

Ao Celso
Prof. Celso
com os agradecimentos
pelo grande ajuda
na excursão
ao autor

Dº Celso Foelkeb
ARI RODRIGUES MARQUES
25/10/79

Celso Foelkeb

OTIMIZAÇÃO DA RELAÇÃO TEMPO-TEMPERATURA NA PRODUÇÃO
DE CELULOSE KRAFT DE Eucalyptus urophylla
DE ORIGEM HÍBRIDA

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

VIÇOSA - MINAS GERAIS

1979

OTIMIZAÇÃO DA RELAÇÃO TEMPO-TEMPERATURA NA PRODUÇÃO
DE CELULOSE KRAFT DE Eucalyptus urophylla
DE ORIGEM HÍBRIDA

por

ARI RODRIGUES MARQUES

APROVADA:

Ricardo Marius Della Lucia

Prof. Ricardo Marius Della Lucia - Orientador

Celso Edmundo B. Foelkel

Prof. Celso Edmundo B. Foelkel - Conselheiro

José Lívio Gomide

Renato Mauro Brandi

Laede Maffia de Oliveira

Prof. Laede Maffia de Oliveira - Conselheiro

Aos meus pais,
A minha esposa,
Aos meus irmãos.

AGRADECIMENTO

O autor deseja manifestar seus agradecimentos aos professores Ricardo Marius Della Lucia e Celso Edmundo Bochetti Foelkel, pela amizade, incentivo e segura orientação durante a realização deste trabalho.

Aos professores José Lívio Gomide e Laede Maffia de Oliveira, pelas valiosas sugestões e esclarecimentos.

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

A Celulose Nipo-Brasileira S.A. - CENIBRA, que forneceu parte do material e equipamentos necessários à realização deste trabalho, além da bolsa de estudos concedida ao autor durante o curso.

Ao corpo técnico da CENIBRA, pelo interesse dispensando às inúmeras aulas práticas realizadas naquela entidade.

Aos colegas do curso, pela amizade.

Aos servidores do Laboratório de Celulose e Papel, pela prestatividade e auxílio.

Finalmente, a todos quanto direta ou indiretamente, contribuiram para a execução deste trabalho.

BIOGRAFIA DO AUTOR

ARI RODRIGUES MARQUES, filho de Antonio Rodrigues Marques e Amélia Lopes Marques, nasceu em Tocantins, Estado de Minas Gerais, a 27 de maio de 1945.

Cursou o ginásial no Ginásio "São José" de Tocantins e o científico no Colégio Estadual "Raul Soares", de Ubaí, ambos em Minas Gerais.

Em 1973, iniciou o Curso de Engenharia Florestal na Universidade Federal de Viçosa - Escola Superior de Flores-tas, graduando-se em dezembro de 1976.

Iniciou o Curso de Mestrado em Ciência Florestal , opção Tecnologia de Celulose e Papel, em 1977, concluindo os requisitos para o grau de "Magister Scientiae" em abril de 1979.

CONTEÚDO

	Página
LISTA DE QUADROS	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
EXTRATO	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
3. MATERIAL E MÉTODOS	8
3.1. Determinação das características anatômicas da madeira	8
3.2. Análises químicas da madeira	9
3.3. Densidade da madeira	10
3.4. Produção de celulose	10
3.5. Análises de licores pretos residuais	13
3.6. Determinação das propriedades das celuloses ..	13
3.6.1. Número kappa das celuloses	13
3.6.2. Viscosidade das celuloses	13
3.6.3. Preparo das celuloses para ensaios físico-mecânico	14
3.6.3.1. Refino	14

	Página
3.6.3.2. Formação de folhas para ensaios físico-mecânico	14
3.6.3.3. Acondicionamento das folhas	14
3.6.4. Ensaios físicos-mecânicos	15
3.6.4.1. Gramatura	15
3.6.4.2. Densidade aparente	15
3.6.4.3. Resistência à tração	15
3.6.4.4. Resistência ao dobramento	15
3.6.4.5. Resistência ao rasgo	16
3.6.4.6. Resistência ao arrebentamento	16
3.6.4.7. Esticamento	16
3.7. Análise estatística dos resultados	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1. Características anatômicas da madeira	19
4.2. Análise química da madeira	20
4.3. Densidade básica da madeira	21
4.4. Análises dos licores pretos residuais dos co-zimentos	21
4.5. Rendimento bruto em celulose	23
4.6. Rendimento depurado em celulose	26
4.7. Número kappa das celuloses	29
4.8. Viscosidade das celuloses	32
4.9. Densidade aparente das folhas de celulose ...	35
4.10. Resistência à tração das celuloses	38
4.11. Resistência ao dobramento das celuloses	41
4.12. Resistência ao rasgo das celuloses	43
4.13. Resistência ao arrebentamento das celuloses	45
4.14. Esticamento das celuloses	48
5. RESUMO E CONCLUSÕES	50
6. BIBLIOGRAFIA CITADA	52

LISTA DE QUADROS

QUADRO	Página
1 Dados obtidos para comprimento, largura, diâme tro do lúmem e espessura da parede das fibras do <u>Eucalyptus urophylla</u> de origem híbrida	19
2 Resultados das análises químicas da madeira do <u>Eucalyptus urophylla</u> de origem híbrida	20
3 Resultados das análises dos licores pretos re- siduais dos cozimentos	22
4 Rendimentos brutos em celulose	24
5 Análise de variância da regressão do rendimen- to bruto em celulose kraft	24
6 Rendimento depurado em celulose	27
7 Análise de variância da regressão do rendimen- to depurado em celulose kraft	27
8 Número kappa das celuloses	30
9 Análise de variância da regressão do número kappa das celuloses	30

QUADRO	Página
10 Viscosidade das celuloses	33
11 Análise de variância da regressão da viscosida de das celuloses	33
12 Densidade aparente das folhas manuais de celu- lose produzidas a 45°SR	36
13 Análise de variância da regressão da densidade aparente das folhas de celulose	36
14 Resistência à tração das celuloses a 45°SR ...	39
15 Análise de variância da regressão da resistên- cia à tração das celuloses	39
16 Resistência ao dobramento das celuloses a 45°SR	42
17 Resistência ao rasgo a 45°SR das celuloses ...	44
18 Análise de variância da regressão da resistên- cia ao rasgo das celuloses	44
19 Resistência ao arrebentamento das celuloses ..	46
20 Análise de variância da regressão da resistên- cia ao arrebentamento das celuloses	46
21 Esticamento das celuloses a 45°SR	49
22 Análise de variância da regressão do esticamen- to das celuloses	49

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	Página
1a Visão em perspectiva da superfície de resposta do rendimento bruto em celulose	25
1b Rendimento bruto em celulose, em função da <u>tem</u> peratura e do tempo de cozimento	25
2a Visão em perspectiva da superfície de resposta do rendimento depurado em celulose	28
2b Rendimento depurado em celulose, em função da temperatura e do tempo de cozimento	28
3a Visão em perspectiva da superfície de resposta do número kappa	31
3b Número kappa, em função da temperatura e do tempo de cozimento	31
4a Visão em perspectiva da superfície de resposta da viscosidade	34
4b Viscosidade, em função da temperatura e do <u>tem</u> po de cozimento	34
5a Visão em perspectiva da superfície de resposta da densidade aparente	37
5b Densidade aparente, em função da temperatura e	

FIGURA

Página

do tempo de cozimento	37
6a Visão em perspectiva da superfície de resposta da resistência à tração	40
6b Resistência à tração, em função da temperatura e do tempo de cozimento	40
7a Visão em perspectiva da superfície de resposta da resistência ao arrebentamento	47
7b Resistência ao arrebentamento, em função da temperatura e do tempo de cozimento	47

EXTRATO

MARQUES, Ari Rodrigues, M.S., Universidade Federal de Viçosa, julho de 1979. Otimização da relação tempo-temperatura na produção de celulose kraft de Eucalyptus urophylla de origem híbrida. Professor Orientador: Ricardo Marius Della Lucia. Professores Conselheiros: Celso Edmundo Bochetti Foelkèle Laede Maffia de Oliveira.

Neste trabalho, estudaram-se os efeitos do tempo e da temperatura sobre a qualidade das celuloses obtidas de amostras de cavacos industriais da madeira de Eucalyptus urophylla, de origem híbrida, com 7 anos de idade.

O processo utilizado para obtenção de celulose foi o químico alcalino kraft, variando-se a temperatura máxima e o tempo à temperatura máxima, sendo que as outras variáveis do processo foram mantidas constantes. O experimento constou de um esquema fatorial 3×3 , isto é, 3 níveis de temperatura máxima (160 , 167 e 174°C) e 3 níveis de tempo à temperatura máxima (18 , 29 e 67 minutos), num delineamento inteiramente casualizado, com 4 repetições.

A refinação da celulose foi realizada em moinho Jokro-Muhle e conduzida de modo a se obter 45 graus Schopper-Rieger para cada tratamento. Procurou-se através de análises

de variância da regressão, verificar o efeito do tempo e da temperatura sobre as seguintes propriedades da celulose: rendimento bruto, rendimento depurado, número kappa, viscosidade, resistências à tração, ao arrebentamento, ao rasgo e ao dobramento, esticamento e densidade aparente das folhas de celulose.

Como conclusão geral do trabalho, pode-se dizer que celuloses *kraft* branqueáveis de eucalipto podem ser obtidas com maiores rendimentos depurados e maiores resistências à tração e ao arrebentamento, quando a deslignificação for conduzida a temperaturas mais baixas (neste trabalho, 160°C) por mais longo tempo à temperatura máxima (neste trabalho, 67 minutos).

1. INTRODUÇÃO

Em todos os processos químicos de produção de celulose para papel, as variáveis tempo e temperatura de deslignificação são da máxima importância, pois afetam diretamente a taxa de remoção de lignina e a qualidade do produto final. Existem inúmeras referências na literatura sobre a ação individual de cada uma destas variáveis. Entretanto, são poucos os estudos de otimizações matemáticas, onde os dois fatores são analisados conjuntamente. Mesmo para o processo kraft, que é o mais difundido na preparação de celulose química, existem escassas referências sobre a inter-relação tempo/temperatura. VROOM (1957) propôs um parâmetro, que relacionava o tempo e a temperatura de cozimento, ao qual denominou de "fator H". Este fator reune, em um só valor, as variações do tempo e da temperatura do cozimento kraft. Frente às vantagens de se associar estas duas variáveis em um único índice, o fator H tem sido bastante utilizado no controle do cozimento, a fim de se obter celuloses com graus de deslignificação semelhantes. Entretanto, para uma perfeita aplicação do fator H, são necessárias condições pré-fixadas de madeira e de licor de cozimento, sem as quais o índice de associação tempo/temperatura não representa o fenômeno com sucesso. Por ou

tro lado, o fator H, desenvolvido por VROOM há mais de vinte anos, não foi aperfeiçoado em nada durante este período. Além disso constitui-se numa combinação tempo/temperatura apenas relacionada ao grau de deslignificação da celulose.

Evidentemente, o binômio tempo/temperatura deve-se relacionar, também, a todos os demais índices de avaliação de qualidade de uma celulose como, por exemplo, rendimentos e propriedades físico-mecânicas e moleculares.

Neste trabalho testaram-se diferentes níveis de tempo e temperatura, mantendo-se as outras variáveis do processo kraft constantes. Procuraram-se estabelecer modelos estatísticos, que explicassem a variação de cada uma das características da celulose, em função da variação do tempo e da temperatura de cozimento.

Desde que os modelos estatísticos encontrados permitissem, foram também tentadas as determinações das condições ótimas de tempo e temperatura para obter as melhores qualidades nas celuloses.

Tendo em vista a ampla aceitação do eucalipto como fonte de fibras curtas para a indústria de celulose brasileira, decidiu-se trabalhar com a madeira de Eucalyptus urophylla, de origem híbrida, de plantações comerciais, para a realização deste ensaio de otimização.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A conversão da madeira a celulose kraft é um complexo sistema físico-químico, onde as variáveis de deslignificação se inter-relacionam. Tempo e temperatura são as duas principais variáveis a se considerar, quando a dosagem da carga alcalina for suficiente para a deslignificação aos níveis desejados.

Durante o cozimento, removem-se extractivos, parte dos carboidratos e lignina. No final do cozimento, a taxa de remoção dos carboidratos aumenta e a de remoção da lignina diminui (FOELKEL, 1977).

Com base nas reações de dissolução, que ocorrem durante a deslignificação, deve-se procurar encerrar o cozimento num momento em que, a perda em rendimento não tenha sido acentuada por degradação química, e que, neste ponto, o teor de lignina residual seja suficientemente baixo para permitir branqueamento econômico.

Poucos são os estudos existentes no sentido de se encontrar um ponto ótimo das variáveis tempo e temperatura de cozimento. Sabe-se que, dependendo da temperatura e tempo de cozimento, a velocidade de deslignificação, os rendimentos e a qualidade da celulose variam. A maioria dos trabalhos da

literatura se referem à avaliação de cada uma das variáveis do cozimento sobre uma propriedade específica da celulose resultante. As interações entre variáveis são, na totalidade das vezes, esquecidas.

BRAY e ANDREWS (1923) trabalhando com Picea excelsa, variaram a temperatura de cozimento no intervalo entre 140 e 180°C. Os autores observaram que o cozimento era acelerado pelo aumento da temperatura; entretanto, a taxa de remoção relativa entre lignina, pentosanas e demais componentes da madeira, praticamente não se alterava.

A aceleração do cozimento pela ação da temperatura foi também observada por HAGGIUND e HEDIUND (1932) que relataram que um aumento de 10°C na máxima temperatura reduzia o tempo nesta temperatura à metade.

RYDHOLM (1965) afirmou que a temperatura e o tempo de cozimento influenciavam sobremaneira na produção e no grau de deslignificação da celulose. Entretanto, no intervalo de 150 a 170°C, a qualidade da celulose não deveria ser consideravelmente modificada, desde que os cozimentos tivessem sido uniformes e conduzidos a celuloses de graus de deslignificação semelhantes. O perigo de falta de uniformidade no cozimento aumentaria, quando a temperatura máxima excedesse 170 ou 180°C. A dissolução e degradação dos carboidratos é acentuada a altas temperaturas e se associam ao tempo de exposição a estas altas temperaturas.

