



**MÓNICA CAIANO DE  
SOUSA**

**CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DE CORRENTES  
PROCESSUAIS NUMA LINHA DE PASTA**





**MÓNICA CAIANO DE  
SOUSA**

**CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DE CORRENTES  
PROCESSUAIS NUMA LINHA DE PASTA**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química, Ramo Química Analítica e Qualidade, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtuyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Engenheiro Vítor Reinaldo dos Santos Lucas, gestor do Departamento de Produção de Pasta da Celulose da Beira Industrial (Celbi) S.A..



A concretização de um sonho...

À minha Mãe...



## **o júri**

presidente

**Prof. Doutor Artur Manuel Soares da Silva**  
Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Eng. Vítor Reinaldo dos Santos Lucas**  
Gestor do Departamento de Produção de Pasta da Celbi, S. A.

**Eng. António Fernando dos Santos Prates**  
Responsável do Departamento Laboratório e Ambiente - Companhia de Celulose do Caima, S. A.





## **agradecimentos**

Em primeiro lugar, agradeço ao meu pai, ao meu irmão e ao meu noivo não só pelo esforço, motivação e apoio ao longo de todos estes anos, mas também pelo ânimo, força e coragem que me deram para enfrentar este desafio até ao fim. O meu muito obrigado por tudo.

Agradeço à empresa Celbi, Celulose da Beira Industrial S. A., por intermédio do Dr. António Jorge, a possibilidade de realização deste estágio, disponibilizando o acesso à fábrica e ao laboratório para a realização de todo o trabalho experimental necessário.

Ao Professor Doutor Dmitry Evtuyugin e ao Engenheiro Vítor Lucas por todo o ensinamento e apoio prestados tanto na universidade como na empresa, os meus sinceros agradecimentos.

Agradeço, em especial, à Filipa e à Paula por todo o conhecimento e confiança que me transmitiram durante o estágio, auxiliando no trabalho experimental para a realização desta dissertação. A elas e também à Eng. Leonor, à Cátia, ao Sr. Paulo, à Raquel, à Sofia, ao Urbano e ao Sr. Vilaça, pela sabedoria e disponibilidade que sempre prestaram.

Às minhas colegas de estágio, Teresa e Micaela, pela amizade, carinho e apoio que sempre me deram em todos os momentos deste percurso na empresa.

A todos os operadores das instalações fabris e às pessoas que fui conhecendo durante a minha permanência na empresa, que se disponibilizaram para ajudar sempre que necessário.



## palavras-chave

*Eucalyptus globulus*, pasta kraft, lavagem, branqueamento, CQO, consistência, fibras, sódio, cálcio, rendimento, eficiência.

## resumo

O objetivo deste trabalho consistiu na caracterização atual das correntes de pasta da linha de produção de pasta branqueada de *Eucalyptus globulus*, obtida pelo processo kraft. Para isso, foram colhidas amostras de pasta e de licor nos diferentes equipamentos de lavagem que integram a linha de produção de pasta e efetuadas análises de consistência, teor em fibras, CQO por espectrofotometria UV-vís, teor em sódio por fotometria de chama e teor em cálcio por espectrometria de absorção atômica. Os resultados obtidos permitiram calcular o rendimento e a eficiência de cada equipamento, averiguando os aspectos económicos e ambientais inerentes a este tipo de indústria. Além disso, foi de interesse para a empresa uma apreciação dos resultados obtidos antes e após a paragem anual da fábrica.

Assim, os resultados obtidos demonstram que a linha de Lavagem, Crivagem e Deslenhificação com Oxigénio (LCO) apresenta uma eficiência a rondar os 85% e um rendimento de 90%. Após a paragem anual da fábrica, verificou-se uma melhoria de 5% para a consistência de descarga e 22% para o teor em CQO. Além disso, também se evidencia um ganho em média de 35% em fibras, bem como um ganho de 78% em teor de sódio e 65% na forma de sulfato de sódio. Relativamente à linha do Branqueamento (BRANQ), esta apresenta uma eficiência de 75% e um rendimento de cerca de 80%, verificando-se um pequeno decréscimo após a paragem anual. A consistência de descarga melhorou 5% após a paragem, já o teor em CQO apresenta uma melhoria de 10%. Sobre o teor fibras, salienta-se um ganho de 7%, não sendo possível esclarecer o resultado quanto ao efluente do BRANQ devido à impossibilidade de recolha da amostra após a paragem anual. Referente às fibras do efluente da máquina de secagem, verificou-se um aumento das perdas em 241% após a paragem, e uma melhoria considerável do teor em sódio em 75% e de 31% na forma de sulfato de sódio. Para o cálcio nesta linha, verifica-se que a pasta de descarga da prensa 1 tem mais cálcio que a pasta de alimentação desta mesma prensa devido à quantidade de cálcio presente nos filtrados das prensas 3A e 3B, uma vez que a fábrica opera com um sistema de lavagem em contracorrente. Já a prensa 2 produz um filtrado com elevado teor em cálcio que indica a presença de incrustações de  $\text{CaCO}_3$  nesta prensa. Sobre o consumo de reagentes na linha BRANQ, nomeadamente  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{ClO}_2$ , verificou-se uma melhoria de cerca de 31% no seu consumo após a paragem. Desta forma, a linha de produção da Celbi funciona de modo eficiente, no entanto podem ser efetuados estudos complementares que visem a redução das perdas em fibras e outros elementos necessários ao processo, bem como a redução do consumo de reagentes através da otimização dos equipamentos de lavagem tal como de outros parâmetros processuais.



**keywords**

*Eucalyptus globulus*, kraft pulp, washing, bleaching, COD, consistency, fiber, sodium, calcium, yield, efficiency

**abstract**

The main goal of this work was the current characterization of pulp stream flow in the bleached kraft pulp line production of *Eucalyptus globulus*. Accordingly, pulp and liquor samples were collected at different washing equipment that integrate the pulp line production and were made analyses of consistency, fibers content, COD by UV-vís spectrophotometry, sodium content by photometry of flame and calcium content by atomic absorption spectrometry. The results allowed to calculate the performance and efficiency of each equipment, checking the economics and environmental aspects inherent to this kind of industry.

The results demonstrate that the line of washing, screening and oxygen delignification (LCO) revealed ca 85% of efficiency and a yield of 90%. After the annual mill stop, has been verified an improvement of 5% in the discharge consistency and 22% for the COD content. Furthermore, has been verified also a gain in average of 35% in fibers, well as a gain of 78% in sodium content and 65% of sodium in the form of sodium sulfate. Regarding the bleaching line (BRANQ), this show an efficiency of 75% and a yield of 80%, verified a small decrease after the annual stop. The discharge consistency improved of 5% after the stop, whereas the COD content showed of 10% improvement. As the fibers content is concerned, a gain of 7% was observed. This result was not possible to explain in the BRANQ effluent due to the impossibility of collecting the sample after the annual stop. Regarding the fibers in the effluent of drying machine, there was an increase of losses by 241% after the stop, and a considerable improvement in the sodium content of 75% and 31% of sodium in the form of sodium sulfate. It was verified that the pulp discharge from press 1 had more calcium than the pulp feed on the same press due to the amount of calcium present in the filtrates of presses 3A e 3B, once the factory operates with a count-current washing system. Because the press 2 produce a filtrate with a high calcium content this indicates the presence of CaCO<sub>3</sub> incrustation in this press. It was verified an improvement of approximately 31% in consumption of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ClO<sub>2</sub> in line BRANQ after the mill stop. In this way, the Celbi pulp line production works efficiently, but further studies can be performed with the intension to reduce fiber losses and other elements necessary for the process, as well as reducing reagents consumption by optimizing the wash equipment and other process parameters.



## Índice

Índice de Figuras .....	xvii
Índice de Tabelas .....	xxi
Nomenclatura.....	xxiii
Introdução.....	1
A Celbi.....	1
Motivação e Objetivos .....	2
1. Revisão bibliográfica .....	5
1.1 Da madeira ao papel.....	5
1.2 A madeira como matéria-prima .....	6
1.2.1 A importância do Eucalipto .....	6
1.2.2 Estrutura morfológica .....	7
1.2.3 Composição química.....	9
1.3 Processos de produção de pasta celulósica .....	15
1.4 Lavagem de pasta crua .....	22
1.4.1 Difusão .....	23
1.4.2 Sorção .....	24
1.4.3 Princípios da lavagem .....	25
1.4.4 Parâmetros de lavagem .....	30
1.4.5 Eficiência de lavagem .....	34
1.4.6 Equipamentos de lavagem .....	37
2. Parte Experimental.....	41
2.1 Descrição da linha de produção de pasta .....	41
3. Materiais e Métodos.....	47
3.1 Consistência de alimentação e de descarga.....	49
3.2 Carência Química de Oxigênio (CQO).....	50

3.3 Perdas de Fibras .....	52
3.4 Teor em Sódio (Na) e Sulfato de Sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	52
3.5 Teor em Cálcio (Ca) .....	53
4. Resultados e discussão .....	57
4.1 Linha de Lavagem, Crivagem e Deslenhificação com Oxigénio (LCO).....	58
4.2 Linha de Branqueamento (BRANQ) .....	64
5. Conclusão .....	73
6. Referências bibliográficas .....	75
7. Anexos.....	79



## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> - Estrutura macroscópica da madeira. <sup>11</sup> .....	7
<b>Figura 2</b> - Estrutura microscópica e distribuição das fibras presentes na madeira. <sup>15</sup> .....	8
<b>Figura 3</b> - a) representação da estrutura da parede celular e respetiva composição química (ilustrado por Per Hoffman); b) modelo da parede celular com estrutura fibrilar da parede celular. <sup>14</sup> .....	9
<b>Figura 4</b> - Estrutura molecular da celulose. <sup>17</sup> .....	10
<b>Figura 5</b> - Ligações de hidrogénio inter e intramoleculares da a) celulose I e b) celulose II. <sup>14</sup> .....	10
<b>Figura 6</b> - Representação das a) glucomananas nas folhosas; b) glucomananas nas resinosas; c) xilanas nas folhosas e d) xilanas nas resinosas. <sup>14</sup> .....	11
<b>Figura 7</b> - Percursos da lenhina: I – álcool p-cumarílico; II – álcool coniferílico; III – álcool sinapílico. <sup>15</sup> .....	12
<b>Figura 8</b> - Nomenclatura dos carbonos da lenhina. <sup>17</sup> .....	12
<b>Figura 9</b> - Segmento estrutural da lenhina (principais ligações estabelecidas). <sup>19</sup> .....	13
<b>Figura 10</b> - Diagrama do processo de fabrico de pasta branqueada, a partir do processo kraft. <sup>21</sup> .....	16
<b>Figura 11</b> - Curva de deslenhificação e perfil de temperatura para o <i>Eucalyptus globulus</i> , em função do tempo de cozimento. <sup>13</sup> .....	16
<b>Figura 12</b> - Esquema ilustrativo da transferência de massa que ocorre nas fibras de madeira, por difusão. <sup>14</sup> .....	23
<b>Figura 13</b> - Efeito do pH no sódio sorvido. <sup>14</sup> .....	25
<b>Figura 14</b> - Esquema do princípio da diluição/extração. <sup>14</sup> .....	26
<b>Figura 15</b> - Esquema do princípio do deslocamento. <sup>14</sup> .....	27
<b>Figura 16</b> - Esquema do princípio da desidratação compressiva. <sup>14</sup> .....	28
<b>Figura 17</b> - Esquema do princípio da lavagem em contracorrente, num sistema com n-estágios de lavagem. <sup>14</sup> .....	29
<b>Figura 18</b> - Esquema do princípio da lavagem fracionada com dois andares e sem mistura intermédia. <sup>14</sup> .....	29
<b>Figura 19</b> – Representação esquemática das correntes de pasta e de licor num equipamento de lavagem. <sup>20</sup> .....	30
<b>Figura 20</b> - a) esquema representativo do funcionamento de um difusor de pressão; b) difusor de pressão. <sup>14,26</sup> .....	38
<b>Figura 21</b> - a) esquema representativo do funcionamento de uma prensa de rolos; b) prensa de rolos. <sup>14,27</sup> .....	39
<b>Figura 22</b> – Representação esquemática da linha de produção de pasta. <sup>28</sup> .....	41
<b>Figura 23</b> - Esquema representativo da linha de crivagem, lavagem e deslenhificação com oxigénio (LCO) <sup>29</sup> .....	42
<b>Figura 24</b> - Esquema representativo da linha de branqueamento (BRANQ) <sup>29</sup> .....	43
<b>Figura 25</b> - Diagrama dos circuitos alcalino e ácido da linha de branqueamento. ....	44
<b>Figura 26</b> - Esquema representativo dos pontos de recolha das amostras na linha LCO. ....	48

<b>Figura 27</b> - Esquema representativo dos pontos de recolha das amostras na linha BRANQ .....	48
<b>Figura 28</b> – Formador de folhas, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa). .....	49
<b>Figura 29</b> – Prensa, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa). .....	49
<b>Figura 30</b> - Desfibrador de pasta, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa). .....	50
<b>Figura 31</b> – Espectrofotómetro Lange equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa). .....	51
<b>Figura 32</b> –Forno, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa). .....	51
<b>Figura 33</b> - Fotómetro de chama, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa). .....	52
<b>Figura 34</b> – Esquema representativo do local de recolha das respetivas amostras para a análise do cálcio na área do branqueamento .....	53
<b>Figura 35</b> - Peneiro de fibras, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa). .....	54
<b>Figura 36</b> – Filtração com papel Milipore, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa). .....	54
<b>Figura 37</b> – Incineradora, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa). .....	54
<b>Figura 38</b> – Aspeto das amostras a queimar (fotografia obtida com permissão da empresa). .....	54
<b>Figura 39</b> – Mufla, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa). .....	55
<b>Figura 40</b> – Amostras em cinzas, após queima na mufla (fotografia obtida com permissão da empresa). .....	55
<b>Figura 41</b> – Secura das amostras no banho a 100°, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa).....	55
<b>Figura 42</b> –Espectrómetro de absorção atómica, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa).....	55
<b>Figura 43</b> – Gráfico dos resultados obtidos para a consistência e CQO nos dois difusores e prensas que constituem a linha LCO.....	58
<b>Figura 44</b> – Gráfico dos resultados obtidos para a consistência e o CQO, antes e após a paragem anual da fábrica, na linha LCO.....	59
<b>Figura 45</b> – Gráfico dos resultados obtidos para as fibras, antes e após a paragem anual da fábrica na linha LCO.....	60
<b>Figura 46</b> – Gráficos dos resultados obtidos para a razão de deslocamento, antes e após a paragem anual da fábrica na linha LCO.....	61
<b>Figura 47</b> – Gráfico dos resultados obtidos para a eficiência de remoção, antes e após a paragem anual da fábrica na linha LCO.....	62

<b>Figura 48</b> – Gráfico dos resultados obtidos para o rendimento de lavagem, antes e após a paragem anual da fábrica na linha LCO. ....	62
<b>Figura 49</b> – Gráfico dos resultados obtidos para a eficiência de Norden normalizada, antes e após a paragem anual da fábrica na linha LCO. ....	63
<b>Figura 50</b> – Gráfico dos resultados obtidos para a consistência e o CQO nas prensas que constituem a linha BRANQ. ....	64
<b>Figura 51</b> – Gráfico dos resultados obtidos para a consistência e o CQO, antes e após a paragem anual da fábrica, na linha BRANQ. ....	65
<b>Figura 52</b> – Gráfico dos resultados obtidos para as fibras, antes e após a paragem anual da fábrica na linha BRANQ. ....	66
<b>Figura 53</b> – Gráfico dos resultados obtidos sobre o cálcio na prensas, antes e após a paragem anual da fábrica na linha BRANQ. ....	67
<b>Figura 54</b> – Gráfico dos resultados obtidos para a razão de deslocamento, antes e após a paragem anual da fábrica na linha BRANQ. ....	69
<b>Figura 55</b> – Gráfico dos resultados obtidos para a eficiência de remoção, antes e após a paragem anual da fábrica na linha BRANQ. ....	69
<b>Figura 56</b> – Gráfico com os resultados obtidos para o rendimento de lavagem, antes e após a paragem anual da fábrica na linha BRANQ. ....	70
<b>Figura 57</b> – Gráfico dos resultados obtidos para a eficiência de Norden normalizada, antes e após a paragem anual da fábrica na linha BRANQ. ....	70
<b>Figura 58</b> – Gráfico sobre o consumo de reagentes na linha BRANQ, antes e após a paragem anual da fábrica. ....	71
<b>Figura 59</b> – Curva de calibração do espectrofotómetro de Lange para a determinação do CQO. ....	79
<b>Figura 60</b> – Curva de calibração do espectrofotómetro de Lange para a determinação do CQO (gama baixa). ....	80
<b>Figura 61</b> – Curva de calibração do fotómetro de chama para a determinação de sódio. ...	81
<b>Figura 62</b> – Curva de calibração do fotómetro de chama para a determinação do sódio na forma de sulfato de sódio. ....	82
<b>Figura 63</b> – Curva de calibração obtida pelo equipamento de absorção atómica para as amostras da gama alta (2,50 – 10,00 mg/L). ....	83
<b>Figura 64</b> - Curva de calibração obtida pelo equipamento de absorção atómica para as amostras da gama baixa (0,50 – 2,00 mg/L). ....	83
<b>Figura 65</b> – Exemplo de uma curva de calibração obtida pelo equipamento de absorção atómica usando o método da adição padrão. ....	84



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Principais ligações e respetivas abundâncias presentes nas folhosas e nas resinosas <sup>17</sup> .....	14
<b>Tabela 2</b> – Reagentes utilizados no processo de branqueamento da pasta, respetivas funções, vantagens e desvantagens <sup>22</sup> .....	21
<b>Tabela 3</b> – Resultados obtidos para o sódio, antes e após a paragem anual da fábrica na linha LCO. ....	60
<b>Tabela 4</b> – Resultados obtidos para o sódio, antes e após a paragem anual da fábrica na linha BRANQ. e no efluente da máquina de secagem (Efluente Máq. Sec.) .....	67
<b>Tabela 5</b> – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO do difusor 1 da linha LCO. ....	85
<b>Tabela 6</b> – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO do difusor 2 da linha LCO. ....	85
<b>Tabela 7</b> – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da prensa 2 da linha LCO. ....	86
<b>Tabela 8</b> – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da prensa 1 da linha LCO. ....	86
<b>Tabela 9</b> – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da prensa 3A da linha LCO. ....	87
<b>Tabela 10</b> – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da prensa 3B da linha LCO. ....	87
<b>Tabela 11</b> – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da prensa 1 da linha BRANQ. ....	88
<b>Tabela 12</b> – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da prensa 2 da linha BRANQ. ....	88
<b>Tabela 13</b> – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da prensa 3A da linha BRANQ. ....	89
<b>Tabela 14</b> – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da prensa 3B da linha BRANQ. ....	89
<b>Tabela 15</b> – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da prensa 4B da linha BRANQ. ....	90
<b>Tabela 16</b> – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da prensa 4A da linha BRANQ. ....	90
<b>Tabela 17</b> – Resultados obtidas sobre a consistência e o CQO da prensa 5 da linha BRANQ. ....	91
<b>Tabela 18</b> – Resultados obtidos sobre o teor em fibras dos difusores da linha LCO. ....	91
<b>Tabela 19</b> – Resultados obtidos sobre o teor em fibras das prensas da linha LCO. ....	92
<b>Tabela 20</b> – Resultados obtidos sobre o teor em fibras nas prensas 1, 2, 3A e 3B da linha BRANQ. ....	92
<b>Tabela 21</b> – Resultados obtidos sobre o teor em fibras das prensas 4A, 4B e 5 da linha BRANQ. ....	93
<b>Tabela 22</b> – Resultados obtidos sobre o teor em fibras dos efluentes LCO, BRANQ. e Máquina de Secagem de Pasta. ....	93
<b>Tabela 23</b> – Resultados obtidos sobre o sódio nos efluentes LCO, BRANQ e Máquina de Secagem de Pasta. ....	94

<b>Tabela 24</b> – Resultados obtidos sobre o sódio na forma de sulfato de sódio nos efluentes LCO, BRANQ e Máquina de Secagem de Pasta. ....	94
<b>Tabela 25</b> – Resultados obtidos sobre o cálcio das prensas da linha BRANQ, antes da paragem anual da fábrica (31-3-2015). ....	95
<b>Tabela 26</b> – Resultados obtidos sobre o cálcio das prensas da linha BRANQ, após a paragem anual da fábrica (14-5-2015). ....	96
<b>Tabela 27</b> – Valores obtidos sobre o consumo dos reagentes $H_2O_2$ e $ClO_2$ , na linha BRANQ.....	97

## Nomenclatura

Abreviatura	Designação	Unidades
CQO	Carência Química de Oxigénio	mg O <sub>2</sub> /L
		kg O <sub>2</sub> /tpsa
$F$	Caudal de filtrado	m <sup>3</sup> /tpsa
$L_L$	Caudal do licor de lavagem	m <sup>3</sup> /h
		m <sup>3</sup> /tpsa
$L_{PS}$	Caudal do licor que acompanha a pasta à saída	m <sup>3</sup> /tpsa
$L_{PE}$	Caudal do licor que acompanha a pasta à entrada	m <sup>3</sup> /tpsa
$P_E$	Caudal de pasta à entrada	m <sup>3</sup> /h
		m <sup>3</sup> /tpsa
$P_S$	Caudal de pasta à saída	m <sup>3</sup> /h
		m <sup>3</sup> /tpsa
$C_E$	Consistência da pasta à entrada	%
$C_S$	Consistência da pasta à saída	%
Cond. A	Condensados A	
$\lambda$	Comprimento de onda	nm
$X_E$	CQO na pasta à entrada	kg O <sub>2</sub> /tpsa
$X_S$	CQO na pasta à saída	kg O <sub>2</sub> /tpsa
$X_{LL}$	CQO no licor de lavagem	kg O <sub>2</sub> /tpsa
$X_F$	CQO no filtrado	kg O <sub>2</sub> /tpsa
$E$	Eficiência de Norden	
$E_{10}$	Eficiência de Norden normalizada	
$ER$	Eficiência de remoção de CQO	%
ECF	<i>Elemental chlorine free</i>	
$FD$	Fator de diluição	m <sup>3</sup> /tpsa
BRANQ	Linha de Branqueamento	
LCO	Linha de Lavagem, Crivagem e Deslenhificação com Oxigénio	

Abreviatura	Designação	Unidades
$X$	Massa correta de CQO obtida através da leitura de absorvância da amostra no espectrofotómetro de Lange	mg O <sub>2</sub> /tpsa
$X_0$	Massa correta de CQO obtida através da leitura de absorvância do branco no espectrofotómetro de Lange	mg O <sub>2</sub> /tpsa
$m_{seca}$	Peso da amostra seca	mg
$m_{húmida}$	Peso da amostra húmida	mg
$m$	Peso da pasta seca	mg
$p$	Peso do papel de filtro seco	mg
$p'$	Peso do papel de filtro seco com as fibras	mg
$PF$	Perda em fibras	
P1 LCO	Prensa 1 da Linha de Lavagem, Crivagem e Deslenhificação com Oxigénio	
P2 LCO	Prensa 2 da Linha de Lavagem, Crivagem e Deslenhificação com Oxigénio	
P3A LCO	Prensa 3A da Linha de Lavagem, Crivagem e Deslenhificação com Oxigénio	
P3B LCO	Prensa 3B da Linha de Lavagem, Crivagem e Deslenhificação com Oxigénio	
P1 BRANQ	Prensa 1 da Linha de Branqueamento	
P2 BRANQ	Prensa 2 da Linha de Branqueamento	
P3A BRANQ	Prensa 3A da Linha de Branqueamento	
P3B BRANQ	Prensa 3B da Linha de Branqueamento	
P4A BRANQ	Prensa 4A da Linha de Branqueamento	
P4B BRANQ	Prensa 4B da Linha de Branqueamento	
P5 BRANQ	Prensa 5 da Linha de Branqueamento	
$Pr$	Produção	tpsa/h
PIB	Produto interno bruto	%
$RD$	Razão de deslocamento	%
D0	Reator de Dióxido de Cloro	



D1A	Reator de Dióxido de Cloro	
D1B	Reator de Dióxido de Cloro	
P	Reator de Peróxido de Hidrogénio	
PO	Reator de Peróxido de Hidrogénio e Oxigénio	
Y	Rendimento da lavagem	
tpas	Tonelada de pasta absolutamente seca	
tpsa	Tonelada de pasta seca ao ar	
V	Volume	mL



## Introdução

A indústria de produção de pasta e papel é um dos principais suportes da economia portuguesa, tendo sido Portugal o primeiro país a introduzir a produção de pastas químicas de eucalipto, no ano de 1923. A junção da matéria-prima de qualidade com a tecnologia moderna contribuiu para que Portugal seja, atualmente, o quarto maior produtor europeu de pasta e o décimo primeiro maior produtor europeu de papel e cartão.<sup>1,2</sup>

No seguimento da crescente expansão do mercado papelero, a procura de pastas de madeira de eucalipto, nomeadamente o *Eucalyptus globulus*, atingiu uma elevada notoriedade no mercado devido às excelentes características para a produção de papéis de alta qualidade para impressão e escrita. Como tal, os diversos parâmetros envolvidos na produção de pasta afetam significativamente as propriedades e qualidade do produto, mas também a eficiência dos equipamentos tem fortes consequências a nível de custos de produção.<sup>1,3</sup>

Assim, o alvo de estudo deste trabalho passa pela avaliação das condições e a otimização do processo de produção que, além de causar um grande gasto energético e, conseqüentemente monetário, tem também uma elevada influência a nível da produção contínua, nomeadamente sem quebras de folha na máquina de pasta, bem como na qualidade do produto final.<sup>3</sup>

### A Celbi

A Celbi, Celulose da Beira Industrial S.A., é uma empresa de produção de pasta de fibra curta, do tipo *Bleached Eucalyptus Kraft Pulp* (BEKP), sendo reconhecida no mercado pela sua capacidade de produção de pasta de papel com um elevado nível de qualidade, aliada a um excelente serviço junto ao cliente.<sup>4,5,6</sup>

A empresa situa-se na Leirosa, uma localização privilegiada que traz inúmeras vantagens para a unidade fabril, nomeadamente a proximidade do porto comercial da Figueira da Foz, a abundância de áreas florestais com disponibilidade de matéria-prima, a abundância de água, indispensável ao processo produtivo e ainda a disponibilidade de mão-de-obra qualificada.<sup>5,6</sup>

Tendo em conta a visibilidade que a Celbi adquiriu ao longo dos anos, esta teve a necessidade de melhorar o seu desempenho nos sistemas de gestão, nomeadamente com a certificação da mesma, segundo as normas atuais. Possui um Sistema de Gestão de Qualidade ISO 9001:2000 desde 1995, o seu laboratório passou a ser acreditado em 1996 segundo a norma NP EN/ISO 17025, mais tarde, em 1999, passou a ter o Sistema de Gestão Ambiental ISO 14001. Ultimamente, obteve a certificação energética segundo a norma ISO 50001 em 2012.<sup>5,6</sup>

A recente expansão da empresa, em 2009, permitiu aumentar a capacidade de produção de pasta de 300 mil para 600 mil toneladas por ano, adotando tecnologia de ponta em cada fase do ciclo produtivo e ainda a construção de um ramal ferroviário a serviço da receção de madeiras.<sup>5,6</sup>

## **Motivação e Objetivos**

Um dos principais atributos da pasta branqueada é a sua regularidade, sendo que esta é afetada pelas variações das condições do processo de produção. Assim, é necessário adotar estratégias de controlo diárias, que permitam obter o produto com um dado perfil de qualidade.

Pequenas alterações nas condições de produção como o pH, a temperatura, a consistência, entre outros parâmetros, podem ter repercussões significativas no produto final. Face a este cenário, espera-se desenvolver um trabalho com o intuito de verificar as eficiências dos equipamentos, bem como a evolução do processo de produção e os respetivos parâmetros que o caracterizam. Assim, foi desenvolvido o seguinte trabalho em parceria com a Celbi no âmbito da conclusão do Mestrado em Química, ramo de Química Analítica e Qualidade.

Metodologicamente, propõem-se que o estudo das linhas de produção de pasta seja efetuado em duas fases. A primeira correspondente à caracterização da situação atual do funcionamento de toda a linha de lavagem, onde se pretende caracterizar cada difusor e prensa através do cálculo de vários parâmetros da lavagem, tais como a eficiência de lavagem. Para tal, foram calculados os balanços de CQO (carência química de oxigénio) das várias correntes, nomeadamente, a entrada e saída de pasta e o licor de entrada e saída de cada prensa, tendo em conta os respetivos pontos de recolha da amostra. Também se verifica,

em cada prensa, o teor em fibras do filtrado, ou seja, perdas de fibras que acompanha o licor após prensagem. Numa segunda fase, o objetivo prende-se com a caracterização da linha de branqueamento, à semelhança do que é realizado na linha da lavagem. No entanto, também se verifica o teor em sódio nos efluentes de cada área da linha de produção de pasta, uma vez que constitui uma perda para o processo, e o teor em cálcio em amostras da área do branqueamento com o objetivo de avaliar da eficiência de lavagem das prensas.



## 1. Revisão bibliográfica

### 1.1 Da madeira ao papel

Antes do fabrico de papel, muitos povos utilizavam formas curiosas de se expressarem através da escrita. Uma das mais conhecidas é o papiro, de onde resulta a palavra 'papel' que deriva do latim *papyros*. Os Maias guardavam os seus conhecimentos em cascas de certas árvores e arbustos, através do cozimento de fibras do 'liber' (casca interior). Estas fibras eram posteriormente, estendidas com martelos de forma a obter uma fina camada, à qual lhe era adicionada água para formar uma pasta que depois de espalhada uniformemente e seca, estava pronta a ser utilizada.<sup>2,7,8</sup>

Na China, os desperdícios têxteis eram usados para o fabrico do papel mas com o aperfeiçoamento da técnica, a difusão do conhecimento sobre a produção de papel rapidamente chegou à Coreia e Japão, estendendo-se também à Ásia Central e Tibete que, daí, passaram à Índia. Acompanhados pela expansão muçulmana ao longo da costa norte de África até à Península Ibérica, os árabes instalaram fábricas de papel em Bagdad, Cairo e, mais tarde, em Marrocos, Espanha e Sicília, utilizando unicamente trapos.<sup>2,7,8</sup>

Entretanto, o incremento acentuado do consumo de papel durante e após o século XVI, por influência da Reforma, conduziu à escassez gradual de matéria-prima e à regulamentação do comércio do trapo. Esta situação agravou-se aquando da introdução das primeiras máquinas de papel, o que levou à procura de substitutos para a matéria-prima. Somente no século XIX, pelo alemão Keller, a invenção da pasta mecânica e da pasta química da madeira, vieram resolver esta situação visto que umas das hipóteses anterior era a palha, mas sem sucesso devido à baixa qualidade do papel produzido. Assim, só depois de 1840 é que foi implementada a substituição definitiva dos trapos por uma produção aprimorada e mais eficiente. Contudo só após a introdução da eletricidade na indústria, foi possível aperfeiçoar as máquinas e produzir diferentes tipos de papel e cartão recorrendo às pastas químicas e mecânicas de celulose.<sup>2,7,8</sup>

## 1.2 A madeira como matéria-prima

Sendo a madeira a principal matéria-prima dos processos de fabrico da pasta, o conhecimento da sua estrutura e da sua composição química ajudam a explicar e a controlar as várias reações que ocorrem ao longo do processo.<sup>3,8</sup>

A madeira possui uma estrutura celular diversificada que, independente da sua origem botânica, tem um conjunto de propriedades que se adaptam a uma vasta gama de utilizações. As suas propriedades variam consoante o corte, transversal, radial, ou tangencial, tratando-se, assim, de um material anisotrópico. Além disso é higroscópico, ou seja, tem capacidade em absorver ou perder água para o meio envolvente e é biodegradável, servindo como combustível, isolante e também química e mecanicamente resistente, tendo este aspeto um elevado interesse para a indústria de pasta e papel, nomeadamente no rendimento das fibras, ou seja, na qualidade e quantidade.<sup>3</sup>

### 1.2.1 A importância do Eucalipto

O aumento da competitividade e, conseqüentemente, da procura constante pelo aperfeiçoamento do produto final, demonstrou um avanço global na indústria papeleira.<sup>6</sup>

O *Eucalyptus globulus*, que pertence ao grupo das madeiras folhosas, é a espécie mais utilizada em Portugal, sendo esta a matéria-prima principal utilizada no fabrico de pasta celulósica. Além das madeiras folhosas, há também o grupo das madeiras resinosas ao qual pertence o pinheiro, por exemplo.<sup>3,9,10</sup>

As madeiras folhosas apresentam uma elevada variabilidade de composição e estrutura que pode perturbar, de modo significativo, o seu comportamento durante a modificação industrial em pasta celulósica. O *Eucalyptus globulus* é amplamente conhecido pela sua facilidade de cozimento e branqueamento, fazendo deste o mais utilizado pela indústria papeleira.<sup>9</sup>

Segundo a Associação da Indústria Papeleira, Celpa, em 2010 a floresta portuguesa ocupava 3,2 milhões de hectares, ou seja, 35,4% do território nacional. No que diz respeito à composição arbórea mais predominante, neste mesmo ano, os eucaliptos (*Eucalyptus spp*), o sobreiro (*Quercus suber*) e o pinheiro bravo (*Pinus pinaster*) são as três espécies responsáveis pela ocupação de 72% da área florestal portuguesa. A espécie *Eucalyptus globulus* é de crescimento rápido e encontrou em Portugal condições privilegiadas ao seu



desenvolvimento, adaptando-se com facilidade ao clima e aos solos. Na atualidade, Portugal é o 4º maior produtor europeu de pastas e o 3º maior na produção de pastas químicas, sendo a maioria para a exportação representando 4% do PIB.<sup>1,2</sup>

Face ao panorama descrito, a importância desta indústria faz da pasta de papel um produto de elevado potencial, sendo cada vez mais alvo de estudos para o desenvolvimento de novas aplicações.<sup>1,2</sup>

### 1.2.2 Estrutura morfológica

Todas as espécies de árvores são constituídas por raiz, tronco e copa, sendo o tronco o que tem mais importância na atividade papelreira. Este possui uma estrutura macroscópica constituída por regiões distintas, a casca (xilema e floema), o câmbio, o borne ou alburno e o cerne.<sup>3,10</sup>

