



**Universidade de Aveiro** Departamento de Química  
**Ano 2016**

**Joana Castro  
Ferreira**

**Controlo dos parâmetros de qualidade  
da pasta solúvel**





**Joana Castro  
Ferreira**

**Controlo dos parâmetros de qualidade  
da pasta solúvel**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtuygin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e do Engenheiro António Fernando dos Santos Prates, Responsável do Departamento de Desenvolvimento e Qualidade da empresa Caima- Indústria de celulose S.A.



Aos meus pais, família e amigos.

“Tudo o que hoje está no plano da realidade, um dia já foi um sonho”

*Leonardo da Vinci*



## O júri

Presidente

Prof<sup>a</sup>. Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Eng<sup>o</sup>. António Fernando dos Santos Prates

Responsável do Departamento de Desenvolvimento e Qualidade da Caima – Indústria de Celulose S.A.

Dr<sup>a</sup> Paula Cristina de Oliveira Rodrigues Pinto

Doutora e Investigadora do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ)





## **Agradecimentos**

Primeiramente quero agradecer ao Professor Dmitry pela partilha de conhecimento, simpatia e disponibilidade constante e ao Engenheiro António Prates pelas frutuosas trocas de opinião no decorrer deste trabalho.

Agradecer aos restantes profissionais do Departamento de Desenvolvimento e Qualidade da empresa Caima – à Doutora Raquel pela prontificação em ajudar e incentivo constante, à Sara pela boa disposição e amizade, à Carla, à Mafalda, ao Zé, ao Sr. António, ao Sr. Eduardo, ao Alexandre e à Ana pela forma acolhedora como me receberam e integraram. Ao Engenheiro Marcelo Melo um obrigada pela ajuda determinante na fase inicial da execução das análises multivariável.

Aos meus amigos de e para sempre, Paula Penêda, Joana Lourenço e André Reis, e aos que tornaram este percurso académico mais feliz a cada dia Jorge Leite, Celina de Oliveira, Mickael Pereira, Raquel Neves e Martinique Nunes um sincero obrigada.

Um agradecimento particular à pessoa que não só foi um dos meus pilares no desenvolvimento desta dissertação mas também me ensinou que para ser família não é necessária uma ligação sanguínea, Ana Laura Frade. Obrigada por me aturares nos momentos mais difíceis e exigentes, por tantas e tantas vezes debateres comigo mesmo que de madrugada problemas que foram surgindo na tese, obrigada por estares lá e partilhares comigo o sabor de cada vitória e inclusive ao longo destes 5 anos teres sido o meu braço direito e como uma irmã para mim.

Por fim, mas sem dúvida mais importante, quero agradecer aos meus pais pelo esforço que sei que fizeram para que pudesse alcançar esta etapa, pelo amor incondicional e por valorizarem e enaltecem sempre o que sou no mínimo que faço.



## Palavras – chave

Pasta solúvel, viscosa,  $\alpha$ -celulose, R10, R18, viscosidade intrínseca, pentosanas, análises multivariável.

## Resumo

A pasta solúvel é um tipo de pasta celulósica usada na produção de inúmeros derivados celulósicos tais como a celulose regenerada ou viscosa, acetatos, éteres e ésteres de celulose. Devido à escassez e, conseqüente, subida abrupta do preço do algodão nos mercados internacionais, o interesse da produção de viscosa a partir de pasta solúvel de espécies madeireiras cresceu substancialmente. A Caima – Indústria de Celulose S.A. é uma das poucas fábricas europeias e única em Portugal a produzir pasta solúvel, sendo esta atualmente destinada de forma exclusiva à produção de viscosa. O processo de produção da pasta compreende um cozimento ao sulfito da espécie *E. globulus* e uma seqüência de branqueamento totalmente isenta de cloro (*Total Chlorine Free* (TCF)), sendo esta E-O-P (extração alcalina – oxigénio - peróxido de hidrogénio).

Neste trabalho, pretende-se estudar os perfis dos diferentes parâmetros de qualidade da pasta solúvel ( $\alpha$ -celulose, resistências alcalinas a 10% e 18% de NaOH (R10 e R18), teor de pentosanas, índice kappa (IK) e viscosidade intrínseca), desde o término do cozimento (DPA-928) até à máquina de tiragem, bem como perceber quais as relações que estes parâmetros apresentam entre si e quais as variáveis processuais que, de forma expressiva, os favorecem ou prejudicam. Para tal, foram efetuados dois tipos de análise multivariável, uma análise PCA e análises PLS, a uma base de dados construída a partir dos valores registados pela empresa e representativa dos meses Setembro de 2015 a Abril de 2016.

No final verificou-se que à exceção da queda de viscosidade, maiores cargas de NaOH são favoráveis (sendo essa contribuição mais expressiva no estágio E), recurso a maiores toneladas de ácido de cozimento, por sua vez associado a hidromódulos maiores, é prejudicial à  $\alpha$ -celulose, ao R10 e ao R18 e que, essencialmente no estágio P, maiores cargas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prejudicam os valores de  $\alpha$ -celulose e R10 finais, favorecendo o decréscimo da viscosidade. Quantitativamente a base de dados alvo desta análise compreende intervalos na ordem de 3,60 a 4,24 para o hidromódulo de cozimento, 140 a 180 toneladas de ácido utilizado por cozimento, 48 a 65 e 5,5 a 8 kg.ton<sup>-1</sup> de NaOH no estágio E e no estágio P respetivamente, 0 a 3 e 18 a 24 kg.ton<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também no estágio E e no estágio P respetivamente.

Para o IK, contrariamente aos restantes parâmetros de qualidade, não foi possível retirar qualquer conclusão devido à variabilidade reduzida que apresenta.



## Key words

Dissolving pulp, viscose,  $\alpha$ -cellulose, R10, R18, intrinsic viscosity, pentosans, multivariate analysis.

## Abstract

Dissolving pulp is a kind of cellulosic pulp used in the production of multiple cellulose derivatives such as regenerated cellulose or viscose, acetates, ethers and extremely pure cellulose esters. Due to the scarcity and the consequent sharp rise of cotton prices in the international markets, the interest of viscose production from dissolving pulp grown substantially. Caima – Indústria de Celulose S.A. is one of the few European and single industries in Portugal that produce dissolving pulp, which is currently intended exclusively for the production of viscose. The pulp production process comprises a sulfite cooking of *E. globulus* specie and a bleaching sequence totally chlorine-free (Total Chlorine Free (TCF)), which is E-O-P (alkaline extraction - oxygen - hydrogen peroxide).

The aims of this work are study the different quality parameters ( $\alpha$ -cellulose, R10, R18, pentosans content, kappa number and intrinsic viscosity) profiles since the end of cooking (DPA-928) to the obtainment of final sheet, there relationships between each other and what are the most important process variables that benefit or prejudice them. For that, were realized two types of multivariate analysis, PCA analysis and PLS analysis, from a constructed and representative database of the months of September 2015 to April 2016.

At the end was found that except for the viscosity loss, high loads of NaOH are favorable (with more impact in E stage), use of larger tons of cooking acid is harmful to the  $\alpha$ -cellulose content, R10 and R18, and that higher loadings of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prejudice the final values of  $\alpha$ -cellulose and R10 (with expression in different stages) but benefit, in the P stage, the decrease in viscosity. Quantitatively the database that was object of this analysis comprised ranges of 3,60 to 4,24 for cooking hydromodule, 140 to 180 tons of cooking acid, 48 to 65 and 5,5 to 8 kg.ton<sup>-1</sup> of NaOH at stage E and stage P respectively, 0 to 3 e 18 to 24 kg.ton<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> also at stage E and stage P respectively.

For kappa number it was not possible to draw conclusions due to reduced variability it had present.



# Índice

Índice .....	XV
Índice de Figuras .....	XIX
Índice de Tabelas .....	XXV
Nomenclatura.....	XXVII
1. Introdução e Apresentação da Empresa.....	1
2. Revisão Bibliográfica .....	3
2.1. Madeira de <i>Eucalyptus globulus</i> .....	3
2.1.1. Estrutura macroscópica.....	3
2.1.2. Estrutura microscópica .....	4
2.1.3. Composição química .....	5
2.1.3.1. Celulose.....	6
2.1.3.2. Lenhina.....	7
2.1.3.3. Hemiceluloses .....	7
2.1.3.4. Compostos de baixo peso molecular, Cinzas e Extratáveis .....	8
2.2. Cozimento da Madeira.....	9
2.2.1. Preparação da matéria-prima .....	11
2.2.2. Processo ao sulfito .....	11
2.2.2.1. Licor de Cozimento .....	13
2.2.2.2. Química envolvida no processo ao sulfito ácido.....	13
2.3. Branqueamento da Pasta .....	15
2.3.1. Extração Alcalina (E) .....	16
2.3.2. Oxigénio (O).....	16
2.3.3. Peróxido de Hidrogénio (P).....	19
2.4. Parâmetros a controlar na produção de pasta solúvel .....	20
2.5. Análise Multivariável .....	22

2.5.1.	PCA – Principal Component Analysis .....	22
2.5.2.	PLS– Partial Least Squares.....	23
3.	Procedimentos .....	25
3.1.	Procedimento Experimental.....	25
3.1.1.	Teor de Massa Seca (TMS) .....	26
3.1.2.	Teor de Alfa-Celulose .....	26
3.1.3.	Índice Kappa e Micro-Kappa .....	27
3.1.4.	Viscosidade Intrínseca.....	28
3.1.5.	Resistências alcalinas a 10% e 18% de NaOH .....	29
3.1.6.	Teor de Pentosanas .....	30
3.2.	Procedimento envolvido nas Análises Multivariável .....	31
3.2.1.	Pré-Tratamento de Dados .....	31
3.2.2.	Seleção de um Teste de Validação .....	32
3.2.3.	Deteção, análise e possível exclusão de <i>Outliers</i> .....	33
4.	Análise e Discussão de Resultados.....	35
4.1.	Perfis dos parâmetros de qualidade .....	35
4.1.1.	$\alpha$ -Celulose.....	35
4.1.2.	Índice Kappa.....	36
4.1.3.	Viscosidade Intrínseca.....	37
4.1.4.	Resistências Alcalinas .....	39
4.1.5.	Pentosanas .....	40
4.2.	Análises Multivariável.....	40
4.2.1.	Análise PCA .....	40
4.2.2.	Análise PLS .....	43
4.2.2.1.	$\alpha$ -celulose .....	43
4.2.2.2.	Viscosidade Intrínseca.....	45
4.2.2.3.	R10 .....	47



4.2.2.4. R18 .....	49
4.2.2.5. Pentosanas .....	50
4.3. Visão integrada dos resultados obtidos e ilações importantes a retirar .....	51
5. Conclusões e sugestões de trabalho futuro .....	55
Referências Bibliográficas.....	57
Apêndice.....	61
A. Base de dados construídas e tabelas complementares .....	61
B. Representações gráficas complementares .....	95



## Índice de Figuras

Figura 1- Produção e exportação a nível mundial de pasta celulósica (referente ao ano de 2013 mas revisto e atualizado em Novembro de 2014) [1].....	1
Figura 2 – Estrutura macroscópica da espécie <i>E.globulus</i> , adaptado de [9]. .....	4
Figura 3 – Células de <i>E.globulus</i> : f-fibras libriformes; v-vasos; p-parênquima [11].....	4
Figura 4 – Modelo estrutural da parede celular. LM – lamela média; P – parede primária; S1+S2+S3 – parede secundária [8].....	5
Figura 5 – Estrutura molecular da celulose [16].....	6
Figura 6 – Fórmula geral de uma unidade derivada do fenilpropano e reações prováveis entre unidades [11]. .....	7
Figura 7 – Estrutura e fórmula da glucuroxilana característica da <i>E.globulus</i> , O-acetil-(4-O-metil- $\alpha$ -D-glucurono)-xilana [11]. .....	8
Figura 8 – Compostos fenólicos encontrados em maior quantidade nos extratáveis da casca de <i>E. globulus</i> [20].....	9
Figura 9 – Esquema representativo da fase de cozimento em vigor na empresa Caima S.A. ....	10
Figura 10 - Percentagens molares relativas das diferentes espécies presentes no cozimento ao sulfito consoante a gama de pH [22]. .....	12
Figura 11 - Formação de lenhossulfonatos. O primeiro passo da reação envolve a clivagem da ligação $\alpha$ com a formação de uma forma de ressonância de um carbocátion que posteriormente, no segundo passo, é sulfonado [8]. .....	14
Figura 12- Exemplo de uma reação de condensação da lenhina durante o cozimento ao sulfito ácido [8].....	14
Figura 13 – Redução, em quatro estágios, do oxigénio ao ião hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) por transferência de um eletrão [29]. .....	17
Figura 14 – Iniciação, propagação e terminação -três passos envolvidos na deslenhificação do oxigénio [14].....	17
Figura 15 – Formação de ácido dicarboxílicos insaturados apartir da deslenhificação com espécies reativas do oxigénio [29].....	18
Figura 16 – Degradação oxidativa dos polissacarídeos que compreende a formação de um grupo carbonilo no carbono 2 de uma unidade monomérica, seguida de eliminação $\beta$ -alcoxi, adaptado de [29].....	18

Figura 17 – Representação gráfica da distribuição de massas moleculares de celulose, com referência aos intervalos abrangidos pela solubilização a 10 e a 18% de NaOH e respectivas resistências alcalinas [38].	21
Figura 18- Esquema representativo do processo em vigor na Caima S.A. desde a prensa DPA-928 até à máquina de tiragem [44].	25
Figura 19 – Representação gráfica da variância da matriz que contém a base de dados em função dos vários componentes principais (PC), onde se constata a existência de duas curvas, azul e vermelha, referentes respetivamente à calibração e validação dos dados.	33
Figura 20 – Representação gráfica dos resíduos e influência relativos ao componente principal, neste caso exemplificativo PC-6, que representa a dimensionalidade do modelo.	34
Figura 21- Perfil do teor de $\alpha$ -celulose desde o término do cozimento até à máquina de tiragem.	35
Figura 22 - Perfil do índice kappa desde o término do cozimento até à máquina de tiragem.	37
Figura 23 - Perfil da viscosidade intrínseca desde o término do cozimento até à máquina de tiragem.	38
Figura 24 – Perfis das resistências alcalinas a 10 e 18% de NaOH (R10 e R18) desde o término do cozimento até à máquina de tiragem.	39
Figura 25 - Perfil do teor de pentosanas desde o término do cozimento até à máquina de tiragem.	40
Figura 26 - Representação gráfica das correlações obtidas entre os diferentes parâmetros de qualidade pela análise PCA.	41
Figura 27 – Representação gráfica da variância explicada por cada componente principal formado. A reta a azul corresponde à calibração dos dados e a vermelha à validação dos mesmos.	41
Figura 28 – Representação gráfica dos valores previstos de $\alpha$ -celulose pela análise PLS efetuada em função dos respetivos valores de referência. A azul estão representados os dados de calibração e a vermelho os dados de validação.	44
Figura 29 - Representação gráfica das correlações obtidas, a partir da análise PLS, entre o teor de $\alpha$ -celulose na folha final e as diferentes variáveis processuais envolvidas no cozimento e nos três estágios de branqueamento.	44