A dependência do tempo e temperatura com a impregnação dos cavacos tem sido também mencionada. CASEY (1960) citou os efeitos do tempo e temperatura na produção de celulose química alcalina. O autor sugeriu que o ciclo de cozimento poderia ser dividido em três etapas: a) período de aumento de pressão e temperatura e de penetração do licor; b) período de pressão e temperatura máxima; c) período de a-

lívio de pressão e diminuição da temperatura. A pressão máxima recomendada pelo autor era de 100 a 140 p.s.i., a temperatura máxima de 160 a 180°C e o ciclo de cozimento de 1 a 6 horas. Estas condições deveriam variar conforme as qualidades da madeira e da celulose desejada.

A qualidade da madeira tem sido relatada como importante para se dosar corretamente as outras variáveis. LIBBY (1962) referiu-se às diferenças entre as qualidades químicas, físicas e anatômicas das madeiras de coníferas e folhosas. Em resumo, o autor acreditava que a densidade da madeira poderia dar importante indicação na operação de obtenção de celulose. Dentro de uma mesma espécie, uma madeira mais densa e dura deveria requerer um tempo de cozimento maior, para as demais condições mantidas constantes. Libby referiu-se, ainda, à dependência do tempo de cozimento com respeito a outras variáveis como temperatura, concentração e carga do álcali ativo e sulfidez. Um aumento de qualquer uma destas variáveis, conduziria a uma diminuição do tempo de cozimento. A temperatura normal do cozimento kraft foi definida como cerca de 170°C. Uma pequena variação na temperatura afetaria bastante o tempo de cozimento.

BROWNING (1963) relatou que, para o processo kraft, o ciclo de cozimento requeria de 3 a 4 horas, com 14 a 18% de álcali ativo, 20 a 30% de sulfidez, 170 a 173°C de temperatura, mantida esta durante 90 a 120 minutos. Acima de 180°C, a deslignificação alcalina tornava-se pouco seletiva, não sendo pois recomendada. Nestas altas temperaturas, a degradação dos carboidratos era acelerada, resultando em perda de resistência e rendimento.

WENZL (1970) referiu-se ao relacionamento do tempo e temperatura de cozimento para o processo kraft. Segundo o autor, o efeito da temperatura e tempo não deve ser desvin-

culado do movimento do licor na madeira. Para se expressar o tempo de reação e a temperatura em uma única variável, o autor sugeriu o fator H de VROOM (1957).

O uso do fator H como índice de controle de cozimento é porém questionado por alguns autores. BUGAJER et alii (1978) concluíram que o fator H deve ser usado com certas restrições pois, para um mesmo fator H, usando-se composições de temperatura e tempo diferentes, foram obtidas celuloses com rendimentos depurados e número kappa variados. Isso ocorria mais acentuadamente no caso de um fator H baixo, onde os tempos de cozimentos eram curtos.

DIACONESCU e OBROCEA (1967) concluíram que existia uma relação logarítmica entre o rendimento em celulose (y) e o fator H, no processo de obtenção de celulose de bagaço de cana. Uma equação da forma $\ln y = a \cdot \ln H + b$ foi derivada, onde os coeficientes a e b foram obtidos através de vários cozimentos sob diferentes condições.

CARDWELL e CUNDALL (1976) realizaram estudos para verificar o efeito relativo de sete variáveis do processo de cozimento nas propriedades da celulose refinada ou não. Características da celulose, como o número kappa e teor de rejeitos, foram muito mais sensíveis às mudanças das condições de cozimento, do que as propriedades físico-mecânicas da polpa refinada. Segundo os autores, as variáveis do processo, que mais afetavam o rendimento e o número kappa das celuloses, eram álcali ativo, temperatura e tamanho dos cavacos. No caso das propriedades físico-mecânicas das folhas de papel produzidas, as variáveis álcali ativo, tamanho do cavaco e tempo à máxima temperatura foram as mais importantes. Diferenças tão pequenas quanto 0,5% no álcali ativo, 1°C na temperatura máxima e 1/8 de polegada no tamanho médio dos cavacos, podiam ter influência na qualidade da celulose.

A combinação tempo/temperatura/álcali ativo foi estudada por HATTON et alii (1972) para a madeira de "western hemlock" (Tsuga heterophylla). Segundo os autores, celuloses com números kappa na faixa do economicamente branqueável, próximos a 30, podiam ser obtidas em cozimentos curtos, com fatores H inferiores a 1000, se a concentração do álcali efetivo fosse suficientemente alta.

HATTON (1976) comparou o controle do cozimento para algumas madeiras de coníferas e folhosas. O autor concluiu que o controle se tornava mais difícil no caso das folhosas analisadas.

A otimização da relação tempo/temperatura foi estudada por GARCEAU et alii (1974), com o objetivo de se selecionar o melhor modo de aumentar a produção de polpa kraft de "balsam", sem prejudicar suas características. A temperatura máxima de cozimento foi variada de 162,9°C a 171,1°C, o tempo de cozimento de 36 a 64 minutos e o álcali ativo foi mantido constante e igual a 15% de Na_2O , base madeira absolutamente seca. Os autores concluíram que o número kappa e o rendimento em celulose decresceram linearmente com o aumento da temperatura e tempo de cozimento.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O material utilizado para a realização deste trabalho consistiu de amostra de cavacos industriais obtidos a partir de madeira de plantações de Eucalyptus urophylla, de origem híbrida, com 7 anos de idade, localizadas na região de Santa Bárbara, em Minas Gerais.

Os cavacos foram sub-amostrados com as finalidades de se determinarem as características da madeira e de se produzir celulose.

3.1. Determinação das características anatômicas da madeira

Do ponto de vista anatômico, são importantes para o estudo da celulose para papel, as seguintes características das fibras: comprimento, largura, diâmetro do lúmen e espessura da parede. Para estas determinações, coletaram-se ao acaso, amostras de cavacos em número de seis repetições. Os cavacos foram sub-divididos manualmente em pedaços menores, que compuseram as amostras finais para testes.

Cada um dos conjuntos de fragmentos de madeira foi colocado em tubo de ensaio com uma solução macerante para indi

vidualização das fibras e demais componentes anatômicos. Usou-se para a maceração, uma solução nítrica/acética a quente, constituída de cinco partes de ácido acético glacial e uma parte de ácido nítrico concentrado. Os tubos de ensaio, contendo os fragmentos de madeira e a solução macerante, foram mantidos em banho-maria durante o tempo necessário para a maceração ser completada. Após esse período, o material foi lavado com água destilada para remoção da solução ácida.

A seguir, tomaram-se amostras ao acaso de cada frasco, e se prepararam lâminas para observação em microscópio ótico. O corante utilizado na montagem das lâminas foi a safranina.

Os métodos microscópicos de mensuração utilizados se baseavam na projeção e ampliação dos elementos anatômicos.

3.2. Análises químicas da madeira

A amostragem da madeira foi realizada de acordo com o método da Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI T 11 m - 59.

Os cavacos foram desintegrados em moinho tipo Wiley, usando-se uma tela com orifícios de 2 mm de diâmetro para separar a serragem. Esta foi dividida em três frações de interesse para as análises. Uma delas era constituída da serragem, que passava através de uma peneira de malha 60 (0,25 mm de diâmetro). O material que ficava retido nesta peneira, era re-desintegrado e re-peneirado, até que todo ele passasse na peneira de malha 60. O material era homogenizado e acondicionado, compondo a fração 60 "mesh". Uma outra porção do material sofreu processamento idêntico ao anterior, usando-se, entretanto, uma peneira de 40 malhas (0,42 mm de diâmetro). Obteve-se assim a fração 40 "mesh". A terceira por-

ção foi levada a um jogo de peneiras, separando-se a fração que passava na peneira de 40 malhas e era retida na peneira de 60 malhas. Esta fração era denominada fração 40/60 "mesh".

A seguir, determinou-se o teor de umidade das serragens, e se realizaram as seguintes análises químicas, conforme os métodos a elas correspondentes:

Teor de:

- pentosanas	TAPPI T 19 m-50
- holocelulose	deslignificação com ClO ₂
- lignina	TAPPI T 13 m-54
- cinzas	TAPPI T 15 m-58

Solubilidade em:

- água quente	TAPPI T 1 m-59
- NaOH 1%	TAPPI T 4 m-59
- álcool-benzeno	TAPPI T 6 m-59

3.3. Densidade da madeira

A densidade da madeira foi determinada como densidade básica, expressa pela relação entre seu peso absolutamente seco e o seu volume verde ou saturado em água. O método utilizado foi o do máximo teor de umidade, conforme FOELKEL et alii (1971).

3.4. Produção de celulose

Para a produção de celulose, utilizou-se o processo químico alcalino kraft.

Os cozimentos foram realizados de acordo com condições pré-estabelecidas, variando-se apenas a temperatura máxima e o tempo de permanência à mesma. As condições ensaiadas para tempo e temperatura máxima foram:

- Tempo à temperatura máxima = 18 minutos
29 minutos
67 minutos
- Temperatura máxima = 160°C
 $= 167^{\circ}\text{C}$
 $= 174^{\circ}\text{C}$

As outras condições, mantidas constantes foram:

- Álcali ativo = 14% Na_2O sobre madeira absolutamente seca (a.s.)
- Sulfidez = 25%
- Atividade = 100%
- Tempo até a temperatura máxima = 2 horas
- Relação licor/madeira = 4:1

Foram adotados três níveis de temperatura máxima e três níveis de tempo à temperatura máxima, num total de nove tratamentos. O número de repetições por tratamento foi de quatro, totalizando-se 36 parcelas.

Os cozimentos foram realizados em digestor rotativo (2 a 3 rpm), de 20 litros de capacidade, aquecido eletricamente e dotado de termômetro e manômetro. A quantidade de ca vacos por cozimento foi equivalente a 0,5 kg de madeira a.s. O digestor era carregado com a madeira e com o licor de cozi

mento no volume previamente calculado, fechando-se a seguir sua tampa e iniciando-se o cozimento.

Os compostos químicos utilizados no cozimento, hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, foram conservados na forma de soluções aquosas, armazenadas separadamente em garrafas. O licor era preparado na hora do cozimento em função da quantidade de madeira a.s., da porcentagem de álcali ativo, sulfidez, atividade e da relação licor/madeira. Para a determinação do volume final do licor de cozimento, levou-se em conta a umidade da madeira.

Terminado o cozimento, recolhia-se uma amostra de licor para análises posteriores, e o digestor era aberto, sendo a celulose recebida em uma peneira com tela de malha 120. Após uma lavagem inicial, todo o material era passado através de um desfibrador de discos com certa abertura entre discos. O objetivo era a separação e individualização das fibras.

A seguir, a polpa era lavada sobre uma peneira e comprimida manualmente para remoção do excesso de água. Esta celulose era homogenizada e recolhida em um saco plástico para pesagem, determinação de umidade e cálculo do rendimento bruto.

O rendimento bruto foi calculado como a relação percentual entre o peso absolutamente seco de celulose não depurada e o peso a.s. de madeira utilizada.

A seguir, procedeu-se à depuração da celulose para remoção dos rejeitos. Esta operação era realizada pela passagem da celulose sob pressão, através de uma peneira com orifícios de 0,9 mm de diâmetro. Os rejeitos retidos eram levados para secagem em estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ até peso constante (peso a.s.).

O teor de rejeitos foi calculado pela relação percentual entre o peso a.s. de rejeitos e o peso a.s. de madeira.

O rendimento depurado foi calculado pela diferença entre o rendimento bruto e o teor de rejeitos.

3.5. Análises de licores pretos residuais

Nas amostras de licor preto, recolhidas no final de cada cozimento, realizaram-se as seguintes análises: pH, álcali ativo residual, teor de sólidos, teor de matéria orgânica e teor de matéria inorgânica. Para a realização destas análises valeram-se de métodos de rotina preconizados pela T.A.P.P.I.

3.6. Determinação das propriedades das celuloses

As celuloses não-branqueadas, após lavagem e depuração, tiveram suas propriedades avaliadas para verificar as influências, sobre as mesmas, de cada uma das variáveis de cozimento analisadas.

3.6.1. Número kappa das celuloses

O número kappa é, por definição, o número de mililitros de uma solução decinormal de permanganato de potássio, consumido por uma grama de celulose a.s., sob certas condições específicas e cuidadosamente controladas.

A determinação do número kappa obedeceu o método TAPPI T 236 m-60.

3.6.2. Viscosidade das celuloses

Determinou-se a viscosidade da celulose em solução de etileno-diamina cúprica, conforme o método TAPPI T 230 su-63.

3.6.3. Preparo das celuloses para ensaios físico-mecânicos

3.6.3.1. Refino

O refino da celulose de cada parcela foi realizado em moinho Jokro-Muhle, a uma consistência de 6%. Objetivava-se com o refino, trazer a celulose a um grau de refino de 45° SR (grau Schopper Riegler). A este grau é que se realizaram as comparações de propriedades físico-mecânicos das celuloses.

Quando ao final do refino não se obtinha 45° SR, realizava-se outro refino da mesma celulose, de forma que o grau de refino almejado, ficasse compreendido entre as duas amostras refinadas. Assim, por uma simples interpolação gráfica, obtinham-se os valores das propriedades a 45° SR.

O grau de refino era determinado como grau Schopper Riegler de acordo com o método da Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel - ABCP C-10/73.

3.6.3.2. Formação de folhas para ensaios físico-mecânicos

As folhas de celulose, com gramatura de aproximadamente 60 g/m², foram formadas em um formador de folhas tipo Koethen Rapid, com dois secadores. Foram confeccionadas 14 folhas por parcela, num total de 504 folhas.