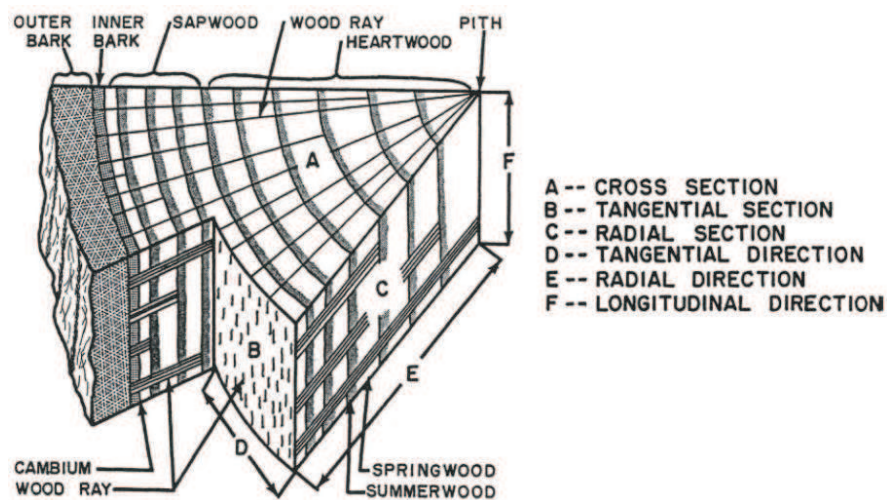


Figura 1 - Estrutura macroscópica da madeira.<sup>11</sup>

A casca externa da árvore ou xilema, é constituída por células que existiram na casca mais interna e tem como função a proteção da árvore. A casca interna ou floema, tem como função o transporte de sais minerais e água ao longo da árvore.<sup>3,10</sup>

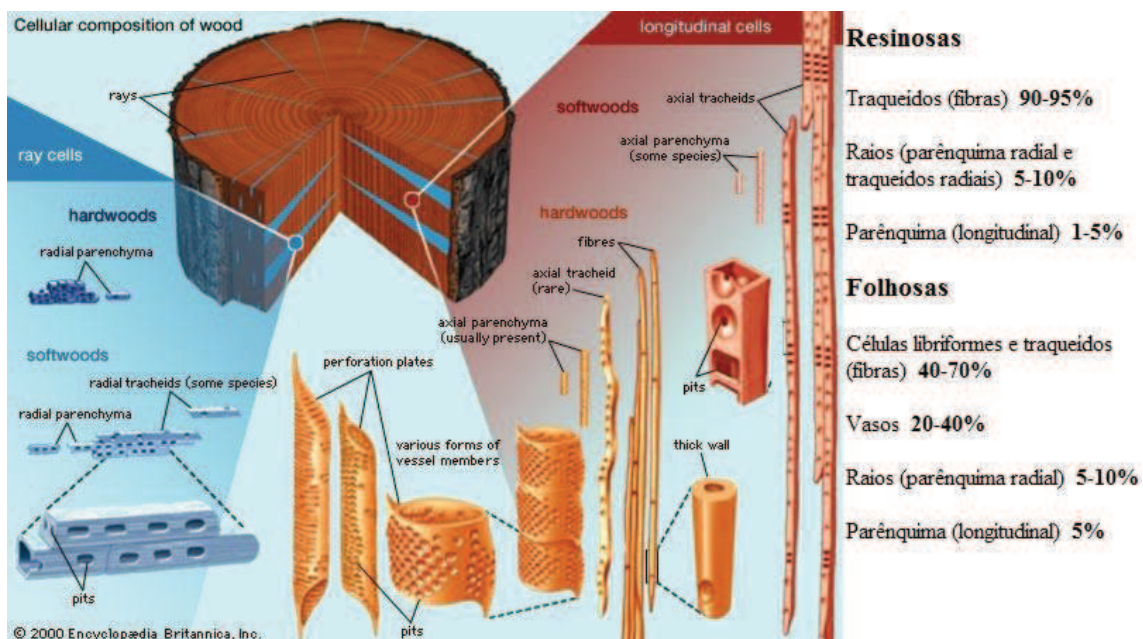
O câmbio é a zona onde ocorre a divisão celular e na qual se dá o crescimento da árvore que deve-se, sobretudo, ao crescimento do xilema relativamente ao do floema, aumentando o diâmetro da mesma. A partir da contagem dos anéis da espécie, é possível saber a idade da mesma devido às velocidades relativas a que ocorre este processo nas estações da primavera e outono.<sup>3,10,12</sup>

O borne é a zona envolvente do cerne que tem como função o transporte da seiva até as raízes e folhas mas também serve de suporte para a coroa.<sup>3,10</sup>

O cerne encontra-se numa zona mais interna do tronco, sendo constituído por células que já não têm atividade fisiológica (lenho não funcional) e também possui a função de suporte para a árvore.<sup>3,10,12</sup>

Existem dois grandes grupos de madeira, consoante a sua composição celular, nomeadamente as angiospérmicas ou folhosas (do inglês *hardwood*) e as gimnospérmicas ou resinosas (do inglês *softwood*). As madeiras folhosas são as mais utilizadas para o processo de produção de pasta para papel, sendo que na Península Ibérica e América do Sul domina a espécie *Eucalyptus* (*E. globulus*, *E. grandis*, *E. urograndis*).<sup>3,10,13</sup>

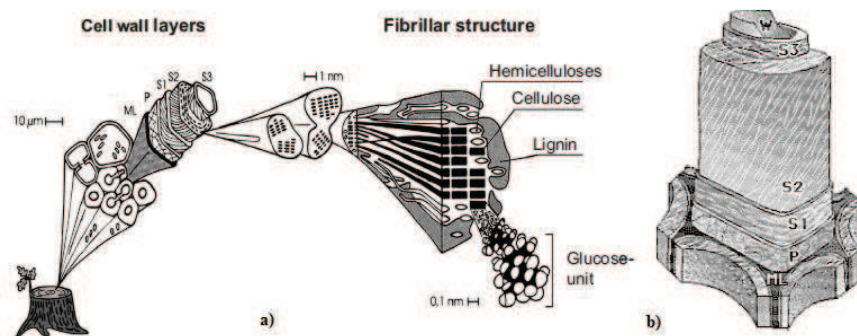
A nível macroscópico, como se pode verificar na **Figura 2**, nas folhosas existem células chamadas de vasos que têm a função de transporte de água e nutrientes. Já as resinosas são constituídas por dois tipos de células diferentes, parênquima que tem como função o suporte e os traqueídeos ou fibras que têm função semelhante aos vasos, visto que neste tipo de madeira estes estão ausentes. Contudo, é de salientar o diferente tamanho dos traqueídeos das resinosas (fibra longa) e das folhosas (fibra curta).<sup>3,10,14</sup>



**Figura 2** - Estrutura microscópica e distribuição das fibras presentes na madeira.<sup>15</sup>

Foram realizados estudos ao nível dos tecidos mais internos da madeira, em particular, de modo a obter uma caracterização ainda mais pormenorizada para o conhecimento da constituição da parede celular. São três as camadas principais que a constituem: parede

primária (P), parede secundária que se divide em três subcamadas (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub>) e a parede terciária ou camada rugosa (w). As três subcamadas diferem na sua composição química, sendo que na subcamada S<sub>1</sub> existe um equilíbrio entre a hemicelulose, a celulose e a lenhina, na proporção de 36%:36%:28%, respetivamente. Nas subcamadas S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub>, a percentagem de lenhina presente já é mais elevada. A lamela média (ML) tem a função de manter as células agregadas, localizando-se entre as mesmas. Já a sua constituição é, essencialmente, lenhina mas como é uma fina camada, contém apenas 20-25% da lenhina total da madeira.<sup>10,12,14</sup>



**Figura 3** - a) representação da estrutura da parede celular e respetiva composição química (ilustrado por Per Hoffman); b) modelo da parede celular com estrutura fibrilar da parede celular.<sup>14</sup>

### 1.2.3 Composição química

A madeira é um material heterogéneo, o que não permite que a sua composição química se defina com exatidão para a mesma espécie de árvores. No entanto, é constituída essencialmente por fibras, possuindo uma parede celular formada por cerca de 40-50% de fibrilas de celulose embebidas numa matriz de hemiceluloses (20-35%) e lenhina (20-30%). Existem ainda compostos de baixo peso molecular, embora em menor quantidade, geralmente designados por extratáveis e cinzas (2-3%). Apesar da constituição base da madeira não sofrer alteração, as proporções dos principais constituintes variam consoante a espécie.<sup>3,10,12</sup>

#### 1.2.3.1 Celulose

A celulose é um material da parede celular mais básico em toda a planta e o recurso renovável mais abundante que se encontra disponível na Terra. É um homopolissacarídeo linear formado por unidades de glucopirranose, unidas por ligações glicosídicas β (1→4), tendo como unidade estrutural a celobiose. As moléculas de celulose são lineares e têm forte tendência para formar ligações por pontes de hidrogénio intra e intermoleculares.<sup>3,10,14,16</sup>

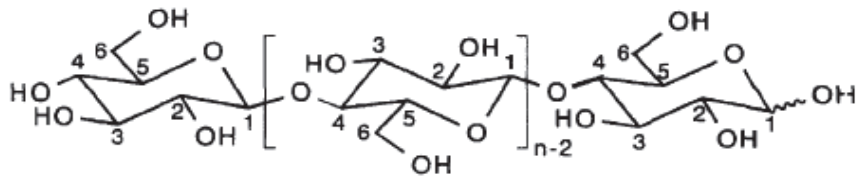


Figura 4 - Estrutura molecular da celulose. <sup>17</sup>

Fisicamente, é um material sólido e branco que pode existir no estado cristalino ou amorfo. Estas propriedades resultam das diferentes ligações por pontes de hidrogénio intermoleculares na celulose, numa complexa organização. As zonas cristalinas e amorfas ao agruparem-se resultam na fibrila elementar, sendo que a junção de várias fibrilas origina uma macrofibrila de onde resulta a fibra celulósica, por junção de várias microfibrilas, rodeadas de hemiceluloses. <sup>3,10,14,16</sup>

O grau de cristalinidade da celulose depende da sua estrutura cristalina, ou seja, a sua origem, sendo expressa pelo quociente mássico entre a fase cristalina em relação ao total. No caso da celulose nativa, o grau de cristalinidade varia entre 50-65%, já a celulose regenerada varia entre 65-75%. Dos estudos obtidos por difração de raio-X, foi possível uma caracterização da estrutura cristalina da celulose. A celulose nativa, celulose I, origina a celulose regenerada, celulose II, numa reação em meio alcalino. Dadas as pontes de hidrogénio que estabelece, a celulose II é mais estável tanto ao longo da cadeia como em planos adjacentes. Já na celulose I, as cadeias estabelecem ligação em plano adjacente, por ligações de Van der Waals. As celuloses III e IV resultam da celulose I e II, respetivamente, a partir de tratamento químico e aquecimento. <sup>3,10,14</sup>

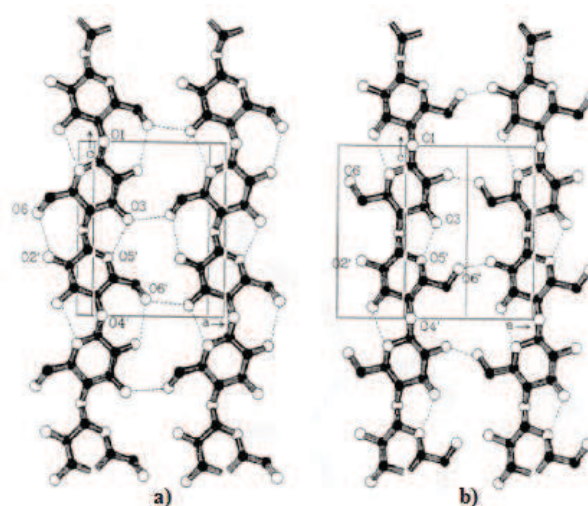
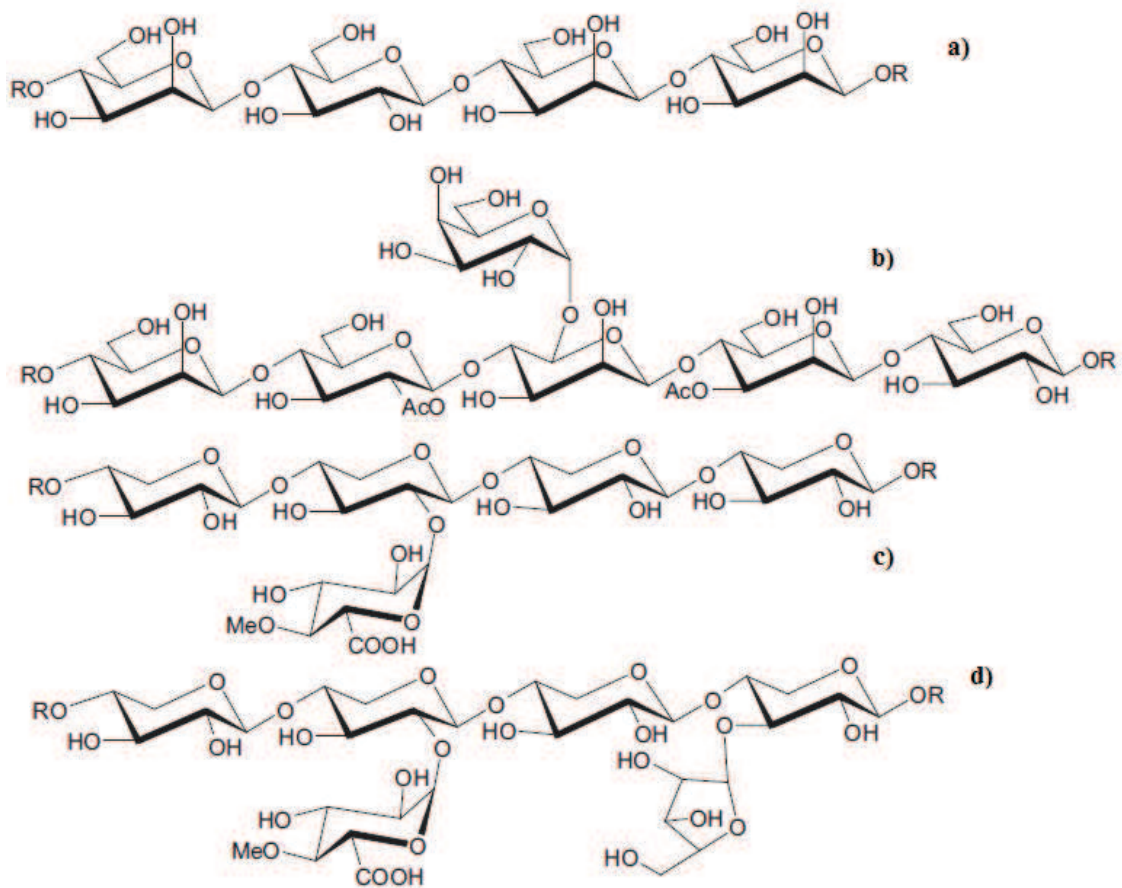


Figura 5 - Ligações de hidrogénio inter e intramoleculares da a) celulose I e b) celulose II. <sup>14</sup>

### 1.2.3.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses são polissacarídeos que diferem da celulose na sua composição devido às unidades constituintes, tendo a presença de vários açúcares e assimetria provocada na cadeia (não linear). Estas são mais brancas e com menor peso molecular.<sup>10,13,14</sup>

São caracterizadas por estruturas amorfas devido ao seu empacotamento irregular, sendo que já não têm capacidade de formar estruturas com elevada estabilidade. As hemiceluloses apresentam uma percentagem de 20-30% do peso molecular seco da madeira. De entre os polissacarídeos mais importantes que as constituem estão as glucomananas, mais abundantes nas resinosas com cerca de 8-14% e as xilanas, em maior quantidade, nas folhosas (15-25%).<sup>10,13,14</sup>



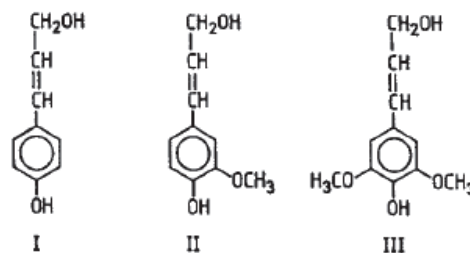
**Figura 6** - Representação das a) glucomananas nas folhosas; b) glucomananas nas resinosas; c) xilanas nas folhosas e d) xilanas nas resinosas.<sup>14</sup>

### 1.2.3.3 Lenhina

A lenhina é um dos componentes essenciais da madeira, sendo o componente mais abundante, seguido da celulose, com cerca de 10-30%. Tem uma estrutura macromolecular

reticulada constituída, na maioria, por unidades derivadas do fenilpropano. A deslenhificação, processo de remoção da lenhina, é um processo complexo devido a esta se encontrar na estrutura fibrosa, tornando-a coesa.<sup>8,13</sup>

Forma-se a partir de reações de acoplamento entre radicais provenientes de álcoois precursores: *p*-cumarílico (unidades de *p*-hidroxifenilpropano - H), coniferílico (unidades de guaiacilpropano - G) e o sinapílico (unidades de siringilpropano - S), sintetizados a partir de álcool cinamílico.<sup>3,14</sup>

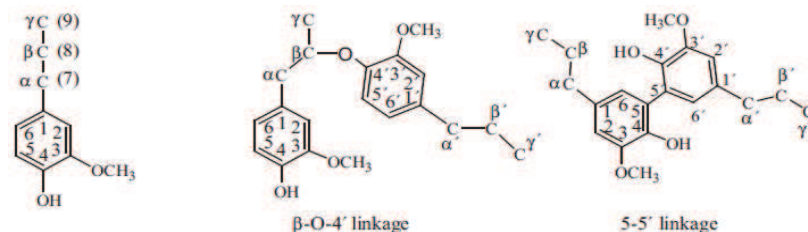


**Figura 7** - Precursores da lenhina: I – álcool *p*-cumarílico; II – álcool coniferílico; III – álcool sinapílico.<sup>15</sup>

Estas unidades de lenhina não se encontram distribuídas uniformemente nas árvores resinosas e folhosas. Nas resinosas, as unidades G são menos reativas que a unidades S e têm uma abundância superior em relação às unidades S e H. Nas folhosas, as unidades G e S são as mais reativas pois possuem menor número de ligações C-O-C.<sup>3,14,18</sup>

Um dos objetivos na etapa de cozimento da madeira é a remoção da lenhina, para que na etapa de branqueamento a quantidade de produtos químicos a utilizar seja menor. Para isso é necessário quebrar as ligações que se estabelecem que se verificam na **Figura 9**.<sup>3,14</sup>

As ligações  $\beta$ -O-4 (**Figura 8**) são as mais abundantes sendo, portanto, uma ligação éter entre a posição *para* do anel aromático e o carbono central do grupo propilo. Já as ligações 5-5' (**Figura 8**), também com alguma abundância, como se pode verificar na **Tabela 1**, representam uma ligação covalente direta entre os carbonos 5 dos dois anéis aromáticos.<sup>17</sup>



**Figura 8** - Nomenclatura dos carbonos da lenhina.<sup>17</sup>

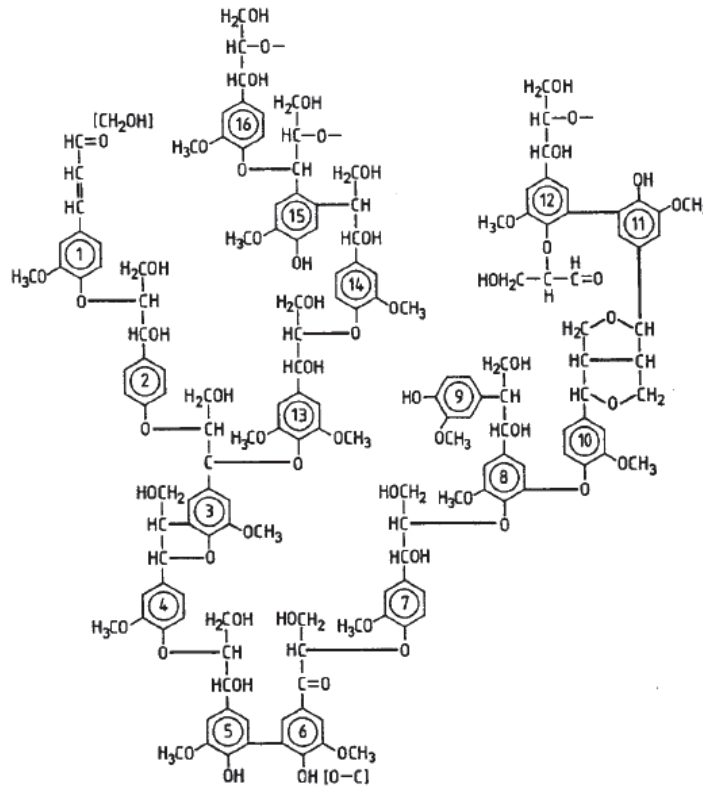


Figura 9 - Segmento estrutural da lenhina (principais ligações estabelecidas).<sup>19</sup>

Nome	Ligação	Estrutura	Frequência nas resinosas (%)	Frequência nas folhosas (%)
<b>Ligações Éter</b>				
β-aril éter	β-O-4		35-60	50-70
Diaril Éter	4-O-5'		< 4	77
	1-O-4'		Baixa	Baixa
Gliceraldeído aril éter	β-O-4'		< 1	< 1

Nome	Ligação	Estrutura	Frequência nas resinosas (%)	Frequência nas folhosas (%)
<b>Ligações carbono-carbono (ligações condensadas)</b>				
Dihidróxido bifenil	5-5'		10	~5
Fenil comarano	$\beta$ -5		11-12	4-9
Pinoresinol	$\beta\beta'$		2-3	3-4
	$\beta\beta'$		< 1	nenhum
Secoisolaricresinol			1-2	nenhum
	$\beta$ -1'		1-2	1
Spirodienon	$\beta$ -1'		1-3	2-3
Dibenzo-dioxocin			4-5	vestigiais
<b>Ligações terminais</b>				
Álcoois Coniferil			1-6	Vestigiais-6
Álcool dihidro-coniferil			2	Nenhum
Fenol livre			11	9?

Tabela 1 – Principais ligações e respectivas abundâncias presentes nas folhosas e nas resinosas.<sup>17</sup>



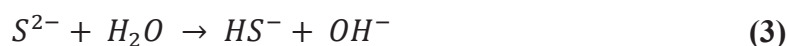
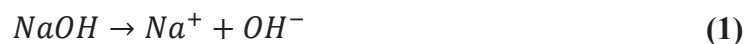
### 1.3 Processos de produção de pasta celulósica

A produção de pasta de papel pode ser feita por diferentes processos, nomeadamente químicos, semi-químicos, mecânicos e químico-mecânicos. É de salientar que o processo de interesse, o químico, baseia-se na remoção parcial da lenhina sem que as fibras sejam destruídas, resultando a pasta celulósica.<sup>11</sup>

De um modo simples, o processo de fabrico de pasta química branqueada pode ser descrito em duas grandes etapas: o cozimento, onde se efetua o processo de deslenhificação no digestor, obtendo-se a pasta crua, e o branqueamento, onde se remove e/ou faz-se a descoloração da lenhina residual. Dependendo dos agentes utilizados no processo, estes podem ser alcalinos como o processo *kraft* ou o processo à soda, ou ácidos como o processo por sulfito ácido ou bissulfito. Um dos processos mais atuais é o processo *kraft*, sendo um processo químico que apresenta uma produção de pasta com maior resistência física e mecânica e num menor tempo de cozimento, quando comparado com outros processos químicos. Pode ser aplicado a vários tipos de madeira, oferecendo capacidade de recuperação de todos os produtos químicos utilizados, o que torna este processo competitivo e mais viável economicamente.<sup>3,11,14</sup>

#### Processo *kraft*

O primeiro passo deste processo, como se verifica na **Figura 10**, é a preparação da madeira que consiste na passagem dos rolos por várias etapas, entre elas o descascador, o destroçador, a tremonha de aparas e o impregnador. As aparas são alimentadas ao digestor para serem cozidas a elevada temperatura (150-170°C) e pressão com o licor branco, solução aquosa composta por hidróxido de sódio (NaOH), responsável pelo carácter alcalino do processo, e sulfureto de sódio (Na<sub>2</sub>S), que dão origem aos reagentes ativos deste processo, nomeadamente, o ião hidróxido (OH<sup>-</sup>) e o ião hidrogenossulfato (HS<sup>-</sup>), de acordo com as seguintes equações:<sup>3,20</sup>



Os iões OH<sup>-</sup> ajudam na quebra das ligações β-O-4 e α-O-4 presentes na lenhina. Por outro lado, os iões HS<sup>-</sup> protegem a lenhina contra a condensação, podendo participar na

deslenhificação de unidades fenólicas com a clivagem de ligações  $\beta$ -O-4. Estas reações são influenciadas pela forma como o transporte das espécies ativas do licor de cozimento é realizado no interior das aparas, assim como pela difusão (difusão radial) no interior das mesmas. Além disso, também se deve considerar a reação química que ocorre, bem como a difusão dos produtos de reação para o exterior da apara, a denominada difusão axial. Estes produtos são ainda transportados para o seio do licor. De entre as etapas envolvidas neste processo, a que controla é a etapa da difusão do licor de cozimento no interior das aparas, sendo que este é o passo mais lento, já a reação química ocorre rapidamente.<sup>3,11</sup>

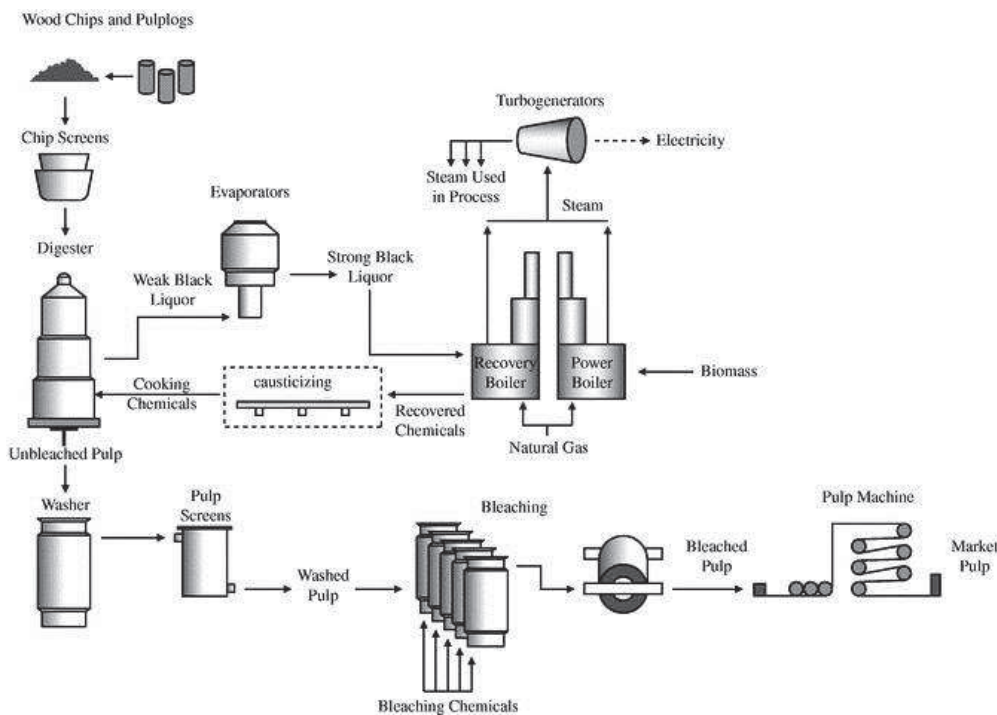


Figura 10 - Diagrama do processo de fabrico de pasta branqueada, a partir do processo *kraft*.<sup>21</sup>

A cinética do cozimento *kraft* ocorre em três fases: a fase inicial, a fase principal e a fase residual, como se pode evidenciar no seguinte gráfico:<sup>13</sup>

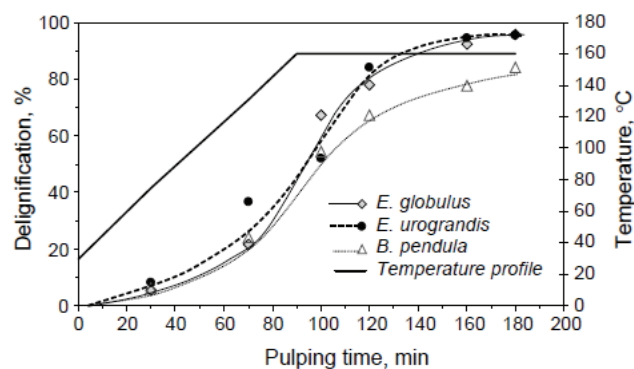


Figura 11 - Curva de deslenhificação e perfil de temperatura para o *Eucalyptus globulus*, em função do tempo de cozimento.<sup>13</sup>

A fase inicial é controlada pela difusão dos reagentes, sendo removidos cerca de 20-30% da lenhina e também a maior parte dos polissacarídeos. Na fase principal, a deslenhificação é controlada pela reação química uma vez que os reagentes já se encontram no interior das aparas, sendo superior a remoção de lenhina nesta fase, cerca de 90%. Na fase residual, a velocidade de remoção de lenhina é inferior à fase anterior, não ultrapassando os 95%.<sup>3,13</sup>

Após o cozimento, é obtida pasta crua e licor negro á saída do digestor, sendo que a pasta segue para a área de lavagem e crivagem e o licor para a linha de recuperação para que o ciclo *kraft* fique fechado. Na área da lavagem e crivagem é feita a remoção dos nós da madeira e dos incozidos (madeira não cozida), com o auxílio de crivos por onde passa a pasta, removendo também alguma lenhina que ainda esteja em solução.<sup>20</sup>

O licor negro resultante do cozimento é a combinação de vários resíduos, nomeadamente lenhina solubilizada, hemiceluloses, produtos químicos utilizados na reação e água, representando uma fonte de energia significativa para a empresa após ser evaporado, concentrado e queimado na caldeira de recuperação. A parte inorgânica resultante destes passos é recuperada, denominada de “smelt”. Este é constituído por carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e sulfureto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) que, após dissolução, origina o licor verde que segue para a caustificação onde reage com o óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), também chamada de cal virgem, convertendo o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em  $\text{NaOH}$  e regenerar o licor branco ( $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{S}$ ) para ser utilizado no próximo ciclo de cozimento.<sup>3,11,20</sup>

A reação característica do ciclo da caustificação é a seguinte:



Com o objetivo de recuperar o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) consumido na reação anterior, ocorre ainda o cozimento do carbonato de cálcio para produção de óxido de cálcio, em circuito fechado, num forno de cal.<sup>3,11</sup>



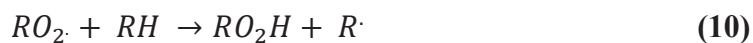
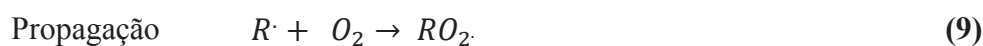
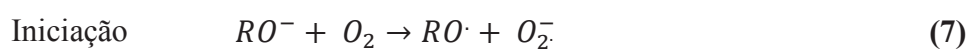
As pastas cruas obtidas após lavagem e crivagem seguem para a área de branqueamento que tem como finalidade aumentar a brancura da pasta através da introdução

de reagentes no processo. O início desta etapa ainda integra uma pequena fase de deslenhificação, seguida da oxidação dos grupos cromóforos, responsáveis pela cor acastanhada que a pasta apresenta até sofrer reação com os químicos usados nesta linha. Estes agentes químicos de branqueamento têm como objetivo remover a lenhina ainda presente, sem destruir as cadeias de celulose, já a oxidação que ocorre tem como propósito branquear a pasta até á brancura pretendida sendo que esta é definida como a medida de reflectância da luz quando se incide sobre a pasta um feixe de luz monocromático ( $\lambda = 475$  nm), sendo comparado com a reflectância de um padrão primário, geralmente o óxido de magnésio. Os valores obtidos são, em geral, expressos em percentagem, tendo em conta o padrão utilizado.<sup>3,14,15,22</sup>

A forma como decorre o cozimento tem influência na etapa do branqueamento pois uma melhor deslenhificação implica um menor consumo dos produtos químicos. Além disso, parâmetros como a temperatura, o pH, a consistência da suspensão, o tempo de reação e a carga de químicos que é aplicada, também têm efeito nesta etapa.<sup>3,11,15,22</sup>

Esta torna-se mais eficaz quando são combinados vários estágios, em que cada um existe reatores onde há combinação entre os reagentes utilizados nesta linha, normalmente o dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ), o peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), o oxigénio ( $\text{O}_2$ ) e o hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) para a etapa de extração. Deste modo, esta sequência chama-se ECF, do inglês *elemental chlorine free*, onde se substitui o cloro elementar ( $\text{Cl}_2$ ) pelo  $\text{ClO}_2$ , reagente com consequências menos nocivas para o ambiente, devidos às exigências impostas desde os princípios da década de 90.<sup>14,15,22</sup>

As reações de oxidação presentes no branqueamento da pasta são:



O oxigénio decompõe-se em meio alcalino, seguindo um mecanismo radicalar que ocorre em três passos, como se verifica nas equações. Este é, principalmente, um agente de deslenhificação mas também branqueador. No entanto, o agente branqueador principal é o dióxido de cloro, sendo que a sua utilização não está limitada a um estágio pois a pasta é

tratada com o dióxido de cloro e sofre em seguida uma extração alcalina com o intuito de cumprir os objetivos estabelecidos para o branqueamento bem como os objetivos ambientais.<sup>20,22</sup>

O dióxido de cloro pode ser produzido de duas formas: pela redução do ião clorato ( $ClO_3^-$ ), em meio ácido:<sup>22</sup>

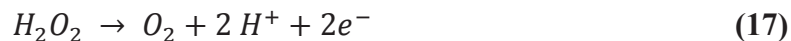
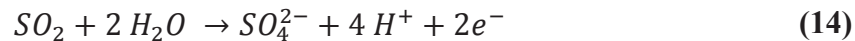


ou pela oxidação do ião clorito ( $ClO_2^-$ ):

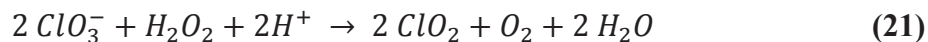
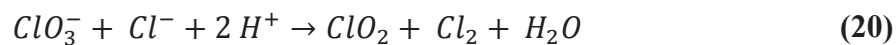
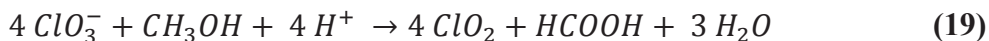
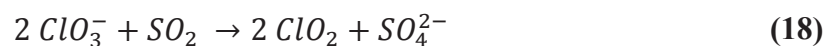


A escolha do agente redutor para a produção de dióxido de cloro a partir de clorato tem uma grande influência sobre as condições ótimas da reação, subprodutos e economia. A produção a partir do clorito ( $ClO_2^-$ ) não é rentável, uma vez que a reação (13) é reversível e o clorito geralmente sintetizado a partir do dióxido de cloro.<sup>22</sup>

Comercialmente, os agentes redutores utilizados para a produção do dióxido de cloro através do clorato são o dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), metanol ( $CH_3OH$ ), o ião cloreto ( $Cl^-$ ) e peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ). As reações que ocorrem são as seguintes:<sup>22</sup>

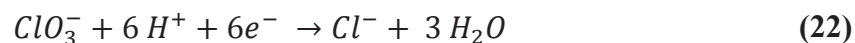


Combinando a equação (12) com as equações (14)-(17) vem:



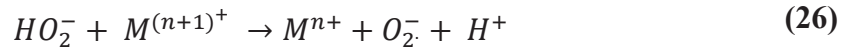
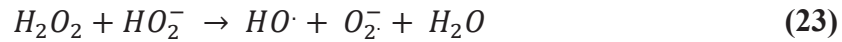
Os subprodutos formados são o ião sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), ácido fórmico ( $HCOOH$ ), cloro ( $Cl_2$ ) e oxigénio ( $O_2$ ).<sup>22</sup>

Em todos os sistemas, pode ocorrer uma reação secundária, a redução de clorato a cloreto. Logo, devem ser tomadas medidas para minimizar esta reação através da escolha cuidadosa e controlo das condições de reação.<sup>22</sup>



Em todos os processos comerciais, normalmente é usado o clorato de sódio ( $NaClO_3$ ) e, para acidificar o meio reacional são utilizados os ácidos sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e clorídrico ( $HCl$ ). Consequentemente, os subprodutos são sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) ou cloreto de sódio ( $NaCl$ ). Dependendo das condições do processo, o sulfato é recuperado como cristais de sulfato de sódio, sesquisulfato de sódio [ $Na_3H(SO_4)_2$ ], ou é dissolvido num efluente ácido. Se for utilizado o ácido clorídrico, o cloreto de sódio pode ser recuperado na forma cristalina ou ser internamente reciclado.<sup>22</sup>

No caso do peróxido de hidrogénio, este decompõe-se em iões hidroxilo e aniões superóxido, na ausência e presença de metais de transição como demonstrado em seguida:  
22



Este reagente é utilizado em condições de pH alcalinas e como agente branqueador, podendo ser introduzido na sequência para promover a deslenhificação.<sup>22</sup>

É o consumo de reagentes nesta fase do processo, um dos principais responsáveis pelos custos associados a produção de pasta<sup>22</sup>. Na **Tabela 2**, encontram-se os reagentes utilizados no processo ECF, quais as sua funções e respetivas vantagens e desvantagens.