Figura 30 - Representação gráfica dos valores previstos de viscosidade intrínseca, pela análise PLS efetuada, em função dos respectivos valores de referência. ....	46
Figura 31 - Representação gráfica das correlações obtidas, a partir da análise PLS, entre a viscosidade intrínseca da folha final e as diferentes variáveis processuais envolvidas no cozimento e nos três estágios de branqueamento. ....	46
Figura 32 - Representação gráfica dos valores previstos de R10 pela análise PLS efetuada em função dos respectivos valores de referência. Os valores a azul dizem respeito a dados de calibração e os vermelhos são referentes aos dados de validação. ....	48
Figura 33 - Representação gráfica das correlações obtidas, a partir da análise PLS, entre o R10 da folha final e as diferentes variáveis processuais envolvidas no cozimento e nos três estágios de branqueamento. ....	48
Figura 34 - Representação gráfica dos valores previstos de R18, pela análise PLS efetuada, em função dos respectivos valores de referência. A azul estão representados os dados de calibração e a vermelho os dados de validação. ....	49
Figura 35 - Representação gráfica das correlações obtidas, a partir da análise PLS, entre o R18 da folha final e as diferentes variáveis processuais envolvidas no cozimento e nos três estágios de branqueamento. ....	49
Figura 36 - Representação gráfica dos valores previstos de pentosanas, pela análise PLS efetuada, em função dos valores de referência. Os valores a azul dizem respeito a dados de calibração e os vermelhos a dados de validação. ....	50
Figura 37 - Representação gráfica das correlações obtidas, a partir da análise PLS, entre o teor de pentosanas da folha final e as diferentes variáveis processuais envolvidas no cozimento e nos três estágios de branqueamento. ....	51
Figura 38 – Representação gráfica das duas funções discriminantes canónicas necessárias para a separação pretendida dos diferentes meses (1-Setembro, 2-Outubro, 3-Novembro, 4-Dezembro, 5-Janeiro, 6-Fevereiro, 7-Março, 8- Abril).....	52
Figura 39 – Perfil da degradação da celulose, diferença entre as resistências alcalinas a 18 e 10%. ....	95
Figura 40 – Primeira representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de $\alpha$ -celulose, explicada por cada fator formado. A reta a azul corresponde à calibração dos dados e a vermelha à validação dos mesmos. ....	96
Figura 41 - Representação gráfica dos resíduos e influência em relação fator que representa a dimensionalidade do modelo, neste caso fator 2, para a análise efetuada à $\alpha$ -celulose. ....	96

Figura 42 - Representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de $\alpha$ -celulose, explicada por cada fator formado, após a remoção dos outliers identificados.	97
Figura 43 - Representação gráfica dos resíduos e influência, em relação fator que representa a dimensionalidade do modelo, para a análise efetuada à $\alpha$ -celulose após a remoção dos primeiros outliers identificados.	97
Figura 44 – Representação gráfica da contribuição de cada variável processual no modelo encontrado para a previsão do teor de $\alpha$ -celulose.	98
Figura 45 - Representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de $\alpha$ -celulose, explicada por cada fator formado, após a discriminação das variáveis processuais recomendadas.	98
Figura 46 - Representação gráfica das variáveis processuais cuja contribuição para o fator 1, relativo ao modelo final encontrado para previsão do teor de $\alpha$ -celulose, é totalmente esclarecida.	99
Figura 47 - Representação gráfica das variáveis processuais cuja contribuição para o fator 2, relativo ao modelo final encontrado para previsão do teor de $\alpha$ -celulose, é totalmente esclarecida.	99
Figura 48 - Primeira representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de viscosidade intrínseca, explicada por cada fator formado.	99
Figura 49 - Representação gráfica dos resíduos e influência em relação fator que representa a dimensionalidade do modelo até ao momento, neste caso fator 1, para a análise efetuada à viscosidade.	100
Figura 50 - Representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de viscosidade, explicada por cada fator formado, após a remoção dos outliers identificados.	100
Figura 51 - Representação gráfica dos resíduos e influência, em relação fator que representa a dimensionalidade do modelo, para a análise efetuada à viscosidade intrínseca após a remoção dos primeiros outliers identificados.	101
Figura 52 - Representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de viscosidade após a discriminação das variáveis processuais recomendadas.	101
Figura 53 - Representação gráfica das variáveis processuais cujas contribuições para o fator 1, relativo ao modelo final encontrado para previsão da viscosidade, são mais claras.	102

Figura 54 - Representação gráfica das variáveis processuais cujas contribuições para o fator 2, relativo ao modelo final encontrado para previsão da viscosidade, são mais claras. ....	102
Figura 55 - Primeira representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de R10, explicada por cada fator formado. A reta a azul corresponde à calibração dos dados e a vermelha à validação dos mesmos.....	102
Figura 56 - Representação gráfica dos resíduos e influência em relação fator que representa a dimensionalidade do modelo, neste caso fator 3, para a análise efetuada ao R10. ....	103
Figura 57 - Representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de R10, explicada por cada fator formado, após a remoção dos outliers identificados.....	103
Figura 58 - Representação gráfica dos resíduos e influência, em relação fator que representa a dimensionalidade do modelo, para a análise efetuada ao R10 após a remoção dos primeiros outliers identificados.....	104
Figura 59 - Representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de R10, explicada por cada fator formado, após a discriminação das variáveis processuais recomendadas. ....	104
Figura 60 - Representação gráfica das variáveis processuais cuja contribuição para o fator 1, relativo ao modelo final encontrado para previsão de R10, é totalmente esclarecida. ....	105
Figura 61 - Representação gráfica das variáveis processuais cuja contribuição para o fator 2, relativo ao modelo final encontrado para previsão de R10, é totalmente esclarecida. ....	105
Figura 62 - Representação gráfica final da variância da matriz que contém os valores de R18, explicada por cada fator formado, após a discriminação das variáveis processuais recomendadas. ....	105
Figura 63 - Representação gráfica final das variáveis processuais cuja contribuição para o fator 1, relativo ao modelo final encontrado para previsão de R18, é totalmente esclarecida. ....	106





## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Espessura e composição de cada camada constituinte da parede celular [8].	5
Tabela 2 – Composição química da <i>E.globulus</i> , adaptado de [15].	6
Tabela 3 – Gama de pH, bases catiónicas e reagentes ativos para cada tipo de processo de cozimento ao sulfito, adaptado de [22].	12
Tabela 4 – Agentes de branqueamento, respectivas abreviaturas e fórmulas químicas [22].	15
Tabela 5 - Especificações típicas da pasta solúvel para a produção dos diferentes derivados celulósicos [24].	21
Tabela 6 – Síntese dos vários resultados obtidos através das análises PLS efetuadas aos diferentes parâmetros de qualidade.	53
Tabela 7 – Teores percentuais de $\alpha$ -celulose na DPA 928, nos três estágios de branqueamento e na máquina de tiragem, bem como valores intermediários necessários para a sua determinação.	61
Tabela 8 - Fator de correção d, em função da percentagem de permanganato de potássio consumido.	63
Tabela 9 – Valores intermédios necessários para a determinação do índice kappa e respetivo valor final do parâmetro de qualidade após o cozimento, na DPA 928.	63
Tabela 10 – Valores intermédios necessários para a determinação do índice kappa e respetivo valor final do parâmetro de qualidade no estágio de extração alcalina, estágio E.	63
Tabela 11 – Valores intermédios necessários para a determinação do índice kappa e respetivo valor final do parâmetro de qualidade no estágio de oxigénio, estágio O.	64
Tabela 12 – Valores intermédios necessários para a determinação do índice kappa e respetivo valor final do parâmetro de qualidade no estágio de peróxido de hidrogénio, estágio P.	64
Tabela 13 - Valores intermédios necessários para a determinação do índice kappa e respetivo valor final do parâmetro de qualidade na máquina de tiragem, ou seja, na folha final seca.	64
Tabela 14 – Viscosidade Intrínseca obtida na DPA 928, nos três estágios de branqueamento e na máquina de tiragem, bem como valores intermediários necessários para a sua determinação.	65

Tabela 15 – Valores de viscosidade relativa consoante os valores de razão de viscosidades, $\eta_{\text{razão}}$ , previamente determinados.....	66
Tabela 16 – Resistências alcalinas a 10 e 18 % de NaOH, R10 e R18, obtidas na DPA 928, nos três estágios de branqueamento e na máquina de tiragem, bem como valores intermediários necessários para as suas determinações.....	67
Tabela 17 – Teores percentuais de pentosanas na DPA 928, nos três estágios de branqueamento e na máquina de tiragem, bem como valores intermediários necessários para a sua determinação.....	67
Tabela 18 – Base de dados construída para a análise de componentes principais (PCA). .....	68
Tabela 19 – Valores de parâmetros de qualidade da base de dados construída para análise PLS. ....	70
Tabela 20 – Valores referentes à etapa de cozimento da base de dados construída para análise PLS. ....	75
Tabela 21 – Valores referentes ao estágio E e estágio O da base de dados construída para análise PLS. ....	80
Tabela 22 – Valores referentes ao estágio O e estágio P da base de dados construída para análise PLS. ....	85
Tabela 23 – Valores de viscosidade referentes às cinco etapas processuais estudadas..	90

## Nomenclatura

<i>A</i>	Absorvância
<i>Coz_SO2</i>	Percentagem de dióxido de enxofre presente no licor de cozimento (%)
<i>Coz_SO2_li</i>	Percentagem de dióxido de enxofre livre no licor de cozimento (%)
<i>Coz_MgO</i>	Percentagem de óxido de magnésio presente no licor de cozimento (%)
<i>Coz_Ácido</i>	Massa de ácido utilizado num cozimento ( <i>ton</i> )
<i>Coz_t</i>	Tempo de cozimento ( <i>min</i> )
<i>Coz_Kappas</i>	Índice kappa do cozimento
<i>Coz_Hidrom</i>	Razão entre a quantidade de ácido de cozimento e madeira ( <i>Kg. ton<sup>-1</sup></i> )
<i>Coz_T</i>	Temperatura de cozimento (°C)
<i>d</i>	Fator de correção do consumo de $\text{KMnO}_4$
<i>EE_NaOH</i>	Carga de hidróxido de sódio utilizada no estágio E ( <i>kg. ton<sup>-1</sup></i> )
<i>EE_O2</i>	Carga de oxigénio utilizada no estágio E ( <i>kg. ton<sup>-1</sup></i> )
<i>EE_H2O2</i>	Carga de peróxido de hidrogénio referente ao estágio E ( <i>kg. ton<sup>-1</sup></i> )
<i>EE_P</i>	Pressão do estágio E ( <i>bar</i> )
<i>EE_T</i>	Temperatura do estágio E (°C)
<i>EO_NaOH</i>	Carga de hidróxido de sódio utilizada no estágio O ( <i>kg. ton<sup>-1</sup></i> )
<i>EO_O2</i>	Carga de oxigénio utilizada no estágio O ( <i>kg. ton<sup>-1</sup></i> )
<i>EO_H2O2</i>	Carga de peróxido de hidrogénio utilizada no estágio O ( <i>kg. ton<sup>-1</sup></i> )
<i>EO_P</i>	Pressão do estágio O ( <i>bar</i> )
<i>EO_T</i>	Temperatura do estágio O (°C)
<i>EP_NaOH</i>	Carga de hidróxido de sódio utilizada no estágio P ( <i>kg. ton<sup>-1</sup></i> )
<i>EP_H2O2</i>	Carga de peróxido de hidrogénio utilizada no estágio P ( <i>kg. ton<sup>-1</sup></i> )
<i>EP_P</i>	Pressão do estágio P ( <i>bar</i> )

$EP_T$	Temperatura do estágio P (°C)
$fator T$	Fator de correção da temperatura
$h$	Constante do viscosímetro
$IK$	Índice Kappa
$m_{amostra}$	Massa de amostra (g)
$m_{seca}$	Massa de amostra seca (g)
$m_{xilana}$	Massa de xilana (mg)
$N_{FAS}$	Concentração de sulfato ferroso amoniacal (N)
$Pentosanas$	Teor de pentosanas (%)
$R10$	Resistência alcalina a uma solução de NaOH a 10% (%)
$R18$	Resistência alcalina a uma solução de NaOH a 18% (%)
$t_{med}$	Tempo médio de escoamento nos ensaios de viscosidade (s)
$TMS$	Teor de massa seca (%)
$V_{FAS,branco}$	Volume de sulfato ferroso amoniacal gasta no ensaio branco ( $cm^3$ )
$V_{FAS,ensaio}$	Volume de sulfato ferroso amoniacal gasta no ensaio ( $cm^3$ )
$V_{KMnO_4}$	Volume de dicromato ( $cm^3$ )
$V_{Na_2S_2O_3}$	Volume de tiosulfato de sódio ( $cm^3$ )
$V_{Na_2S_2O_3,branco}$	Volume de tiosulfato de sódio gasto no ensaio branco ( $cm^3$ )
$\alpha - celulose$	Teor de alfa celulose (%)
$\eta$	Viscosidade intrínseca ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
$\eta_{relativa}$	Viscosidade relativa
$\eta_{razão}$	Razão de viscosidades
$\rho$	Densidade da amostra ( $g \cdot cm^{-3}$ )

## 1. Introdução e Apresentação da Empresa

A indústria de produção de pasta celulósica é um dos sectores industriais mais importantes a nível mundial e a designada locomotiva da economia portuguesa. Dados revistos em 2014 revelam que entre os maiores produtores de pasta celulósica se destacam os Estados Unidos da América, Canadá, Brasil e China, sendo que Portugal ocupa a 13<sup>a</sup> posição a nível mundial, como se pode constatar por análise da Figura 1. A nível europeu, a par com a Alemanha, Portugal mantém-se na 3<sup>a</sup> posição da produção de pastas químicas [1,2]. É de referir ainda que neste contexto incerto e moderado que a economia atravessa, quer a nível europeu quer nacional, o sector da pasta e do papel conseguiu manter os seus níveis de produção, tendo inclusive a produção total de pasta aumentado 0,4% face a 2013 [3].

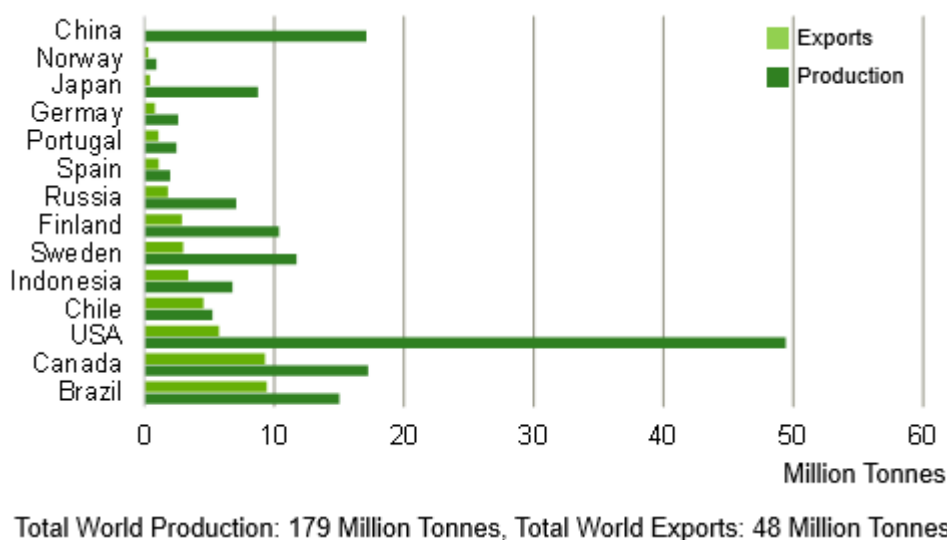


Figura 1- Produção e exportação a nível mundial de pasta celulósica (referente ao ano de 2013 mas revisto e atualizado em Novembro de 2014) [1].