3.6.3.3. Acondicionamento das folhas

As folhas para os ensaios físico-mecânicos foram acondicionadas durante 48 horas em ambiente climatizado à temperatura de 20°C ± 2°C e umidade relativa de 65% ± 2%, de acordo com as normas estabelecidas pela Associação Brasileira de

Normas Técnicas (A.B.N.T.).

3.6.4. Ensaios físicos-mecânicos

3.6.4.1. Gramatura

A gramatura das folhas foi expressa em gramas por metro quadrado e determinada de acordo com o método TAPPI T 220 m-60.

3.6.4.2. Densidade aparente

A densidade aparente das folhas foi expressa em gramas por centímetro cúbico, sendo determinada segundo o método TAPPI T 220 m-60.

3.6.4.3. Resistência à tração

A resistência à tração, expressa pelo comprimento de auto-ruptura, em metros, foi determinada de acordo com o método TAPPI T 220 m-60.

3.6.4.4. Resistência ao dobramento

Para se determinar a resistência ao dobramento, expressa pelo número de dobras duplas, utilizou-se de dobrador de folhas tipo Kohler-Molin, de garras verticais, com ângulo de flexão de 156° para cada lado, e com capacidade de 200 dobras por minuto. Foi utilizado um peso de 400 gramas para tracionar os corpos de prova durante os ensaios.

3.6.4.5. Resistência ao rasgo

A determinação da resistência ao rasgo foi feita conforme o método TAPPI T 220 m-60, expressando-se os resultados como índice de rasgo.

3.6.4.6. Resistência ao arrebentamento

A resistência ao arrebentamento, expressa pelo índice de arrcmentamento, foi determinada e calculada conforme méto do TAPPI T 220 m-60.

3.6.4.7. Esticamento

O esticamento foi calculado como porcentagem de alon-gamento.

3.7. Análise estatística dos resultados

Os efeitos do tempo e da temperatura foram testados por meio de análise de variância da regressão e ajustamento de equações aos dados observados.

Os modelos testados para o ajustamento foram os se-guintes:

$$Y_i = a_0 + a_{11}\sqrt{X_{1i}} + a_{22}\sqrt{X_{2i}} + a_1 X_{1i} + a_2 X_{2i} + a_{12} X_{1i} X_{2i} + U_i$$

$$\log_e Y_i = b_0 + b_{11}\sqrt{X_{1i}} + b_{22}\sqrt{X_{2i}} + b_1 X_{1i} + b_2 X_{2i} + b_{12} X_{1i} X_{2i} + \log_e U_i^*$$

$$Y_i^* = c_0 + c_{11}X_{li}^2 + c_{22}X_{2i}^2 + c_1X_{li} + c_2X_{2i} + c_{12}X_{li}X_{2i} + v_i$$

$$\log_e Y_i^* = d_0 + d_1 \log_e X_{li} + d_2 \log_e X_{2i} + d_3 \log_e X_{li} \cdot \log_e X_{2i} + \log_e v_i^*$$

$$Y_i^{**} = c_0 + e_1 1/X_{li} + e_2 1/X_{2i} + e_3 1/X_{li} \cdot X_{2i} + z_i$$

onde:

Y_i , Y_i^* e Y_i^{**} = características estudadas (variáveis dependentes).

$\log_e Y_i$ e $\log_e Y_i^*$ = logarítmico neperiano das características estudadas.

X_{li} = temperatura em $^{\circ}\text{C}$.

X_{2i} = tempo em minutos

a_0 , b_0 , c_0 , d_0 e e_0 = constantes da regressão

a_{11} , b_{11} e c_{11} = coeficientes dos termos raiz quadrada e quadrático da temperatura, respectivamente.

a_{22} , b_{22} e c_{22} = coeficientes dos termos raiz quadrada e quadrático do tempo, respectivamente.

a_1 , b_1 , c_1 , d_1 e e_1 = coeficientes dos termos X_{li} , $\log_e X_{li}$ e o inverso da temperatura, respectivamente.

a_2 , b_2 , c_2 , d_2 e e_2 = coeficientes dos termos X_{2i} , $\log_e X_{2i}$ e o inverso do tempo, respectivamente.

a_{12} , b_{12} , c_{12} , d_3 e e_3 = coeficientes das interações $X_{1i}X_{2i}$, $\log_e X_{1i}$ $\log_e X_{2i}$ e o inverso do produto do tempo e temperatura, respectivamente.

U_i , $\log_e U_i^*$, V_i , $\log_e V_i^*$ e Z_i = erro aleatório pressuposto normal e independentemente distribuído, com média zero e variância σ^2 .

O grau de ajustamento dos modelos aos dados foi avaliado pelos coeficientes de determinação R^2 e pela significância dos coeficientes de regressão, avaliados pelo teste "t" e pela significância da regressão e dos desvios da regressão, testados pelo teste "F" a um nível aceitável de até 15% de probabilidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Características anatômicas da madeira

Os resultados obtidos para as características anatônicas da madeira estão mostrados no Quadro 1.

QUADRO 1 - Dados obtidos para comprimento, largura, diâmetro do lúmen e espessura da parede das fibras de Eucalyptus urophylla de origem híbrida

Dimensão da fibra	Repetição						Média
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	
Comprimento (mm)	0,95	1,00	0,80	0,85	0,90	0,95	0,91
Largura (M)	17,22	17,88	18,76	16,49	17,57	17,21	17,59
Diâmetro do lú- men (")	9,80	9,67	9,80	10,30	10,95	10,36	10,14
Espessura da pa- rede ()	3,71	4,10	4,23	3,10	3,28	3,42	3,64

De modo geral, os resultados obtidos para o material em estudo estão de acordo com os limites normais para euca-

lipto, de acordo com os dados de FOELKEL e BARRICHELO (1975) e PACINI et alii (1978).

4.2. Análises químicas da madeira

O Quadro 2 mostra os valores médios obtidos para as análises químicas da madeira.

QUADRO 2 - Resultados das análises químicas da madeira do Eucalyptus urophylla de origem híbrida

Análise	Resultado (%)
- Teor de:	
- pentosanas	20,00
- holocelulose	79,60
- lignina	18,67
- cinzas	0,27
- Solubilidade em:	
- água quente	2,97
- NaOH 1%	13,87
- álcool/benzeno	2,64

Observando os resultados encontrados para a composição química da madeira, notou-se que os mesmos são bastante razoáveis para eucalipto. Entretanto, ressalte-se que os teores de extractivos em água quente e NaOH 1% foram relativamente baixos, enquanto o teor de extractivos em álcool/benzeno foi ligeiramente mais alto que o usual. O teor de lignina foi baixo, quando comparado dentro da faixa de valores nor-

malmente apresentados por madeiras de folhosas.

4.3. Densidade básica da madeira

A madeira em estudo mostrou uma densidade básica igual a $0,502 \text{ g/cm}^3$, referindo-se este valor à média de dez repetições.

A densidade encontrada condiz perfeitamente com as obtidas em madeiras de eucalipto utilizadas comercialmente para produção de celulose kraft.

4.4. Análises dos licores pretos residuais dos cozimentos

Os dados relativos às análises efetuadas nos licores pretos provenientes dos cozimentos estão apresentados no Quadro 3.

Normalmente, o pH do licor preto kraft está na faixa de 11 a 13, pois uma certa quantidade de álcali deve permanecer como resíduo, para evitar a reprecipitação de lignina sobre as fibras, tornando-as mais hidrofóbicas.

De todos os cozimentos, apenas no caso das condições mais severas, 174°C e 67 minutos, é que o pH caiu um pouco a baixo do desejável.

A análise dos pH's e álcalis residuais finais permitiu concluir, que a carga de álcali ativo aplicada aos cozimentos, foi justamente a necessária para se produzir polpa kraft de boa qualidade, a partir da madeira em estudo.

QUADRO 3 - Resultados das análises dos licores pretos resíduais dos cozimentos

Tempo (minutos)	150		167		174	
	10	29	67	18	29	67
pH	11,8	11,6	12,1	11,5	12,4	11,5
Álcali ativo residual (g Na ₂ O/l)	1,90	1,86	2,23	1,86	2,37	1,82
Teor de sólidos (%)	16,53	17,42	17,64	17,32	18,00	17,35
Teor de matéria inorgânica (% base sólidos)	40,80	38,94	44,78	38,89	39,05	39,33
Teor de matéria orgânica (% base sólidos)	59,20	61,06	55,22	61,11	60,95	60,67
	61,91	62,84	63,17			

4.5. Rendimento bruto em celulose

Nos Quadros 4 e 5 estão apresentados os valores encontrados para rendimento bruto, em porcentagem, e suas respectivas análises estatísticas.

A análise de regressão, aplicada aos dados de rendimento bruto, indicou que o modelo do primeiro grau em X_{1i} e X_{2i} , descreveu razoavelmente bem o fenômeno para os intervalos estudados. A análise de variância da regressão (Quadro 5), mostrou, através do teste "F", que a regressão foi significativa ao nível de 1% de probabilidade ($P < 0,01$). Os coeficientes da regressão para temperatura e tempo foram significativos, pelo teste "t", ao mesmo nível de significância.

Pela Figura 1, observou-se que, dentre os tratamentos estudados, a função estimada para rendimento bruto (\hat{Y}_i^{rb}) apresentava maior valor ($\hat{Y}^{rb} = 56,91$) para o tempo 18 minutos à temperatura de 160°C . Constatou-se que, à medida que se aumenta a temperatura e/ou o tempo de cozimento, o rendimento bruto decresce linearmente. Esses resultados estão de acordo com os observados por GARCEAU et alii (1974).

QUADRO 4 - Rendimentos brutos em celulose (valores experimentais, em porcentagem)

Tempo (min.)	Temperatura (°C)				160				167				174				
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	\bar{x}
18	57,43	57,19	56,39	56,92	56,98	55,50	54,93	53,27	55,43	54,78	52,28	52,69	52,96	53,66	52,89		
29	56,49	56,49	55,76	55,80	56,13	54,75	54,87	53,26	53,77	54,16	53,15	54,67	52,61	53,65	52,70		
67	54,18	55,02	55,44	55,24	54,49	52,92	52,80	52,60	54,28	53,15	50,60	51,00	49,68	49,19	50,12		

QUADRO 5 - Análise de variância da regressão do rendimento bruto em celulose kraft.

Fonte de Variação	G.I.	S.Q.	Q.M.	F
Devido à regressão	2	32,8714	16,4357	120,54*
Independente da regressão	6	0,8178	0,1363	0,32n.s.
Erro	27	11,4480	0,4240	

* Significativo ao nível de 1% de probabilidade

n.s. Não significativo ao nível de probabilidade adotado

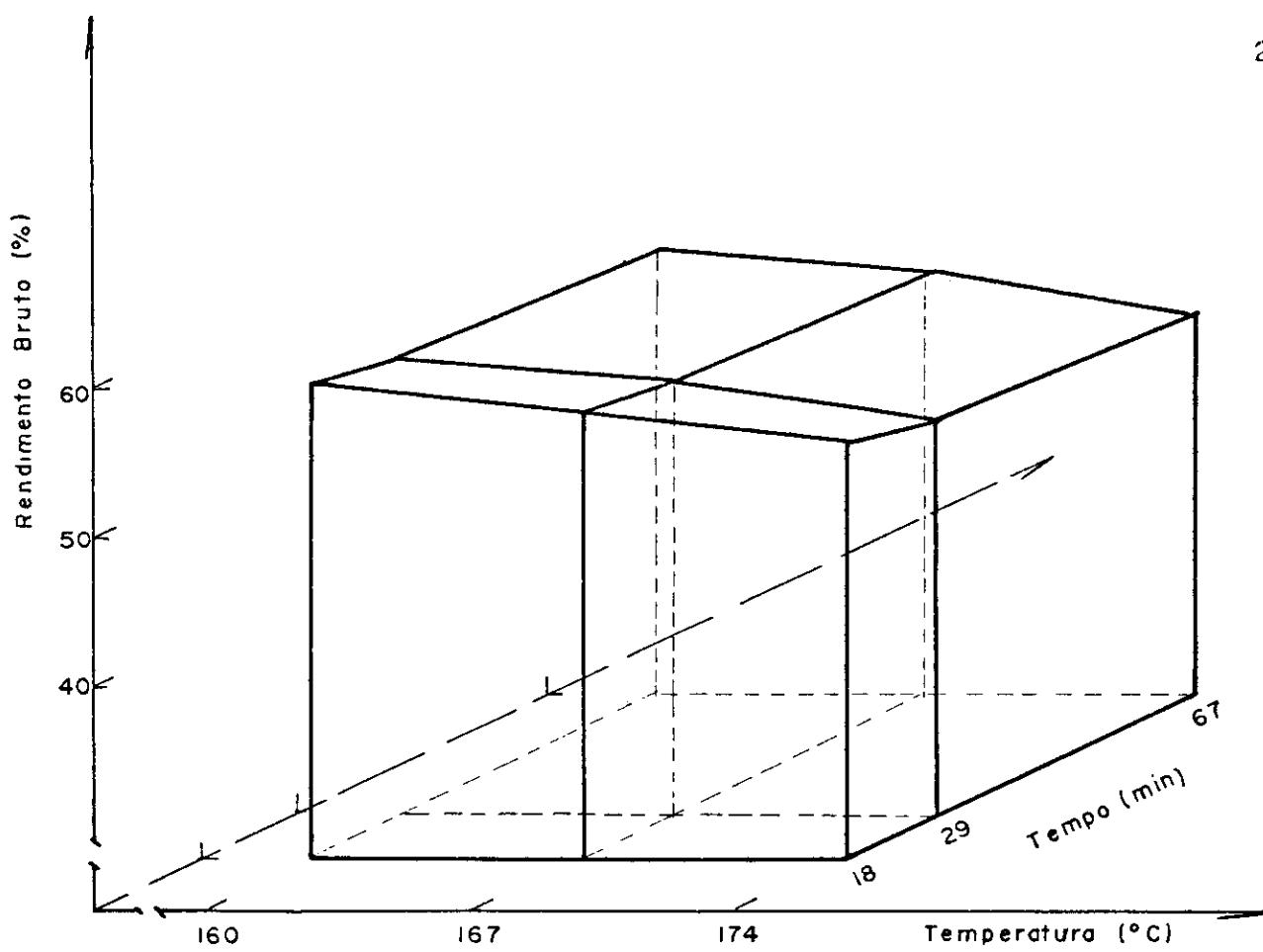


FIGURA 1a - Visão em perspectiva da superfície de resposta do rendimento bruto em celulose