Reagente	Fórmula Química	Função	Vantagens	Desvantagens
Dióxido de Cloro	$\text{ClO}_2$	Oxidação, branqueamento e solubilização da lenhina	Elevada brancura, boa seletividade	Formação de organoclorados, altamente corrosivo, produzido no local
Oxigénio	$\text{O}_2$	Oxidação e solubilização da lenhina	Bom agente de deslenhificação, Baixo custo operacional	Perda de resistência da pasta
Peróxido de Hidrogénio	$\text{H}_2\text{O}_2$	Oxidação e branqueamento das pastas	Bom agente de descoloração, branqueamento e remoção de grupos cromóforos, facilidade de utilização	Perda de resistência da pasta
Hidróxido de Sódio	$\text{NaOH}$	Extração alcalina: neutralização dos ácidos, remoção e solubilização da lenhina oxidada	Reativação da lenhina residual, eliminação de ácidos gordos	Escurecimento da pasta por formação de ligações duplas
Ácido Sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Lavagem ácida: remoção dos metais	Remoção de metais e ácido hexenurónicos	Causa degradação das hemiceluloses

**Tabela 2** – Reagentes utilizados no processo de branqueamento da pasta, respetivas funções, vantagens e desvantagens.<sup>22</sup>

## 1.4 Lavagem de pasta crua

O objetivo do processo de lavagem da pasta é a obtenção da pasta livre de solúveis indesejados. Logo, é necessário ter em conta todo o equipamento que é utilizado e os volumes adicionados de pasta e licor de lavagem.<sup>14</sup>

Este processo aplica-se após o cozimento da madeira, tendo em vista a remoção de toda a lenhina presente na pasta e a recuperação dos produtos químicos utilizados no cozimento, tendo sempre a preocupação de minimizar o consumo de água. Deste modo, quanto maior a eficiência de lavagem, menor a carga de produtos químicos utilizada na etapa do branqueamento, não elevando os custos associados.<sup>14</sup>

A manta de pasta, designação dada às fibras de pasta embebidas em licor, é lavada com licor de lavagem e formada através de um meio filtrante, que retém a fibra, permitindo a extração do filtrado da manta de pasta. As fases envolvidas no processo de suspensão da pasta são: fase líquida em torno da fibra, fase líquida imobilizada entre as fibras e o seu interior e a fase sólida da fibra. O líquido livre que se encontra junto com as substâncias dissolvidas pode ser drenado, deslocado por outro líquido ou pode ser forçado pela rede da fibra. Já o líquido imobilizado entre as fibras e o seu interior, encontra-se menos acessível, dificultando a sua remoção (prensagem). No entanto, a transferência de massa entre o líquido livre e o líquido imobilizado é controlada pela difusão. No caso dos sólidos da fibra, uma parte das substâncias dissolvidas podem-se ligar às fibras por sorção, o que dificulta a remoção após esta ligação.<sup>14</sup>

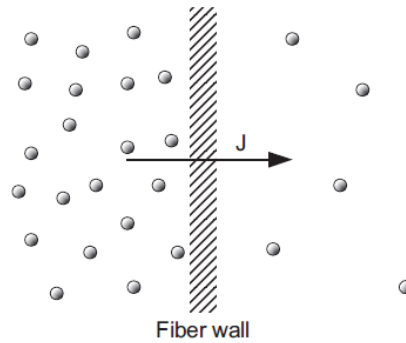
Na linha de lavagem de pasta existe uma etapa de deslenhificação com oxigénio que tem como objetivo a reduzir o teor de lenhina residual, sendo constituída por dois reatores de oxigénio que trabalham em série, em condições alcalinas e temperaturas elevadas. Esta etapa é uma extensão do cozimento visto que o objetivo é o mesmo, a remoção da lenhina ainda existente, no entanto a remoção difere da aplicada no cozimento pois as condições são mais brandas, sendo que a taxa de deslenhificação obtida ronda, tipicamente, os 35%.<sup>14</sup>

As operações realizadas na linha de lavagem são controladas por alguns princípios importantes que serão apresentados de seguida, não descorando dos equipamentos utilizados aos quais também estão associados alguns princípios.<sup>14</sup>



### 1.4.1 Difusão

Entende-se por difusão o transporte líquido aleatório das moléculas, provocado pelo seu movimento, na tentativa de igualar a concentração, como ilustra a **Figura 12**:<sup>14</sup>



**Figura 12** - Esquema ilustrativo da transferência de massa que ocorre nas fibras de madeira, por difusão.<sup>14</sup>

Na zona da lavagem, a troca de espécies dissolvidas entre o licor de lavagem e o licor que se encontra junto às fibras é controlada pela difusão. Deste modo, entende-se por licor de lavagem o licor que flui livremente fora das fibras, tendo uma baixa concentração em sólidos. O licor que se encontra junto às fibras pode ser compreendido como o licor imobilizado que se encontra entre e junto das fibras, contendo uma elevada concentração de sólidos.<sup>14</sup>

A lei de Fick descreve este princípio, relativamente à transferência de massa, com uma equação básica,

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (27)$$

que expressa o fluxo de difusão de uma substância ( $J$ ) em proporcionalidade ao seu gradiente. À escala macroscópica,  $\frac{\partial c}{\partial x}$  representa o gradiente de concentração da espécie que difunde através da parede da fibra. Uma elevada diferença de concentração entre o interior e o exterior das fibras, gera um maior fluxo de difusão. O coeficiente de difusão,  $D$ , depende do tipo de madeira que é utilizada, da quantidade de lenhina contida nas fibras, do pH e da força iónica do licor, bem como a temperatura e a da própria substância difundida. Assim, o coeficiente de difusão diminui quanto maior o conteúdo em lenhina na parede da fibra, no entanto, este aumenta com a temperatura. Como de esperar, moléculas menores têm maiores coeficientes de difusão uma vez que se movimentam mais facilmente em relação às de maior tamanho.<sup>14</sup>

A difusão ocorre até que a concentração se iguale. De acordo com a segunda lei de Fick, a variação da concentração ao longo do tempo é dependente do coeficiente de difusão, como se verifica na equação: <sup>14</sup>

$$\frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (28)$$

Os fatores do fluxo que influenciam a segunda lei de Fick são também os que influenciam a primeira. Quando se trata das moléculas de lenhina dissolvidas, para a concentração de equilíbrio ser atingida, é necessário mais tempo, dado o tamanho das moléculas. Desta forma, estas questões devem ser levadas em consideração na prática, no que diz respeito ao desempenho do equipamento, pois é necessário assegurar que todas as substâncias que se encontram nas fibras passem para o licor que as rodeia. <sup>14</sup>

Na zona de lavagem, a difusão pode ser elevada sendo necessário uma capacidade superior, sobretudo nos casos em que se tem elevadas concentrações iniciais dentro das fibras ou a difusão de moléculas de maior volume, como exemplo, após o cozimento ou a deslenhificação com oxigénio. <sup>14</sup>

### 1.4.2 Sorção

A sorção ocorre quando as moléculas se acumulam na superfície das fibras de celulose, sendo esta a situação mais estável, tendo menor energia livre. É um termo utilizado frequentemente na indústria de celulose devido á difícil distinção entre o fenómeno de adsorção, em que os solutos são retidos por uma superfície sólida, a partir de uma solução, e o fenómeno de absorção, em que os solutos são retidos no interior da massa do sólido. Assim, a sorção é uma junção destes dois fenómenos. <sup>14</sup>

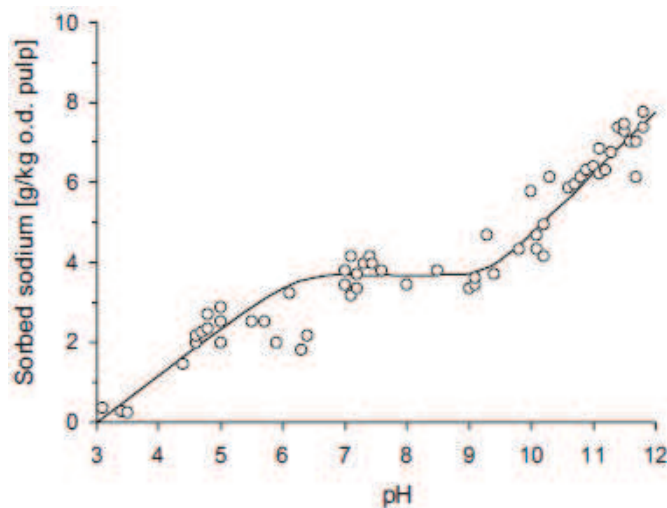
Este fenómeno é descrito pela isotérmica de Langmuir, que se encontra representada a seguir, a qual assume um estado de saturação em concentrações elevadas de soluto, devido a limitações de espaço na superfície de absorção. <sup>14</sup>

$$A = A_{m\acute{a}x.} \frac{K_c}{1 + K_c} \quad (29)$$

A quantidade máxima sorvida pela substância,  $A_{m\acute{a}x.}$ , está relacionada com a área de superfície do sorvente. No entanto, esta relação não é linear pois a taxa de sorção máxima é substancialmente mais baixa em fibras intactas. Em contrário, esta aumenta bastante com a

acessibilidade das superfícies internas dos poros. A constante de equilíbrio  $K$ , depende da diferença de carga entre o sorvente e o soluto sorvido, sendo fundamentalmente afetada por mudanças no pH. A carga da superfície líquida da pasta é, normalmente, negativa pelo que a sorção de cátions é um dos principais interesses da lavagem de pasta.<sup>14</sup>

No cozimento *kraft*, predomina o catião sódio, sendo que o pH influencia significativamente a quantidade de sódio sorvido, tanto em pastas resinosas como em pastas folhosas. A **Figura 13** demonstra que a sorção do sódio na pasta em função do pH.<sup>14</sup>



**Figura 13** - Efeito do pH no sódio sorvido.<sup>14</sup>

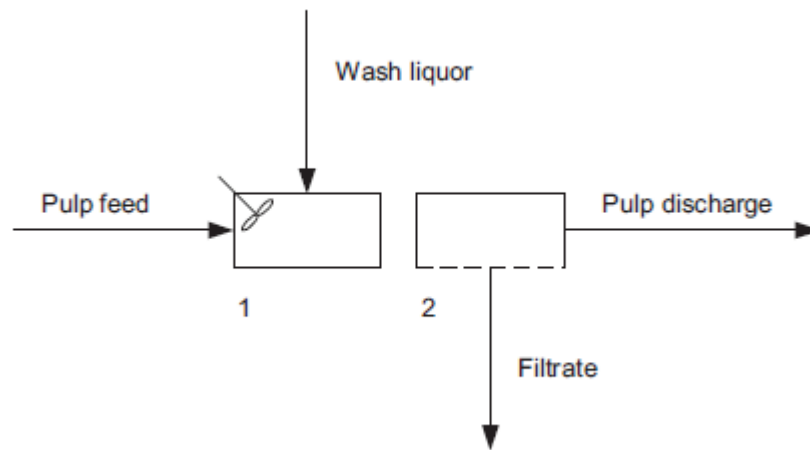
A quantidade de sódio sorvido depende não só da espécie da madeira, mas também do processo de cozimento uma vez que o sódio sorvido aumenta com a presença de lenhina.<sup>14</sup>

### 1.4.3 Princípios da lavagem

A lavagem de pasta pode ser feita tanto com água limpa como com um líquido de lavagem, sendo este o mais utilizado frequentemente. O termo ‘licor de lavagem’, é utilizado tanto para descrever água limpa como também o líquido de lavagem, com uma dada composição.<sup>14</sup>

#### 1.4.3.1 Diluição/Extração

Este método consiste, como se pode verificar na **Figura 14**, na alimentação da pasta para a zona de lavagem onde é diluída e homogeneizada com o licor de lavagem (1), sendo posteriormente espessada por filtração. A repetição sucessiva das operações de diluição e extração descritas, ainda hoje constituem o método mais simples de lavagem de pasta.<sup>14</sup>



**Figura 14** - Esquema do princípio da diluição/extração. <sup>14</sup>

A filtração é efetuada, normalmente, por aplicação de um diferencial de pressão sobre a manta de pasta ou, então, por prensagem. Após esta etapa, a pasta é descarregada e o filtrado extraído (2). <sup>14</sup>

É necessário que o processo descrito ocorra de modo repetitivo, utilizando sempre água limpa, de modo a que os solutos que se encontram na solução sejam maioritariamente removidos. No entanto, este processo elevaria os custos para valores insuportáveis tanto a nível económico como ambiental. Deste modo, a eficiência deste método é baixa, tendo em conta que esta também depende da consistência para a qual a pasta é diluída e prensada. Além disso, também depende da extensão de soluto sorvido nas fibras e o tempo requerido para o soluto se difundir para o exterior das fibras. <sup>14</sup>

Atualmente, nas indústrias já não existe uma zona específica de lavagem onde apenas este princípio seja aplicado, no entanto, continua a ser necessário, por exemplo, na separação das fibras durante a crivagem, na distribuição das fibras na zona de formação da manta de pasta num equipamento de lavagem ou, para homogeneizar a mistura de químicos com a pasta. <sup>14</sup>

### 1.4.3.2 Deslocamento

O conceito de deslocamento assenta no princípio em que há substituição do licor retido no interior da pasta pelo licor de lavagem, sem que exista mistura dos dois licores. Desta forma, o licor que se encontra na pasta é todo deslocado pelo licor de lavagem, sendo que a mistura na interface entre o licor de lavagem e o licor contido na pasta deve ser mínima. O esquema ilustrativo deste processo encontra-se na **Figura 15** em que o licor de lavagem é adicionado

à pasta (1), deslocando todo o licor presente na pasta, saindo como filtrado (2). Idealmente, o licor de lavagem desloca todo o licor que estava contido na pasta (3).<sup>14</sup>

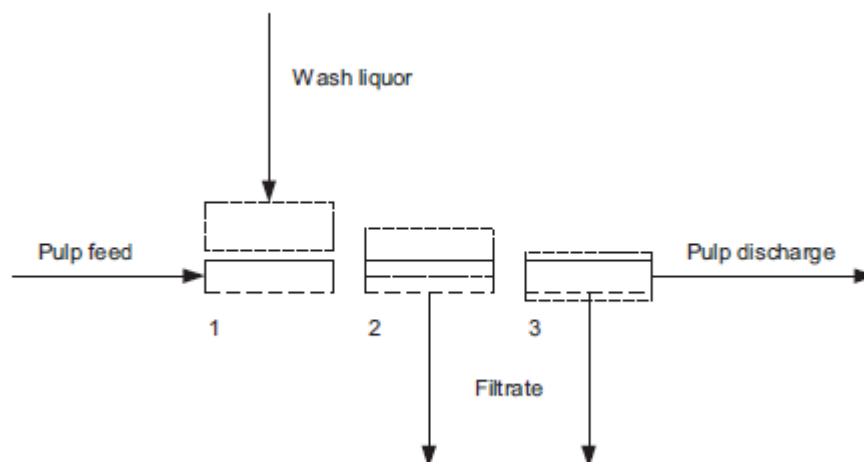


Figura 15 - Esquema do princípio do deslocamento.<sup>14</sup>

O princípio de lavagem por deslocamento aplicado apenas a um único andar é muito mais eficiente do que a aplicação do princípio anterior.<sup>14</sup>

É possível remover todo o licor contido na pasta com um único andar de deslocamento, bem como as substâncias dissolvidas, usando o mesmo volume de licor de remoção. Mesmo assim, as condições ideais ainda não são atingidas pois existe uma mistura dos licores na interface e o soluto sorvido pelas fibras não tem tempo para se difundir para o exterior das mesmas.<sup>14</sup>

### 1.4.3.3 Desidratação compressiva

Neste princípio, a pasta entra para um dispositivo onde pode ser sujeita a pressão mecânica (1) e, posteriormente, a pressão efetuada extrai o filtrado da manta de pasta (2), sendo que o filtrado representa o licor livre em redor das fibras. Seguidamente, com pressão exercida, o licor presente nos espaços vazios também é removido (3), como demonstra a Figura 16.<sup>14</sup>

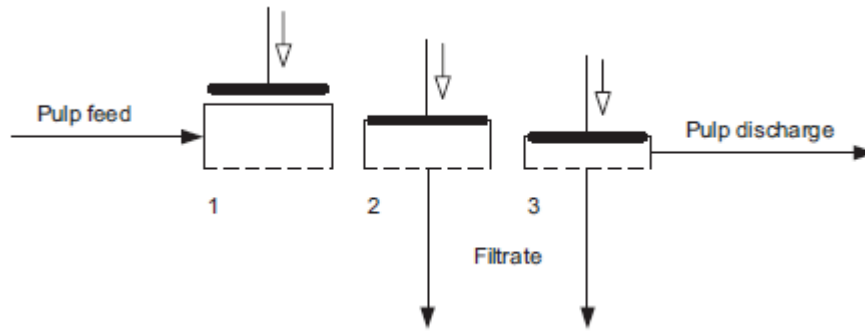


Figura 16 - Esquema do princípio da desidratação compressiva. <sup>14</sup>

Esta ação mecânica (prensagem), é uma alternativa para a remoção de substâncias indesejáveis que se encontram dissolvidas no licor, ainda presente na pasta. Por outras palavras, este princípio diminui a quantidade de substâncias dissolvidas no licor que se encontra agregado á pasta descarregada, reduzindo o volume de licor, enquanto que na lavagem por deslocamento, a concentração de licor altera-se. As concentrações do licor que entra com a pasta, do filtrado e do licor que acompanha a pasta á saída, não devem sofrer alteração, como tal, o tempo antes da prensagem deve ser o suficiente para que ocorra o processo de difusão nas fibras em toda a sua extensão. <sup>14</sup>

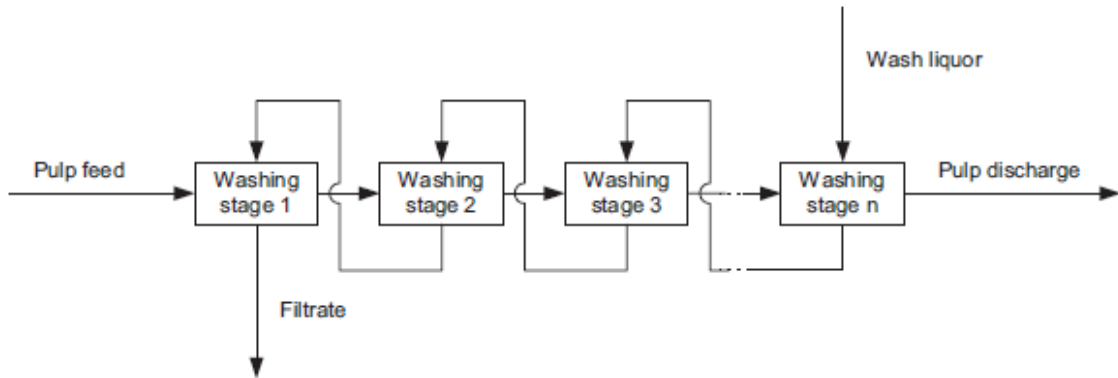
O que acontece na realidade é a existência de uma concentração superior no licor que está no interior das fibras, em relação ao licor livre das fibras, pelo facto da sorção ou o processo de difusão ser incompleto. Deste modo, a concentração de descarga é mais elevada que a concentração de alimentação pois o licor que é libertado no final da prensagem tem elevada concentração. <sup>14</sup>

#### 1.4.3.4 Lavagem multi-estágios

Apenas um estágio de lavagem, normalmente, não é suficiente para que a pasta de descarga apresente as condições desejadas, sendo necessária uma lavagem multi-estágios, em que os equipamentos de lavagem operam em série, ou um único equipamento que execute a lavagem multi-estágios. Consoante o equipamento utilizado e o licor de lavagem necessário, o número de estágios varia, tendo em conta a eficiência pretendida. <sup>14</sup>

Este princípio permite remover uma maior quantidade de soluto quando a pasta é lavada em cada estágio, utilizando licor de lavagem limpo, no entanto, este procedimento produz uma maior quantidade de filtrado, bastante diluído, o que na prática se torna pouco viável. <sup>14</sup>

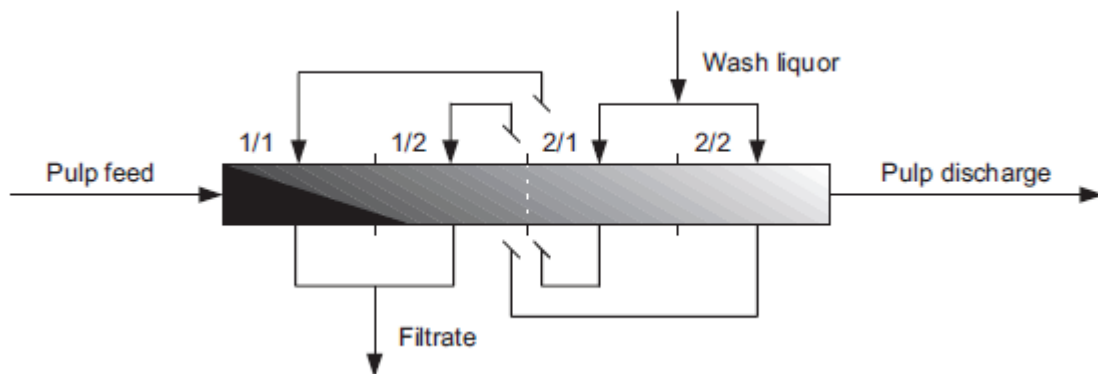
Atualmente, o princípio de contracorrente é o mais comum, em que o fluxo de licor de lavagem circula em contracorrente ao da pasta, permitindo assim que a pasta contacte com um licor mais limpo no último andar de lavagem. O filtrado do último estágio de lavagem resulta do licor de lavagem introduzido nesse andar, que posteriormente é direcionado para o andar de lavagem anterior, sendo no final encaminhado para a evaporação. Esta sequência está evidenciada na **Figura 17**, verificando que a pasta segue na linha oposta à do licor. <sup>14</sup>



**Figura 17** - Esquema do princípio da lavagem em contracorrente, num sistema com n-estágios de lavagem. <sup>14</sup>

#### 1.4.3.5 Lavagem fracionada

Esta técnica tem como princípio o deslocamento contracorrente, tendo por base a aplicação fracionada do licor de lavagem. Este princípio é, frequentemente aplicado em lavadores horizontais, sendo característica uma eficiência superior à da técnica anterior. <sup>14</sup>



**Figura 18** - Esquema do princípio da lavagem fracionada com dois andares e sem mistura intermédia. <sup>14</sup>

Na **Figura 18** está representado um sistema de lavagem com dois andares em contracorrente em que é usada água limpa como licor de lavagem. O filtrado mais sujo do segundo andar (2/1) é utilizado para deslocar a fração de licor mais contaminada que foi alimentada no andar (1/1). O filtrado introduzido no andar (2/2) é direcionado para o andar (1/2), sendo este mais limpo uma vez que sofre mais diluição com o licor de lavagem. <sup>14</sup>

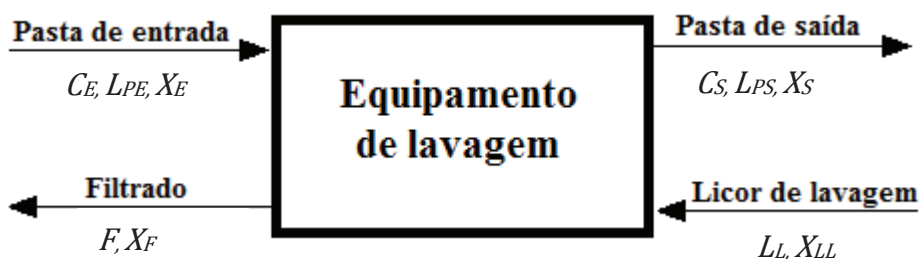
### 1.4.4 Parâmetros de lavagem

O ajuste das condições de operação, inclusive os parâmetros específicos de cada equipamento, é essencial para que a eficiência de lavagem seja otimizada. Dentre os parâmetros do processo tem-se o fator de diluição, a consistência da pasta de alimentação e de descarga, o pH, a entrada de ar e a temperatura, os que mais influenciam a operação de lavagem. Alguns destes parâmetros podem ser ajustados, no entanto alguns são intrínsecos a um passo do processo em específico ou a uma peça do equipamento, sendo que a combinação dos parâmetros de lavagem escolhida depende da necessidade de uma aplicação de lavagem, sendo, geralmente, um compromisso pois a otimização de parâmetros individuais leva a sentidos opostos.<sup>14</sup>

#### 1.4.4.1 Fator de diluição

É um parâmetro que expressa a quantidade de licor de lavagem que é adicionado ao longo da lavagem de pasta. Na lavagem por deslocamento, o fator de diluição é zero quando o licor contido na pasta seja deslocado na sua totalidade por uma quantidade de licor de lavagem igual. Um fator de diluição positivo indica que a pasta está a ser lavada com uma quantidade de licor superior á quantidade de licor que deixa na pasta, o que resulta num filtrado diluído. No caso do fator de diluição ser negativo, ocorre o inverso, a pasta é lavada com uma quantidade inferior de licor do que aquela que abandona a manta de pasta, resultando num filtrado mais reduzido. No caso do fator de diluição negativo, há uma fração de licor que fica na pasta sem ser substituída, acompanhando-a até á saída do lavador. Esta situação faz prever que um estágio de lavagem quando opera com um fator de diluição negativo, não opera na sua eficiência máxima.<sup>14,23</sup>

Genericamente, num equipamento de lavagem operam quatro correntes de fluxo que se encontram representadas na **Figura 19**:<sup>14,23</sup>



**Figura 19** – Representação esquemática das correntes de pasta e de licor num equipamento de lavagem.<sup>20</sup>



Um fluxo de pasta entra com uma consistência de entrada, que contém uma dada quantidade de licor embebida, sendo que, ao mesmo tempo, está a sair pasta, com uma certa consistência de saída, acompanhada com uma quantidade de licor. Em paralelo, mas no sentido inverso, entra o licor de lavagem que lava a pasta, gerando um filtrado.<sup>14,23</sup>

Matematicamente, o fator de diluição pode ser definido como a diferença entre o caudal de licor de lavagem e o caudal de licor que abandona o lavador junto com a pasta, a dividir pela produção de pasta:

$$FD = L_L - L_{PS} \quad (30)$$

$FD$  – fator de diluição ( $m^3/tpsa$ );

$L_L$  – caudal do licor de lavagem ( $m^3/tpsa$ );

$L_{PS}$  – caudal do licor que acompanha a pasta à saída ( $m^3/tpsa$ )

Esta equação evidencia a relação entre a eficiência de lavagem e o fator de diluição sendo que, a eficiência de lavagem melhora com o aumento do fator de diluição. No entanto, devido aos limites físicos de penetração do licor na pasta, existe um máximo para a eficiência de lavagem.<sup>14,23</sup>

É de notar que, se for um fator de diluição elevado, este pode afetar a região a jusante da linha de pasta. Na área da lavagem, provoca requisitos adicionais na evaporação, já no caso da área do branqueamento, o aumento de filtrado origina uma capacidade maior do tratamento dos efluentes líquidos.<sup>14,23</sup>

O caudal de licor que acompanha a pasta à saída,  $L_{PS}$ , é calculado a partir da seguinte equação,

$$L_{PS} = Pr * \left( \frac{1}{C_S} - 1 \right) \quad (31)$$

em que  $C_S$  é a consistência à saída do equipamento de lavagem, e a produção,  $Pr$ , é calculada pela multiplicação do caudal de pasta à entrada do lavador,  $P_E$ , e a consistência à entrada,  $C_E$ .<sup>14,23</sup>

O caudal de licor que entra com a pasta no lavador é calculado da seguinte forma:

$$L_{PE} = P_E - Pr \quad (32)$$

$P_E$  – caudal de pasta à entrada do equipamento de lavagem ( $m^3/tpsa$ );

$Pr$  – produção do equipamento em causa ( $tpsa/h$ ).

Com os caudais anteriores e o caudal de licor de lavagem,  $L_L$ , calcula-se o caudal de filtrado de saída:

$$F = L_{PE} + L_L - L_{PS} \quad (33)$$

$F$  – caudal do filtrado de saída ( $\text{m}^3/\text{tpsa}$ );

$L_{PE}$  – caudal do licor que acompanha a pasta à entrada ( $\text{m}^3/\text{tpsa}$ );

$L_L$  – caudal do licor de lavagem ( $\text{m}^3/\text{tpsa}$ );

$L_{PS}$  – caudal do licor que acompanha a pasta à saída ( $\text{m}^3/\text{tpsa}$ ).

Desta forma é possível fazer um balanço da eficiência do lavador, como mostra a figura anterior.<sup>14,23</sup>

No caso de um sistema de lavagem multi-estágios, todos os equipamentos de lavagem operam com o mesmo fator de diluição, não ocorrendo falta ou transbordo de filtrado entre os estágios. Neste caso, o fator de diluição é controlado através da fixação fluxo até ao último estágio de lavagem.<sup>14,23</sup>

#### 1.4.4.2 Consistência de alimentação e de descarga

O parâmetro da consistência de alimentação tem uma influência significativa no consumo da energia elétrica bem como no *design* do equipamento, tendo elevada importância na zona da lavagem. Caso a alimentação de pasta ao lavador tenha uma baixa consistência, significa que são bombeados grandes volumes de filtrado para os pontos de diluição, o que implica uma elevada quantidade de energia necessária para os bombear. Por outro lado, para esta mesma consistência de alimentação, uma maior quantidade de licor é removida da manta de pasta, quando esta se encontra na área de drenagem do equipamento de lavagem.<sup>14,23</sup>

Quando a pasta de descarga tem uma consistência média (12-14%), a quantidade de licor que acompanha a pasta à saída do lavador é 6-7 vezes superior à quantidade de pasta. No caso de uma consistência de descarga elevada (30-35%), a razão entre a quantidade de licor e a quantidade de pasta reduz para 2, sendo que, neste caso, o equipamento de lavagem já é uma prensa. Deste modo, uma descarga de elevada consistência é mais eficaz pois permite um controlo mais eficiente entre estágios. Quando a pasta de descarga do equipamento de lavagem é de alta consistência e os passos seguintes do processo ocorrem a uma consistência média-baixa, a diluição necessária possibilita boas condições de ajuste de

temperatura ou de pH, ou até recuperação química, o que permite uma economia nos produtos químicos, na água e na energia.<sup>14,23</sup>

#### **1.4.4.3 pH**

Num equipamento de lavagem, é necessário ter em conta que o ajuste do pH resulta do licor de lavagem do passo anterior, bem como do próprio lavador anterior, pelo que, na maioria dos casos, o pH não é utilizado como parâmetro de controlo de lavagem. No entanto, existem casos em que o ajuste do pH é viável para o processo.<sup>14,23</sup>

Pode ocorrer alteração do pH quando, por exemplo, a solução de alimentação ao lavador é alcalina, sendo lavada com um licor de lavagem ácido. Este aspeto pode causar oscilações na superfície do lavador devido à deposição de compostos orgânicos ou inorgânicos. Além disso, as operações de lavagem em condições alcalinas são mais difíceis do que em condições ácidas pois, por um lado, a fibra ao ficar embebida em condições alcalinas provoca reduzidas taxas de drenagem, por outro lado, a atuação dos surfactantes pode induzir problemas de formação de espuma, bem como um aumento da entrada de ar no filtrado.<sup>14,23</sup>

A drenagem é melhorada quando o pH da solução alcalina de celulose está entre 11-9,5. Este comportamento é devido ao uso de surfactantes de fenolato de sódio que quando convertido à sua forma protonada, deixa de ter a função de surfactante. Deste modo, à medida que o pH baixa para valores entre 11 e 9,5, a drenagem melhora. No entanto, níveis de pH mais baixos não trazem melhorias à eficiência de lavagem pois existe risco de precipitação da lenhina dissolvida nas fibras.<sup>14,23</sup>

Para qualquer equipamento de lavagem, a drenagem melhora quando a consistência é maior e, conseqüentemente, uma maior eficiência de lavagem.<sup>14,23</sup>

#### **1.4.4.4 Entrada de ar**

O ar ou a presença de qualquer gás na alimentação de pasta ao lavador afeta, de forma negativa, a capacidade de lavagem dos mesmos. Manter baixos os níveis de ar arrastado na corrente é um aspeto de extrema importância pois só assim se mantém a operação de lavagem e a capacidade a níveis satisfatórios.<sup>14,23</sup>

As bolhas de ar que se encontram na corrente que é alimentada ao lavador ocupam espaços, reduzindo os caminhos por onde passa o licor. Este facto faz com que a taxa de

drenagem seja reduzida, mas também que hajam perturbações no deslocamento do licor, levando à redução da eficiência de lavagem.<sup>14,23</sup>

#### 1.4.4.5 Temperatura

A temperatura é um parâmetro com influência na operação de lavagem visto que elevadas temperaturas conferem benefícios, nomeadamente, à viscosidade do licor, o que aumenta a capacidade de drenagem. Assim, o aumento da temperatura melhora a difusão, refletindo-se num aumento da eficiência.<sup>14,23</sup>

#### 1.4.5 Eficiência de lavagem

A eficiência de lavagem é avaliada através da quantidade de soluto que é removido da pasta e a quantidade de licor de lavagem que é necessário para efetuar essa remoção. Como tal, o esquema ilustrativo do processo, **Figura 19**, permite compreender o desempenho do equipamento de lavagem, usando uma abordagem simples e prática.<sup>10,21</sup>

São vários os parâmetros que caracterizam um equipamento de lavagem, entre os quais, a razão de deslocamento, o fator da eficiência de Norden, o rendimento de lavagem e a eficiência de remoção do CQO, que são descritos de seguida.<sup>14,23</sup>

##### 1.4.5.1 Razão de deslocamento, RD

Este parâmetro é definido como o desempenho real da lavagem, relacionado com o deslocamento ideal para uma eficiência de lavagem máxima possível. Permite avaliar o desempenho dos estágios de lavagem, desde que a razão do licor de lavagem não se altere, tendo em conta a seguinte equação:<sup>14,23</sup>

$$RD = \frac{X_E - X_S}{X_E - X_{L_L}} * 100 \quad (34)$$

$RD$  – razão de deslocamento (%);

$X_E$  – CQO na pasta à entrada (kg O<sub>2</sub>/tpsa);

$X_S$  – CQO na pasta à saída (kg O<sub>2</sub>/tpsa);

$X_{L_L}$  – CQO no licor de lavagem (kg O<sub>2</sub>/tpsa).

