcentagem, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 6 e 7. As análises da variância para es-

QUADRO 6 - Valores médios para os parâmetros do cozimento e composição química da madeira e "polpa", expressos base madeira original - Temperatura máxima de cozimento 165°C (Condição 1)

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

QUADRO 7 - Valores médios para os parâmetros do cozimento e composição química da madeira e "polpa", expressos base madeira original - Temperatura máxima de cozimento 170°C (Condição 2)

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

QUADRO 8 - Resultados estatísticos para análise da variância da regressão para os parâmetros do cozimento e composição química da madeira e "polpa", relativos aos tratamentos cujas máximas temperaturas eram de 165°C e 170°C

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

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

** significativo ao nível de 1% de probabilidade.

sa propriedade estão sumariadas no Quadro 8.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo cúbico foi o que melhor se ajustou para os dados dos tratamentos referentes às máximas temperaturas de 165°C (condição 1) e 170°C (condição 2). A representação gráfica desses modelos consta nas Figuras 2 e 3.

O modelo selecionado apresenta certas limitações nos tempos iniciais do cozimento, pois a derivação matemática da função estimada para o rendimento bruto, referente aos tratamentos para 165°C de temperatura máxima, nos revela um ponto de máximo no tempo correspondente a 18,27 minutos ($\hat{Y}$ = 97,50), o que não condiz com o esperado, dadas as circunstâncias em que os tratamentos foram obtidos. A referida função apresenta um ponto de mínimo no tempo correspondente a 202,35 minutos ($\hat{Y}$ = 49,57), o qual situa-se fora do intervalo de tempo considerado, e um ponto de inflexão para o tempo correspondente a 113,24 minutos ($\hat{Y}$= 71,86). A semelhança do observado para os dados relativos à temperatura máxima de 165°C, a análise da função estimada para os relativos a 170°C nos revela um valor máximo para o tempo de 18,46 minutos ($\hat{Y}$ = 97,63). A função estimada responde, nesse caso, de uma forma aceitável para valores de tempo da ordem de 200,83 minutos, quando a função passa por um valor mínimo, correspondendo a um rendimento bruto estimado de 49,57%.

Observando-se os Quadros 6 e 7 e Figuras 2 e 3, nota-se que uma perda de rendimento da ordem de 6% ocorre

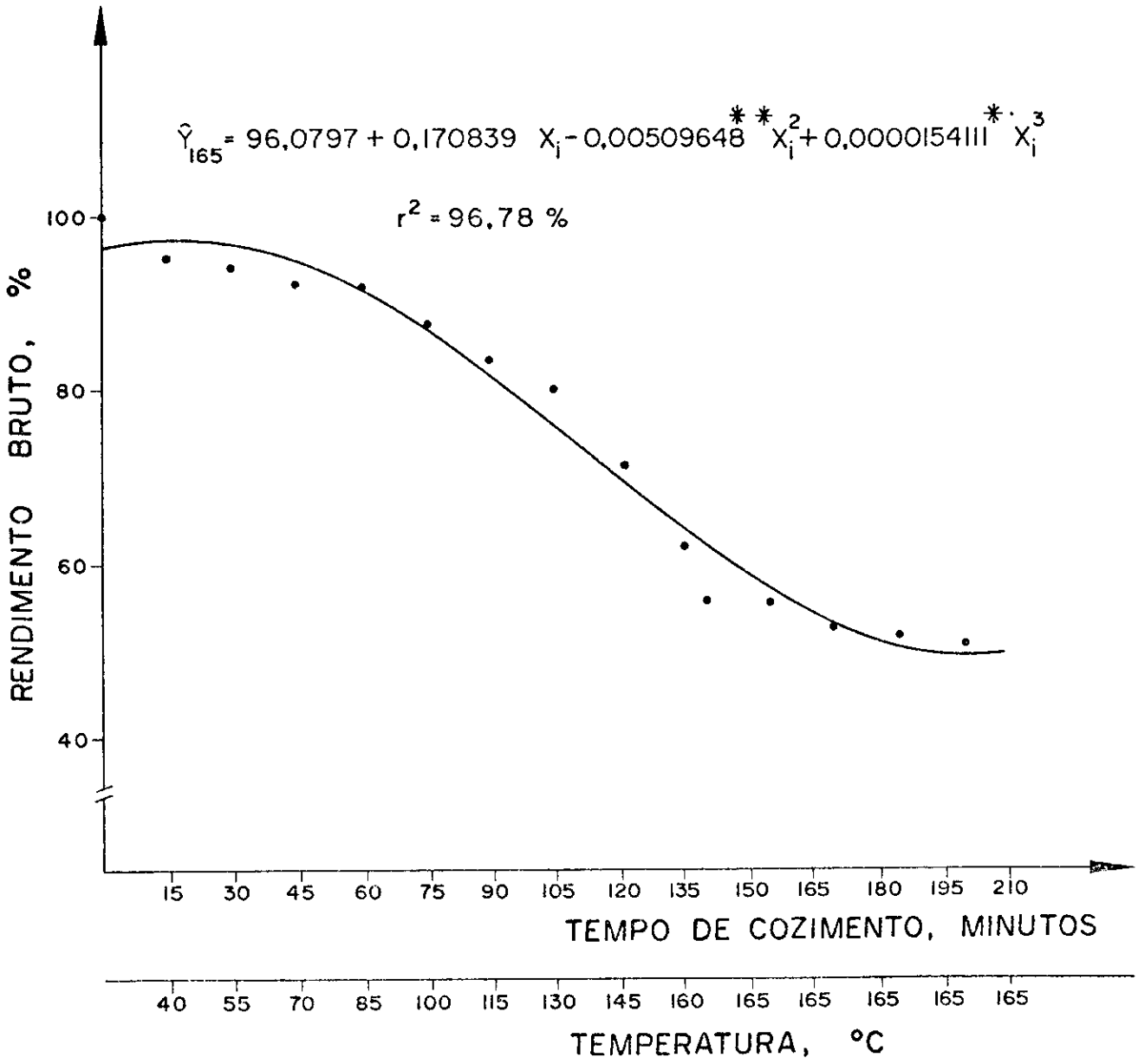


FIGURA 2 - Variação do rendimento bruto em celulose, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade; **significativo ao nível de 1% de probabilidade).

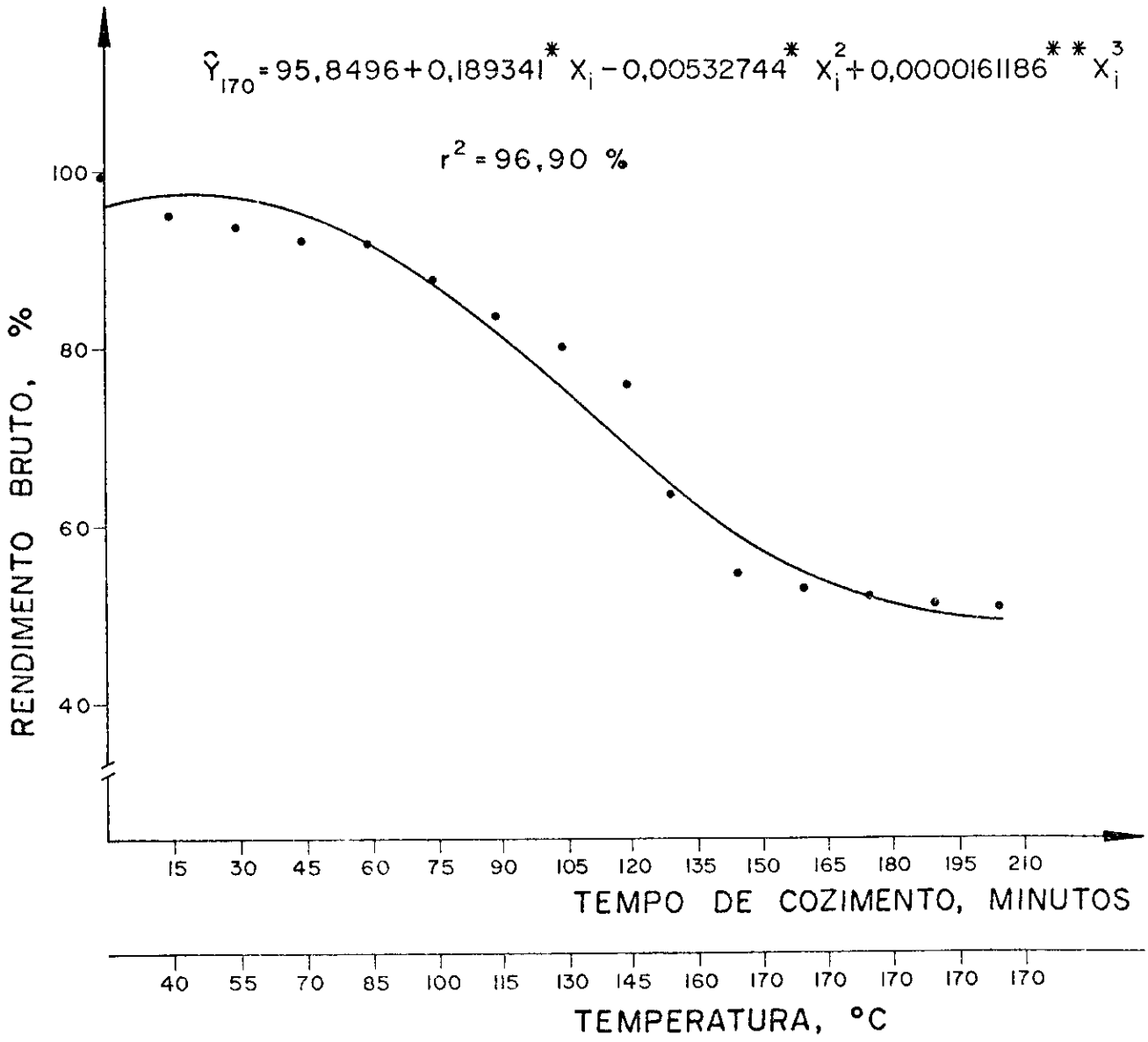


FIGURA 3 - Variação do rendimento bruto em celulose, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade; **significativo ao nível de 1% de probabilidade).

durante os primeiros 30 minutos de cozimento, correspondendo a uma temperatura de 55°C. De acordo com HOBDEN (1956), a maior parte dos constituintes não-celulósicos, exceto lignina, é removida facilmente nesse período do cozimento.

O rendimento decresce suavemente até atingir valores de, aproximadamente, 75% para 120 minutos de cozimento. Nesse tempo, que corresponde a uma temperatura de 145°C, BUSNARDO e FOELKEL (1979) concluíram que ocorria a completa saturação dos cavacos pelo licor de cozimento. Esses resultados estão concordantes com os obtidos por HARTLER e ONISKO (1962), que encontraram perdas de 20-25% no peso da madeira nessa fase do cozimento. Segundo esses autores, a fração dissolvida da madeira corresponde a resinas, 25% da lignina, 65% de manana, 20% da xilana e 10% da glucana presente na mesma. Até a uma faixa de rendimento em torno de 75%, a fração de madeira removida corresponde a principalmente carboidratos (YLLNER *et alii*, 1957). Na fase inicial do cozimento praticamente não ocorre nenhuma deslignificação da madeira, sendo removida apenas uma pequena fração de lignina solúvel em álcali a baixas temperaturas.

A perda de carboidratos e conseqüentemente queda no rendimento são devidas a inúmeras razões (ISBELL, 1944). No processo kraft convencional a reação de descascamento deve iniciar a uma temperatura de, aproximadamente, 60°C (RYDHOLM, 1967). Ela é uma reação de relativa importância para a celulose, pois o número de monômeros retira-

dos em relação ao total é baixo. Entretanto, ela é da maior importância para as hemiceluloses, degradando-as e contribuindo para uma diminuição significativa do rendimento.

A partir de 145°C, a queda no rendimento pode ser explicada pela dissolução da lignina, o que ocorre principalmente na faixa de rendimento de 65 a 45%. Como mudanças na porcentagem de lignina e pentosanas presentes no material ocorrem nessa faixa, afirma-se que as condições que interferem na remoção de lignina residual e pentosanas , também influenciam o rendimento em produção de celulose.

A temperatura apresenta um papel importante na deslignificação e conseqüente decréscimo de rendimento. A hidrólise da celulose, que normalmente se inicia a 150°C , possibilita o aparecimento de novos monômeros terminais redutores e, com isso, a reação de descascamento é incentivada. Em adição às reações de hidrólise e de descascamento, também ocorre uma dissolução de polissacarídios (YLLNER , *et alii*, 1957).

Observando-se as Figuras 2 e 3, percebe-se uma tendência de estabilização do rendimento no final do cozimento. Nessa fase, a lignina residual é de difícil remoção e a perda de rendimento suave se deve, talvez, a reações de degradação de carboidratos. A perda de rendimento foi mais acentuada para os tratamentos com 170°C de temperatura máxima, o que pode ser explicado pela maior taxa de deslignificação que essa mais alta temperatura acarreta, bem como pela maior ação sobre os carboidratos. Em 1966, KLEINERT apontava que a remoção da lignina era alterada no fi

nal do cozimento, pelo fato dela estar quimicamente modificada estruturalmente e, desta forma, ser de mais difícil solubilização. Nesses estádios finais de cozimento, quando a concentração de álcali é diminuída, uma parte dos polissacarídios dissolvidos pode ser adsorvida pelas fibras, acarretando, dessa forma, um ligeiro aumento no rendimento (YLLNER, *et alii*, 1957).

4.4.2. Número kappa

Os valores médios relativos ao número kappa, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se respectivamente nos Quadros 6 e 7.

Nenhum dos modelos testados se ajustou aos dados experimentais. A razão se deve ao comportamento distinto de variação do número kappa ao longo do cozimento. Em uma primeira fase, que ocorria de 0 a 120 minutos, o número kappa, praticamente, não se alterava. A seguir, a partir de 120 - 135 minutos, ocorria um decréscimo rápido do número kappa, para depois, em uma terceira fase, a partir de 180 minutos, ocorrer um decréscimo gradual.

Sendo assim, procurou-se ajustar graficamente uma curva para a primeira fase de cozimento, onde o número kappa praticamente não se alterava e permanecia em valores próximos a 150. Uma curva única foi desenhada para explicar a variação do número kappa em função do tempo de cozimento, desde o tempo 0 minuto até 135 minutos. A partir desse tempo, traçaram-se duas curvas, uma referente aos tratamentos cuja temperatura máxima de cozimento era 165°C

e outra para os que tinham 170°C de máxima temperatura.

A Figura 4 mostra a variação do número kappa em função do tempo de cozimento.

Até o tempo de 120 minutos, a não variação do número kappa pode estar relacionada à reduzida deslignificação do material nessa etapa do cozimento. É claro, que uma ligeira deslignificação ocorreu, porém o número kappa não está mostrando isso nessa fase, porque seus valores não são corrigidos para rendimento no tratamento, como o são os valores de lignina residual. A queda brusca do número kappa, ocorrida entre os tempos de 120 a 180 minutos, associa-se à fase em que a lignina é removida preferencial e intensamente. Essa fase passa a ocorrer quando a temperatura do cozimento atinge 140 - 145°C, e nessa ocasião, os cavacos estão completamente impregnados pelo licor de cozimento.

Após esse período de rápido decréscimo, a variação do número kappa torna-se mais suave, correspondendo aos estádios onde há a presença de uma lignina residual de mais difícil remoção, devido à sua alteração química. Os resultados obtidos situaram-se dentro do esperado, pois temperaturas mais elevadas conduzem a uma deslignificação maior e, como conseqüência direta, menores valores de número kappa são obtidos. Os valores finais de número kappa são os normalmente obtidos em celuloses kraft não-branqueadas.

4.4.3. Lignina residual

Os valores médios relativos ao teor de lignina residual, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de

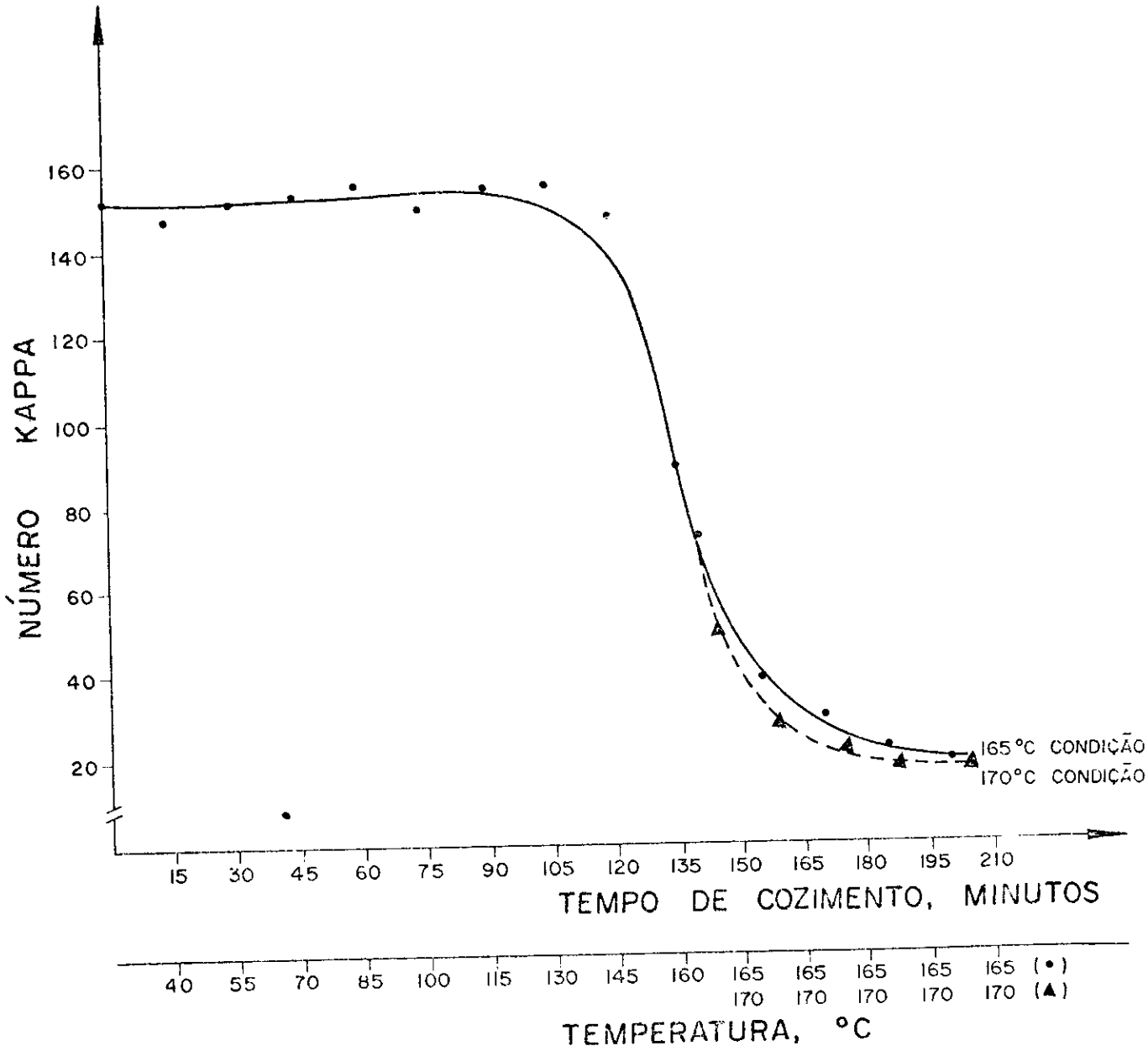


FIGURA 4 - Variação do número kappa na fração sólida, em relação ao tempo de cozimento.

cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 6 e 7.

Nenhum dos modelos testados se ajustou aos dados experimentais. Decidiu-se, então, representar graficamente a variação do teor de lignina residual dos materiais em função do tempo de cozimento. Adotou-se para isso procedimento similar ao mencionado para o item número kappa, dividindo-se em fases de comportamento para a propriedade. Da mesma forma, a partir de 135 minutos, desenharam-se duas curvas, uma representando a variação dos tratamentos, cuja temperatura máxima era de 165°C, e outra, para aqueles onde a temperatura era de 170°C. A Figura 5 mostra essas variações gráficas.

Os resultados evidenciam um decréscimo suave do teor de lignina da madeira no início do cozimento. Em temperaturas ao redor de 140°C, inicia-se a fase de intensa deslignificação e nessa hora, a penetração dos cavacos pelo licor de cozimento já era completa (BUSNARDO e FOELKEL, 1979). A partir desse momento, a remoção de lignina é evidente, conforme pode ser observado na Figura 5.

Nos estádios finais de cozimento, observa-se uma lignina mais difícil de ser removida. Esse comportamento é devido ao fato dessa lignina estar quimicamente alterada e de mais difícil solubilização na solução alcalina de cozimento.

A temperatura tem sido relatada como o fator mais importante para a deslignificação (HOBDEN, 1956). Na pesquisa, os tratamentos com temperaturas mais elevadas tive

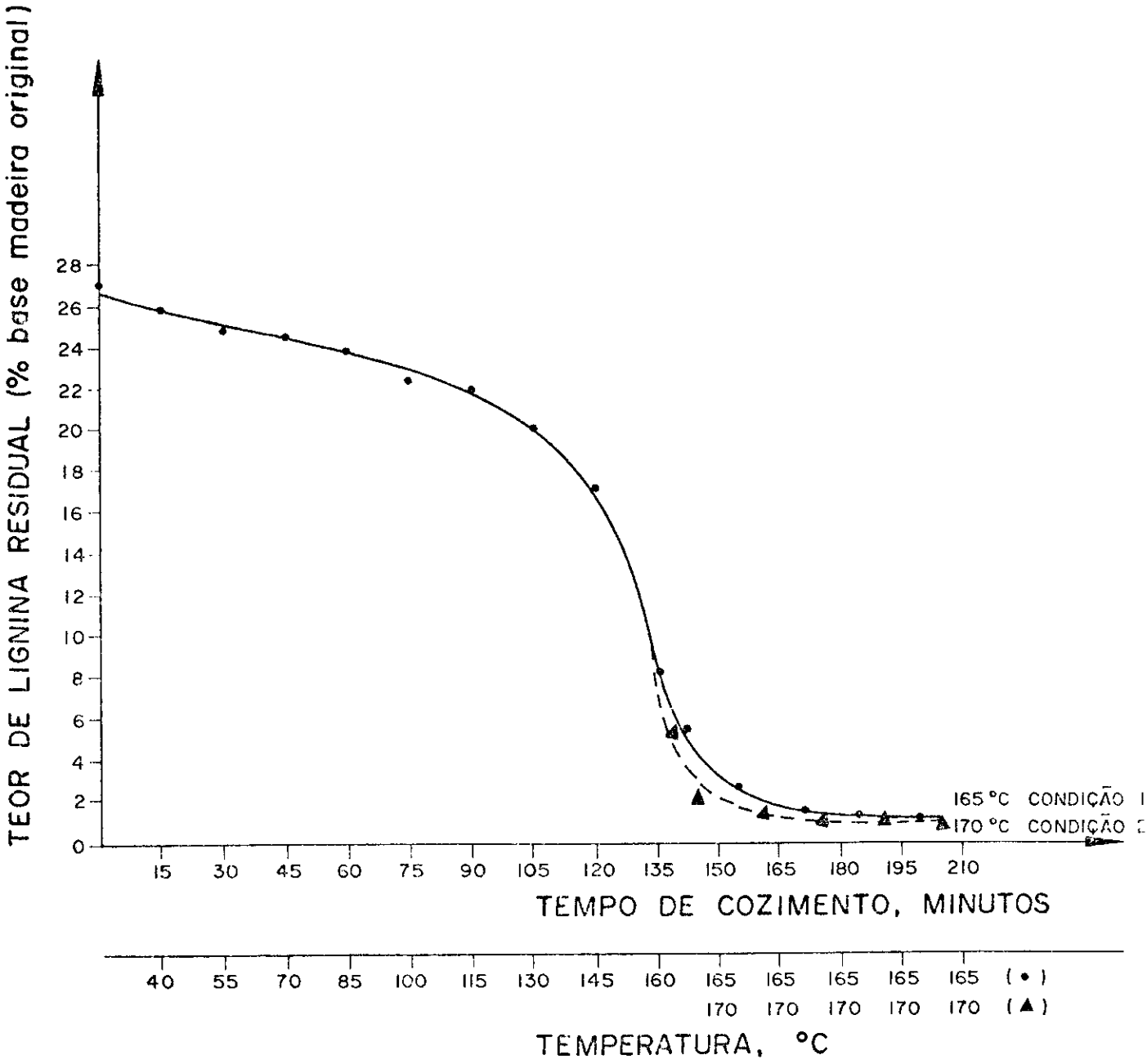


FIGURA 5 - Variação do teor de lignina residual na fração sólida, em relação ao tempo de cozimento.

ram remoção mais rápida da lignina, o que se confirma com os dados de KLEINERT (1966) e de MARQUES *et alii* (1979).

4.4.4. Pentosanas residuais

Os valores médios relativos ao teor de pentosanas, expressos em porcentagem base madeira a.s. original, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 6 e 7. As análises da variância para essa propriedade estão sumariadas no Quadro 8.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, revelou que o modelo cúbico foi o que melhor se ajustou aos dados dos tratamentos referentes às máximas temperaturas de 165°C e 170°C. A representação gráfica desses modelos consta das Figuras 6 e 7.

As análises dos Quadros 6 e 7 e das Figuras 6 e 7 revelam que um rápido decréscimo no teor de pentosanas ocorre no período inicial do cozimento, principalmente a partir do tempo de 45 minutos, que corresponde a uma temperatura de 70°C. Possivelmente, a remoção não era maior nas temperaturas mais baixas devido aos cavacos não estarem ainda totalmente penetrados pelo licor. A facilidade de remoção de pentosanas por solução alcalina é bem conhecida (FOELKEL *et alii*, 1980; WALTERS, 1959). Para o processo kraft, tem-se demonstrado que um aumento na temperatura intensifica a remoção de pentosanas (WALTERS, 1959). Por outro lado, HOBDEN (1956) afirmou que a uma determinada tem-

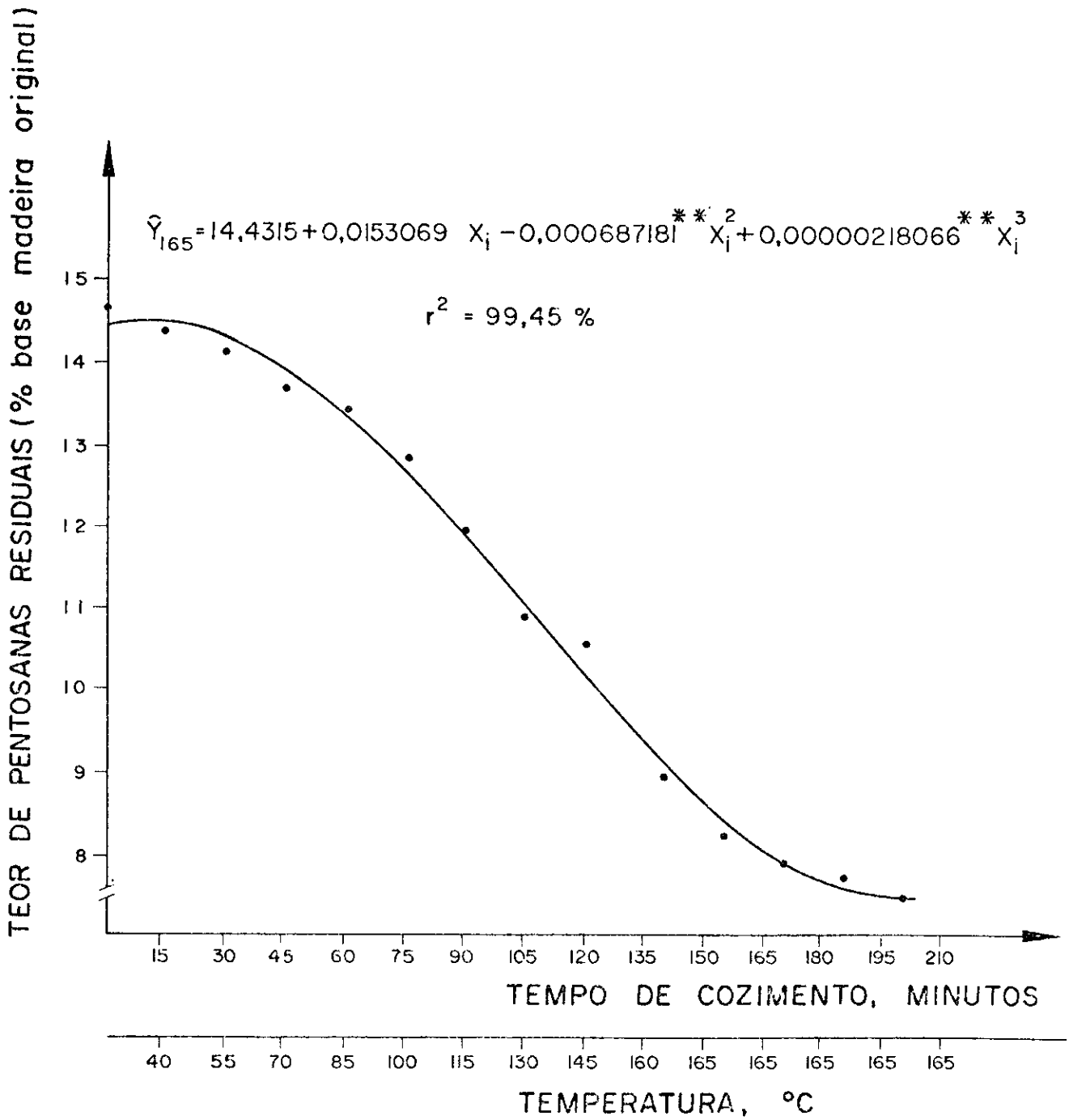


FIGURA 6 - Variação do teor de pentosanas residuais na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade; **significativo ao nível de 1% de probabilidade).

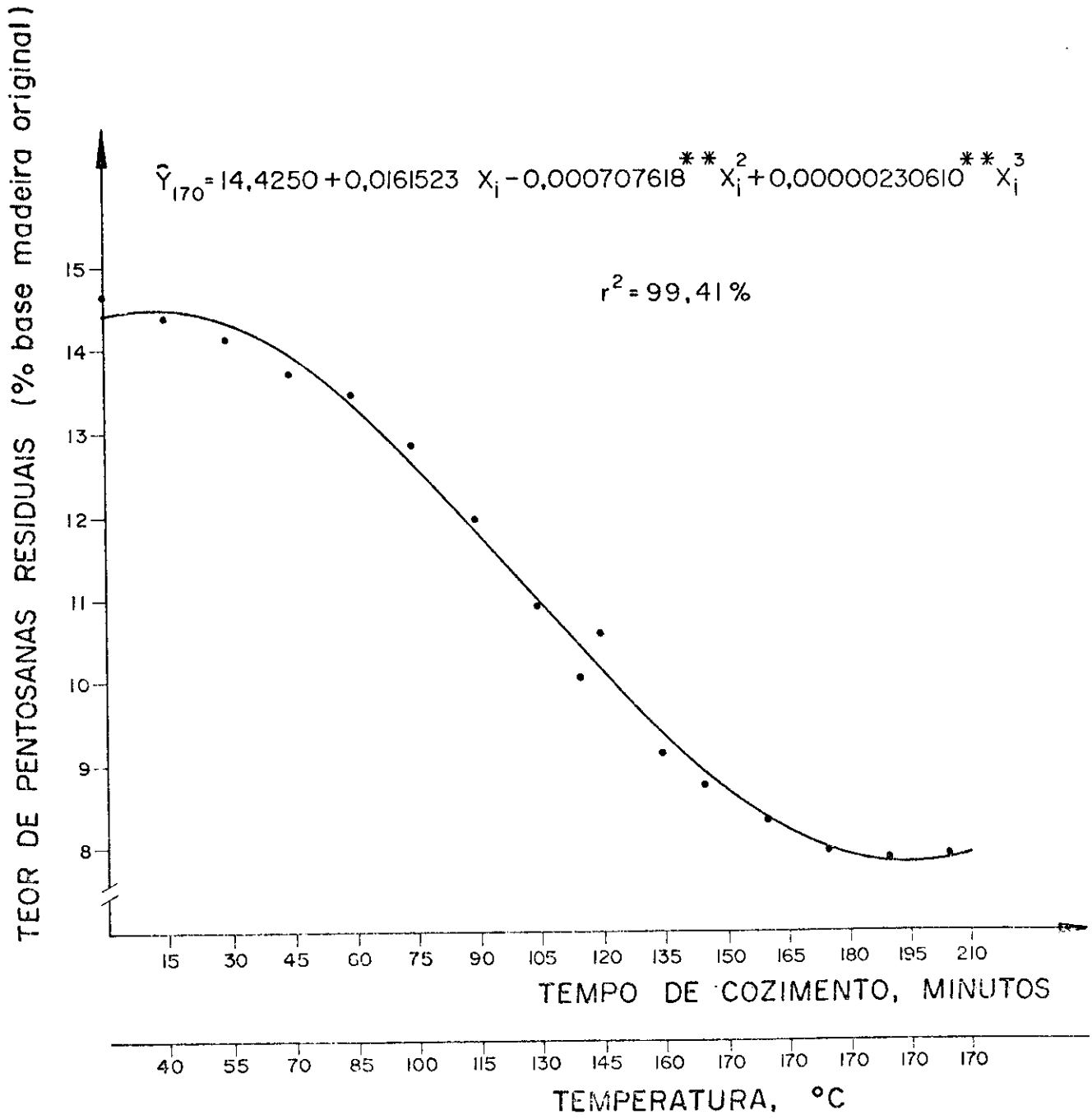


FIGURA 7 - Variação do teor de pentosanas residuais na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade; **significativo ao nível de 1% de probabilidade).

peratura, o fator primordial para a remoção de pentosanas era a carga de hidróxido de sódio aplicada.

Nos estádios iniciais do cozimento, uma considerável porção de hemiceluloses contendo galactose é dissolvida, e, durante o período de elevação de temperatura, há um decréscimo nas porcentagens de arabinose e galactose (HOBDEN, 1956). A remoção de carboidratos é distribuída entre os mais importantes componentes das hemiceluloses, as mananas e as xilanas. Até 100°C, a remoção de glucomananas é baixa, mas em temperaturas em torno de 100 a 130°C, cerca de 50% da manana total da madeira é dissolvida. Desta forma, as mananas da madeira podem ser divididas em duas frações, uma que é facilmente solubilizada e rapidamente destruída, durante o período de elevação de temperatura, e outra fração, que é tão resistente quanto a própria celulose (AURELL e HARTLER, 1965).

Para as xilanas, o oposto é verdadeiro. Em temperatura abaixo de 140°C, a quantidade de xilana removida é pequena, mas a altas temperaturas, a remoção de xilanas é significativa. A remoção é devida, em parte, à dissolução das moléculas de xilana, e, em parte, em razão da hidrólise alcalina e degradação através da reação de descascamento.

Para outros autores, como MARENGO *et alii* (1980), a remoção de hemiceluloses de polpas de eucalipto ocorria com maior intensidade às mais baixas temperaturas, num comportamento diferente àquele relatado por AURELL e HARTLER (1965) e por WALTERS (1959).

De acordo com KERR e HART (1953), em temperaturas superiores a 140°C, inicia-se a fase de deslignificação propriamente dita. Enquanto a lignina está sendo removida, algum carboidrato que a acompanha é predominantemente pentosana.

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

4.4.5. Holocelulose residual

Os valores médios relativos ao teor de holocelulose, expressos em porcentagem, base madeira a.s. original, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 6 e 7. As análises da variância para essa propriedade estão sumariadas no Quadro 8.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, revelou que o modelo cúbico foi o que melhor se ajustou aos dados dos tratamentos referentes às máximas temperaturas de 165°C e 170°C. A representação gráfica desses

modelos consta nas Figuras 8 e 9.

A análise das Figuras 8 e 9 mostra que a remoção de holocelulose ocorre ao longo de toda a fase de elevação da temperatura de cozimento e persiste na máxima temperatura até cerca da metade do tempo desta. Inclusive, o tipo de curva em função do tempo, para o teor de holocelulose residual, é muito semelhante àquele para o teor de pentosanas residuais, embora a curva para a variação do teor de pentosanas ter decréscimo mais abrupto na fase de deslignificação intensa.

Praticamente, não foram notadas diferenças entre os modelos ajustados aos dados dos tratamentos, cuja temperatura máxima era 165°C, e aos dados daqueles cuja temperatura máxima era de 170°C.