Equação 1

$$\hat{Y}_i^{rb} = 104,81 - 0,294523 * X_{1i} - 0,043104 * X_{2i}$$

$$R^2 = 97,60\%$$

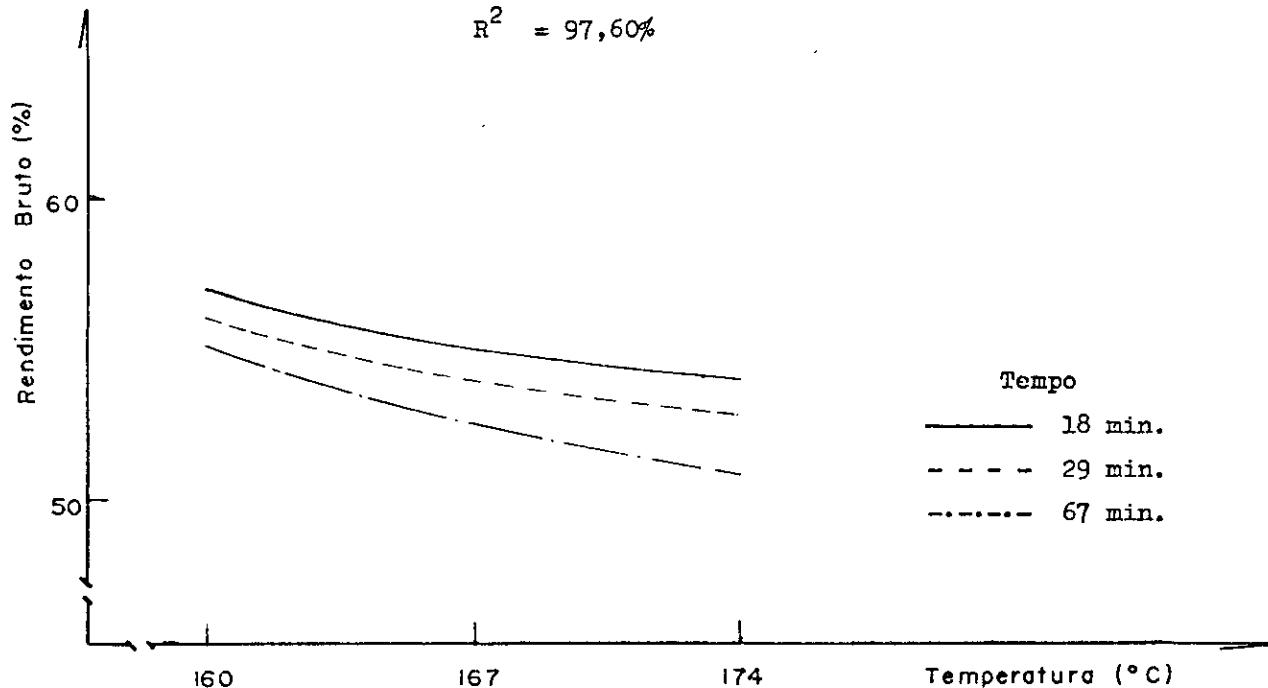


FIGURA 1b - Rendimento bruto em celulose (\hat{Y}_i^{rb}), em função da temperatura (X_{1i}) e do tempo de cozimento (X_{2i})

(* Significativo, ao nível de 1% de probabilidade)

4.6. Rendimento depurado em celulose

Nos Quadros 6 e 7 estão apresentados os valores encontrados para o rendimento depurado, em porcentagem, e suas respectivas análises estatísticas.

A análise de regressão, aplicada aos dados de rendimento depurado, indicou que o modelo raiz quadrada descreveu bem o fenômeno para os intervalos estudados.

A análise da variância da regressão (Quadro 7), indicou, através do teste "F", diferença significativa ($P < 0,01$). Os coeficientes da regressão para tempo e temperatura, foram significativos, pelo teste "t", aos níveis de 5% e 15% de probabilidade, respectivamente.

Pela Figura 2, observou-se que, dentre os tratamentos estudados, a função estimada para rendimento depurado (\hat{Y}_i^{rd}) indicou maior valor ($\hat{Y}^{rd} = 53,81\%$) para o tempo 18 minutos à temperatura de 160°C .

À medida em que aumenta a temperatura e/ou o tempo de cozimento, o rendimento depurado diminui, indicando que, a partir de certo momento durante o processamento, a taxa de remoção dos carboidratos da madeira passa a ser maior que a taxa de remoção de lignina.

QUADRO 6 - Rendimentos depurados em celulose (valores experimentais, em porcentagem)

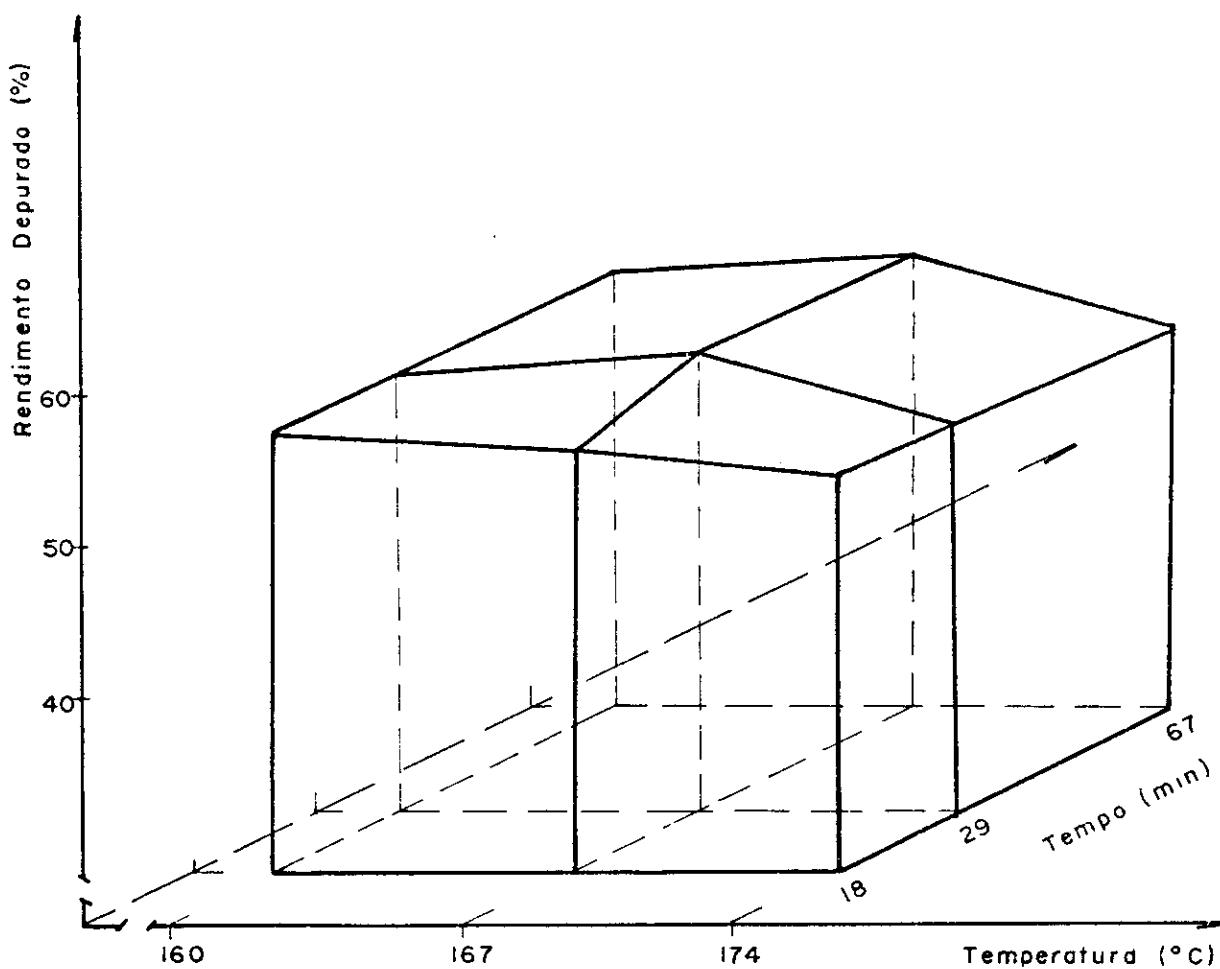
Repetição/média	Tempo (min.)	Temperatura (°C)				160				167				174				
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	\bar{X}
18	54,07	54,41	53,13	53,90	53,88	53,26	52,79	50,65	53,75	52,61	50,20	51,04	50,92	51,60	50,94			
29	53,75	54,49	53,42	53,54	53,80	53,19	53,45	51,58	52,37	52,64	51,57	51,79	49,67	52,00	51,00			
67	53,00	53,80	53,90	54,10	53,60	52,00	51,66	51,64	52,94	52,00	50,00	50,40	48,96	49,30	49,42			

QUADRO 7 - Análise de variância da regressão do rendimento depurado em celulose kraft

Fonte de Variação	G.I.	S.Q.	Q.M.	F
Devido à regressão	4	18,5140	4,6285	68,11*
Independente da regressão	4	0,2716	0,0679	0,19n.s.
Erro	27	9,7281	0,3603	

* Significativo ao nível de 1% de probabilidade

n.s. Não significativo ao nível de probabilidade adotado



FITURA 2a - Visão em perspectiva da superfície de resposta do rendimento depurado em celulose

Equação 2

$$\hat{Y}_i^{rd} = -613,625 + 107,187****\sqrt{X_{1i}} - 4,3022****X_{1i} + 0,3454**X_{2i} - 0,0022**X_{1i}X_{2i}$$

$$R^2 = 98,55\%$$

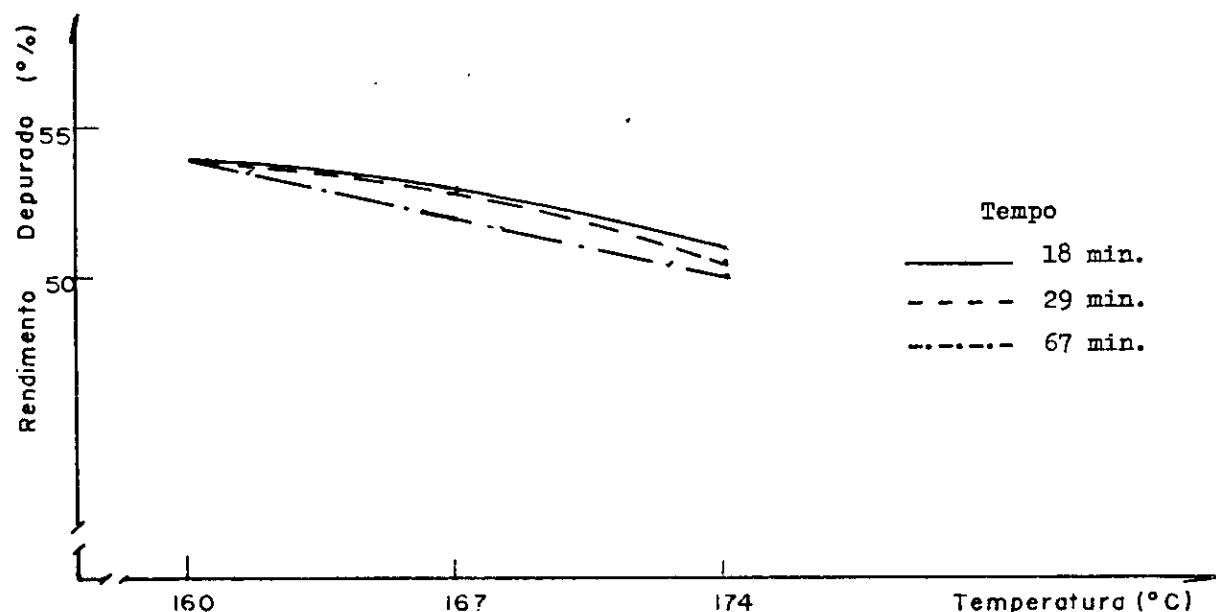


FIGURA 2b - Rendimento depurado em celulose (\hat{Y}_i^{rd}), em função da temperatura (X_{1i}) e do tempo de cozimento (X_{2i})
 (**, **** Significativo, aos níveis de 5 e 15% de probabilidade, respectivamente)

4.7. Número kappa das celuloses

Nos Quadros 8 e 9 estão representados os valores encontrados para o número kappa das celuloses e suas respectivas análises estatísticas.

A análise de regressão, aplicada aos dados de número kappa, indicou que o modelo quadrático, embora tenha sido o melhor dentre os testados, não descreveu bem o fenômeno para os intervalos estudados. A equação apresentada deve ser analisada com restrições devido ao desvio da regressão ter sido significativo.

A análise de variância da regressão (Quadro 9), indicou, pelo teste "F", diferença significativa ($P < 0,01$). Os coeficientes da regressão para tempo e temperatura foram significativos, pelo teste "t", ao nível de 10% de probabilidade ($P < 0,01$).

Na Figura 3, observou-se que, dentre os tratamentos estudados, a função estimada para número kappa (\hat{Y}_i^{nk}) apresentava menor valor ($\hat{Y}^{nk} = 16,96$) no tempo de 67 minutos à temperatura de 167°C . O maior valor encontrado para número kappa foi para o tratamento 18 minutos a 150°C .

Nos cozimentos a 174°C e 67 minutos, houve um consumo mais acentuado de álcali ativo e o pH caiu para 10,8, mas ainda na faixa normal do processo kraft (RYDHOIM, 1965).