Este quociente relaciona a redução dos sólidos dissolvidos e a redução máxima possível dos sólidos dissolvidos, baseando-se no pressuposto de que o licor que substitui o

soluto presente na pasta é mais limpo e, portanto, o CQO da pasta é inferior ao do licor de lavagem. Além disso, também se baseia no fato que a consistência não se altera no processo de lavagem.<sup>14,23</sup>

Como forma de comparar vários equipamentos de diferentes consistências de carga e descarga, foi estabelecida como ferramenta matemática, a razão de deslocamento equivalente que não teve sucesso pelo fato de ser coerente com o fator da eficiência de Norden normalizado, que será descrito posteriormente.<sup>14,23</sup>

#### 1.4.5.2 Eficiência de remoção de CQO, ER

Independentemente da consistência da pasta, a partir deste parâmetro é possível avaliar a eficiência de lavagem uma vez que nos permite calcular a relação entre a quantidade de sólidos que está a entrar num equipamento de lavagem e a quantidade de sólidos presente na pasta de descarga do equipamento.<sup>14,23</sup>

$$ER = \frac{X_E - X_S}{X_E} * 100 \quad (35)$$

ER – eficiência de remoção de CQO (%);

$X_E$  – CQO na pasta à entrada (kg O<sub>2</sub>/tpsa);

$X_S$  – CQO na pasta à saída (kg O<sub>2</sub>/tpsa);

#### 1.4.5.3 Rendimento da lavagem, Y

A equação do rendimento de lavagem exprime a relação entre a quantidade de sólidos dissolvidos que saem da lavagem e a quantidade de sólidos que entra no equipamento, sendo que os sólidos que saem da lavagem são expressos pela diferença entre o licor de lavagem e o filtrado.<sup>14,23</sup>

$$Y = \frac{F * X_F - L_L * X_{L_L}}{L_{PE} * X_E} \quad (36)$$

Y – rendimento da lavagem;

F – caudal do filtrado de saída (m<sup>3</sup>/tpsa);

$X_F$  – CQO no filtrado (kg O<sub>2</sub>/tpsa);

$L_L$  – caudal do licor de lavagem (m<sup>3</sup>/tpsa);

$X_{L_L}$  – CQO no licor de lavagem (kg O<sub>2</sub>/tpsa);

$L_{PE}$  – caudal do licor que acompanha a pasta à entrada (m<sup>3</sup>/tpsa);

$X_E$  – CQO na pasta à entrada (kg O<sub>2</sub>/tpsa).

#### 1.4.5.4 Fator de eficiência de Norden, $E$

O fator de eficiência de Norden indica o número de andares ideais de lavagem necessários para que se obtenha pasta lavada com as mesmas características de uma pasta lavada numa unidade fabril, em modo de contracorrente. É relevante que a consistência não se altere para que a comparação entre várias unidades de lavagem seja exequível, tendo em conta o parâmetro descrito. No entanto, este apenas só depende da consistência de descarga da pasta. Devido á crescente dificuldade de comparação da eficiência de lavagem, foram reformulados os parâmetros de caracterização dos equipamentos de lavagem, sendo a comparação feita através uso de um lavador de vácuo como referência, operando com uma consistência de entrada de 1% e de saída de 12%.<sup>14,23</sup>

$$E = \frac{\ln \left[ \left( \frac{L_{PE}}{L_{PS}} \right) * \frac{X_E - X_S}{X_E - X_{LL}} \right]}{\ln \left( \frac{L_L}{L_{PE}} \right)} \quad (37)$$

$E$  – fator de eficiência de Norden;

$L_{PE}$  – caudal do licor que acompanha a pasta à entrada ( $m^3/tpsa$ );

$L_{PS}$  – caudal do licor que acompanha a pasta à saída ( $m^3/tpsa$ );

$X_E$  – CQO na pasta à entrada ( $kg O_2/tpsa$ );

$X_S$  – CQO na pasta à saída ( $kg O_2/tpsa$ );

$X_{LL}$  – CQO no licor de lavagem ( $kg O_2/tpsa$ );

$L_L$  – caudal do licor de lavagem ( $m^3/tpsa$ ).

#### 1.4.5.5 Fator de eficiência de Norden normalizado, $E_{10}$

Á semelhança do ponto anterior, o fator de eficiência de Norden normalizado,  $E_{10}$ , indica o número de estágios de lavagem ideais, em contracorrente, que são necessários para a obtenção de pasta com as mesmas características da obtida na fábrica.<sup>14,23,24</sup>

$$E_{10} = \frac{\ln \left[ 1 + \frac{FD (X_F - X_{LL})}{L_{PS} (X_S - X_{LL})} \right]}{\ln \left( 1 + \frac{FD}{9} \right)} \quad (38)$$

$E_{10}$  – fator de eficiência de Norden normalizado;

$FD$  – fator de diluição ( $m^3/tpsa$ );

$L_{PS}$  – caudal do licor que acompanha a pasta à saída ( $m^3/tpsa$ );

$X_S$  – CQO na pasta à saída (mg/L);

$X_F$  – CQO no filtrado (mg/L);

$X_{LL}$  – CQO no licor de lavagem (mg/L).

No entanto, este parâmetro tem em conta o pressuposto em que assume um valor normalizado de 10% para a consistência de descarga, de modo a que exista uma forma de comparação com outros equipamentos de lavagem, nomeadamente os lavadores.<sup>14,23,24</sup>

Este parâmetro é o mais prático para especificar a eficiência de lavagem e depende do tipo de equipamento de lavagem bem como o modo de operação do mesmo, da pasta que é fornecida para lavagem, da temperatura, das substâncias envolvidas no licor e ainda dos fenómenos de difusão e de sorção. Ao contrário da razão de deslocamento, este apenas depende do fator de diluição, sendo um aspeto muito relevante a nível industrial.<sup>14,23,24</sup>

### 1.4.6 Equipamentos de lavagem

Existem variados equipamentos de lavagem de pasta e em cada tipo de equipamento o *design* é diferente. Apesar da oferta destes equipamentos, existem considerações a ter em conta na aplicação dos mesmos, de um modo geral.<sup>14</sup>

Cada equipamento de lavagem deve ter associado uma área de drenagem para uma desidratação inicial, uma área de aplicação do principio de deslocamento e ainda, ter em consideração o espessamento final da pasta. Além disso, deve-se considerar o tempo requerido para que ocorra a difusão, sendo este um aspeto onde o tipo de peças usadas apresenta diferenças significativas. No caso em que o equipamento de lavagem não envolve uma fase gasosa, as possíveis consequências negativas causadas pelo arrastamento de ar são automaticamente evitadas. Num equipamento de lavagem de consistência média tanto nas pastas de entrada como de saída, não requerem diluição entre os estágios, uma vez que estão associados caudais mais baixos de licor de lavagem bem como de filtrado, reduzindo desta forma as necessidades de bombagem e custos associados à evaporação. Este propósito também é verdadeiro para equipamentos com alimentação de pasta de média consistência e com descarga de pasta de elevada consistência. A vantagem deste propósito prende com a pequena quantidade de licor de lavagem que é necessária para lavar a pasta, tornando-se

numa mais-valia para as indústrias uma vez que o objetivo das mesmas foca-se na eficiência energética e no baixo consumo de água.<sup>14</sup>

Neste capítulo será abordado apenas os dois tipos de equipamentos usados na indústria em estudo, de entre toda a variedade de equipamentos existente no mercado.

#### 1.4.6.1 Difusor de pressão

O difusor de pressão é um equipamento de lavagem por deslocamento que opera completamente fechado e sob pressão, o que permite a adaptação a temperaturas superiores a 100°C, podendo servir como permutador de calor. Quando instalado após o digestor que coze a madeira, não é necessária uma bombagem adicional pois a pressão é suficiente para transferir a pasta e esta é obtida numa gama de consistências entre 10-12%.<sup>14,25</sup>

Este equipamento pode ser instalado no início da linha de lavagem e crivagem, logo após o digestor, nos reatores de oxigénio e, por vezes, na linha de branqueamento. Neste equipamento faz-se a primeira operação de lavagem, que consiste na alimentação de pasta no topo, sendo que o licor de lavagem que remove o licor negro presente na pasta é alimentado na parte lateral do difusor como mostra a **Figura 20**:<sup>14,25</sup>

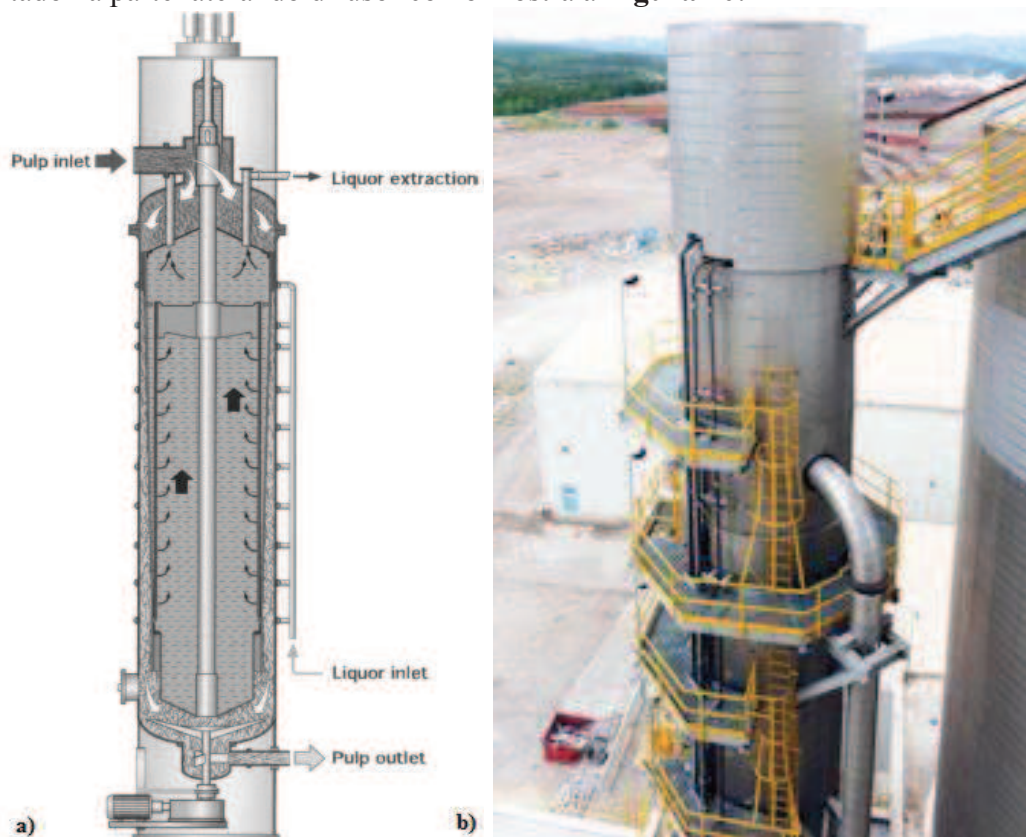


Figura 20 - a) esquema representativo do funcionamento de um difusor de pressão; b) difusor de pressão.<sup>14,26</sup>



À medida que a pasta desce no difusor, vai sendo lavada com o licor de lavagem introduzido nos vários orifícios laterais, sendo que as placas interiores vão garantir a distribuição circular do licor de lavagem em cada nível. O licor extraído da pasta é deslocado para a parte superior do difusor para posteriormente ser recolhido. Este licor contém gases que, normalmente, se encontram na forma de bolhas de ar que se acumulam na superfície do difusor à medida que é extraído. De modo a evitar esta acumulação de gases, existem perfurações na parte superior do difusor, que permitem a saída de gases e também a alimentação da pasta ao equipamento.<sup>14,25</sup>

Este equipamento tem como características uma operação pressurizada, o seu *design* fechado, podendo lavar a pasta a média consistência a baixos custos e com alta disponibilidade diária e de fácil operação. É de notar a sua elevada eficiência devida à elevada temperatura de lavagem a que opera, ao elevado tempo de retenção que favorece o mecanismo de difusão e o deslocamento. Proporciona um estágio de pré-lavagem mais eficiente, tendo um fator de eficiência de Norden entre valores entre 4,0 e 5,5. Para isso, contribui o facto deste processo ser pressurizado, ocorrendo na ausência de ar, o que elimina a formação de espumas. A nível ambiental tem a vantagem de eliminar a emissão de gases.<sup>14,25</sup>

#### 1.4.6.2 Prensas de rolos

Estes equipamentos são instalados na linha de lavagem uma vez que proporcionam baixos consumos de reagentes químicos, podendo também ser instaladas nas linhas de branqueamento. São equipamentos bastante completos e eficientes tendo em conta que uma única prensa inclui diluição, espessamento, deslocamento e drenagem. Além disso a consistência da pasta de descarga apresenta valores bastante aceitáveis na ordem dos 30-40%.<sup>14</sup>

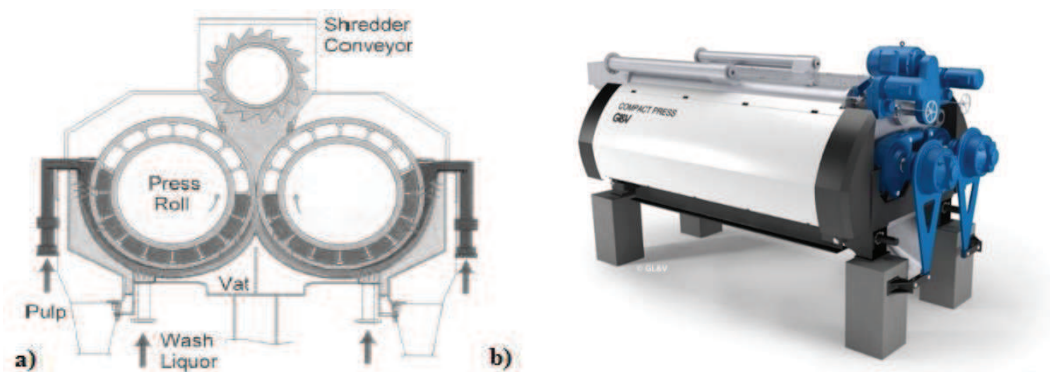


Figura 21 - a) esquema representativo do funcionamento de uma prensa de rolos; b) prensa de rolos.<sup>14,27</sup>

As prensas destinam-se a pasta de alimentação com baixa (3-5%) ou média consistência (6-10%), sendo que esta entra para a prensa e forma-se a manta na zona de desidratação onde há um aumento da consistência para valores compreendidos entre 8 e 12%, através da ação dos rolos rotativos e do licor que se movimenta pelas perfurações que existem nos rolos. A pasta ao sair desta área movimenta-se para a zona de deslocamento onde lhe é adicionada o licor de lavagem que desloca o licor existente na manta de pasta para o interior do rolo. No “nip” a pasta é pressionada até uma consistência entre 30-35%, sendo posteriormente descarregada. O filtrado existente no interior dos rolos é removido nas extremidades do mesmo, como se verifica na **Figura 21**.<sup>14</sup>

Comparativamente aos difusores, as prensas têm a grande vantagem da elevada consistência na descarga de pasta, tendo em conta o facto da quantidade de licor usada por tonelada de pasta ser apenas metade em relação a equipamentos que operam com média consistência. Tem influência não só no estágio que opera mas também nos seguintes uma vez que a pasta ao ser alimentada com uma consistência mais elevada, tem uma menor quantidade de licor agregada á pasta, o que reduz a quantidade de licor de lavagem necessário, produzindo menos filtrado. A consistência da pasta descarregada também influencia outras condições de operação tais como a temperatura e o pH, que podem, posteriormente, refletir-se no fator de diluição e na viscosidade da pasta.<sup>14</sup>

No que respeita ao fator de eficiência de Norden de uma prensa de lavagem é cerca de 1, já o fator normalizado,  $E_{10}$ , ronda valores entre 3 e 5. Em termos de *design*, permite minimizar a formação de espumas, a emissão de gases e ainda permite o alcance de temperaturas elevadas no seu interior.<sup>14</sup>

## 2. Parte Experimental

### 2.1 Descrição da linha de produção de pasta

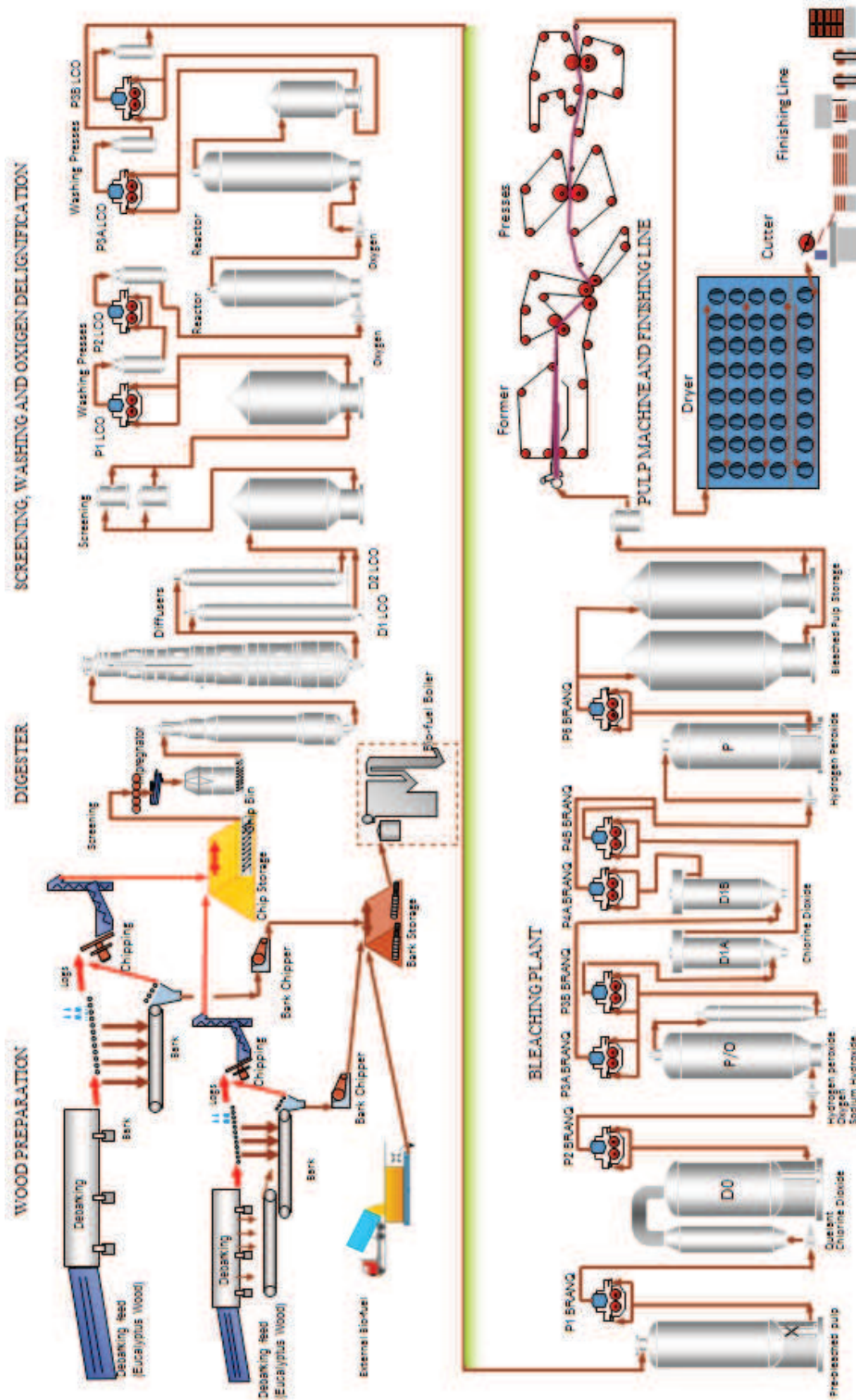
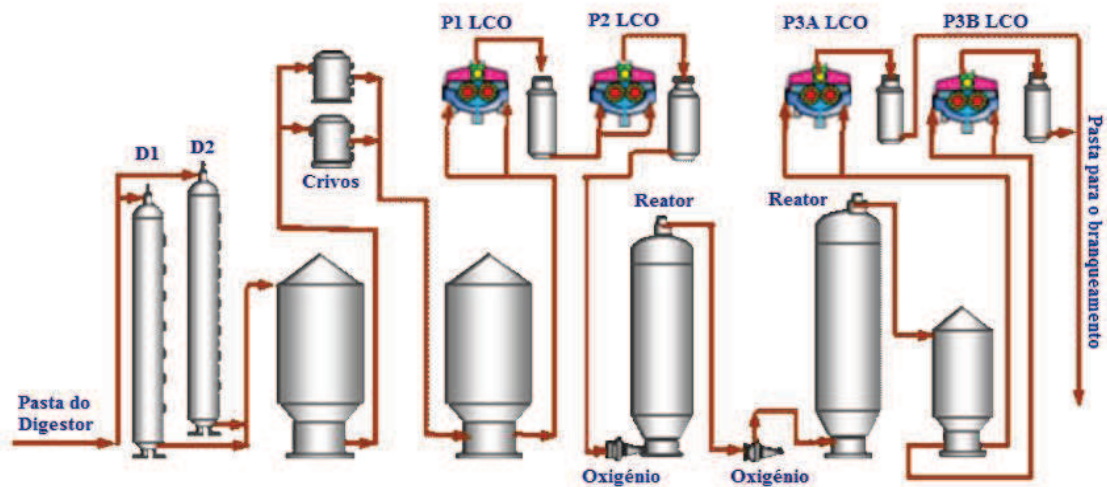


Figura 22 – Representação esquemática da linha de produção de pasta.<sup>28</sup>

A linha de produção de pasta da Celbi é composta por várias áreas, como se verifica na **Figura 22**, nomeadamente a preparação de madeira, o digestor, a crivagem, lavagem e deslenhificação com oxigénio, o branqueamento e, por fim, a máquina de secagem e acabamentos.

A madeira após ser preparada segue para o digestor onde é cozida a uma temperatura de 150-170°C, ocorrendo a deslenhificação da mesma (remoção da lenhina) a um pH entre 11 e 13. A pasta ao ser descarregada do digestor passa por uma etapa de pré-lavagem na parte inferior do mesmo, sendo posteriormente encaminhada para os dois difusores de pressão (D1 e D2) que funcionam em paralelo. Após ser descarregada destes equipamentos, a pasta passa pela área da crivagem onde ocorre a separação, por tamanhos, dos nós da madeira e dos incozidos, tendo em conta as perfurações dos vários crivos. Os nós são encaminhados para o cozimento e os resíduos rejeitados no final desta etapa são purgados, ou seja, voltam ao início da etapa, nomeadamente ao silo das aparas. A pasta é, então, conduzida para um tanque de descarga, seguindo para a linha de lavagem.

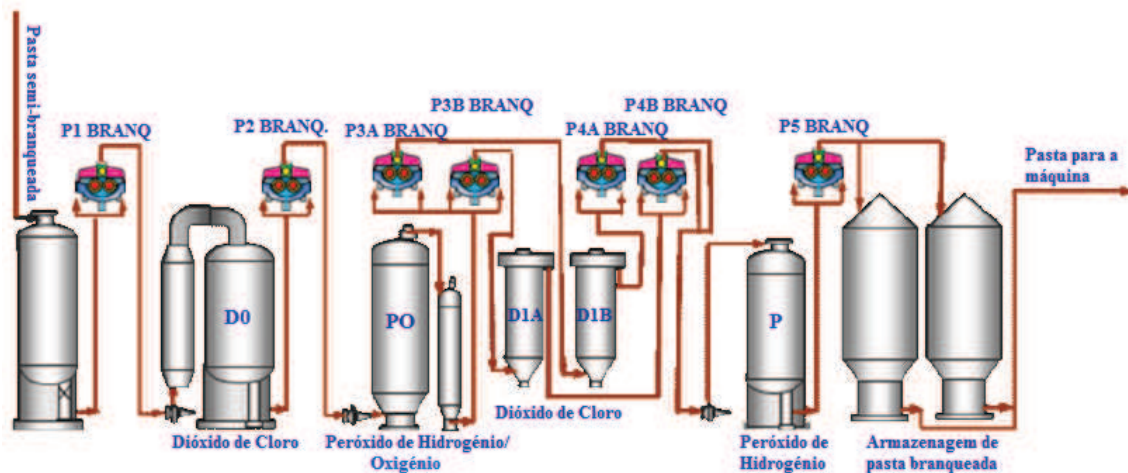


**Figura 23** - Esquema representativo da linha de crivagem, lavagem e deslenhificação com oxigénio (LCO)<sup>29</sup>.

A zona da lavagem integra uma sequência de 4 prensas, 1, 2, 3A e 3B (P1 LCO, P2 LCO, P3A LCO e P3B LCO), sendo que estas duas últimas funcionam em paralelo, como se verifica na **Figura 23**. A pasta é lavada em contracorrente, resultando uma pasta de elevada consistência (30-40%) á saída de cada prensa. De seguida, a pasta sofre diluição com filtrado proveniente da prensa seguinte, sendo alimentada nessa prensa com uma consistência média (6-10%). Nesta zona existem dois reatores de oxigénio que se localizam após a prensa 2, tendo como função a deslenhificação da pasta, ocorrendo uma

reação de oxidação com oxigénio pelo mecanismo radicalar evidenciado nas Equações 7-11, sendo o passo intermédio o mais dominante pois é neste que a reação ocorre em maior extensão. Resulta assim, uma pasta semi-branqueada de tonalidade amarela que é encaminhada para a instalação do branqueamento.

Na área do branqueamento, a pasta continua a ser lavada em contracorrente numa sequência de sete prensas distribuídas da seguinte forma (**Figura 24**):



**Figura 24** - Esquema representativo da linha de branqueamento (BRANQ)<sup>29</sup>.

A pasta sofre uma pré-lavagem na prensa 1 (P1 BRANQ), que tem também características alcalinas á semelhança da zona de lavagem (pH próximo de 10). Antes de ser alimentada á prensa, a pasta sofre de um processo de diluição com caudal de filtrado, de modo a baixar a consistência da mesma pois esta é armazenada no tanque com elevados valores de consistência. Após esta prensa, a pasta sofre uma etapa de acidificação, baixando o pH para cerca de 3, com o efluente de produção do dióxido de cloro ( $H_2SO_4$  e  $NaHSO_4$ ), para posterior ação do dióxido de cloro no reator **D0**, uma vez que a pasta que provém da lavagem encontra-se a um pH alcalino. Além disso, este efluente também tem o objetivo de remover os metais presentes na pasta, nomeadamente o cálcio, magnésio e manganês, principalmente. O dióxido de cloro ( $ClO_2$ ) tem como objetivo oxidar, branquear mas principalmente, solubilizar a lenhina presente na pasta. Deste modo, a área do branqueamento divide-se em duas zonas como mostra a **Figura 25**, devido ao pH a que esta está sujeita. Estas diferentes condições na pasta vão se refletir no filtrado resultante após a passagem da mesma pelas prensas existentes na linha.

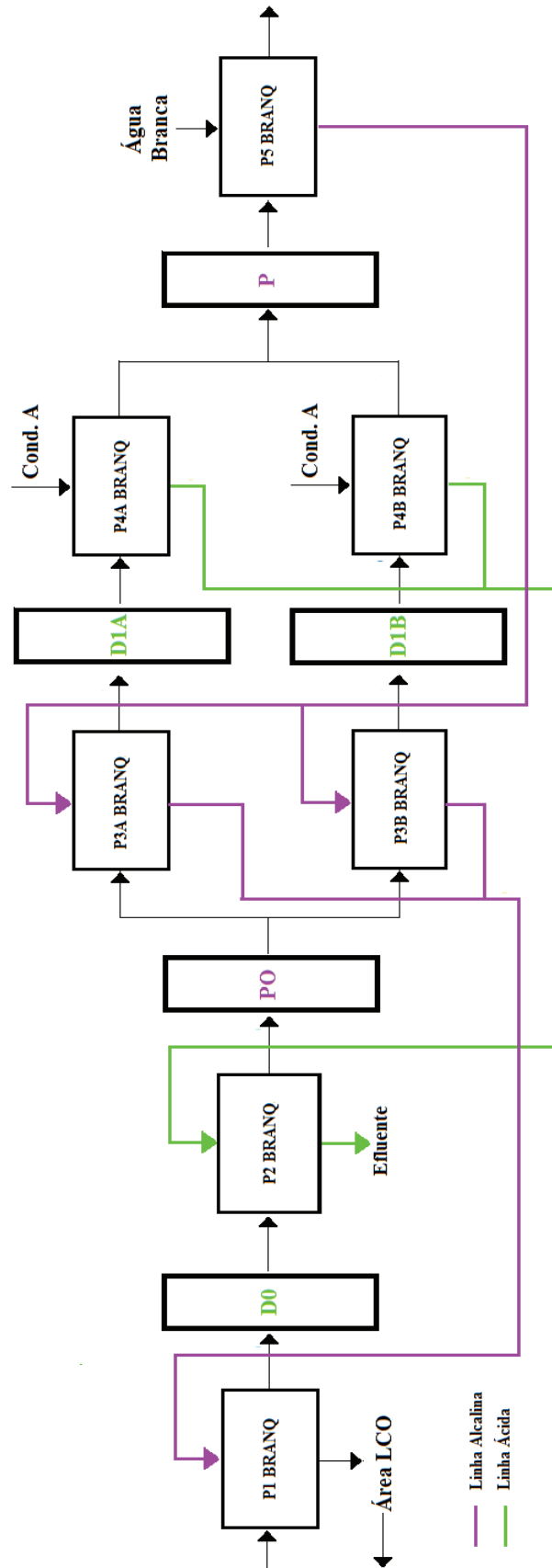


Figura 25 - Diagrama dos circuitos alcalino e ácido da linha de branqueamento.

A pasta é descarregada no fundo do reator **D0**, sendo encaminhada para a prensa 2 (P2 BRANQ), pertencente ao circuito ácido onde se dá a lavagem da pasta com vista à remoção de alguma lenhina residual que ainda possa estar agregada à pasta, e respetiva prensagem da mesma. A pasta à saída da prensa, já com elevada consistência, passa por um tanque onde sofre novamente diluição para ser, posteriormente, alimentada ao reator **PO**, peróxido de hidrogénio e oxigénio, que opera a condições de pH alcalinas entre 9,5 e 10,5. Tendo em conta as condições do meio neste reator e as condições ácidas que provêm do reator anterior, existe a necessidade de criar alcalinidade no meio, nomeadamente com a adição de hidróxido de sódio (NaOH). O oxigénio vai atuar como agente de remoção de lenhina ainda presente na pasta, já o peróxido de hidrogénio vai atuar como agente de branqueamento. Após a ação destes agentes, a pasta proveniente deste reator é encaminhada para as prensas 3A e 3B (P3A BRANQ e P3B BRANQ) que funcionam em paralelo, em circuito alcalino como mostra a **Figura 25**. À semelhança das outras prensas, a pasta é descarregada com uma elevada consistência sendo necessária a sua diluição antes da alimentação desta às torres **D1A** e **D1B** para mais uma ação do dióxido de cloro. Assim como na etapa ácida anterior, é necessário promover novamente as condições ácidas, tendo em conta as condições de decomposição deste agente de branqueamento (pH cerca de 4,5), sendo mais uma vez necessária a etapa de acidificação, usando ácido sulfúrico e licor residual, para que se reúnam as condições necessárias à atuação do agente. Caso estas condições não sejam otimizadas, a reação pode não ocorrer em toda a sua extensão, refletindo-se no nível de brancura desejada no final.

A pasta resultante desta etapa de branqueamento segue para as prensas 4A e 4B (P4A BRANQ e P4B BRANQ), pertencentes ao circuito ácido, de modo a remover licor ainda existente na mesma, através de lavagem e prensagem. Nestas prensas, o licor de lavagem usado não resulta do andar anterior como nas restantes prensas, pois apenas neste caso é adicionada água limpa proveniente da área de evaporação da fábrica, com o nome de condensados A. O objetivo destes é remover impurezas que ainda possam existir, tendo em conta que estas prensas se encontram quase no final da linha de produção de pasta. A pasta resultante segue para um tanque onde ocorrer diluição, antes de ser alimentada ao reator **P**. Neste reator é utilizado peróxido de hidrogénio que atua em condições alcalinas, com um pH entre 9,5 e 10,5. Neste caso, também é necessária a criação de condições de alcalinidade do meio com recurso a uma base forte, nomeadamente o hidróxido de sódio (NaOH). A pasta é descarregada pelo fundo do reator, sendo alimentada à prensa 5 (P5 BRANQ) para uma última lavagem e prensagem da mesma. Esta segue para os tanques

de armazenamento de pasta para, posteriormente, ser encaminhada para a área da máquina de secagem. Nesta etapa, a pasta passa por um processo de secagem e formação da folha de pasta que é direcionada para a cortadeira de modo a obter a pasta em fardos para ser expedida.

O filtrado resultante das prensas 2 (P2 BRANQ), 4A e 4B (P4A BRANQ e P4B BRANQ), tem um pH ácido, o que demonstra que o circuito ácido da linha de branqueamento é um circuito aberto da fábrica pois o efluente resultante é filtrado para remover as fibras ainda presentes, e purgado. Já o circuito alcalino é fechado pois circula em contracorrente para o área LCO, o que permite o contacto da pasta com um licor de lavagem mais limpo em cada andar de lavagem. Quando este chega ao início da linha LCO, já se encontra na forma de licor negro, tendo contacto com a pasta que provém dos difusores.

A existência de dois circuitos diferentes (pasta e licor), permite que o filtrado proveniente da prensa anterior, tanto promova a diluição da pasta de elevada consistência como também a sua utilização como licor de lavagem. Assim, esta reutilização do filtrado produzido, além minimizar a quantidade de efluente, também permite a diminuição da quantidade de água limpa utilizada no processo.