4.4.6. Solubilidade em NaOH 1%

Os valores médios relativos à solubilidade em NaOH 1% das frações sólidas, expressos em porcentagem base madeira a.s. original, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 6 e 7. As análises da variância para essa propriedade estão sumariadas no Quadro 8.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo linear foi o que melhor se ajustou aos dados dos tratamentos, onde a temperatura máxima era 165°C, e que o modelo quadrático foi o mais apropriado para os tratamentos, onde a temperatura máxima era de

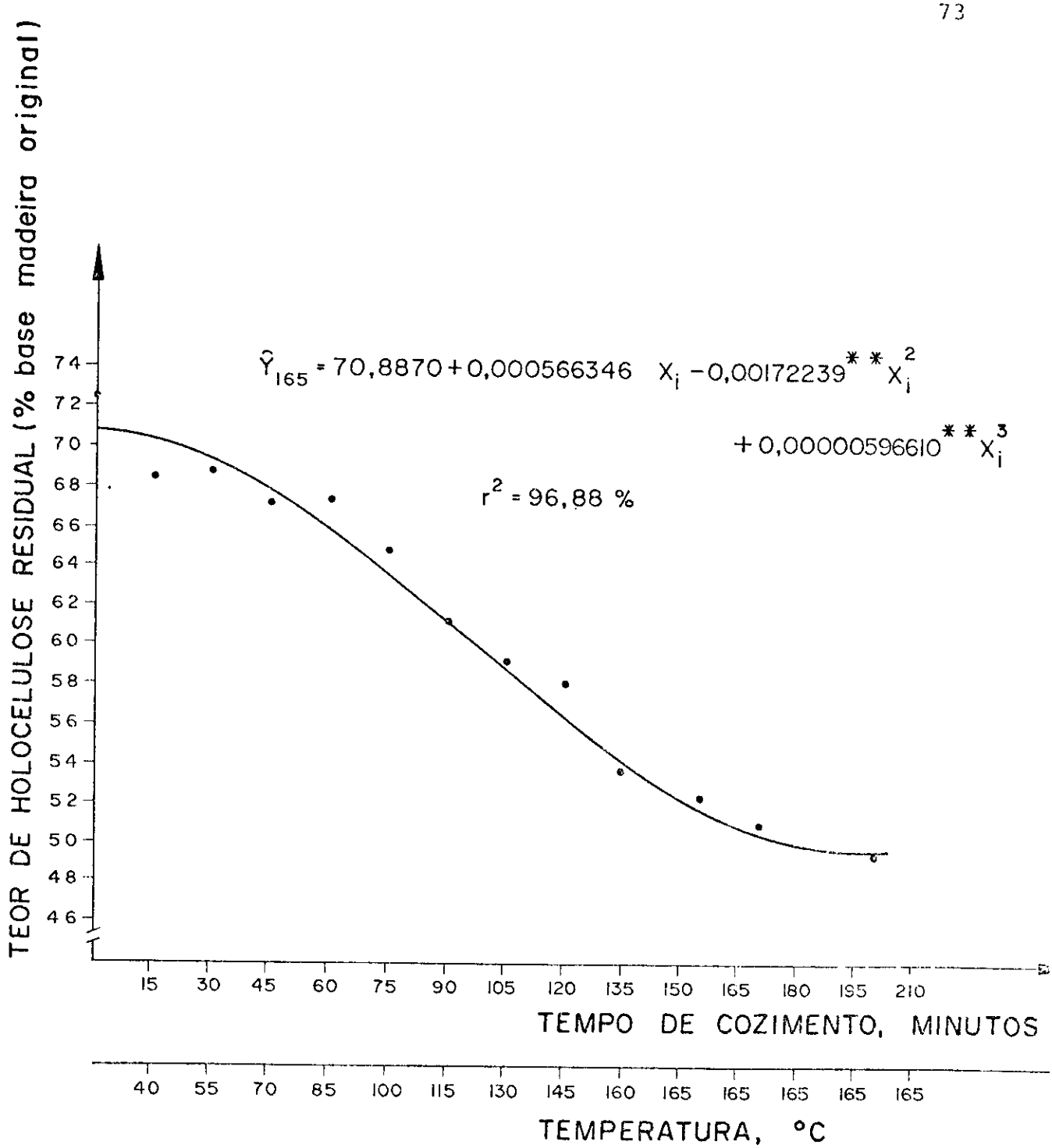


FIGURA 8 - Variação do teor de holocelulose residual na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade; **significativo ao nível de 1% de probabilidade).

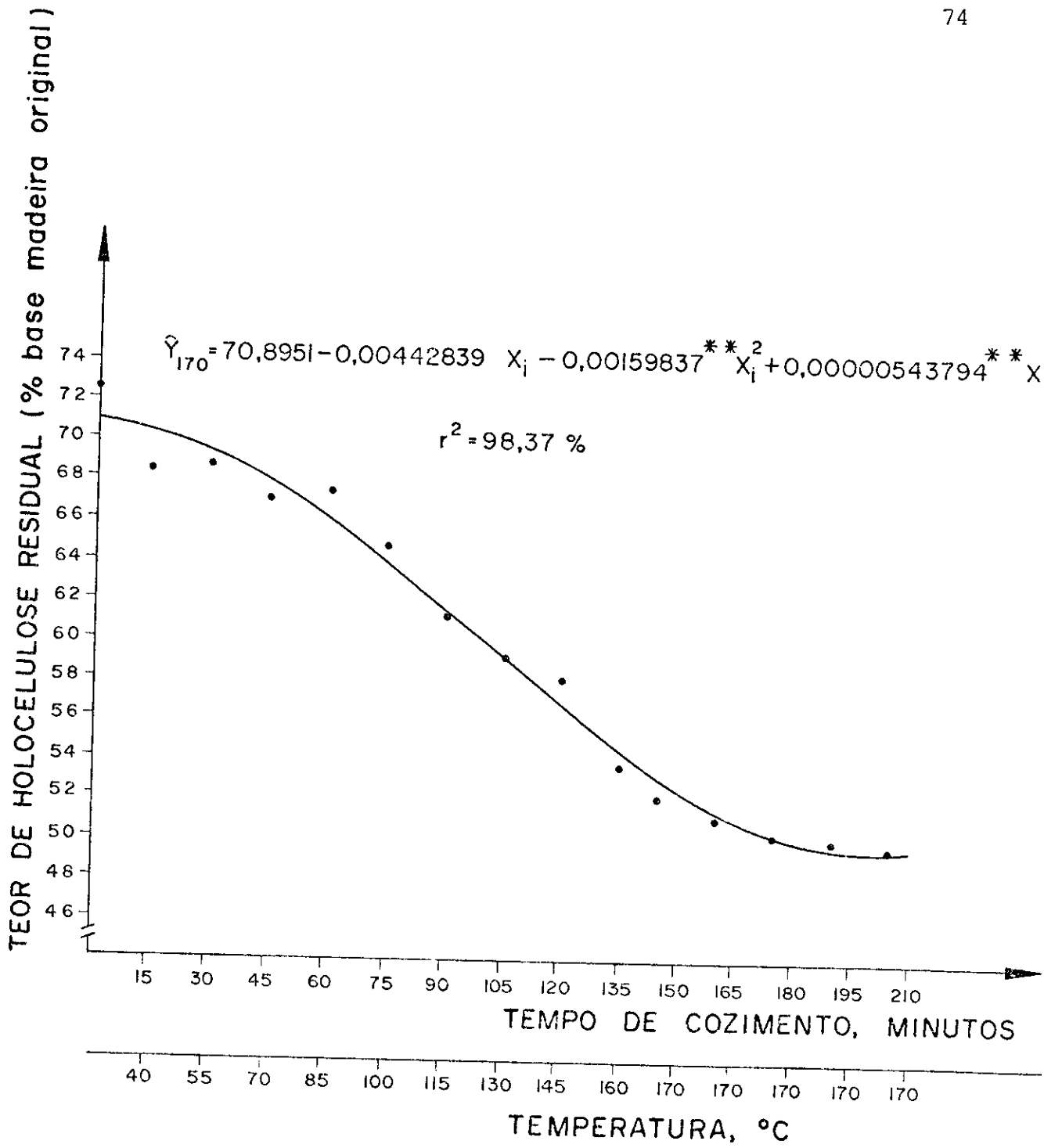


FIGURA 9 - Variação do teor de holocelulose residual na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (* significativo ao nível de 5% de probabilidade; **significativo ao nível de 1% de probabilidade).

170°C.

As Figuras 10 e 11 mostram a representação gráfica desses modelos.

Os resultados indicaram uma redução gradual na solubilidade da fração sólida em NaOH 1%, quando essa propriedade era expressa base madeira a.s. original. Essa análise está diretamente associada ao teor de carboidratos de cadeias curtas da madeira, como por exemplo, hemiceluloses de baixo peso molecular e fragmentos de celuloses degradadas. É, portanto, perfeitamente lógico o modelo decrescente encontrado para essa propriedade em função do tempo de cozimento, pois, conforme já visto, ocorre uma remoção de hemiceluloses e mesmo de celuloses degradadas ao longo do mesmo. Nos estádios finais do cozimento, notou-se uma tendência da solubilidade em NaOH 1% de se estabilizar. Isso é reflexo, sem dúvida, da maior resistência da fração de carboidratos residuais a uma solução alcalina também já mais pobre em álcali.

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

4.5. Fator H

Os valores médios relativos ao fator H, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 6 e 7. As análises da variância para essa propriedade estão sumariadas no Qua

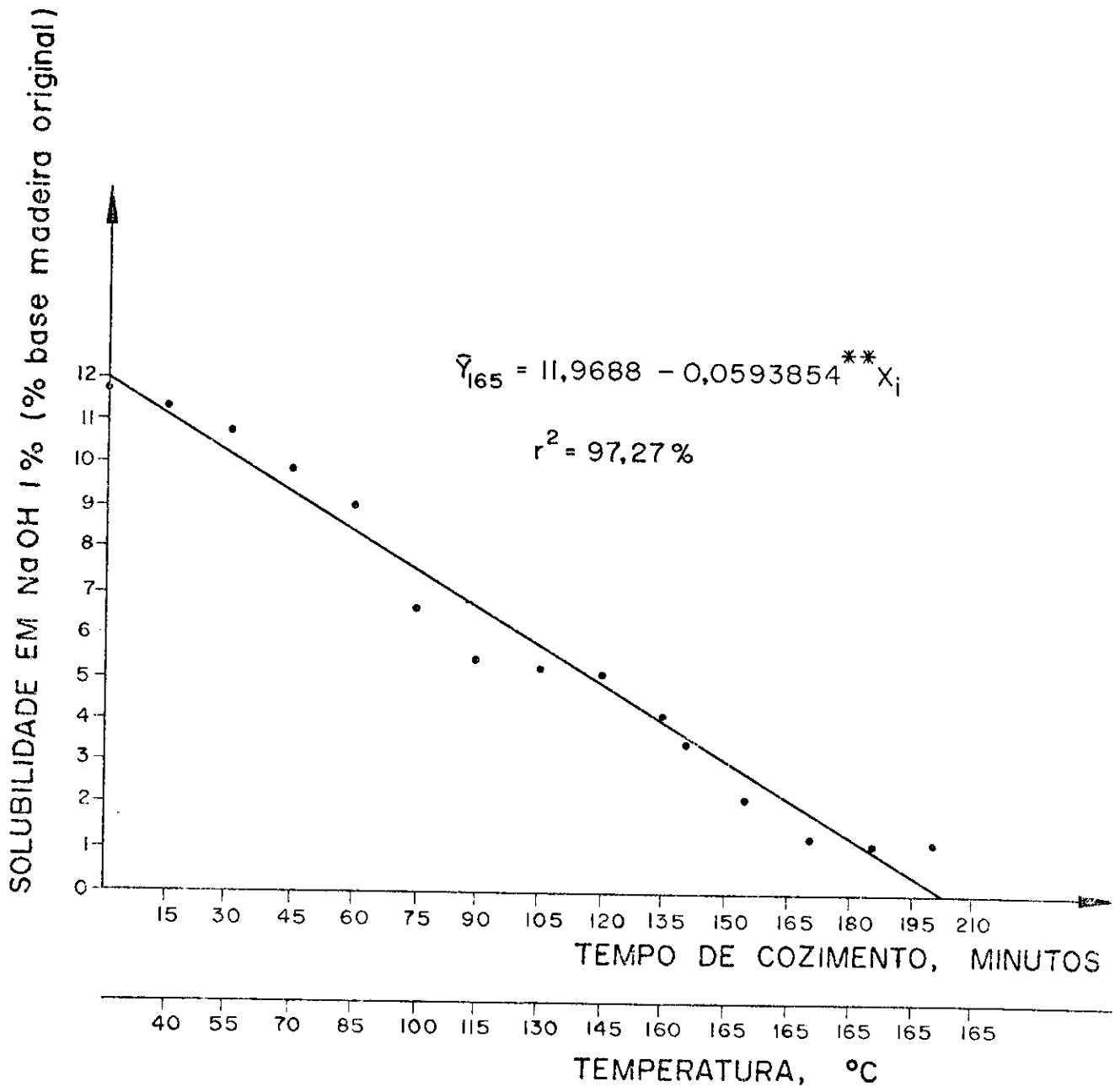


FIGURA 10 - Variação da solubilidade em *NaOH* 1% na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade).

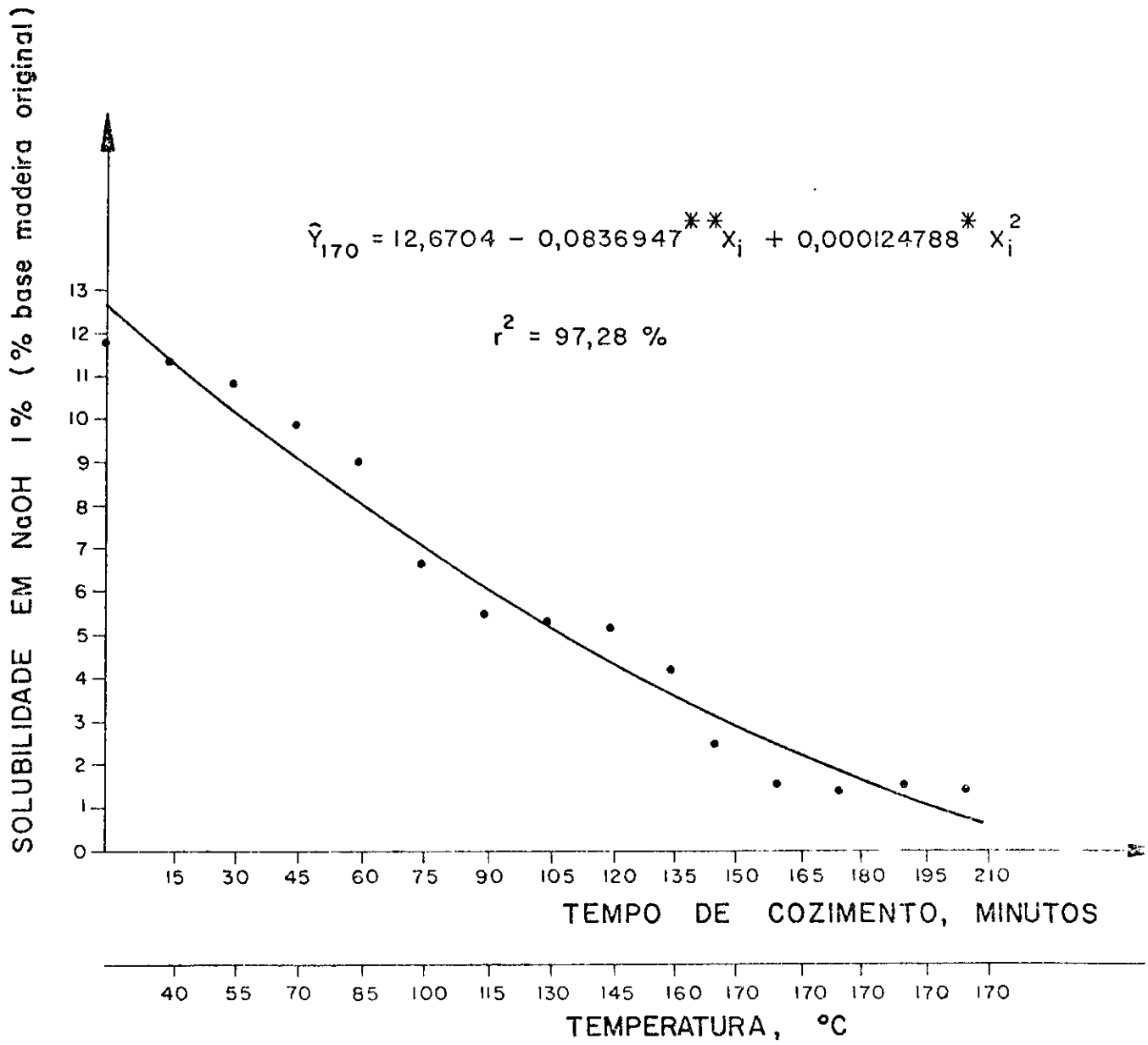


FIGURA 11 - Variação da solubilidade em *NaOH* 1% na fração sólida, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade; **significativo ao nível de 1% de probabilidade).

dro 8.

Conforme anteriormente mencionado, para o ajustamento de modelos aos dados de fator H, utilizou-se a variável "Dummy", uma vez que se observaram duas fases bem distintas ao longo dos tratamentos estudados, para cada uma das condições (1 e 2) de cozimento.

O modelo geral da equação de regressão estimada, as equações para as duas fases e os gráficos correspondentes encontram-se nas Figuras 12 e 13.

O fator H, desenvolvido por VROOM (1957), utilizando-se de valores relativos de taxa de deslignificação para a madeira de *Picea*, tem sido utilizado em alguns casos para controle de cozimento de madeiras de eucalipto. Alguns autores, porém, questionam a validade do mesmo para tal (BUGAJER *et alii*, 1979). A sugestão desses autores é que o fator H deve ser utilizado com certas restrições para o cozimento kraft de eucalipto, pois, pelo fato do eucalipto requerer fator H baixo, as influências de tempo são muito acentuadas.

A diferença entre os fatores H para as duas situações ensaiadas, ou seja, para os tratamentos com temperaturas máximas de 165° e 170°C, foi bastante significativa. Valores acentuadamente mais altos, ao mesmo tempo de cozimento foram obtidos para os tratamentos com temperaturas mais altas.

Os valores encontrados para a temperatura de 165° C estão coerentes com os citados por LEON (1977) e PACINI (1978), que estabeleceram um limite de 700 para o fator H,

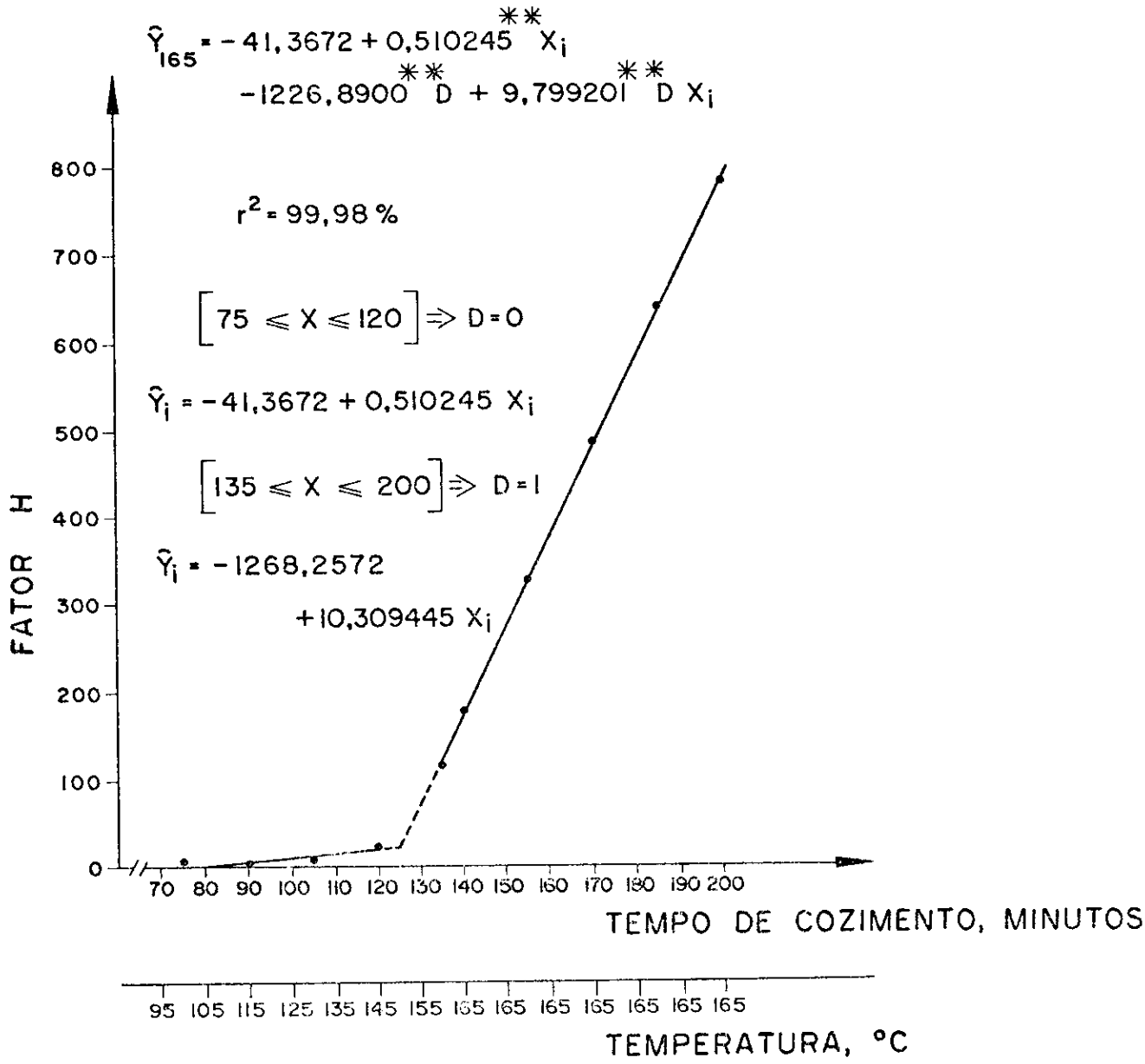


FIGURA 12 - Fator H, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade; **significativo ao nível de 1% de probabilidade).

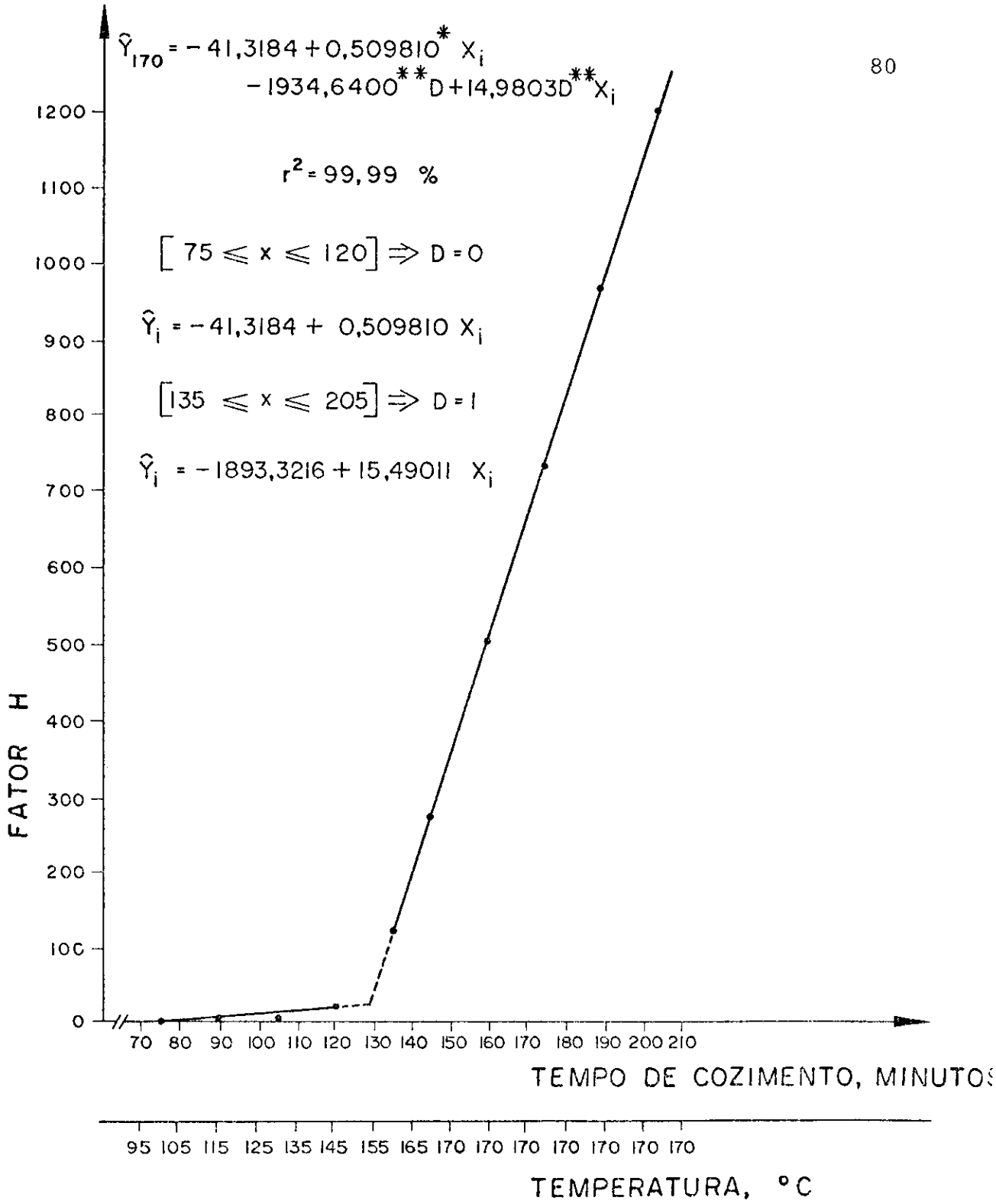


FIGURA 13 - Fator H, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade; **significativo ao nível de 1% de probabilidade).

para o *Eucaliptus saligna*.

Valores de fator H mais elevados conduziram a um menor teor de lignina residual, comprovado pelas determinações de lignina e número kappa efetuadas nas polpas obtidas aos mais diversos tratamentos. Estes resultados estão de acordo com os citados por HATTON (1976), de que o número kappa é uma função do fator H, porém, no caso de folhosas, esse deve ser usado com restrições, devido à grande variação da composição química das madeiras.

4.6. Licor residual

Os resultados médios encontrados para as análises dos licores residuais dos cozimentos estão apresentados nos Quadros 9 e 10. Os resultados estatísticos simplificados para análise da variância da regressão para esses parâmetros estão mostrados no Quadro 11.

4.6.1. pH

Os valores médios, relativos a pH do licor residual para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa propriedade estão sumariadas no Quadro 11.

Para o pH, nenhum dos modelos estatísticos testados se ajustou aos dados experimentais globais, isso porque , no início do cozimento, até ao tempo de 75 minutos, o pH permanecia no seu valor máximo de 14, em um patamar inalte

QUADRO 9 - Valores médios para as características do licor residual do cozimento - Temperatura máxima de cozimento 165°C (Condição 1)

Tempo (min)	*0*	*15*	*30*	*45*	*60*	*75*	*90*	*105*	*120*	*135*	*140*	*155*	*170*	*185*	*200*
Temperatura (°C)	*(amb.)*	*(40)*	*(55)*	*(70)*	*(85)*	*(100)*	*(115)*	*(130)*	*(145)*	*(160)*	*(165)*	*(165)*	*(165)*	*(165)*	*(165)*
pH	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	13,95	13,88	13,80	13,69	13,65	13,35	13,20	13,15	13,00
$NaOH$, $g/\ell\ Na_2O$	26,23	23,41	22,27	20,72	20,01	18,41	17,25	14,54	12,83	7,64	7,42	6,96	5,02	4,34	4,40
Na_2S, $g/\ell\ Na_2O$	8,77	8,37	8,15	7,86	7,85	7,66	7,43	7,04	6,15	5,60	5,35	5,14	4,98	4,58	4,40
Na_2CO_3, $g/\ell\ Na_2O$	0,90	1,19	1,26	2,08	1,86	2,26	3,06	4,89	6,10	8,52	9,59	10,18	11,66	12,59	13,03
Na_2CO_3, $g/\ell\ Na_2O$	0,008	0,013	0,022	0,030	0,048	0,050	0,049	0,049	0,040	0,028	0,049	0,049	0,049	0,049	0,049
Na_2SO_4 $g/\ell\ Na_2O$	0,043	0,089	0,140	0,169	0,182	0,190	0,246	0,287	0,290	0,299	0,307	0,312	0,312	0,320	0,330
$Na_2S_2O_3$, $g/\ell\ Na_2O$	0,121	0,170	0,190	0,201	0,219	0,232	0,246	0,262	0,267	0,272	0,282	0,292	0,296	0,302	0,311
Na_2S_x, $g/\ell\ Na_2O$	0,048	0,062	0,078	0,078	0,092	0,134	0,230	0,337	0,385	0,417	0,585	0,760	0,805	0,923	0,997
Álcali ativo, $g/\ell\ Na_2O$	34,99	31,78	30,42	28,58	27,85	26,06	24,68	21,57	18,98	13,24	12,77	12,10	10,00	8,91	7,97
Álcali total, $g/\ell\ Na_2O$	35,90	33,17	31,70	30,69	29,76	28,37	27,79	26,51	25,11	21,78	22,40	22,32	21,70	21,55	21,27
Álcali efetivo, $g/\ell\ Na_2O$	30,49	27,60	26,35	24,66	23,93	22,24	20,97	18,06	15,91	10,44	10,10	9,53	7,51	6,63	5,78
Sulfididade, %	25,06	26,35	26,79	27,51	28,17	29,38	30,11	32,64	32,40	42,30	41,90	42,48	49,80	51,40	55,21
Atividade, %	97,50	96,41	96,03	93,23	93,74	92,05	88,99	81,55	75,67	60,87	57,17	54,54	46,17	41,42	37,96
Eficiência de caustificação, %	96,70	95,18	94,65	90,90	91,50	89,10	84,97	74,86	67,76	47,27	43,69	40,93	30,11	25,62	21,51
Eficiência de redução, %	99,52	98,95	98,32	97,80	97,73	97,59	96,80	96,09	95,50	94,93	94,55	94,28	94,10	93,43	93,03
Teor de sólidos, %	4,29*	5,52	5,98	6,01	6,10	6,38	7,32	7,41	8,87	9,24	10,09	11,74	12,71	13,29	13,75
Matéria orgânica, %	7,30*	7,63	10,84	13,09	16,79	24,54	30,02	33,75	39,83	46,98	53,58	61,52	69,58	70,33	72,74
Matéria inorgânica, %	92,70*	92,37	89,16	86,91	83,21	75,46	69,98	66,25	60,17	53,02	42,52	30,28	27,29	29,67	27,26
Densidade, g/cm^3	1,043	1,044	1,045	1,046	1,047	1,048	1,049	1,050	1,056	1,058	1,059	1,064	1,066	1,069	1,071
Densidade, °Bé	5,90	6,00	6,10	6,20	6,30	6,50	6,80	7,05	7,85	8,00	8,20	8,80	8,85	9,20	9,40

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

QUADRO 10 - Valores médios para as características do licor residual do cozimento - Temperatura máxima de cozimento 170°C (Condição 2)

Tempo (min)	*0*	*15*	*30*	*45*	*60*	*75*	*90*	*105*	*120*	*135*	*145*	*160*	*175*	*190*	*205*
Temperatura (°C)	*(amb.)*	*(40)*	*(55)*	*(70)*	*(85)*	*(100)*	*(115)*	*(130)*	*(145)*	*(160)*	*(170)*	*(170)*	*(170)*	*(170)*	*(170)*
pH	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	13,95	13,88	13,80	13,69	13,35	13,23	13,00	12,90	12,65
$NaOH$, $g/\ell\ Na_2O$	26,23	23,41	22,27	20,72	20,01	18,41	17,25	14,54	12,83	7,64	8,03*	5,43	4,90	4,73	3,95
Na_2S, $g/\ell\ Na_2O$	8,77	8,37	8,15	7,86	7,85	7,66	7,43	7,04	6,15	5,60	5,63*	5,09	4,79	4,58	4,24
Na_2CO_3, $g/\ell\ Na_2O$	0,90	1,19	1,26	2,08	1,86	2,26	3,06	4,89	6,10	8,52	8,60*	11,29	12,04	12,28	13,31
Na_2SO_3, $g/\ell\ Na_2O$	0,008	0,013	0,022	0,030	0,048	0,050	0,049	0,049	0,040	0,028	0,049	0,049	0,049	0,049	0,049
Na_2SO_4, $g/\ell\ Na_2O$	0,043	0,089	0,140	0,169	0,182	0,190	0,246	0,287	0,290	0,299	0,300*	0,280	0,299	0,305	0,303
$Na_2S_2O_3$, $g/\ell\ Na_2O$	0,121	0,170	0,190	0,201	0,219	0,232	0,246	0,262	0,267	0,272	0,278	0,299	0,316	0,322	0,337
Na_2S_x, $g/\ell\ Na_2O$	0,048	0,062	0,078	0,078	0,092	0,134	0,230	0,337	0,385	0,417	0,585	0,610	0,743	0,755	0,839
Álcali ativo, $g/\ell\ Na_2O$	34,99	31,78	30,42	28,58	27,85	26,06	24,68	21,57	18,98	13,24	13,26*	10,52	9,69	9,30	8,19
Álcali total, $g/\ell\ Na_2O$	35,90	33,17	31,70	30,69	29,76	28,37	27,79	26,51	25,11	21,78	22,12	21,86	21,78	21,63	21,55
Álcali efetivo, $g/\ell\ Na_2O$	30,49	27,60	26,35	24,66	23,93	22,24	20,97	18,06	15,91	10,44	10,49*	7,98	7,30	7,02	6,07
Sulfididade, %	25,06	26,35	26,79	27,51	28,17	29,38	30,11	32,62	32,40	42,30	42,38*	48,38	49,44	49,25	51,77
Atividade, %	97,50	96,41	96,03	92,23	93,74	92,05	88,99	81,55	75,67	60,84	60,97*	48,21	44,60	43,11	38,10
Eficiência de caustificação, %	96,70	95,18	94,65	90,90	91,50	89,10	84,97	74,86	67,75	47,27	48,00*	32,44	29,83	27,80	22,89
Eficiência de redução, %	99,52	98,95	98,32	97,80	97,73	97,59	96,80	96,09	95,50	94,93	95,04*	94,79	94,13	93,76	93,32
Teor de sólidos, %	4,29*	5,52	5,98	6,01	6,10	6,38	7,32	7,41	8,87	9,24	10,50	12,71	13,75	13,93	15,02
Matéria orgânica, %	7,30*	7,63	10,84	13,09	16,79	24,54	30,02	33,75	39,83	46,98	57,48	69,72	72,71	73,80	75,09
Matéria inorgânica, %	92,70*	92,37	89,16	86,91	83,21	75,46	69,98	66,25	60,17	53,02	42,52	30,28	27,79	26,20	24,91
Densidade, g/cm^3	1,043	1,044	1,045	1,046	1,047	1,048	1,049	1,050	1,056	1,058	1,063	1,067	1,069	1,070	1,090
Densidade, °Bé	5,90	6,00	6,10	6,20	6,30	6,50	6,80	7,05	7,85	8,00	8,50	9,00	9,30	9,40	11,50

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

QUADRO 11 - Resultados estatísticos para análise da variância da regressão para as características do licor residual de cozimento, relativos aos tratamentos cujas máximas temperaturas eram de 165°C e 170°C

Parâmetro	165°C			170°C		
	G.L. devido à regressão	G.L. independente da regressão	F	G.L. devido à regressão	G.L. independente da regressão	F
pH	2	7	139,45**	2	7	184,34**
$NaOH$	4	9	287,59**	4	9	388,73**
Na_2S	4	10	570,05**	4	9	2.128,92**
Na_2CO_3	2	12	181,24**	2	11	169,33**
Na_2SO_3	1	4	106,43**	1	4	106,43**
Na_2SO_4	2	12	374,97**	2	11	194,60**
$Na_2S_2O_3$	3	11	405,23**	3	11	423,29**
Na_2Sx	2	12	298,81**	2	12	277,82**
Álcali ativo	3	11	218,11**	3	10	202,27**
Álcali total	2	12	230,07**	2	12	209,81**
Álcali efetivo	3	11	220,54**	3	10	201,06**
Sulfididade	2	12	222,83**	2	11	99,79**
Atividade	2	12	177,13**	2	11	144,34**
Eficiência de caustificação	2	12	152,18**	2	11	119,82**
Eficiência de redução	1	13	1.106,82**	1	12	937,13**
Teor de sólidos	2	11	242,04**	2	11	229,20**
Matéria orgânica	3	10	415,58**	3	10	247,54**
Matéria inorgânica	3	10	179,80**	3	10	247,76**
Densidade (g/cm^3)	2	12	400,69**	2	12	120,28**
Densidade (°Bé)	2	12	251,44**	2	12	191,00**

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade

rado. Dessa forma, procuraram-se ajustar modelos matemáticos a partir desse tempo de cozimento, pois na fase inicial, a equação seria uma reta com ordenada constante igual a 14,00. O modelo matemático que mais representava a variação dos dados, para os tratamentos correspondentes às duas condições de cozimento, foi o da raiz quadrada. A representação gráfica dos modelos consta nas Figuras 14 e 15.

A análise das Figuras 14 e 15 permite observar que o pH decrescia com o desenvolvimento do cozimento, mais notadamente para os tratamentos cuja temperatura máxima era de 170°C. Tal comportamento é esperado, pois o pH é função do álcali residual, o qual é diminuído com o desenrolar do cozimento por reações de consumo pelas substâncias orgânicas da madeira.

O estudo do pH é do mais alto significado, embora sendo uma medida indireta da alcalinidade do sistema. Isso porque o pH afeta não apenas o estado de ionização dos íons hidrossulfeto, como pelo fato do decréscimo do pH provocar reprecipitação de componentes orgânicos dissolvidos no licor residual, como carboidratos e lignina, os quais afetam as propriedades finais da polpa obtida. Se o pH decrescer a valores abaixo de certos níveis críticos, podem ocorrer a precipitação e sorção de fragmentos de lignina pelas fibras, causando um aumento do número kappa, ao invés de uma diminuição, quando o cozimento prossegue. Essa é uma situação típica de insuficiência de álcali no cozimento. A precipitação de lignina, embora aumente ligeiramente o rendimento, conduz a uma redução na alvura e a uma

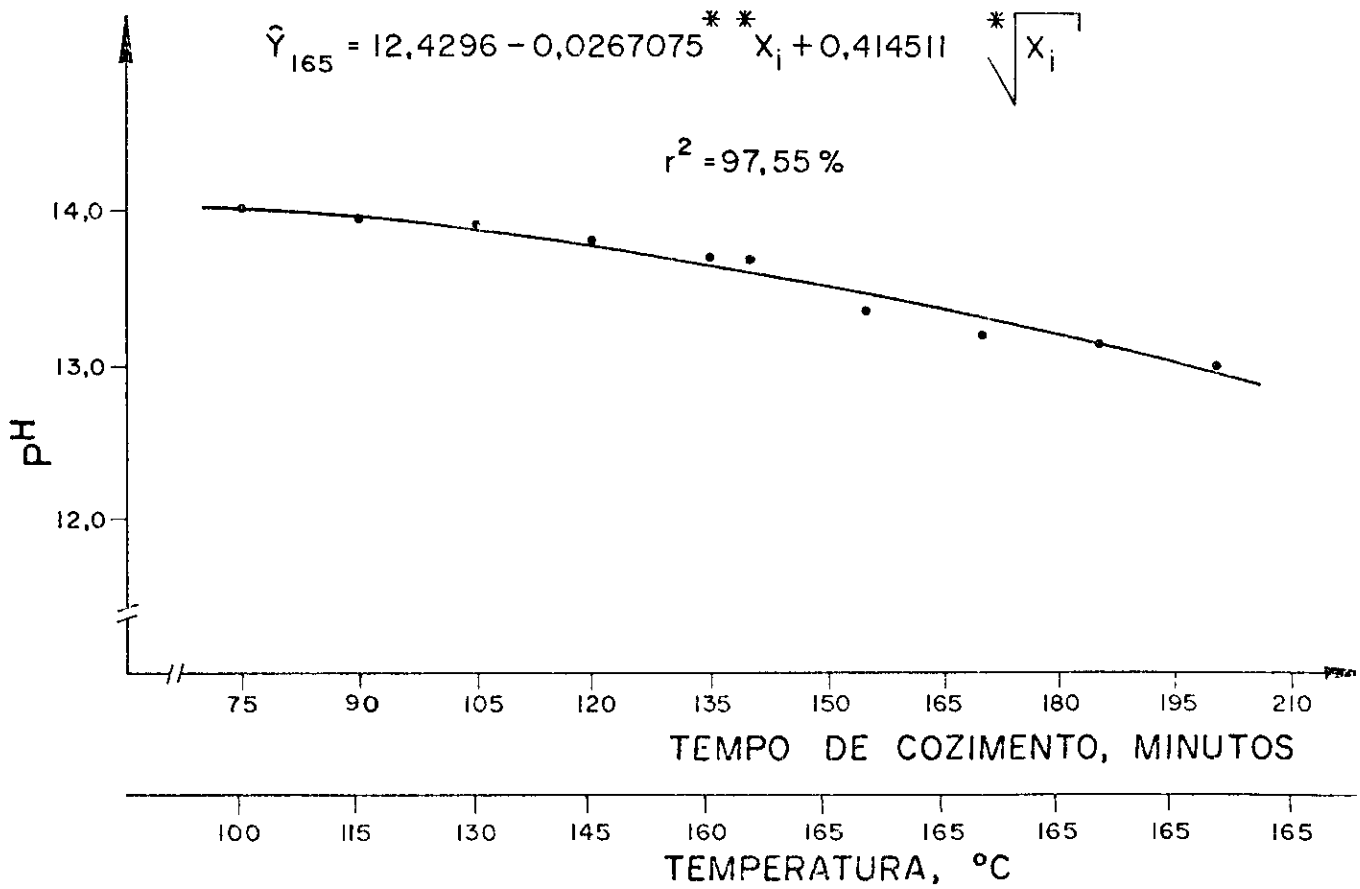


FIGURA 14 - Variação do pH do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade; **significativo ao nível de 1% de probabilidade).