Atualmente, no sul da Europa, a matéria-prima mais usada na produção de pastas celulósicas é o eucalipto, mais concretamente a espécie *Eucalyptus globulus*, devido às suas excelentes propriedades papeleiras em detrimento da produção de pasta a partir do pinheiro. Estas pastas celulósicas são usadas na produção de uma vasta variedade de produtos que vão desde o conhecido papel de impressão até à produção de derivados de celulose, tais como nitratos de celulose, ésteres de celulose, éteres de celulose, acetatos de celulose e celulose regenerada (ou viscose). Estes produtos são aplicados em diferentes

ramos industriais como, por exemplo, a indústria têxtil, farmacêutica, pirotécnica, tintas, colas, vernizes, cosmética, alimentar, entre outras [4].

A gestão florestal é uma atividade central do Grupo Altri, gerindo em Portugal cerca de 84 mil hectares de floresta certificada. A autossuficiência florestal é da ordem dos 30% e a Altri adquiriu ainda 50% da EDP Bioelétrica para, em parceria com a Energias de Portugal (EDP), produzir energia elétrica a partir de biomassa florestal. Uma das empresas integrantes deste Grupo era fundada em 1888 junto ao rio Caima, em Albergaria, para produzir Celulose de Eucalipto. Em 1960 iniciou-se a construção da fábrica de Constância, por se considerar esta localização privilegiada em termos de fornecimento de madeira e de água, tendo o arranque industrial se iniciado dois anos depois, em 1962 [5].

Numa tentativa de responder às exigências da sociedade atual, a Caima-Indústria de Celulose S.A. procurou diferenciar-se das restantes indústrias madeireiras produzindo exclusivamente, desde 2014, pasta solúvel destinada essencialmente à produção de viscoso. É uma das poucas empresas europeias e única em Portugal dedicada à produção de pasta solúvel sendo esta efetuada a partir do cozimento ao sulfito da espécie *E. globulus* seguida de um processo de branqueamento da pasta totalmente isento de cloro, *Total Chlorine Free* (TCF), cuja sequência adotada é E-O-P (extração alcalina-oxigénio-peróxido de hidrogénio). Das 115.000 toneladas de pasta de fibra curta ao sulfito produzidas anualmente pela empresa, 99% destinam-se à exportação com particular destaque para o mercado asiático [5,6]. Dada a produção relativamente recente deste tipo produto, torna-se importante conhecer e explorar o processo produtivo e, deste modo, perceber de que forma os parâmetros de qualidade da pasta podem ser otimizados. Com este estudo pretende-se evidenciar quais as variáveis processuais que têm um impacto substancial em alguns dos parâmetros de qualidade finais da pasta e, assim, não só tentar otimizar o processo de produção atual mas também, possivelmente, abrir portas à produção de outros derivados celulósicos que exigem outras especificações finais.

## 2. Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica da dissertação será dividida em cinco partes. A primeira compreenderá a estrutura macroscópica, a descrição da composição química e os componentes celulares da matéria-prima, neste caso, a espécie *E. globulus*. A segunda será dedicada ao processo de cozimento ao sulfito para a obtenção de pastas químicas, incluindo as reações químicas que ocorrem no decorrer desse processo. A terceira parte será destinada ao branqueamento de pastas celulósicas onde serão identificados os principais tipos e agentes de branqueamento, enfatizando o estágio de extração alcalina, de oxigénio e de peróxido de hidrogénio, dada a sequência de branqueamento utilizada empresa. A quarta parte será dedicada à pasta solúvel tendo em conta a sua caracterização e os parâmetros que é necessário controlar aquando da sua produção. A quinta e última secção compreenderá os fundamentos teóricos inerentes a uma análise multivariável com particular destaque para as análises PCA e PLS.

### 2.1. Madeira de *Eucalyptus globulus*

Pelas suas propriedades, a espécie *E.globulus* é considerada pelos especialistas papeleiros como a árvore de fibra ideal para papéis de impressão e escrita. É uma das cerca de 600 espécies de eucalipto e é originária da região da Tasmânia, Austrália. A sua madeira é constituída por fibras de comprimento até 1 mm e muito homogéneas, que se caracterizam por uma grande suavidade, um elevado índice de mão, uma excelente rigidez, uma grande estabilidade dimensional e razoáveis resistências em húmido [7].

#### 2.1.1. Estrutura macroscópica

A estrutura macroscópica da *E.globulus* é semelhante à de outras espécies madeireiras, sendo constituída por casca (que, por sua vez, é composta por ritidoma ou periderme e floema), câmbio, xilema (que, por sua vez, é composto por borne e cerne), medula e anéis de crescimento, Figura 2 [8].

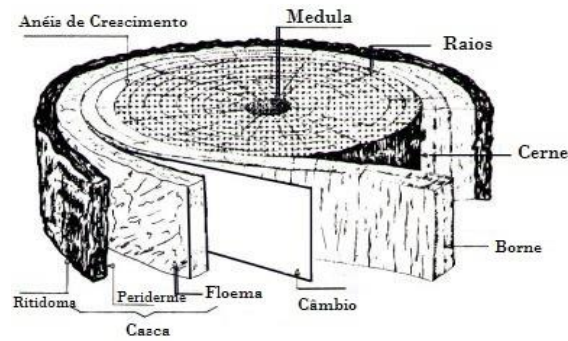


Figura 2 – Estrutura macroscópica da espécie *E.globulus*, adaptado de [9].

Os raios medulares também representados na figura anterior, estendem-se radialmente e de forma perpendicular ao eixo do tronco, desde a medula até à casca, e têm como função transportar transversalmente e armazenar as substâncias nutritivas [8,10].

### 2.1.2. Estrutura microscópica

Tal como as outras variedades de eucalipto, a *E. globulus* é do tipo folhosa [7]. As folhosas têm um arranjo fibro-anatómico um pouco mais complexo do que o das resinosas, sendo formado por três tipos de células: os elementos de vaso, o parênquima lenhoso e as fibras, Figura 3. Os elementos de vaso são células que providenciam o transporte de fluidos e garantem a comunicação intercelular através de minúsculos orifícios. As células de parênquima garantem o transporte e armazenamento de nutrientes, são curtas e largas, estando agrupadas em feixes que podem ser radiais, formando os raios lenhosos, e axiais. As fibras libriformes são células mais robustas, alongadas, pontiagudas e de parede mais espessa que asseguram o suporte da árvore [8,11].



Figura 3 – Células de *E.globulus*: f-fibras libriformes; v-vasos; p-parênquima [11].

Quanto à sua organização, as células possuem uma parede celular composta por três camadas distintas: a parede primária (P); a parede secundária (S) que por sua vez é



dividida em três sub-camadas, a sub-camada externa S1, a sub-camada mais grossa S2 e a sub-camada interna S3; e a parede intercelular ou lamela média (LM) que permite a ligação entre células. Na Figura 4 é apresentado um modelo estrutural da parede celular.

A espessura e a composição de cada camada da parede celular estão presentes na Tabela 1 [8].

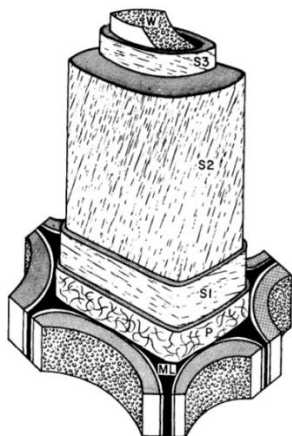


Figura 4 – Modelo estrutural da parede celular. LM – lamela média; P – parede primária; S1+S2+S3 – parede secundária [8].

Tabela 1 – Espessura e composição de cada camada constituinte da parede celular [8].

Camada	Espessura, $\mu\text{m}$	Composição
LM	0,2 – 1,0	Lenhina e pectinas
P	0,1 – 0,2	Lenhina, celulose, hemiceluloses e pectinas
S1	0,2 – 0,3	Celulose e hemiceluloses
S2	1,0 – 5,0	
S3	0,1	

### 2.1.3. Composição química

Genericamente, podem considerar-se dois grandes grupos de componentes químicos da madeira: os componentes estruturais e os componentes não estruturais ou extrativos. O primeiro grupo engloba as substâncias macromoleculares tais como a celulose, a lenhina e hemiceluloses. Do segundo grupo, o dos componentes não estruturais, fazem parte as substâncias de massa molecular pequena como os extratáveis e substâncias minerais, vulgarmente designadas por cinzas [12,13]. As proporções e composições químicas da lenhina e hemiceluloses são diferentes em madeiras resinosas e folhosas, enquanto a celulose é um componente estruturalmente comum em ambas [14].

A espécie de eucalipto em foco é muito apreciada na produção de pastas celulósicas na medida em que, além do seu período de crescimento ser curto (entre 10-15 anos) e as fibras possuírem ótimas propriedades papeleiras, esta possui ainda um elevado teor de celulose e um baixo teor de lenhina, tornando-a ideal para produção de pasta com elevado rendimento sem requerer um elevado consumo de agentes de cozimento. A composição química da *E.globulus* encontra-se descrita na Tabela 2 [15].

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

Tabela 2 – Composição química da *E.globulus*, adaptado de [15].

%	Celulose	Lenhina	Extratáveis	Glucomanana	Glucuroxilana	Outros Polissacarídeos
Eucalyptus globulus	51,3	21,9	1,3	1,4	19,9	3,9

### 2.1.3.1. Celulose

Na espécie *E. globulus*, o principal componente químico é a celulose. A celulose é um homopolímero linear, cujos monómeros são unidades  $\beta$ -D-glicopirranose ligadas entre si por ligações glicosídicas que ocorrem entre os carbonos 1 e 4 ( $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)), Figura 5 [16,14].

No seu estado natural, possui um grau de polimerização que ronda os 5000-10000 unidades de D-glicopirranose [16].

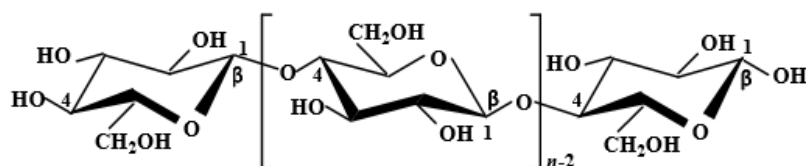


Figura 5 – Estrutura molecular da celulose [16].

Na superfície das cadeias de celulose, por cada unidade de glucose existem três grupos hidroxilo que funcionam como locais de ligação, através de pontes de hidrogénio, entre moléculas de glucose dentro de cada cadeia de celulose (ligações intramoleculares) e entre cadeias de celulose (ligações intermoleculares), resultando numa associação lateral forte entre moléculas de celulose. Assim, as cadeias de celulose agregam-se para formar as microfibrilas que possuem a particularidade de serem segmentadas uma vez que as zonas cristalinas alternam com as zonas amorfas. As microfibrilas irão agrupar-se formando macrofibrilas que, por sua vez, se agrupam formando as fibras celulósicas. O grau de cristalinidade corresponde à proporção mássica das zonas cristalinas presentes na celulose e varia de espécie para espécie, sendo que na espécie *E. globulus* este ronda os 55-65%. Devido à sua estrutura e também pelo facto de possuir ligações de hidrogénio, a celulose apresenta uma elevada tensão superficial e é insolúvel na maior parte dos solventes [8,11,15,17].

### 2.1.3.2. Lenhina

A lenhina é uma substância polimérica que simultaneamente confere rigidez à parede celular e mantém as células ligadas entre si. É um polímero aromático, altamente ramificado, cujas unidades precursoras primárias são provenientes do fenilpropano, Figura 6 [11,14].

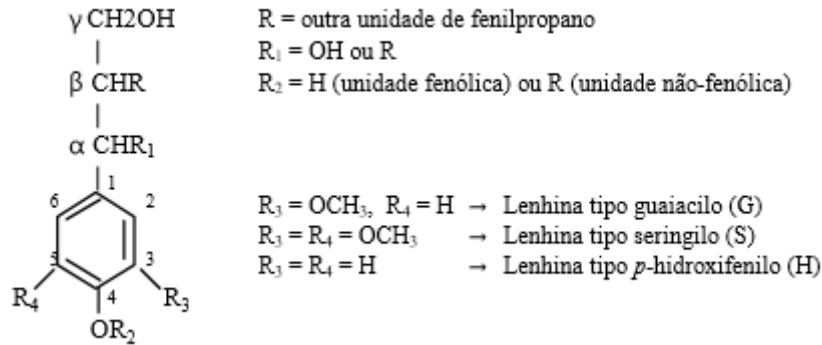


Figura 6 – Fórmula geral de uma unidade derivada do fenilpropano e reações prováveis entre unidades [11].

A lenhina de *E. globulus* possui um elevado rácio entre unidades S:G:H (84:14:2). As ligações predominantes da lenhina são as ligações  $\beta$ -O-4 (0,53/C6, em que, C6 representa o grupo aromático) e as ligações  $\alpha$ -O-4 (0,23/C6) [11,18].

Relativamente a outras espécies madeireiras, a deslenhificação da *E. globulus* não requer um grande consumo de agentes deslenhificantes durante o cozimento, dado que o rácio de unidades S:G é elevado, as ligações entre as estruturas são, essencialmente, ligações do tipo éter (como são menos condensadas, são mais fáceis de quebrar), e o teor de lenhina presente na madeira é baixo [11].

Ao contrário da celulose e das hemiceluloses, a lenhina tem um carácter predominantemente hidrofóbico e, a menos que sejam introduzidos grupos hidrofílicos durante o cozimento, a sua presença dificulta a refinação das pastas, por inibir a absorção de água e o intumescimento das fibras [19].

### 2.1.3.3. Hemiceluloses

As hemiceluloses não são celuloses de baixo peso molecular como o seu nome pode *a priori* indicar, mas sim polissacarídeos não celulósicos. Isto é, diferem da celulose por apresentarem uma estrutura aparentemente amorfa e cadeias mais curtas, em geral ramificadas, e por serem constituídas por vários tipos de unidades de açúcar: hexoses (como D-glucose, D-manose, ou D-galactose) e pentoses (como D-xilose ou L-arabinose). Os polímeros destes açúcares denominam-se hexosanas e pentosanas,



que se pode encontrar na casca da *E.globulus*, sendo de realçar a natureza polar dos mesmos [8,20].

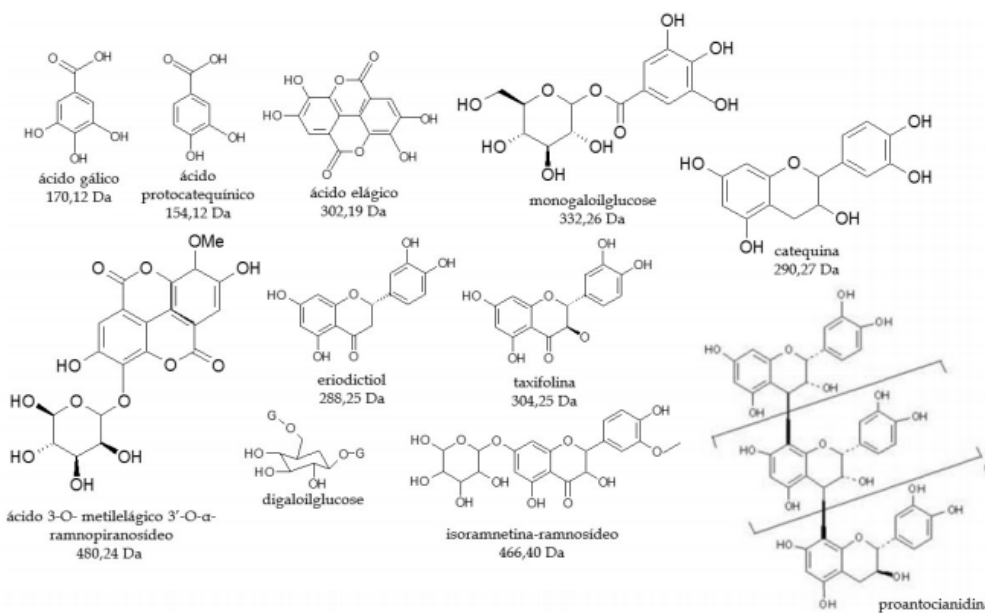


Figura 8 – Compostos fenólicos encontrados em maior quantidade nos extratáveis da casca de *E. globulus* [20].