### 3. Materiais e Métodos

As amostras utilizadas na conceção deste trabalho foram colhidas no interior das instalações da empresa pelos operadores de cada área da linha de produção de pasta, sendo registado o dia e a hora da colheita de cada amostra para posterior recolha de dados que são imprescindíveis para o cálculo dos parâmetros que avaliam a eficiência de cada equipamento. As amostras são colhidas junto aos dois difusores e nas prensas que constituem as linhas LCO e BRANQ, tanto de pasta á entrada e á saída de cada equipamento, bem como de licor de lavagem e do filtrado resultante. Nas **Figuras 26 e 27** encontram-se representados os diferentes pontos de recolha das amostras, sendo nestas áreas recolhidas amostras dos respetivos efluentes. No caso da amostra de efluente proveniente da máquina de secagem, esta provém da área da máquina de secagem e acabamentos que pode ser verificada no esquema representativo da linha de produção de pasta, **Figura 22**.

As amostras são analisadas em laboratório no dia em que são colhidas, após serem arrefecidas á temperatura ambiente.

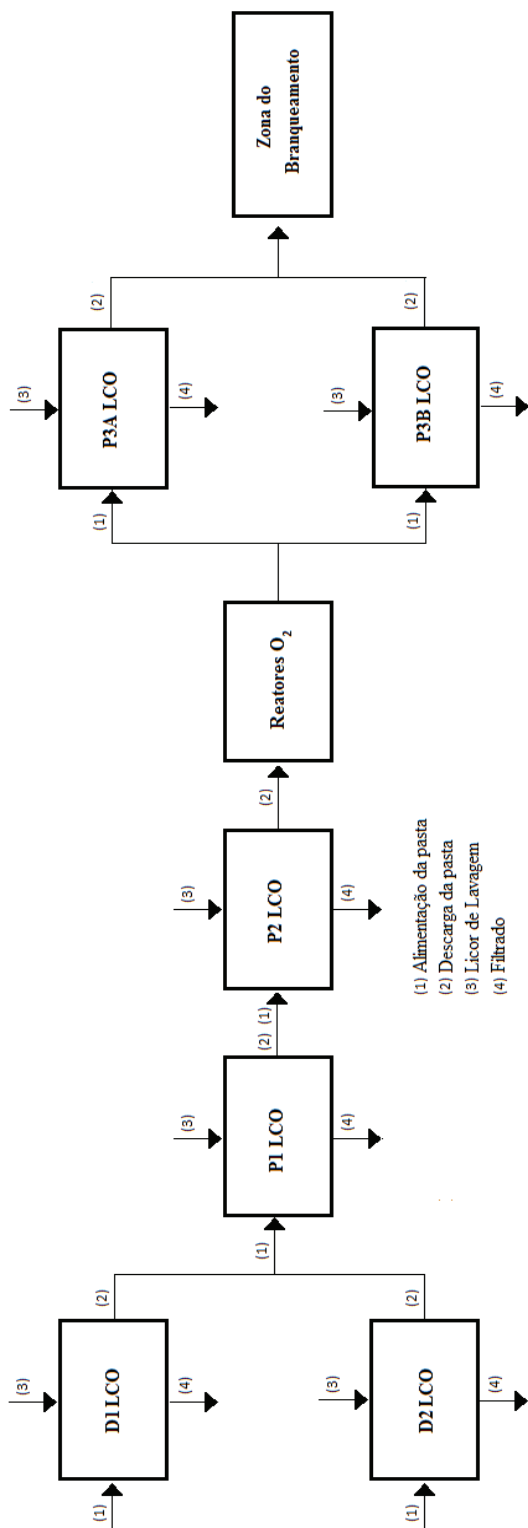


Figura 26 - Esquema representativo dos pontos de recolha das amostras na linha LCO.

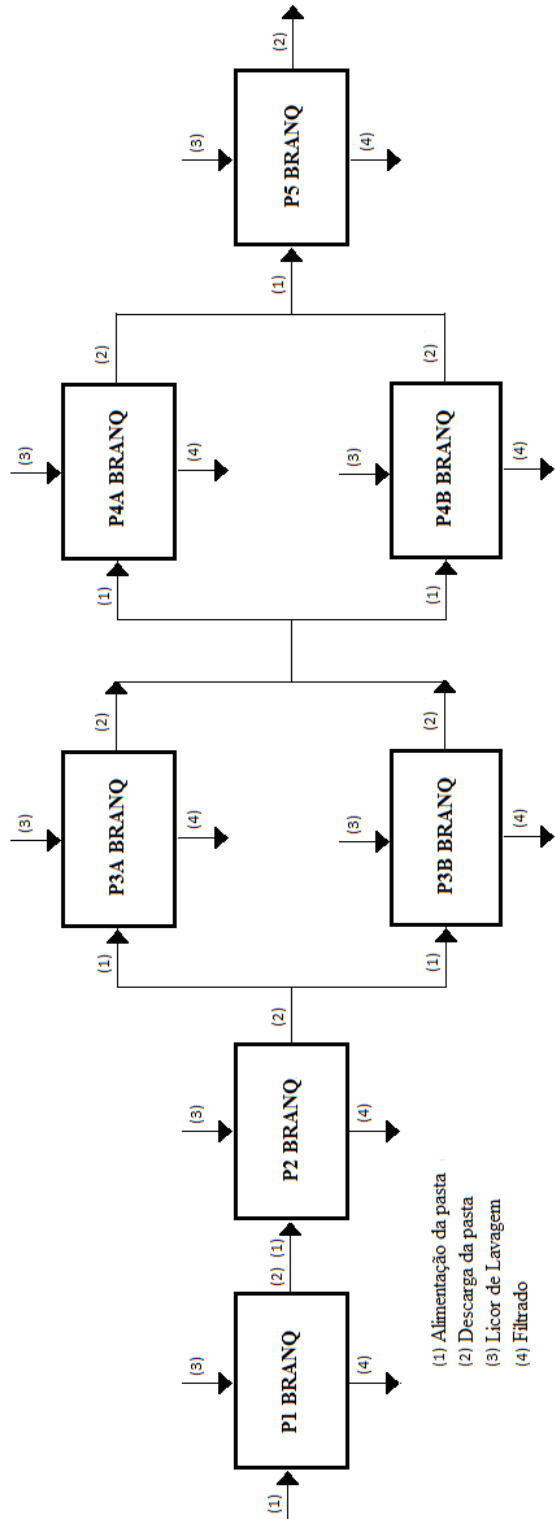


Figura 27 - Esquema representativo dos pontos de recolha das amostras na linha BRANQ.

### 3.1 Consistência de alimentação e de descarga

A consistência é determinada nas amostras de pasta de entrada (alimentação) e de saída (descarga) de cada equipamento de lavagem segundo o método de ensaio Celbi C(ISO)-11, método interino baseado na ISO 4119:1995<sup>30</sup>.

Para tal, uma quantidade de pasta húmida, previamente pesada, é lavada para remoção do licor presente na mesma e de modo a formar uma folha no formador de folhas (**Figura 28**), através de sucção. Uma vez que a folha resultante ainda tem alguma água de lavagem, esta é colocada numa prensa (**Figura 29**) de modo a remover o excesso de água.



**Figura 28** – Formador de folhas, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa).



**Figura 29** – Prensa, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa).

Coloca-se a folha formada na estufa a uma temperatura de  $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  até peso constante, para posteriormente pesar e verificar a sua consistência pela **Equação 39**.

$$C (\%) = \frac{m_{seca}}{m_{húmida}} * 100 \quad (39)$$

$C$  – consistência da pasta, expressa em percentagem;

$m_{seca}$  – peso, expresso em gramas, da amostra seca;

$m_{húmida}$  – peso, expresso em gramas, da amostra húmida.

### 3.2 Carência Química de Oxigénio (CQO)

Esta análise é realizada nas amostras de pasta e de licor, tanto à entrada como à saída de cada equipamento de lavagem, segundo o método de ensaio Celbi E-12. No caso das amostras de licor não é necessário nenhum tratamento prévio, já no caso das amostras de pasta, é necessário esse tratamento segundo o método SCAN-CM 45:00<sup>31</sup>, para que estas estejam livres de fibras de modo a realizar a leitura no espectrofotómetro.

Segundo este método, uma quantidade de amostra de pasta colhida é previamente pesada e diluída em 2000 mL de água. A suspensão de pasta é desfibrada num desfibrador de pasta (**Figura 30**) durante cerca de 10 minutos sendo no final recolhido 500 mL dessa solução resultante. Esta é filtrada por sucção num kitazato equipado com um funil de Buchner e um papel de filtro *Whatman* nº41 previamente seco na estufa a  $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e pesado, sendo a pasta lavada com 300 mL de água limpa. Após a filtração, o papel de filtro contendo a pasta é seco na estufa a  $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  até peso constante e pesado, já o filtrado resultante é transferido para



**Figura 30** - Desfibrador de pasta, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa).

um balão de diluição de 1000 mL, verificando se a solução se encontra livre de fibras para realizar a leitura no espectrofotómetro, segundo o seguinte método Dr. Lange, método de ensaio Celbi E-12.

Neste método são utilizados tubos adequados para a leitura no espectrofotómetro de Lange que se encontra na **Figura 31**. Estes tubos contêm uma solução *stock* de dicromato de potássio, á qual são adicionados 2 mL da solução a analisar, no caso de amostras de pasta tem-se a solução obtida pelo método anterior, ou diretamente no caso das amostras de licor de lavagem ou filtrado, ocorrendo, posteriormente, uma reação de oxidação. É adicionado também 0,2 mL de sulfato de mercúrio (II) e colocados os tubos num forno (**Figura 32**) a  $148^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas. Após esse tempo, as amostras são arrefecidas até á temperatura ambiente para que se possa proceder á sua leitura no espectrofotómetro de Lange, com o comprimento de onda adequando para a gama de solução de dicromato de sódio utilizada. Caso a leitura se enquadre acima da gama de trabalho, que pode ser evidenciada na curva de

calibração respetiva (**Anexos, Figura 59**), é necessário diluir a amostra. Após a leitura da absorvância, é verificada a carência química de oxigénio segundo a **Equação 40**.



**Figura 31** – Espectrofotómetro Lange equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa).



**Figura 32** –Forno, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa).

$$CQO = \frac{V * (X - X_0)}{m * 1000} \quad (40)$$

*CQO* – carência química de oxigénio, expressa em quilogramas por tonelada de pasta absolutamente seca (conversão para tonelada de pasta seca ao ar por multiplicação do fator numérico 0,9);

*V* – volume total utilizado nas lavagens e na filtração, expresso em mililitros;

*X* –leitura de absorvância da amostra no espectrofotómetro de Lange;

*X*<sub>0</sub> –leitura de absorvância do branco no espectrofotómetro de Lange;

*m* – peso da pasta seca, expressa em gramas;

1000 – fator numérico de conversão de mililitros para litros.

Após a primeira leitura das amostras provenientes das prensas 3A (P3A BRANQ), 3B (P3B BRANQ), 4A (P4A BRANQ), 4B (P4B BRANQ) e 5 (P5 BRANQ) da linha do BRANQ., foi verificado que os valores encontravam-se abaixo da gama de trabalho para a solução *stock* usada, pelo que foi necessário proceder-se á construção de uma curva de calibração adequada para a leitura das amostras, segundo o método ISO 15705:2002<sup>32</sup>, tendo sido obtida a curva de calibração presente nos **Anexos, Figura 60**, para a solução *stock* de dicromato de potássio da gama mais baixa.

### 3.3 Perdas de Fibras

Esta análise efetua-se nas amostras de filtrado de cada equipamento de lavagem e nas amostras de efluente provenientes das áreas de lavagem, crivagem e deslenhificação com oxigénio, branqueamento e máquina de secagem, segundo o método de ensaio Celbi C-63.

No formador de folhas, **Figura 28**, coloca-se um papel de filtro *Filter-lab* 150 mm previamente seco na estufa a  $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Transfere-se 250 mL da amostra de filtrado para o formador de folhas, lavando as fibras presentes na amostra por sucção. Dobra-se o papel de filtro com as fibras em quatro partes e coloca-se na estufa a  $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  até peso constante, sendo pesado posteriormente. O cálculo das fibras presentes no filtrado é efetuado segundo a **Equação 41**.

$$PF = \frac{(p' - p)}{0,250} \quad (41)$$

*PF* – perda em fibras, expresso em miligramas por litro;

*p'* – peso do papel de filtro seco com as fibras, expresso em miligramas;

*p* – peso do papel de filtro seco, expresso em miligramas;

0,250 – fator numérico de conversão de mililitros a litros.

### 3.4 Teor em Sódio (Na) e Sulfato de Sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

A determinação do teor em sódio e sódio na forma de sulfato de sódio é realizada nas amostras de efluente provenientes das áreas de lavagem, crivagem e deslenhificação com oxigénio, branqueamento e máquina de secagem, segundo o método Celbi A-23, método interino baseado na SM 3500-Na<sup>33</sup>.

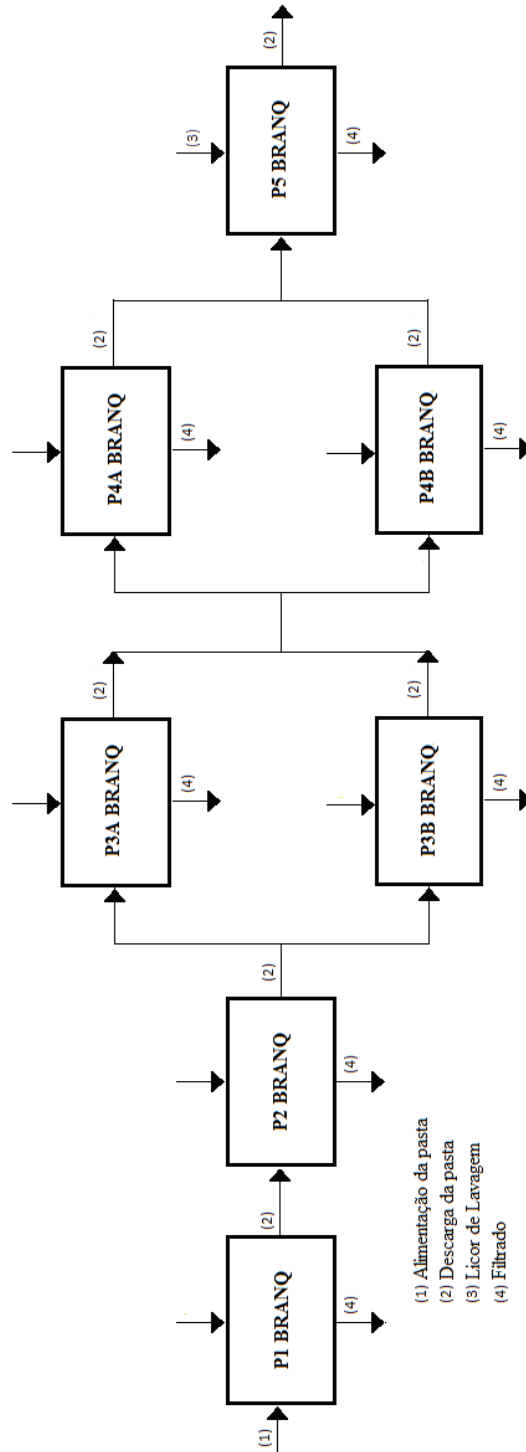
Esta análise é efetuada diretamente da amostra usando o fotómetro de chama (**Figura 33**). Caso a leitura esteja fora da gama utilizada, procede-se á diluição da amostra. Apenas se modifica o padrão utilizado caso se esteja a analisar sódio ou sulfato de sódio. O valor é obtido em absorvância pelo que recorre-se á curva de calibração para o padrão em causa (**Anexos, Figuras 61 e 62**), de modo a obter o valor em termos de concentração, mg /L.



**Figura 33** - Fotómetro de chama, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa).

### 3.5 Teor em Cálcio (Ca)

Esta análise é realizada em amostras de pasta e licor recolhidas em cada equipamento de lavagem na área do branqueamento segundo o método SCAN-CM 38:05<sup>34</sup>. Na **Figura 34** está evidenciado o local e quais as amostras que foram recolhidas para esta análise.



**Figura 34** – Esquema representativo do local de recolha das respetivas amostras para a análise do cálcio na área do branqueamento

A amostra Condensados A (Cond. A) provém da área de evaporação da fábrica, onde são reaproveitados os licores resultantes do cozimento da madeira através da evaporação, concentração e queima dos mesmos, com o objetivo de produzir energia e obter novamente o hidróxido de sódio e o sulfureto de sódio (**Figura 22**).

No caso das amostras de licor, estas apenas são filtradas previamente num peneiro de fibras (**Figura 35**) onde se obtém a amostra livre de matéria suspensa para proceder á leitura do cálcio total presente por espectroscopia de absorção atómica. Parte da amostra (cerca de 200 mL) são filtrados por papel *Millipore* (**Figura 36**), sob vácuo, permitindo a leitura do cálcio dissolvido também por espectroscopia de absorção atómica. A diferença entre estes resultados permite calcular o cálcio precipitado.



**Figura 35** - Peneiro de fibras, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa).



**Figura 36** – Filtração com papel Milipore, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa).

No caso das amostras de pasta, estas são secas na estufa a 105°C, de preferência durante dois dias, sendo posteriormente arrefecidas no exsiccador. Pesar 10,0 g de pasta para um copo previamente identificado, seco e tarado e levar a amostra para a incineradora (**Figura 37**), com uma temperatura de 430°C, aumentando-a gradualmente até que a amostras fiquem queimadas (**Figura 38**).



**Figura 37** – Incineradora, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa).



**Figura 38** – Aspeto das amostras a queimar (fotografia obtida com permissão da empresa).



Após a queima, colocar o copo com a amostra cuidadosamente na mufla (**Figura 39**) à temperatura de 575°C, com a *hotte* ligada, até obter a amostra em cinzas (**Figura 40**).



**Figura 39** – Mufla, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa).



**Figura 40** – Amostras em cinzas, após queima na mufla (fotografia obtida com permissão da empresa).

Deixar as amostras arrefecer num exsiccador. Posteriormente, retomar a amostras em 5 mL de ácido clorídrico (HCl) 1:1, cuidadosamente e levar á secura num banho a 100°C (**Figura 41**), repetindo este processo mais uma vez. Adicionar novamente 5 mL de HCl 1:1 e aquecer até dissolver a amostra, se necessário utilizar água. Colocar a solução num balão de diluição de 100 mL e aferir com água.



**Figura 41** – Secura das amostras no banho a 100°, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa).



**Figura 42** –Espectrómetro de absorção atômica, equipamento existente no laboratório da Celbi (fotografia obtida com permissão da empresa).

Após a preparação das amostras, é realizada a leitura do cálcio no espectrómetro de absorção atômica (**Figura 42**), com os padrões necessários para a construção da curva de calibração no próprio equipamento (**Anexos, Figura 63**), adicionando a cada padrão 1 mL

de lantânio, para a remoção de interferentes na chama, aos 10 mL de cada padrão e 10 mL de amostra.

No caso das amostras que não se enquadram na reta de calibração obtida, foram criados padrões de gama mais baixa para a leitura das amostras (**Anexos, Figura 64**). No caso das amostras de filtrado e licor de lavagem, verificou-se a formação de um precipitado, pelo que foi necessário adotar o método da adição de padrão para o caso destas amostras. Este método está indicado no manual do equipamento<sup>35</sup>, em que apenas se mistura num 5 mL da amostra em 5 mL de cada padrão e um copo com 5 mL de água e 5 mL da amostra. A leitura começa a ser feita pelo copo com a amostra e a água, seguida do padrão de menor concentração até ao de maior concentração, sendo que, o último padrão a ser lido é o valor de cálcio presente na amostra em causa. Para cada amostra é necessário fazer uma curva de calibração, tendo como exemplo a **Figura 65**, nos **Anexos**.

## 4. Resultados e discussão

O objetivo deste trabalho teve como foco a caracterização analítica de correntes processuais numa linha de produção de pasta, através da recolha de amostras durante o processo de produção, com ênfase na linha de lavagem, crivagem e deslenhificação com oxigénio (LCO) e na linha do branqueamento (BRANQ). As análises a estas amostras permitiram avaliar a eficiência de lavagem das prensas de cada linha através da análise da consistência e da carência química de oxigénio, bem como a avaliação de perdas para o processo, nomeadamente perdas em fibras, sódio e sódio na forma de sulfato de sódio, e também a avaliação do teor em cálcio na linha do branqueamento, sendo este um elemento prejudicial ao normal funcionamento das prensas, uma vez que pode formar carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) resultando em incrustações.

A fábrica opera com o princípio de lavagem em contracorrente, o que permite que a pasta contacte sempre com um licor de lavagem mais limpo no último andar de lavagem. Os parâmetros de lavagem como o pH, a entrada de ar e a temperatura apresentam valores com pouca alteração em cada fase do processo, pelo que apenas se incide este estudo nos parâmetros do fator de diluição e da consistência, tanto de alimentação como de descarga, onde se verifica uma maior variação.

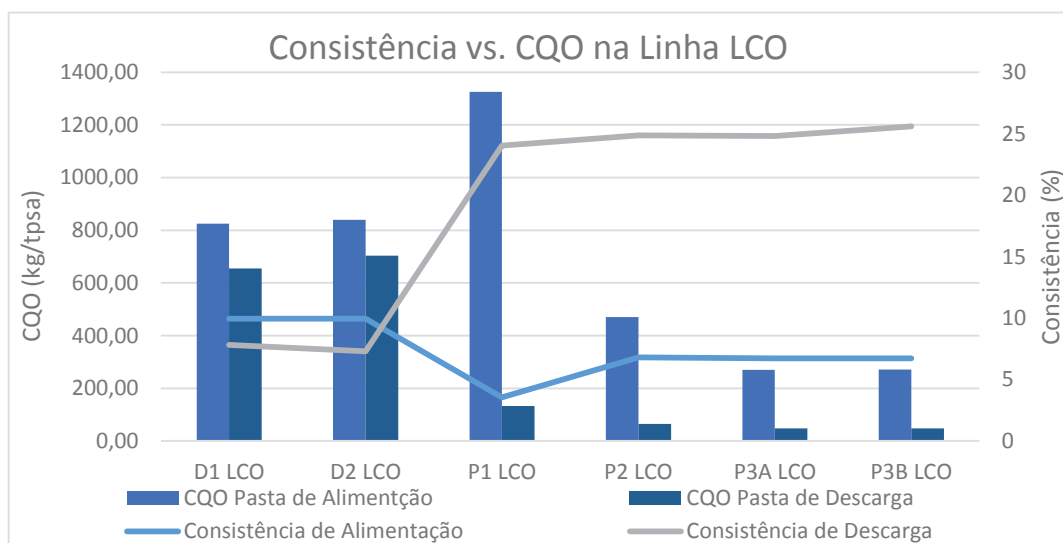
Durante o estágio houve, por vezes, algumas complicações no processo que não permitiram a colheita de amostras no entanto, é de salientar a pequena paragem do processo de produção nos dias 2 e 3 de fevereiro, em que houve lavagem, com jatos de água a alta pressão, dos coletores de licor de lavagem das prensas 1 e 2 da linha LCO, prensas 3A e 3B da linha BRANQ e substituição de alguns chuveiros de lavagem da prensa 2 da linha LCO com o objetivo de aumentar o fator de diluição. Também foram lavados os rolos das prensas 3A e 3B da linha LCO com o propósito de aumentar a capacidade de drenagem da pasta e, consequentemente, a consistência; foi também substituída a banda de encosto de rolos da prensa 4A da linha BRANQ, com o intuito de aumentar a pressão no “nip”, aumentando assim a consistência. Todos estes aspetos visam melhorar o desempenho global da linha de produção de pasta, sendo pertinente uma breve caracterização desta melhoria. No entanto, estes aspetos foram evidenciados de forma mais clara após da realização da paragem anual da fábrica, entre os dias 9 e 22 de abril, onde foram lavadas as prensas de cada linha com jatos de água a alta pressão, nomeadamente os rolos, os coletores de alimentação da pasta e

os coletores de licor de lavagem. Foram também instalados chuveiros de maior diâmetro nos coletores de lavagem das prensas 1 e 2 da linha LCO e efetuada a manutenção geral de todas as prensas. Em paralelo, foi também remodelado o processo de cozimento da madeira que irá permitir um maior fator de diluição no fundo do digestor, com o objetivo de minimizar o consumo de reagentes no branqueamento. No dia 20 de maio foi lavado o difusor 2 com uma solução que promove a remoção das incrustações de  $\text{CaCO}_3$ .

Seguidamente são apresentados e discutidos os resultados de cada uma das análises efetuadas, com algum interesse nos resultados obtidos antes e após a paragem anual.

#### 4.1 Linha de Lavagem, Crivagem e Deslenhificação com Oxigénio (LCO)

A análise da consistência e CQO nesta linha, permitiram obter os resultados apresentados nas **Tabelas 5 a 10** que se encontram nos **Anexos**.

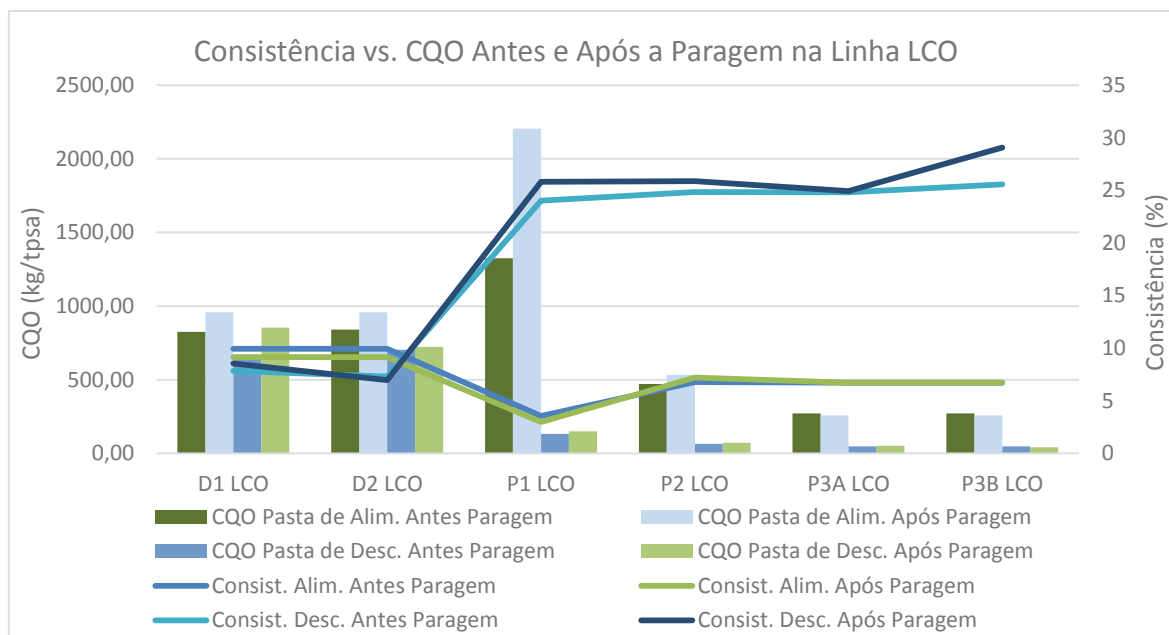


**Figura 43** – Gráfico dos resultados obtidos para a consistência e CQO nos dois difusores e prensas que constituem a linha LCO.

Em análise à **Figura 43** verifica-se que, no caso dos difusores (D1 LCO e D2 LCO), a consistência de alimentação é superior à de descarga como era de esperar, uma vez que este equipamento não possui de uma zona de prensagem como é o caso das prensas (P1 LCO, P2 LCO, P3A LCO e P3B LCO), onde a pasta de descarga apresenta uma consistência mais elevada que a pasta de alimentação. No entanto, e de acordo com os resultados obtidos nas **Tabelas 5 a 10** da secção dos **Anexos**, tanto nos difusores como nas prensas, constata-se que para valores de consistência de descarga superiores, a pasta apresenta valores de CQO mais

baixos e, por outro lado, para fatores de diluição positivos a pasta também apresenta valores de CQO mais baixos e consistência mais elevada. O parâmetro do fator de diluição é muito variável pois depende do caudal de licor de lavagem da pasta e do caudal de licor que acompanha a pasta à saída (**Equação 30**), que apresentam alguma irregularidade (**Anexos, Tabelas 5 a 10**). Assim, a situação ideal passa pela obtenção de pasta de descarga com uma consistência superior à de alimentação, operando a fatores de diluição positivos.

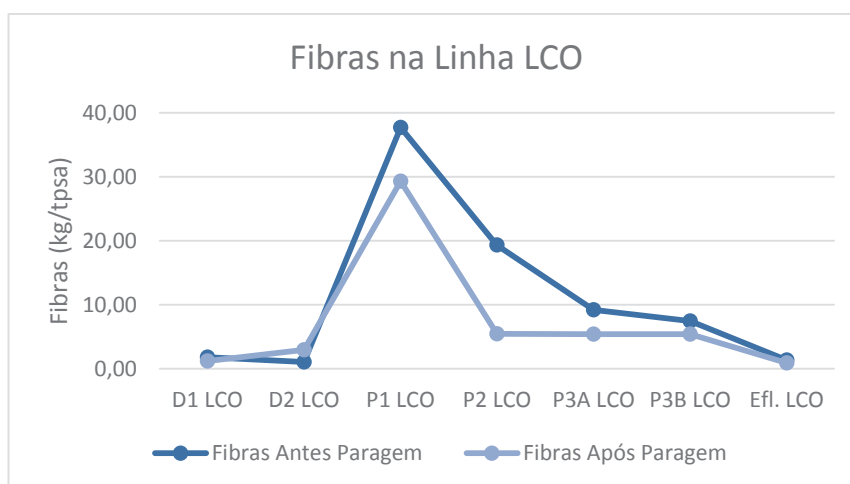
Em relação aos valores obtidos antes e após a paragem anual, verifica-se que a consistência de alimentação, já a consistência de descarga melhorou cerca de 5%, como se pode observar na **Figura 44**.



**Figura 44** – Gráfico dos resultados obtidos para a consistência e o CQO, antes e após a paragem anual da fábrica, na linha LCO.

Relativamente ao CQO da pasta de alimentação, este aumentou nos dois difusores e nas prensas 1 e 2 (P1 LCO e P2 LCO, respetivamente), no entanto diminuiu ligeiramente para as prensas 3A e 3B (P3A LCO e P3B LCO, respetivamente) o que significa que as prensas anteriores (1 e 2) estão a lavar na sua máxima eficiência, resultando numa pasta mais limpa, tendo consequências positivas para a linha do BRANQ no que diz respeito à quantidade de reagentes utilizados no processo de branqueamento da pasta. Quanto ao CQO da pasta de descarga, manteve-se próximo dos valores verificados antes da paragem anual da fábrica. No entanto, e em geral, o CQO na linha LCO aumentou em cerca de 22 % após a paragem, o que pode ser devido à remodelação do processo de cozimento.

Relativamente às fibras que se perdem durante o processo na linha LCO, cerca de 12,77 kg/tpsa em fibras são perdidas nos equipamentos desta linha, verificando-se que a prensa 1 (P1 LCO) é a que mais contribui para essas perdas pois a pasta que é alimentada a esta prensa apresenta menor consistência e, portanto, mais facilmente se perdem as fibras no licor removido (filtrado). No entanto, e uma vez que a fábrica opera em contracorrente, estas fibras podem ser posteriormente aproveitadas pelo equipamento a que o filtrado tem destino, verificando-se que apenas as fibras do efluente LCO (**Figura 45 e Tabela 22, Anexos**) é que são realmente perdidas no processo, correspondendo a cerca de 1,38 kg /tpsa.



**Figura 45** – Gráfico dos resultados obtidos para as fibras, antes e após a paragem anual da fábrica na linha LCO.

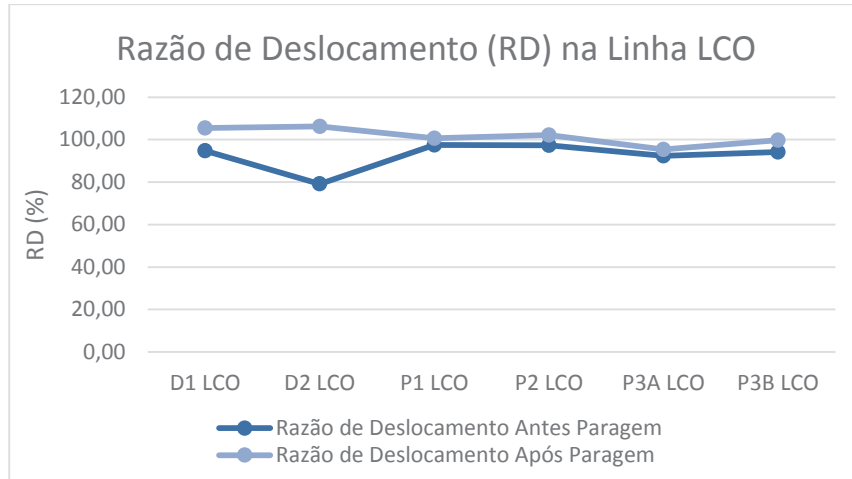
Relativamente á paragem anual, obteve-se um ganho de cerca de 35% em fibras perdidas pelos equipamentos, bem como nas que são perdidas pelo efluente da linha LCO, respetivamente 8,30 kg/tpsa e 0,90 kg/tpsa. Quanto à prensa 1, verifica-se a mesma situação de perda elevada em fibras nesta prensa, no entanto uma perda menor à verificada antes da paragem anual.

	Sódio (kg/tpsa)	Sulfato de Sódio (kg/tpsa)
Antes Paragem	1,35	1,88
Após Paragem	0,30	0,66

**Tabela 3** – Resultados obtidos para o sódio, antes e após a paragem anual da fábrica na linha LCO.

Em termos de perdas em sódio no efluente da linha LCO, antes e após a paragem anual da fábrica, verifica-se um ganho de cerca de 78% em sódio e de 65 % em sódio na forma de sulfato de sódio (**Anexos, Tabelas 23 e 24**). Esta análise torna-se relevante pelo facto de ser um dos elementos utilizado no processo de cozimento da madeira.

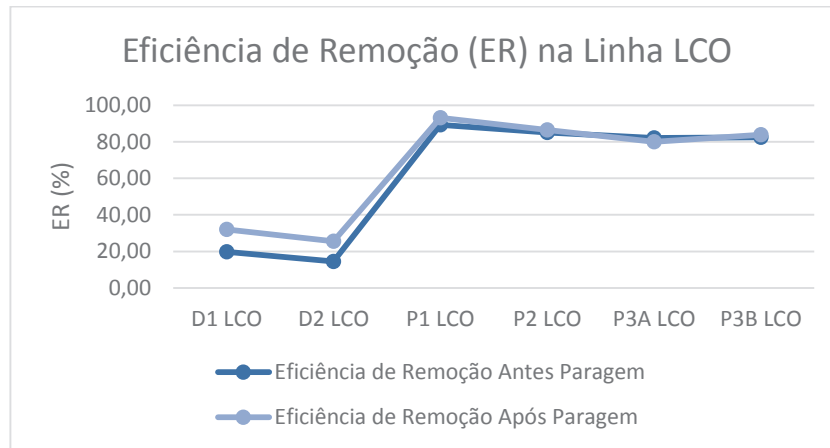
Os seguintes gráficos são correspondentes aos parâmetros de rendimento e eficiência dos equipamentos, comparando valores antes e após a paragem anual. Entende-se por razão de deslocamento, o desempenho ideal de um equipamento de lavagem para remover o mais eficientemente possível, a matéria orgânica não desejável na manta de pasta.