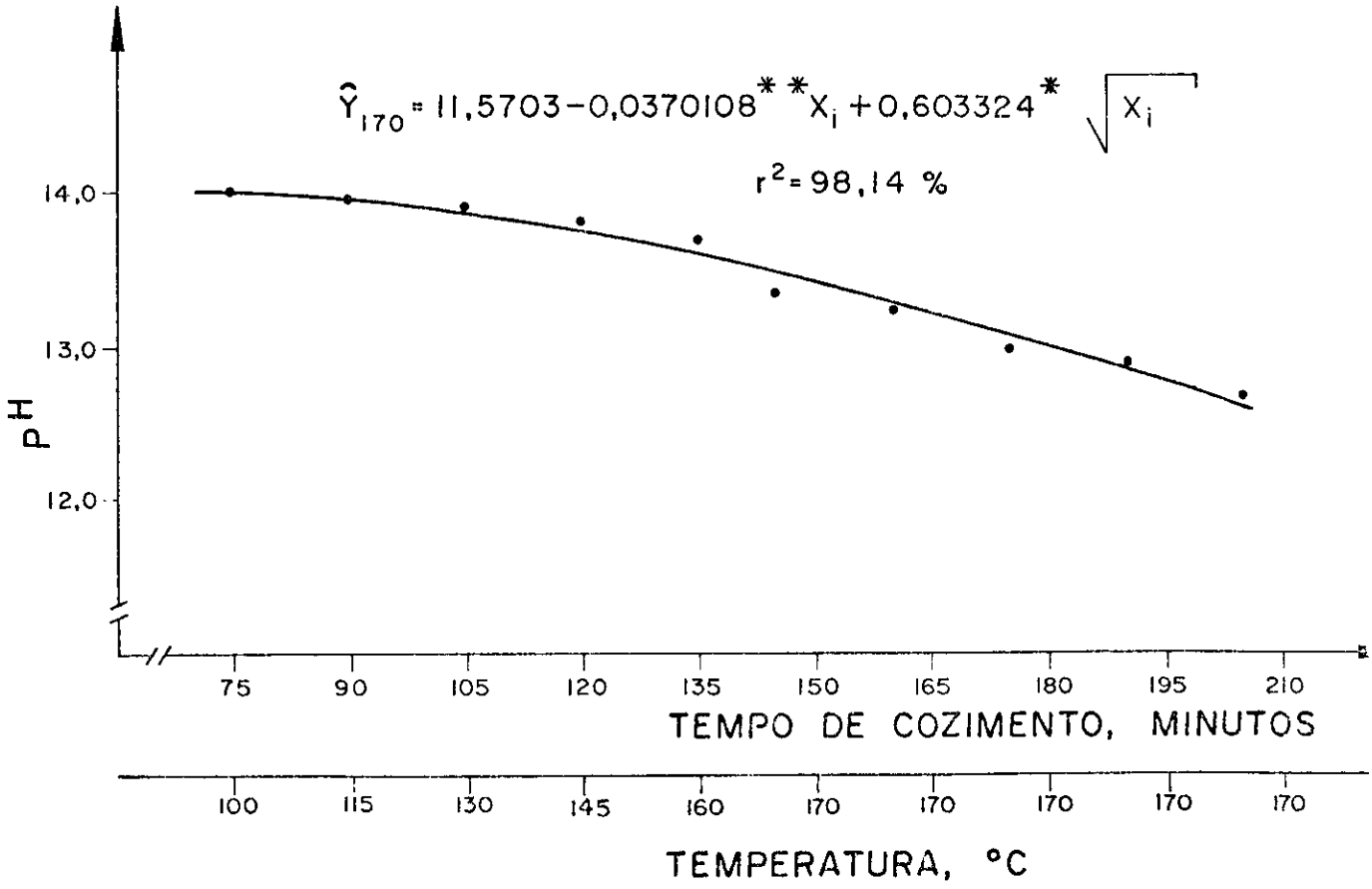


FIGURA 15 - Variação do pH do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade; **significativo ao nível de 1% de probabilidade).

exigência maior de produtos químicos onerosos no branqueamento.

4.6.2. NaOH

Os valores médios relativos à concentração em NaOH do licor residual de cozimento, expressos em g/l como Na_2O, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa característica estão sumariadas no Quadro 11.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo polinomial do 4º grau foi o que melhor se ajustou aos mesmos. As representações gráficas das variações da concentração de NaOH, em função do tempo de cozimento, estão mostradas nas Figuras 16 e 17.

Observou-se que no início do cozimento, nos primeiros 30 minutos, cerca de 20% da soda cáustica adicionada era rapidamente consumidos, provavelmente, em reações de neutralização da acidez da madeira, causada pelos grupamentos ácidos das hemiceluloses e pelos extrativos ácidos. Essas reações e o consumo do álcali são altamente dependentes da qualidade da madeira. Em temperaturas ao redor de 70°C, inicia-se a degradação mais intensa de hemiceluloses, havendo consumo acentuado de álcali, tanto para a degradação como para a dissolução das mesmas (RYDHOLM, 1967). Nessa fase, já ocorre uma ligeira solubilização de lignina. Quando se inicia a reação de descascamento, por volta de 90°C, tem-se já uma concentração de NaOH de 19,5 g/l, como

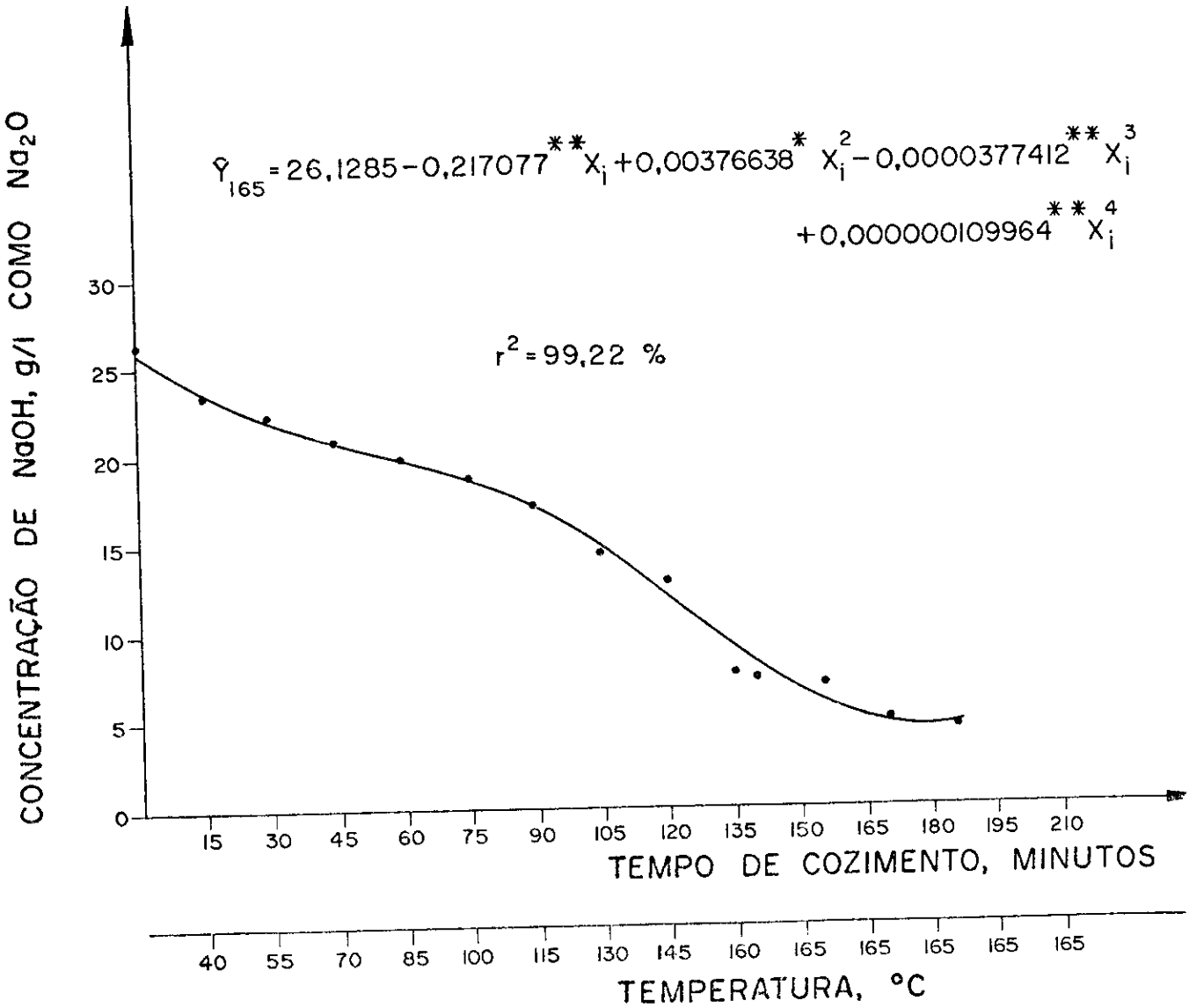


FIGURA 16 - Variação da concentração de *NaOH* no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade; **significativo ao nível de 1% de probabilidade).

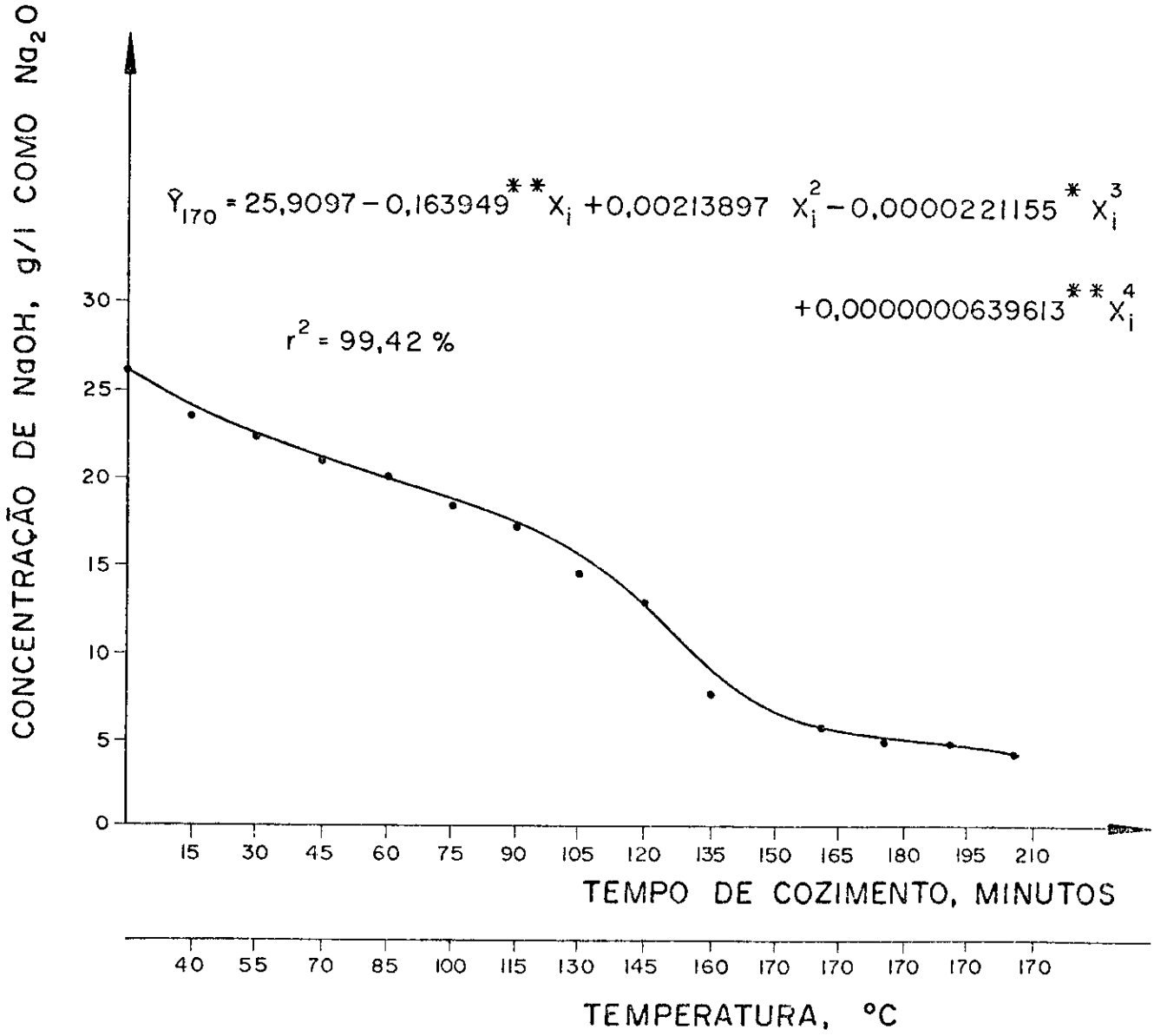


FIGURA 17 - Variação da concentração de *NaOH* no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade; **significativo ao nível de 1% de probabilidade).

Na_2O, correspondendo a um consumo de cerca de 25%.

Quando se atingiu a completa impregnação dos cavacos, às temperaturas de 140 - 145°C (BUSNARDO e FOELKEL, 1979), o consumo de álcali era da ordem de 50%, ou seja, nesse momento, quando a deslignificação iria passar a ocorrer de forma intensa, 50% da soda cáustica adicionada já houvera sido consumidos em reações indesejáveis em sua maioria, pois representam perda de rendimento. A partir daí, e de uma forma rápida, mais 20 a 25% da soda cáustica são consumidos, até se atingir a temperatura máxima de cozimento. Isso pode ser explicado pelas reações de hidrólise da celulose, formando novos grupos terminais redutores, passíveis de sofrerem reação de descascamento. Além disso, a dissolução dos carboidratos e lignina, até estabilização dos mesmos na solução, consome apreciável quantia de soda cáustica.

Em conformidade com inúmeras citações na literatura, p.e., FOELKEL (1977), durante o cozimento kraft, apenas 25% da carga alcalina aplicada é requerida para a degradação e dissolução da lignina. Os 75% restantes são consumidos na neutralização de ácidos orgânicos formados pela degradação dos carboidratos no licor kraft quente e na hidrólise das ligações entre as unidades monoméricas dos carboidratos. A redução da degradação dos carboidratos durante o processo kraft é um fator altamente desejado, pois não só aumenta o rendimento, bem como o teor de álcali necessário é reduzido.

Notou-se ainda um consumo ligeiramente maior de NaOH

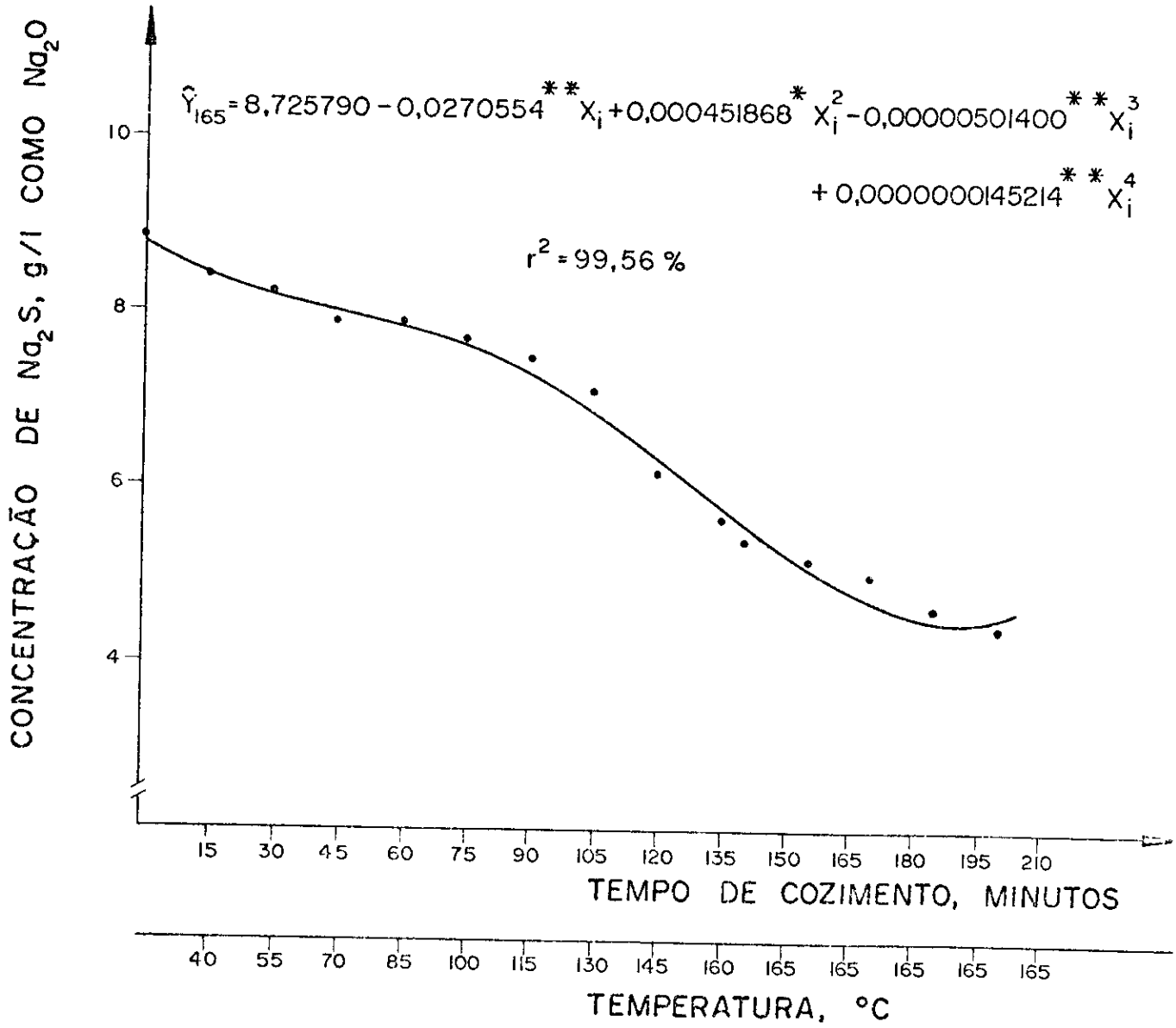


FIGURA 18 - Variação da concentração de Na_2S no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade; **significativo ao nível de 1% de probabilidade).

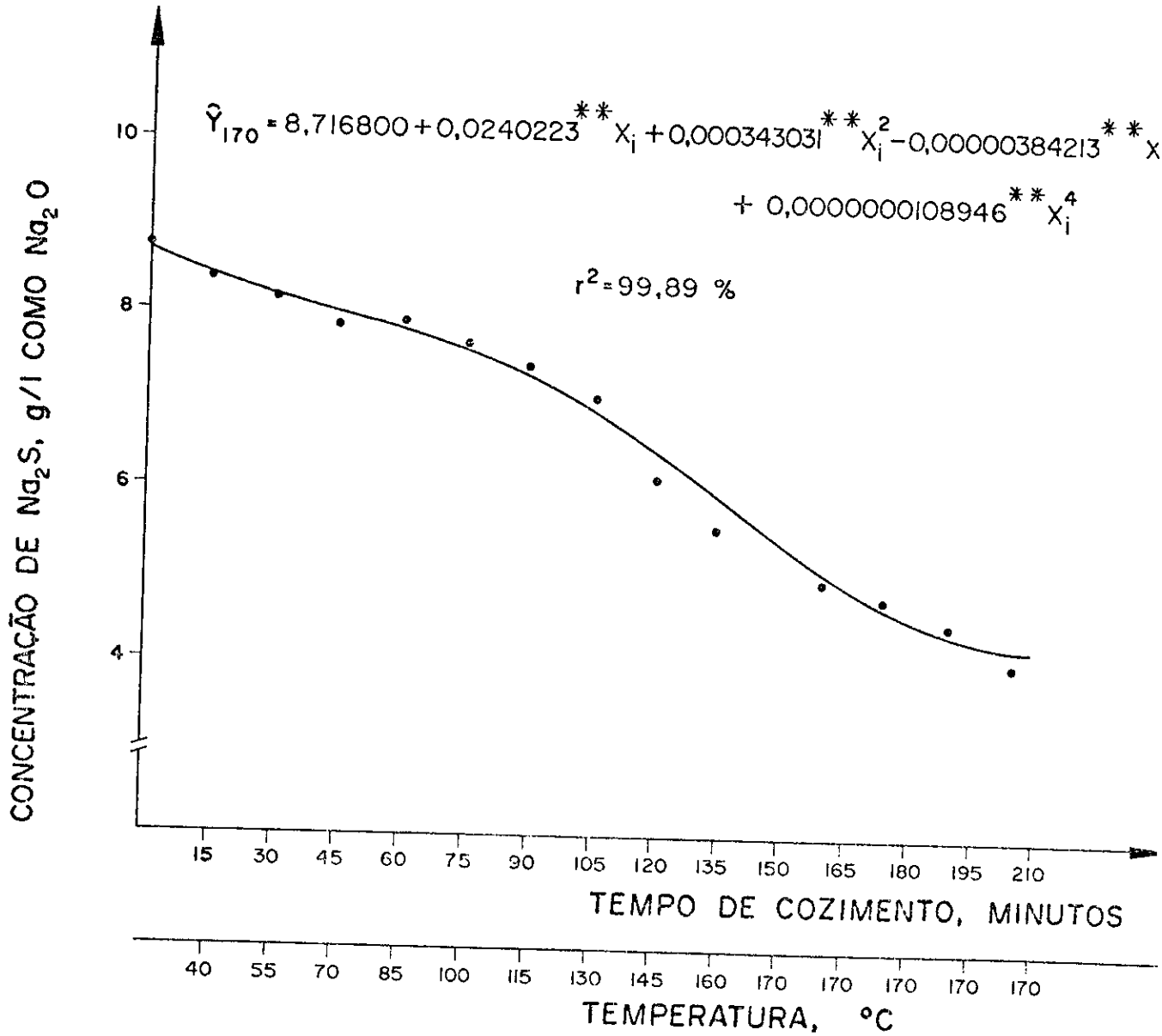


FIGURA 19 - Variação da concentração de Na_2S no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

lação ao original, valor esse que se elevava para, aproximadamente, 30%, quando a completa impregnação dos cavacos era atingida. A partir daí, quando se inicia a fase de deslignificação mais intensa, o consumo de Na_2S é acelerado. Os resultados obtidos estão concordantes com os de JAYME e LICHT (1955), que afirmaram ocorrer consumo de sulfeto de sódio, durante a fase de elevação da temperatura.

Durante os estádios finais de cozimento ocorria somente um pequeno decréscimo na concentração de Na_2S. KLEPPE e KRINGSTAD (1963) afirmaram que no final do cozimento apenas 1,2% de Na_2S base madeira são consumidos, mudando para outros tipos de compostos orgânicos de enxofre. A redução na concentração do Na_2S pode também estar associada às reações com o CO_2 presente no meio, já que existe tendência de se formar CO_2 pelas reações de degradação da matéria orgânica.

O processo kraft apresenta na fase final do cozimento um alto teor de íons hidrossulfeto, quantidade essa devida, em parte, à reação de hidrólise do sulfeto de sódio e parte devida à não reação de complexação do enxofre pelos ligno-compostos. A condição ideal para a hidrólise do Na_2S é um pH compreendido na faixa de 10 a 12. Devido ao alto teor de Na_2S na forma hidrolisada, a recirculação deste licor residual apresenta vantagens para complementação de volume em próximo cozimento, nas fábricas de celulose.

4.6.4. Na_2CO_3

Os valores médios relativos à concentração em Na_2CO_3 do licor residual de cozimento, expressos em g/l como Na_2O, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa característica estão sumariadas no Quadro 11.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, revelou que o modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos mesmos. As representações gráficas das variações da concentração do Na_2CO_3, em função do tempo de cozimento, estão mostradas nas Figuras 20 e 21.

A elevação da concentração do carbonato de sódio foi bastante significativa durante todo o ciclo de cozimento. Durante os primeiros 60 minutos de cozimento, a concentração de Na_2CO_3 já havia dobrado em relação à original. Quando a completa impregnação dos cavacos era atingida, a 120 minutos, a formação de Na_2CO_3 era tal, que a concentração era 6 a 7 vezes maior que a inicial. A partir daí, o aumento da concentração de Na_2CO_3 continuava, sem mostrar tendência de estabilização. Em resumo, o licor de cozimento ia perdendo também atividade pela transformação do álcali ativo em Na_2CO_3 inativo. A hidrólise do Na_2CO_3 é quase que negligenciável nas condições do cozimento kraft, de forma que sua contribuição para o álcali ativo é desprezível e pode ser não considerada (RYDHOLM, 1967).

A formação do Na_2CO_3 deve ocorrer em parte devido à

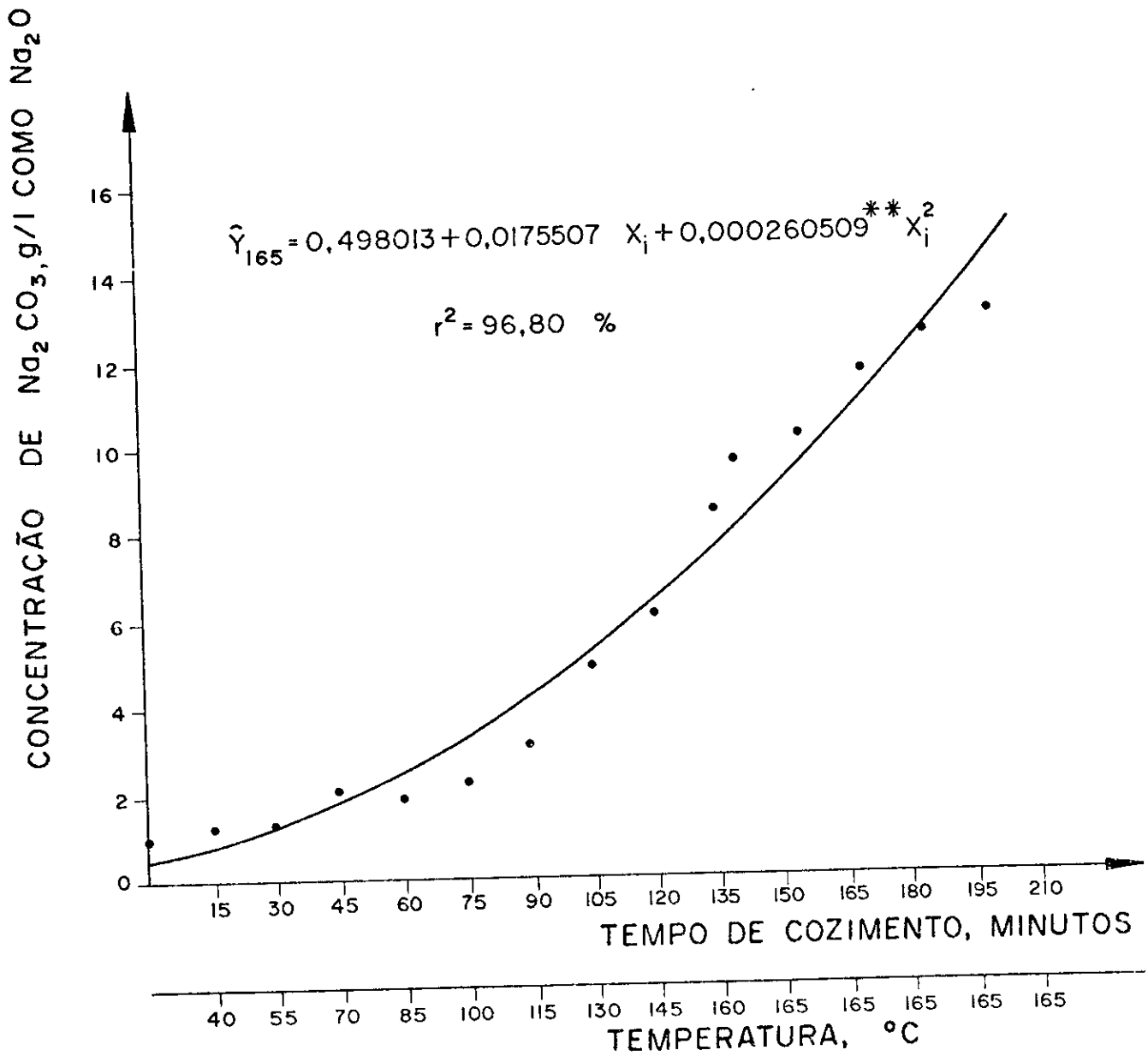


FIGURA 20 - Variação da concentração de Na_2CO_3 no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

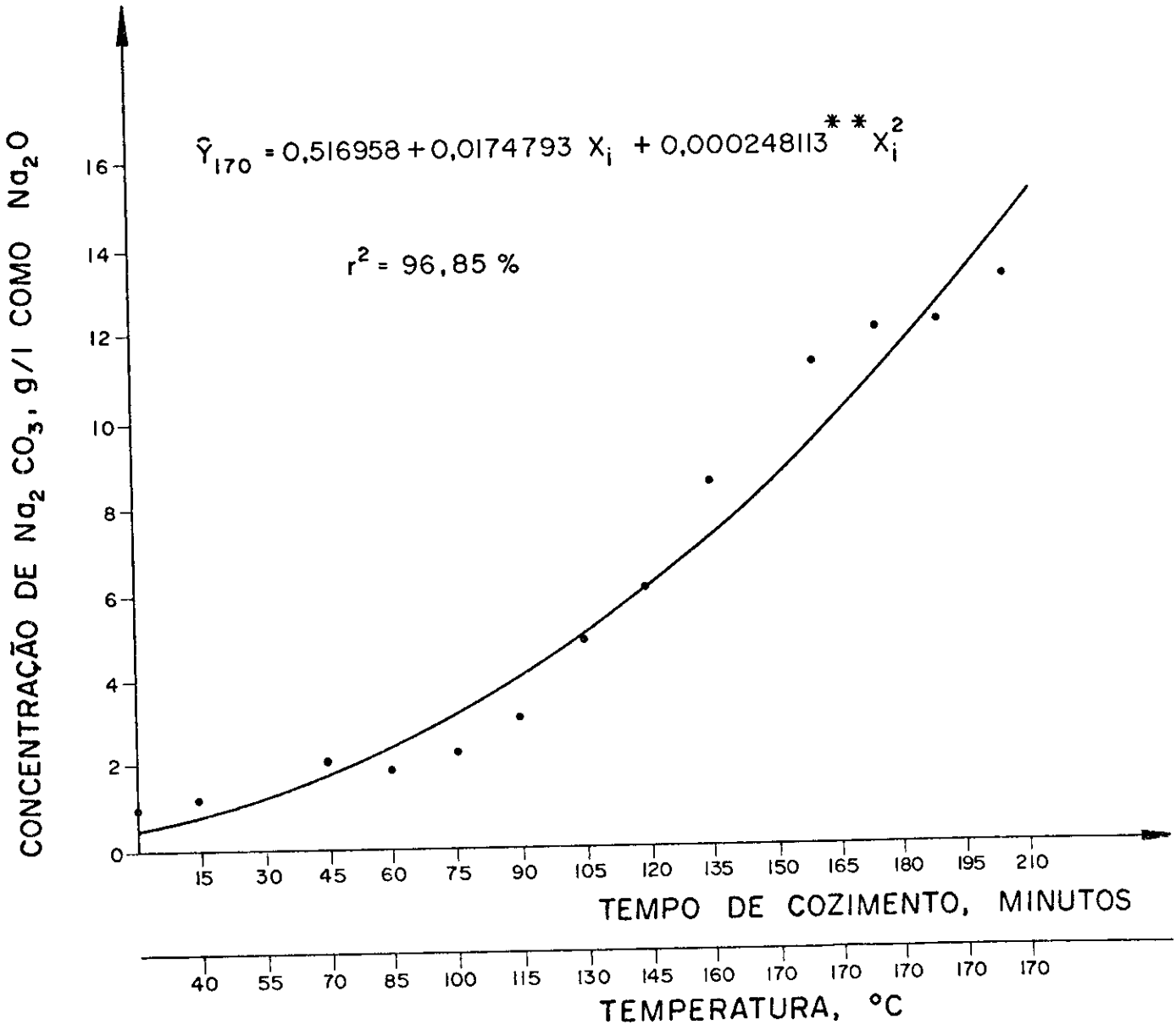


FIGURA 21 - Variação da concentração de Na_2CO_3 no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

reação do Na_2S com água, em presença do gás carbônico, e , em parte, por reação do NaOH com o gás carbônico (FOELKEL *et alii*, 1977), conforme as reações:

$$Na_2S + H_2O + CO_2 \rightleftarrows Na_2CO_3 + H_2S$$

$$2\ NaOH + CO_2 \rightleftarrows Na_2CO_3 + H_2O$$

O gás carbônico envolvido nas reações provém da degradação em alto grau da matéria orgânica do sistema madeira/licor. A formação de Na_2CO_3 é indesejável no cozimento, tendo em vista a inatividade desse composto para deslignificação.

4.6.5. Na_2SO_3

Os valores médios relativos à concentração em Na_2SO_3 do licor residual de cozimento, expressos em g/l como Na_2O, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa característica estão sumariadas no Quadro 11.

Para a concentração de Na_2SO_3 não foi possível estabelecer um único modelo para descrever todo o intervalo , pois a partir do tempo de 60 minutos, notou-se uma relativa constância dos valores obtidos. Dessa forma, buscou-se adaptar modelos matemáticos apenas à fase em que a concentração de sulfito de sódio variava, ou seja, do início até o tempo de 75 minutos de cozimento. Nessa fase, o modelo linear era

o que melhor se ajustava aos dados. Frente à igualdade dos dados, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, a equação obtida é válida para as duas situações. A Figura 22 representa a variação gráfica da concentração do Na_2SO_3, em função do tempo de cozimento.

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

4.6.6. Na_2SO_4

Os valores médios relativos à concentração em Na_2SO_4 do licor residual de cozimento, expressos em g/l como Na_2O, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa característica estão sumariadas no Quadro 11.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo quadrático foi o que melhor se

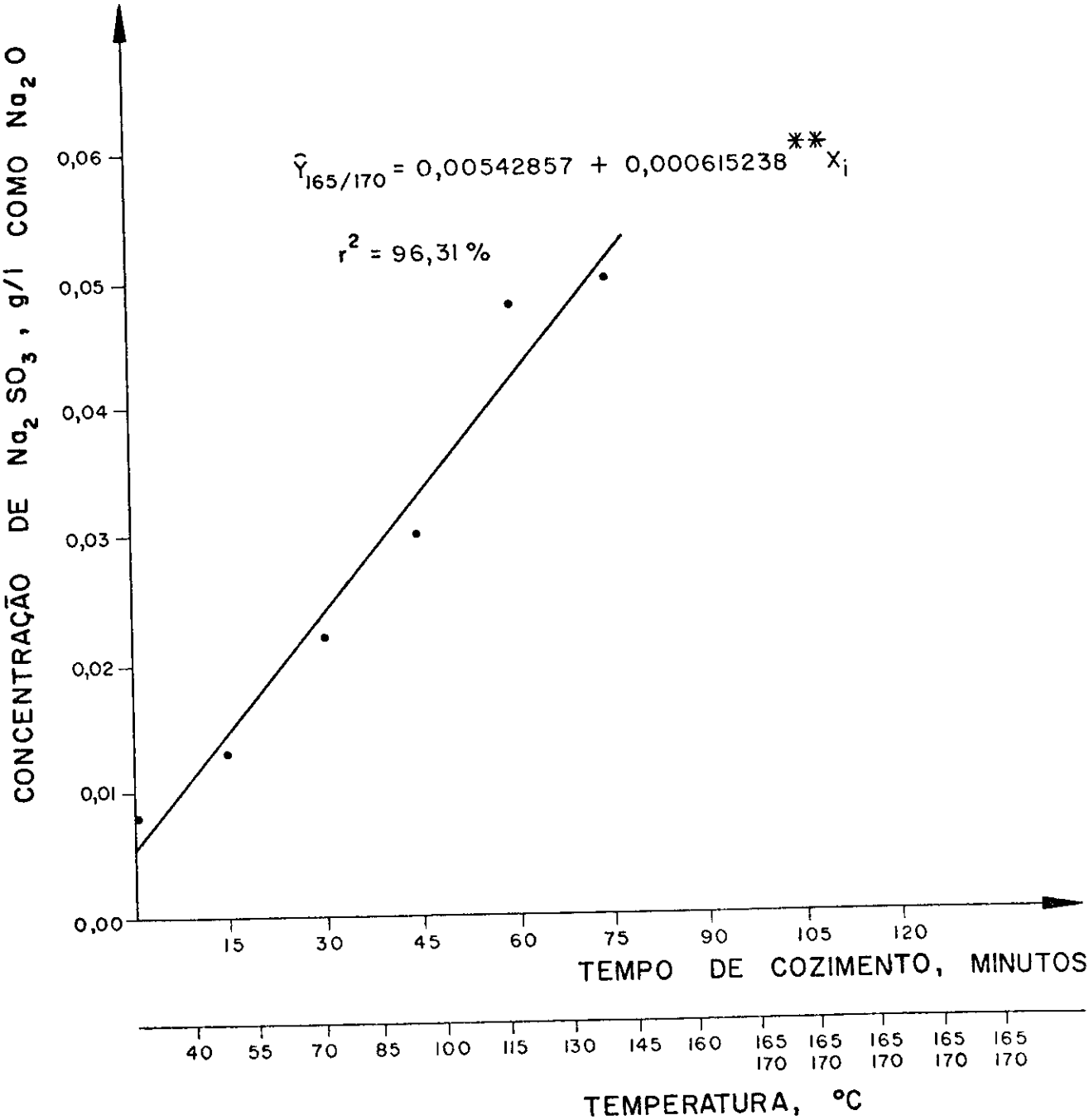


FIGURA 22 - Variação da concentração de Na_2SO_3 no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes às temperaturas máximas de 165 e 170°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

ajustou aos mesmos. As representações gráficas das variações da concentração de Na_2SO_4, em função do tempo de cozimento constam nas Figuras 23 e 24.