QUADRO 8 - Número kappa das celuloses (valores experimentais)

	Temperatura (°C)				160				167				174			
	Tempo (min.)				18				24				36			
Repetição/média	18	35,63	33,63	34,56	35,74	34,89	26,20	26,26	27,24	24,45	26,03	24,89	25,00	23,85	23,80	24,38
	29	32,48	32,48	34,70	33,19	33,21	21,61	18,84	21,33	20,93	20,67	21,71	21,17	20,91	19,63	20,85
	67	20,91	19,47	20,25	21,33	20,49	18,95	19,42	18,63	19,43	19,10	19,68	18,26	18,26	21,00	19,30

QUADRO 9 - Análise de variância da regressão do número kappa das celuloses

Fonte de Variação	G.I.	S.Q.	Q.M.	F
Devido à regressão	4	267,1608	66,7902	13,58*
Independente da regressão	4	19,6700	4,9175	20,22*
Erro	27	6,5637	0,2431	

* Significativo ao nível de 1% de probabilidade

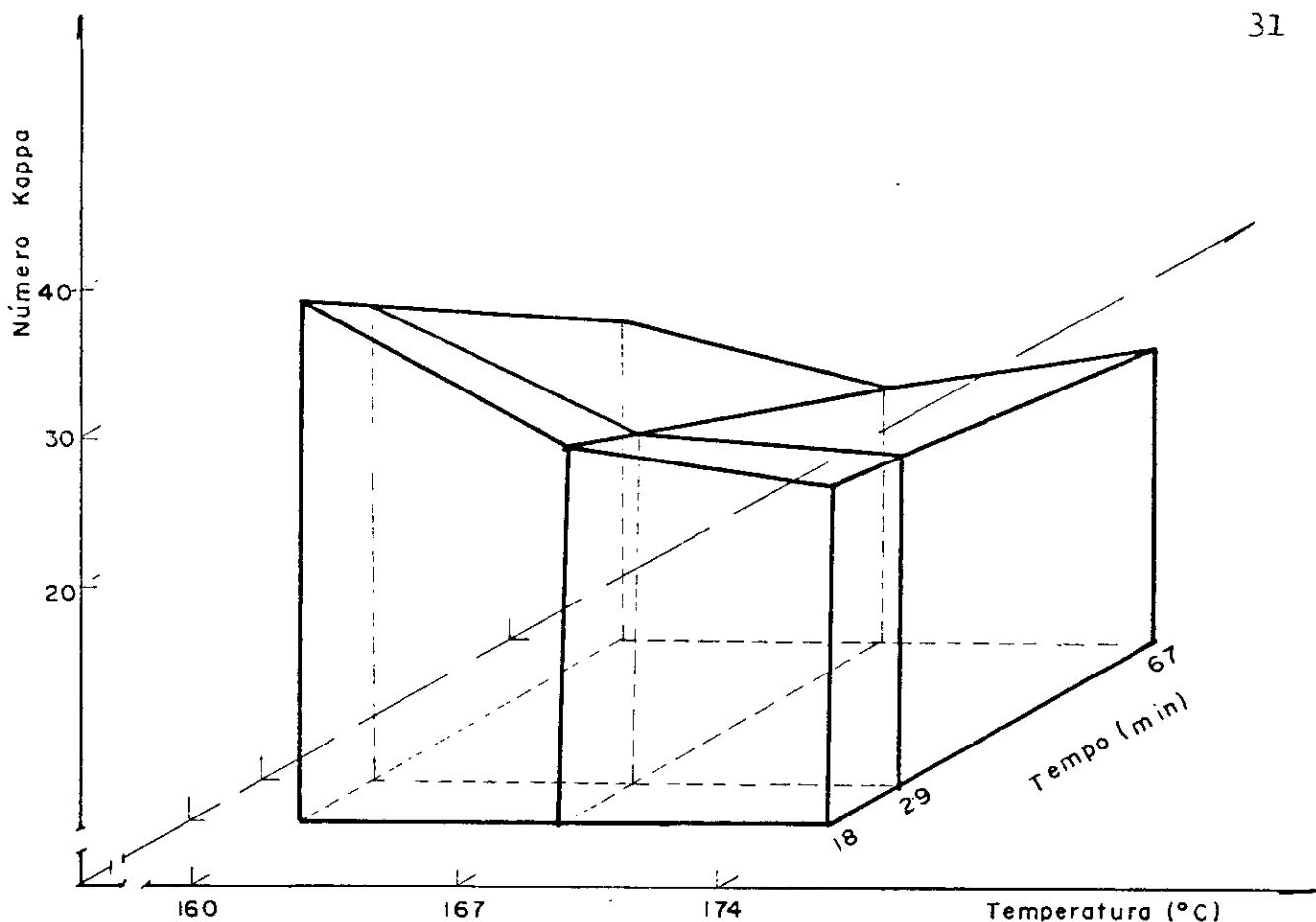


FIGURA 3a - Visão em perspectiva da superfície de resposta do número kappa

Equação 3

$$\hat{Y}_{ik}^{nk} = 2317,24 + 0,0751***x_{1i}^2 - 26,2516***x_{1i} - 2,7606***x_{2i} + 0,0155***x_{1i}x_{2i}$$

$$R^2 = 93,14\%$$

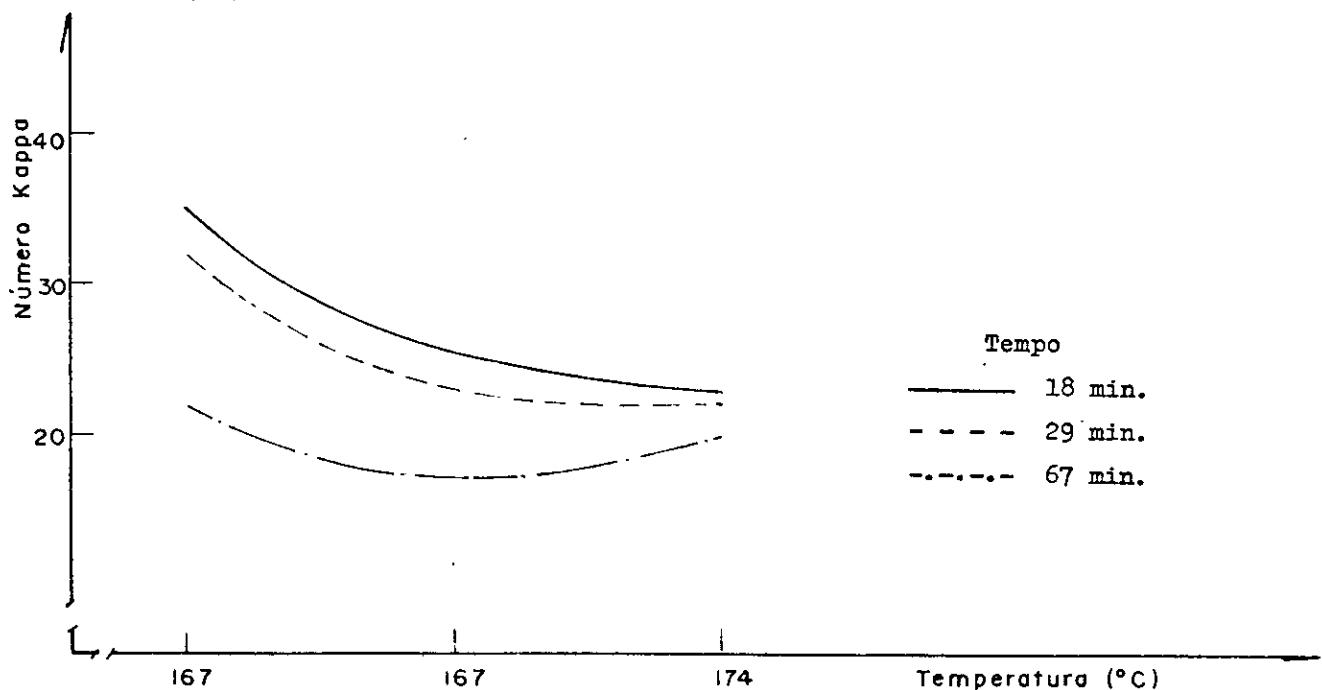


FIGURA 3b - Número kappa (\hat{Y}_{ik}^{nk}), em função da temperatura (x_{1i}) e do tempo (x_{2i})
 (** Significativo ao nível de 10% de probabilidade)

4.8. Viscosidade das celuloses

Os valores encontrados para a viscosidade das celuloses, em centipoises, e suas respectivas análises estatísticas, estão apresentados nos Quadros 10 e 11.

A análise de regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo raiz quadrada, foi o que melhor se ajustou, entre os testados, aos dados de viscosidade. Da mesma forma que para o número kappa, o modelo está apresentado com certas restrições, visto que o desvio da regressão mostrou-se significativo.

A análise de variância da regressão (Quadro 11), mostrou, através do teste "F", diferença significativa entre os tratamentos ao nível de ($P < 0,01$). Os coeficientes da regressão para os parâmetros estudados, foram significativos através do teste de "t", ao nível de 5% de probabilidade ($P < 0,05$).

Na Figura 4, observou-se que, dentre os tratamentos estudados, a função estimada para viscosidade (\hat{Y}_i^V) apresentou maior valor ($\hat{Y}^V = 42,88$) para o tempo 67 minutos à temperatura de 160°C . O menor valor foi verificado para o tempo 67 minutos a 174°C . Conclui-se do exposto que, trabalhando-se com tempos mais longos e a mais baixas temperaturas, devem-se obter celuloses com menores graus de degradação nos carboidratos, expressos por maiores viscosidades. Condições severas de tempo e temperatura reduzem a viscosidade das celuloses por quebra de cadeias dos carboidratos componentes da madeira.

QUADRO 10 - Viscosidade das celuloses (valores experimentais, em centipoises)

Tempo (min.)	160				167				174						
	Repetição/média	1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	\bar{x}	1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	\bar{x}	1. ^a	2. ^a	3. ^a	\bar{x}
18	15,38	19,10	19,59	16,65	17,68	30,85	36,00	35,00	31,15	33,25	30,67	28,92	29,00	29,97	29,14
29	31,40	29,00	29,48	29,00	29,74	41,43	41,92	40,16	42,00	41,37	21,65	22,92	26,44	23,42	23,61
67	44,08	42,61	41,63	47,31	43,90	38,39	36,64	34,47	38,09	36,80	23,32	23,50	22,73	23,11	23,16

QUADRO 11 - Análise de variância da regressão da viscosidade das celuloses.

Fonte de Variação	G.I.	S.Q.	Q.M.	F
Devido à regressão	4	524,1960	131,0490	5,94**
Independente da regressão	4	88,1916	22,0479	17,84*
Erro	27	33,3731	1,2360	

* Significativo ao nível de 1% de probabilidade

** Significativo ao nível de 10% de probabilidade

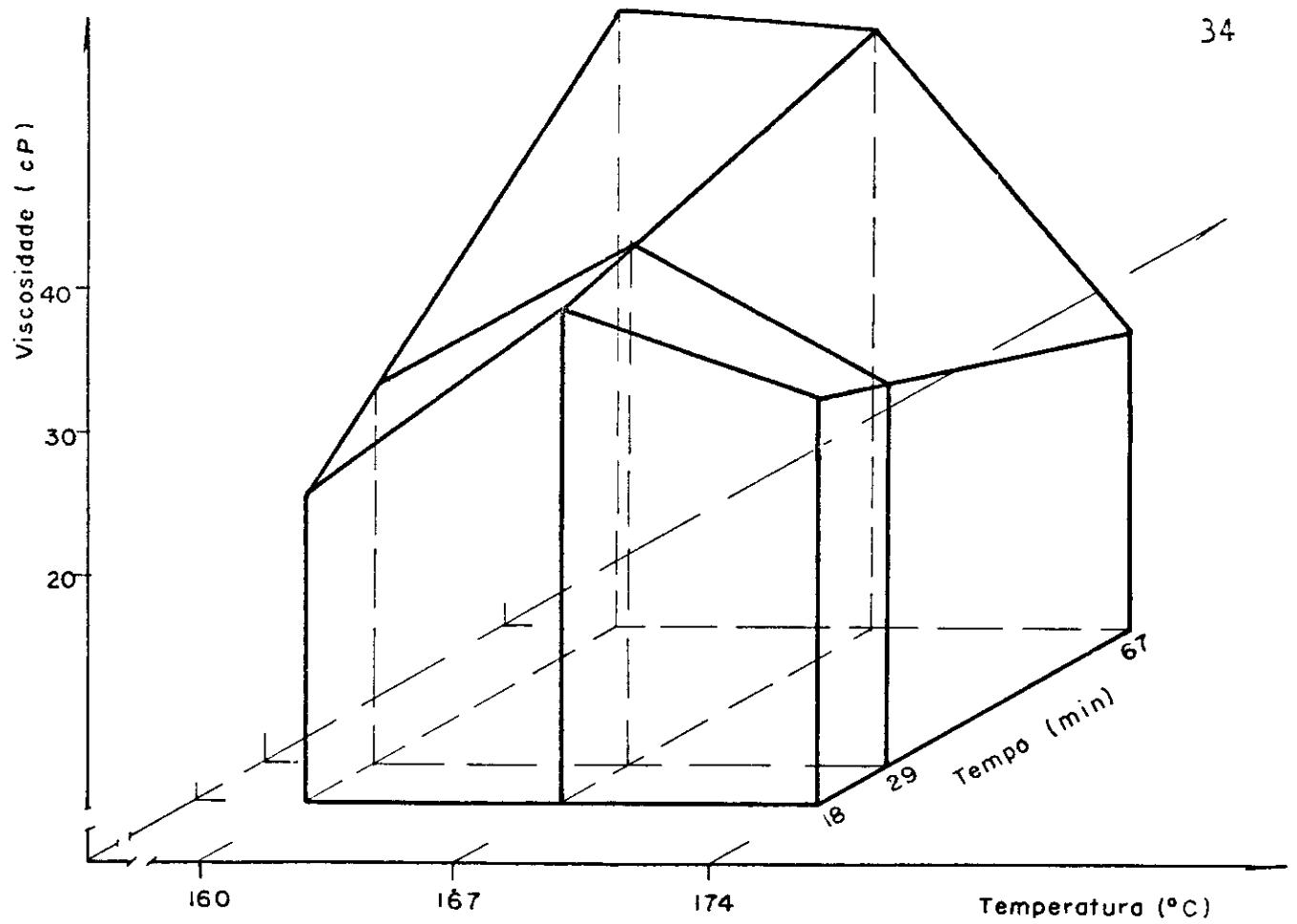


FIGURA 4a - Visão em perspectiva da superfície de resposta da viscosidade

Equação 4

$$\hat{Y}_i^v = -22059,10 + 3387,67\sqrt{X_{1i}} - 129,864 \cdot X_{1i} + 7,1439 \cdot X_{2i} - 0,0419 \cdot X_{1i} \cdot X_{2i}$$