**Figura 46** – Gráficos dos resultados obtidos para a razão de deslocamento, antes e após a paragem anual da fábrica na linha LCO.

Assim, e com a observação da **Figura 46** e das **Tabelas 5 a 10** da secção dos **Anexos**, verifica-se que todos os equipamentos estão a trabalhar com uma eficiência elevada a rondar os 93%, ou seja, conseguem deslocar uma elevada quantidade de matéria não desejável em cada estágio de lavagem. Apenas o difusor 2 (D2 LCO) apresenta uma razão de deslocamento próxima dos 80%, em consequência do teor em CQO ligeiramente elevado que a pasta de descarga deste apresenta, como se verifica na **Figura 43**. Também se pode concluir que após a paragem anual da fábrica, a lavagem e manutenção das prensas permitiram aumentar a sua eficiência de lavagem em termos de deslocamento para cerca de 100%.

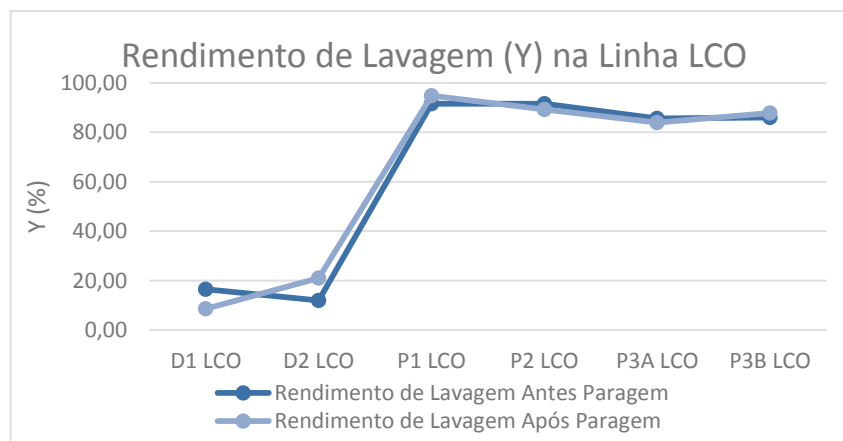
A eficiência de remoção relaciona a quantidade de matéria orgânica que entra e sai do equipamento de lavagem, pelo que, quanto maior a eficiência de remoção, maior quantidade de matéria é removida da manta de pasta.



**Figura 47** – Gráfico dos resultados obtidos para a eficiência de remoção, antes e após a paragem anual da fábrica na linha LCO.

Assim, a **Figura 47** e as **Tabelas 5 a 10** da secção dos **Anexos** mostram uma remoção mais baixa para os difusores (D1 LCO e D2 LCO) do que para as prensas (P1 LCO, P2 LCO, P3A LCO e P3B LCO) uma vez que estes apenas deslocam a quantidade de matéria orgânica na pasta com um licor de lavagem proveniente dos estágios de lavagem seguintes. Como não possuem de uma zona de prensagem, esse licor de lavagem fica presente na pasta que, apesar de conter menos matéria orgânica, este não é removido como no caso das prensas. Para os difusores, a eficiência de remoção ronda os 17%, verificando-se uma melhoria após a paragem anual da fábrica fixando-se nos 29%. Relativamente às prensas, estas removem a matéria orgânica com uma eficiência de 85%, melhorando apenas 1% após a paragem.

Desta forma, e como se pode constatar pela **Figura 48** e os resultados obtidos nas **Tabelas 5 a 10** da secção dos **Anexos**, o rendimento de lavagem dos difusores é muito inferior ao das prensas pelo que é colocado sempre no início das linhas.

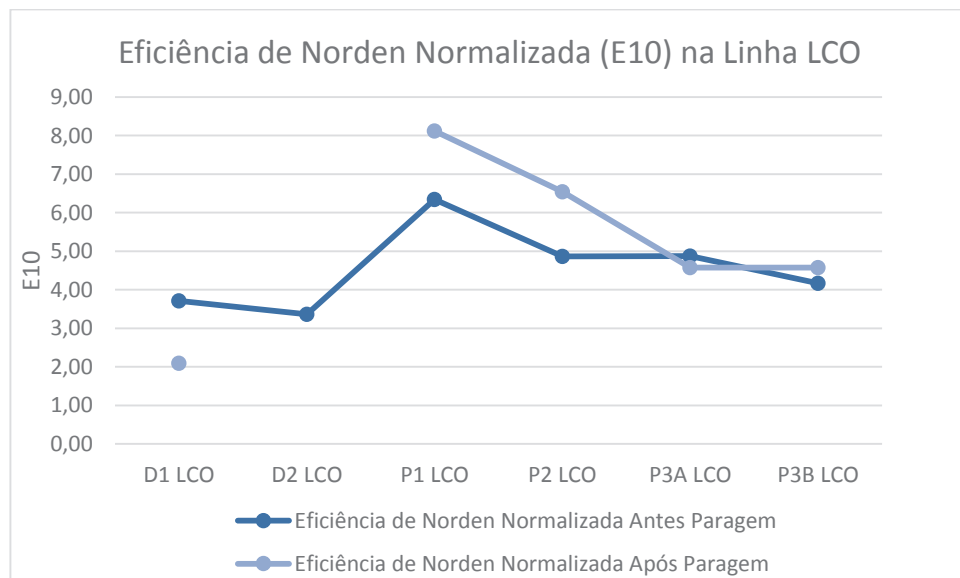


**Figura 48** – Gráfico dos resultados obtidos para o rendimento de lavagem, antes e após a paragem anual da fábrica na linha LCO.



Verifica-se que o rendimento de lavagem para os difusores ronda os 14%, no entanto para as prensas ronda os 89%. Também se conclui que o difusor 1 (D1 LCO) estava a lavar melhor a pasta que o difusor 2 (D2 LCO) antes da paragem, verificando-se o contrário após a paragem. Esta melhoria é devida á lavagem do difusor 2 após a paragem. Já as prensas, após a paragem, continuam a operar a valores de 90% de rendimento.

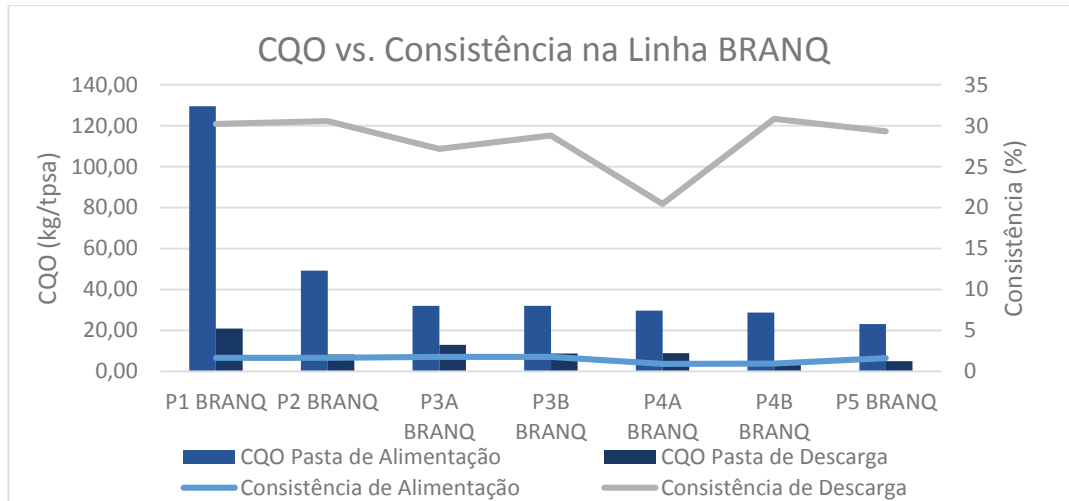
Quanto ao parâmetro da eficiência de Norden normalizada, subentende-se como o número de estágios ideais de lavagem. Este valor é muito variável de dia para dia, como se pode constatar nos resultados obtidos (**Tabelas 5 a 10, Anexos**). Com a análise à **Figura 49**, pode-se concluir que a eficiência de Norden normalizada é superior nas primeiras prensas do que nas últimas como era de esperar pois a pasta encontra-se mais suja ao início do que no fim, sendo necessários cada vez menos estágios de lavagem para obter a pasta com as características desejáveis. Em relação à lavagem feita nos equipamentos durante paragem anual da fábrica, verifica-se que nos difusores, apenas o difusor 1 (D1 LCO) obteve um valor positivo para o número de estágios ideais pelo que não foi possível concluir nada sobre o difusor 2 (D2 LCO), já quanto às prensas, os valores obtidos fora mais elevados, cerca de 5 antes da paragem para 7-8 após a paragem, uma vez que se verifica uma maior quantidade de matéria orgânica na pasta principalmente nas duas primeiras prensas (P1 LCO e P2 LCO).



**Figura 49** – Gráfico dos resultados obtidos para a eficiência de Norden normalizada, antes e após a paragem anual da fábrica na linha LCO.

## 4.2 Linha de Branqueamento (BRANQ)

Através da análise da consistência e do CQO nesta linha foram obtidas os resultados expostos nas **Tabelas 11 a 17** que se encontram nos **Anexos**. Iniciando com a observação do gráfico presente na **Figura 50**.

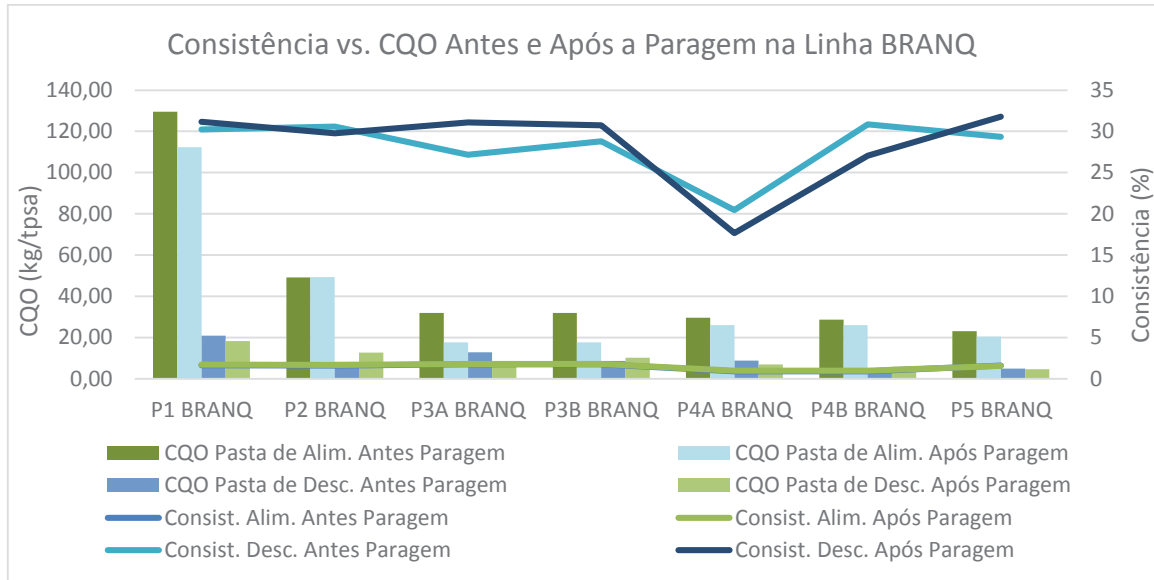


**Figura 50** – Gráfico dos resultados obtidos para a consistência e o CQO nas prensas que constituem a linha BRANQ.

Pode verificar-se a mesma tendência observada para a linha LCO, em que o CQO vai diminuindo ao longo da linha. Já no caso da consistência, esta mantém-se semelhante em toda a linha como o esperado uma vez que as prensas tem uma consistência de alimentação entre 3-5% e uma consistência de descarga a rondar os 30 %, á exceção da prensa 4A (P4A BRANQ) com uma consistência de descarga próxima dos 20%. Este facto tem consequências na pasta de descarga pois, como o gráfico demonstra, a pasta de descarga tem mais matéria orgânica que a pasta de descarga da prensa 4B (P4B BRANQ), uma vez que estas funcionam em paralelo. Pode então concluir-se que esta prensa está a lavar menos eficientemente a pasta, em comparação com a prensa 4B (P4B BRANQ).

Analisando a **Figura 50** e as **Tabelas 11 a 17** da secção dos **Anexos**, verifica-se que para consistências elevadas, a pasta de descarga apresenta valores mais baixos de CQO e, operando a fatores de diluição positivos, esta apresenta valores de CQO inferiores e uma consistência mais elevada, nunca esquecendo dos caudais de licor que apresentam uma irregularidade elevada (**Anexos, Tabelas 11 a 17**). Assim, a situação ideal consiste na obtenção de pasta de descarga com elevada consistência, operando a fatores de diluição positivos, em que a quantidade de licor na pasta de descarga é inferior à quantidade de licor de lavagem.

A **Figura 51** representa a consistência e o CQO, antes e o após a paragem anual da fábrica de modo a verificar as melhorias ocorridas após a lavagem e manutenção dos equipamentos que constituem esta linha.

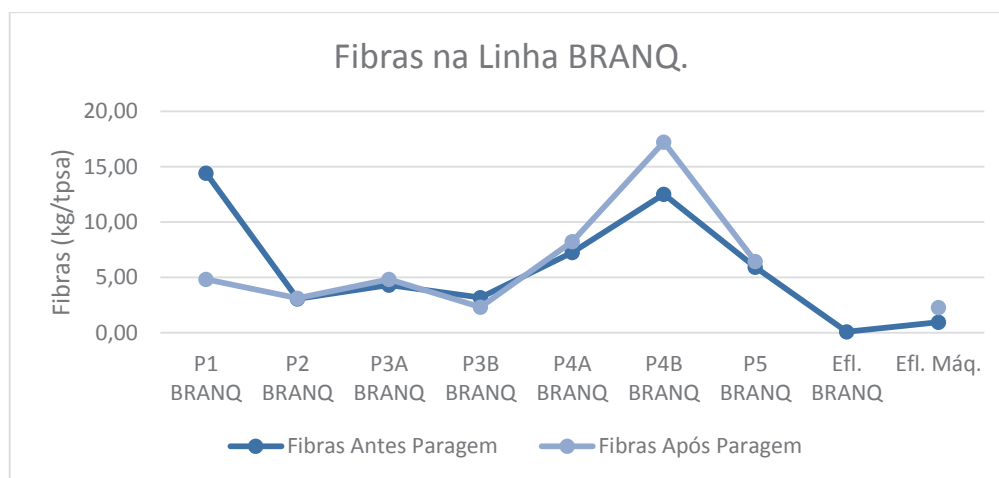


**Figura 51** – Gráfico dos resultados obtidos para a consistência e o CQO, antes e após a paragem anual da fábrica, na linha BRANQ.

Desta forma, e com ajuda das **Tabelas 11 a 17** na secção dos **Anexos**, verifica-se uma melhoria significativa no que diz respeito ao CQO da prensa 1 (P1 BRANQ) principalmente na pasta de alimentação. Este facto deve-se às melhorias verificadas na linha LCO, em que a pasta que sai desta linha apresenta menor teor em CQO, constatado na pasta de alimentação da prensa 1 da linha do BRANQ. Após esta prensa, a pasta passou por um estágio de dióxido de cloro com o objetivo de oxidar a lenhina e branquear a pasta. No entanto, a prensa seguinte (P2 BRANQ) continua a lavar da mesma forma, aumentando um pouco a matéria orgânica que fica na pasta de descarga. Em compensação, as prensas 3A (P3A BRANQ) e 3B (P3B BRANQ) que funcionam em paralelo, estão a funcionar melhor, principalmente a prensa 3A. Este fato deve-se ao estágio de peróxido de hidrogénio, oxigénio e hidróxido de sódio a que a pasta esteve sujeita antes das prensas, diminuindo o CQO na pasta de alimentação e de descarga. No que respeita às prensas 4A e 4B (P4A BRANQ e P4B BRANQ, respetivamente), a pasta foi sujeita a estágio de dióxido de cloro, tendo sido alimentada às prensas com uma consistência inferior à das restantes prensas da linha, uma vez que funcionam em sequência (**Figura 24**). Em termos de CQO, esta diminuiu ligeiramente após a paragem, e a consistência de descarga na prensa 4A está muito mais baixa que na 4B, apesar desta também ter diminuído após a paragem. Desta forma, pode-se concluir que a

prensa 4A não se encontra a funcionar corretamente. Em relação à prensa 5 (P5 BRANQ) esta funciona de igual forma e este facto deve-se à pouca matéria orgânica existente nesta fase do processo, sendo que a pasta passou por um estágio de peróxido de hidrogénio antes da mesma, com o objetivo de aumentar a brancura da pasta. Em termos de consistência de alimentação no geral, pode-se concluir que esteve dentro dos mesmos valores após a paragem, já a consistência de descarga melhorou cerca de 5% na linha BRANQ. Para o CQO em geral, evidenciou-se uma melhoria de cerca de 10% após a paragem anual da fábrica.

Relativamente às fibras, em todo o processo que decorre na linha BRANQ perderam-se cerca de 7,23 kg/tpsa nos equipamentos que constituem esta linha. Pode-se verificar que apenas a prensa 4B (P4B BRANQ) é a que apresenta uma maior perda em fibras uma vez que a pasta de alimentação a esta prensa tem menor consistência assim como a alimentação à prensa 4A (P4A BRANQ), no entanto este facto não se verifica para esta prensa, pelo que, esta recupera mais fibras que a prensa 4B. Tendo em conta que as fibras são aproveitadas pelo equipamento a que o filtrado tem destino, verifica-se que apenas as fibras que se perdem pelo efluente do BRANQ são realmente perdidas no processo, o que corresponde a cerca de 0,10 kg/tpsa (ver **Tabela 22, Anexos**). Relativamente às condições após a paragem anual, verifica-se um ganho de cerca de 7% em fibras perdidas pelos equipamentos desta linha, correspondente a cerca de 6,71 kg/tpsa, já no que respeita às fibras perdidas realmente pelo processo, não foi possível a colheita de amostras pois o local esteve interdito. Além destas, também foram analisadas as fibras presentes no efluente proveniente da máquina de secagem, onde se verifica uma perda de 0,95 kg/tpsa, evidenciando-se uma perda superior após a paragem, fixando-se em 2,29 kg/tpsa, um aumento de 241%.



**Figura 52** – Gráfico dos resultados obtidos para as fibras, antes e após a paragem anual da fábrica na linha BRANQ.

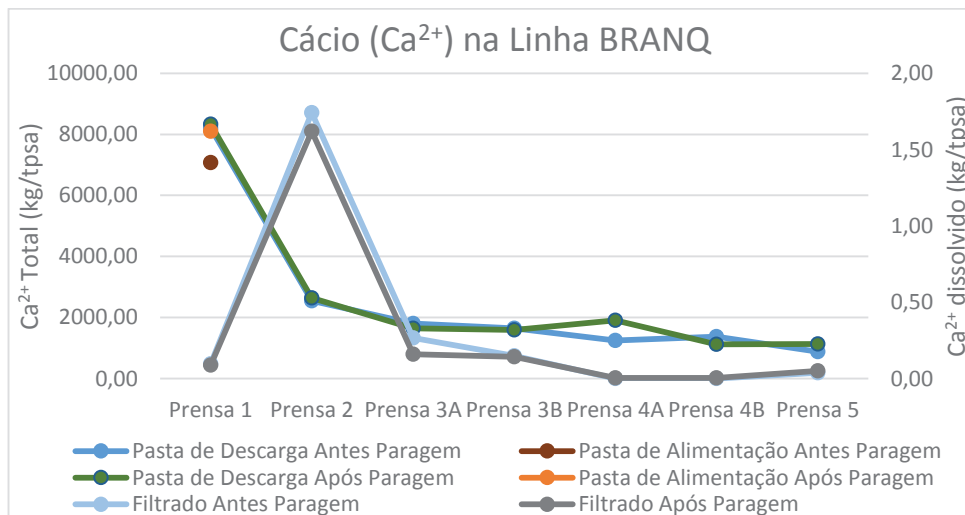
Em termos das perdas em sódio, além do efluente do branqueamento (Efluente BRANQ), também foi analisado o efluente proveniente da máquina de secagem (Efluente Máq. Sec.), obtendo-se os seguintes resultados na **Tabela 4**:

	Efluente BRANQ		Efluente Máq. Sec.	
	Sódio (kg/tpsa)	Sulfato de Sódio (kg/tpsa)	Sódio (kg/tpsa)	Sulfato de Sódio (kg/tpsa)
Antes Paragem	1,87	4,99	2,64	2,76
Após Paragem	-	-	0,66	1,90

**Tabela 4** – Resultados obtidos para o sódio, antes e após a paragem anual da fábrica na linha BRANQ e no efluente da máquina de secagem (Efluente Máq. Sec.).

Verifica-se que, para o efluente da máquina de secagem, houve uma melhoria de cerca de 75% para o sódio e de 31% para o sódio na forma de sulfato de sódio, após a paragem anual da fábrica. Para o caso do efluente do branqueamento, como o local de colheita esteve interdito, não foi possível obter nenhuma conclusão (ver **Tabelas 21 a 22, Anexos**).

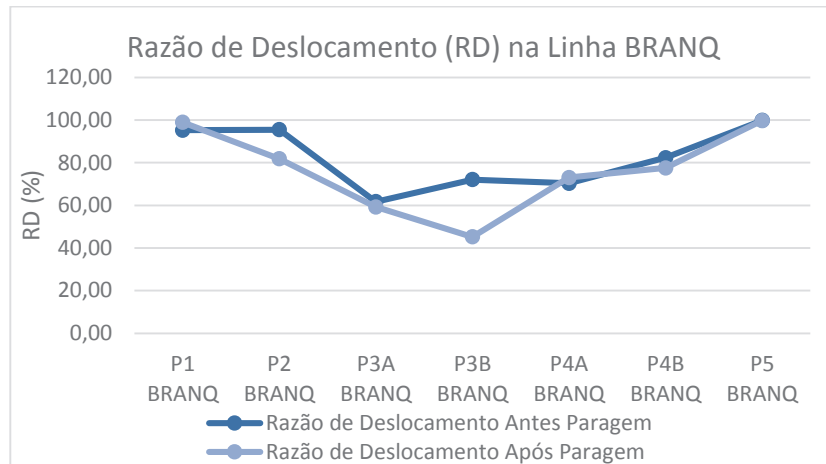
A análise ao teor em cálcio antes da paragem, a partir da **Figura 53** e da **Tabelas 25** da secção dos **Anexos**, permite verificar que a pasta de alimentação à prensa 1 tem menos cálcio que a pasta de descarga da mesma prensa. Tendo em conta que o filtrado proveniente das prensas 3A e 3B é o licor de lavagem da prensa 1, uma vez que opera-se em contracorrente e sendo este licor pertencente ao circuito básico como demonstra a **Figura 25**, também se evidencia um elevado teor em cálcio presente nas amostras de filtrado destas prensas (**Anexos, Tabela 25**), em relação ao filtrado da prensa 1, pelo que esta pequena discrepância apresentada pela pasta de descarga pode ser explicada por este facto.



**Figura 53** – Gráfico dos resultados obtidos sobre o cálcio nas prensas, antes e após a paragem anual da fábrica na linha BRANQ.

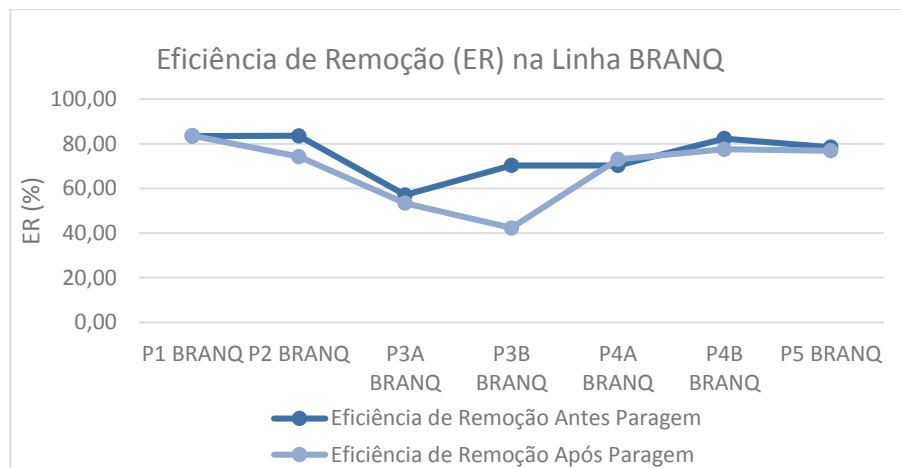
Relativamente à prensa 2, verifica-se um aumento do teor em cálcio no filtrado resultante desta prensa em relação às restantes. Tal facto indica que esta prensa tem bastantes incrustações, nomeadamente de  $\text{CaCO}_3$ , originando um maior teor em cálcio no licor extraído desta prensa. Além disso, antes da prensa 2 a pasta sofre uma etapa de acidificação com efluente residual, nomeadamente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaHSO}_4$ , que também têm o objetivo de remover metais presentes na pasta, nomeadamente o cálcio, originando assim uma elevada presença de cálcio no licor extraído da pasta. Após a paragem, e a partir da **Figura 53** e da **Tabelas 26** da secção dos **Anexos** verificou-se um decréscimo na amostra de pasta de descarga da prensa 4A e no filtrado das prensas 2 e 3A. Verificou-se também a mesma situação para o cálcio presente na pasta de descarga da prensa 1 em relação à pasta de alimentação desta mesma prensa, antes da paragem anual da fábrica, bem como o aumento do cálcio presente no filtrado da prensa 2. Deste modo, o cálcio total presente na pasta de descarga aumentou após a paragem cerca de 4%, já o cálcio total presente nas amostras de filtrado diminuiu 2%, concluindo-se que a pasta de descarga apresenta mais cálcio após a paragem.

Seguidamente encontram-se os gráficos correspondentes aos parâmetros de eficiência e rendimento dos equipamentos que constituem a linha BRANQ. Em termos de razão de deslocamento antes da paragem anual, os equipamentos estavam a lavar com uma eficiência a rondar os 82%, visto que nesta fase a quantidade de matéria orgânica presente na pasta é muito menor, evidenciando-se a eficiência dos agentes de branqueamento ( $\text{ClO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Após a paragem, a razão de deslocamento baixou para os 76% sendo uma descida pouco significativa no entanto, está em concordância pois os valores de teor em CQO também baixaram após a lavagem e manutenção das prensas. Entretanto, e com auxílio da **Figura 54** e das **Tabelas 11 a 17** da secção dos **Anexos**, verifica-se que esta descida está associada, principalmente, às prensas 2 (P2 BRANQ) e prensa 3B (P3B BRANQ).



**Figura 54** – Gráfico dos resultados obtidos para a razão de deslocamento, antes e após a paragem anual da fábrica na linha BRANQ.

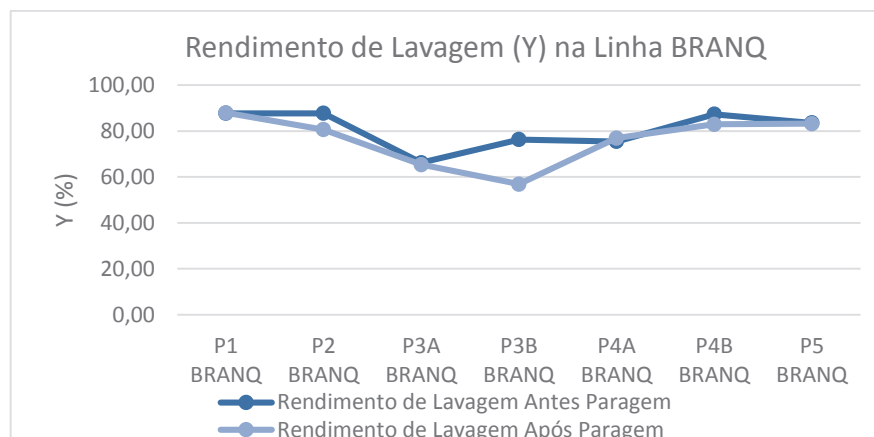
À semelhança do gráfico da **Figura 54**, a eficiência de remoção também obteve a mesma tendência, como se pode verificar pelo gráfico da **Figura 55**. Deste modo, verifica-se que as prensas 2 e 3B (P2 BRANQ e P3B BRANQ, respetivamente) também apresentam uma eficiência mais reduzida após a paragem. Assim, antes da paragem anual, a eficiência rondava os 75%, enquanto que após a paragem baixou para os 69%. Esta descida também se encontra associada à prensa 2 (P2 BRANQ) e prensa 3B (P3B BRANQ), como no caso da razão de deslocamento (ver **Tabelas 11 a 17** da secção dos **Anexos**).



**Figura 55** – Gráfico dos resultados obtidos para a eficiência de remoção, antes e após a paragem anual da fábrica na linha BRANQ.

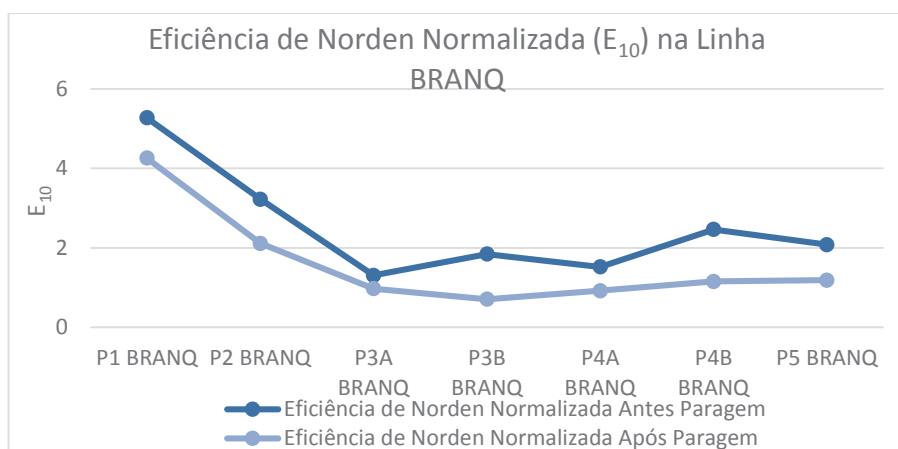
Relativamente ao rendimento de lavagem (**Figura 56** e **Tabelas 11 a 17** da secção dos **Anexos**), também segue a mesma tendência que os parâmetros anteriores. Assim, os equipamentos de lavagem que constituem a linha BRANQ tiveram um rendimento de cerca de 81% antes da paragem anual, verificando-se um decréscimo de 5% após a paragem, fixando-se nos 76%. À semelhança das conclusões anteriores, também as prensas 2 e 3B (P2

BRANQ e P3B BRANQ, respetivamente) tiveram uma influência significativa no decréscimo do rendimento de lavagem de toda a linha BRANQ.



**Figura 56** – Gráfico com os resultados obtidos para o rendimento de lavagem, antes e após a paragem anual da fábrica na linha BRANQ.

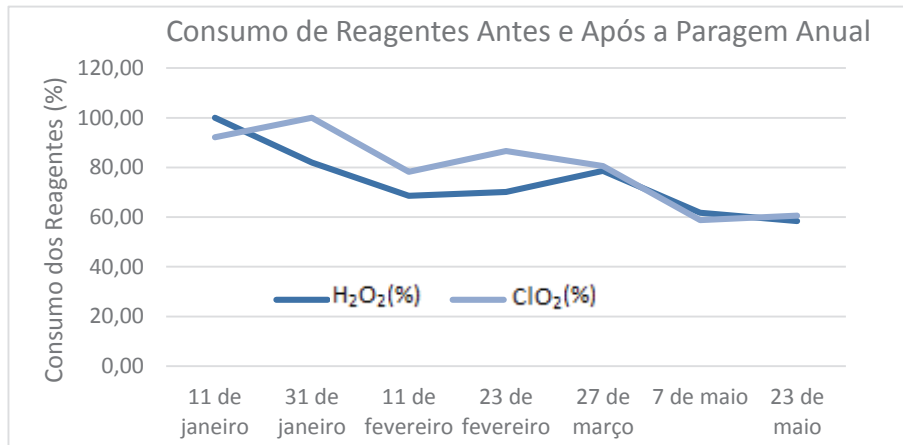
O parâmetro da eficiência de Norden normalizada é um parâmetro muito variável como se verifica pelas **Tabelas 11 a 17**, na secção dos **Anexos**. Uma vez que este parâmetro indica qual o número de estágios de lavagem ideal para que se obtenha pasta livre de impurezas, é evidente que quanto mais livre de matéria orgânica se encontra a pasta, menor será o número de estágios de lavagem necessários. Assim, e conforme os resultados apresentados na **Figura 57**, o número de estágios decresce para 1 como seria de esperar pois a quantidade de matéria orgânica que sai na pasta de descarga da prensa 5 (P5 BRANQ) é relativamente muito baixa. Verifica-se que, antes da paragem, as prensas 3B e 4B apresentavam valores mais elevados que as prensas que funcionam em paralelo, respetivamente a 3A e 4A, no entanto após a paragem essa situação já não se evidencia pelo que se verifica uma melhoria na lavagem da pasta nestas prensas.



**Figura 57** – Gráfico dos resultados obtidos para a eficiência de Norden normalizada, antes e após a paragem anual da fábrica na linha BRANQ.



No que respeita ao consumo de reagentes na linha de branqueamento, após a paragem anual da fábrica foi verificada uma diminuição como esperado, uma vez que a diminuição de CQO na linha LCO levou a uma diminuição dos reagentes necessários para remover a lenhina residual ainda presente na manta de pasta na linha BRANQ. e, conseqüentemente, menos agentes branqueadores de pasta. Este facto é verificado através da **Figura 58** e **Tabela 27, Anexos**.



**Figura 58** – Gráfico sobre o consumo de reagentes na linha BRANQ, antes e após a paragem anual da fábrica.

Através da análise do gráfico pode concluir-se que houve uma diminuição de cerca de 28% no consumo de peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), um reagente necessário para a oxidar e branquear a pasta. No caso do dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>), que tem a função de oxidar, branquear e solubilizar a lenhina ainda presente na manta de pasta, também se verifica uma diminuição do seu consumo na ordem dos 31%, após a paragem anual da fábrica. Estes fatos são bastante positivos para a empresa, tanto a nível financeiro como a nível ambiental.



## 5. Conclusão

Tendo em conta a evolução e expansão da Celbi nos últimos anos, vários aspetos de carácter produtivo foram sendo alterados. Por esse motivo, este trabalho baseou-se na caracterização da linha de produção de pasta, com ênfase nas linhas LCO e BRANQ, em termos de análises de consistência, CQO, teor em fibras sódio e cálcio, que permitiram avaliar a produção das prensas que constituem estas linhas e caracterizar a eficiência e rendimento das mesmas.