## 2.2. Cozimento da Madeira

O objetivo principal do processo de cozimento é remover seletivamente a lenhina, extratáveis de origem polifenólica e outros produtos de degradação destes que possam ser gerados [14].

Os processos de cozimento ao sulfato (*kraft*) e ao sulfito são os mais utilizados a nível mundial. Até à década de 50 o processo ao sulfito era o mais usado, sendo que atualmente o processo *kraft* situa-se numa posição de domínio nacional e internacional [14,21].

Ambos os processos mencionados apresentam certas vantagens e desvantagens. Em relação ao sulfito o processo *kraft* tem as vantagens de apresentar uma deslenhificação acelerada, permitir obter pastas com ótimas propriedades mecânicas, requerer tempos de cozimento curtos e ainda possibilitar a recuperação eficiente dos agentes de cozimento. Algumas das desvantagens deste processo, como a libertação de odores (devido à libertação de metil mercaptano), traduzem-se nas vantagens do processo ao sulfito, destacando-se ainda o facto de este último permitir obter pastas com maior teor de celulose e mais claras requerendo assim, posteriormente, menores quantidades de agentes de branqueamento. Além disso, o processo ao sulfito é caracterizado pela elevada

flexibilidade que apresenta face ao *kraft* que apenas é levado a cabo sob condições altamente alcalinas do licor de cozimento. Uma vez que, em princípio, no sulfito a gama inteira de pH é admissível variando a quantidade e composição dos químicos utilizados, este processo permite obter diferentes tipos e qualidades de pastas para inúmeras aplicações, ao passo que as pastas obtidas pelo processo *kraft* são maioritariamente usadas para a produção de papéis de alta resistência [14,22,23].

Neste trabalho será apenas descrito em detalhe o cozimento ao sulfito dado ser este o processo utilizado na Caima S.A, Figura 9.

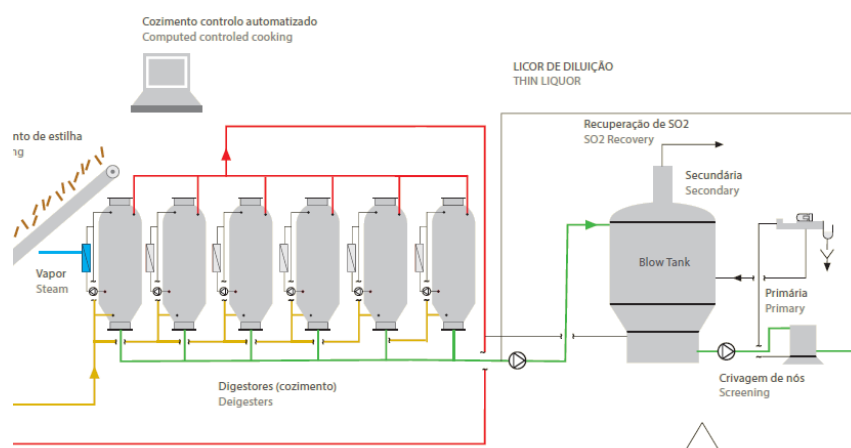


Figura 9 – Esquema representativo da fase de cozimento em vigor na empresa Caima S.A..

Esta fase processual inicia-se com o encaminhamento das aparas para os digestores descontínuos, sendo a sua introdução efetuada por gravidade e a vácuo. O licor de cozimento entra no digestor até emergir as aparas, penetrando nas cavidades das mesmas e difundindo-se no seu interior. A penetração do licor depende do comprimento médio das aparas, do gradiente de pressão e da espécie madeireira. Por sua vez, a difusão dos agentes de cozimento depende da sua concentração no licor e da área de secção reta dos poros disponíveis, sendo um processo relativamente lento [24]. O interior do digestor é aquecido até atingir temperaturas de aproximadamente 142°C e o tempo de cozimento varia entre 3 a 4 horas. Posteriormente, o aquecimento é interrompido e diminui-se a pressão de forma gradual quando falta cerca de 1 hora para o final do cozimento, permitindo a recuperação do gás libertado, que será reutilizado num próximo cozimento. A suspensão resultante deste processo é descarregada para o *blow tank*, no fundo do qual é recolhida uma pasta crua que passará por dois crivos para a que ocorra a remoção de nós e madeira crua existentes. Segue-se, assim, a fase de branqueamento.

### **2.2.1. Preparação da matéria-prima**

A preparação da matéria-prima, fase que antecede o processo cozimento, é um passo fulcral para a qualidade da pasta final, onde o objetivo é transformar a madeira em pedaços normalmente designados por aparas [25].

Esta fase de preparação da madeira engloba 4 etapas distintas, sendo elas o descasque, o corte dos toros, a crivagem das aparas e o armazenamento em pilhas das mesmas. Com o intuito de eliminar as impurezas existentes, como a sujidade, e ainda o elevado teor de extratáveis que a casca contém, que condicionaria a brancura final da pasta, tem lugar o descasque em seco da matéria-prima. Os toros seguem para o destroçador onde são reduzidos a aparas de tamanho uniforme, idealmente com 15-25 mm de comprimento, 20 mm de largura e 3-5 mm de espessura [26]. O tamanho específico das aparas é determinante no processo de cozimento, na medida em que caso estas excedam as dimensões devidas a penetração dos agentes de cozimento será mais difícil, pelo que, conseqüentemente o cozimento será efetuado com maior dificuldade, caso as dimensões sejam inferiores as fibras presentes serão mais curtas, prejudicando assim as propriedades mecânicas da pasta final, e correta circulação do licor de cozimento é impedida [22]. As aparas obtidas são encaminhadas para a crivagem onde são selecionadas as de dimensões ideais. As aparas de grandes dimensões retornam ao destroçador, enquanto as aparas mais pequenas são queimadas, fornecendo energia acrescida ao processo. Por último, as aparas são armazenadas em pilhas ao ar livre, para que microrganismos existentes consumam alguns compostos extratáveis, diminuindo assim a energia requerida para a sua eliminação numa fase posterior [23,25].

### **2.2.2. Processo ao sulfito**

Em 1867 foi desenvolvido e patenteado pelo químico norte-americano Benjamim Chew Tilghmann o processo de cozimento ao sulfito. Algumas modificações ao processo inicial foram sendo introduzidas, destacando-se na década de 50 e 60 a substituição da base catiónica de cálcio por magnésio, sódio ou amónio, dando mais flexibilidade nas condições de cozimento e estendendo quer o uso de diferentes matérias-primas como a obtenção de diversos tipos de pasta. Atualmente, a base catiónica dominante no processo de cozimento ao sulfito é o magnésio [21,22].

O processo de cozimento ao sulfito é denominado de diferentes formas consoante a gama de pH utilizada. Em meio ácido, se o valor de pH considerado for extremamente

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

baixo, o cozimento é denominado de bissulfito ácido ou apenas bissulfito se o valor de pH for mais elevado mas mantendo-se em meio ácido. Em meio neutro, o cozimento ao sulfito toma a designação de sulfito neutro e, em meio básico, denomina-se sulfito alcalino. Na Tabela 3, estão patentes as bases catiónicas, os reagentes ativos e as gamas de pH para cada um dos processos de cozimento referenciados anteriormente [22].

Tabela 3 – Gama de pH, bases catiónicas e reagentes ativos para cada tipo de processo de cozimento ao sulfito, adaptado de [22].

Nomenclatura	Gama de pH a 25°C	Bases alternativas	Reagentes ativos
Bissulfito ácido	1 – 2	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sup>+</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Bissulfito	3 – 5	Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sup>+</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Sulfito neutro	6 – 9	Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Sulfito alcalino	10 – 13,5	Na <sup>+</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>

Na Figura 10 estão ainda representadas as curvas com as percentagens molares relativas das diferentes espécies presentes no cozimento ao sulfito, consoante a gama de pH, que corrobora os dados da Tabela 3 [22].

Na Caima S.A. o processo de cozimento ao sulfito utilizado é o bissulfito ácido e a base catiónica é o magnésio, motivo pelo qual na secção 1.3.2.2. apenas está explicitada a química envolvida neste processo.

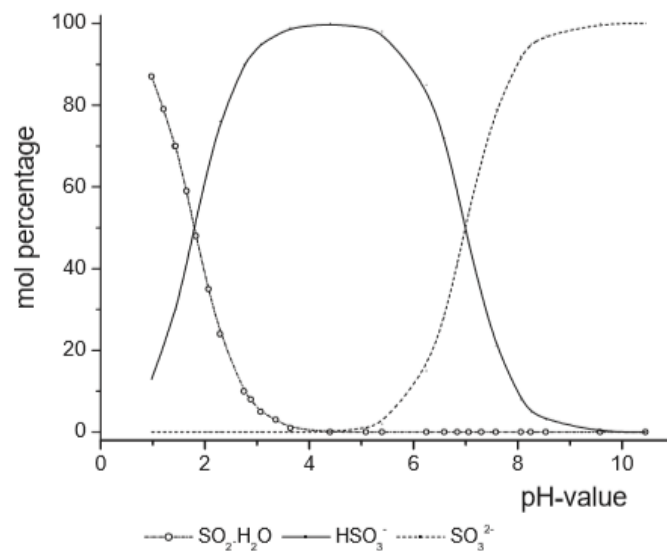


Figura 10 - Percentagens molares relativas das diferentes espécies presentes no cozimento ao sulfito consoante a gama de pH [22].

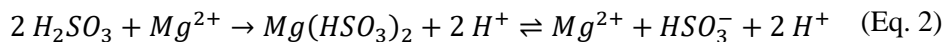


### 2.2.2.1. Licor de Cozimento

Para que o cozimento se processe é necessário preparar o licor a ser utilizado, o qual se caracteriza pela quantidade presente de SO<sub>2</sub> total, SO<sub>2</sub> combinado (SO<sub>2</sub> na forma de ião bissulfito ou hidrogenossulfito (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)) e SO<sub>2</sub> livre (SO<sub>2</sub> na forma de H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ou SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, que corresponde à diferença entre o SO<sub>2</sub> total e combinado) [22].

Primeiramente é gerado SO<sub>2</sub> a partir da reação de combustão do enxofre a 1000°C, controlada através da quantidade de oxigénio utilizada. A oxidação do enxofre não deve ser muito extensa para evitar a indesejável formação de SO<sub>3</sub>, uma vez que este, na presença de água, dá origem a ácido sulfúrico que degrada rapidamente a celulose. De seguida, o dióxido de enxofre é rapidamente arrefecido até uma temperatura próxima de 200°C, com o intuito de não favorecer precisamente a reação de equilíbrio de SO<sub>3</sub> com água. Após o arrefecimento, o SO<sub>2</sub> segue para uma torre de absorção onde é transferido para uma corrente de água com a base de cozimento, ocorrendo as reações presentes nas (Eq. 1 e (Eq. 2 [21,22,24].

Uma boa impregnação do licor de cozimento nas aparas é determinante para a eficiência do cozimento e depende fortemente das dimensões das aparas e da distribuição uniforme dos químicos no licor. Se o transporte de agentes de cozimento para o interior das aparas for deficiente, ocorrerão reações indesejáveis que serão catalisadas por iões H<sup>+</sup>. Particularmente, no cozimento ao sulfito ácido, se a concentração de base não for suficiente para neutralizar o ácido sulfónico formado, o pH do licor de cozimento irá diminuir e, por consequência, as reações de condensação da lenhina e a decomposição do ácido de cozimento vão ser acelerados, tornando assim as aparas mais duras e escuras [8,22].



### 2.2.2.2. Química envolvida no processo ao sulfito ácido

No processo de cozimento em foco têm lugar diversas reações das quais se destacam as reações competitivas de sulfonação e de condensação da lenhina, e as reações de hidrólise da celulose e hemiceluloses [22].

Nas reações de sulfonação, o carbono alfa (α-C) das unidades fenólicas e não fenólicas da lenhina é sulfonado por adição do ião HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, originando assim, lenhossulfonatos, Figura 11. No caso particular do cozimento ácido de *E. globulus*, para

além da sulfonação do  $\alpha$ -C, as ligações  $\alpha$ -O-4 e  $\beta$ -O-4 são clivadas e a estrutura da lenhina sofre uma reação de demetilação [8,14,26].

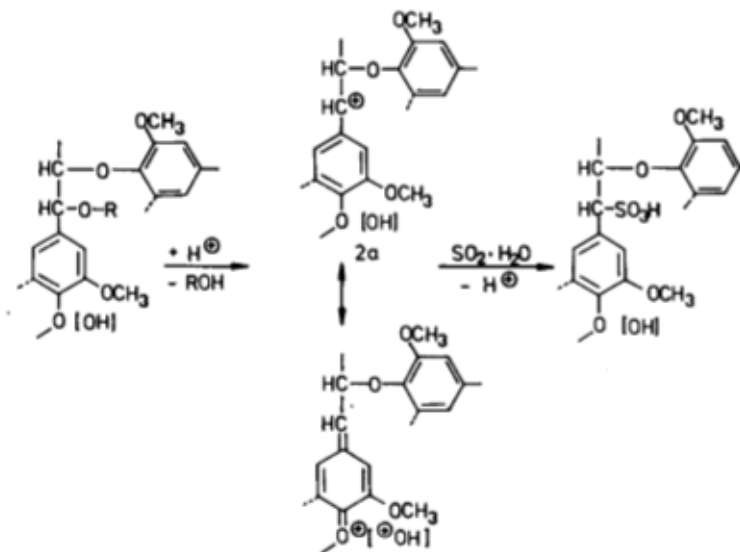


Figura 11 - Formação de lenhossulfonatos. O primeiro passo da reação envolve a clivagem da ligação  $\alpha$  com a formação de uma forma de ressonância de um carbocátion que posteriormente, no segundo passo, é sulfonado [8].

As reações de condensação, que aumentam com o aumento da acidez do meio e diminuem com o aumento da concentração de iões bissulfito, são causadas por uma adição nucleofílica no  $\alpha$ -C em que se formam ligações entre fragmentos de lenhina nas posições 1-, 5- ou 6-. No final, a lenhina condensada possui maior peso molecular e é menos hidrofílica pelo que é menos solúvel no licor de cozimento, tornando portanto a condensação uma reação altamente indesejável, Figura 12, [8,27].

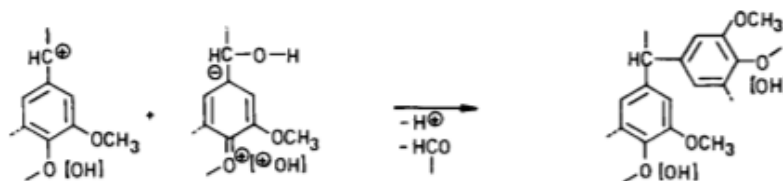


Figura 12- Exemplo de uma reação de condensação da lenhina durante o cozimento ao sulfito ácido [8].