Pela análise das Figuras 23 e 24, observou-se que durante o período de elevação da temperatura, no início do cozimento, ocorria uma formação de Na_2SO_4 mais acentuada. Durante os primeiros 30 minutos de cozimento, os valores de concentração de Na_2SO_4 aumentaram 225%, em relação ao originalmente observado. A uma temperatura de 85°C, correspondendo a um tempo de cozimento de 60 minutos, a elevação na concentração de Na_2SO_4 permitiu atingir valores cerca de 323% maiores, em relação ao original. Quando a completa impregnação dos cavacos era atingida, os valores de Na_2SO_4 no licor residual eram cerca de 7 vezes maiores que os originais. Observa-se que embora o aumento proporcional da concentração tenha sido elevado em relação à concentração inicial, estes valores não são expressivos frente à baixa concentração inicial.

A formação de Na_2SO_4 encontrada pode ser atribuída à oxidação do sulfeto de sódio. Os valores de Na_2SO_4 eram mais elevados nos tratamentos em que a máxima temperatura era de 165°C. Isso pode-se relacionar à maior concentração de Na_2S para esses tratamentos.

Em termos industriais, a formação de Na_2SO_4 no licor residual não é desejável, pois ele é inerte no cozimento, pode causar incrustações no sistema e exige energia para ser reduzido a Na_2S na caldeira de recuperação.

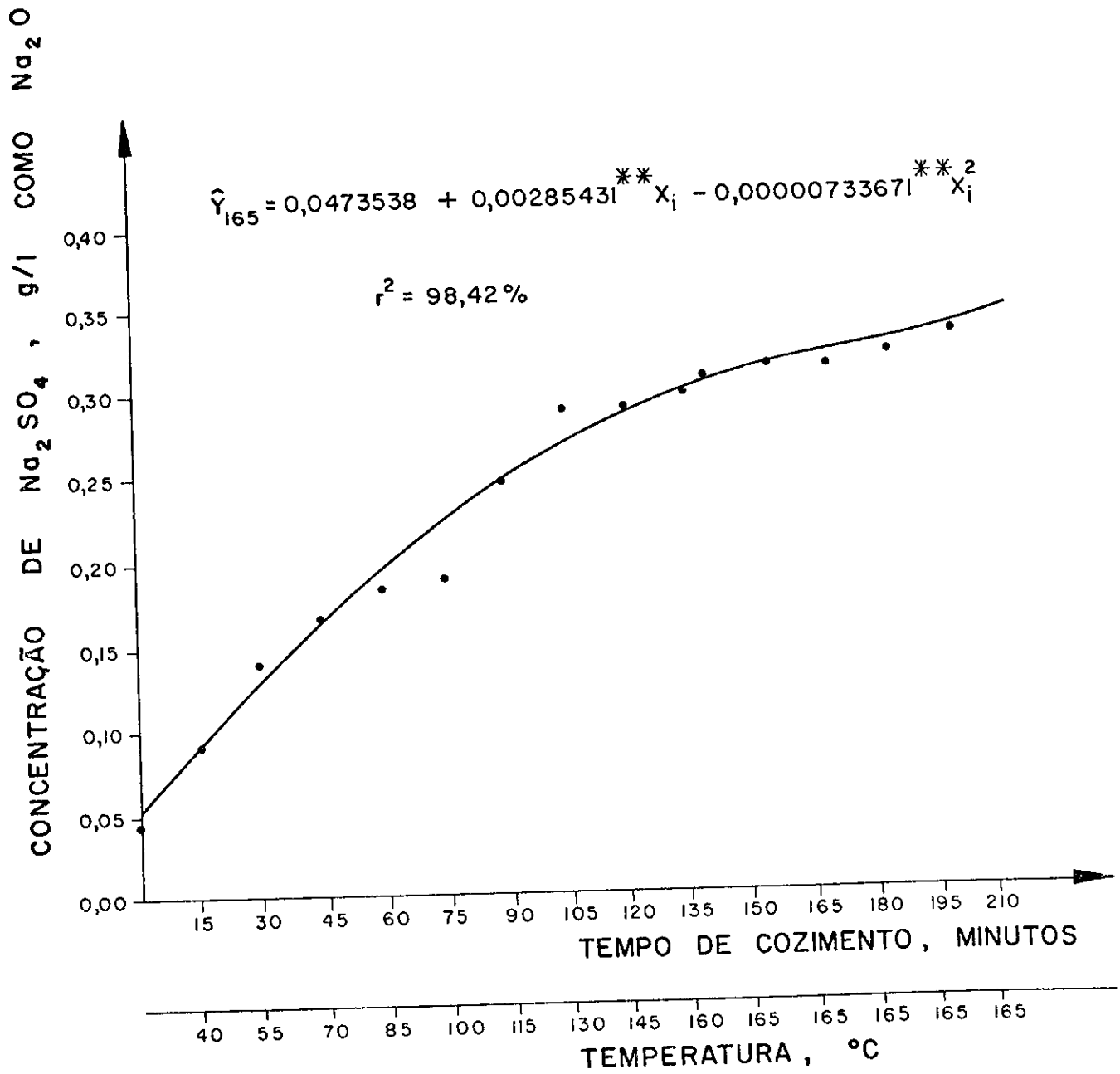


FIGURA 23 - Variação da concentração de Na_2SO_4 no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

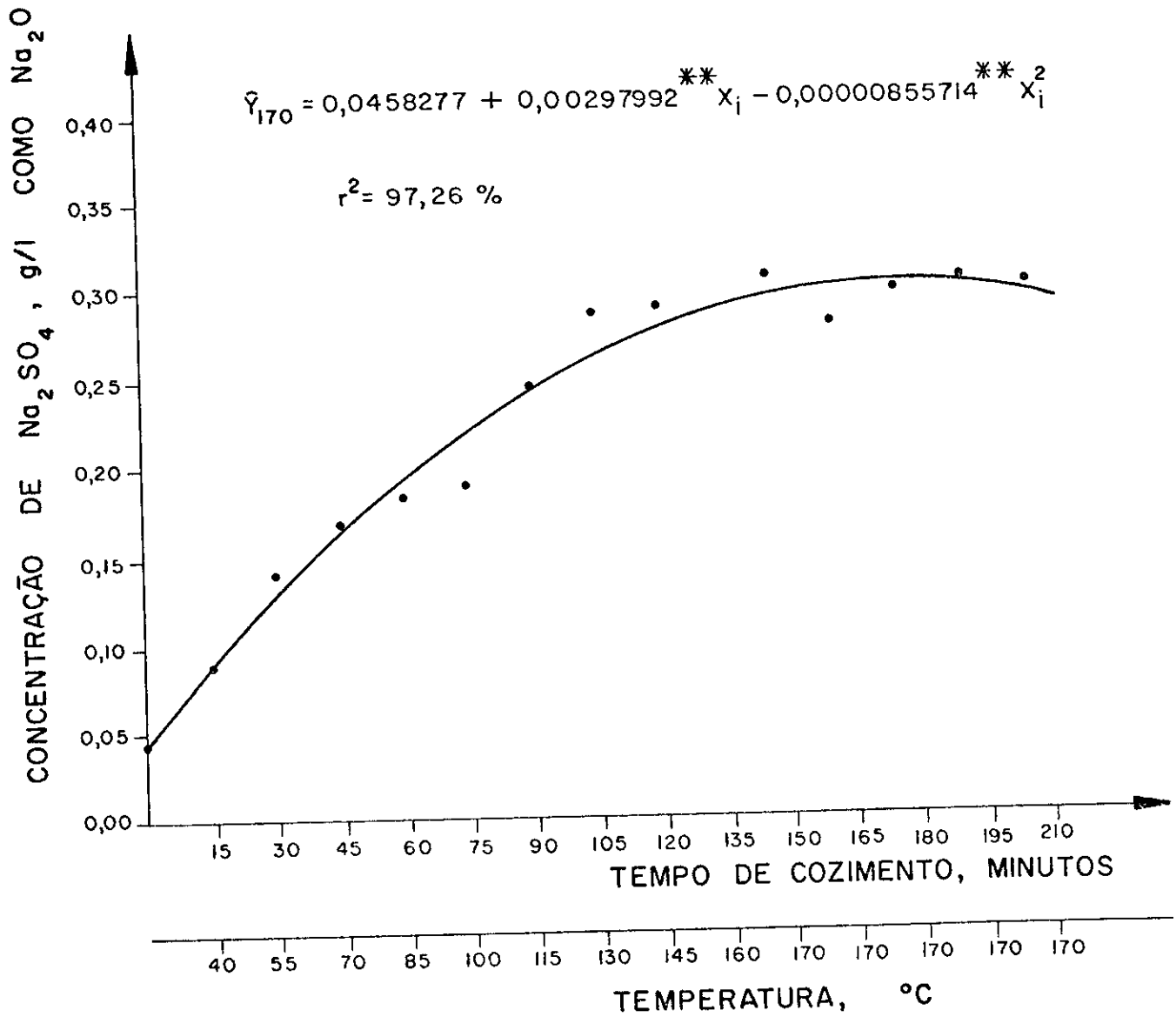


FIGURA 24 - Variação da concentração de Na_2SO_4 no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

4.6.7. $Na_2S_2O_3$

Os valores médios relativos à concentração de $Na_2S_2O_3$ no licor residual de cozimento, expressos em g/l como Na_2O, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa característica estão sumariadas no Quadro 11.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo cúbico foi o que melhor se ajustou aos mesmos. Nas Figuras 25 e 26 encontram-se as representações gráficas das variações dessa característica, em função do tempo de cozimento.

As Figuras 25 e 26 mostram a tendência de se formar $Na_2S_2O_3$ durante o cozimento, tendência essa mais acentuada no início do mesmo. Nos primeiros 30 minutos, o aumento na concentração de $Na_2S_2O_3$ era de 57% em relação à inicial. Quando se atingia 85°C, o aumento percentual em relação ao original era de 81%. No instante da completa impregnação dos cavacos, tinham-se valores de cerca de 121% relativamente ao inicial. No tratamento correspondente ao tempo "zero minuto", a quantidade de $Na_2S_2O_3$ determinada provinha de impurezas que acompanhavam a solução de Na_2S, ou mesmo de sua oxidação durante sua dissolução para preparação da solução estoque.

A partir do ponto de completa impregnação dos cavacos, a elevação da concentração de $Na_2S_2O_3$ era mais pronunciada para os tratamentos, cuja máxima temperatura era

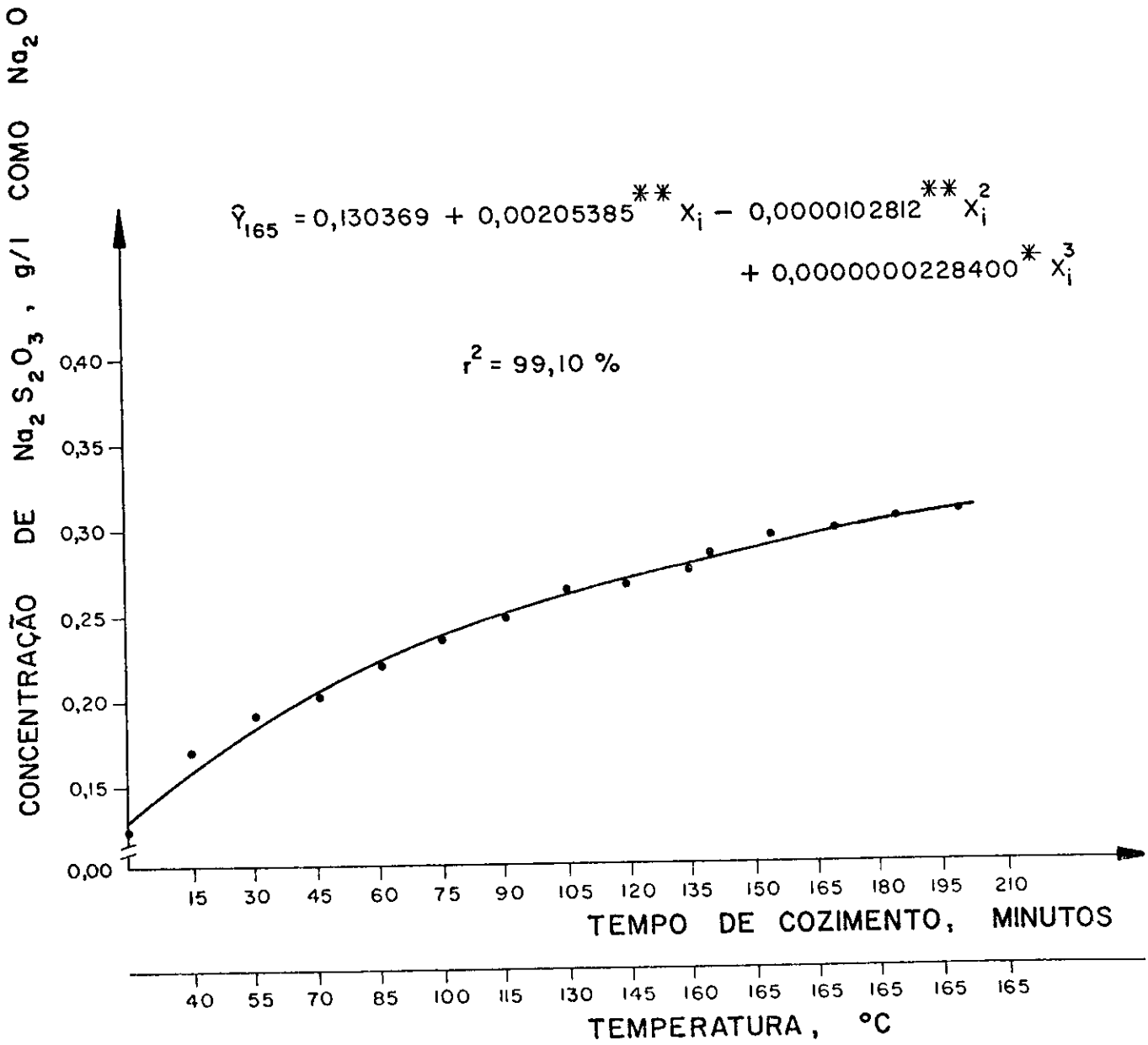


FIGURA 25 - Variação da concentração de $Na_2S_2O_3$ no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade; **significativo ao nível de 1% de probabilidade).

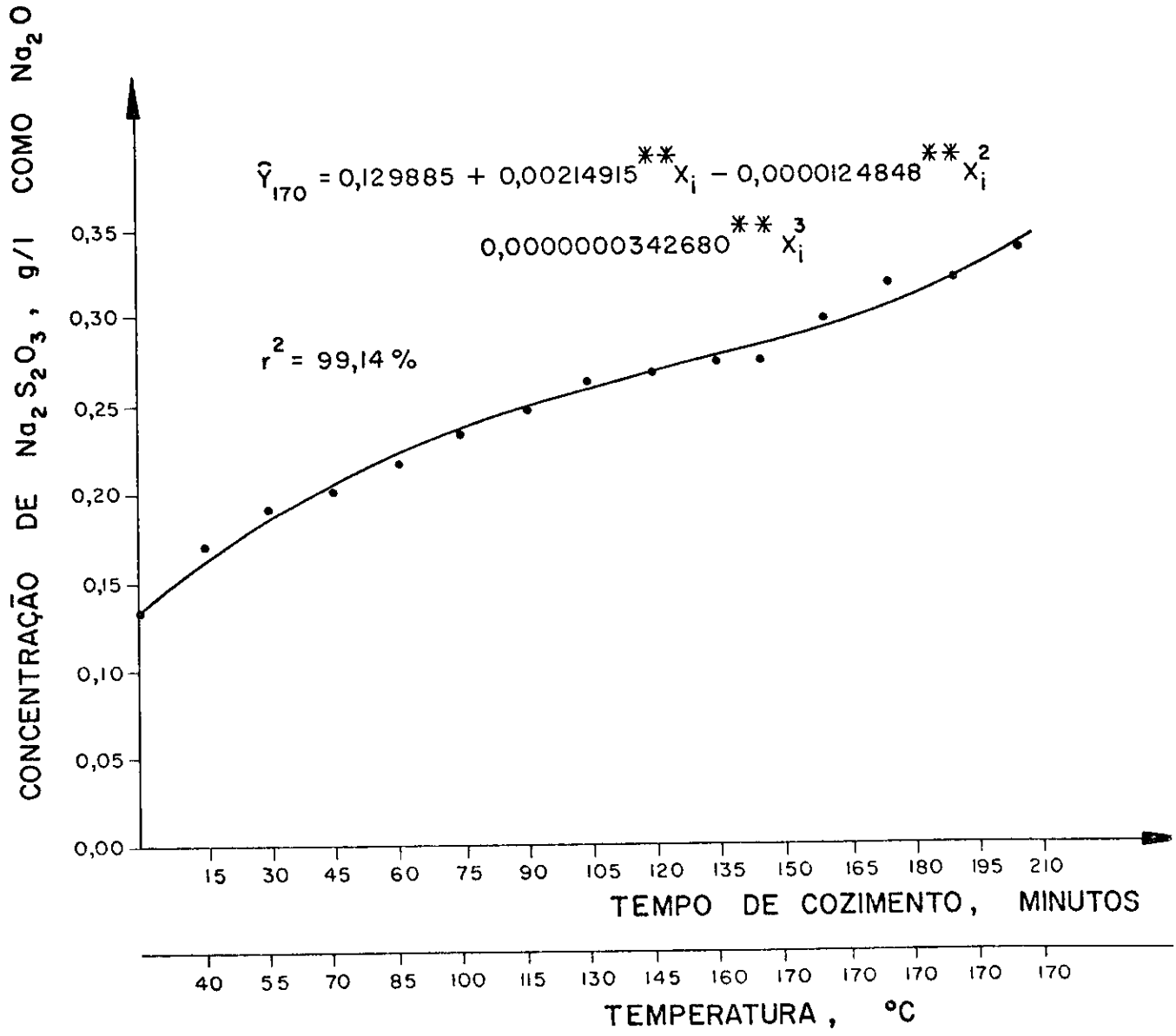


FIGURA 26 - Variação da concentração de $Na_2S_2O_3$ no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

de 170°C.

A formação do $Na_2S_2O_3$ é resultado da oxidação do Na_2S e da reação dos íons sulfito com os íons polissulfetos.

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

4.6.8. Na_2S_x

Os valores médios relativos à concentração em Na_2S_x do licor residual de cozimento, expressos em g/l como Na_2O, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa característica estão sumariadas no Quadro 11.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo quadrático era o que melhor se ajustava aos mesmos. Nas Figuras 27 e 28 encontram-se representações gráficas das variações dessa característica, em função do tempo de cozimento.

A análise das Figuras 27 e 28 revela que a concentração dos polissulfetos aumenta suavemente do início até cerca de 75 minutos do cozimento, quando passa a se inten

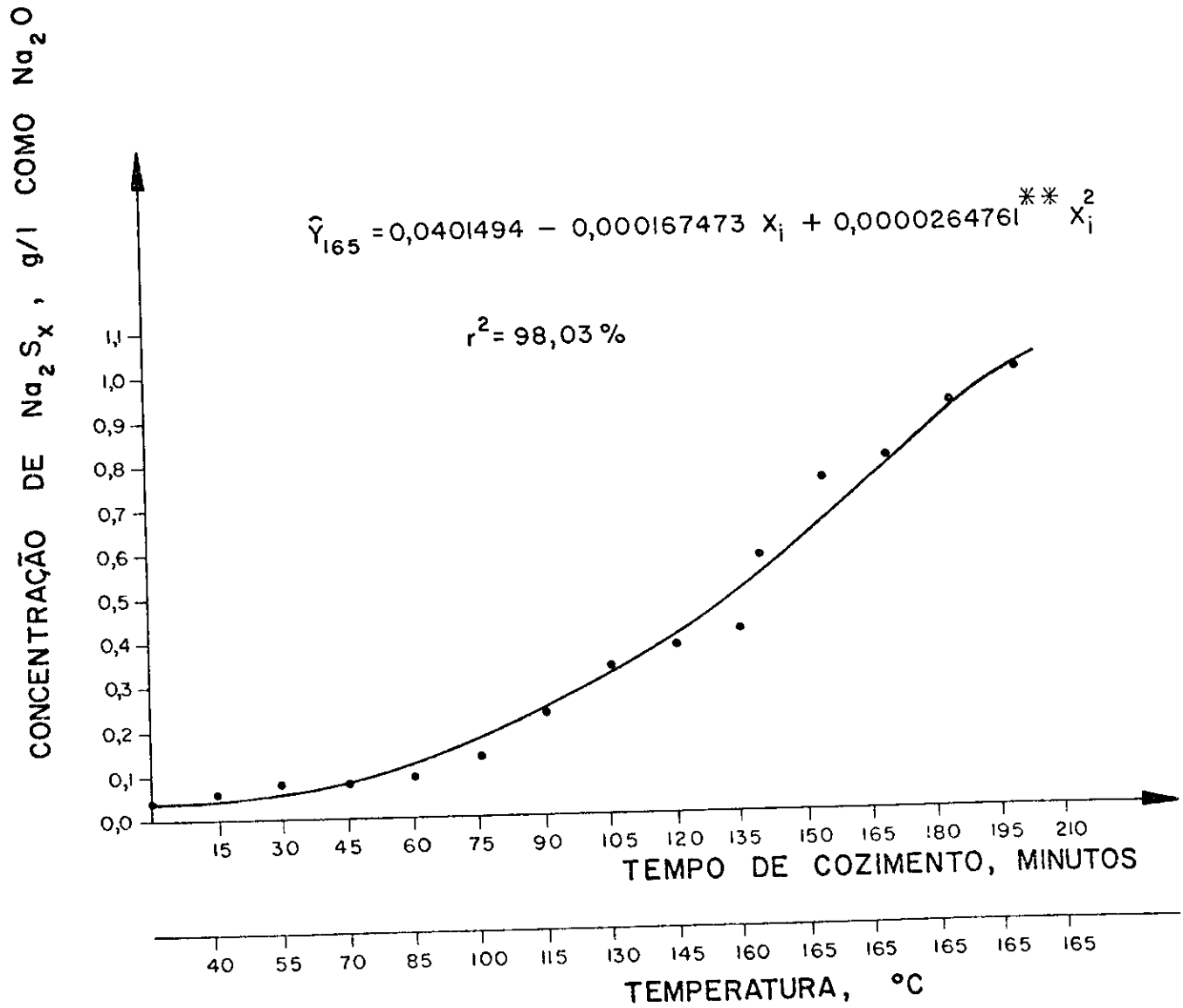


FIGURA 27 - Variação da concentração de Na_2S_x no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

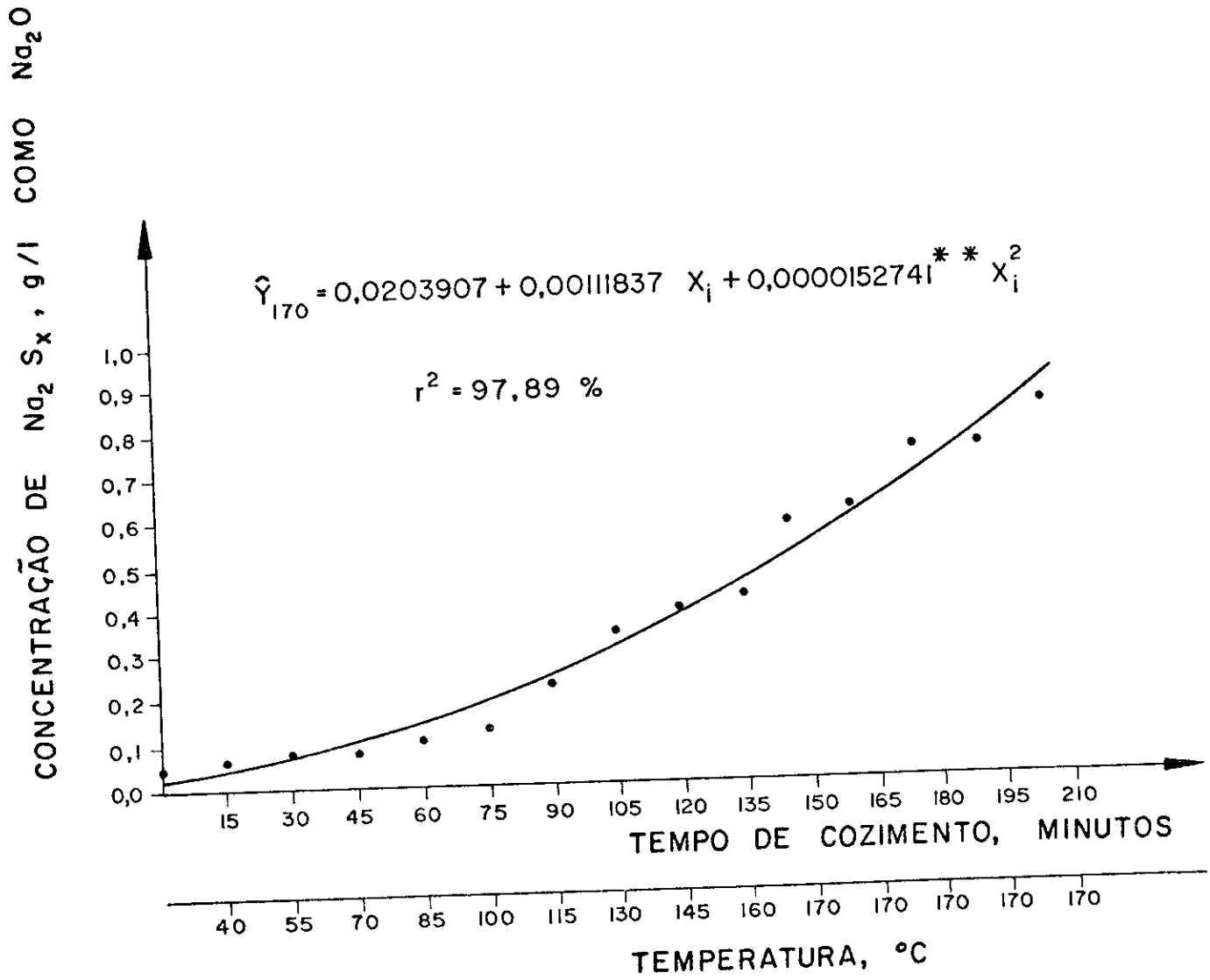


FIGURA 28 - Variação da concentração de Na_2S_x no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

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

Os íons polissulfetos também consomem álcali, produzindo em contrapartida, íons sulfeto (SANYER e LAUNDRIE, 1964; VENEMARK, 1954; OLSSON e SAMUELSON, 1966).

O sulfeto formado acelera a deslignificação, conforme confirmado por VENEMARK (1964) e KLEPPE e KRINGSTAD (1964).

Significativa formação de Na_2S_x ocorre a temperaturas de 125 a 165°C, pois nessas ocorrem sensíveis modificações do Na_2S para outras formas de compostos oxidados. Entretanto, a concentração de Na_2S_x do licor não se aumenta demais, porque os polissulfetos se decompõem rapidamente em temperaturas acima de 150°C. A principal reação de degradação é aquela dos íons polissulfetos com os íons sulfito, com formação de tiossulfato (AHLGREN e TEDER, 1967).

Os mais elevados valores de concentração em Na_2S_x foram notados nos tratamentos em que a máxima temperatura era 165°C. Isso talvez se explique pela maior concentração de Na_2S nesses tratamentos, o que deve contribuir para que a possibilidade de oxidação fosse maior.

Os íons polissulfetos têm sido indicados, em diversos trabalhos, como um agente seletivo de deslignificação (SANYER e LAUNDRIE, 1964; SIMONSON, 1964; VENEMARK, 1954). Tal proposição é válida ao se considerar o efeito benéfico dos íons polissulfetos, estabilizando os carboidratos contra a degradação alcalina. Por outro lado, considerar que a taxa de deslignificação seja acelerada por uma ação especial dos polissulfetos é ainda questionável.

4.6.9. Álcali ativo

Os valores médios relativos ao álcali ativo do licor residual, expressos em g/l como Na_2O, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa propriedade estão sumariadas no Quadro 11.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo cúbico foi o que melhor se ajustou aos mesmos.

Nas Figuras 29 e 30 encontram-se as representações gráficas das variações dessa propriedade, em função do tempo de cozimento.

Observando-se as Figuras 29 e 30, pode-se notar , que o consumo de álcali ativo é rápido desde o início do cozimento. Ao final da primeira hora de cozimento, o consumo do álcali ativo já era de 20%, atingindo cerca de 55%, quando se completava a impregnação dos cavacos, a cerca de 140 - 145°C. A partir dessa temperatura passam a ocorrer

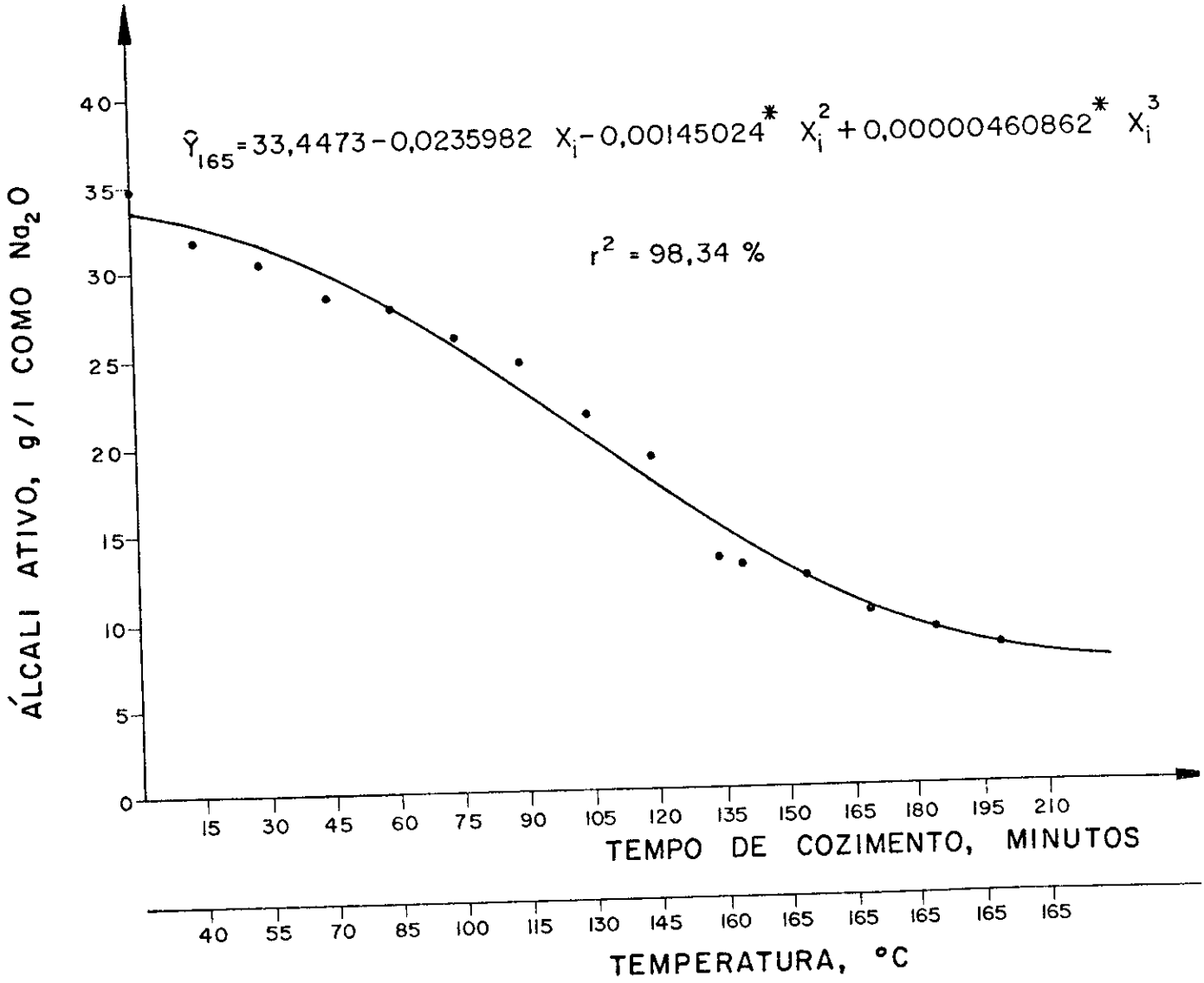


FIGURA 29 - Variação da concentração de álcali ativo no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade).

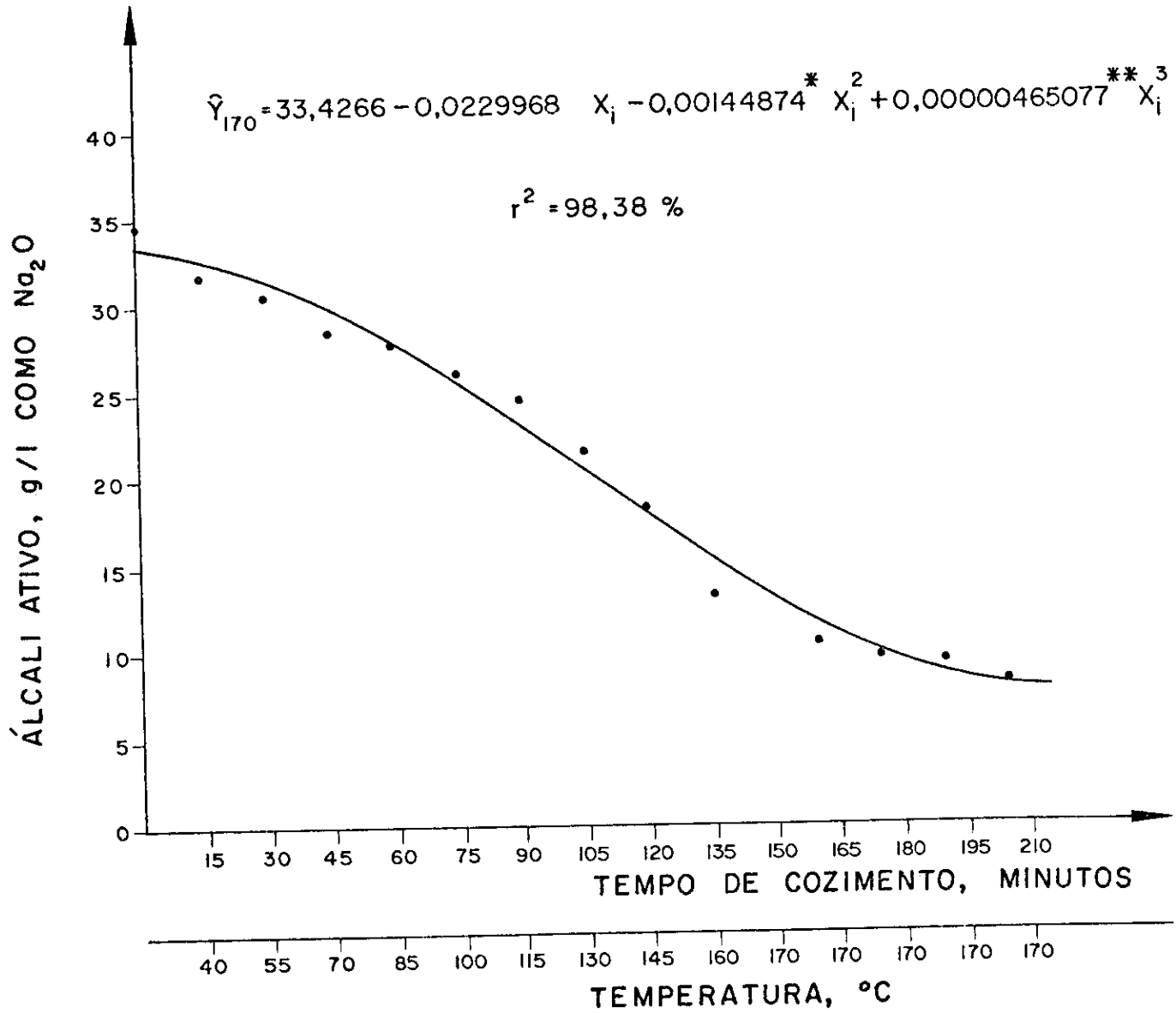


FIGURA 30 - Variação da concentração de álcali ativo no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade).

as reações de deslignificação, de forma mais acentuada, bem como as reações de hidrólise de carboidratos. Essas reações colaboram para um rápido consumo de álcali ativo. Mantendo-se constantes todas as variações envolvidas no cozimento, o aumento de concentração de álcali ativo conduz a uma diminuição do rendimento, teor de rejeitos e teor de lignina residual. Com uma alta concentração de álcali, a taxa de reação dos componentes da madeira com o licor de cozimento é aumentada, devido ao fato da concentração de íons hidroxilas e hidrossulfeto se elevarem, acelerando, dessa forma, a deslignificação, dissolução e degradação dos carboidratos. A utilização de tais condições resultaria em uma diminuição do tempo de cozimento, mas altas concentrações de álcali ativo devem ser evitadas, devido ao ataque à celulose e às hemiceluloses, acarretando, como conseqüência, uma diminuição do rendimento e a produção de uma celulose com propriedades físico-mecânicas inferiores.

Os tratamentos que eram realizados à temperatura máxima de 170°C resultavam em um maior consumo de álcali ativo, dando menores valores de álcali ativo residual. Algumas pequenas discrepâncias eram, porém, notadas, com alguns valores experimentais de residuais encontrados maiores para tratamentos com temperatura máxima de 165°C. Entretanto, isso é normal pelas próprias variações do licor de cozimento, da madeira e do processamento.