Assim, pode-se concluir que na linha LCO os resultados obtidos para a consistência e CQO encontram-se dentro dos valores normais, verificando-se uma melhoria em termos de rendimento e eficiência após a paragem anual da fábrica, apesar do teor em CQO ter aumentado nos difusores 1 e 2 e nas prensas 1 e 2, em parte devido ao novo cozimento em fase de teste. No entanto, conclui-se que a consistência de alimentação continua nos mesmos valores após a paragem, já a consistência de descarga melhorou 5%. Relativamente ao CQO, no geral verificou-se uma melhoria de cerca de 22%. Esta melhoria também se evidencia no efluente LCO com um ganho na ordem dos 35% em fibras após a paragem, um proveito de 78% em sódio e sódio na forma de sulfato de sódio com um ganho de 65%. Os difusores estão a remover a matéria orgânica presente na pasta com uma eficiência de 17 %, melhorando para 29% após a paragem da fábrica, já as prensas melhoraram cerca de 1%, fixando o valor nos 86% de eficiência. Para o rendimento de lavagem, os difusores operam a 14% como seria de esperar pois não possuem uma zona de prensagem. No caso das prensas, o rendimento manteve-se perto dos 90% após a paragem. Relativamente à eficiência de Norden, os valores obtidos estão dentro do esperado, apesar terem aumentado para as prensas 1 e 2 após a paragem, sendo este facto devido à presença elevada de matéria orgânica na pasta.

Para o caso da linha BRANQ, os resultados obtidos estão dentro dos parâmetros normais, à exceção da prensa 4A que apresenta valores de consistência de descarga inferiores ao esperado, verificando-se um ligeiro aumento de matéria orgânica presente na pasta de descarga, quando comparada com a prensa 4B, que se encontra a funcionar com normalidade. Após a paragem, é de notar a diminuição da consistência de descarga das prensas 4A e 4B, apesar da 4B estar a produzir pasta com uma consistência superior à da 4A, sendo que o teor em CQO não aumentou devido à diminuição aparente do mesmo nas prensas anteriores da linha BRANQ. No entanto, no geral a consistência de alimentação

manteve-se dentro dos mesmos valores após a paragem, já a consistência de descarga melhorou cerca de 5%. Para o CQO evidenciou-se uma melhoria de 10% em toda a linha. Relativamente ao efluente BRANQ, nada se pode concluir acerca da sua melhoria no teor em fibras, sódio e sódio na forma de sulfato de sódio devido à impossibilidade de colheita da amostra. No entanto, relativamente ao efluente proveniente da máquina de secagem de pasta, verificou-se um aumento de 241% em perdas de fibras, já para o sódio obteve-se um ganho de 75% após a paragem anual da fábrica e de 31% para o sódio na forma de sulfato de sódio. Para o cálcio, evidenciou-se que a pasta de descarga da prensa 1 apresenta menos teor em cálcio que a pasta de alimentação desta mesma prensa devido à quantidade de cálcio presente nos filtrados das prensas 3A e 3B que são licor de lavagem desta prensa. Também se verifica que a prensa 2 apresenta uma elevada quantidade de cálcio no filtrado que indica a presença de incrustações de  $\text{CaCO}_3$ . Em termos de rendimento, ocorreu um decréscimo de 5% após a paragem fixando-se nos 76%. Tal facto é devido à diminuição do CQO que foi registada em toda a linha após a paragem, uma vez que a quantidade de matéria orgânica deslocada é menor. Em relação à eficiência de remoção, salienta-se uma eficiência a rondar os 75% para as prensas da linha BRANQ, notando-se uma diminuição da mesma após a paragem anual da fábrica devido à eficiência mais reduzida das prensas 2 e 3B, uma vez que há um aumento da presença de matéria orgânica na pasta de descarga após a paragem, fixando-se nos 69%. Sobre a eficiência de Norden, esta decresce à medida que a pasta vai ficando livre de matéria orgânica, sendo apenas de 1 na última prensa da linha BRANQ. Após a paragem este valor apesar de diminuir, mostrou ser mais estável ao longo da linha uma vez que a matéria orgânica nesta fase do processo é praticamente nula. Sobre o consumo dos reagentes  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{ClO}_2$  nesta linha, após a paragem, verificou-se uma diminuição do seu consumo em 28% e 31%, respetivamente.

Em suma, a paragem anual da fábrica teve elevada significância para o bom funcionamento de toda a linha de produção, refletindo-se numa melhoria, tanto a nível financeiro como ambiental, no que respeita ao consumo de reagentes, bem como na manutenção dos equipamentos ao longo do tempo, evitando desperdícios elevados. Deste modo, futuramente podem ser efetuados estudos complementares que visem a redução das perdas em fibras e outros elementos necessários ao processo produtivo, bem como a redução do consumo de reagentes através da otimização dos equipamentos de lavagem bem como de outros parâmetros processuais.

## 6. Referências bibliográficas

- 1 - CELPA - **Boletim Estatístico da Indústria Papeleira Portuguesa**. Lisboa : Associação da Indústria Papeleira, 2013
- 2 - **Celpa** - [Em linha] [Consult. 30 set. 2014]. Disponível em WWW:<URL:http://www.celpa.pt/>.
- 3 - SJÖSTRÖM, Eero - **Wood Chemistry – Fundamentals and Applications**. 2nd. ed. Finland : Academic Press, 1981. ISBN 0-12-647480-X.
- 4 - **Altri** - [Em linha] [Consult. 25 out. 2014]. Disponível em WWW:<URL:http://www.altri.pt/>.
- 5 - **Celbi** - [Em linha] [Consult. 22 out. 2014]. Disponível em WWW:<URL:http://www.celbi.pt/>.
- 6 - CELBI - **Relatório de Sustentabilidade**. Figueira da Foz : Celulose da Beira Industrial (Celbi) S. A., 2014
- 7 - HOLIK, H. - **Handbook of Paper and Board Edited by**. 2nd. ed. Germany : Wiley-VCH, 2013. ISBN 9788120341999.
- 8 - FERREIRA, Paulo J. T. - **Estudos de pastas kraft de Eucalyptus globulus: características estruturais e aptidão papeleira**. Coimbra : Universidade de Coimbra, 2000
- 9 - NETO, C. P. *et al.* - **Química da madeira de Eucalyptus globulus: especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento**. Aveiro : Universidade de Aveiro, 2005
- 10 - HON, D. N. S.; SHIRAIISHI, N. - **Wood and cellulosic chemistry**. 2nd. ed. U.S.A. : Marcel Dekker, Inc., 2001. ISBN 0824700244.
- 11 - BIERMANN, Christopher J. - **Handbook of Pulping and Papermaking**. New York : Academic Press, 1996. ISBN 9788120341999.
- 12 - EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. - **Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 1**. 1st. ed. Germany : Walter de Gruyter, 2009. ISBN 9783110213393.
- 13 - PINTO, P. C.; EVTUGUIN, D. V.; NETO, C. Pascoal - Structure of hardwood glucuronoxylans: Modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping. **Carbohydrate Polymers**. ISSN 01448617. 60:4 (2005) 489–497. doi: 10.1016/j.carbpol.2005.03.001.

14 - SIXTA, Herbert - **Handbook of Pulp Edited by**. 1st. ed. Austria : Wiley-VCH, 2006. ISBN 9783527309993.

15 - GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, J. - **Chemical pulping, papermaking science and technology, Book 6A**. 2nd. ed. Finland : Tappi Press, 1999. ISBN 9525216063.

16 - SJÖSTRÖM, Eero; ALÉN, Raimo - **Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking**. 1st. ed. Finland : Springer Verlag, 1998. ISBN 3-540-63102-X.

17 - KLEMM, D. *et al.* - **Comprehensive Cellulose Chemistry: Volume I: Fundamentals and analytical Methods**. 1st. ed. Germany : Wiley-VCH, 1998. ISBN 3527294139.

18 - SOUSA, C. T. - **Parâmetros responsáveis pela variação da refinabilidade de pastas**. Aveiro : Universidade de Aveiro, 2012

19 - FENGEL, D.; WEGENER, G. - **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. 1st. ed. Germany : Walter de Gruyter, 1984. ISBN 3110084813.

20 - SMOOK, G. A. - **Handbook of Pulp and Paper Technology**. 2nd. ed. Canada : Angus Wild Publications, 1997. ISBN 3-527-30997-7.

21 - **MERCER INTERNATIONAL INC. - FORM 10-K** - [Em linha] [Consult. 11 dez. 2014]. Disponível em WWW:<URL:[http://www.getfilings.com/sec-filings/100226/MERCER-INTERNATIONAL-INC\\_10-K/](http://www.getfilings.com/sec-filings/100226/MERCER-INTERNATIONAL-INC_10-K/)>.

22 - DENCE, C. W.; REEVE, D. W. - **Pulp Bleaching - Principles and Practice**. 1st. ed. U.S.A. : Tappi Press, 1996. ISBN 0-89852-063-0.

23 - CROTOGINO, R. H.; POIRER, N. A.; TRINH, D. T. - **The principles of pulp washing**. Canada : Tappi Journal, 1987

24 - NOPPA PORTAL **Modelling and simulation pulp washing and chemical cycle** - [Em linha], atual. 2012. [Consult. 13 abr. 2015]. Disponível em WWW:<URL:[https://noppa.aalto.fi/noppa/kurssi/puu-23.4020/luennot/Puu-23\\_4020\\_e1.pdf](https://noppa.aalto.fi/noppa/kurssi/puu-23.4020/luennot/Puu-23_4020_e1.pdf)>.

25 - GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, J. - **Chemical pulping, papermaking science and technology, Book 6B**. 2nd. ed. Finland : Tappi Press, 2000. ISBN 9789525216066.

26 - **Valmet - technologies and services to the pulp, energy and paper industries** - [Em linha] [Consult. 23 dez. 2014]. Disponível em WWW:<URL:<http://www.valmet.com/>>.

27 - **GLV** - [Em linha] [Consult. 23 dez. 2014]. Disponível em WWW:<URL:<http://www.glv.com/>>.

28 - CELBI - **Linha de Produção de Pasta**. Figueira da Foz : Celulose da Beira Industrial (Celbi) S. A., 2009

29 - CORREIA, C. R. F. - **Relatório de Estágio**. Figueira da Foz : Celulose da Beira Industrial (Celbi) S. A., 2009

30 - INTERNATIONAL ORGANIZATION SANDARDIZATION - **Pulps - Determination of stock concentration**. Geneva, Switzerland : ISO 4119, 1995

31 - SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD - **COD and TOC removable by washing**. Stockholm, Sweden : SCAN-CM 45:00, 2000

32 - INTERNATIONAL ORGANIZATION SANDARDIZATION - **Water Quality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small-scale sealed-tube method**. Geneva, Switzerland : ISO 15705, 2002

33 - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. Em . 20th. ed. Maryland, U.S.A. : SM 3500-Na, 1997. ISBN 978-0875530130. p. 99–101.

34 - SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD - **Calcium , magnesium , iron , manganese and copper content**. Stockholm, Sweden : SCAN-CM 38:05, 2005

35 - GMGH, Perkin-Elmer E Co - **Model 1100 - Atomic Absorption Spectrometer - Operator's Manual**. 1st. ed. Massachusetts, U.S.A. : Perkin- Elmer Corporation, 1986





## 7. Anexos

CELBI

LABORATÓRIO DE ENSAIOS

SICAL  
CURVA DE CALIBRAÇÃO

APARELHO

DESIGNAÇÃO **Espectrofotómetro HACH LANGE DR 2800**

Nº

ANÁLISE

**EFLUENTES - Determinação do CQO (método CELBI E-12)**

### Introdução de Dados da Recta

Data: 2015/02/03

c.o. = 600 nm

Tubos: LCK 114

Unid. de conc.: mg O<sub>2</sub>/L

i	(Xi)	yi,1	yi,2	yi,3	yi,4	yi,5	yi,6	yi,7	yi,8	yi,9	yi,10
Branco	0	0,014	0,014	0,014	0,014	0,015	0,015	0,015	0,015	0,014	0,015
1	50	0,036	0,037	0,037	0,036	0,035	0,035	0,038	0,037	0,038	0,036
2	200	0,095	0,096	0,097	0,098						
3	500	0,217	0,216	0,220	0,221						
4	700	0,298	0,298	0,298	0,300						
5	1000	0,418	0,421	0,418	0,418	0,418	0,418	0,421	0,418	0,418	0,421

### Cálculo da Concentração

$$\text{CQO} = (\text{Abs} - 0,0164) / 0,0004$$

$$R^2 = 1,0000$$

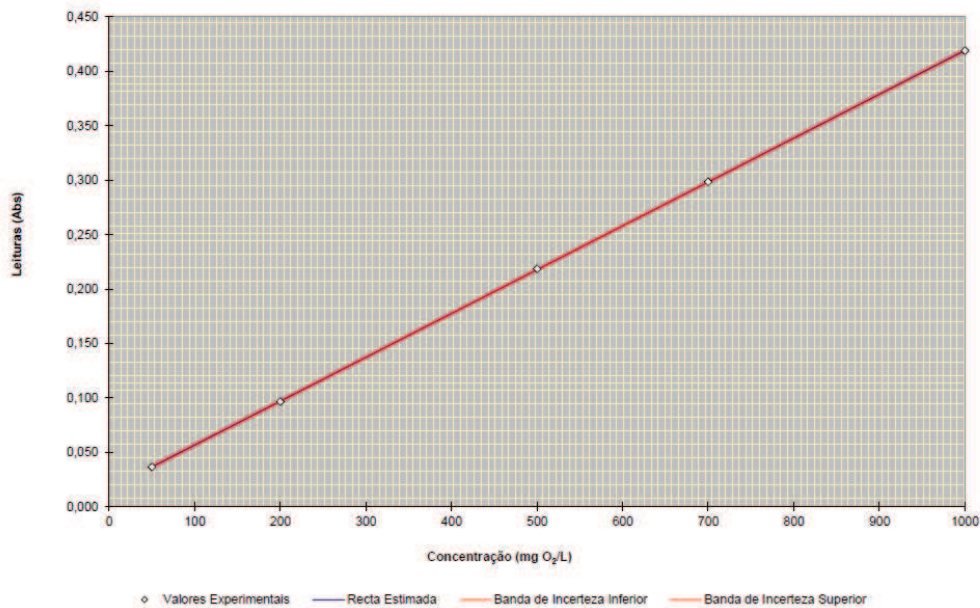


Figura 59 – Curva de calibração do espectrofotómetro de Lange para a determinação do CQO.

CELBI

LABORATÓRIO DE ENSAIOS

SICAL  
CURVA DE CALIBRAÇÃO

APARELHO

DESIGNAÇÃO **Espectrofotómetro HACH LANGE DR 2800**

Nº

ANÁLISE

**EFLUENTES - Determinação do CQO (método CELBI E-12) - GAMA BAIXA**

**Introdução de Dados da Recta**

Data: 2015/04/08

c.o. = 440 nm

Tubos: LCK 614

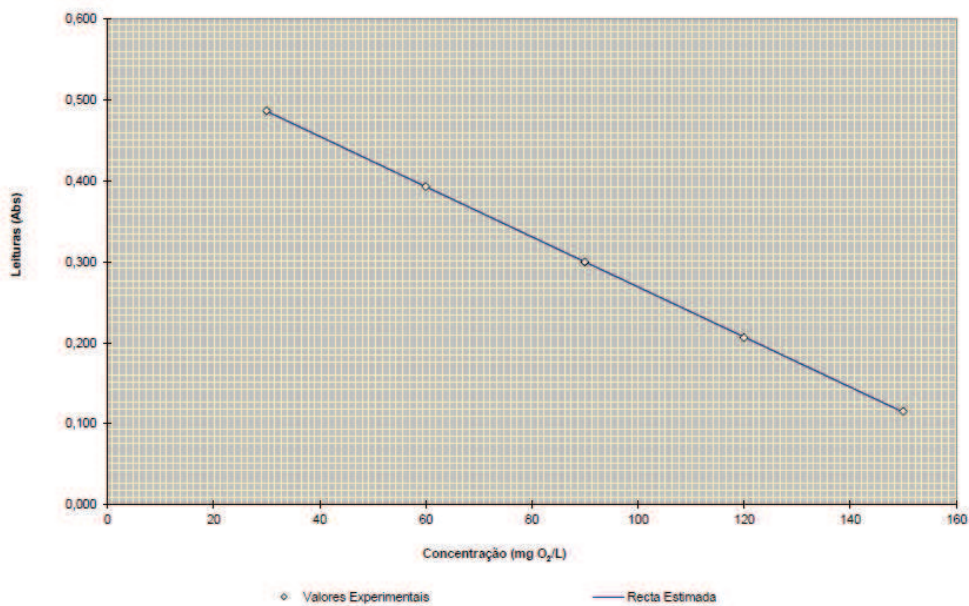
Unid. de conc.: mg O<sub>2</sub>/ L

i	(X <sub>i</sub> )	y <sub>i,1</sub>	y <sub>i,2</sub>	y <sub>i,3</sub>	y <sub>i,4</sub>	y <sub>i,5</sub>	y <sub>i,6</sub>	y <sub>i,7</sub>	y <sub>i,8</sub>	y <sub>i,9</sub>	y <sub>i,10</sub>
Branco	0	0,572	0,572	0,572	0,572	0,572	0,573	0,573	0,573	0,573	0,573
1	30	0,487	0,485	0,488	0,488	0,487	0,485	0,487	0,488	0,485	0,488
2	60	0,392	0,394	0,396	0,391						
3	90	0,299	0,299	0,300	0,302						
4	120	0,207	0,208	0,206	0,205						
5	150	0,116	0,117	0,115	0,114	0,114	0,116	0,116	0,117	0,115	0,114

**Cálculo da Concentração**

$$\text{CQO} = (\text{Abs} - 0,5793) / -0,0031$$

$$R^2 = 1,0000$$



**Figura 60** – Curva de calibração do espectrofotómetro de Lange para a determinação do CQO (gama baixa).



Laboratório de Ensaios

SICAL  
CURVA DE CALIBRAÇÃO ANALÍTICA

APARELHO

DESIGNAÇÃO	Fotómetro de chama CORNING modelo 400	Nº
------------	---------------------------------------	----

ANÁLISE

EFLUENTES - Determinação do teor em sódio (método CELBI E-31)

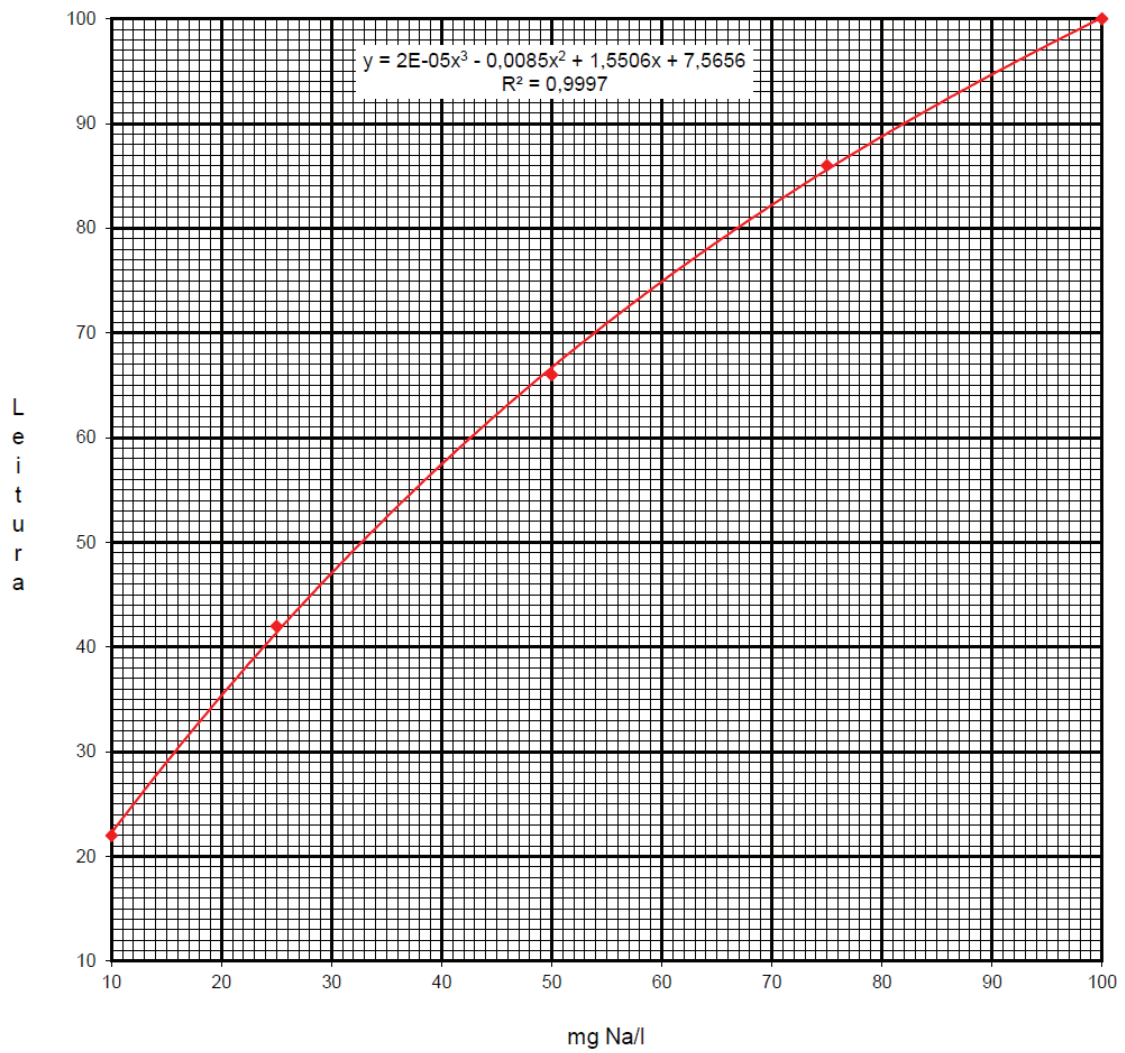


Figura 61 – Curva de calibração do fotómetro de chama para a determinação de sódio.



Laboratório de Ensaios

SICAL  
CURVA DE CALIBRAÇÃO ANALÍTICA

APARELHO

DESIGNAÇÃO	Nº
Fotómetro de chama CORNING modelo 400	

ANÁLISE

EFLUENTES - Determinação do teor em Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

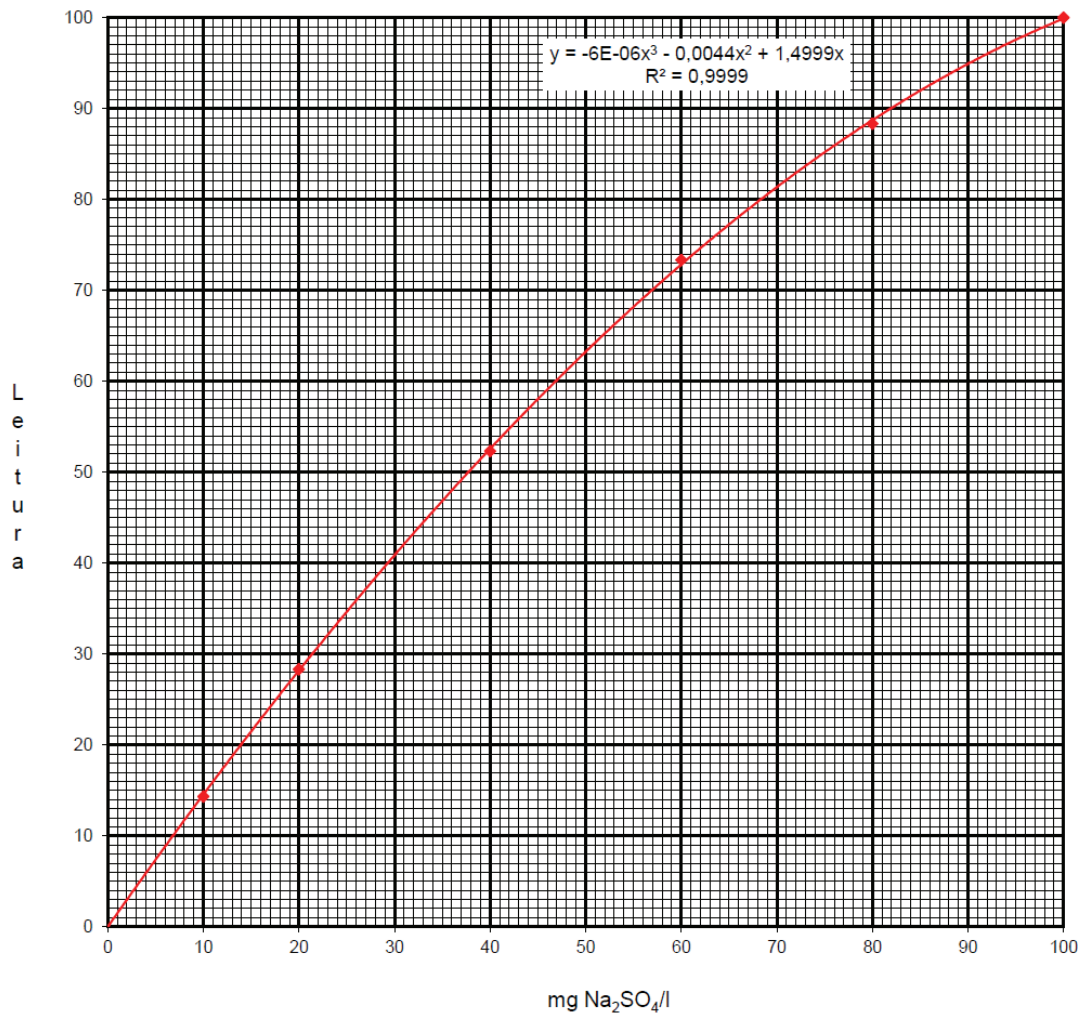


Figura 62 – Curva de calibração do fotómetro de chama para a determinação do sódio na forma de sulfato de sódio.

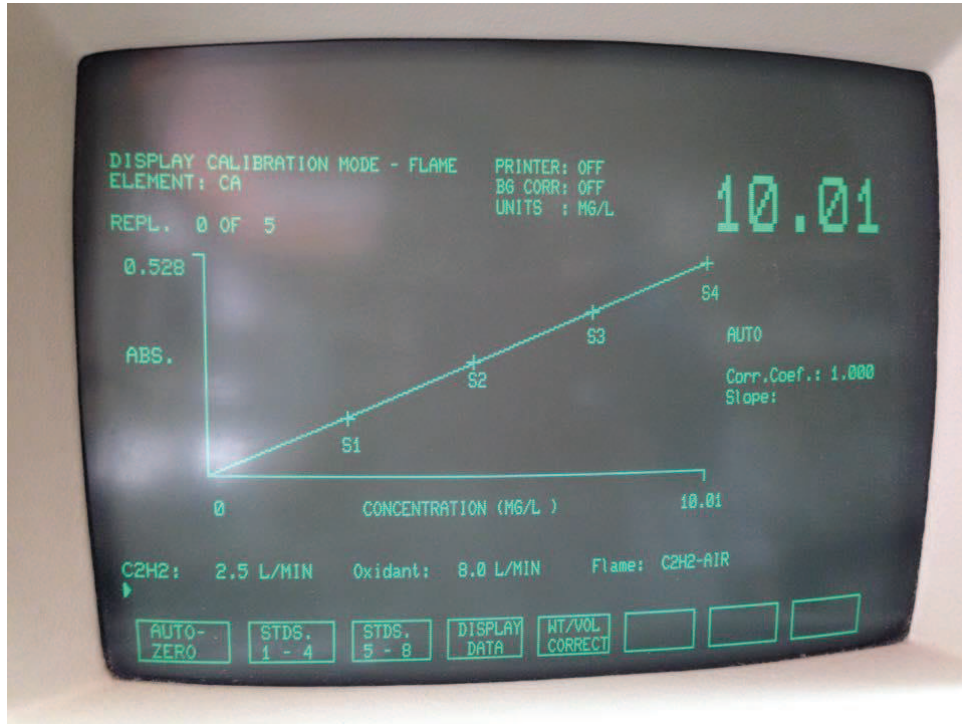


Figura 63 – Curva de calibração obtida pelo equipamento de absorção atômica para as amostras da gama alta (2,50 – 10,00 mg/L).

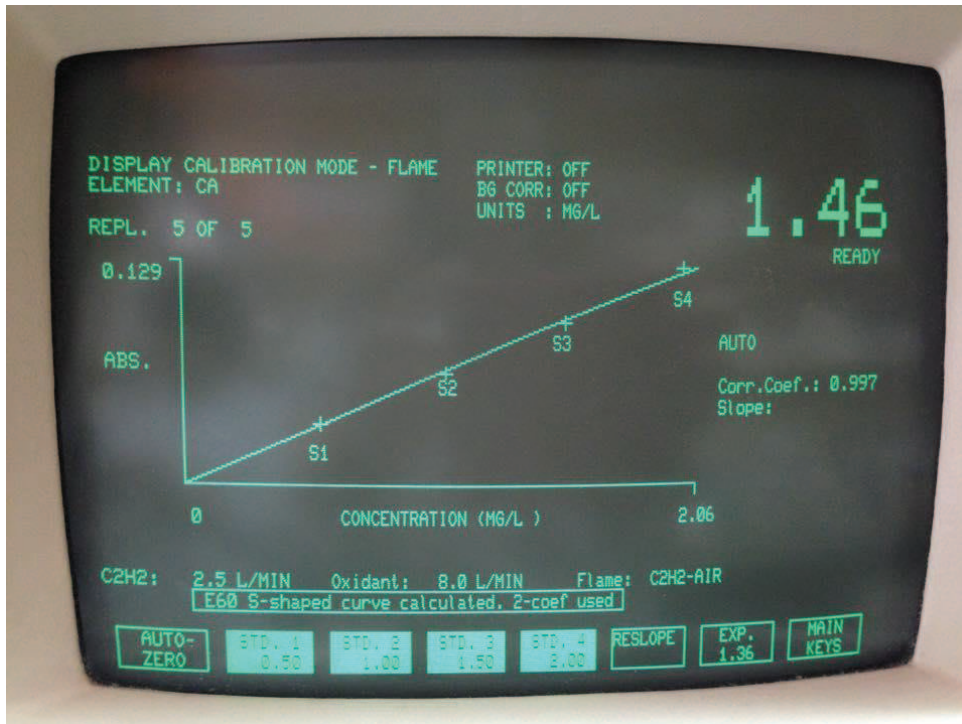


Figura 64 - Curva de calibração obtida pelo equipamento de absorção atômica para as amostras da gama baixa (0,50 – 2,00 mg/L).

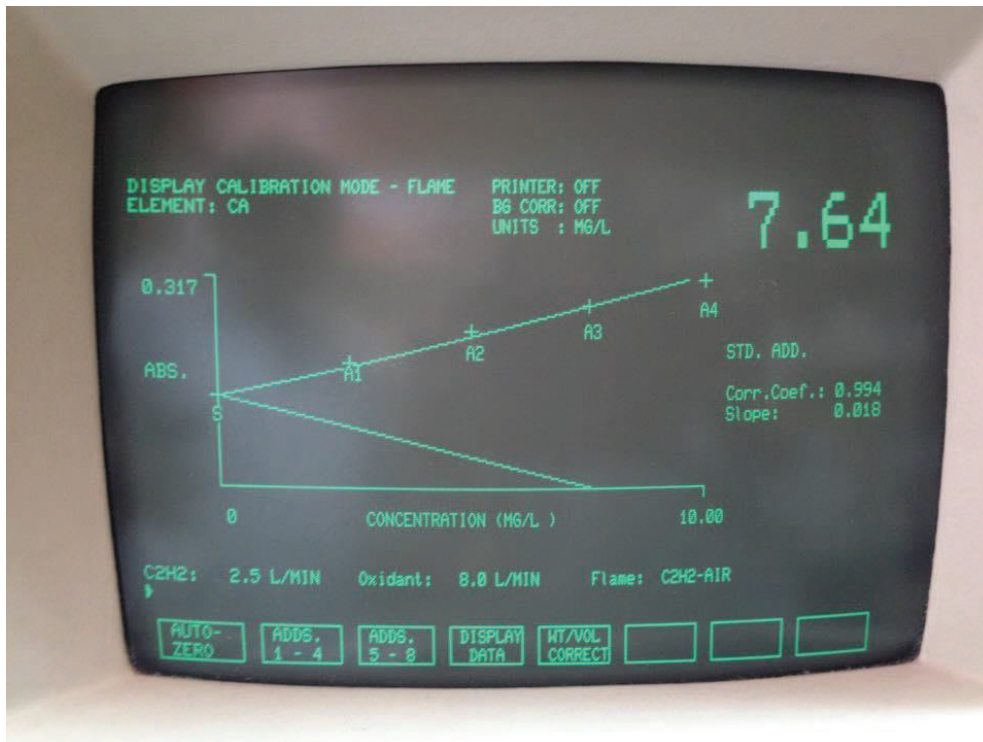


Figura 65 – Exemplo de uma curva de calibração obtida pelo equipamento de absorção atômica usando o método da adição padrão.

Dia	Hora	Caudal Pasta Entrada (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Entrada (%)	Produção (tpsa/h)	Caudal Licor de Lavagem (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Saída (%)	FD (m <sup>3</sup> /tpsa)	CQO Licor de Lavagem (mg/L) ± 1000,00	CQO Filtrado (mg/L) ± 1000,00	CQO Pasta de Entrada (kg/tpsa) ± 15,00	CQO Pasta de Saída (kg/tpsa) ± 15,00	RD (%)	Y	ER (%)	E <sub>10</sub>
14.11.28	09h00	352,92	8,83	34,63	460,84	8,98	4,19	50750,00	121250,00	811,97	629,82	133,42	0,23	21,12	2,67
14.12.16	09h10	375,39	10,33	43,09	449,52	8,16	0,30	51875,00	114425,00	792,45	552,44	95,53	0,29	36,71	5,48
15.01.08	10h55	395,45	10,52	46,22	461,82	6,11	-3,84	66250,00	116250,00	863,70	807,21	27,99	0,02	15,64	3,84
			10,94	48,07		6,00	-4,49	64375,00	118750,00	900,64	747,25	54,36	0,12	13,55	3,43
15.01.27	09h50	378,38	9,51	39,98	471,91	9,92	3,63	68125,00	93750,00	502,46	549,67	15,65	-0,09	-14,11	-
15.02.23	08h58	397,88	10,10	44,65	493,61	6,77	-1,34	75625,00	120000,00	62125,00	801,38	146,84	0,09	24,44	3,05
15.03.11	09h21	369,75	9,35	38,41	479,23	10,92	5,13	58750,00	121250,00	992,49	501,60	189,14	0,50	40,97	3,80
15.05.05	09h21	410,53	9,14	41,69	479,23	6,97	-0,52	74750,00	105000,00	956,84	853,95	105,40	0,09	31,94	2,09

Tabela 5 – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO do difusor 1 da linha LCO.