As hemiceluloses degradam-se mais facilmente do que a celulose pois além do seu grau de polimerização ser bastante inferior possuem exclusivamente zonas amorfas, enquanto celulose apresenta uma estrutura parcialmente cristalina e por isso mais estável. Entende-se também que quanto maior o tempo de deslenhificação e mais violentas são as condições de cozimento maior será a degradação [8].

### 2.3. Branqueamento da Pasta

O branqueamento é um processo químico que tem como objetivos a remoção da lenhina residual e promover a brancura da pasta através da degradação seletiva dos compostos cromóforos. Degradar estes sem que ocorra uma perda significativa de celulose é o comportamento que se espera de um agente de branqueamento seletivo [14,28].

O branqueamento é um processo em contínuo efetuado em várias sequências, onde cada sequência é constituída por estágios que contêm diferentes agentes de branqueamento. Na Tabela 4 estão representados alguns dos mais frequentes agentes de branqueamento utilizados [22,31].

Tabela 4 – Agentes de branqueamento, respetivas abreviaturas e fórmulas químicas [22].

Agente de Branqueamento	Abreviatura / Estágio de Branqueamento	Fórmula química
Cloro	C	Cl <sub>2</sub>
Dióxido de Cloro	D	ClO <sub>2</sub>
Hipoclorito de Sódio	H	NaClO
Hidróxido de Sódio	E	NaOH
Oxigénio	O	O <sub>2</sub>
Peróxido de Hidrogénio	P	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Ozono	Z	O <sub>3</sub>
Ácido Peracético	Paa	CH <sub>3</sub> COOOH

No passado, o agente branqueador mais comum era o cloro elementar, contudo, o impacto ambiental negativo da sua utilização, devido à toxicidade e limitada biodegradabilidade dos compostos orgânicos à base de cloro descarregados pelas fábricas, tornou este processo praticamente extinto [30]. A sequência de branqueamento pode então ainda ser definida segundo dos métodos distintos: métodos livres de cloro elementar (ECF) os quais utilizam agentes branqueadores como o dióxido de cloro e hipocloritos; e métodos totalmente livres de cloro (TCF) que se caracterizam pela utilização de químicos à base de oxigénio, destacando-se o oxigénio molecular, peróxido de hidrogénio, ozono e perácidos [29].

A Caima S.A. usa uma sequência TCF que compreende os estágios de branqueamento por extração alcalina (E), de deslenhificação por oxigénio (O) e de

branqueamento por peróxido de hidrogénio (P), motivo pelo qual serão apenas descritos estes estágios de forma mais detalhada.

### **2.3.1. Extração Alcalina (E)**

Normalmente, os estágios de extração alcalina são colocados a seguir aos estágios com agentes deslenhificantes ou no início, sendo o objetivo deste estágio a extração dos produtos obtidos a partir da oxidação da lenhina através da neutralização dos grupos acídicos e dos grupos carbonilo que estejam presentes na pasta [8]. O meio alcalino permite a solubilização e dissolução da lenhina, bem como remover os produtos cromóforos e promover a abertura das fibras para que estas sejam sujeitas ao tratamento efetivo no estágio de branqueamento seguinte [31].

Este estágio decorre a temperaturas rondando os 100°C, durante pelo menos uma hora, a pH elevado, e deve ser aplicado a pastas de média consistência (12-18%). Após a passagem pelo estágio de extração alcalina, o pH da pasta deve rondar o valor de 10,8 uma vez que, se for inferior, a solubilização da lenhina será incompleta [31].

Com a finalidade de remover ainda mais lenhina que esteja presente na pasta e assim reduzir o consumo de agentes de branqueamento, nos últimos anos foi introduzido a adição de oxigénio e/ou o peróxido de hidrogénio em pequenas quantidades no estágio de extração [32].

### **2.3.2. Oxigénio (O)**

O oxigénio foi reconhecido como potencial agente de branqueamento em 1867 sendo que o estágio de deslenhificação recorrendo a este componente, em detrimento de compostos à base de cloro, apresenta vantagens ambientais e económicas [33]. Como agente de branqueamento o oxigénio é usado para branquear pastas de média a elevada consistência (10-15% para consistência média e 20-30% para pastas de elevada consistência), a uma pressão entre os 4,5-6,1 bar. A deslenhificação é efetuada durante 20-60 minutos a uma temperatura que ronda, à semelhança do estágio anterior, os 100°C. O meio em que ocorre o branqueamento é alcalino, tipicamente, a valores de pH situados entre 9,5-11. Para prevenir a degradação de polissacarídeos é ainda adicionado magnésio que funciona como agente protetor [31].

O oxigénio deve ser reduzido a OH<sup>-</sup> por transferência de um eletrão em quatro estágios sucessivos, Figura 13, de modo a que a presença de produtos intermediários

formados, tais como radicais peróxido (HOO•), radicais hidroxilo (HO•), peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), seja maior. O oxigénio pode também reagir com um radical orgânico, originando assim, intermediários orgânicos. Se o pH for suficientemente elevado, ocorrerá a ionização dos produtos intermediários, formando-se O<sub>2</sub><sup>-•</sup>, O<sup>-•</sup> e HO<sub>2</sub><sup>-•</sup> que serão as espécies reativas na deslenhificação da lenhina residual presente na pasta [29].

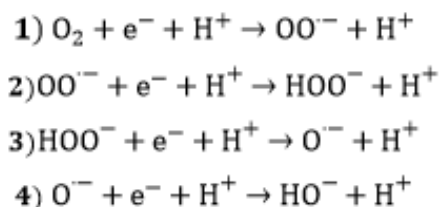


Figura 13 – Redução, em quatro estágios, do oxigénio ao ião hidroxilo (OH<sup>-</sup>) por transferência de um eletrão [29].

A deslenhificação por oxigénio está então dividida em três passos: a iniciação, a propagação e a terminação. A iniciação compreende o ataque do oxigénio ao grupo hidroxilo ionizado presente na unidade fenólica da lenhina ou a um átomo de hidrogénio que se encontra ligado a um carbono terciário da estrutura fenólica da lenhina, na propagação o oxigénio vai combinar-se com os radicais orgânicos obtidos na iniciação, resultando na formação hidroperóxidos e radicais de peróxidos orgânicos e, por último, a terminação ocorre quando dois radicais se combinam, Figura 14, [8,31,34].

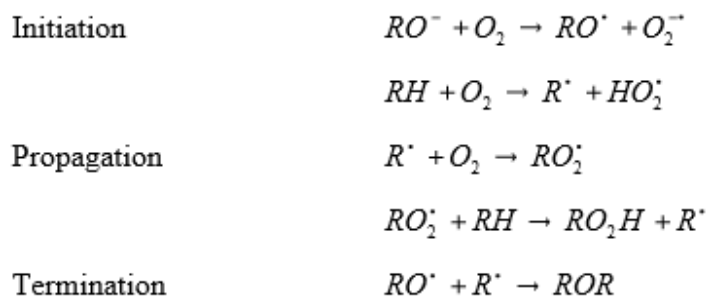


Figura 14 – Iniciação, propagação e terminação -três passos envolvidos na deslenhificação do oxigénio [14].

Por outro lado, a deslenhificação também pode ocorrer com as espécies reativas obtidas a partir do oxigénio. Estas espécies reativas vão, numa fase inicial, atacar unidades fenólicas e quebrá-las dando origem a ácidos dicarboxílicos insaturados, Figura 15 [29].

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

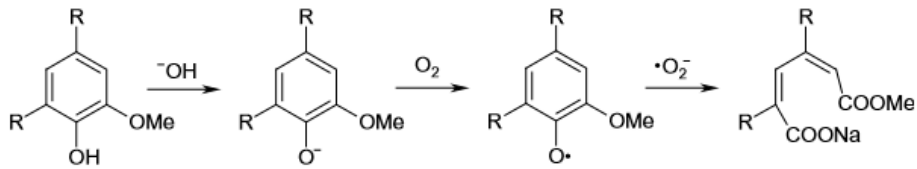


Figura 15 – Formação de ácido dicarboxílicos insaturados a partir da deslenhificação com espécies reativas do oxigénio [29].

Se este processo de deslenhificação por oxigénio for demasiado extenso começa a ocorrer a indesejável degradação dos polissacarídeos (em particular da celulose). O grau médio de polimerização dos mesmos é reduzido, prejudicando assim as propriedades mecânicas da pasta final. Esta degradação pode ocorrer por peeling e por degradação oxidativa [22].

Na degradação oxidativa os radicais formados a partir do oxigénio, como são extremamente reativos, vão atacar indiscriminadamente os polissacarídeos e a lenhina. Ao reagir com os polissacarídeos, os radicais poderão gerar um grupo carbonilo no carbono 2 de uma unidade monomérica, ocorrendo posteriormente a quebra da ligação glicosídica através da eliminação  $\beta$ -alcoxi, Figura 16. Devido à formação de terminais redutores, a degradação oxidativa pode ainda ser um precursor da degradação dos polissacarídeos por peeling [28,22,31].

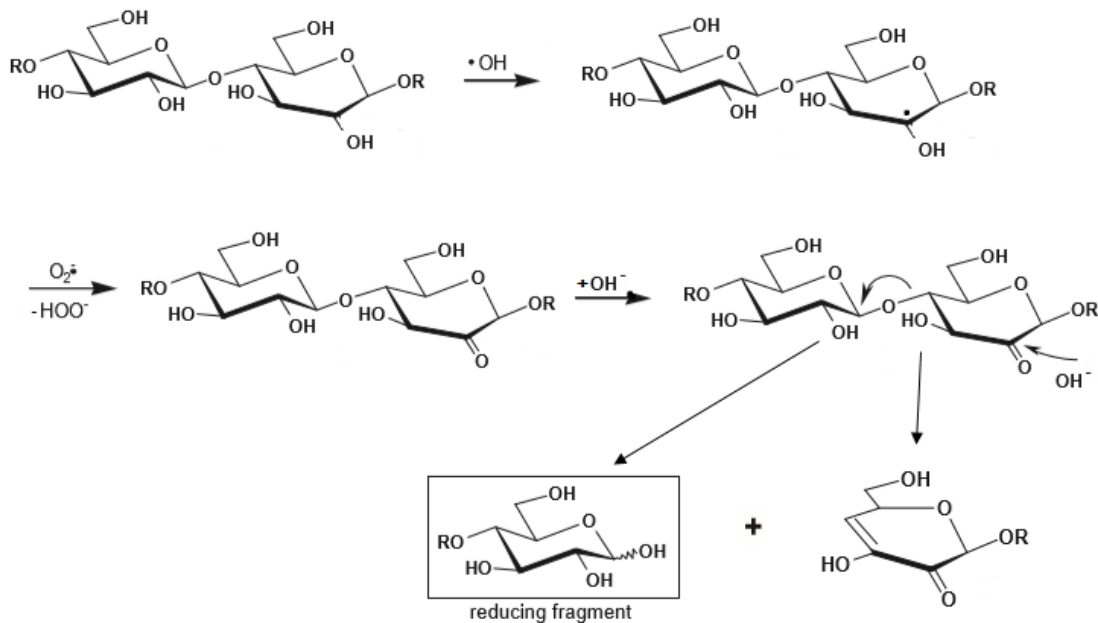


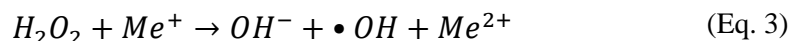
Figura 16 – Degradação oxidativa dos polissacarídeos que compreende a formação de um grupo carbonilo no carbono 2 de uma unidade monomérica, seguida de eliminação  $\beta$ -alcoxi, adaptado de [29].

É ainda de realçar que na presença de metais de transição, como o ferro ou o manganês, a decomposição do oxigénio, dando origem a radicais, é catalisada. Assim, torna-se bastante importante controlar o teor destes metais no licor de branqueamento [8].

### 2.3.3. Peróxido de Hidrogénio (P)

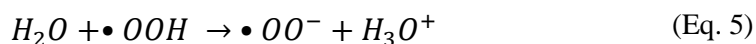
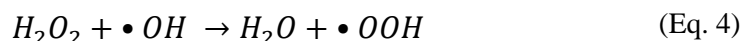
Por si só, o  $H_2O_2$  não promove uma degradação significativa da lenhina e o seu uso visa, essencialmente, aumentar a brancura da pasta final. Assim, é considerado exclusivamente um agente de branqueamento efetivo e não um agente deslenhificante [8].

Este composto, na presença de metais de transição, decompõe-se em radicais  $HO\bullet$ , (Eq. 3, pelo que poderá ser necessário adicionar aditivos estabilizadores desses iões metálicos (como silicatos de magnésio e agentes sequestrantes) ou, alternativamente, adicionar previamente a este estágio de branqueamento um estágio com agentes quelantes, como o EDTA, para que estes últimos possam complexar com iões metálicos que estejam presentes na pasta [8,23].



O branqueamento de pastas químicas com  $H_2O_2$  é efetuado a uma temperatura entre os 85-95°C, com uma consistência de pasta celulósica a rondar os 10%, uma gama de pH 9-11 e durante 2-4 horas. Inicialmente, o peróxido de hidrogénio é convertido no anião peróxido, o qual provoca um ataque nucleofílico aos grupos carbonilo da lenhina, responsáveis pela geração de compostos cromóforos, sendo por este motivo o  $HOO^-$  considerado uma espécie ativa no branqueamento [22,23,29].

No branqueamento com  $H_2O_2$  os polissacarídeos podem também ser degradados devido à possibilidade de formação de radicais livres, resultantes de uma clivagem térmica da ligação oxigénio-oxigénio, como o  $HO\bullet$ ,  $HOO\bullet$  e o  $O_2^-\bullet$ , (Eq. 3, (Eq. 4 e (Eq. 5. Estes radicais, devido à reduzida seletividade, reagem com a pasta por degradação oxidativa de forma semelhante ao que acontece no estágio com oxigénio [8,31].



## 2.4. Parâmetros a controlar na produção de pasta solúvel

A pasta solúvel é um tipo de pasta celulósica que possui um teor de  $\alpha$ -celulose mínimo 91%. É usada na produção de inúmeros derivados celulósicos tais como, celulose regenerada ou viscosa (se o teor de  $\alpha$ -celulose for inferior a 95%), acetatos, éteres e ésteres de celulose extremamente puros (se o teor de  $\alpha$ -celulose for superior a 95%) [22,35].

Os teores de  $\alpha$ -celulose e hemiceluloses, o índice kappa, a viscosidade intrínseca, a brancura, a reatividade e as solubilidades alcalinas da pasta solúvel são alguns dos principais parâmetros a ser controlados com o intuito de satisfazer requisitos de qualidade da mesma.

A viscosidade intrínseca dá a indicação da extensão das cadeias de celulose, ou seja, do grau médio de polimerização das mesmas sendo que, no caso de pastas solúveis destinadas à produção de viscosa, esta deve estar situada entre 450-550 mL.g<sup>-1</sup>. Se a viscosidade se situar abaixo ou acima destes valores a pasta solúvel não pode ser usada na produção de viscosa uma vez que, caso seja superior pode originar o entupimento dos canais por onde esta passa (designados por *spinnerets*) e caso seja inferior as propriedades mecânicas da pasta serão afetadas negativamente [22,23,36].

A reatividade da pasta solúvel está relacionada com a acessibilidade dos químicos à celulose e depende essencialmente da estrutura supramolecular deste polímero [22].