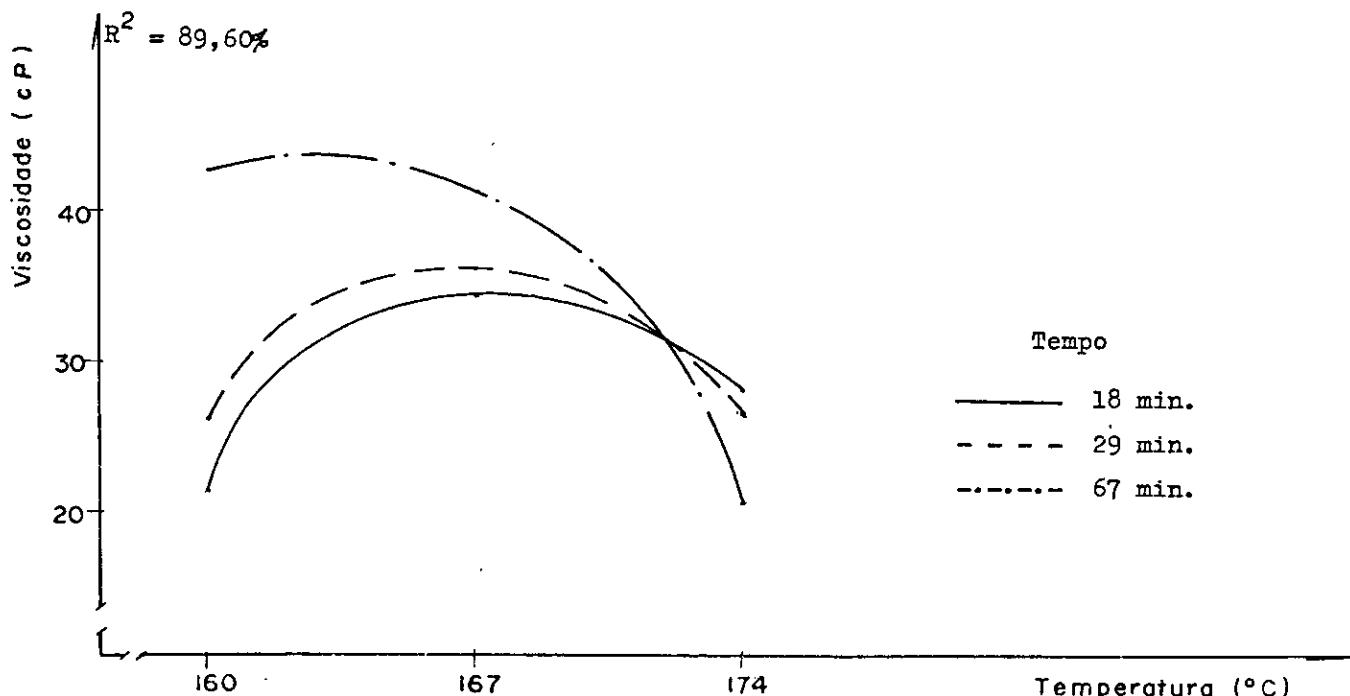


FIGURA 4b - Viscosidade (\hat{Y}_i^v), em função da temperatura (X_{1i}) e do tempo (X_{2i})
(** Significativo, ao nível de 5% de probabilidade)

4.9. Densidade aparente das folhas de celulose

Nos Quadros 12 e 13 estão mostrados os valores observados para a densidade aparente das folhas de celulose produzidas a 45°SR, e suas respectivas análises estatísticas.

A análise de regressão, aplicada aos dados de densidade aparente, indicou que o modelo raiz quadrada, descreveu parcialmente o fenômeno, para os intervalos estudados.

A análise de variância da regressão (Quadro 13), indicou através do teste "F", que a regressão foi significativa ($P < 0,10$). Os coeficientes da regressão para temperatura e tempo foram significativos, pelo teste "t", aos níveis de 5% e 10% de probabilidade, respectivamente.

Pela Figura 5, pode-se observar que, dentre os tratamentos estudados, a função estimada para densidade aparente (\hat{Y}_i^{da}) indicou maior valor ($\hat{Y}^{da} = 0,613$) para o tempo de 67 minutos à temperatura de 167°C. O menor valor se deu para o tempo 29 minutos à temperatura de 160°C. Em todos os casos, notou-se uma elevação da densidade aparente, quando a temperatura era de 167°C. Como consequência prática, pode-se esperar valores mais baixos de densidade aparente, quando se deslignificar a madeira a temperaturas baixas (160°C) ou altas (174°C). Por outro lado, folhas mais densas serão obtidas quando o cozimento for realizado à temperatura de 167°C.

QUADRO 12 - Densidade aparente das folhas manuais de celulose a 45⁰SR (valores experimentais, em g/cm³)

Tempo (min.)	Temperatura (°C)	160				167				174					
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	\bar{x}	
18	0,5986	0,5937	0,6047	0,5967	0,5984	0,6024	0,6286	0,6017	0,5963	0,6072	0,5882	0,5918	0,6124	0,5635	0,5555
29	0,5824	0,5809	0,5930	0,5983	0,5886	0,6004	0,6000	0,6055	0,6021	0,6020	0,5915	0,5945	0,6067	0,6015	0,5933
67	0,5945	0,6219	0,6079	0,6009	0,6063	0,6067	0,6134	0,6173	0,6131	0,6126	0,6065	0,6144	0,5772	0,6030	0,6015

QUADRO 13 - Análise de variância da regressão da densidade aparente das folhas de celulose

Fonte de Variação	G.I.	S.Q.	Q.M.	F
Devido à regressão	4	0,00340732	0,00085183	5,73***
Independente da regressão	4	0,00059552	0,00014888	0,58n.s.
Erro	27	0,00687690	0,00025470	

*** Significativo ao nível de 10% de probabilidade

n.s. Não significativo ao nível de probabilidade adotado

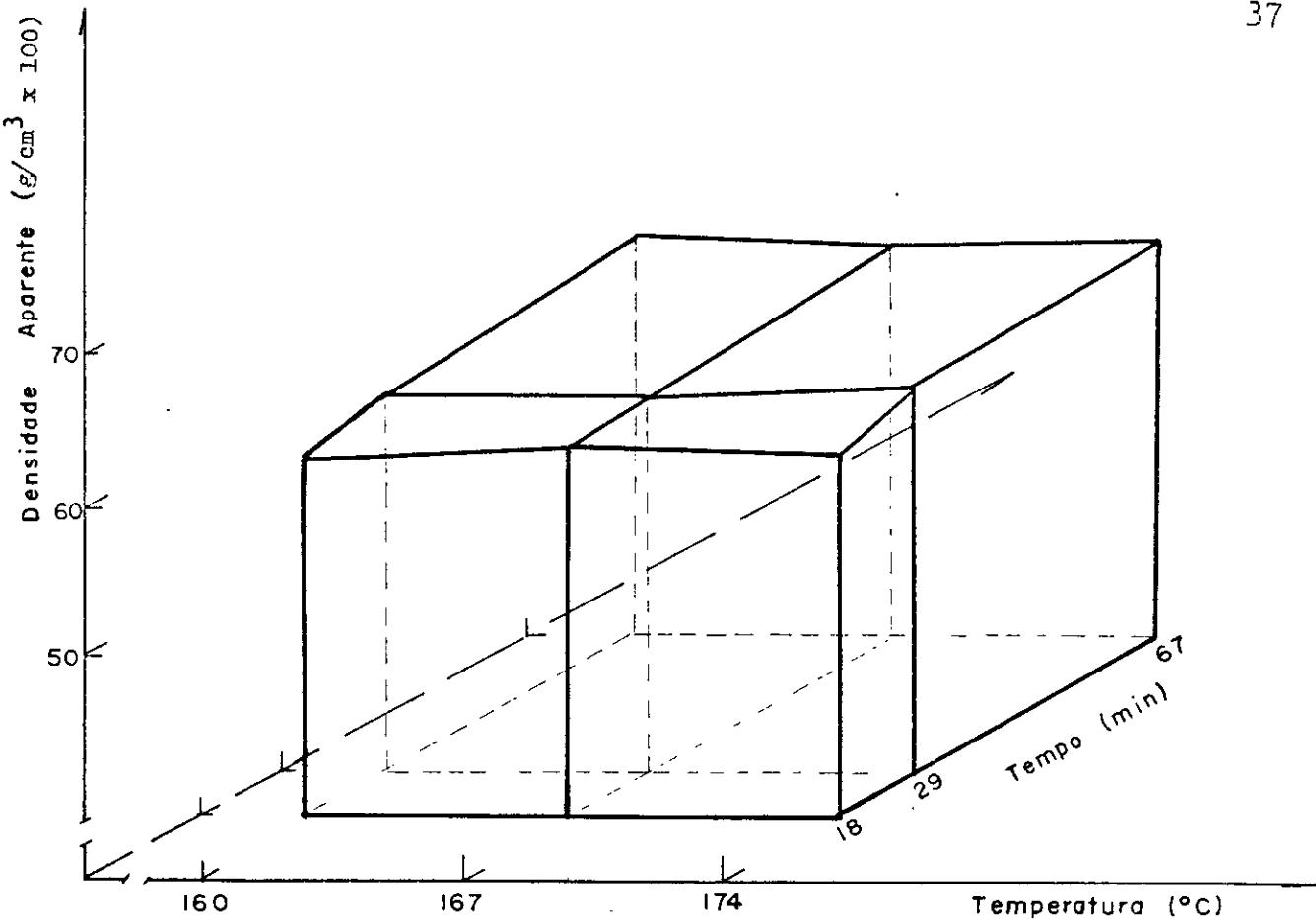


FIGURA 5a - Visão em perspectiva da superfície de resposta da densidade aparente

Equação 5

$$\hat{Y}_i^{da} = -20,9178 + 3,3394^{**}\sqrt{x_{1i}} - 0,0213^{***}\sqrt{x_{2i}} - 0,1292^{**}x_{1i} + 0,0018^{***}x_{2i}$$

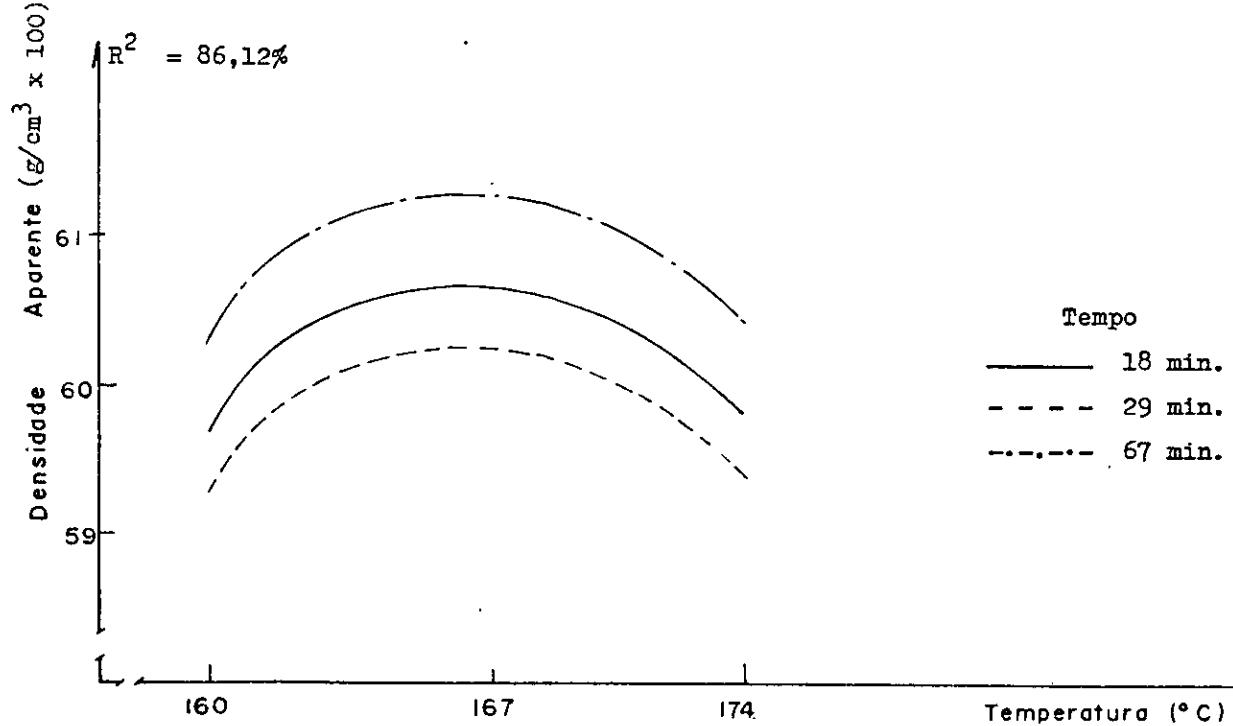


FIGURA 5b - Densidade aparente (\hat{Y}_i^{da}), em função da temperatura (X_{1i}), e do tempo (X_{2i})
 (**, *** Significativo aos níveis de 5 e 10% de probabilidade respectivamente)

4.10. Resistência à tração das celuloses

Os valores obtidos para resistência à tração das celuloses a 45°SR, expressa pelo comprimento de auto-ruptura, em metros, e suas respectivas análises estatísticas, estão apresentados nos Quadros 14 e 15.