Dia	Hora	Caudal Pasta Entrada (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Entrada (%)	Produção (tpsa/h)	Caudal Licor de Lavagem (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Saída (%)	FD (m <sup>3</sup> /tpsa)	CQO Licor de Lavagem (mg/L) ± 1000,00	CQO Filtrado (mg/L) ± 1000,00	CQO Pasta de Entrada (kg/tpsa) ± 15,00	CQO Pasta de Saída (kg/tpsa) ± 15,00	RD (%)	Y	ER (%)	E <sub>10</sub>
14.11.28	09h00	360,11	8,83	35,33	457,91	7,08	1,15	50750,00	115000,00	811,97	670,58	91,68	0,16	17,41	3,21
14.12.16	09h10	384,14	10,33	44,09	479,46	8,95	1,72	51250,00	113425,00	792,45	567,18	95,80	0,27	28,43	4,22
15.01.08	10h55	384,96	10,52	45,00	503,57	6,16	-2,52	66250,00	120000,00	863,70	665,40	162,15	0,19	22,96	-
			10,94	46,79		6,47	-2,25	64375,00	116625,00	900,64	754,35	70,37	0,12	16,24	2,56
15.01.27	09h50	382,72	9,51	40,44	458,97	7,77	0,67	68125,00	101250,00	502,46	582,62	29,61	-0,18	-15,95	-
15.02.23	08h58	368,44	10,10	41,35	449,81	6,76	-1,53	75625,00	121250,00	1016,04	909,99	32,16	0,07	10,44	-
15.03.11	09h21	364,87	9,35	37,91	448,51	7,91	1,35	58750,00	133750,00	992,49	777,23	72,39	0,20	21,69	3,48
15.05.05	09h21	411,69	9,14	41,81	382,09	6,97	-2,87	80625,00	102500,00	956,84	723,28	106,15	0,23	24,41	-
15.05.28	09h22	345,55	11,59	44,50	470,86	6,54	-2,28	73250,00	122500,00	961,40	715,20	132,14	0,21	25,61	-

Tabela 6 – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO do difusor 2 da linha LCO.

Dia	Hora	Caudal Pasta Entrada (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Entrada (%)	Produção	Caudal Licor de Lavagem (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Saída (%)	CQO Licor de Lavagem (mg/L) ±1500,00	CQO Filtrado (mg/L) ±1500,00	CQO Pasta de Entrada (kg/tpsa) ±200,00	CQO Pasta de Saída (kg/tpsa) ±10,00	RD (%)	Y	ER (%)	E <sub>10</sub>
14.10.07	11h27	1833,8	3,50	71,31	273,20	24,06	32125,00	57500,00	1200,00	130,45	99,31	0,91	89,13	4,75
14.10.15	09h53	2241,35	3,54	88,16	287,93	23,13	36750,00	72500,00	1497,36	131,63	99,16	0,93	91,21	12,41
14.12.16	09h20	2327,27	3,55	91,80	215,88	29,18	33125,00	63000,00	2149,49	128,55	97,56	0,96	94,02	4,63
15.01.16	10h33	2540,65	3,35	94,57	225,89	24,61	35500,00	61500,00	1544,98	125,21	97,23	0,94	91,90	10,32
15.01.29	09h09	2519,87	3,34	93,52	205,77	13,99	42750,00	61750,00	1077,86	183,80	90,88	0,85	82,95	-1,71
15.02.05	09h15	2278,68	2,85	72,16	281,63	27,52	25000,00	45250,00	844,85	81,52	102,15	0,93	90,35	5,55
15.02.19	10h48	2252,45	3,93	98,36	273,04	24,96	42500,00	63750,00	1275,00	144,55	97,70	0,91	88,66	6,34
15.04.01	09h26	2240,53	4,27	106,30	252,43	24,78	38750,00	62750,00	1014,19	135,38	95,30	0,90	86,65	8,47
15.05.06	10h27	2570,51	2,97	84,83	298,05	25,81	46375,00	85500,00	2204,59	149,80	100,64	0,95	93,21	8,12

**Tabela 8** – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da **prensa 1** da linha LCO.

Dia	Hora	Caudal Pasta Entrada (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Entrada (%)	Produção	Caudal Licor de Lavagem (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Saída (%)	CQO do Licor de Lavagem (mg/L) ±500,00	CQO do Filtrado (mg/L) ±1000,00	CQO Pasta de Entrada (kg/tpsa) ±50,00	CQO Pasta de Saída (kg/tpsa) ±5,00	RD (%)	Y	ER (%)	E <sub>10</sub>
14.10.08	09h07	1260,93	6,61	92,61	306,29	29,42	18875,00	40125,00	887,84	66,34	99,53	0,94	92,53	5,58
14.10.15	09h49	1276,78	6,29	89,23	305,05	29,68	16687,50	38500,00	408,96	55,46	100,45	0,90	86,44	6,59
14.12.17	10h09	1211,32	6,69	90,04	239,49	27,22	10500,00	32875,00	366,64	53,53	92,44	0,89	85,40	6,58
15.01.16	10h35	1226,65	6,66	90,77	251,34	28,79	21000,00	36250,00	502,62	63,63	98,77	0,90	87,34	6,81
15.01.29	09h15	1307,56	6,44	93,56	252,38	14,90	21625,00	42625,00	511,77	75,45	96,22	0,87	85,26	-2,81
15.02.05	09h13	1106,35	6,86	84,33	374,58	25,36	12375,00	23875,00	272,69	39,01	107,33	0,89	85,69	8,04
15.02.19	10h32	1035,66	6,87	79,06	354,02	20,79	6062,50	22875,00	413,23	86,32	84,67	0,82	79,11	2,16
15.04.01	09h15	1148,99	7,91	100,98	385,44	22,69	20687,50	36750,00	399,92	83,11	98,71	0,83	79,22	5,97
15.05.06	10h24	1126,08	7,20	90,09	385,44	25,89	19062,50	47500,00	532,32	72,10	102,10	0,89	86,46	6,54

**Tabela 7** – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da **prensa 2** da linha LCO.



Dia	Hora	Caudal Pasta Entrada (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Entrada (%)	Produção	Caudal Licor de Lavagem (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Saída (%)	CQO Licor de Lavagem (mg/L) ±200,00	CQO Filtrado (mg/L) ±500,00	CQO Pasta de Entrada (kg/tpsa) ±30,00	CQO Pasta de Saída (kg/tpsa) ±4,00	RD (%)	Y	ER (%)	E <sub>10</sub>
14.10.09	08h59	552,09	6,09	37,36	130,35	25,47	10900,00	19500,00	229,59	41,70	98,09	0,86	81,84	4,94
14.10.15	09h55	567,92	6,59	41,58	120,47	22,21	10900,00	18250,00	361,22	64,45	90,03	0,85	82,16	2,24
14.12.17	10h14	650,23	6,46	46,67	119,83	27,93	8400,00	16437,50	214,22	36,94	92,02	0,87	82,76	3,98
15.01.15	10h30	593,69	7,46	49,21	130,42	20,47	12450,00	22937,50	311,25	58,60	90,80	0,84	81,17	9,01
15.02.06	09h00	732,25	6,80	55,33	130,29	26,26	9100,00	18812,50	239,97	45,71	88,89	0,85	80,95	3,96
15.02.20	09h17	601,19	6,95	46,43	125,13	26,58	10950,00	20625,00	265,42	42,56	94,47	0,87	83,97	5,39
15.05.07	09h58	475,40	6,71	35,44	125,13	24,94	11750,00	23500,00	257,15	51,47	95,37	0,84	79,98	4,58

Tabela 9 – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da prensa 3A da linha LCO

Dia	Hora	Caudal Pasta Entrada (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Entrada (%)	Produção	Caudal Licor de Lavagem (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Saída (%)	CQO Licor de Lavagem (mg/L) ±200,00	CQO Filtrado (mg/L) ±500,00	CQO Pasta de Entrada (kg/tpsa) ±30,00	CQO Pasta de Saída (kg/tpsa) ±4,00	RD (%)	Y	ER (%)	E <sub>10</sub>
14.10.09	08h59	624,64	6,09	42,27	130,35	23,63	11000,00	23200,00	271,66	46,22	94,83	0,86	82,99	4,94
14.10.15	09h55	626,10	6,59	45,84	150,32	24,69	10200,00	18250,00	327,26	54,27	92,91	0,87	83,42	2,24
14.12.17	10h14	604,00	6,46	43,35	150,08	25,76	8400,00	16437,50	214,22	37,51	95,45	0,86	82,49	3,98
15.01.15	10h30	578,42	7,46	47,94	150,38	24,91	12450,00	22312,50	311,25	59,83	92,37	0,84	80,78	9,01
15.02.06	09h00	616,96	6,80	46,61	147,19	28,94	9100,00	18562,50	239,97	40,32	94,52	0,87	83,20	3,96
15.02.20	09h17	582,12	6,95	44,95	145,89	25,59	10950,00	20625,00	265,42	47,04	95,00	0,86	82,28	5,39
15.05.07	09h58	561,20	6,71	41,84	145,89	29,06	11750,00	23500,00	257,15	41,37	99,81	0,88	83,91	4,58

Tabela 10 – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da prensa 3B da linha

Dia	Hora	Caudal Pasta Entrada (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Entrada (%)	Produção (tpsa/h)	Caudal Licor de Lavagem (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Saída (%)	CQO Licor de Lavagem (mg/L) ±100,00	CQO Filtrado (mg/L) ±250,00	CQO Pasta de Entrada (kg/tpsa) ±15,00	CQO Pasta de Saída (kg/tpsa) ±3,00	RD (%)	Y	ER (%)	E <sub>10</sub>
14.10.21	10h05	922,48	7,00	71,75	169,22	31,22	3075,00	9400,00	129,04	20,68	88,97	0,88	83,97	3,69
14.10.29	09h58	957,58	6,77	72,03	170,08	30,75	3300,00	10100,00	117,62	18,24	90,49	0,88	84,49	4,93
14.12.04	08h58	918,39	6,69	68,27	129,96	28,65	6725,00	10250,00	129,76	18,21	95,38	0,89	85,97	12,48
14.12.18	09h49	857,28	6,39	60,87	290,76	32,58	3525,00	7800,00	103,84	22,77	93,18	0,84	78,07	2,03
15.02.09	09h05	914,78	6,75	68,61	340,00	30,81	3875,00	8550,00	106,42	17,37	102,10	0,88	83,68	3,16
15.02.25	09h45	966,97	6,82	73,27	281,00	29,51	5375,00	19950,00	123,03	21,45	99,18	0,87	82,57	7,27
15.03.12	09h45	942,86	5,86	61,39	328,98	28,15	4375,00	14200,00	196,81	28,09	97,32	0,89	85,73	3,35
15.05.08	10h09	970,90	6,95	74,98	325,21	31,18	4000,00	11500,00	112,28	18,40	98,89	0,88	83,61	4,26

**Tabela 11** – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da prensa 1 da linha BRANQ..

Dia	Hora	Caudal Pasta Entrada (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Entrada (%)	Produção (tpsa/h)	Caudal Licor de Lavagem (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Saída (%)	CQO Licor de Lavagem (mg/L) ±50,00	CQO Filtrado (mg/L) ±100,00	CQO Pasta de Entrada (kg/tpsa) ±5,00	CQO Pasta de Saída (kg/tpsa) ±2,00	RD (%)	Y	ER (%)	E <sub>10</sub>
14.10.21	10h13	1206,84	6,90	92,52	385,43	31,73	850,00	3750,00	46,64	7,68	90,40	0,88	83,53	3,29
14.10.29	09h26	1260,37	6,80	95,23	364,01	31,17	1637,50	3975,00	49,15	7,18	97,85	0,89	85,39	3,98
14.12.04	08h56	1229,04	6,79	92,72	283,96	29,96	4025,00	4350,00	57,98	9,67	105,82	0,87	83,32	2,28
14.12.18	09h50	978,26	6,45	70,11	246,29	34,54	900,00	2450,00	36,51	4,18	96,95	0,92	88,55	3,95
15.02.09	09h05	1148,76	5,99	76,46	243,89	30,06	1487,50	3625,00	46,88	8,24	91,71	0,87	82,42	3,28
15.02.25	09h50	1220,60	6,44	87,34	308,12	27,25	1662,50	3850,00	50,59	10,18	90,35	0,84	79,88	2,84
15.03.12	09h46	1178,16	6,44	84,30	325,87	29,23	2087,50	4375,00	56,88	10,44	95,14	0,86	81,65	2,93
15.05.08	10h12	1232,60	6,72	92,03	269,01	29,76	1562,50	3875,00	49,33	12,71	81,81	0,81	74,23	2,11

**Tabela 12** – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da prensa 2 da linha BRANQ..

Dia	Hora	Caudal Pasta Entrada (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Entrada (%)	Produção (tpsa/h)	Caudal Licor de Lavagem (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Saída (%)	CQO Licor de Lavagem (mg/L) ±50,00	CQO Filtrado (mg/L) ±100,00	CQO Pasta de Entrada (kg/tpsa) ±5,00	CQO Pasta de Saída (kg/tpsa) ±2,00	RD (%)	Y	ER (%)	E <sub>10</sub>
14.10.21	10h24	590,55	7,83	51,38	65,77	20,96	1925,00	2900,00	37,63	24,52	37,28	0,44	34,84	0,45
14.10.30	09h51	611,68	7,34	49,89	60,29	20,99	1650,00	3000,00	44,42	16,86	64,96	0,68	62,04	1,09
14.12.05	09h54	567,62	7,08	44,65	80,30	28,37	1962,50	3100,00	34,35	9,94	79,20	0,78	71,06	1,91
14.12.19	09h24	587,35	7,15	46,66	86,71	28,11	1775,00	3800,00	47,70	10,06	84,77	0,84	78,91	3,22
15.02.10	08h54	567,91	6,52	41,14	89,42	31,35	739,06	1487,50	19,32	8,98	58,37	0,66	53,52	0,90
15.02.26	09h29	559,94	6,90	42,93	89,42	32,19	717,19	1459,38	19,33	9,06	57,58	0,66	53,13	0,87
15.03.13	10h05	600,21	6,60	44,02	97,55	28,10	746,88	1503,13	21,06	11,42	49,68	0,58	45,77	0,70
15.05.11	08h57	578,04	7,32	47,01	114,11	31,09	726,56	1465,63	17,78	8,29	59,25	0,65	53,37	0,97

Tabela 13 – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da prensa 3A da linha BRANQ..

Dia	Hora	Caudal Pasta Entrada (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Entrada (%)	Produção (tpsa/h)	Caudal Licor de Lavagem (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Saída (%)	CQO Licor de Lavagem (mg/L) ±50,00	CQO Filtrado (mg/L) ±100,00	CQO Pasta de Entrada (kg/tpsa) ±5,00	CQO Pasta de Saída (kg/tpsa) ±2,00	RD (%)	Y	ER (%)	E <sub>10</sub>
14.10.21	10h24	590,35	7,83	51,36	39,35	23,28	1975,00	3250,00	37,63	8,09	81,79	0,82	78,50	-
14.10.30	09h51	630,43	7,34	51,42	35,92	22,36	1650,00	3050,00	44,42	7,76	84,73	0,85	82,53	-
14.12.05	09h54	617,58	7,08	48,58	57,91	30,62	1962,50	3250,00	34,35	8,54	80,63	0,81	75,14	2,78
14.12.19	09h24	622,62	7,15	49,46	63,83	30,80	1775,00	3450,00	47,70	8,32	86,72	0,87	82,56	3,54
15.02.10	08h54	625,42	6,52	45,31	70,39	29,46	739,06	1503,13	19,32	8,40	60,09	0,67	56,52	1,01
15.02.26	09h29	612,33	6,90	46,95	77,99	32,47	717,19	1475,00	19,33	7,42	65,66	0,72	61,61	1,12
15.03.13	10h05	625,08	6,60	45,84	70,78	32,66	590,63	1506,25	21,06	12,05	44,72	0,59	42,78	0,75
15.05.11	08h57	604,70	7,32	49,18	77,33	30,75	726,56	1418,75	17,78	10,26	45,20	0,57	42,29	0,70

Tabela 14 – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da prensa 3B da linha BRANQ.

Dia	Hora	Caudal Pasta Entrada (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Entrada (%)	Produção (tpsa/h)	Caudal Licor de Lavagem (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Saída (%)	CQO Licor de Lavagem (mg/L)	CQO Filtrado (mg/L) ±50,00	CQO Pasta de Entrada (kg/tpsa) ±3,00	CQO Pasta de Saída (kg/tpsa) ±1,00	RD (%)	Y	ER (%)	E <sub>10</sub>
14.10.21	10h45	590,55	3,67	24,08	0,00	22,64	0,00	1500,00	34,54	9,03	73,86	0,79	73,86	1,71
14.11.03	11h41	611,68	3,53	23,99	0,00	18,87	0,00	1100,00	36,52	15,68	57,06	0,64	57,06	0,56
14.12.09	09h25	567,62	3,08	19,43	0,00	19,20	0,00	800,00	16,14	5,32	67,04	0,73	67,04	1,54
14.12.22	09h59	587,35	3,63	23,69	0,00	22,58	0,00	1437,50	25,53	5,24	79,48	0,84	79,48	4,46
15.02.11	09h00	580,09	3,38	21,79	0,00	17,83	0,00	717,19	35,42	6,48	81,71	0,84	81,71	0,99
15.02.27	09h27	555,66	3,84	23,71	0,00	19,50	0,00	753,13	30,97	12,43	59,86	0,66	59,86	0,48
15.03.16	09h55	572,29	4,20	26,71	0,00	22,63	0,00	769,19	28,65	7,70	73,12	0,78	73,12	0,88
15.05.14	09h34	590,23	3,92	25,71	0,00	17,66	0,00	734,38	26,07	7,03	73,03	0,77	73,03	0,92

**Tabela 16** – Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da **prensa 4A** da linha BRANQ..

Dia	Hora	Caudal Pasta Entrada (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Entrada (%)	Produção (tpsa/h)	Caudal Licor de Lavagem (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Saída (%)	CQO Licor de Lavagem (mg/L)	CQO Filtrado (mg/L) ±50,00	CQO Pasta de Entrada (kg/tpsa) ±3,00	CQO Pasta de Saída (kg/tpsa) ±1,00	RD (%)	Y	ER (%)	E <sub>10</sub>
14.10.21	10h45	596,35	3,43	22,73	0,00	30,33	0,00	1700,00	35,01	6,36	81,83	0,87	81,83	3,08
14.11.03	11h43	630,43	3,01	21,08	0,00	35,54	0,00	1375,00	35,20	5,35	84,80	0,90	84,80	2,72
14.12.09	09h27	617,58	4,61	31,63	0,00	34,37	0,00	787,50	18,56	3,82	79,42	0,86	79,42	2,06
14.12.22	09h56	622,62	3,73	25,80	0,00	29,46	0,00	1562,50	24,10	4,53	81,20	0,86	81,20	4,97
15.02.11	09h00	625,42	4,19	29,12	0,00	28,38	0,00	717,19	27,59	4,63	83,22	0,87	83,22	1,49
15.02.27	09h18	610,26	3,98	26,99	0,00	32,12	0,00	753,13	27,73	4,11	85,18	0,90	85,18	1,80
15.03.16	09h54	647,01	3,23	23,22	0,00	25,68	0,00	773,44	33,26	6,42	80,70	0,85	80,70	1,10
15.05.14	09h33	637,83	3,99	28,28	0,00	27,05	0,00	732,81	26,07	5,86	77,52	0,83	77,52	1,15

**Tabela 15** - Resultados obtidos sobre a consistência e o CQO da **prensa 4B** da linha BRANQ..

Dia	Hora	Caudal Pasta Entrada (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Entrada (%)	Produção (tpsa/h)	Caudal Licor de Lavagem (m <sup>3</sup> /h)	Consistência Pasta de Saída (%)	CQO Licor de Lavagem (mg/L) ±10,00	CQO Filtrado (mg/L) ±20,00	CQO Pasta de Entrada (kg/tpsa) ±1,00	CQO Pasta de Saída (kg/tpsa) ±0,50	RD (%)	Y	ER (%)	E <sub>10</sub>
14.10.21	10h34	1139,46	7,00	88,62	321,80	32,77	480,00	2550,00	23,52	4,48	99,86	0,86	80,95	3,91
14.11.03	09h26	635,02	5,45	38,45	285,41	30,43	532,50	1800,00	29,41	4,97	99,95	0,88	83,10	2,17
14.12.09	09h35	1105,74	6,47	79,49	302,69	25,87	432,50	1500,00	21,35	4,75	99,81	0,82	77,75	2,41
14.12.22	09h40	1064,77	6,25	73,94	216,55	31,73	632,50	1725,00	20,22	4,22	99,84	0,85	79,13	2,95
15.02.11	09h06	1128,59	6,60	82,76	302,69	19,15	432,50	706,25	24,24	7,38	99,70	0,74	69,55	0,43
15.02.27	09h32	1083,40	6,58	79,21	211,89	33,83	100,63	739,06	22,39	3,99	99,79	0,87	82,18	1,47
15.03.16	10h01	1100,28	6,84	83,62	215,86	31,51	113,13	751,56	20,87	4,91	99,73	0,83	76,47	1,22
15.05.14	09h35	1092,06	6,26	75,96	213,37	31,80	117,50	717,19	20,52	4,74	99,71	0,83	76,90	1,19

Tabela 17 – Resultados obtidas sobre a consistência e o CQO da prensa 5 da linha BRANQ.

Data	Volume (mL)	Hora	Difusor 1			Difusor 2			
			P. P. F (g)	P. P. F. + Pasta (g)	Resultado (mg/L)	Hora	P. P. F (g)	P. P. F. + Pasta (g)	Resultado (mg/L)
2014.11.28	0,250		1,4762	1,4963	80,40		1,4674	1,4868	77,6
2015.01.08	0,250	1 10h30	1,4701	1,5026	130,00	10h32	1,4894	1,5132	95,2
		2 10h30	1,4690	1,5118	171,20	10h32	1,5279	1,5530	100,4
2015.01.27	0,250	09h53	1,4758	1,517	164,80	09h56	1,5533	1,5806	109,2
2015.02.23	0,250	09h06	1,4685	1,5507	328,80	09h08	1,4996	1,5378	152,8
2015.03.11	0,250	09h25	1,4823	1,5162	135,60	09h28	1,5051	1,539	135,6
3015.05.05	0,250	09h16	1,5105	1,547	146,00	09h12	1,4166	1,5396	492

Tabela 18 – Resultados obtidos sobre o teor em fibras dos difusores da linha LCO.

Data	Volume (L)	Hora	Prensa 1			Prensa 2			Data	Hora	Prensa 3A			Prensa 3B				
			P. P. F (g)	P. P. F. + Pasta (g)	Resultado (mg/L)	Hora	P. P. F (g)	P. P. F. + Pasta (g)			Resultado (mg/L)	P. P. F (g)	P. P. F. + Pasta (g)	Resultado (mg/L)	Hora	P. P. F (g)	P. P. F. + Pasta (g)	Resultado (mg/L)
2014.12.16	0,250		1,4666	1,6276	644,00		1,4727	1,6567	736,00	2014.12.17		1,4862	1,6110	499,20		1,4036	1,5206	468,00
2015.01.16	0,250	10h32	1,4459	1,9011	1820,80	10h26	1,4639	2,1218	2631,60	2015.01.15	10h30	1,4696	1,7979	1313,20	10h32	1,5046	1,7425	951,60
2015.01.29	0,250	09h03	1,4294	2,059	2518,40	08h59	1,5191	2,0889	2279,20	2015.01.30	09h33	1,4855	1,6812	782,80	09h34	1,4772	1,5945	469,20
2015.02.05	0,250	09h17	1,4566	1,8958	1756,80	09h20	1,4918	1,9543	1850,00	2015.02.06	09h03	1,4407	1,5326	367,60	09h01	1,4701	1,5683	392,80
2015.02.19	0,250	10h46	1,4724	1,7217	997,20	10h47	1,4473	1,5891	567,20	2015.02.20					09h16	1,4721	1,6162	576,40
2015.05.06	0,250	10h29	1,4565	1,6979	965,60	10h36	1,456	1,559	412,00	2015.05.07	09h57	1,4622	1,5637	406,00	09h57	1,3909	1,6065	862,40

**Tabela 19** – Resultados obtidos sobre o teor em fibras das prensas da linha LCO.

Data	Volume (L)	Hora	Prensa 1			Prensa 2			Data	Hora	Prensa 3A			Prensa 3B				
			P. P. F (g)	P. P. F. + Pasta (g)	Resultado (mg/L)	Hora	P. P. F (g)	P. P. F. + Pasta (g)			Resultado (mg/L)	P. P. F (g)	P. P. F. + Pasta (g)	Resultado (mg/L)	Hora	P. P. F (g)	P. P. F. + Pasta (g)	Resultado (mg/L)
2014.12.03	0,250		1,4373	1,5873	600,00		1,4709	1,5146	174,80	2014.12.04		1,4647	1,5203	222,40		1,4496	1,5670	469,60
2014.12.18	0,250		1,4263	1,6111	739,20		1,4338	1,4927	235,60	2014.12.19		1,4793	1,5663	348,00		1,4355	1,4924	227,60
2015.02.09	0,250	09h06	1,5113	1,8181	1227,20	09h09	1,4096	1,453	173,60	2015.02.10	08h59	1,4819	1,6110	516,40	08h58	1,5404	1,6021	246,80
2015.02.25	0,250	10h00	1,4965	1,8197	1292,80	09h38	1,4504	1,5105	240,40	2015.02.26	09h37	1,4684	1,5534	340,00	09h38	1,4775	1,5256	192,40
2015.05.08	0,250	10h21	1,4437	1,5275	335,20	10h07	1,4059	1,4647	235,20	2015.05.11	09h02	1,4481	1,5498	406,80	09h02	1,3757	1,4286	211,60

**Tabela 20** – Resultados obtidos sobre o teor em fibras nas prensas 1, 2, 3A e 3B da linha BRANQ.

Data	Hora	Prensa 4A			Hora	Prensa 4B			Hora	Prensa 5		
		P. P. F (g)	P. P. F. + Pasta (g)	Resultado (mg/L)		P. P. F (g)	P. P. F. + Pasta (g)	Resultado (mg/L)		P. P. F (g)	P. P. F. + Pasta (g)	Resultado (mg/L)
2014.12.09		1,4901	1,5512	244,40		1,4548	1,5608	424,00		1,4491	1,5497	402,40
2014.12.22		1,4416	1,5037	248,40		1,4760	1,5974	485,60		1,4918	1,5628	284,00
2015.02.11	09h12	1,4500	1,5486	394,40	09h13	1,4812	1,6620	723,20	09h10	1,4614	1,5963	539,60
2015.02.27	09h25	1,5211	1,6338	450,80	09h20	1,4435	1,6258	729,20	09h31	1,4604	1,5760	462,40
2015.05.14	09h21	1,4995	1,6147	460,80	09h20	1,4901	1,7138	894,80	10h00	1,5106	1,6226	448,00

**Tabela 21** – Resultados obtidos sobre o teor em fibras das prensas 4A, 4B e 5 da linha BRANQ..

Data	Volume (mL)	Hora	Efluente Alcalino LCO			Hora	Efluente Ácido Branqueamento			Hora	Efluente Máq. de Secagem		
			P. P. F (g)	P. P. F. + Pasta (g)	Resultado (mg/L)		P. P. F (g)	P. P. F. + Pasta (g)	Resultado (mg/L)		P. P. F (g)	P. P. F. + Pasta (g)	Resultado (mg/L)
2015.01.26	0,250	14h20	1,4692	2,4562	3948,00	14h25	1,4003	1,4349	138,40	14h45	1,4511	1,5673	464,80
2015.01.30	0,250	14h11	1,4849	2,0557	2283,20	14h14	1,4962	1,5641	271,60	14h30	1,4734	1,5980	498,40
2015.02.02	0,250	14h31	1,5186	2,6286	4440,00	14h29	1,4667	1,5244	230,80	14h55	1,5210	1,6499	515,60
2015.02.16	0,250	14h18	1,5593	1,9275	1472,80					14h42	1,4450	1,5704	501,60
2015.03.10	0,250	14h28	1,5008	2,1752	2697,60					14h48	1,5364	1,6426	424,80
2015.05.05	0,250	09h06	1,4529	1,9041	1804,80					09h53	1,4401	1,8763	1744,80

**Tabela 22** – Resultados obtidos sobre o teor em fibras dos efluentes LCO, BRANQ. e Máquina de Secagem de Pasta.

		Efluente Alcalino LCO					Efluente Ácido Branqueamento					Efluente Máquina de Secagem						
Data	Hora	Caudal (m <sup>3</sup> /h)	Produção (t/psa/h)	FD	Conc. (mg Na/L)	Resultado (kg Na/t/psa)	Hora	Caudal (m <sup>3</sup> /h)	Produção (t/psa/h)	FD	Conc. (mg Na/L)	Resultado (kg Na/t/psa)	Hora	Caudal (m <sup>3</sup> /h)	Produção (t/psa/h)	FD	Conc. (mg Na/L)	Resultado (kg Na/t/psa)
2014.11.26								41,56	84,36	50,00	51,00	1,26						
2015.01.26	14h20	45,12	97,82	200,00	32,00	2,95	14h25	21,43	88,21	500,00	32,00	3,89	14h45	158,14	85,80	50,00	77,00	7,10
2015.01.30							14h14	35,38	44,17	50,00	40,50	1,62						
2015.02.02	14h31	45,98	88,58	100,00	29,00	1,51	14h29	26,91	48,78	25,00	53,00	0,73	14h55	198,29	83,66	50,00	16,00	1,90
2015.02.16	14h18	41,42	89,58	10,00	40,50	0,19							14h42	179,18	89,57	5,00	68,00	0,68
2015.03.10	14h28	37,95	89,92	100,00	18,00	0,76							14h48	145,62	86,00	25,00	20,50	0,87
2015.05.05	09h06	47,00	93,73	50,00	12,00	0,30							09h53	117,51	89,58	25,00	20,00	0,66

**Tabela 23** – Resultados obtidos sobre o sódio nos efluentes LCO, BRANQ. e Máquina de Secagem de Pasta.

		Efluente Alcalino LCO					Efluente Ácido Branqueamento					Efluente Máquina de Secagem						
Data	Hora	Caudal (m <sup>3</sup> /h)	Produção (t/psa/h)	FD	Conc. (mg Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L)	Resultado (kg Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L)	Hora	Caudal (m <sup>3</sup> /h)	Produção (t/psa/h)	FD	Conc. (mg Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L)	Resultado (kg Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L)	Hora	Caudal (m <sup>3</sup> /h)	Produção (t/psa/h)	FD	Conc. (mg Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L)	Resultado (kg Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /t/psa)
2015.01.26	14h20	45,12	97,82	200,00	14,00	1,29	14h25	21,43	91,04	500,00	14,00	1,65	14h45	158,14	85,80	50,00	25,00	2,30
2015.01.30	14h11						14h14	35,38	44,17	200,00	59,00	9,45	14h30	159,71	83,50	50,00	27,50	2,63
2015.02.02	14h31	45,98	88,58	100,00	71,00	3,69	14h29	26,91	48,78	100,00	70,00	3,86	14h55	198,29	83,66	50,00	42,00	4,98
2015.02.16	14h18	41,42	89,58	50,00	21,00	0,49							14h42	179,18	89,57	25,00	36,00	1,80
2015.03.10	14h28	37,95	89,92	100,00	49,00	2,07							14h48	145,62	86,00	25,00	49,00	2,07
2015.05.05	09h06	47,00	93,73	100,00	19,00	0,95							09h53	117,51	89,58	50,00	29,00	1,90

**Tabela 24** – Resultados obtidos sobre o sódio na forma de sulfato de sódio nos efluentes LCO, BRANQ. e Máquina de Secagem de Pasta.



Equipamento	Hora da colheita	Local de Recolha	Fator de diluição	Ca <sup>2+</sup> Total mg/L	Ca <sup>2+</sup> Diss. mg/L	Ca <sup>2+</sup> pp mg/L	Ca <sup>2+</sup> Total kg/tpas	Produção (tpsa/h)	Caudal (m <sup>3</sup> /h)
Prensa 1	08h58	Alimentação	10	71,30			7077,20	90,76	
	08h54	Descarga	20	82,20			8205,64		
	09h02	Filtrado	2	12,12	8,20	3,92	0,10		1075,56
Prensa 2	08h51	Descarga	5	25,70			2549,27	90,27	
	09h12	Filtrado	20	144,20	126,40	17,80	1,74		1244,46
Prensa 3A	08h49	Descarga	5	18,10			1796,95	44,61	
	09h04	Filtrado	4	24,44	20,88	3,56	0,27		569,54
Prensa 3B	08h49	Descarga	5	16,50			1642,26	47,5	
	09h03	Filtrado	4	26,20	15,24	10,96	0,15		466,08
Prensa 4A	08h48	Descarga	2	12,50			1241,26	44,60	
	09h07	Cond. A	1	0,24	0,22	0,02	0,00		161,00
Prensa 4B	08h48	Descarga	2	13,78			1373,10	47,30	
	09h07	Cond. A	1	0,24	0,22	0,02	0,00		160,00
Prensa 5	08h50	Descarga	1	8,89			880,58	92,52	
	09h00	Licor Lavagem	1	7,64	7,60	0,04	0,02		220,56
	09h06	Filtrado	1	3,69	3,21	0,48	0,04		1077,3

**Tabela 25** – Resultados obtidos sobre o cálcio das prensas da linha BRANQ., antes da paragem anual da fábrica (31-3-2015).

Equipamento	Hora da colheita	Local de Recolha	Fator de diluição	Ca <sup>2+</sup> Total mg/L	Ca <sup>2+</sup> Diss. mg/L	Ca <sup>2+</sup> pp mg/L	Ca <sup>2+</sup> Total kg/tpsa	Produção (tpsa/h)	Caudal (m <sup>3</sup> /h)
Prensa 1	09h28	Alimentação	10	81,00			8098,38	93,96	
	09h17	Descarga	20	84,00			8337,06		
	09h24	Filtrado	2	11,74	7,60	4,14	0,09		1079,7
Prensa 2	09h14	Descarga	5	26,50			2639,86	88,07	
	09h30	Filtrado	20	143,00	116,60	26,40	1,62		1223,28
Prensa 3A	09h10	Descarga	5	16,50			1643,97	45,57	
	09h23	Filtrado	4	23,72	12,96	10,76	0,16		556,05
Prensa 3B	09h12	Descarga	5	16,00			1595,88	49,03	
	09h24	Filtrado	4	26,08	13,04	13,04	0,14		538,08
Prensa 4A	15h04	Descarga	4	19,20			1907,51	43,62	
	09h32	Cond. A	1	1,09	1,09	0,00	0,00		160,00
Prensa 4B	15h03	Descarga	2	11,20			1117,12	48,12	
	09h32	Cond. A	1	1,09	1,09	0,00	0,00		164,00
Prensa 5	09h15	Descarga	2	11,40			1133,49	85,32	
	09h27	Licor Lavagem	1	9,89	9,82	0,07	0,02		213,73
	09h27	Filtrado	1	4,14	3,84	0,30	0,05		1090,45

**Tabela 26** – Resultados obtidos sobre o cálcio das prensas da linha BRANQ., após a paragem anual da fábrica (14-5-2015).

		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	ClO <sub>2</sub> (%)
Antes Paragem Anual	11 de janeiro	100,00	92,11
	31 de janeiro	82,04	100,00
	11 de fevereiro	68,57	78,30
	23 de fevereiro	70,18	86,66
	27 de março	78,60	80,52
Após Paragem Anual	7 de maio	61,77	58,82
	23 de maio	58,39	60,66

**Tabela 27** – Valores obtidos sobre o consumo dos reagentes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ClO<sub>2</sub>, na linha BRANQ.