A determinação das solubilidades alcalinas a 10% e 18% de NaOH permitem, respetivamente, conhecer o teor de hemiceluloses e celulose de maior peso molecular e o teor de hemiceluloses de baixo peso molecular dissolvido. Tipicamente o S10 contém polímeros com peso molecular inferior a 25000 g/mol e o S18 contém polímeros com peso molecular inferior a 8000 g/mol, como se pode constatar por análise da Figura 17. Sabendo que as resistências alcalinas são determinadas recorrendo à (Eq. 6 e à (Eq. 7, o R10 dá então indicação da quantidade de celulose, com um grau de polimerização igual ou superior a aproximadamente 25119 g/mol, que está presente na pasta, e o R18 fornece informação acerca da quantidade de hemiceluloses degradadas [22,37,38,39].

$$R10 = 100 - S10 \quad (\text{Eq. 6})$$

$$R18 = 100 - S18 \quad (\text{Eq. 7})$$



## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

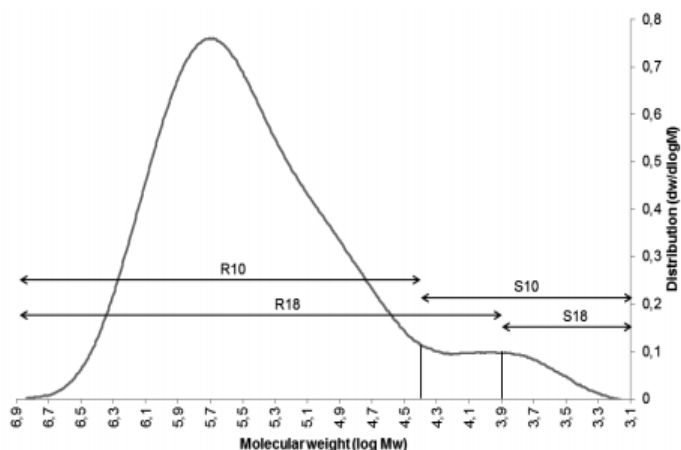


Figura 17 – Representação gráfica da distribuição de massas moleculares de celulose, com referência aos intervalos abrangidos pela solubilização a 10 e a 18% de NaOH e respetivas resistências alcalinas [38].

O teor de  $\alpha$ -celulose presente na pasta é determinado através do método R17,5 (muito similar à determinação de R10 e R18). Através do tratamento de amostras com uma solução alcalina de 17,5% de NaOH, a fração solúvel é, essencialmente, composta por  $\beta$  e  $\gamma$ -celulose, enquanto a fração insolúvel, devido ao maior grau de polimerização que apresenta, é composta por  $\alpha$ -celulose. Quanto menores forem os teores de  $\beta$ -celulose e  $\gamma$ -celulose, melhor será a pasta pois contém maior teor de  $\alpha$ -celulose [35,39].

Na Tabela 5 encontram-se sintetizadas as especificações típicas da pasta solúvel para a produção dos diferentes derivados celulósicos.

Tabela 5 - Especificações típicas da pasta solúvel para a produção dos diferentes derivados celulósicos [24].

	Viscose	Celofane	Acetatos de Celulose	Nitratos de Celulose	Éteres de Celulose
R10 (%)	91,24	89,00	95,30	94,34	91,12
R18 (%)	94,56	95,00	98,00	96,78	92,91
$\alpha$ -celulose (%)	91-92	90-91	95-97	98	93-95
Cinzas (%)	0,10-0,19	0,10-0,19	0,19	0,13-0,19	0,24
Si (ppm)	141	211	50	324	195
Ca (ppm)	102	177	29	32,7	56
Fe (ppm)	9,5	10	3,7	15,4	7
Mn (ppm)	0-0,4	0,1	0-0,4	0	0
Extratáveis (%)	0,14	0,14	0,05	0,11	0,11
Nº de Cobre	0,76	1,01	0,94	0,20	0,35
Viscosidade (mL.g <sup>-1</sup> )	450-550	458	738	650	937
Reatividade (%)			60-75		

## 2.5. Análise Multivariável

A análise multivariada é uma análise exploratória de dados que permite a sua redução e simplificação estrutural. Ao ordenar e agrupar os objetos ou variáveis similares e ao investigar e identificar a dependência entre as variáveis, permite uma interpretação mais simples, possibilita a previsão, a construção de hipóteses e a validação das mesmas. O modelo estatístico dos métodos multivariados revela-se, assim, um instrumento poderoso quando se pretende analisar informação proveniente de inúmeras amostras caracterizadas por diversas variáveis e, ao considerar a correlação entre muitas variáveis analisadas em simultâneo, permite a extração de uma quantidade muito maior de informação [39].

A seleção e utilização dos métodos de análise multivariada existentes, como os métodos quimiométricos, dependem do tipo de dados que são objeto de análise e dos objetivos da pesquisa. O objetivo da quimiometria é o tratamento da informação e o reconhecimento de padrões que pode recorrer a métodos de classificação não supervisionados e/ou a métodos de classificação supervisionados. Nos métodos de classificação não supervisionados não existem grupos ou classes predefinidas, ou seja, os dados são utilizados diretamente, sem informação externa. Todas as técnicas não-supervisionadas são de agrupamento como é o caso da Análise de Componentes Principais (PCA). Os métodos de classificação supervisionados partem de dados já classificados em que a informação utilizada é informação externa à amostra. O objetivo é usar amostras para encontrar a regra de decisão (*training set*) e atribuir a nova amostra ao grupo ou classe correto como a Análise Discriminante Linear (LDA) ou a Análise de Mínimos Quadrados Parciais (PLS) [40,41].

### 2.5.1. PCA – Principal Component Analysis

A análise de componentes principais é uma técnica de estatística multivariada cujo fundamento é a redução de dimensionalidade de um vasto conjunto de dados, mantendo o máximo possível da variância nele presente. Isto é conseguido através da transformação do conjunto de variáveis originais em outro conjunto de variáveis de menor dimensão denominadas componentes principais (Principal Component - PC). Os componentes principais dizem respeito a uma combinação linear de todas as variáveis originais e são linearmente independentes entre si. São determinados e estimados com o propósito de

reter, em ordem de estimação, o máximo de informação em termos da variância total contida nos dados [41].

A contribuição de cada componente principal é expressa em percentagem e corresponde ao quociente entre a variância do componente em questão e a variância total, representando assim a proporção de variância total explicada por esse componente principal. Para comparar a influência de cada uma das variáveis da matriz X sobre um componente principal analisa-se o *loading* de cada variável sobre esse componente, sendo que é possível também inferir correlações entre as diferentes variáveis como se verificará posteriormente. As coordenadas das amostras no novo sistema de referência são designadas por *scores* [42,43].

### 2.5.2. PLS– Partial Least Squares

A técnica de análise PLS consiste na previsão ou análise de um conjunto de variáveis, potencialmente linearmente dependentes, através da redução a um conjunto de variáveis independentes, também designadas preditores. A previsão é conseguida através da extração a partir dos preditores de um conjunto de fatores designados de variáveis latentes ou componentes, que têm o melhor poder de previsão possível. Sumariamente, o objetivo do PLS é então prever uma matriz Y através de uma matriz X e descrever a estrutura comum a estas duas matrizes através de um modelo linear multivariado. Esta técnica combina dois modelos do tipo PCA, ao mesmo tempo, um para X e outro para Y e, simultaneamente, procede ao seu alinhamento na tentativa de que os fatores formados pela decomposição das matrizes expliquem o máximo possível da covariância entre X e Y. Por fim, tem lugar um passo de regressão em que a decomposição efetuada à matriz de preditores X é usada para prever novos valores de Y [43,44].

No presente trabalho o objetivo será prever os parâmetros de qualidade da pasta solúvel, para os quais foram determinados previamente perfis de caracterização ao longo do processo, a partir das variáveis processuais envolvidas. Por outras palavras, pretende-se prever um parâmetro de qualidade, matriz Y, a partir de um conjunto de variáveis processuais predictoras que consistem na designada matriz X, ou seja, prever quais as variáveis processuais que prejudicam ou beneficiam determinado parâmetro de qualidade em análise.

Em relação aos dois tipos de análise multivariável que serão efetuados, PCA e PLS, constata-se que a primeira técnica está relacionada com a variância máxima de X,

enquanto a última técnica está relacionada com a covariância máxima entre X e Y [42]. Assim, e por todas as diferenças explicitadas até ao momento entre ambas, a análise PCA deve ser utilizada para estabelecer correlações entre parâmetros representativos da mesma categoria, ou seja, no presente estudo, esta técnica será utilizada para estudar as relações existentes entre os diferentes parâmetros de qualidade. A correlação entre estes parâmetros e as variáveis processuais será efetuada recorrendo à técnica de PLS devido ao alinhamento de duas matrizes distintas que esta última permite, tornando-a mais adequada.

### 3. Procedimentos

Este capítulo compreenderá duas secções distintas. A primeira dirá respeito à componente exclusivamente experimental da dissertação, isto é, consistirá nos procedimentos seguidos para determinação dos diferentes parâmetros de qualidade. A segunda secção visa explicitar o procedimento que foi adotado aquando da realização das análises multivariável, com o intuito de facilitar o seu entendimento na análise e interpretação dos resultados que terá lugar no capítulo seguinte.

#### 3.1. Procedimento Experimental

Com a exceção do primeiro, esta secção será dividida em 6 tópicos, cada um dos quais associado a um parâmetro de qualidade diferente. O primeiro tópico dirá respeito à determinação do teor de massa seca da pasta e, uma vez que antecede e é comum aos restantes procedimentos, surge propositadamente em primeiro lugar.

As amostras foram recolhidas no final do cozimento (após a prensa DPA-928), após cada estágio de branqueamento e na máquina de tiragem (zonas circundadas a laranja na Figura 18), respeitando os tempos de residência de cada fase processual. Foram recolhidas no dia 18 de Fevereiro do ano corrente, sendo que após a sua receção e, antecedendo qualquer análise laboratorial, foram lavadas até à exaustão.

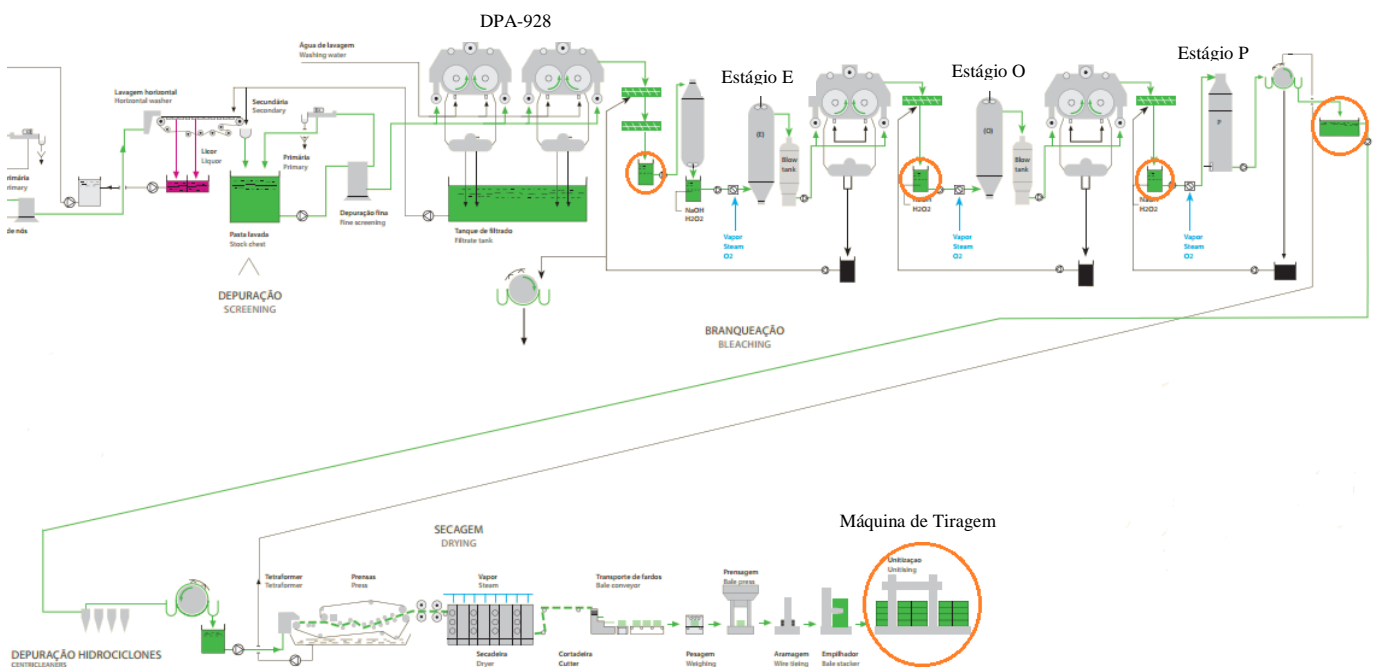


Figura 18- Esquema representativo do processo em vigor na Caima S.A. desde a prensa DPA-928 até à máquina de tiragem [44].

### 3.1.1. Teor de Massa Seca (TMS)

A determinação do teor de massa seca da pasta recolhida foi efetuada de acordo com a técnica de análise TA Nr. 52/01.03 da Caima-Indústria de Celulose S.A. Pesou-se numa balança analítica aproximadamente 10 gramas de pasta numa cápsula previamente seca e pesada. Após a pesagem colocou-se a amostra com a tampa aberta na estufa a  $105\pm 2^{\circ}\text{C}$  durante um período de tempo suficientemente longo até massa constante. A massa constante seria obtida quando duas pesagens consecutivas não diferissem entre si mais de 0,1% da massa pesada após o período de secagem anterior.

O tempo de secagem entre duas pesagens consecutivas era, pelo menos, igual a metade do tempo mínimo de secagem inicial, sendo que a totalidade do tempo de secagem que assegurava as condições finais pretendidas situou-se tipicamente entre 2-3 horas.

Após a secagem tapou-se a cápsula com a tampa e deixou-se arrefecer a amostra no exsiccador durante 45 minutos. Decorrido esse tempo pesou-se novamente a cápsula e o seu conteúdo. A (Eq. 8 evidencia o cálculo inerente à determinação do teor seco da pasta.

Foram efetuadas em paralelo duas determinações para garantir que os resultados não diferiam entre si mais do que 0,5% em massa do seu valor médio e assegurar a fiabilidade do valor determinado.

$$TMS = \frac{m_{pasta\_pós-secagem}}{m_{pasta\_pré-secagem}} \times 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

### 3.1.2. Teor de Alfa-Celulose

O teor de  $\alpha$ -celulose foi determinado de acordo com a técnica de análise TA Nr.52/01.08 da Caima-Indústria de Celulose S.A., sendo esta baseada na norma TAPPI T203 cm-99.

Pesaram-se 1,5 gramas com precisão de 0,1 mg, de uma amostra de pasta da prensa que sucede ao cozimento, DPA 928, e dos diferentes estágios de branqueamento. Simultaneamente pesaram-se outras amostras para a determinação do Teor Seco, segundo a TA 52/01.03.

Colocou-se as amostras em copos de 300 mL de forma alta e adicionou-se gradualmente a cada um pequenos volumes de NaOH a 17,5%, ajustado previamente à temperatura de  $25\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ , totalizando um volume de 100 mL dessa solução. Aquando da adição gradual de hidróxido de sódio macerou-se bem com uma vareta com o intuito de provocar a desintegração das pastas. Findados 30 minutos juntou-se 100 mL de água

destilada a  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$  e agitou-se com a vareta. Manteve-se os copos no banho termostaticado por mais 30 minutos, totalizando assim um tempo de extração de  $60 \pm 5$  minutos. Ao fim deste período de uma hora, agitaram-se as suspensões de pasta e transferiram-se as mesmas para cadinhos filtrantes. Desprezaram-se os primeiros 10 a 20 mL de cada filtrado e posteriormente recolheram-se cerca de 100 mL dos mesmos em frascos lavados e secos.