A análise da regressão, aplicada aos dados, indicou o modelo quadrático, descrevendo parcialmente o fenômeno, para os intervalos estudados.

A análise de variância da regressão (Quadro 15), indicou através do teste "F", que a regressão foi significativa ($P < 0,01$). Os coeficientes da regressão para temperatura e tempo foram significativos, pelo teste "t", aos níveis de 5% e 10% de probabilidade, respectivamente.

Na Figura 6, observou-se que, dentre os tratamentos estudados, a função estimada para a resistência à tração (\hat{Y}_i^t) apresentava maior valor ($\hat{Y}^t = 8358$ m) para tempo de 67 minutos à temperatura de 160°C. O menor valor para esta propriedade se deu no tempo 67 minutos à temperatura de 174°C.

Essas observações reforçam o anteriormente enunciado para viscosidade das celuloses. Temperaturas mais baixas por tempos mais longos conduzem a celuloses mais resistentes à tração, pois a degradação dos carboidratos é menor.

QUADRO 14 - Resistência à tração das celuloses a 45°SR (valores experimentais, em metros)

Tempo(min.)	160				167				174				
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	\bar{X}
18	8497	8119	8257	8106	8244	6724	8731	8669	8738	8215	7637	7403	7777
29	7434	8334	8200	8967	8233	7837	8285	8649	7881	8163	6998	7707	7699
67	7479	9585	7340	8507	8227	8824	7635	7670	8327	8164	6892	6120	6867
													6494
													6593

QUADRO 15 - Análise de variância da regressão da resistência à tração das celuloses

Fonte de Variação	G.I.	S.Q.	Q.M.	F
Devido à regressão	4	2834868	708717	19,38*
Independente da regressão	4	146215,2	36553,8	0,33 ^{n.s.}
Erro	27	2985930	110590	

* Significativo ao nível de 1% de probabilidade

n.s. Não significativo ao nível de probabilidade adotado

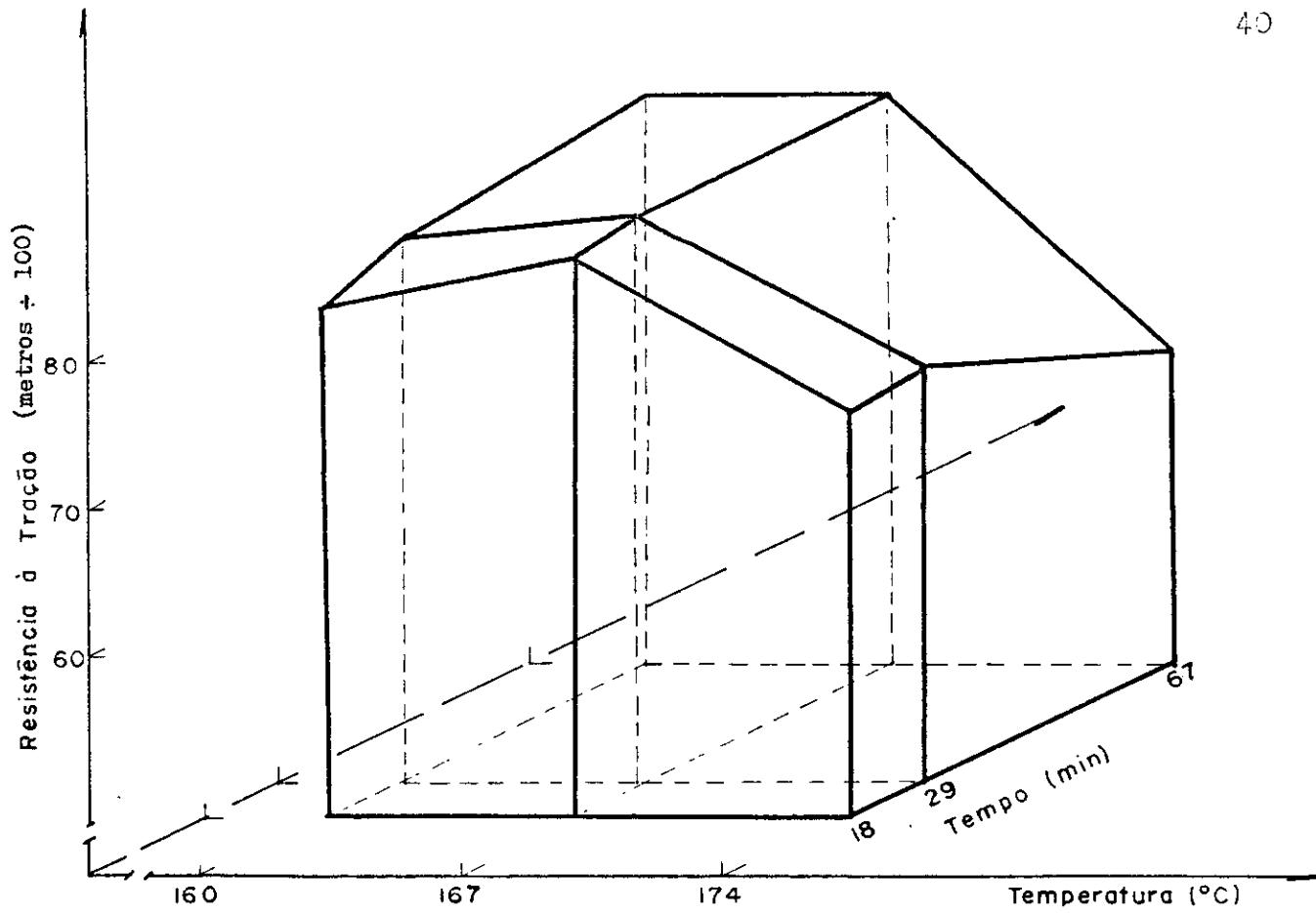


FIGURA 6a - Visão em perspectiva da superfície de resposta da resistência à tração
Equação 6

$$\hat{Y}_i^t = -314472,00 - 11,7515**X_{1i}^2 + 3896,18**X_{1i} + 217,101***X_{2i} - 1,331***X_{1i}X_{2i}$$

$$R^2 = 95,09\%$$

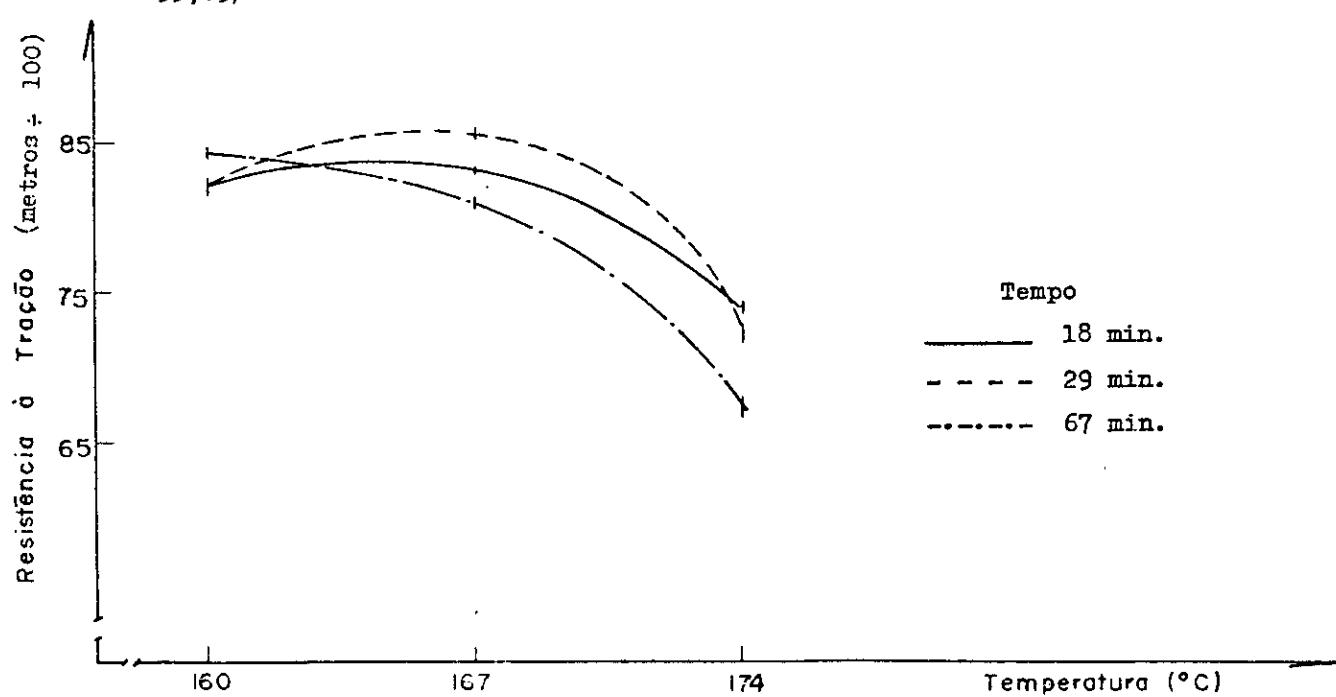


FIGURA 6b - Resistência à tração (\hat{Y}_i^t), em função da temperatura (X_{1i}) e do tempo de cozimento (X_{2i})

(**, *** Significativo aos níveis de 5 e 10% de probabilidade respectivamente)

4.11. Resistência ao dobramento das celuloses

No Quadro 16 estão apresentados os valores encontrados para a resistência ao dobramento das celuloses a 45° SR, expressa pelo número de dobras duplas.

Para essa propriedade, não foi possível encontrar um modelo de regressão, dentre os testados, que se ajustasse aos dados experimentais.

QUADRO 16 - Resistência ao dobramento das celuloses a 45°_{SR} (valores experimentais, em número de dobras duplas)

Tempo (min.)	Temperatura (°C)						167	174
	160	167	174	181	188	195		
Repetição/média	18	3523	1461	2334	3020	2585	1045	317
	29	1622	2559	3642	2621	2611	660	2072
	67	2475	2429	2041	2315	2355	2579	2412

4.12. Resistência ao rasgo das celuloses

Nos Quadros 17 e 18 estão apresentados os valores encontrados para a resistência ao rasgo das celuloses a 45^oSR expressa pelo índice de rasgo, e suas respectivas análises estatísticas.

Para resistência ao rasgo, a análise de variância da regressão, indicou que a regressão não foi significativa. Através do teste "t", verificou-se que os coeficientes da regressão para os parâmetros estudados, também não foram significativos, ao nível de probabilidade adotado; evidenciando que, os níveis de tempo e de temperatura estudados não afe- taram a resistência ao rasgo das celuloses, quando testadas a 45^oSR.

QUADRO 17 - Resistência ao rasgo das celuloses a 45°SR (valores experimentais, expressos como índice de rasgo).

Tempo (min.)	Temperatura (°C)	160						167						174					
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	\bar{x}	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	\bar{x}	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	\bar{x}			
18	132	138	127	131	132	144	145	140	145	143	141	146	138	148	143				
29	171	127	135	144	144	135	143	152	136	142	144	148	140	140	133				
67	142	128	153	146	142	138	146	144	137	141	130	126	128	123	123				

QUADRO 18 - Análise de variância da regressão da resistência ao rasgo das celuloses

Fonte de Variação	G.I.	S.Q.	Q.M.	F
Devido à regressão	4	289,96	72,4901	2,68 n.s.
Independente da regressão	4	108,08	27,0202	0,65 n.s.
Erro	27	1122,21	41,5632	

n.s. Não significativo ao nível de probabilidade adotado

4.13. Resistência ao arrebentamento das celuloses

Os valores obtidos para resistência ao arrebentamento das celuloses a 45°SR, expressa pelo índice de arrebentamento, e suas respectivas análises estatísticas, estão apresentados nos Quadros 19 e 20.

A análise da regressão, aplicada aos dados de resistência ao arrebentamento, indicou que o modelo raiz quadradada, descreveu parcialmente o fenômeno, para os intervalos estudados.

A análise de variância da regressão (Quadro 20), mostrou através do teste "F", que a regressão foi significativa ao nível de 15% de probabilidade ($P \leq 0,15$). Os coeficientes da regressão para tempo e temperatura foram significativos, através do teste "t", ao nível de ($P \leq 0,15$).

Na Figura 7, verificou-se que, dentre os tratamentos estudados, a função estimada para resistência ao arrebentamento (\hat{Y}_i^a) mostrava maior valor ($\hat{Y}^a = 58,37$) para tempo de 67 minutos à temperatura de 160°C. Mais uma vez comprovou-se a melhor qualidade da celulose obtida a menor temperatura e a tempo mais longo.