4.6.10. Álcali total

Os valores médios relativos ao álcali total do licor residual, expressos em g/l como Na_2O, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa propriedade estão sumarizadas no Quadro 11.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo quadrático era o que melhor se ajustava aos mesmos. Nas Figuras 31 e 32 estão representadas graficamente as variações do álcali total em função do tempo de cozimento.

Observou-se, que o consumo do álcali total era mais acentuado durante a fase inicial do cozimento, pois nesse estádio, a redução na concentração de NaOH e Na_2S do licor era intensa, ao passo que a formação de Na_2CO_3 começava a ser incrementada. O decréscimo na concentração do álcali total não era tão acentuado, quando comparado aos decréscimos do álcali ativo e álcali efetivo, pois conforme se reduziam as concentrações do NaOH e do Na_2S, aumentavam-se, concomitantemente, as concentrações do Na_2CO_3 e do Na_2SO_3.

Os valores para o álcali total no licor residual eram ligeiramente superiores nos tratamentos cuja temperatura máxima era de 170°C, devido à maior quantidade de Na_2CO_3, formado durante o cozimento.

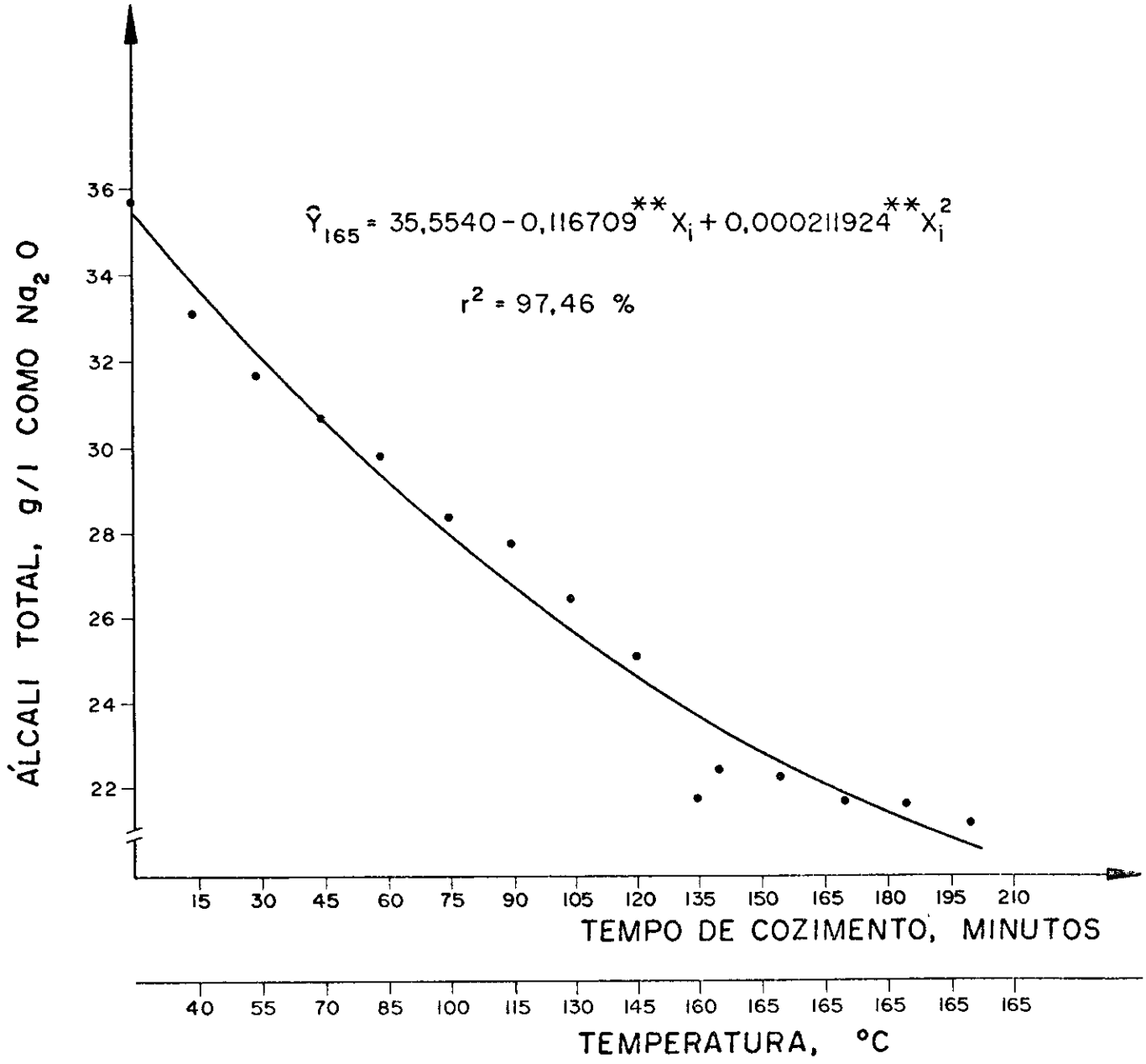


FIGURA 31 - Variação da concentração de álcali total no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

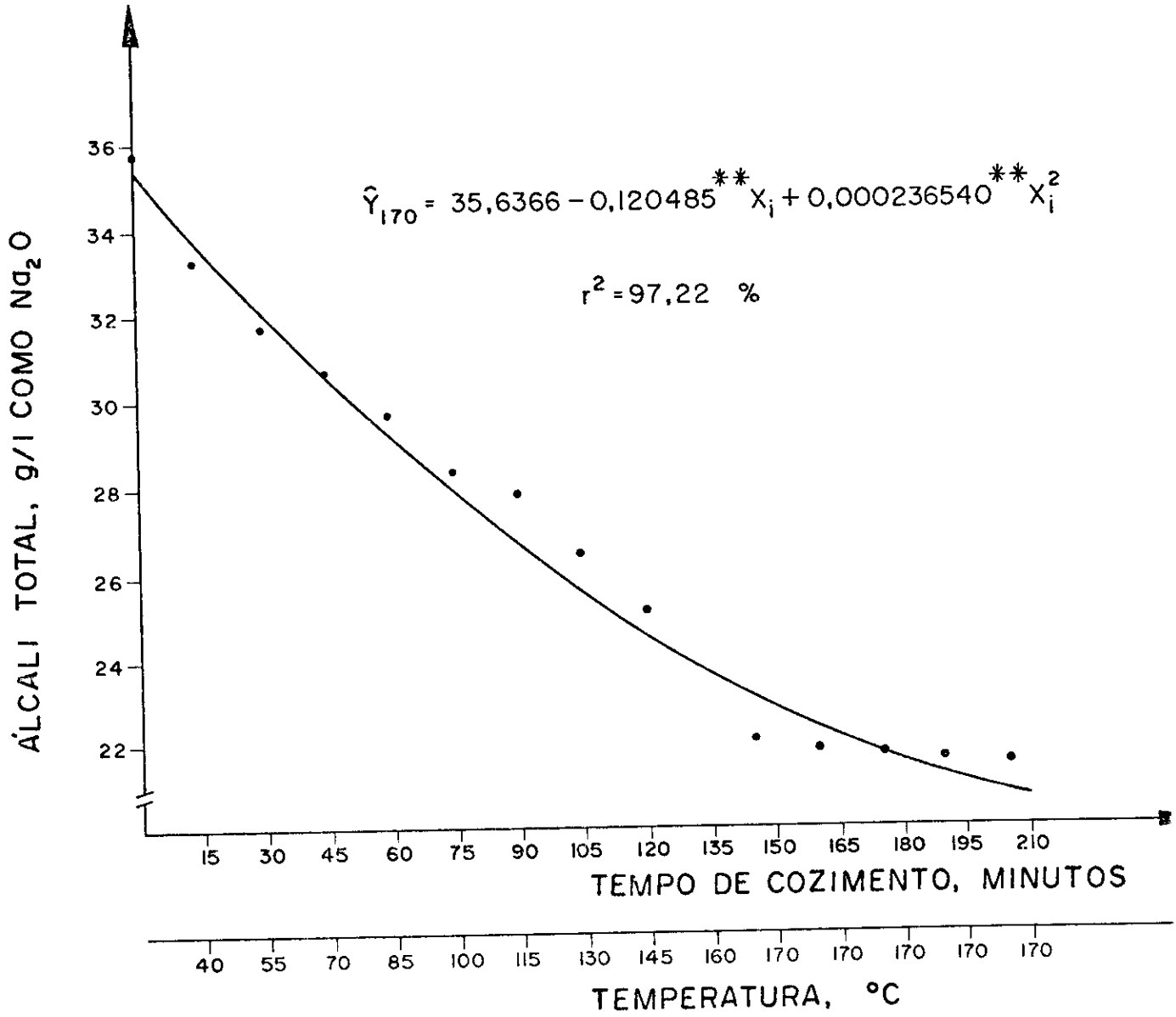


FIGURA 32 - Variação da concentração de álcali total no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

4.6.11. Álcali efetivo

Os valores médios relativos ao álcali efetivo do licor residual, expressos em g/l como Na_2O, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa propriedade estão sumariadas no Quadro 11.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo cúbico foi o que melhor se ajustou aos mesmos. Nas Figuras 33 e 34 estão representadas graficamente as variações do álcali efetivo em função do tempo de cozimento.

A análise das Figuras 33 e 34 revelou que as mesmas eram bem similares às obtidas para a variação do álcali ativo, em função do tempo de cozimento. Durante os primeiros 60 minutos de cozimento, observou-se um consumo de álcali efetivo da ordem de 21,5%, o qual é elevado para, aproximadamente, cerca de 48%, quando se alcança a máxima impregnação dos cavacos. A partir desse ponto, iniciava-se a fase de deslignificação propriamente dita, onde o consumo de álcali é dito ser diretamente proporcional à lignina removida (EDWARDS e NORBERG, 1973). Nessa fase, a taxa de deslignificação é extremamente dependente da concentração de álcali efetivo nos cavacos.

Uma concentração de álcali efetivo, ao redor de 3 a 10 g/l como Na_2O, é suficiente para manter uma alcalinidade no licor de cozimento, impedindo, dessa forma, que

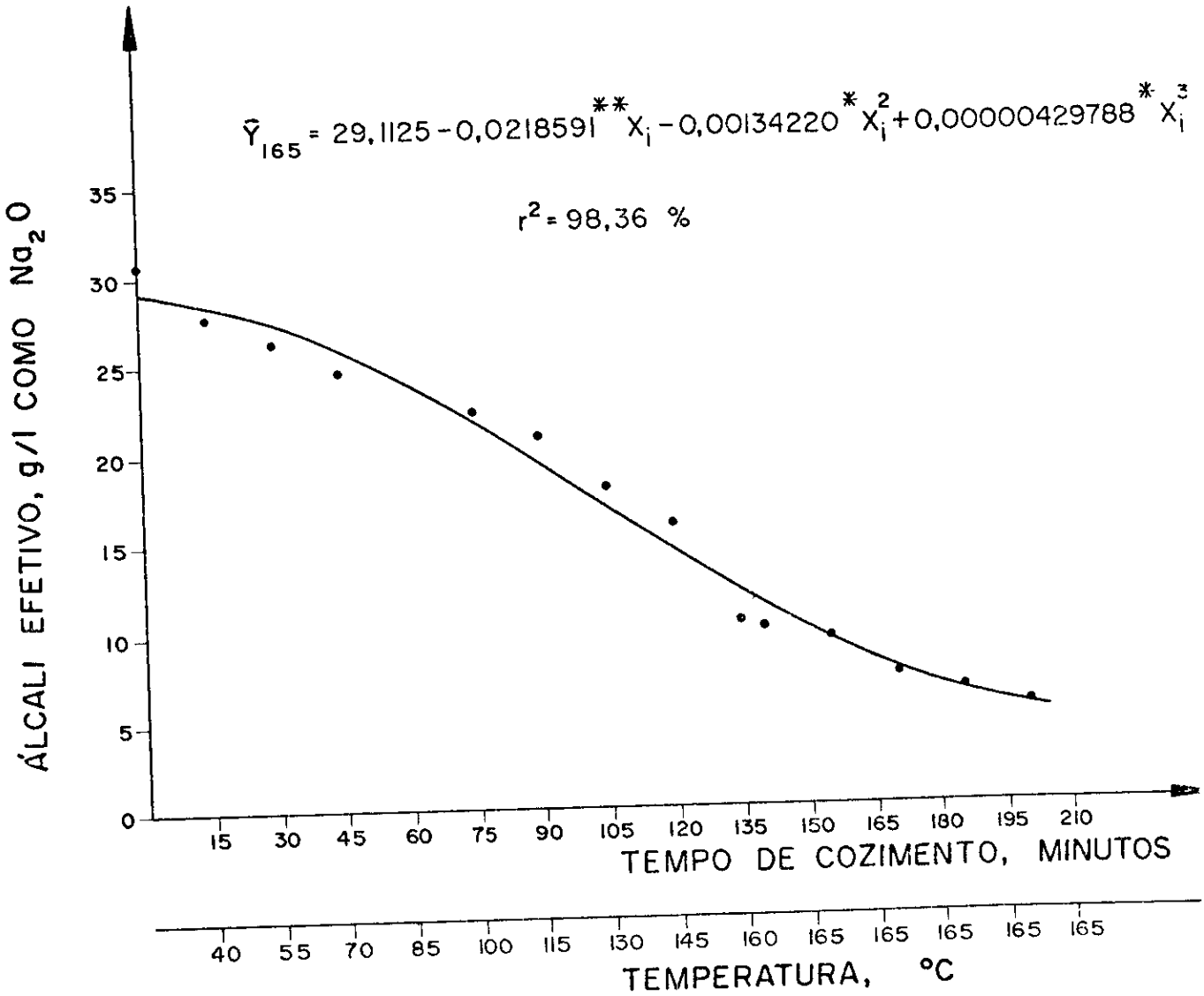


FIGURA 33 - Variação da concentração de álcali efetivo no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade; **significativo ao nível de 1% de probabilidade).

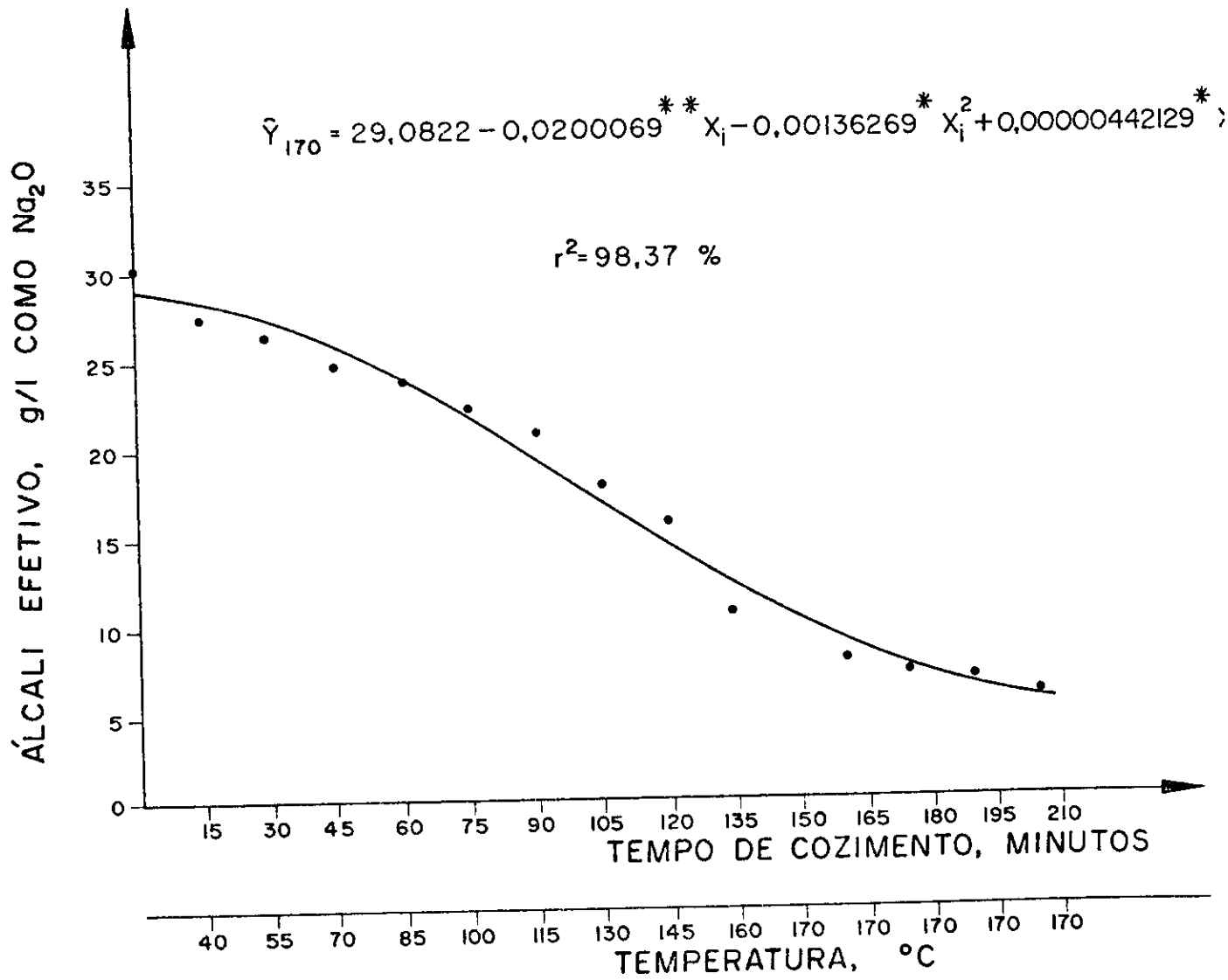


FIGURA 34 - Variação da concentração de álcali efetivo no licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade; **significativo ao nível de 1% de probabilidade).

haja precipitação de fragmentos de lignina sobre as fibras. Com a diminuição do álcali efetivo, uma parte dos carboidratos dissolvidos podem ser readsorvidos às fibras, contribuindo para um aumento de rendimento (YLLNER *et alii*, 1957).

4.6.12. Sulfididade

Os valores médios relativos à sulfididade do licor residual, expressos em porcentagem, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa propriedade estão sumariadas no Quadro 11.

A análise da variância da regressão aplicada aos dados indicou que o modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos mesmos. Nas Figuras 35 e 36 estão representadas graficamente as variações da sulfididade, em função do tempo de cozimento.

Pela análise das Figuras 35 e 36 observou-se que durante o período de elevação da temperatura, as alterações na sulfididade do licor foram pequenas. Durante os primeiros 30 minutos de cozimento, a elevação da sulfididade foi de 6,9% em relação à original, passando a 12,41% em 60 minutos. Ao se atingir a completa impregnação dos cavacos, o aumento da sulfididade passou a ser mais acentuado e essa tendência manteve-se nas máximas temperaturas.

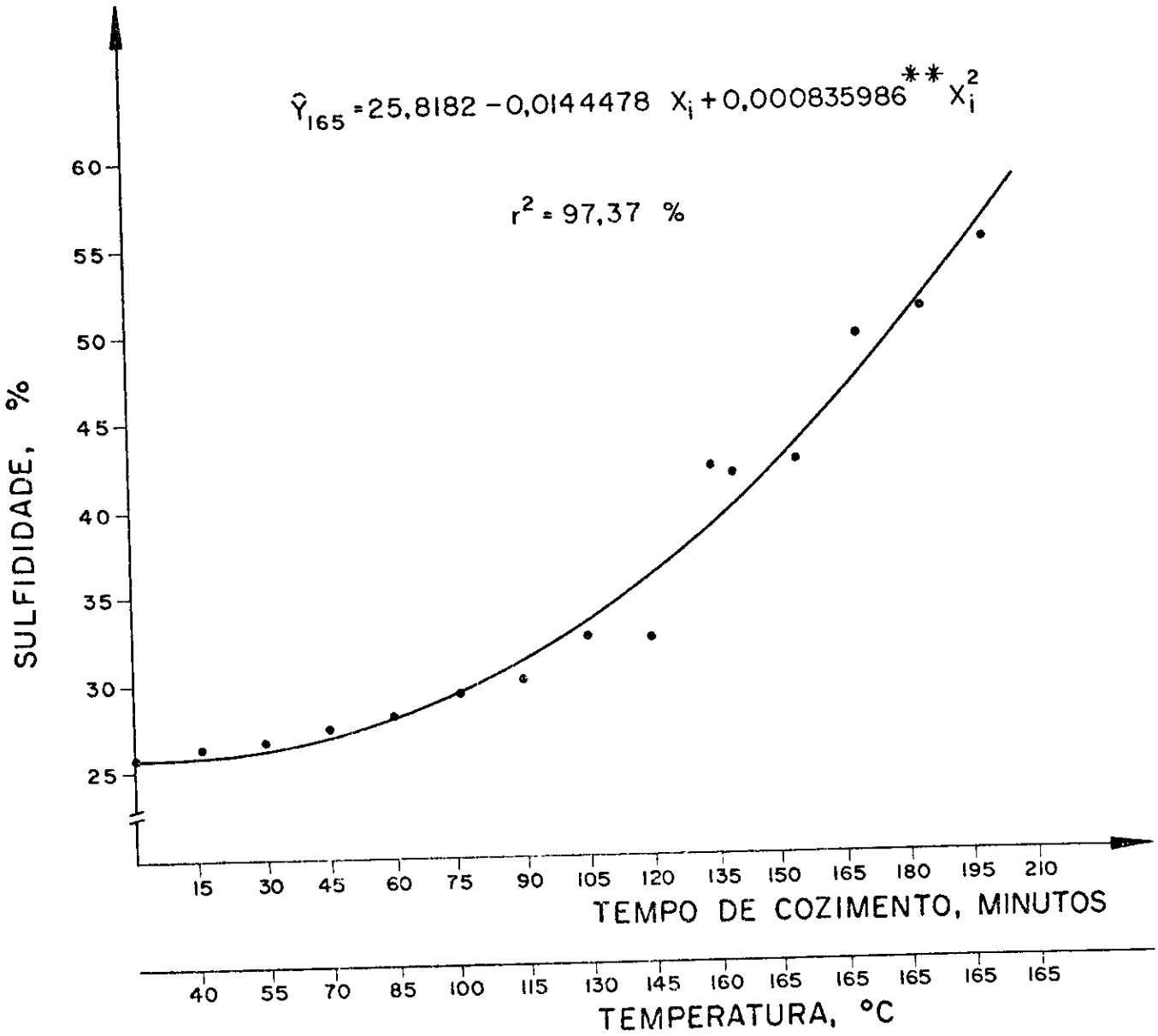


FIGURA 35 - Variação da sulfididade do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

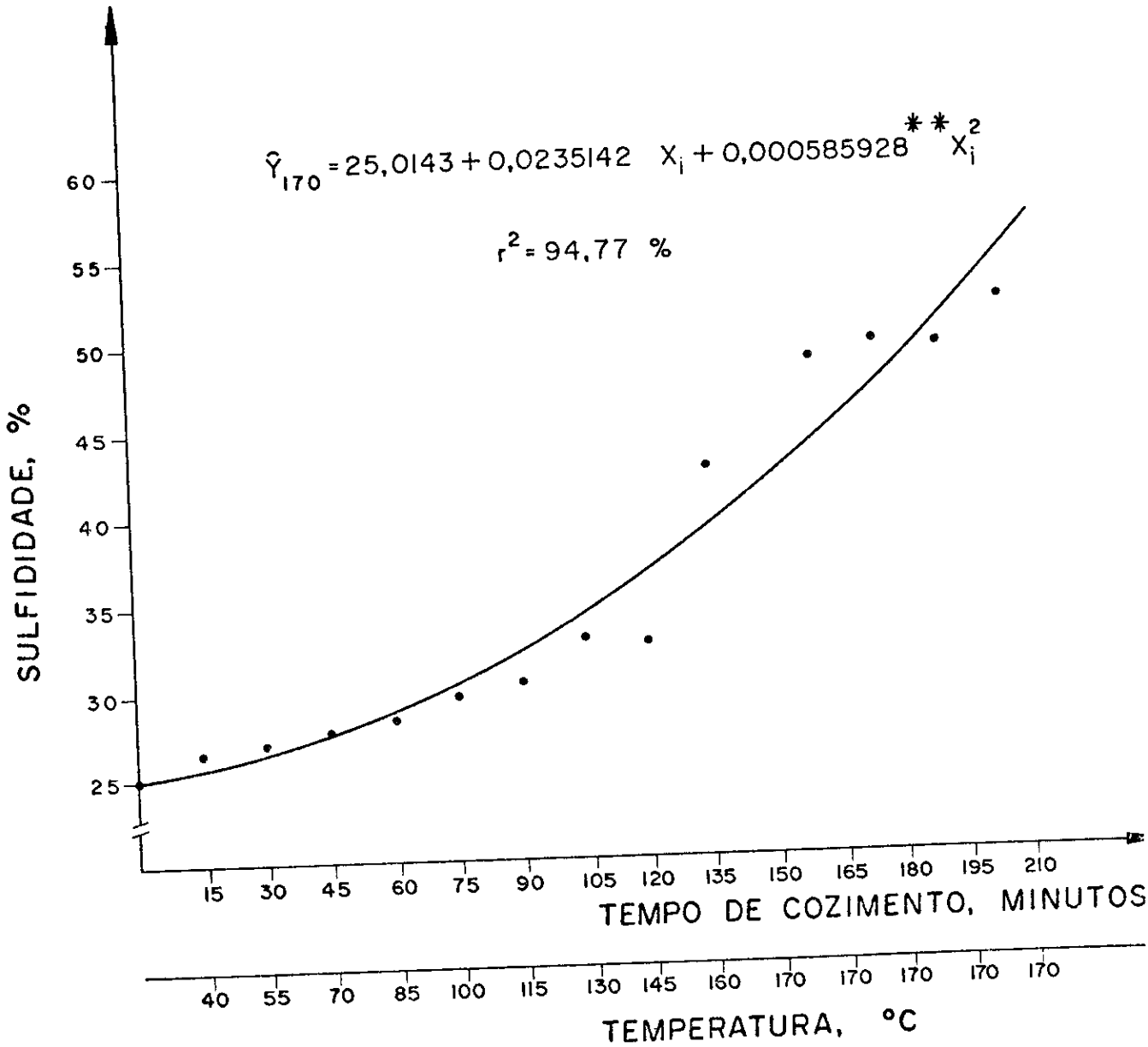


FIGURA 36 - Variação da sulfididade do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

Os incrementos em sulfididade são devidos às taxas diferentes de consumo do NaOH e do Na_2S, sendo que a soda cáustica é mais rapidamente consumida pelas reações com os componentes da madeira, que o sulfeto de sódio.

Os níveis de sulfididade mantiveram-se maiores para os tratamentos cuja máxima temperatura era de 165°C. Isso pode ser explicado pela proporção ligeiramente maior de Na_2S residual nos tratamentos, a mais baixas temperaturas, visto que pela elevação da temperatura a estabilidade do Na_2S no licor é diminuída. Além disso, o consumo de soda cáustica era maior para os tratamentos cuja máxima temperatura era 170°C.

Uma redução na sulfididade do licor apresenta a vantagem de que menor quantidade de álcali ativo é requerida para manter uma dada concentração de álcali efetivo, reduzindo, dessa maneira, a quantidade de álcali circulando no sistema. Estas considerações devem ser ponderadas, considerando-se o fato de que um aumento na sulfididade do licor reduz o custo da caustificação, pois não é necessário se proceder à caustificação do Na_2S. Não obstante, um aumento na sulfididade não compensa uma queda na carga de álcali efetivo abaixo da quantidade mínima necessária ao processo, e tem sido mostrado que o NaSH sozinho, na ausência de álcali ativo suficiente, não é um agente deslignificante tão apropriado (MAC DONALD, 1971).

Para madeiras de folhosas, o aumento na sulfididade é manifestado, principalmente, por um aumento na alvura. A grande maioria das fábricas operam com sulfididades

da ordem de 20 - 30%, e sulfididades acima de 40% não são comuns para o processo kraft. Uma sulfididade em torno de 40% situa-se nas proximidades do valor máximo, que pode ser normalmente atingido pela utilização de métodos de recuperação química, incluindo a oxidação de licor negro para minimizar as perdas de enxofre (MAC DONALD, 1971). A perda de enxofre é indesejável tanto economicamente como do ponto de vista de poluição do ar. O enxofre é liberado na forma de H_2S e outros compostos voláteis de enxofre como, por exemplo, metil mercaptana, dimetil sulfeto e dimetil dissulfeto, os quais são formados por reações entre os íons do licor e os grupos metoxílicos da lignina e de certas hemiceluloses.

4.6.13. Atividade

Os valores médios relativos à atividade do licor residual, expressos em porcentagem, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa propriedade estão sumariadas no Quadro 11.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo quadrático era o que melhor se ajustava aos mesmos. As representações gráficas das variações da atividade, em função do tempo de cozimento, estão mostradas nas Figuras 37 e 38.

Observou-se, pela análise dos dados que, praticamente, não ocorria variação na atividade do licor durante

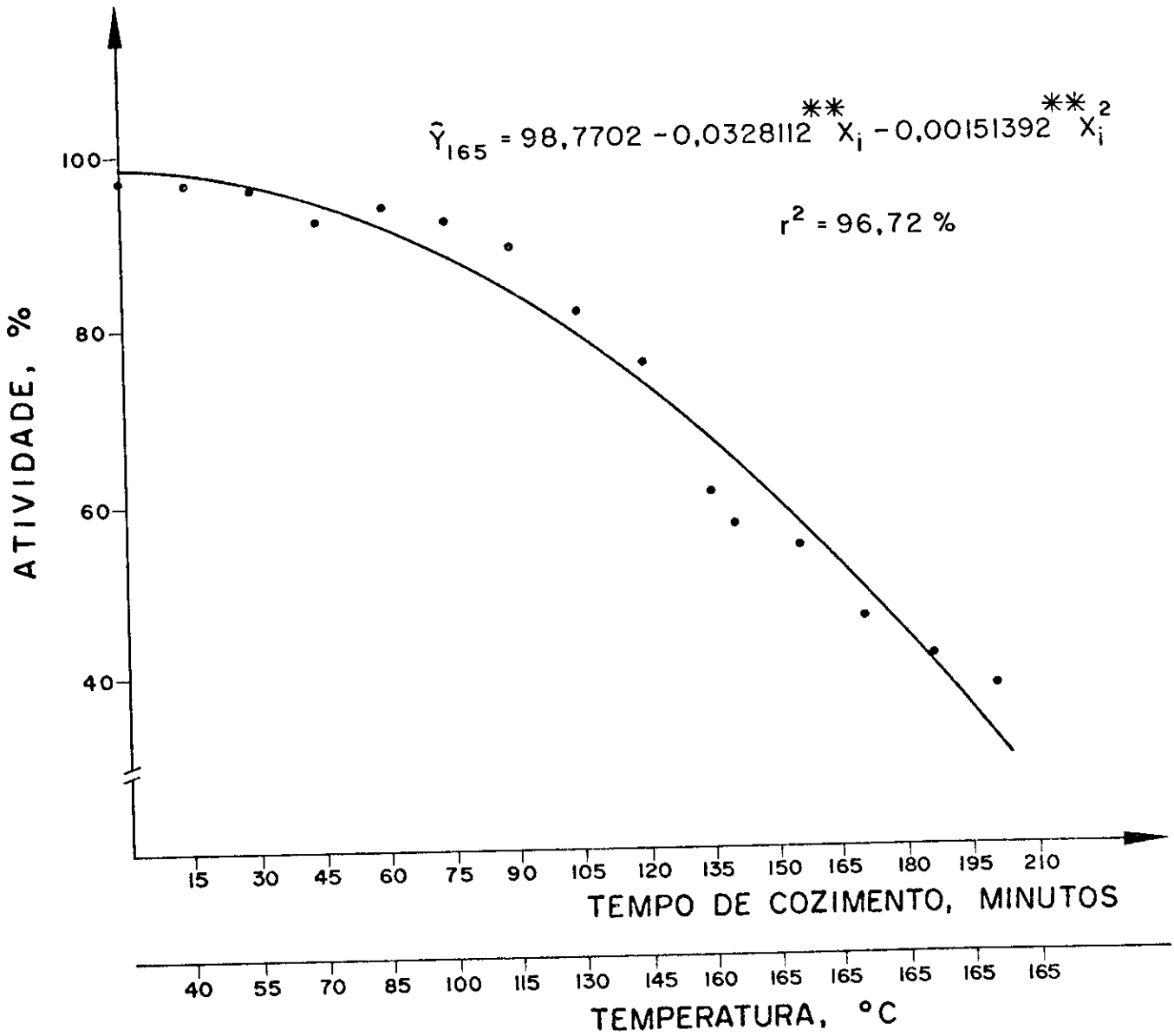


FIGURA 37 - Variação da atividade do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

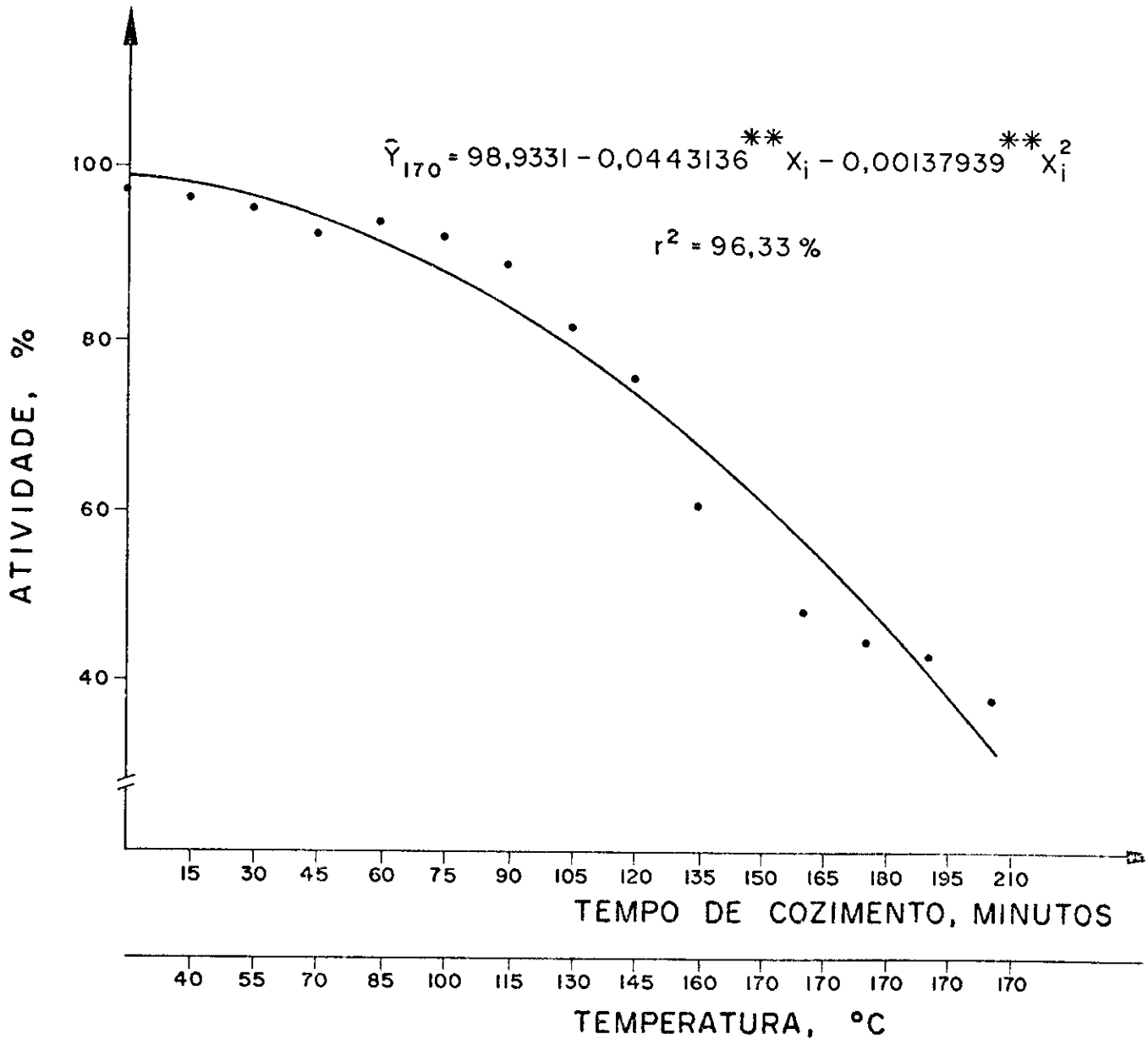


FIGURA 38 - Variação da atividade do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

o período de elevação da temperatura, até cerca de 90 minutos de cozimento, que correspondiam à temperatura de 115°C. Durante os primeiros 60 minutos de cozimento, a atividade do licor reduziu-se em apenas 3,86%. Quando se atingiu a completa impregnação dos cavacos, o decréscimo da atividade, em relação ao valor inicial, era de cerca de 21%. A partir daí, o decréscimo da atividade se acentuava. Ao final do cozimento, as reduções na atividade do licor eram de, aproximadamente, 60% em relação ao valor original.

Não foram observadas diferenças entre os tratamentos cujas temperaturas máximas eram de 165°C, comparativamente àqueles onde a temperatura era de 170°C.

Conforme se sabe, a atividade é expressa pela relação porcentual entre o álcali ativo e o álcali total titulável. A diminuição da atividade com o desenvolvimento do cozimento se devia à maior diminuição da concentração do álcali ativo, relativamente à do álcali total, pois para esse último, o acréscimo na concentração do Na_2CO_3 evitava que a queda de sua concentração fosse tão rápida quanto a do álcali ativo.

A atividade inicial do licor de cozimento não foi encontrada como igual a 100%, devido à formação de Na_2CO_3 no preparo das soluções estoques.

4.6.14. Eficiência de caustificação

Essa propriedade, embora seja aplicada ao controle de uma das operações da recuperação do licor residual, que

é a caustificação, visando à regeneração da soda cáustica, está aqui apresentada com a finalidade de relacionar dois importantes compostos de sódio do sistema licor de cozimento: o carbonato de sódio e a soda cáustica.

Os valores médios relativos à eficiência de caustificação do licor residual, expressos em porcentagem para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa propriedade estão sumariadas no Quadro 11.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos mesmos. As representações gráficas das variações da eficiência de caustificação, em função do tempo de cozimento, estão mostradas nas Figuras 39 e 40.

Observou-se um decréscimo lento da eficiência de caustificação no início do cozimento, quando a concentração de Na_2CO_3 era baixa. Antes mesmo da completa impregnação dos cavacos ser atingida, já se passava a observar uma queda acentuadamente rápida da eficiência de caustificação, pelo consumo do NaOH e formação de Na_2CO_3.

Ao final do cozimento, notava-se que a eficiência de caustificação mostrava valores de aproximadamente 20%, denotando a baixa causticidade do licor residual ao término do cozimento.