Seguidamente, pipetaram-se 25 mL dos filtrados e 10 mL de solução de dicromato de potássio 0,5N para Erlenmeyers de 250 mL. Adicionou-se cuidadosamente 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado a cada um. Manteve-se as soluções quentes durante 15 minutos, adicionaram-se 50 mL de água e deixou-se arrefecer à temperatura ambiente. Por último, adicionou-se 2 a 4 gotas de indicador de Ferroína e titularam-se com a solução de sulfato ferroso amoniacal (FAS) 0,1N, até à viragem para uma cor púrpura.

Em paralelo foi realizado um ensaio branco para determinar o volume de FAS 0,1N consumido na titulação deste. Neste ensaio, substitui-se o filtrado por 12,5 mL de NaOH a 17,5% e 12,5 mL de água destilada.

Este parâmetro foi determinado recorrendo à (Eq. 9).

$$\alpha - \text{celulose} = 100 - \frac{6,85(V_{FAS,branco} - V_{FAS.ensaio}) \times N_{FAS} \times 20}{V_{filtrado} \times m_{amostra} \times TMS} \quad (\text{Eq. 9})$$

### 3.1.3. Índice Kappa e Micro-Kappa

O Índice Kappa (IK) foi determinado de acordo com a técnica de análise TA Nr.52/01.05 da Caima-Indústria de Celulose S.A., a qual teve por base a norma NP 3186, e foi efetuado apenas para a amostra à saída da DPA-928 porque o limite inferior prático deste método é para valores de IK iguais a 5.

Primeiramente realizou-se um ensaio branco para determinar o volume de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0,2N gasto na titulação. Para tal, colocou-se num gobelé uma mistura composta por 400 mL de água destilada, 50 mL de  $\text{KMnO}_4$  0,1N e 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,0N e agitada com o agitador magnético.

Pesou-se um papel de filtro e aproximadamente 10 g de pasta. A esta quantidade de pasta adicionou-se água destilada e desintegrou-se bem a mesma, filtrando-se em seguida. Pesou-se o filtro com a amostra e determinou-se assim a consistência da pasta. A determinação desta consistência é fulcral para saber a massa de amostra a pesar

efetivamente. Colocou-se a massa de pasta determinada num copo de 600 mL e adicionou-se posteriormente 400 mL de água destilada ao mesmo. Tendo em atenção se o eléctrodo, o sensor de temperatura e os tubos das buretas no suporte do titulador automático ficavam devidamente mergulhados na solução, e o agitador estava a funcionar corretamente, iniciou-se o programa para determinação do índice kappa. Neste programa é adicionado primeiramente 50 mL de  $\text{KMnO}_4$  0,1N e 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,0N. Findados 10 minutos adiciona-se 10 mL da solução de iodeto de potássio (KI) 1N e, seguidamente, titula-se o iodo livre com a solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1N juntando algumas gotas de solução indicadora de amido próximo do final da titulação. Por último, registou-se então o volume de tiosulfato de sódio consumido até o ponto de inflexão. O índice kappa é determinado por intermédio da (Eq. 10, onde  $T$  é o fator de correção da temperatura, (Eq. 11, e  $d$  é o fator de correção para o consumo percentual de  $\text{KMnO}_4$ , presentes na Tabela 8 do Apêndice A.1.2.. O fator de correção  $d$  é também ele dependente do volume de de permanganato de potássio, o qual é determinado através da (Eq. 12.

$$IK = \frac{V_{\text{KMnO}_4} \times d}{m_{\text{seca}}} \times T \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\text{fator } T = 1 + 0,013 \times (25 - T) \quad (\text{Eq. 11})$$

$$V_{\text{KMnO}_4} = \frac{(V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{branco}} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \times N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{N_{\text{KMnO}_4}} \quad (\text{Eq. 12})$$

O procedimento seguido para a determinação dos micro-kappas ( $\mu\text{K}$ ) é exatamente igual ao referido anteriormente, diferindo na solução  $\text{KMnO}_4$  que passa a ser 0,05N e a quantidade adicionada de 20 mL, na quantidade de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,0N que passa a ser 20 mL e na concentração da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  utilizada que passa a 0,05N. A equação que permite calcular o índice micro-kappa é igual à do IK, (Eq. 10, tendo em conta as modificações introduzidas a nível de volumes e concentrações.

#### 3.1.4. Viscosidade Intrínseca

A viscosidade intrínseca foi determinada através da técnica de análise TA Nr.52/01.09, a qual teve por base a norma ISO 5351:2009 e de acordo com a qual este parâmetro pode ser determinado através da dissolução de pastas celulósicas em CED (Cuprietenodiamina).



## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

Inicialmente desintegrou-se a amostra de pasta a ser analisada, mergulhando-a para tal em água e passando a varinha mágica em seguida. Assim que formada uma polpa, filtrou-se a amostra com o auxílio de um kitazato, um funil de buckler e uma bomba de compressão e deixou-se secar.

Após a realização deste tratamento prévio à pasta, pesou-se cerca de 300 mg da amostra preparada e colocou-se a mesma em pequenos pedaços num frasco baço, juntamente com algumas esferas de vidro e pedaços de cobre. Posteriormente adicionou-se 25 mL de água destilada e agitou-se, num agitador de braços, durante 15 minutos. Depois, adicionou-se 25 mL de CED ao frasco e tornou-se a agitar por mais 15 minutos para que ocorresse a degradação de polissacarídeos. Mergulhou-se a solução num banho termostatisado a  $25 \pm 0,1$  °C durante aproximadamente 30 minutos.

Findo este período de tempo, introduziu-se num viscosímetro, com uma seringa, uma fração da solução de ensaio. Deixou-se escoar a solução livremente, sem qualquer obstrução, uma vez. Repetiu-se a introdução e deixou-se a solução escoar novamente, sendo que quando o menisco atingiu a marca superior, colocou-se o cronómetro em funcionamento e mediu-se com a exatidão de  $\pm 0,2$ s o tempo de escoamento da solução até à marca inferior. Efetuaram-se duas determinações válidas do tempo de escoamento, isto é, assegurando que os resultados eram concordante em  $\pm 0,5\%$ , e apresentou-se o resultado como a média das determinações. A viscosidade intrínseca é determinada a partir da (Eq. 13, onde  $\eta_{relativa}$  é a viscosidade relativa e  $\rho$  diz respeito à massa que efetivamente estava presente no volume, 1 mL, de solução que passou pelos dois traços do viscosímetro. A  $\eta_{relativa}$ , que corresponde ao produto entre  $[\eta]$  e  $\rho$ , é retirada da Tabela 15, presente no Apêndice A.1.3., a partir do valor da razão de viscosidades calculado recorrendo à (Eq. 14, onde  $h$  é a constante do viscosímetro obtida pela calibração do aparelho.

$$\eta = \frac{\eta_{relativa}}{\rho} \quad (\text{Eq. 13})$$

$$\eta_{razão} = t_{med} \times h \quad (\text{Eq. 14})$$

### 3.1.5. Resistências alcalinas a 10% e 18% de NaOH

A R10 e a R18 foram determinadas através da norma TAPPI T 235 cm00. Começou por se pesar numa balança analítica aproximadamente 1,5 g de cada amostra de pasta dos diferentes estágios e colocá-las posteriormente em copos de vidro.

Simultaneamente pesaram-se outras amostras para a determinação do Teor Seco, segundo a TA 52/01.03.

De seguida, adicionou-se 100 mL de solução alcalina a 10 e 18 % (m/v) de NaOH, previamente conservadas a 25°C, em cada copo respetivamente. É de realçar que adição dos 100 mL foi gradual e acompanhada de uma rigorosa mercerização das pastas com o auxílio de uma vareta, de modo a garantir a sua desintegração. Deixou-se as soluções a repousar durante 60 minutos, após os quais se procedeu à filtragem das mesmas a vácuo. Posteriormente, a erlenmeyrs de 250 mL foram adicionados 10 mL de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) 0,5N, 10 mL do filtrados recolhido de solução e 30 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, deixando-se a reação de oxidação ocorrer durante 15 minutos. Findo este período de tempo, adicionaram-se 50 mL de água destilada a cada erlenmeyer e deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente. Por último, estas soluções foram tituladas com uma solução de FAS 0,1N, até se verificar a transição de cor de laranja para um tom mais acastanhado.

Em paralelo, foram efetuados dos ensaios brancos, sem os 10 mL de filtrado da amostra, para as soluções de 10% e 18% (m/v) de NaOH, respetivamente, de modo a ser possível conhecer o volume de solução de FAS consumido nestes ensaios.

O valor percentual da resistência alcalina R10 e R18 é calculado a partir da (Eq. 15).

$$R_{10/18} = 100 - \frac{6,85 \times (V_{FAS,branco} - V_{FAS,ensaio}) \times N_{FAS}}{m_{amostra} \times TMS} \quad (\text{Eq. 15})$$

### 3.1.6. Teor de Pentosanas

O teor de pentosanas foi determinado segundo a técnica de análise TA Nr.52/01.26, a qual foi teve por base a norma TAPPI T 223 cm-01. Inicialmente pesou-se cerca de 1,5 g e simultaneamente pesou-se outra amostra para determinação do Teor Seco, segundo a TA 52/01.03.

Colocou-se a amostra de pasta num balão e adicionou-se 20 g de NaCl, 100 mL de HCl 3,85N e algumas esferas de vidro que desempenham o papel de reguladores de ebulição. Ligou-se o balão ao aparato de destilação e adicionou-se 250 mL de HCl 3,85N ao conta-gotas posicionado acima do balão. Posteriormente ligou-se o aquecimento, de modo a destilar o ácido a uma velocidade de 2,5 mL por minuto, e recolheu-se o destilado num erlenmeyer de 250 mL. É de destacar que durante a destilação manteve-se constante

o volume de ácido no balão adicionando incrementos de 25 mL de HCl 25 mL de destilado recolhidos. A destilação terminou após se terem recolhido  $225 \pm 10$  mL de destilado.

De seguida transferiu-se o destilado para um balão volumétrico de 250 mL com o auxílio de um funil e perpez-se o volume até à marca com a solução de HCl. Pipetou-se 5 mL de destilado para um balão de 50 mL, adicionou-se 25 mL de reagente orcinol, agitou-se e colocou-se num banho a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  durante 60 minutos. Paralelamente preparou-se um ensaio branco com 5 mL da solução de HCl e 25 mL de reagente orcinol tendo-se também colocado este balão no banho termostatizado durante o mesmo período de tempo. Decorrida uma hora perpez-se o volume até à marca de cada um dos balões com etanol e deixou-se no banho por mais 60 minutos.

Por último, leu-se a absorvância do branco e da solução com a amostra num espectrofotómetro a 630 nm, tendo o cuidado de tapar a cuvetes para evitar a corrosão do instrumento pelos fumos de HCl.

O teor de pentosanas foi determinado recorrendo à (Eq. 16, onde a massa de xilana na amostra foi calculada através da reta de calibração, (Eq. 17).

$$\text{Pentosanas} = \frac{m_{xilana}}{10 \times m_{amostra} \times TMS} \quad (\text{Eq. 16})$$

$$m_{xilana} = 38,407 \times A + 0,4858 \quad (\text{Eq. 17})$$

## 3.2. Procedimento envolvido nas Análises Multivariável

O procedimento envolvido na realização das análises multivariável efetuadas está dividido em três etapas distintas, independentes do tipo de análise (neste caso, PCA ou PLS), e imprescindíveis para a fiabilidade dos resultados obtidos. São elas o pré-tratamento dos dados, a seleção de um teste de validação adequado e a deteção e análise de *outliers* existentes.

### 3.2.1. Pré-Tratamento de Dados

Antes de aplicar o método de análise de componentes principais (PCA) e o método de mínimos quadrados parciais (PLS) é crucial efetuar um pré-tratamento aos dados recolhidos. Este pré-tratamento tem como intuito evitar que pontos mais distantes do

centróide tenham maior influência que os mais próximos e garantir a possibilidade de verificar o efeito de todas as variáveis independentemente da sua variabilidade relativa. Assim, a centralização na média seguida de *Scaling*, usando o desvio padrão como fator de escala, foi a combinação utilizada no pré-tratamento da base de dados recolhida, assegurando que as variáveis apresentam uma média zero, um desvio padrão igual a um e, portanto, o mesmo peso aquando da posterior análise.

Concretamente, a centralização na média consiste na subtração de cada elemento de uma variável pela média da respetiva variável, e o *Scaling* consiste na divisão de cada elemento de uma variável pelo respetivo desvio padrão, (Eq. 18,

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_i}{s_i} \quad (\text{Eq. 18})$$

,onde  $z_{ij}$  é o novo valor calculado da amostra  $j$  da variável  $i$ ,  $x_{ij}$  é o valor original da amostra  $j$  da variável  $i$ ,  $\bar{x}_i$  é o valor médio da variável  $i$  e  $s_i$  o desvio padrão da mesma variável.

### 3.2.2. Seleção de um Teste de Validação

Após efetuar o pré-tratamento de dados, referido em 3.2.1., seleciona-se um teste de validação cujo intuito é perceber a fiabilidade do modelo encontrado. O teste adotado foi o de validação cruzada (*cross-validation*) cuja base assenta na divisão dos dados, uma ou várias vezes, em conjuntos distintos. Parte dos dados, designado conjunto de treino, é usado para treinar o modelo, sendo que os restantes dados, designado conjunto de teste, são usados para estimar o erro (*RMSE - Root Mean Square Error*).

No programa computacional utilizado para as análises multivariável, *Unscrambler X* versão 10.4, o grau de validação de um modelo é facilmente analisável recorrendo ao gráfico *Explained Variance*, Figura 19, onde a curva representada a azul corresponde à calibração efetuada com base no conjunto de treino selecionado pelo teste, e a curva vermelha corresponde à validação efetuada a partir do conjunto de teste. Se as duas curvas apresentarem comportamentos semelhantes pode inferir-se que o modelo é representativo e, portanto, as correlações entre as variáveis por ele estabelecidas são fiáveis. Se, por outro lado, as curvas diferirem significativamente a representabilidade do modelo é questionada e é crucial analisar a existência de *outliers* que falseiam o modelo e as relações que dele surgem.

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

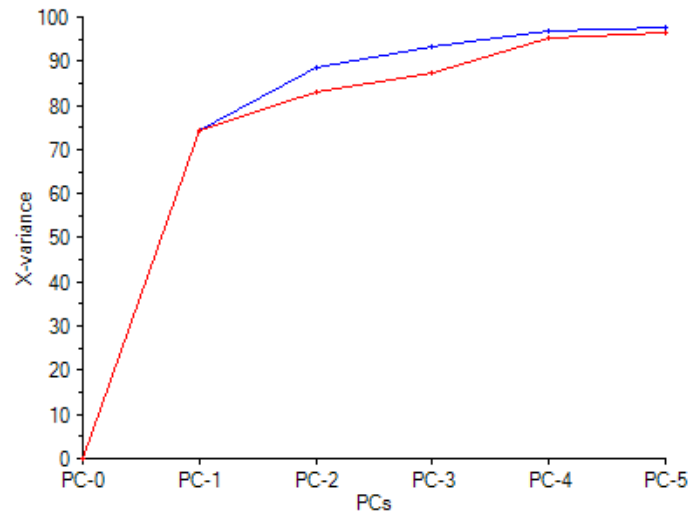


Figura 19 – Representação gráfica da variância da matriz que contém a base de dados em função dos vários componentes principais (PC), onde se constata a existência de duas curvas, azul e vermelha, referentes respetivamente à calibração e validação dos dados.