QUADRO 19 - Resistência ao arrebentamento das celuloses a 45⁰SR (valores experimentais, expressos como índice de arrebentamento)

Tempo (min.)	Temperatura (°C)				167				174				
	18	22	32	42	18	22	32	42	18	22	32	42	\bar{X}
Repetição/média	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	\bar{X}
18	63,16	50,00	57,37	56,19	56,68	50,00	48,20	50,00	61,00	52,30	55,24	59,08	69,00
29	57,63	58,25	56,38	59,63	57,97	56,00	52,00	58,00	59,46	56,36	49,00	53,43	61,04
67	53,17	69,33	61,32	55,00	59,70	57,72	58,25	56,38	59,67	58,00	52,00	47,00	47,50
													48,37

QUADRO 20 - Análise de variância da regressão da resistência ao arrebentamento das celuloses

Fonte de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Devido à regressão	4	185,2440	46,3110	3,40***
Independente da regressão	4	54,3676	13,5919	2,16n.s.
Erro	27	155,2284	5,7492	

*** Significativo ao nível de 15% de probabilidade

n.s. Não significativo ao nível de probabilidade adotado

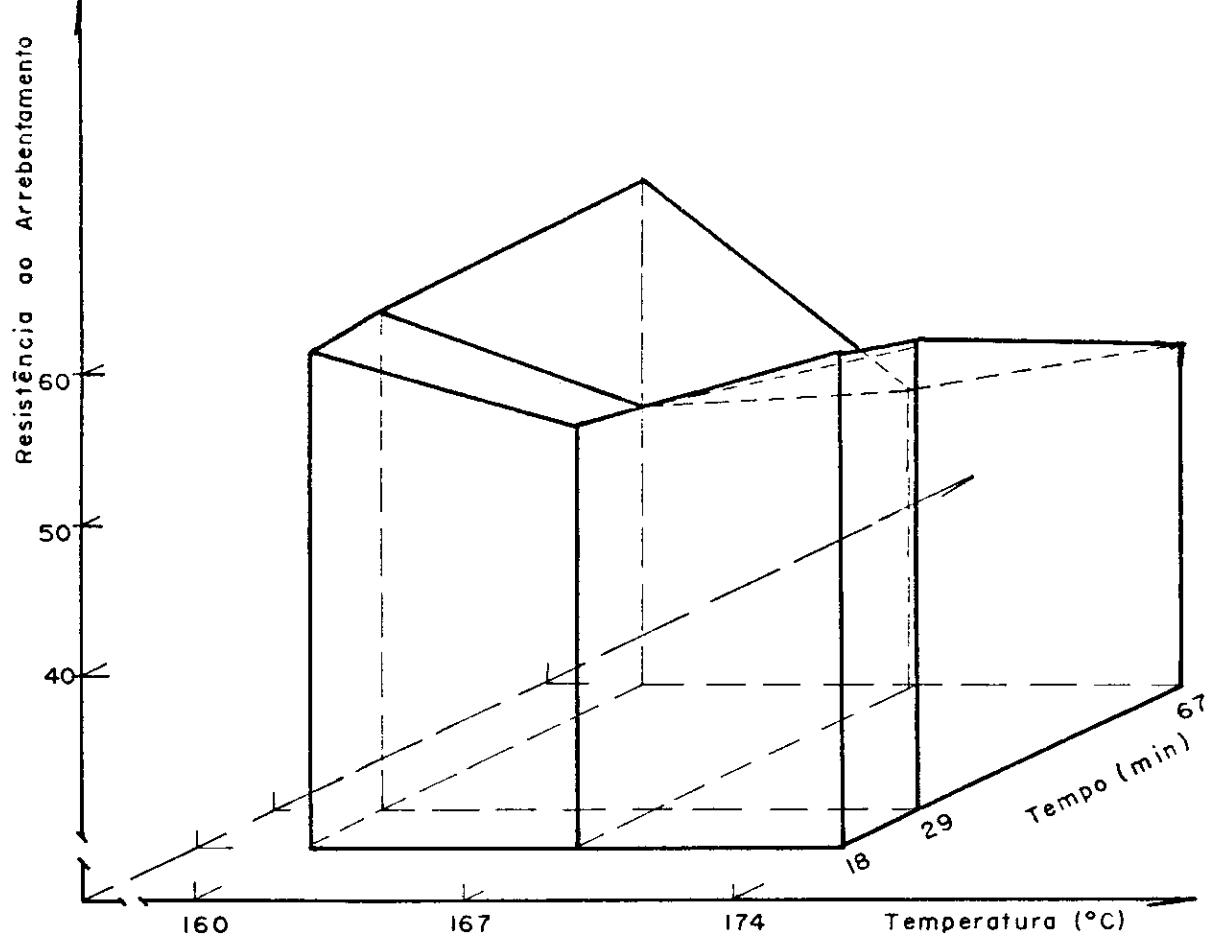


FIGURA 7a - Visão em perspectiva da superfície de resposta da resistência ao arrebentamento

Equação 7

$$\hat{Y}_i^a = 12530,80 - 1942,00****\sqrt{X_{1i}} + 75,572****X_{1i} + 2,965****X_{2i} - 0,0185****X_{1i}X_{2i}$$

$$R^2 = 87,31\%$$

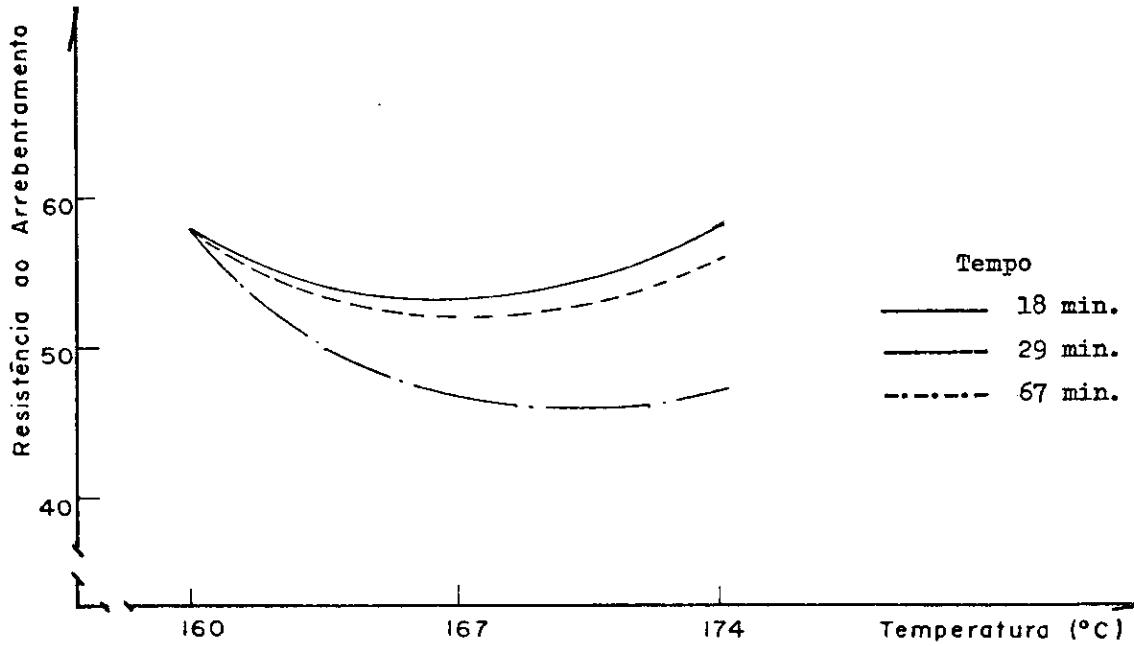


FIGURA 7b - Resistência ao arrebentamento (\hat{Y}_i^a), em função da temperatura (X_{1i}) e do tempo de cozimento (X_{2i})
 (**** Significativo ao nível de 15% de probabilidade)

4.14. Esticamento das celuloses

Nos Quadros 21 e 22 estão apresentados os valores encontrados para a porcentagem de esticamento das celuloses a 45°SR, e suas respectivas análises estatísticas.

Para esta propriedade, a análise de variância da regressão, indicou que, a regressão não foi significativa. Através do teste "t", verificou-se que os coeficientes da regressão para os parâmetros estudados, não foram significativos, ao nível de probabilidade adotado; evidenciando que, os níveis de tempo e de temperatura estudados não afetaram a resistência ao esticamento das celuloses, quando testadas a 45°SR.

QUADRO 21 - Esticamento das celuloses a 45°SR (valores experimentais, em porcentagem)

Repetição/média	Tempo(min.)	Temperatura (°C)				160				167				174				X
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	X
18	3,59	2,85	3,01	3,21	3,16	2,25	2,61	3,60	3,16	2,90	3,16	2,97	3,18	2,90	3,09			
29	3,14	2,83	2,87	3,03	3,20	3,05	2,85	3,29	3,02	3,05	2,45	3,30	3,32	2,45	2,83			
67	2,62	3,66	3,19	3,06	3,13	3,29	3,56	3,31	3,30	3,36	2,83	2,61	2,35	2,77	2,64			

QUADRO 22 - Análise de variância da regressão do esticamento das celuloses

Fonte de Variação	G.I.	S.Q.	Q.M.	F
Devido à regressão	3	0,15507	0,051689	1,42 n.s.
Independente da regressão	5	0,181755	0,036351	1,28 n.s.
Erro	27	0,7666	0,028394	

n.s. Não significativo ao nível de probabilidade adotado

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Este trabalho, executado em condições de laboratório, tinha por finalidade analisar a influência do binômio tempo/temperatura na qualidade da celulose kraft de Eucalyptus urophylla, de origem híbrida. Para a realização do experimento, utilizaram-se de amostras de cavacos industriais obtidas da madeira de Eucalyptus urophylla, de origem híbrida, com 7 anos de idade. Foram testados três níveis de temperatura máxima (160°C , 167°C e 174°C) e três níveis de tempo de cozimento à temperatura máxima (18 minutos, 29 minutos e 67 minutos), mantendo-se constantes as demais condições de processamento. Procurou-se analisar a inter-relação entre as variáveis tempo e temperatura de cozimento com o intuito de se obter as condições de ótimo, onde fosse possível produzir celulose com maior rendimento e de melhor qualidade.

Após sua produção e depuração, as celuloses eram refinadas em moinho Jokro-Mühle, com a finalidade de desenvolver resistências. O refino era conduzido de forma tal, que as comparações entre as propriedades das celuloses fossem realizadas a 45°SR .

Com os dados obtidos foram estabelecidas equações de regressão que permitiam estimar cada uma das seguintes carac-

terísticas das celuloses, em função dos níveis de tempo e temperatura máxima de cozimento estudados: rendimentos bruto e depurado, número kappa, viscosidade, densidade aparente das folhas de celulose, resistência à tração e resistência ao arrebentamento.

Nas condições do presente trabalho, os seguintes resultados foram obtidos:

a) Os maiores valores para rendimentos bruto e depurado foram obtidos para a temperatura máxima de 160°C. Em termos absolutos, a temperatura de 160°C e tempo de 18 minutos resultaram no tratamento onde os rendimentos foram maiores.

b) O menor valor para o número kappa, ou seja, o ponto onde a deslignificação foi mais acentuada, ocorreu para o tratamento 67 minutos à temperatura máxima de 167°C.

c) A maior viscosidade da celulose ocorreu no tratamento de 67 minutos à temperatura de 160°C.

d) As maiores resistências à tração e ao arrebentamento foram verificadas para o tratamento 67 minutos a 160°C.

e) O maior valor para a densidade aparente das folhas de papel produzidas com as celuloses ocorreu no tratamento 67 minutos a 167°C, justamente aquele onde o número kappa das celuloses era o mais baixo.

f) Não foram constatadas diferenças estatisticamente significativas entre os níveis de tempo e temperatura estudados para a resistência ao rasgo e esticamento das celuloses.

Como conclusão geral do trabalho, pode-se dizer que celuloses kraft branqueáveis de eucalipto podem ser obtidas com maiores rendimentos depurados e maiores resistências à tração e arrebentamento, quando a deslignificação for conduzida a temperaturas baixas (neste trabalho, 160°C) por mais longo tempo à máxima temperatura (neste trabalho, 67 minutos).

6. LITERATURA CITADA

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro.
Normas Técnicas ABNT. (s.d.)
2. ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, São Paulo.
Normas Técnicas ABCP. (s.d.)
3. BRAY, L. & ANDREWS, J. Paper Trade Journal, (May 10, 1923).
4. BROWNING, B.L. The Chemistry of Wood. New York, Interscience, 1963. 689 p.
5. BUGAJER, S.; CAHEN, R.; LIMA, A.F. & PINHO, M.R.R. Fator H - parâmetro válido para polpação de eucalipto? O Papel, São Paulo, 40(3):35-49, 1979.
6. CARDWELL, R.D. & CUNDALL, S.B. The effect of pulping process variables on pulp characteristics and physical properties. Appita, 29(5):349-355, 1976.
7. CASEY, J.P. Pulp and Paper. New York, Interscience, 1960. v. 1., 580 p.
8. DIACONESCU, V. & OBROCEA, P. Kinetics of reed digestion by the sulfate process. Celuloza Hirtie, 16(2):41-43, 1967.
9. FOELKEL, C.E.B. Processo kraft. In: Química dos Processos de Produção de Celulose. Belo Oriente, CENIBRA/UFV, 1977. 73 p.

10. FOELKEL, C.E.B. & BARRICHELO, L.E.G. Avaliação das madeiras para produção de celulose através de suas características estruturais: uma referência especial para o gênero Eucalyptus. In: Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. Seminário de integração floresta-indústria. São Paulo, 1975. p. 5-33.
11. _____.; BRASIL, M.A.M. & BARRICHELO, L.E.G. Métodos para determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. IPPF, Piracicaba, (2/3):65-74, 1971.
12. GARCEAU, J.J.; GOEL, K.N. & AYROUD, A.M. Optimization of high yield kraft pulping variables: effect of H factor. Tappi, Atlanta, 57(8):121-122, 1974.
13. HAGGLUND, E. & HEDLUND, R. Investigation concerning the soda and sulphate pulp cooking process. Papier-Fabrik, 30(4):49-53, 1932.
14. HATTON, J.V. The potential of process control in kraft pulping of hardwoods relative to softwoods. Tappi, Atlanta, 59(8):48-50, 1976.
15. _____.; KEAYS, J.L. & HEJJAS, J. Effects of time, temperature and effective alkali in kraft pulping of Western hemlock. Pulp and Paper Magazine of Canada, 73(4):63-69, 1972.
16. LIBBY, C.E. Pulp and Paper Science and Technology. New York, McGraw-Hill, 1962. 2 v.
17. PACINI, P. Cozimento - processo sulfato de eucalipto no Brasil. O Papel, São Paulo, 39(7):35-40, 1978.
18. RYDHOLM, S.A. Pulping Processes. New York, Interscience, 1965. 1269 p.
19. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, Atlanta. TAPPI Standard Methods. (s.d.)
20. _____. TAPPI Usefull Methods. (s.d.)
21. VROOM, K.E. The "H" factor; a means of expressing cooking times and temperatures as a single variable. Pulp and Paper Magazine of Canada, 58(3):228-231, 1957.
22. WENZL, H.J.F. The Chemical Technology of Wood. New York, Academic Press, 1970. 692 p.