Em termos industriais, a eficiência de caustificação do licor original deve ser a mais alta possível, para evitar uma circulação excessiva de Na_2CO_3 no sistema, o

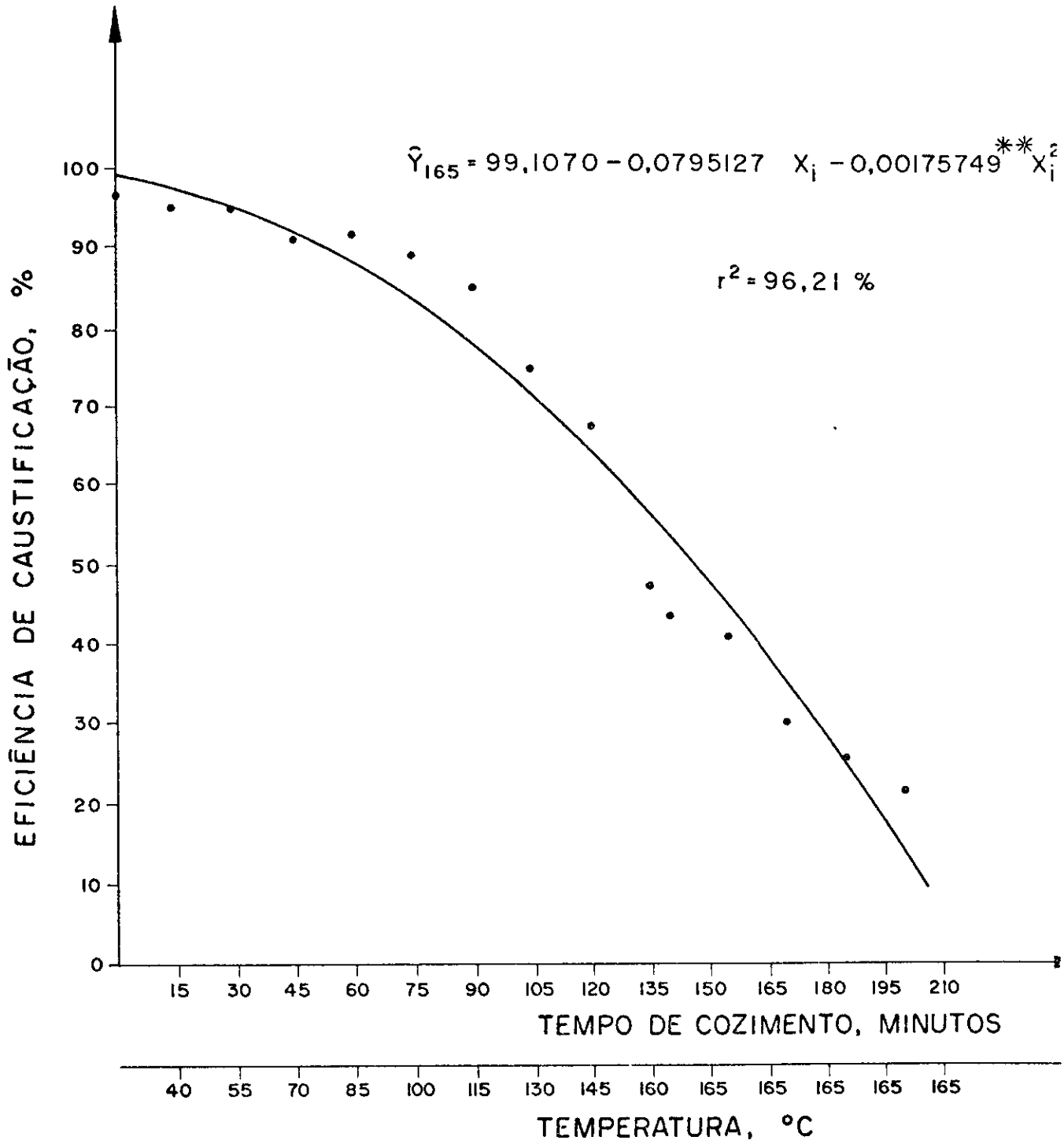


FIGURA 39 - Variação da eficiência de caustificação do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

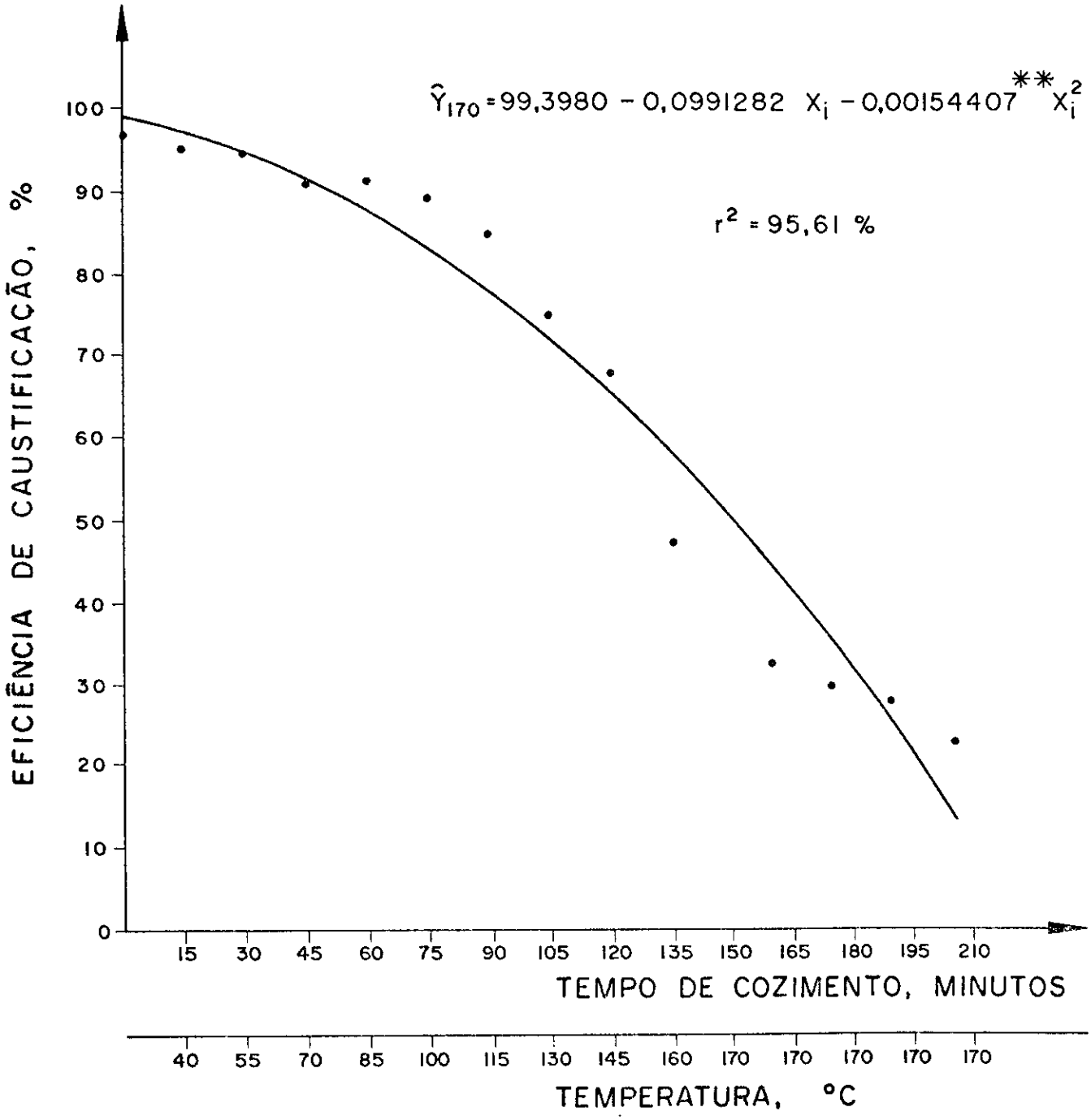


FIGURA 40 - Variação da eficiência de caustificação do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

qual pode ser considerado como um agente inerte no licor de cozimento.

4.6.15. Eficiência de redução

Essa propriedade, embora seja de aplicação na combustão controlada do licor negro, durante as operações de recuperação do mesmo, está aqui apresentada, com a finalidade de relacionar dois importantes compostos de sódio do sistema licor de cozimento: o sulfeto e o sulfato de sódio.

Os valores médios relativos à eficiência de redução do licor residual, expressos em porcentagem, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa propriedade estão sumariadas no Quadro 11.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo linear foi o que melhor se ajustou aos mesmos. As representações gráficas das variações da eficiência de redução, em função do tempo de cozimento, estão mostradas nas Figuras 41 e 42.

Notou-se um decréscimo linear da eficiência de redução ao longo do cozimento, ou seja, ocorria uma transformação gradual da forma reduzida do enxofre (Na_2S) para a forma oxidada (Na_2SO_4). No início do cozimento, a eficiência de redução era de, aproximadamente, 100%, sendo a ligeira diferenca atribuída à pequena concentração de

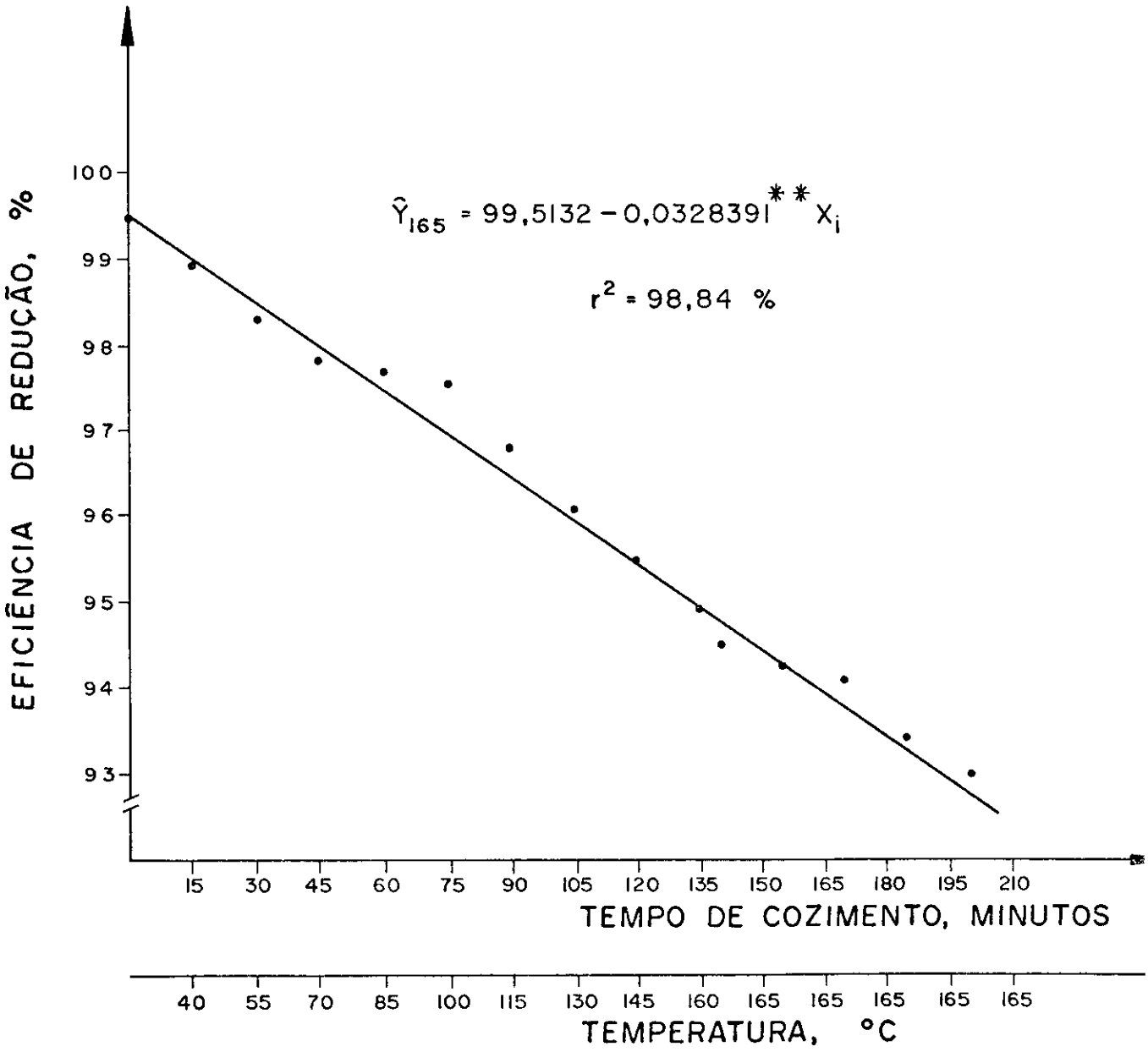


FIGURA 41 - Variação da eficiência de redução do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

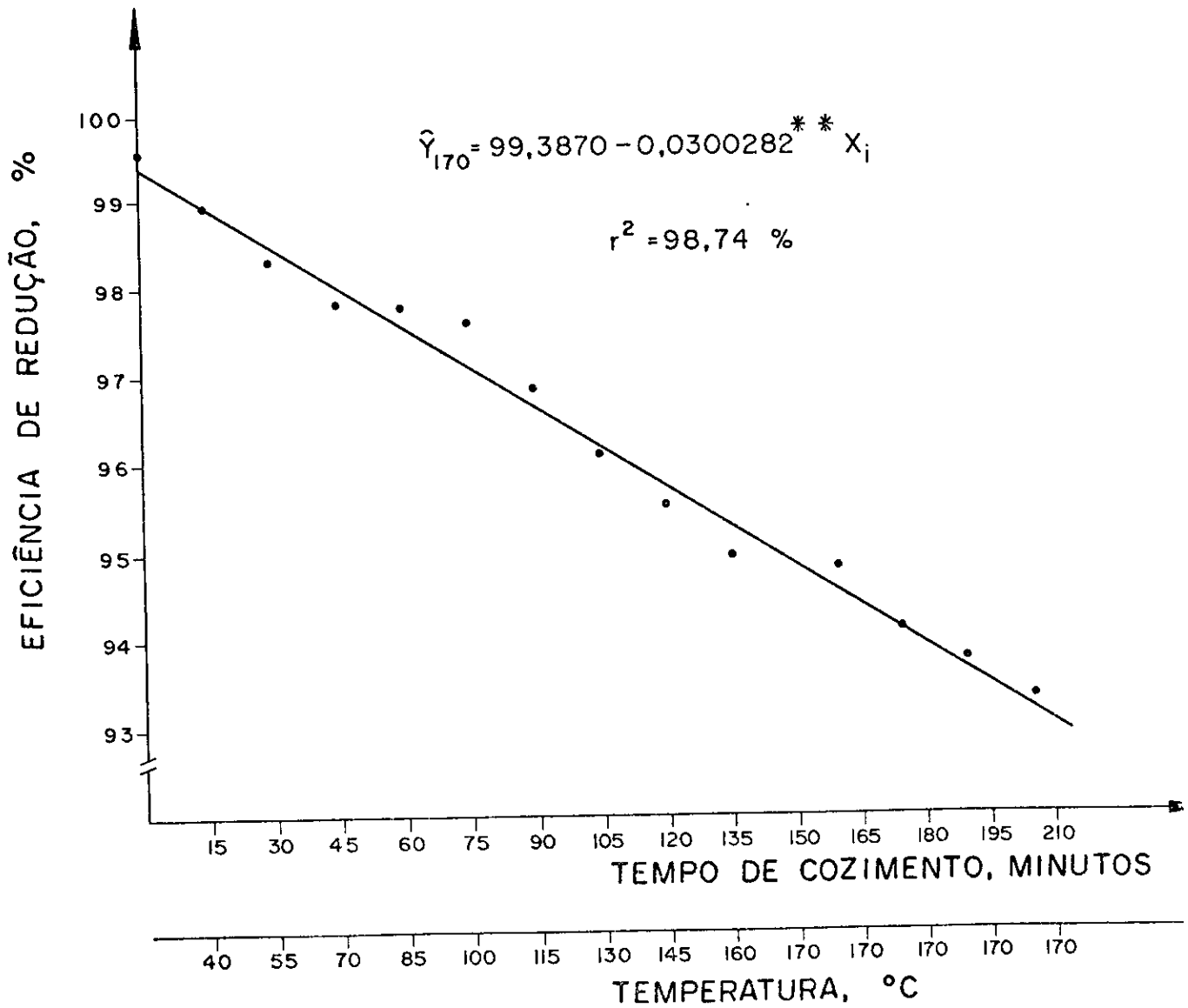


FIGURA 42 - Variação da eficiência de redução do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

Na_2SO_4 no licor de cozimento. Ao término do cozimento, essa eficiência de redução era diminuída para valores da ordem de 93%.

Os menores valores obtidos para os tratamentos cuja temperatura máxima era 165°C podem ser explicados como devidos à maior concentração de Na_2SO_4 formado a partir de uma concentração maior de Na_2S.

Em termos industriais, é importante se ter elevadas eficiências de redução no licor de cozimento, pois o Na_2SO_4 é também um sal inerte na deslignificação da madeira.

4.6.16. Teor de sólidos

Os valores médios relativos ao teor de sólidos do licor residual, expressos em porcentagem, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa propriedade estão sumariadas no Quadro 11.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos mesmos.

As representações gráficas das variações do teor de sólidos, em função do tempo de cozimento, estão mostradas nas Figuras 43 e 44.

O teor de sólidos do licor aumentava com o desenvolvimento do cozimento, pela dissolução dos componentes da madeira. Inicialmente, o aumento era suave, até cerca

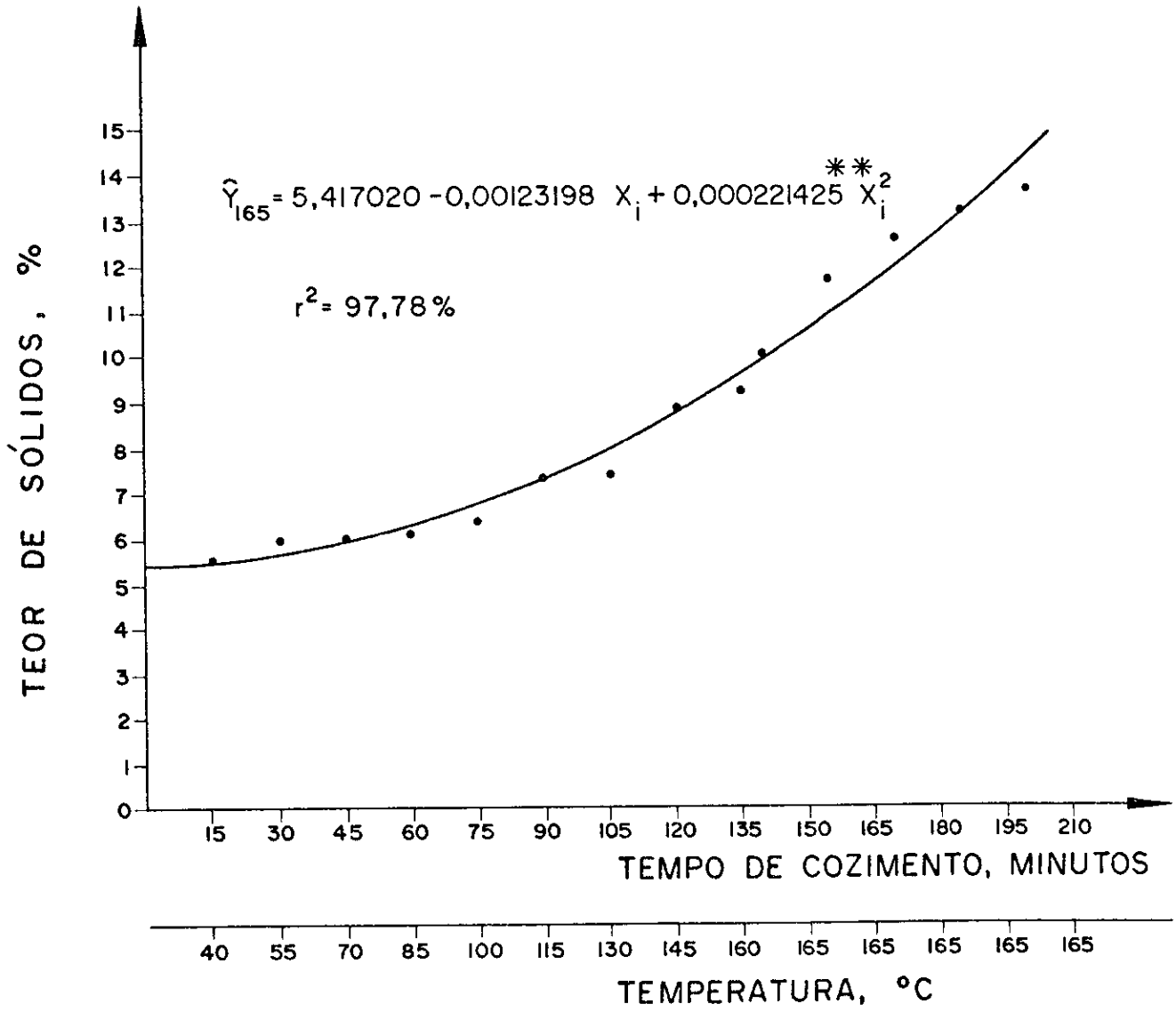


FIGURA 43 - Variação do teor de sólidos do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

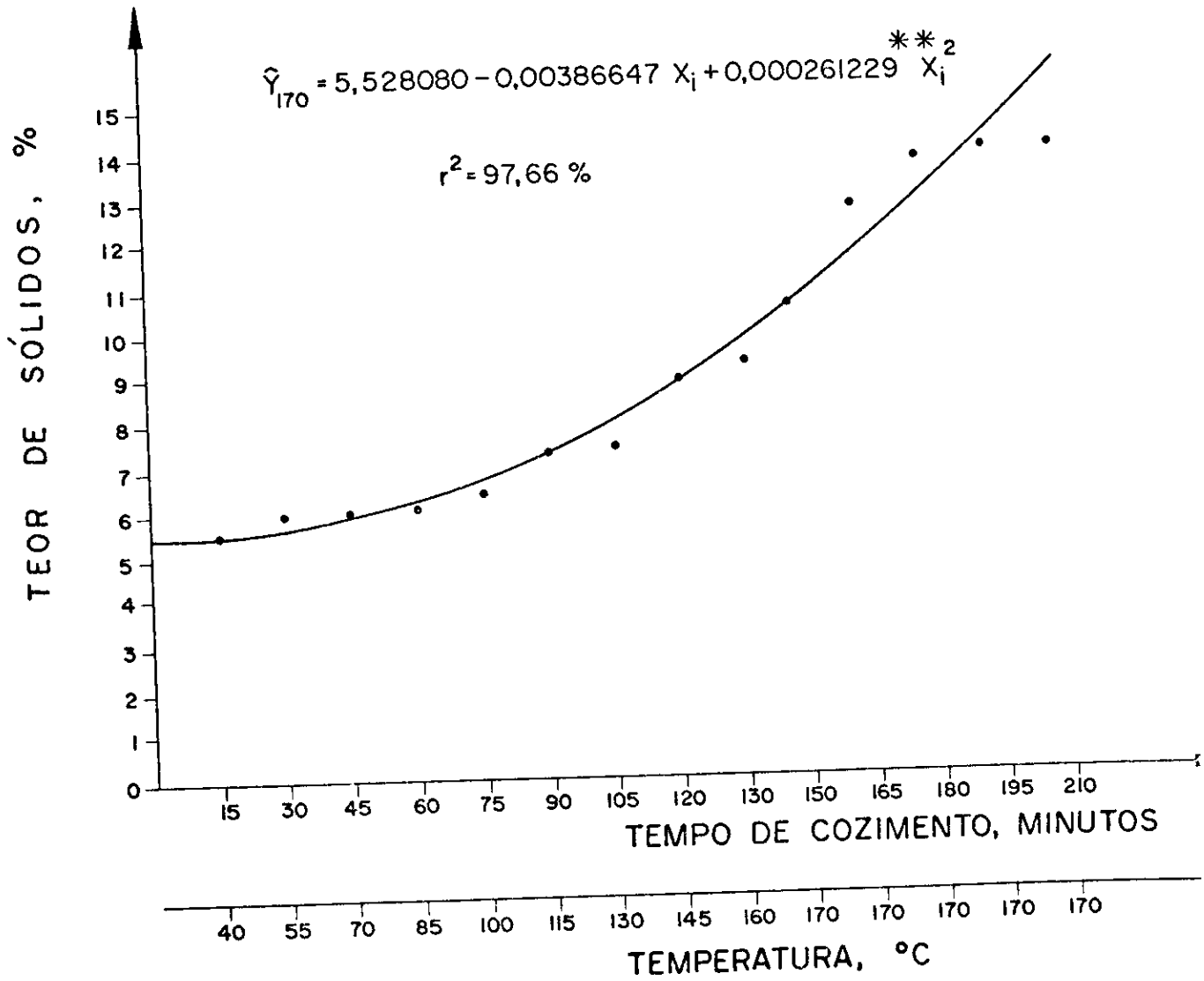


FIGURA 44 - Variação do teor de sólidos do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

de 75 minutos, quando começava uma dissolução maior de carboidratos. A partir daí, os incrementos eram sempre crescentes, principalmente quando se completava a impregnação dos cavacos e se acentuava a deslignificação.

A elevação do teor de sólidos do licor de cozimento evidencia uma correlação negativa com o rendimento bruto, pois diminuições no rendimento bruto em celulose afetam positivamente o teor de sólidos do licor negro. Valores mais elevados foram observados para os tratamentos cuja máxima temperatura era de 170°C. Isto está de acordo com o esperado, pois temperaturas mais elevadas causam uma remoção mais acentuada da lignina e carboidratos, contribuindo dessa maneira para a elevação do teor de sólidos no licor residual.

4.6.17. Teor de matéria orgânica

Os valores médios relativos ao teor de matéria orgânica do licor residual, expressos em porcentagem para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento , encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa propriedade estão sumariadas no Quadro 11.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo cúbico foi o que melhor se ajustou aos mesmos. As representações gráficas das variações do teor de matéria orgânica, em função do tempo de cozimento, estão mostradas nas Figuras 45 e 46.

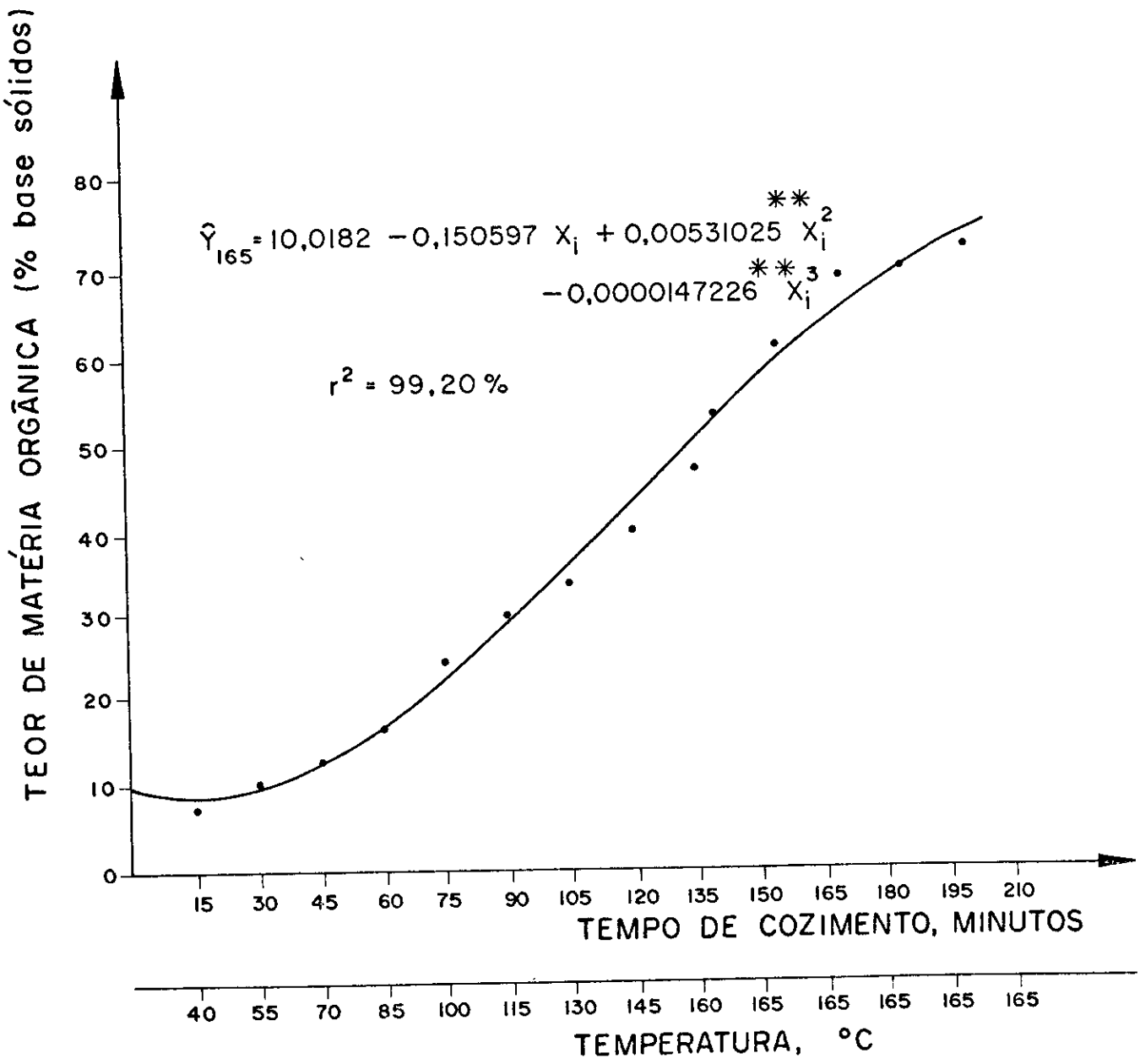


FIGURA 45 - Variação do teor de matéria orgânica do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

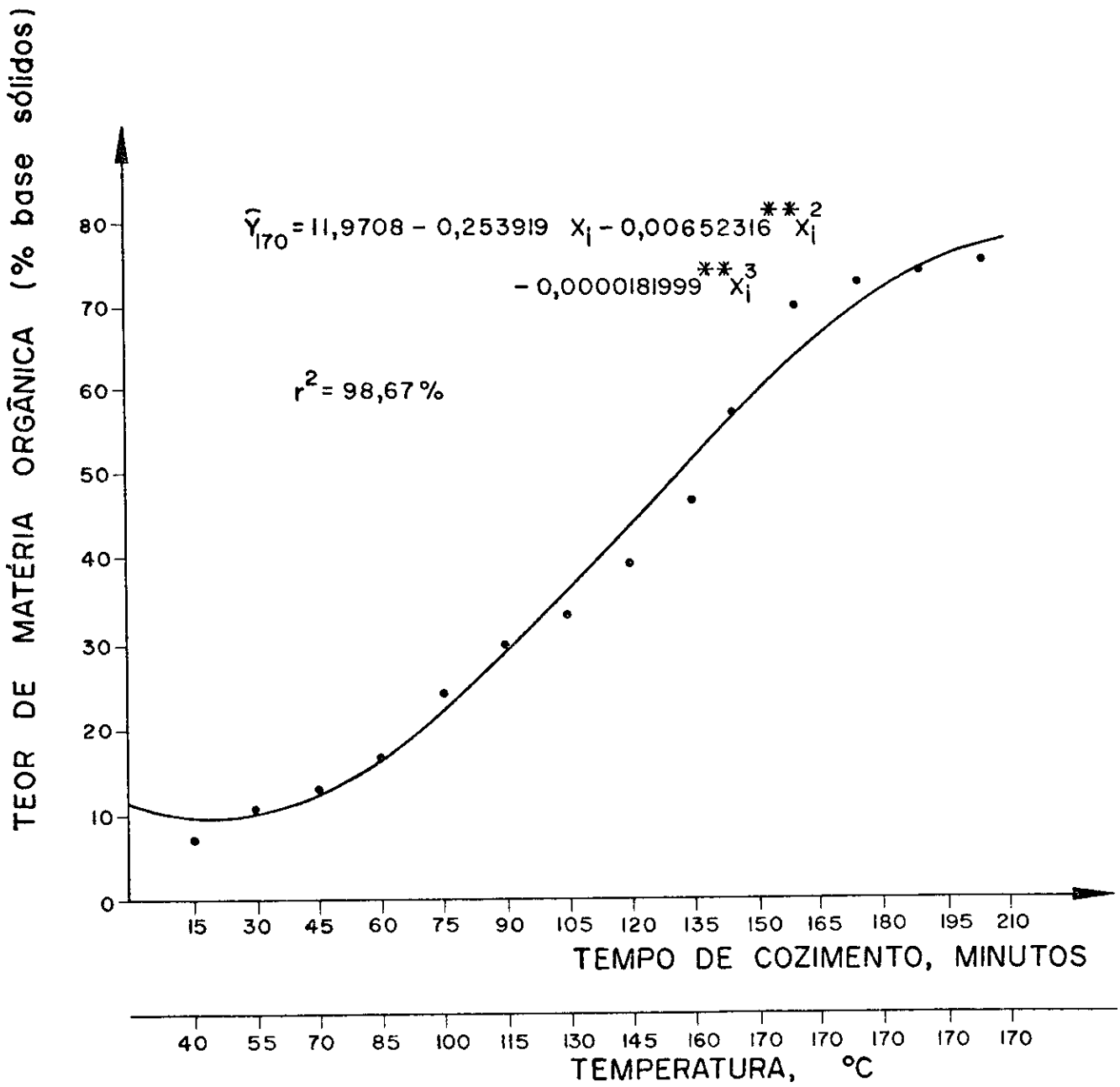


FIGURA 46 - Variação do teor de matéria orgânica do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

A análise das Figuras 45 e 46 revelou uma acentuada elevação no teor de matéria orgânica durante todo o ciclo de cozimento. A elevação é ocasionada pela incorporação ao licor, do material orgânico dissolvido durante o cozimento.

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

4.6.18. Teor de matéria inorgânica

Os valores médios relativos ao teor de matéria inorgânica do licor residual, expressos em porcentagem, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa propriedade estão sumariadas no Quadro 11.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou, que o modelo cúbico foi o que melhor se ajustou aos mesmos. As representações gráficas das variações do teor de matéria inorgânica, em função do tempo de cozimento, estão mostradas nas Figuras 47 e 48.

O decréscimo do teor relativo de matéria inorgânica nos sólidos do licor residual é acentuado durante todo

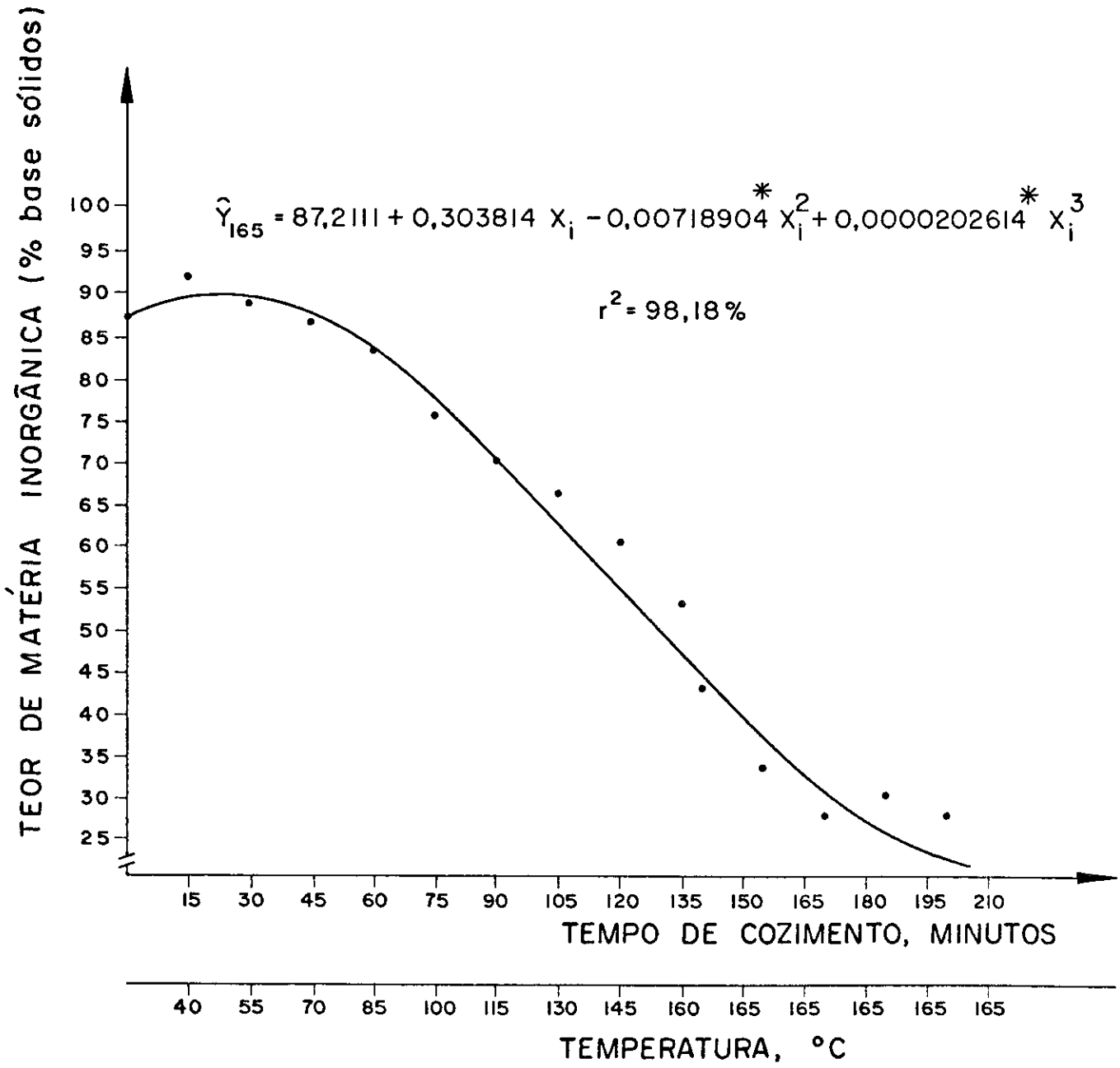


FIGURA 47 - Variação do teor de matéria inorgânica do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade).

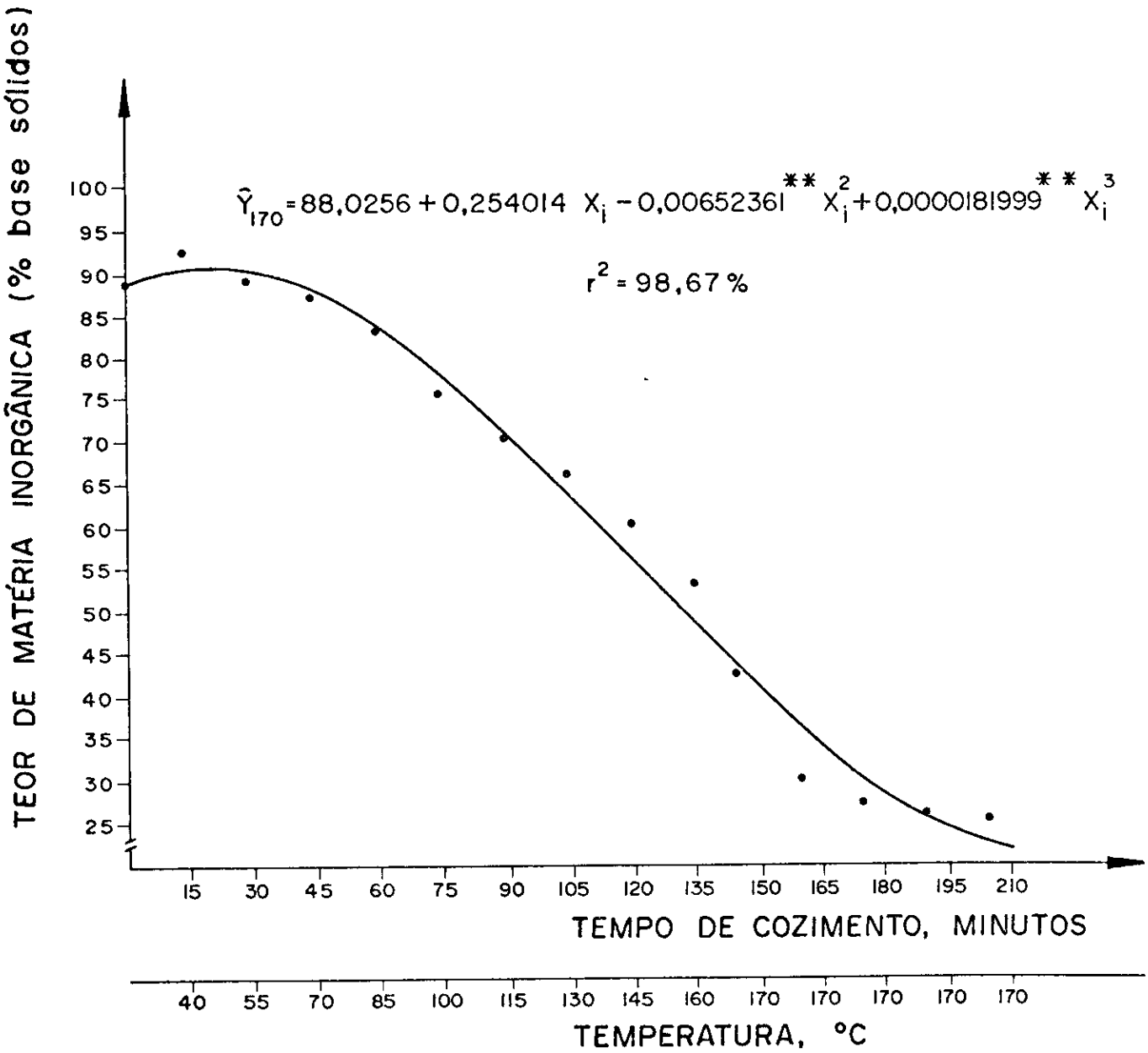


FIGURA 48 - Variação do teor de matéria inorgânica do licor residual, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

o ciclo do cozimento. Esse modelo de variação é perfeitamente esperado, visto que não são incorporados ao licor, durante o cozimento, novas quantidades de material inorgânico, exceto parte dos minerais da madeira, cuja quantidade é reduzida. Por outro lado, o teor de matéria orgânica é significativamente aumentado, conforme discutido anteriormente pela dissolução de componentes da madeira.

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

4.6.19. Densidade do licor (g/cm^3)

Os valores médios relativos à densidade a 20°C do licor residual, expressos em g/cm^3, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se, respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa propriedade estão sumariadas no Quadro 11.

A análise da variância da regressão aplicada aos dados indicou que o modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos mesmos. As representações gráficas das variações da densidade a 20°C do licor, em função do tempo de cozimento, estão mostradas nas Figuras 49 e 50.

As mesmas considerações aplicadas ao teor de sólidos são válidas para esse parâmetro, visto que a densidade do licor está relacionada ao aumento do teor de sólidos do mesmo.

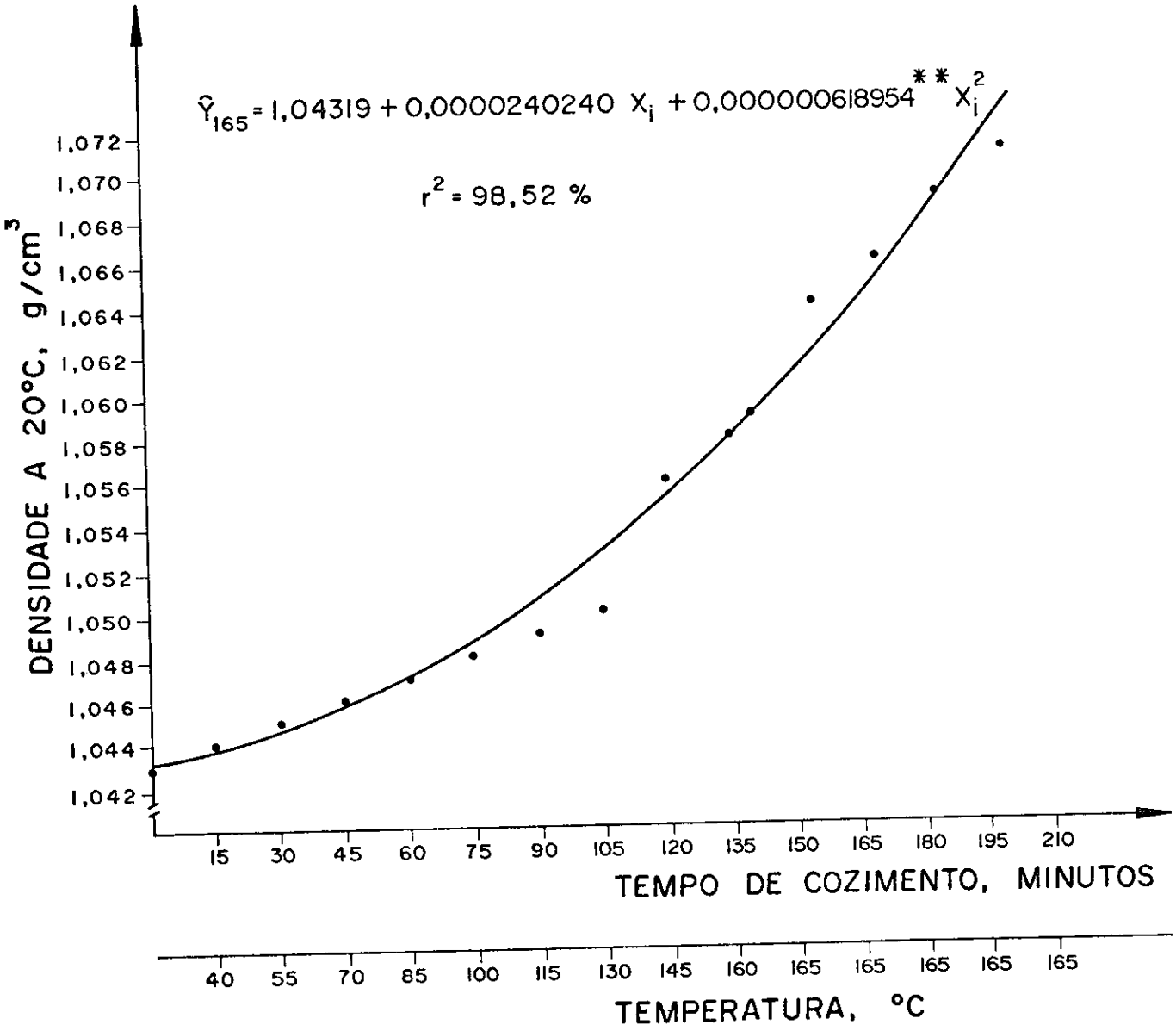


FIGURA 49 - Variação da densidade do licor residual, expressa em g/cm^3, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

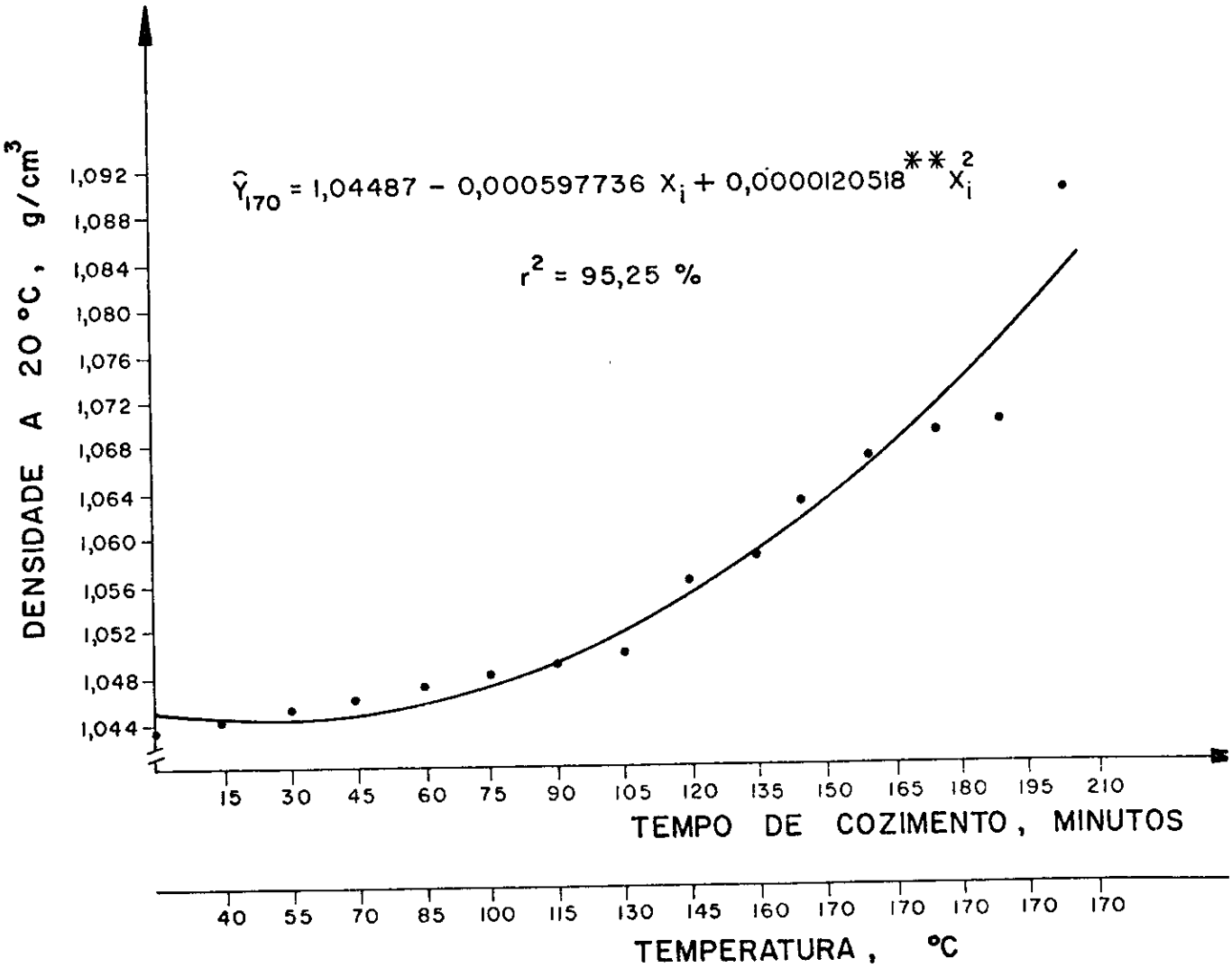


FIGURA 50 - Variação da densidade do licor residual, expressa em g/cm^3, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

Maiores valores foram observados para os tratamentos cuja temperatura máxima era de 170°C, conforme o esperado.

4.6.20. Densidade do licor (°Bé)

Os valores médios relativos à densidade a 20°C do licor residual, expressos em °Bé, para os tratamentos referentes às condições 1 e 2 de cozimento, encontram-se , respectivamente, nos Quadros 9 e 10. As análises da variância da regressão para essa propriedade estão sumariadas no Quadro 11.

A análise da variância da regressão aplicada aos dados indicou que o modelo quadrático foi o que melhor se ajustou aos mesmos. As representações gráficas das variações da densidade, a 20°C (°Bé) do licor, em função do tempo de cozimento, estão mostradas nas Figuras 51 e 52.

Notou-se, conforme o esperado, uma similaridade na variação da densidade do licor residual, quando expressa em °Bé, com a variação da densidade em g/cm^3 e com a variação do teor de sólidos do mesmo. As mesmas considerações emitidas para aqueles parâmetros também aqui se aplicam.

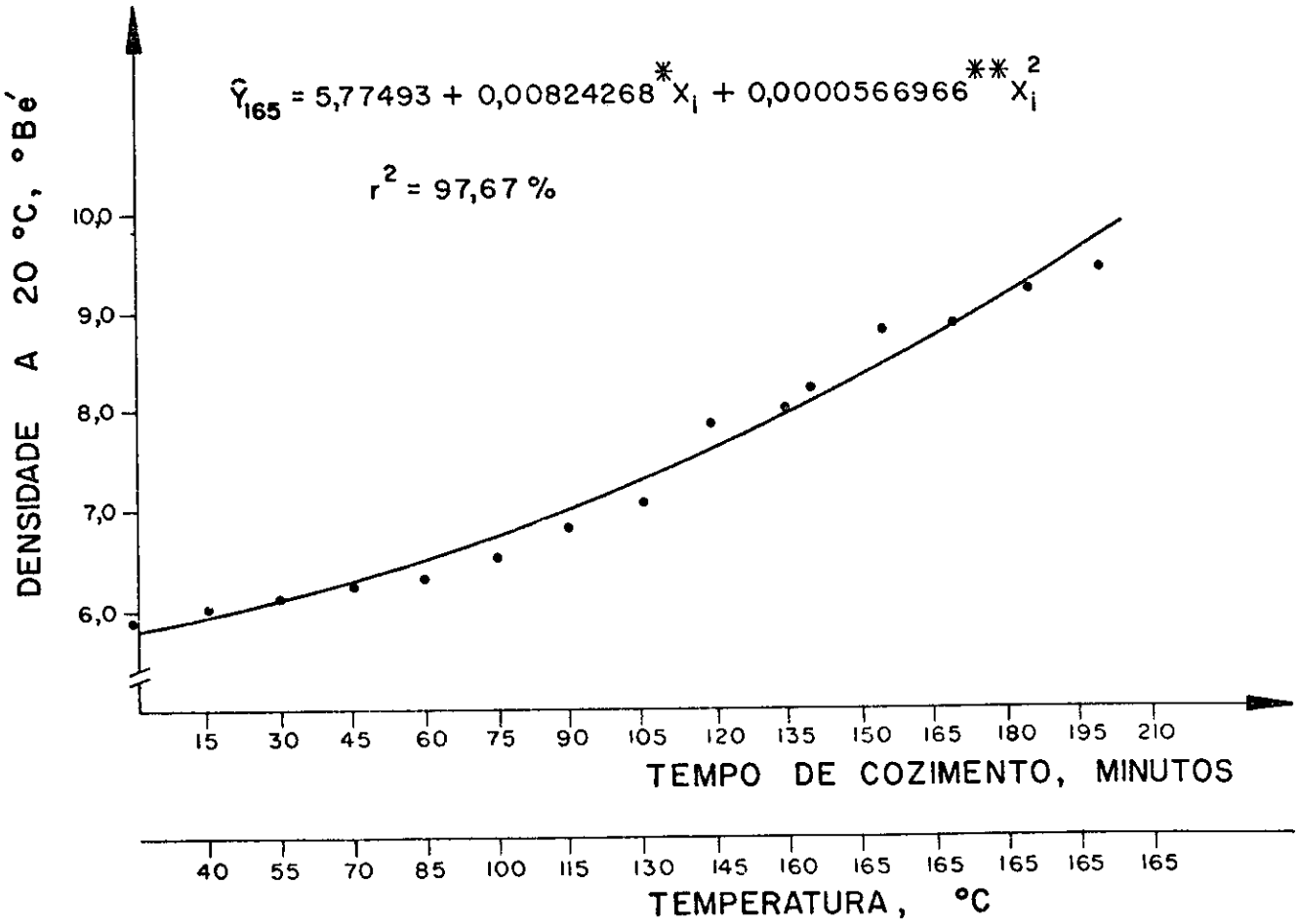


FIGURA 51 - Variação da densidade do licor residual, expressa em °Bé, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 165°C (*significativo ao nível de 5% de probabilidade;**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

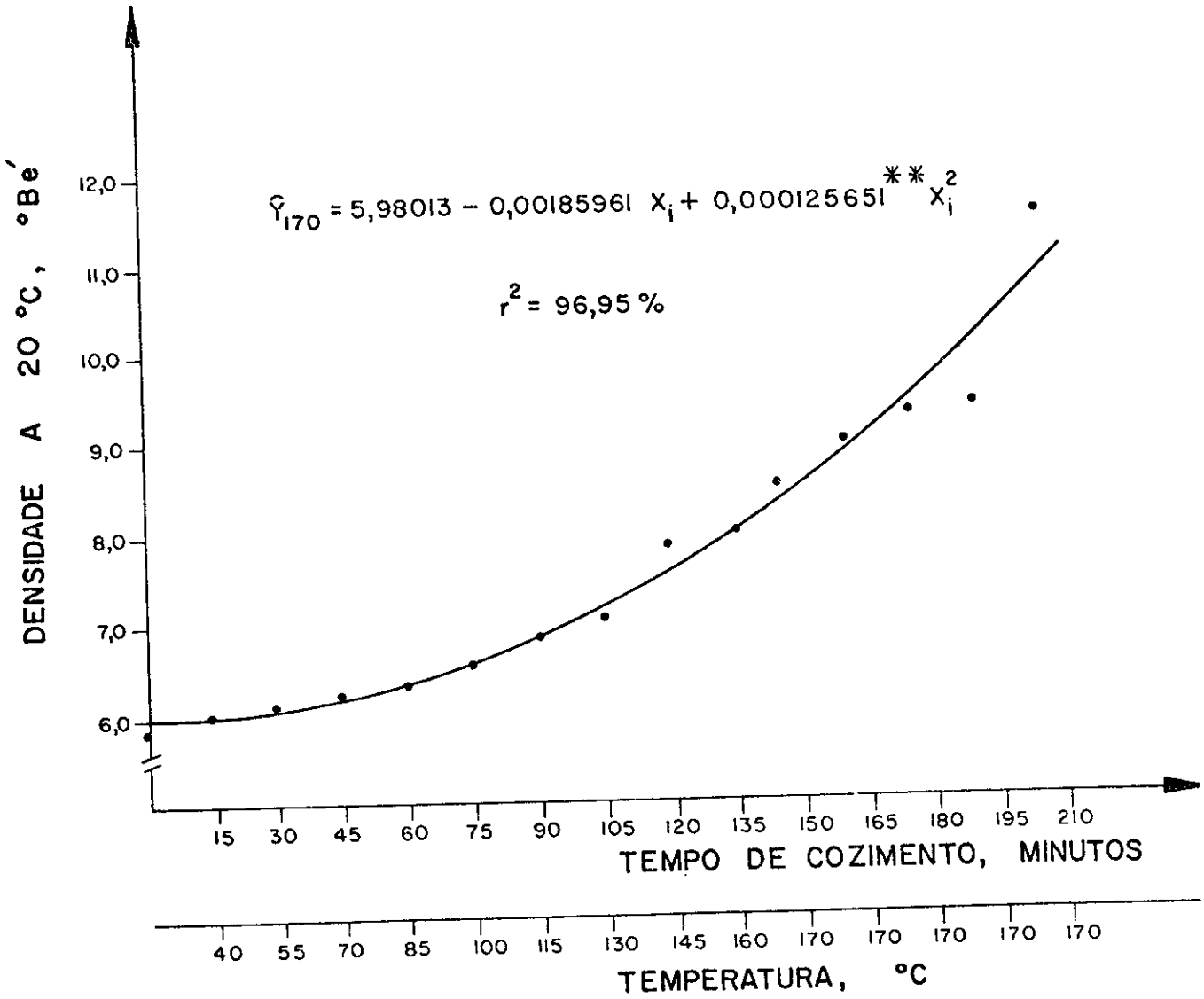


FIGURA 52 - Variação da densidade do licor residual, expressa em °Bé, em função do tempo de cozimento. Tratamentos referentes à temperatura máxima de 170°C (**significativo ao nível de 1% de probabilidade).

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Este estudo, conduzido com madeira de eucalipto , teve como objetivo o esclarecimento de fenômenos físicos e químicos que ocorrem com a mesma e com o licor de cozimento, durante sua conversão em celulose, pelo processo kraft. Para tal, cavacos industriais de madeira de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida, obtida de povoamentos com sete anos de idade, foram deslignificados pelo processo kraft. Foram adotadas condições de cozimento, onde as variáveis do processo eram o tempo de cozimento, a temperatura e o tempo à máxima temperatura. A diferenciação dos tratamentos era efetuada por intermédio da combinação dessas três variáveis. Os cozimentos foram efetuados em digestor rotativo de aço inoxidável, em tempos crescentes de 15 em 15 minutos, durante a fase de ascensão de temperatura, com elevação gradual na razão de 1°C/min. Realizaram-se dois tratamentos adicionais, com tempos de cozimento de 135 e 140 minutos, para se atingir respectivamente as temperaturas de 165 e 170°C. Atingida a máxima temperatura, realizaram-se tratamentos onde o tempo era

mantido a mesma por 15, 30, 45 e 60 minutos. A partir do tempo de cozimento de 75 minutos, tempo esse equivalentea uma temperatura de 100°C, passou-se a calculcar o fator H. Ao término de cada cozimento, separava-se a fração sólida (madeira parcialmente cozida ou polpa) do licor residual. Na fração sólida residual eram realizadas as seguintes análises: rendimento bruto, número kappa, teor de lignina, teor de pentosanas, teor de holocelulose e solubilidade em NaOH 1%. Os resultados, exceto para o número kappa, eram expressos em porcentagem base madeira original absolutamente seca. Os licores residuais foram analisados para: pH, NaOH, Na_2S, Na_2CO_3, Na_2SO_3, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, Na_2S_x, álcali ativo, álcali total, álcali efetivo, sulfididade, atividade, eficiência de caustificação, eficiência de redução, teor de sólidos, teor de matéria orgânica, teor de matéria inorgânica e densidade.

No delineamento estatístico adotaram-se duas repetições por tratamento. Com os dados obtidos foram estabelecidas equações de regressão, as quais permitiram observar as variações dos parâmetros estudados, em função do tempo de cozimento, e dos níveis de temperatura máxima adotados.

Da análise dos resultados obtidos nessa pesquisa foi possível se estabelecer as seguintes conclusões:

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

ra em celulose.

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

c) Foram observados comportamentos muito parecidos para as temperaturas máximas de 165°C e 170°C. Temperatura máxima inferior (165°C) tem a vantagem de conduzir ligeiramente maior rendimento bruto, pela menor ação sobre os carboidratos, acarretando, paralelamente, um menor consumo de álcali no processo. Entretanto, a deslignificação é mais lenta nessas condições. A escolha da temperatura máxima ideal é função de cada situação, envolvendo o balanço entre o consumo de madeira e álcali, o tempo de cozimento e outras variáveis de cunho econômico. As condições mais drásticas de máxima temperatura de cozimento (170°C) não alteravam o teor relativo de holocelulose nem a solubilidade das polpas em NaOH, comparativamente às obtidas por condições onde a temperatura máxima era menor (165°C). É de se esperar comportamento mais ou menos similar para celuloses obtidas por essas duas condições de máxima temperatura. O uso de mais alta temperatura acelera a deslignificação, reduz rendimento e preserva ligeiramente mais as pentosanas. Do exposto, pode-se concluir que os dois níveis de máxima temperatura aos níveis de tempo estudados, são perfeitamente viáveis para se deslignificar a madeira do eucalipto.

d) A composição do licor residual é 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, o que acarreta maior decréscimo de suas concentrações. Por outro lado, esses tratamentos mostravam uma tendência maior para a formação de Na_2CO_3 e uma menor tendência na formação de Na_2SO_4 e Na_2S_x. Essas duas últimas tendências se deviam à menor concentração em Na_2S dos tratamentos cuja temperatura máxima era 170°C. Algumas outras características do licor se mostravam diferentes em função da máxima temperatura: o pH e a sulfididade eram menores para os tratamentos a 170°C, enquanto o álcali total, a eficiência de caustificação, os teores de sólidos e de matéria orgânica e a densidade eram maiores.

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

f) Na fase inicial do cozimento, até se atingir temperatura de 145°C, as reações da madeira com o licor se traduzem em degradação e dissolução de carboidratos e extrativos e com deslignificação incipiente. Essas reações reduzem o peso da madeira em cerca de 25%, consumindo 50% do álcali ativo. Esforços devem ser concentrados no sentido de se reduzi-los para ganhos em rendimento e em economia de álcali no processo.

g) 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,

ficando uma lignina residual de difícil remoção. Simultaneamente à deslignificação, ocorre degradação de carboidratos, a temperaturas elevadas e condições alcalinas, o que se traduz em perda indesejável de rendimento. Maiores estudos são necessários no sentido de se evitar tais reações indesejáveis ao processamento.

h) 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.

i) Com o desenvolvimento do cozimento, ocorre um consumo intenso de NaOH e Na_2S (álcali ativo) do licor de cozimento. Paralelamente, são gerados por reações químicas no sistema madeira/licor os seguintes compostos: Na_2CO_3, Na_2SO_3, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$ e Na_2S_x. O consumo e geração de sais de sódio conduzem às seguintes alterações em parâmetros de qualidade de licor: 1) diminuição do pH, dos álcalis ativo, total e efetivo, da atividade, das eficiências de redução e caustificação e do teor de matéria inorgânica; 2) aumento da sulfididade, do teor de sólidos, do teor de matéria orgânica e da densidade do licor.

6. LITERATURA CITADA

1. AHLGREN, P. & TEDER, A. *Svensk Papperstidning*, Stockholm, *70*(4): 135-43, 1967.

2. AHLM, C.E. *Paper Trade Journal*, Chicago, *113*(13): 115, 1941.

3. ALHOJÄRVI, J. & ANTHONI, B. *Paper and Timber*, Helsinki, *12*: 569-74, 1955.

4. ANTHONI, B. *Papper och Trä*, Helsinki, *38*: 71, 1956.

5. ARRHENIUS, S. *Paper Trade Journal*, Chicago, *82*(15): 65, 1926.

6. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Normas Técnicas ABNT*. Rio de Janeiro. s.d.

7. ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. *Normas Técnicas ABCP*. São Paulo. s.d.

8. AURELL, R. & HARTLER, N. *Svensk Papperstidning*, Stockholm, *68*(3): 59-68, 1965.

9. BACKSTRÖM, H. *Journal of American Chemical Society*, (49): 1460, 1927.

10. BASBERG, A. *Papir Journalen*, *29*: 99-124, 1941.

11. BERGSTRÖM, H. & TROBECK, K.G. *Svensk Papperstidning*, Stockholm, *42*(22): 554-7, 1939.

12. BERTHIER, R. *Assoc. Tech. de l'Ind. Papetière*, *7*: 93-106, 1953.

13. BETHGE, P.O. *Svensk Papperstidning*, Stockholm, *56*: 225-8, 1953.

14. BIALKOWSKY, H. & DEHAAS, G. *Paper Mill News*, (74): 14-20, 1951.

15. BILBERG, E. *Determination of inorganic sulphur compounds in sulphate black liquor*. Oslo, The Norwegian Pulp and Paper Research Institute, 1958. 9 p.

16. BILBERG, E. *Norsk Skogindustri*, *13*(9): 307, 1959.

17. BILBERG, E. & LANDMARK, P. *Norsk Skogindustri*, (11): 1-8, 1959.

18. BIXLER, A.L.M. *Tese de doutoramento*. Wisconsin. The Institute of Paper Chemistry. 1938.

19. BORLEW, P.B. & PASCOE, T.A. *Paper Trade Journal*, Chicago, *122*: 99-102, 1946.

20. ___, ___. *Paper Trade Journal*, Chicago, *123*(15): 178, 1946.

21. BRAUNS, F.E. & GRIMER, W.S. *Paper Trade Journal*, Chicago, *108* (11): 40, 1939.

22. BRAY, M.W. & ANDREWS, J. *Paper Trade Journal*, Chicago, 10 may 1923.

23. BRAY, M.W. *Paper Trade Journal*, Chicago, *87*(23): 64, 1928.

24. BRUUN, A. *Norwegian Paper Journal*, (16), 1923.

25. BUGAJER, S.; CAHEN, R.; LIMA, A.F. & PINHO, M.R.R. *O Papel*, São Paulo, *40*(3): 35-49, 1979.

26. BUSNARDO, C.A. & FOELKEL, C.E.B. IN: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 12., São Paulo, 1979. *Trabalhos técnicos...* São Paulo, 1979, p. 75-82.

27. CARROLL, W.C. *Tese de Doutoramento*, IN: *Tappi*, Atlanta, *43*(6): 573-9, 1960.

28. COLLINS Jr., T. *Paper Trade Journal*, Chicago, *129:* 312-6, 1949.

29. CHRISTIANSEN, C.B.; HART, J.S. & ROSS, J.H. *Pulp & Paper Magazine of Canada*, Montreal, *58*(1): 103, 1957.

30. DANIELSEN, A.J.; JOHNSEN, K. & LANDMARK, P. *Determination of inorganic compounds in white, green and black liquors*, Oslo, The Norwegian Pulp and Paper Research Institute, 1970. 3 p.

31. DOMANSKY, R. *Chemical Technology*, *8:* 731-6, 1956.

32. EDWARDS, L. & NORBERG, S.E. *Tappi*, Atlanta, *56*(11): 108-11, 1973.

33. ENKVIST, T. *Svensk Papperstidning*, Stockholm, *51:* 225, 1943.

34. ___. *Tappi*, New York, *37*(8): 350, 1954.

35. ENKVIST, T. *Svensk Papperstidning*, Stockholm, *60*(17): 616-20, 1957.

36. ENKVIST, T. & HAGGLUND, E. *FostekrJournal Arvid Hedvall*, 149 p. 1948.

37. FEIL, E. *Angewandte Chemie*, *49:* 606-11, 1936.

38. FOELKEL, C.E.B. *Processo kraft.* IN: Química dos Processos de Produção de Celulose. Belo Oriente, CENIBRA/U.F.V., 1977. 73 p.

39. FOELKEL, C.E.B. & BARRICHELO, L.E.G. *Seminário de Integração Floresta-Indústria.* São Paulo, Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, 1975. 5-33 p.

40. FOELKEL, C.E.B. ; BRASIL, M.A.M. & BARRICHELO, L.E.G. *IPEF*, Piracicaba, (2/3): 65-74, 1971.

41. FOELKEL, C.E.B.; CAROLINO, J.M. & BUSNARDO, C.A. Belo Oriente, CENIBRA, 1977. 11 p. (CENIBRA Pesquisa, 17).

42. FOELKEL, C.E.B.; MARENGO, J.V.; MENDONÇA, C.A.A.; BRAGA, C.A. & DILÉLIO, F.R.B. IN: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13, São Paulo. *Trabalhos Técnicos ...* São Paulo, ABCP, 1980. p. 43-53.

43. FRAZON, O. & SAMUELSON, O. *Svensk Papperstidning*, Stockholm, *60*(23): 872, 1957.

44. GOMIDE, J.L. *Polpa de celulose (Química dos Processos Alcalinos de Polpação).* Viçosa, U.F.V., 1979. 50 p.

45. GRACE, T.M.; SACHS, D.G. & GRADY, H.J. *Tappi*, Atlanta, *60*(4) : 122-25, 1977.

46. GUSTAFSSON, C.; OLLINMAA, P.J. & SAARNIO, J. *Acta Chem. Scand.*, *6:* 1299, 1952.

47. HAGGLUND, E. *Svensk Papperstidning*, Stockholm, *44* (9): 183, 1941.

48. HAEGLAND, B. *Thesis*, Oslo, University of, 1954.

49. HAGGLUND, D. & HEDLUND, R. *Papier-Fabr.*, *30*(4): 49-53, 1932.

50. HENSEN, F.S. *Paper Trade Journal*, Chicago, *112*(2): 32, 1941.

51. HARTLER, N. *Svensk Papperstidning*, Stockholm, *81* (15): 483-4, 1978.

52. HARTLER, N. & ONISKO, W. *Svensk Papperstidning*, Stockholm, *22*, 905-10, 1962.

53. HATTON, J.V. *Tappi*, Atlanta, *59*(8): 48-50, 1976.

54. HEATH, M.A.; BRAY, M.V. & CURRAN, C.E. *Paper Trade Journal*, Chicago, *91*: 237, 1933.

55. HENTOLA, Y. & RÄSÄNEN, R. *Paperi ja Puu*, Helsinki, *33:* 71-3, 1951.

56. HOBDEN, J.F. *Australian Pulp and Paper Industry Technical Association Proceedings*, *10:* 99-127, 1956.

57. HOFFMANN, R. & VIEIRA, S. *Análise de Regressão. Uma Introdução à Econometria*. São Paulo, HUCITEC/EDUSP, 1977. 339 p.

58. ISBELL, H. *Journal Research National Bureau of Standards*, *32:* 45, 1944.

59. JAYME, G. & GODDARD, L. *Papier-Fabr., 38*(25): 149, 1940.

60. JAYME, G. & LICHT, W. *Holzforschung, 9:* 33, 1955.

61. JENSEN, W. *The Finnish Paper and Timber Journal, 31* (7): 20, 1949.

62. KERR, A.J. *Appita, 24*(3): 180-8, 1970.

63. KERR, A.J.; GORING, D.A.I. *Svensk Papperstidning,* Stockholm, *79*(1): 20-3, 1976.

64. KERR, W.D. & HART, J.S. *Pulp & Paper Magazine of Canada,* Montreal, *59*(11): 121-7, 1958.

65. KLEINERT, T.N. *Pulp & Paper Magazine of Canada,* Montreal, *67*(6), 1966.

66. KLEPPE, P.J. & KRINGSTAD, K. *Norsk Skogindustri,*(11): 1-13, 1963.

67. ___; ___. *Norsk Skogindustri,*(17): 428, 1964.

68. KOLTHOFF, I.M. & MILLER, C.S. *Journal American Chemical Society, 63:* 1405, 1941.

69. KOLTHOFF, I.M. & STENGER, V.A. *Volumetric Analysis,* Vol. II, Interscience Publishers, 1947. 146 p.

70. KULKARNI, G.R. & NOLAN, W.J. *The Paper Industry, 37* (2): 142-51, 1955.

71. KURTENACKER, A. & BITTNER, K. *Anorg. und Allgem, 142:* 115, 1925.

72. LARINKARI, J. *The Finnish Paper and Timber Journal, 27:* 143, 1945.

73. LAROCQUE, G.L. & MAASS, O. *Canadian Journal Research, 19B*: 1-15, 1941.

74. LEON, A. *Investigation y Técnica del Papel, 14*(54): 1058-65, 1977.

75. LEWIS, H.F. & LAUGHLIN, E.R. *Paper Trade Journal*, Chicago, *91*(25): 536-44, 1930.

76. LUSBY, G.R. & MAASS, O. *Canadian Journal Research, B15*: 539-44, 1937.

77. McDONALD, C.R. *The Pulping of Wood*, Mc Graw-Hill, New York, 1971. 769 p. (Pulp and Paper Manufacture, V.1).

78. MACKLIN, L.S.; ROSS, J.H. & MAASS, O. *Forestry Products Laboratory of Com. Quart. Review*, (9): 8-18, 1932.

79. MARENCO, J.V.; SAUER, M.J.; BORGES, E.; LOPES, C.N.; PETRIK, A.W.; FOELKEL, C.E.B. IN: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13, São Paulo. *Trabalhos técnicos...* São Paulo, ABCP. 1980. P. 171-82.

80. MARQUES, A.R.; FOELKEL, C.E.B. & OLIVEIRA, L.M. IN: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 13, São Paulo. *Trabalhos técnicos ...* São Paulo, ABCP. 1979. P. 5-15.

81. MELLER, A. *Holzforschung, 14*(3): 78, 1960.

82. MICHELL-JAFFARD, R. & NICOLLETE, *Chimie et Industrie*, 599-62. 1928. Número especial.

83. MITCHELL, C.R. ; POTTER, G.J.C. & ROSS, J.H. *Pulp & Paper Magazine of Canada*, Montreal, *33*(1): 25, 1932.

84. MITCHELL, C.R. & YORSTON, F.H. *Forest Products Laboratory of Canada Quarterly Review*, (18/19), 1934.

85. MOLTZAU, O.R. *Paper Trade Journal*, Chicago, *115*(5): 38-42, 1942.

86. MUTTON, D.B. *Pulp & Paper Magazine of Canada*, Montreal, *67*(6): 41, 1964.

87. NOLAN, N.J. & Mc CREADY, D.W. *Paper Trade Journal*, Chicago, *102*(4): 36, 1936.

88. OLSSON, J.E. & SAMUELSON, O. *Svensk Papperstidning* Stockholm, *68*(6): 179, 1965.

89. ___; ___. *Svensk Papperstidning* Stockholm, *69:* 703, 1966.

90. PACINI, P. *O Papel*, São Paulo, *39*(7): 35-40, 1978.

91. PIMENTA, D.L.; CAROLINO, J.M. & FOELKEL, C.E.B. Belo Oriente, CENIBRA, 1978. 6 p. (CENIBRA PESQUISA. Série Processamento, 83).

92. REEVE, D.W.; PAVLOVOVA, E. & RAPSON, W.H. *Tappi*, Atlanta, *57*(11): 134, 1974.

93. RICE, J.W. & ZIMMERMANN, M. *Tappi*, New York, *50*: 72, 1967.

94. RUPP, E. & MÜLLER, K. *Apoth. Ztg*, *40:* 539, 1925.

95. RYDHOLM, S.A. *Pulping Processes*, Interscience Publishers, New York, 1967. 1269 p.

96. SAARNIO, J. & GUSTAFSSON, C. *Paper and Timber*, Helsinki, (4): 65-6, 1953.

97. SANYER, N. & LAUNDRIE, J.F. *Tappi*, New York, *47*: 640, 1964.

98. SCAGLIARINI, G. & PRATESI, P. *Atti Accad. Lincei*, *11*: 193-6, 1930.

99. SCHMIDT-NIELSEN, S. *Paper Trade Journal*, Chicago, *84* (19): 43-4, 1927. IN: *Chemical Abstracts*, *21*: 2060-87.

100. SCHOTTE, L. *Arkiv för Kemi*, (9): 361-76, 1956.

101. SCHWARTZ, S.L. & BRAY, M.W. *Technical Association Papers*, *22*(1): 600-08, 1939.

102. SIMONSON, R. *Svensk Papperstidning* Stockholm, *66*: 839, 1963.

103. ___. *Svensk Papperstidning*, Stockholm, *67*: 721, 1964.

104. SMITH, D.M. IN: *U.S. Forest Products Laboratory Report* Nº 2014. 8 p. 1954.

105. SPACU, G. & DRAGULESCU, C. *Zeitschrift f. Anal. Chem.*, *101*: 113-6, 1935.

106. SUNDMAN, J.; SAARNIO, J. & GUSTAFSSON, C. *Paper and Timber*, Helsinki, *B 33*: 115, 1951.

107. SURFACE, V.S. *Dept. of Agriculture Bulletin*, *80*, 1914.

108. SUTERMEISTER, E. *Orig. Com. 8th International Congress Applied Chemistry*, *13*: 265-59, 1912.

109. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. *Tappi Standard Methods*, Atlanta. S.D.

110. ___. *Tappi*. Usefull Methods. S.D.

111. THOMAS, R. *Journal of the Chemical Society, 105:* 177, 1914.

112. TIMELL, T.E. *Wood Science and Technology, 1*(1): 45, 1967.

113. TOROPOVA, V.F. *Zhur. Obschu. Thim.*, (24): 423, 1954.

114. VENEMARK, E. *Svensk Papperstidning*, Stockholm, *57*: 194, *1956*.

115. VENEMARK, E. *Svensk Papperstidning*, Stockholm, *59* (18): 629-42, 1956.

116. VROOM, K.E. *Pulp & Paper Magazine of Canada*, Montreal, *58:* 228-31, 1957. Conv. issue.

117. WALTERS, W.Z. *Tese de doutoramento*. IN: Tappi, New York, *43*(11): 881, 1960.

118. WELLS, S.D.; GRABOW, R.H.; STAIDL, J.A. & BRAY, M.W. *Paper Trade Journal*, Chicago, 14, 1923.

119. WILDER, H.D. & DALESKI, Jr. J. *Tappi*, New York, *47* (5): 270-75, 1964.

120. WRIGHT, R. *Tappi*, New York, *35:* 276-80, 1952.

121. WRIGHT, R.; SCHOENING, M. & HAYWARD, A. *Tappi*, New York, 34: 289-94, 1951.

122. YLLNER, S.; OSTBERG, K. & STOCKMAN, L. *Svensk Papperstidning*, Stockholm, *60*(2): 795-02, 1957.

APÊNDICE

Valores experimentais para os parâmetros analisados

A 1 - Valores experimentais para rendimento bruto, expressos em porcentagem

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	100,00	100,00	100,00	100,00	0	100,00	100,00	100,00	100,00
15	95,35	95,13	94,89	94,92	15	95,35	95,13	94,89	94,92
30	94,10	94,13	93,85	93,90	30	94,10	94,13	93,85	93,90
45	92,30	92,42	91,90	91,94	45	92,30	92,42	91,90	91,94
60	91,03	91,03	92,20	92,28	60	91,03	91,03	92,20	92,28
75	87,81	87,86	86,90	86,96	75	87,81	87,86	86,90	86,96
90	83,68	83,75	83,20	83,24	90	83,68	83,75	83,20	83,24
105	79,81	79,83	80,10	80,17	105	79,81	79,83	80,10	80,17
120	75,45	75,49	76,00	76,10	120	75,45	75,49	76,00	76,10
135	62,20	62,30	61,85	61,91	135	62,20	62,30	61,85	61,91
140	56,82	56,82	54,84	54,92	145	53,03	53,07	55,94	55,94
155	56,30	56,30	54,58	54,60	160	52,70	52,72	53,04	53,00
170	53,20	53,24	52,70	52,76	175	51,65	51,69	51,85	51,85
185	51,98	52,00	51,64	51,62	190	51,50	51,56	51,40	51,42
200	50,85	50,89	51,10	51,10	205	50,68	50,70	51,03	51,03

A 2 - Valores experimentais para número kappa

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	152,0	153,2	151,6	150,8	0	152,0	153,2	151,6	150,8
15	148,6	148,6	145,0	145,8	15	148,6	148,6	145,0	145,8
30	148,0	148,8	154,6	155,0	30	148,0	148,8	154,6	155,0
45	150,0	151,4	154,8	155,2	45	150,0	151,4	154,8	155,2
60	152,0	152,4	156,4	157,2	60	152,0	152,4	156,4	157,2
75	147,6	147,6	150,0	151,0	75	147,6	147,6	150,0	151,0
90	154,0	153,4	153,8	154,2	90	154,0	153,4	153,8	154,2
105	155,7	156,1	154,0	154,0	105	155,7	156,1	154,0	154,0
120	148,8	149,2	145,6	146,0	120	148,8	149,2	145,6	146,0
135	86,5	86,5	89,1	89,6	135	86,5	86,5	89,1	89,6
140	70,6	71,0	73,2	73,8	145	55,8	56,2	48,0	49,0
155	38,0	37,6	38,6	38,6	160	25,1	25,5	27,0	27,0
170	28,6	28,2	30,0	30,0	175	20,3	20,3	23,1	23,5
185	20,0	20,4	23,6	24,0	190	18,1	18,1	18,4	19,4
200	17,6	17,6	20,2	20,2	205	17,0	17,0	19,3	19,3

A 3 - Valores experimentais para lignina residual, expressos em porcentagem base madeira original

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	26,75	26,90	26,84	26,92	0	26,75	26,90	26,34	26,92
15	26,05	25,97	25,84	26,01	15	26,05	25,97	25,84	26,01
30	24,93	25,03	25,01	25,10	30	24,93	25,03	25,01	25,10
45	24,53	24,49	24,75	24,68	45	24,53	24,19	24,75	24,68
60	24,11	24,21	23,73	23,80	60	24,11	24,21	23,73	23,80
75	22,54	22,60	22,47	22,54	75	22,54	22,60	22,47	22,54
90	21,90	21,95	21,99	21,94	90	21,90	21,95	21,99	21,94
105	20,21	20,28	20,27	20,31	105	20,21	20,28	20,28	20,31
120	17,27	17,30	17,27	17,30	120	17,29	17,30	17,27	17,30
135	7,99	8,01	7,90	7,91	135	7,99	8,01	7,90	7,91
140	5,41	5,42	5,48	5,46	145	1,98	2,02	2,03	2,07
155	2,66	2,71	2,61	2,64	160	1,43	1,45	1,56	1,64
170	1,56	1,58	1,64	1,68	175	1,17	1,21	1,30	1,26
185	1,16	1,25	1,32	1,35	190	0,94	0,99	1,28	1,19
200	1,26	1,22	1.12	1,18	205	0,91	0,88	0,91	0,93

A 4 - Valores experimentais para pentosanas residuais, expressos em porcentagem base madeira original

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	14,65	14,58	14,63	14,69	0	14,65	14,58	14,63	14,69
15	14,35	14,38	14,45	14,39	15	14,35	14,38	14,45	14,39
30	14,12	14,16	14,14	14,22	30	14,12	14,16	14,14	14,22
45	13,68	13,72	13,65	13,70	45	13,68	13,72	13,65	13,70
60	13,39	13,46	13,40	13,48	60	13,39	13,46	13,40	13,48
75	12,71	12,79	12,94	12,96	75	12,71	12,79	12,94	12,96
90	11,94	11,85	12,04	11,96	90	11,94	11,85	12,04	11,96
105	10,86	10,93	10,89	10,95	105	10,86	10,93	10,89	10,95
120	10,51	10,60	10,58	10,64	120	10,51	10,60	10,58	10,64
135	9,30	9,23	9,41	9,47	135	9,30	9,23	9,41	9,47
140	8,94	9,03	8,81	8,92	145	8,70	8,61	8,74	8,82
155	8,20	8,12	8,33	8,22	160	8,35	8,44	8,12	8,23
170	7,82	7,75	7,94	7,99	175	7,84	7,93	8,03	7,93
185	7,63	7,70	7,75	7,69	190	7,76	7,34	7,81	7,93
200	7,45	7,39	7,47	7,53	205	7,89	7,90	7,82	7,94

A 5 - Valores experimentais para holocelulose **residual**, expressos em porcentagem base madeira original

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	72,85	72,40	72,71	72,53	0	72,85	72,40	72,71	72,53
15	69,13	68,48	68,36	67,82	15	69,13	68,48	68,36	67,82
30	68,55	69,47	68,45	68,64	30	68,55	69,47	68,45	68,64
45	67,40	67,37	66,85	67,02	45	67,40	67,37	66,85	67,02
60	66,17	67,29	68,23	67,95	60	66,17	67,29	68,23	67,95
75	64,93	65,59	64,19	64,27	75	64,93	65,59	64,19	64,27
90	61,84	61,56	60,63	60,77	90	61,84	61,56	60,63	60,77
105	59,04	59,15	59,23	59,54	105	59,04	59,15	59,23	59,54
120	57,86	57,92	58,14	58,54	120	57,86	57,92	58,14	58,54
135	53,78	54,59	53,44	53,32	135	53,78	54,59	53,44	53,32
140	50,98	51,08	49,14	48,95	145	50,91	50,75	53,51	53,66
155	53,35	53,27	51,70	51,83	160	51,01	51,09	51,45	51,03
170	51,35	51,53	50,61	51,07	175	50,17	50,27	50,39	50,52
185	50,38	50,51	50,11	50,28	190	50,22	50,44	49,89	49,99
200	49,36	49,55	49,63	49,83	205	49,48	49,58	49,82	49,92

A 6 - Valores experimentais para solubilidade em NaOH 1%, expressos em porcentagem base madeira original

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	11,83	11,87	11,90	11,94	0	11,83	11,87	11,90	11,94
15	11,81	11,88	11,12	10,52	15	11,81	11,88	11,12	10,52
30	10,75	10,83	10,79	10,82	30	10,75	10,83	10,79	10,82
45	9,96	9,91	9,87	9,63	45	9,96	9,91	9,87	9,63
60	9,03	8,98	8,84	8,89	60	9,03	8,98	8,84	8,89
75	6,57	6,37	6,79	6,83	75	6,57	6,37	6,79	6,83
90	5,43	5,34	5,50	5,54	90	5,43	5,34	5,50	5,54
105	5,21	5,18	5,30	5,26	105	5,21	5,18	5,30	5,26
120	5,14	5,01	5,19	5,10	120	5,14	5,01	5,19	5,10
135	4,10	4,17	4,20	4,25	135	4,10	4,17	4,20	4,25
140	3,41	3,50	3,55	3,61	145	2,40	2,31	2,52	2,43
155	1,67	1,91	2,69	2,61	160	1,40	1,41	1,60	1,56
170	1,38	1,36	1,32	1,36	175	1,44	1,51	1,41	1,31
185	1,12	1,12	1,26	1,27	190	1,77	1,80	1,36	1,29
200	1,09	1,19	1,37	1,40	205	1,49	1,39	1,39	1,39

A 7 - Valores experimentais para Fator H

165ºC			170ºC		
Tempo (min)	1ª Repetição	2ª Repetição	Tempo (min)	1ª Repetição	2ª Repetição
0	-	-	0	-	-
15	-	-	15	-	-
30	-	-	30	-	-
45	-	-	45	-	-
60	-	-	60	-	-
75	0,63	0,63	75	0,63	0,63
90	1,77	1,77	90	1,77	1,77
105	6,61	6,63	105	6,61	6,63
120	24,27	24,68	120	24,27	24,68
135	111,97	124,44	135	111,97	124,44
140	179,75	178,23	145	273,49	268,25
155	327,94	330,41	160	495,57	503,68
170	489,37	484,98	175	738,53	725,06
185	645,57	639,59	190	966,16	963,00
200	784,24	794,22	205	1216,01	1192,35

A 8 - Valores experimentais para pH

165ºC			170ºC		
Tempo (min)	1ª Repetição	2ª Repetição	Tempo (min)	1ª Repetição	2ª Repetição
0	14,00	14,00	0	14,00	14,00
15	14,00	14,00	15	14,00	14,00
30	14,00	14,00	30	14,00	14,00
45	14,00	14,00	45	14,00	14,00
60	14,00	14,00	60	14,00	14,00
75	14,00	14,00	75	14,00	14,00
90	13,95	13,95	90	13,95	13,95
105	13,85	13,90	105	13,85	13,90
120	13,80	13,80	120	13,80	13,80
135	13,65	13,75	135	13,65	13,75
140	13,55	13,75	145	13,30	13,40
155	13,25	13,45	160	13,35	13,10
170	13,15	13,25	175	13,00	13,00
185	13,10	13,20	190	12,85	12,95
200	13,00	13,00	205	12,70	12,60

A 9 - Valores experimentais para NaOH, expressos em g/l como Na_2O

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	26,20	26,20	26,25	26,25	0	26,20	26,20	26,25	26,25
15	23,72	23,72	23,09	23,09	15	23,72	23,72	23,09	23,09
30	22,32	22,32	22,22	22,22	30	22,32	22,32	22,22	22,22
45	20,69	20,69	20,75	20,75	45	20,69	20,69	20,75	20,75
60	20,35	20,35	19,66	19,66	60	20,35	20,35	19,66	19,66
75	18,17	18,17	18,64	18,64	75	18,17	18,17	18,64	18,64
90	17,00	17,00	17,50	17,50	90	17,00	17,00	17,50	17,50
105	14,31	14,31	14,76	14,76	105	14,31	14,31	14,76	14,76
120	13,47	13,47	12,18	12,18	120	13,47	13,47	12,18	12,18
135	7,87	7,87	7,41	7,41	135	7,87	7,87	7,41	7,41
140	7,43	7,43	7,40	7,40	145	8,46	8,46	7,94	7,94
155	7,71	7,71	6,20	6,20	160	5,03	5,03	5,03	5,03
170	4,85	4,85	5,19	5,19	175	5,04	5,04	4,76	4,76
185	4,14	4,14	4,53	4,53	190	4,58	4,58	4,87	4,87
200	3,64	3,64	3,50	3,50	205	3,98	3,98	3,92	3,92

A 10 - Valores experimentais para Na_2S, expressos em g/l como Na_2O

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	8,80	8,80	8,74	8,74	0	8,80	8,80	8,74	8,74
15	8,25	8,25	8,49	8,49	15	8,25	8,25	8,49	8,49
30	8,18	8,18	8,12	8,12	30	8,18	8,18	8,12	8,12
45	7,91	7,91	7,81	7,81	45	7,91	7,91	7,81	7,81
60	7,74	7,74	7,95	7,95	60	7,74	7,74	7,95	7,95
75	7,60	7,60	7,71	7,71	75	7,60	7,60	7,71	7,71
90	7,41	7,41	7,45	7,45	90	7,41	7,41	7,45	7,45
105	7,07	7,07	7,00	7,00	105	7,07	7,07	7,00	7,00
120	6,13	6,13	6,17	6,17	120	6,13	6,13	6,17	6,17
135	5,36	5,36	5,83	5,83	135	5,36	5,36	5,83	5,83
140	5,01	5,01	5,69	5,69	145	*	*	*	*
155	5,08	5,08	5,20	5,20	160	5,05	5,05	5,12	5,12
170	4,85	4,85	5,10	5,10	175	4,65	4,55	4,93	4,93
185	4,19	4,19	4,96	4,96	190	4,53	4,53	4,62	4,62
200	4,35	4,35	4,45	4,45	205	4,25	4,25	4,22	4,22

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

A 11 - Valores experimentais para Na_2CO_3, expressos em g/l como Na_2O

1659C					1709C				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	0,99	0,99	0,80	0,81	0	0,99	0,99	0,80	0,81
15	1,18	1,18	1,19	1,19	15	1,18	1,18	1,19	1,19
30	1,10	1,10	1,42	1,42	30	1,10	1,10	1,42	1,42
45	1,75	1,75	2,41	2,41	45	1,75	1,75	2,41	2,41
60	1,93	1,93	1,79	1,79	60	1,93	1,93	1,79	1,79
75	2,08	2,08	2,43	2,43	75	2,08	2,08	2,43	2,43
90	3,44	3,44	2,67	2,67	90	3,44	3,44	2,67	2,67
105	5,23	5,23	4,54	4,54	105	5,23	5,23	4,54	4,54
120	5,77	5,77	6,42	6,42	120	5,77	5,77	6,42	6,42
135	8,45	8,45	8,59	8,59	135	8,45	8,45	8,59	8,59
140	8,90	8,90	10,27	10,27	145	*	*	*	*
155	8,55	8,55	11,80	11,80	160	11,26	11,26	11,32	11,32
170	11,33	11,33	11,98	11,98	175	11,81	11,81	12,27	12,27
185	12,08	12,08	13,09	13,09	190	12,54	12,54	12,01	12,01
200	12,94	12,94	13,11	13,11	205	13,11	13,11	13,51	13,51

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

A 12 - Valores experimentais para Na_2SO_3, expressos em g/l como Na_2O

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	0,008	0,008	0,008	0,008	0	0,008	0,008	0,008	0,008
15	0,016	0,016	0,010	0,010	15	0,016	0,016	0,010	0,010
30	0,025	0,025	0,018	0,018	30	0,025	0,025	0,018	0,018
45	0,031	0,031	0,029	0,029	45	0,031	0,031	0,029	0,029
60	0,049	0,049	0,047	0,047	60	0,049	0,049	0,047	0,047
75	0,050	0,050	0,049	0,049	75	0,050	0,050	0,049	0,049
90	0,049	0,049	0,049	0,049	90	0,049	0,049	0,049	0,049
105	0,049	0,049	0,049	0,049	105	0,049	0,049	0,049	0,049
120	0,049	0,049	0,031	0,031	120	0,049	0,049	0,031	0,031
135	0,025	0,025	0,031	0,031	135	0,025	0,025	0,031	0,031
140	0,049	0,049	0,049	0,049	145	0,049	0,049	0,049	0,049
155	0,049	0,049	0,049	0,049	160	0,049	0,049	0,049	0,049
170	0,049	0,049	0,049	0,049	175	0,049	0,049	0,049	0,049
185	0,049	0,049	0,049	0,049	190	0,049	0,049	0,049	0,049
205	0,049	0,049	0,049	0,049	205	0,049	0,049	0,049	0,049

A 13 - Valores experimentais, para Na_2SO_4, expressos em g/l como Na_2O

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	0,044	0,037	0,041	0,048	0	0,044	0,037	0,041	0,048
15	0,096	0,087	0,090	0,083	15	0,096	0,087	0,090	0,083
30	0,140	0,138	0,140	0,140	30	0,140	0,138	0,140	0,140
45	0,157	0,165	0,174	0,180	45	0,157	0,165	0,174	0,180
60	0,184	0,190	0,174	0,180	60	0,184	0,190	0,174	0,180
75	0,205	0,192	0,188	0,173	75	0,205	0,192	0,188	0,173
90	0,239	0,245	0,248	0,253	90	0,239	0,245	0,248	0,253
105	0,293	0,287	0,280	0,286	105	0,293	0,287	0,280	0,286
120	0,297	0,290	0,284	0,289	120	0,297	0,290	0,284	0,289
135	0,302	0,297	0,300	0,295	135	0,302	0,297	0,300	0,295
140	0,306	0,310	0,310	0,303	145	0,298	0,300	0,302	0,300
155	0,310	0,313	0,315	0,310	160	0,267	0,273	0,284	0,290
170	0,315	0,308	0,309	0,316	175	0,297	0,306	0,291	0,300
185	0,320	0,319	0,324	0,320	190	0,315	0,297	0,310	0,296
200	0,336	0,327	0,330	0,325	205	0,290	0,297	0,315	0,320

A 14 - Valores experimentais para $Na_2S_2O_3$, expressos em g/l como Na_2O

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	0,110	0,122	0,130	0,122	0	0,110	0,122	0,130	0,122
15	0,171	0,171	0,168	0,170	15	0,171	0,171	0,168	0,170
30	0,202	0,194	0,182	0,182	30	0,202	0,194	0,182	0,182
45	0,202	0,192	0,202	0,208	45	0,202	0,192	0,202	0,208
60	0,225	0,233	0,218	0,200	60	0,225	0,233	0,218	0,200
75	0,233	0,228	0,230	0,237	75	0,233	0,228	0,230	0,237
90	0,248	0,251	0,244	0,241	90	0,248	0,251	0,244	0,241
105	0,255	0,264	0,268	0,261	105	0,255	0,264	0,268	0,261
120	0,259	0,266	0,270	0,273	120	0,259	0,266	0,270	0,273
135	0,270	0,268	0,274	0,276	135	0,270	0,268	0,274	0,276
140	0,279	0,281	0,284	0,284	145	0,266	0,271	0,269	0,262
155	0,294	0,289	0,298	0,287	160	0,270	0,268	0,264	0,266
170	0,294	0,298	0,300	0,292	175	0,279	0,231	0,274	0,278
185	0,300	0,298	0,308	0,302	190	0,299	0,303	0,301	0,293
200	0,314	0,310	0,309	0,311	205	0,314	0,318	0,319	0,313

A 15 - Valores experimentais para Na_2S_x, expressos em g/l como Na_2O

165º C					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	0,046	0,049	0,047	0,050	0	0,046	0,049	0,047	0,050
15	0,060	0,061	0,063	0,062	15	0,060	0,061	0,063	0,062
30	0,074	0,080	0,078	0,080	30	0,074	0,080	0,078	0,080
45	0,076	0,075	0,078	0,083	45	0,076	0,075	0,078	0,083
60	0,094	0,090	0,089	0,095	60	0,094	0,090	0,089	0,095
75	0,138	0,134	0,130	0,134	75	0,138	0,134	0,130	0,134
90	0,227	0,231	0,230	0,232	90	0,227	0,231	0,230	0,232
105	0,337	0,342	0,339	0,330	105	0,337	0,342	0,339	0,330
120	0,386	0,383	0,387	0,384	120	0,386	0,383	0,387	0,384
135	0,413	0,418	0,420	0,417	135	0,413	0,418	0,420	0,417
140	0,589	0,581	0,592	0,578	145	0,584	0,589	0,587	0,580
155	0,755	0,762	0,759	0,764	160	0,602	0,611	0,615	0,612
170	0,795	0,801	0,807	0,817	178	0,739	0,745	0,746	0,742
185	0,917	0,928	0,930	0,917	190	0,749	0,756	0,753	0,762
200	0,991	0,998	1,008	0,991	205	0,837	0,842	0,840	0,337

A 16 - Valores experimentais para álcali ativo, g/l como Na_2O

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	35,00	35,00	34,99	34,98	0	35,00	35,00	34,99	34,98
15	31,97	31,97	31,58	31,58	15	31,97	31,97	31,58	31,58
30	30,50	30,50	30,34	30,34	30	30,50	30,50	30,34	30,34
45	28,60	28,60	28,56	28,56	45	28,60	28,60	28,56	28,56
60	28,09	28,09	27,61	27,61	60	28,09	28,09	27,61	27,61
75	25,77	25,77	26,35	26,35	75	25,77	25,77	26,35	26,35
90	24,41	24,41	24,95	24,95	90	24,41	24,41	24,95	24,95
105	21,38	21,38	21,76	21,76	105	21,38	21,38	21,76	21,76
120	19,60	19,60	18,35	18,35	120	18,60	18,60	18,35	18,35
135	13,23	13,23	13,24	13,24	135	13,23	13,23	13,24	13,24
140	12,44	12,44	13,09	13,09	145	*	*	*	*
155	12,79	12,79	11,40	11,40	160	10,08	10,03	10,95	10,95
170	9,70	9,70	10,29	10,29	175	9,69	9,69	9,69	9,69
185	8,33	8,33	9,49	9,49	190	9,11	9,11	9,49	9,49
200	7,99	7,99	7,95	7,95	205	8,23	8,23	8,14	8,14

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

A 17 - Valores experimentais para álcali total, expressos em g/l como Na_2O

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	36,00	36,00	35,80	35,80	0	36,00	36,00	35,80	35,80
15	33,17	33,17	33,17	33,17	15	33,17	33,17	33,17	33,17
30	31,62	31,62	31,78	31,78	30	31,62	31,62	31,78	31,78
45	30,38	30,38	31,00	31,00	45	30,38	30,38	31,00	31,00
60	30,07	30,07	29,45	29,45	60	30,07	30,07	29,45	29,45
75	27,90	27,90	28,83	28,83	75	27,90	27,90	28,83	28,83
90	27,90	27,90	27,67	27,67	90	27,90	27,90	27,67	27,67
105	26,66	26,66	26,35	26,35	105	26,66	26,66	26,35	26,35
120	25,42	25,42	24,80	24,80	120	25,42	25,42	24,80	24,80
135	21,70	21,70	21,86	21,86	135	21,70	21,70	21,86	21,86
140	21,39	21,39	23,41	23,41	145	23,25	23,25	20,98	20,98
155	21,39	21,39	23,25	23,25	160	21,39	21,39	22,32	22,32
170	21,08	21,08	22,32	22,32	175	21,55	21,55	22,01	22,01
185	20,46	20,46	22,63	22,63	190	21,70	21,70	21,55	21,55
200	20,98	20,98	21,55	21,55	205	21,39	21,39	21,70	21,70

A 18 - Valores experimentais para álcali efetivo, expressos em g/l como Na_2O

1650C					1700C				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	30,36	30,36	30,62	30,62	0	30,36	30,36	30,62	30,62
15	27,85	27,85	27,34	27,34	15	27,85	27,85	27,34	27,34
30	26,41	26,41	26,28	26,28	30	26,41	26,41	26,28	26,28
45	24,65	24,65	24,66	24,66	45	24,65	24,65	24,66	24,66
60	24,22	24,22	23,64	23,64	60	24,22	24,22	23,64	23,64
75	21,97	21,97	22,50	22,50	75	21,97	21,97	22,50	22,50
90	20,71	20,71	21,23	21,23	90	20,71	20,71	21,23	21,23
105	17,85	17,85	18,26	18,26	105	17,85	17,85	18,26	18,26
120	16,54	16,54	15,27	15,27	120	16,54	16,54	15,27	15,27
135	10,55	10,55	10,33	10,33	135	10,55	10,55	10,33	10,33
140	9,94	9,94	10,25	10,25	145	*	*	*	*
155	10,25	10,25	8,80	8,80	160	7,56	7,56	8,39	8,39
170	7,28	7,28	7,74	7,74	175	7,37	7,37	7,23	7,23
185	6,24	6,24	7,01	7,01	190	6,85	6,85	7,18	7,18
200	5,82	5,82	5,73	5,73	205	6,11	6,11	6,03	6,03

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

A 19 - Valores experimentais para sulfididade, expressos em porcentagem

1650C					1700C				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	25,14	25,14	24,98	24,99	0	25,14	25,14	24,98	24,99
15	25,81	25,81	26,88	26,88	15	25,81	25,81	26,88	26,88
30	26,82	26,82	26,76	26,76	30	26,82	26,82	26,76	26,76
45	27,66	27,66	27,35	27,35	45	27,66	27,66	27,35	27,35
60	27,55	27,55	28,79	28,79	60	27,55	27,55	28,79	28,79
75	29,49	29,49	29,26	29,26	75	29,49	29,49	29,26	29,26
90	30,36	30,36	29,86	29,86	90	30,36	30,36	29,86	29,86
105	33,07	33,07	32,17	32,17	105	33,07	33,07	32,17	32,17
120	31,28	31,28	33,62	33,62	120	31,28	31,28	33,62	33,62
135	40,51	40,51	44,03	44,03	135	40,51	40,51	44,03	44,03
110	40,27	40,27	43,47	43,47	145	*	*	*	*
155	39,72	39,72	45,61	45,61	160	50,10	50,10	46,76	46,76
170	50,00	50,00	49,56	49,56	175	47,99	47,99	50,88	50,88
185	50,30	50,30	52,27	52,27	190	49,73	49,73	48,68	48,68
200	54,44	54,44	55,97	55,97	205	51,64	51,64	51,84	51,84

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

A 20 - Valores experimentais para atividade, expressos em porcentagem

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	97,25	97,25	97,76	97,73	0	97,25	97,25	97,76	97,73
15	96,44	96,44	96,37	96,37	15	96,44	96,44	96,37	96,37
30	96,52	96,52	95,53	95,53	30	96,52	96,52	95,53	95,53
45	94,23	94,23	92,22	92,22	45	94,23	94,23	92,22	92,22
60	93,57	93,57	93,91	93,91	60	93,57	93,57	93,91	93,91
75	92,53	92,53	91,56	91,56	75	92,53	92,53	91,56	91,56
90	87,65	87,65	90,33	90,33	90	87,65	87,65	90,33	90,33
105	80,35	80,35	82,74	82,74	105	80,35	80,35	82,74	82,74
120	77,26	77,26	74,08	74,08	120	77,26	77,26	74,08	74,08
135	61,02	61,02	60,65	60,65	135	61,02	61,02	60,65	60,65
140	58,29	58,29	56,04	56,04	145	*	*	*	*
155	59,93	59,93	49,14	49,14	160	47,24	47,24	49,17	49,17
170	46,12	46,12	46,21	46,21	175	45,07	45,07	44,13	44,13
185	40,81	40,81	42,03	42,03	190	42,08	42,08	44,14	44,14
200	38,17	38,17	37,75	37,75	205	38,57	38,57	37,62	37,62

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

A 21 - Valores experimentais para eficiência de caustificação, expressos em porcentagem

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	96,36	96,36	97,04	97,04	0	96,36	96,36	97,04	97,04
15	95,26	95,26	95,10	95,10	15	95,26	95,26	95,10	95,10
30	95,30	95,30	93,99	93,99	30	95,30	95,30	93,99	93,99
45	92,20	92,20	89,59	89,59	45	92,20	92,20	89,59	89,59
60	91,34	91,34	91,66	91,66	60	91,34	91,34	91,66	91,66
75	89,73	89,73	88,47	88,47	75	89,73	89,73	88,47	88,47
90	83,17	83,17	86,76	86,76	90	83,17	83,17	86,76	86,76
105	73,23	73,23	76,48	76,48	105	73,23	73,23	76,48	76,48
120	70,01	70,01	65,48	65,48	120	70,01	70,01	65,48	65,48
135	48,22	48,22	46,31	46,31	135	48,22	48,22	46,31	46,31
140	45,50	45,50	41,88	41,88	145	*	*	*	*
155	47,42	47,42	34,44	34,44	160	30,88	30,88	33,99	33,99
170	29,98	29,98	30,23	30,23	175	29,91	29,91	27,95	27,95
185	25,52	25,52	25,71	25,71	190	26,75	26,75	28,85	28,85
200	21,95	21,95	21,07	21,07	205	23,29	23,29	22,49	22,49

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

A 22 - Valores experimentais para eficiência de redução, expressos em porcentagem

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	99,50	99,58	99,53	99,45	0	99,50	99,58	99,53	99,45
15	98,85	98,96	98,95	99,03	15	98,85	98,96	98,95	99,03
30	98,32	98,32	98,31	98,31	30	98,32	98,32	98,31	98,31
45	98,05	97,96	97,82	97,75	45	98,05	97,96	97,82	97,75
60	97,68	97,60	97,86	97,79	60	97,68	97,60	97,86	97,79
75	97,37	97,54	97,62	97,81	75	97,37	97,54	97,62	97,81
90	96,88	96,80	96,78	96,72	90	96,88	96,80	96,78	96,72
105	96,02	96,10	96,15	96,07	105	96,02	96,10	96,15	96,07
120	95,38	95,48	95,60	95,53	120	95,38	95,48	95,60	95,53
135	94,67	94,75	95,11	95,18	135	94,67	94,75	95,11	95,18
140	94,24	94,17	94,83	94,94	145	*	*	*	*
155	94,25	94,20	94,29	94,37	160	94,98	94,78	94,74	94,64
170	93,90	94,03	94,29	94,17	175	94,00	93,83	94,43	94,26
185	92,90	93,01	93,87	93,94	190	93,50	93,85	93,71	93,98
200	92,83	93,01	93,10	93,19	205	93,61	93,67	93,05	92,95

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

A 23 - Valores experimentais para teor de sólidos, expressos em porcentagem

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	* 4,22	* 4,30	* 4,27	* 4,37	0	* 4,22	* 4,30	* 4,27	* 4,37
15	5,48	5,53	5,50	5,57	15	5,48	5,53	5,50	5,57
30	5,97	6,03	5,99	5,93	30	5,97	6,03	5,99	5,93
45	6,03	5,99	6,00	6,02	45	6,03	5,99	6,00	6,02
60	6,08	6,12	6,10	6,10	60	6,03	6,12	6,10	6,10
75	6,35	6,40	6,37	6,40	75	6,35	6,40	6,37	6,40
90	7,26	7,32	7,35	7,35	90	7,26	7,32	7,35	7,35
105	7,37	7,43	7,40	7,44	105	7,37	7,43	7,40	7,44
120	8,81	8,89	8,91	8,87	120	8,81	8,89	8,91	8,87
135	9,18	9,25	9,29	9,24	135	9,18	9,25	9,29	9,24
140	10,12	10,07	10,08	10,09	145	10,47	10,53	10,49	10,51
155	11,70	11,79	11,72	11,75	160	12,66	12,73	12,70	12,75
170	12,69	12,74	12,69	12,72	175	13,70	13,79	13,74	13,77
185	13,21	13,29	13,32	13,34	190	13,89	13,95	13,90	13,98
200	13,72	13,76	13,80	13,72	205	14,97	15,05	15,00	15,06

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

A 24 - Valores experimentais para teor de matéria orgânica, expressos em porcentagem

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	* 7,36	*6,30	* 7,32	* 8,22	0	* 7,36	* 6,30	*7,32	*8,22
15	8,11	7,76	7,19	7,46	15	8,11	7,76	7,19	7,46
30	10,97	10,75	11,04	10,60	30	10,97	10,75	11,04	10,60
45	13,49	12,97	12,92	12,98	45	13,49	12,97	12,92	12,98
60	16,84	16,65	16,91	16,76	60	16,84	16,65	16,91	16,76
75	24,97	24,54	24,16	24,49	75	24,97	24,54	24,16	24,49
90	29,92	30,13	30,25	29,78	90	29,92	30,13	30,25	29,78
105	33,88	33,65	33,60	33,87	105	33,88	33,65	33,60	33,87
120	40,13	39,97	39,53	39,69	120	40,13	39,97	39,53	39,69
135	47,04	46,90	47,02	46,96	135	47,04	46,90	47,02	46,96
140	57,74	57,49	57,37	57,32	145	57,65	57,49	57,23	57,55
155	69,88	69,65	69,83	69,52	160	69,83	69,68	69,59	69,78
170	72,84	72,67	72,59	72,74	175	72,67	72,87	72,55	72,75
185	73,97	73,68	74,06	73,49	190	74,07	73,77	73,62	73,74
200	75,29	75,04	74,88	75,15	205	75,07	74,87	75,19	75,24

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

A 25 - Valores experimentais para teor de matéria inorgânica, expressos em porcentagem

165ºC					170ºC				
Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição		Tempo (min)	1ª Repetição		2ª Repetição	
0	* 92,64	* 93,70	* 92,68	*91,78	0	*92,64	*93,70	*92,68	*91,78
15	91,89	92,24	92,81	92,54	15	91,89	92,24	92,81	92,54
30	89,03	89,25	88,96	89,40	30	89,03	89,25	88,96	89,40
45	86,51	87,03	87,08	87,02	45	86,51	87,03	87,08	87,02
60	83,16	83,35	83,09	83,24	60	83,16	83,35	83,09	83,24
75	75,03	75,46	75,84	75,51	75	75,03	75,46	75,84	75,51
90	70,08	69,87	69,75	70,22	90	70,08	69,87	69,75	70,22
105	66,12	66,35	66,40	66,13	105	66,12	66,35	66,40	66,13
120	59,87	60,03	60,47	60,31	120	59,87	60,03	60,47	60,31
135	52,96	53,10	52,98	53,04	135	52,96	53,10	52,98	53,04
140	42,26	42,51	42,63	42,68	145	42,35	42,51	42,77	42,45
155	30,12	30,35	30,17	30,48	160	30,17	30,32	30,41	30,22
170	27,16	27,33	27,41	27,26	175	27,33	27,13	27,45	27,25
185	26,03	26,32	25,94	26,51	190	25,93	26,23	26,38	26,26
200	24,71	24,96	25,12	24,85	205	24,93	25,13	24,82	24,76

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

A 26 - Valores experimentais para densidade do licor residual, expressos em g/cm^3

165ºC			170ºC		
Tempo (min)	1ª Repetição	2ª Repetição	Tempo (min)	1ª Repetição	2ª Repetição
0	1,043	1,043	0	1,043	1,043
15	1,044	1,044	15	1,044	1,044
30	1,045	1,045	30	1,045	1,045
45	1,046	1,046	45	1,046	1,046
60	1,047	1,047	60	1,047	1,047
75	1,048	1,048	75	1,048	1,048
90	1,049	1,049	90	1,049	1,049
105	1,050	1,050	105	1,050	1,050
120	1,056	1,056	120	1,056	1,056
135	1,058	1,058	135	1,058	1,058
140	1,058	1,060	145	1,062	1,064
155	1,064	1,064	160	1,067	1,067
170	1,066	1,066	175	1,068	1,070
185	1,068	1,070	190	1,070	1,070
200	1,070	1,072	205	1,090	1,090

A 27 - Valores experimentais para densidade do licor residual, expressos em °Bé

165°C			170°C		
Tempo (min)	1ª Repetição	2ª Repetição	Tempo (min)	1ª Repetição	2ª Repetição
0	5,90	5,90	0	5,90	5,90
15	6,00	6,00	15	6,00	6,00
30	6,10	6,10	30	6,10	6,10
45	6,20	6,20	45	6,20	6,20
60	6,30	6,30	60	6,30	6,30
75	6,40	6,60	75	6,40	6,60
90	6,80	6,80	90	6,80	6,80
105	7,00	7,10	105	7,00	7,10
120	7,80	7,90	120	7,80	7,90
135	8,00	8,00	135	8,00	8,00
140	8,20	8,20	145	8,50	8,50
155	8,80	8,80	160	9,00	9,00
170	8,80	8,90	175	9,30	9,30
185	9,20	9,20	190	9,40	9,40
200	9,40	9,40	205	11,40	11,60