### 3.2.3. Detecção, análise e possível exclusão de *Outliers*

Em estatística, define-se *outlier* como uma observação ou amostra que apresenta um afastamento elevado em relação às demais existentes na base de dados. Como referido anteriormente, a existência destes pontos discrepantes afeta a interpretação dos resultados dos testes aplicados às amostras sendo, assim, determinante a sua deteção e análise de modo a conferir veracidade ao modelo proposto e evitar o desvio elevado que o mesmo apresentaria.

No *Unscrambler X* a existência de *outliers* é detetável recorrendo ao gráfico de resíduos e influência (*Influence plot*), Figura 20. No eixo das ordenadas encontram-se representados os resíduos associados às diferentes amostras, *F-Residuals*, e no eixo das abcissas têm lugar as estatísticas *Hotelling's T-squared* que são uma generalização das conhecidas estatísticas *t Student*. As ordenadas representam assim a distância de uma amostra em relação ao modelo de ajuste e as abcissas dão informação acerca do quão bem uma amostra é ou não descrita pelo modelo.

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

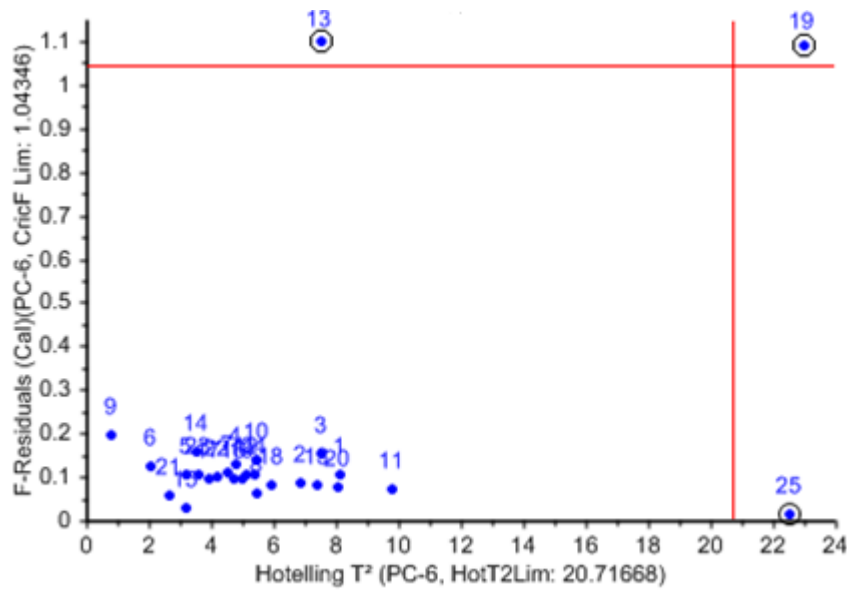


Figura 20 – Representação gráfica dos resíduos e influência relativos ao componente principal, neste caso exemplificativo PC-6, que representa a dimensionalidade do modelo.

É observável a existência de três zonas críticas: acima do limite máximo de F-resíduos admissível, à direita do limite de influência máximo e acima do cruzamento entre esses dois limites representados com linhas vermelhas. Se uma amostra se situar acima do cruzamento das linhas, ou seja, apresentar quer um valor residual quer uma influência acima dos limites é considerada um *outlier* e deve proceder-se à sua eliminação da base de dados (amostra 19). Por outro lado, se a amostra se situar numa das outras zonas críticas referidas anteriormente (amostra 13 ou 25) deve ser analisada de forma individual. Este procedimento é moroso mas de extrema importância uma vez que pode tratar-se de uma amostra bem determinada e a discrepância apresentada ser somente devido à ausência de amostras similares. Ao invés de eliminar essa amostra da base de dados deve primeiro tentar gerar-se mais amostras do mesmo tipo para depois sim, criteriosamente, poder decidir se se trata ou não um *outlier*.

## 4. Análise e Discussão de Resultados

Neste capítulo do trabalho serão apresentados e discutidos os resultados obtidos. Estes resultados compreendem os perfis dos parâmetros de qualidade ao longo das etapas processuais estudadas (final do cozimento, após os estágios de branqueamento e na máquina de tiragem) e surgirão em primeiro lugar, sucedendo-se uma análise multivariável de uma base de dados devidamente organizada e representativa dos meses de Setembro de 2015 a Abril de 2016. A análise multivariável será dividida em duas partes, a primeira das quais visa estabelecer correlações entre os diferentes parâmetros de qualidade estudados (análise PCA) e a segunda entre estes e as principais variáveis processuais (análise PLS). Esta exposição de resultados culminará com uma visão integrada das condições processuais que favorecem e prejudicam a pasta solúvel e, portanto, os seus parâmetros de qualidade.

### 4.1. Perfis dos parâmetros de qualidade

#### 4.1.1. $\alpha$ -Celulose

O teor de  $\alpha$ -celulose fornece informação acerca da quantidade de celulose não degradada e com maior grau de polimerização presente pasta, servindo essencialmente como parâmetro indicativo da eficácia de remoção das hemiceluloses. O perfil deste parâmetro de qualidade encontra-se representado na Figura 21 e os valores intermédios necessários à sua determinação estão patentes na Tabela 7 do Apêndice A.1.1..

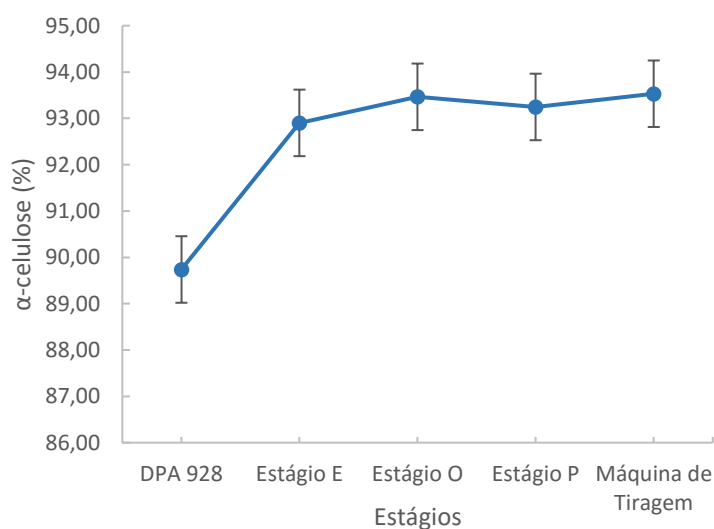


Figura 21- Perfil do teor de  $\alpha$ -celulose desde o término do cozimento até à máquina de tiragem.

O teor de  $\alpha$ -celulose sofre, desde o final do cozimento até à máquina de tiragem, um incremento de aproximadamente 4%, sendo que cerca de 80% dessa subida ocorre no estágio de extração alcalina devido à remoção maioritária de hemiceluloses e impurezas que aí ocorre. Experimentalmente, o que se verifica é que com essa remoção considerável de cadeias de menor peso molecular, a solubilidade numa solução de 17,5% de NaOH diminui e, portanto, a resistência alcalina a essa concentração, aqui representada pelo teor de  $\alpha$ -celulose, aumenta significativamente.

Nos estágios seguintes, as oscilações do teor de  $\alpha$ -celulose são pouco expressivas, podendo inclusive, por observação das barras de erro associadas a cada ensaio, ser considerado constante. No entanto, sustentando a análise em fundamentos teóricos, a subida no estágio de oxigénio pode ser explicada adotando o mesmo raciocínio apresentado no parágrafo anterior, tendo em conta que o incremento é agora ligeiro devido à redução prévia da quantidade de hemiceluloses e impurezas. A descida observável no estágio P é justificada pela diminuição do grau de polimerização dos polissacarídeos (provada posteriormente pelo perfil de viscosidade), dando origem a cadeias mais pequenas que aumentam a solubilidade a 17,5% o que, por conseguinte, se traduz numa redução do teor de  $\alpha$ -celulose (R17,5). A ligeira subida na máquina de tiragem deve-se à lixiviação dos produtos de degradação face ao estágio a montante.

### **4.1.2. Índice Kappa**

Por definição, o índice kappa traduz-se na quantidade de permanganato de potássio consumida por uma grama de pasta seca. Quanto maior o consumo desse reagente, maior a quantidade de lenhina residual presente na pasta sendo, assim, um parâmetro representativo da extensão de deslenhificação. O perfil do índice kappa é apresentado na Figura 22, onde se constata uma diminuição gradual do seu valor ao longo das etapas processuais estudadas, totalizando uma redução de 4,2 unidades face ao valor inicial determinado na DPA 928 e atingindo um valor final de 0,8 que se situa dentro das especificações pretendidas. No Apêndice A.1.2. estão presentes os exemplos de cálculo e os valores intermédios necessários para determinação do perfil deste parâmetro, Tabela 9 a Tabela 13.



## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

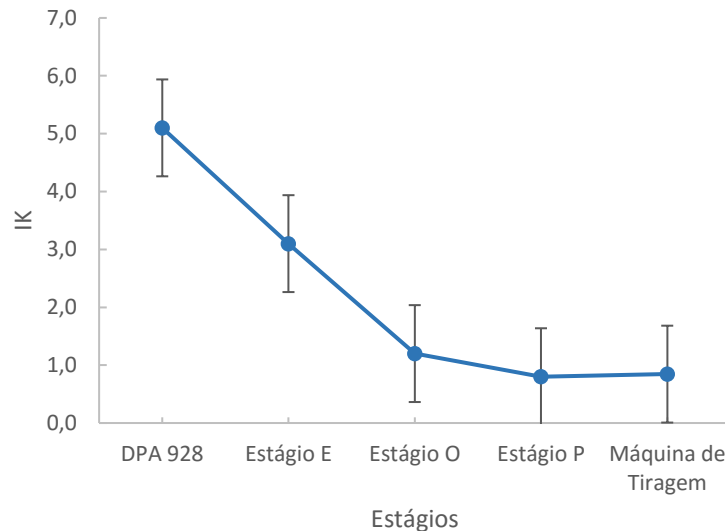


Figura 22 - Perfil do índice kappa desde o término do cozimento até à máquina de tiragem.

As descidas mais acentuadas, coincidentemente na mesma proporção, ocorrem no estágio E e no estágio O, sendo que no estágio P e na máquina de tiragem este parâmetro se mantém constante. O estágio de extração alcalina, através da neutralização dos grupos acídicos e dos grupos carbonilo presentes na pasta, tem como objetivo a extração dos produtos obtidos a partir da oxidação da lenhina. O meio alcalino permite a solubilização e dissolução da lenhina presente, traduzindo-se, a nível experimental, num consumo menor de  $\text{KMnO}_4$  e, portanto, um valor menor de IK para a amostra recolhida à saída desse estágio.

Relativamente ao comportamento apresentado no estágio O, sendo este um estágio cuja principal finalidade é eliminação da lenhina residual, era já expetável que o valor de índice kappa diminuísse. Esta diminuição e, portanto, deslenhificação efetuada é causada pelo ataque que ocorre por parte do oxigénio ao grupo hidroxilo ionizado presente na unidade fenólica da lenhina ou a um átomo de hidrogénio que se encontra ligado a um carbono terciário da estrutura fenólica. Assim, formam-se radicais orgânicos que, posteriormente, reagem com o  $\text{O}_2$  e dão origem a hidroperóxidos e produtos intermediários. A pH elevado os produtos intermediários sofrem ainda ionização formando-se espécies reativas do oxigénio, como o  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{O}^{\cdot-}$  e o  $\text{HO}_2^{\cdot-}$ , que atacam as unidades fenólicas e quebram-nas, dando origem a ácidos dicarboxílicos insaturados.

### 4.1.3. Viscosidade Intrínseca

A viscosidade intrínseca dá indicação do grau médio de polimerização das cadeias de celulose, estando o perfil deste parâmetro de qualidade patente na Figura 23. Na Tabela

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

14 do Apêndice A.1.3. estão presentes os valores intermédios necessários para determinação do perfil deste parâmetro de qualidade.

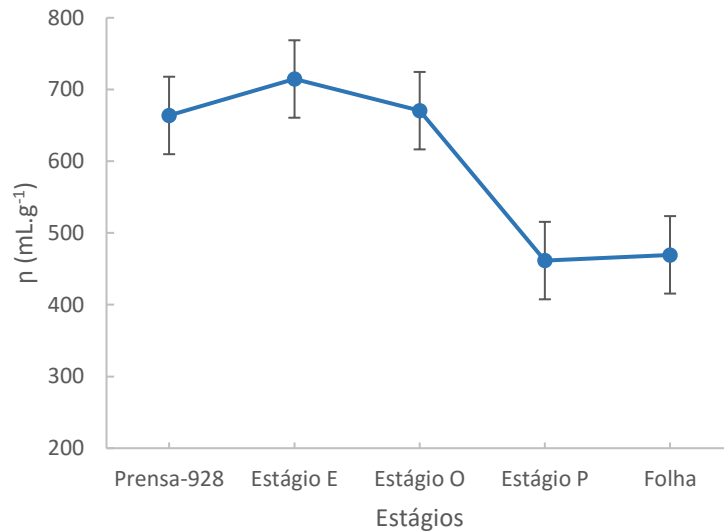


Figura 23 - Perfil da viscosidade intrínseca desde o término do cozimento até à máquina de tiragem.

No seu comportamento global a viscosidade apresentou um valor mínimo e final de 470 mL.g<sup>-1</sup>, um valor máximo de 715 mL.g<sup>-1</sup> no estágio de extração alcalina, uma descida no estágio O devido à eliminação de lenhina residual que aí ocorre, destacando-se ainda uma descida acentuada, aproximadamente 69% relativamente ao valor antecessor, no estágio final da sequência de branqueamento, estágio P.

A subida observável no estágio E é justificada quando se pensa em valores médios do grau de polimerização. Neste estágio tem lugar não só a eliminação de parte da lenhina residual mas também de grande parte do teor de hemiceluloses presente, o que faz com que a contribuição de cadeias pequenas para a obtenção de um grau de polimerização médio deixe de se fazer sentir, traduzindo-se então num aumento de viscosidade.

A descida no estágio peróxido de hidrogénio, estágio P, espelha a dupla função que, na empresa, é pretendida por parte do agente de branqueamento: branquear, através do ataque nucleofílico da espécie ativa, HOO<sup>-</sup>, aos grupos carbonilo da lenhina (responsáveis pela geração de compostos cromóforos); e controlar a viscosidade intrínseca através da quantidade e condições utilizadas. Os radicais livres, resultantes da clivagem térmica da ligação oxigénio-oxigénio, devido à reduzida seletividade que apresentam, reagem com a pasta por degradação oxidativa prejudicando as propriedades da mesma, mas reduzindo inevitavelmente o grau de polimerização das cadeias que se traduz num decréscimo da viscosidade observável no perfil acima representado.

#### 4.1.4. Resistências Alcalinas

A resistência alcalina a 10% de NaOH, que permite conhecer o teor máximo de celulose solubilizado e a quantidade de hemiceluloses dissolvidas, e a resistência alcalina a 18% de NaOH, que permite determinar o teor total de hemiceluloses degradadas, constituem dois dos principais parâmetros de qualidade da pasta solúvel. Em termos teóricos e olhando para a definição de cada um, era expetável que estes parâmetros ao longo do processo apresentassem comportamentos bastante semelhantes, o que foi comprovado pelos respetivos perfis determinados, Figura 24. Na Tabela 16 do Apêndice A.1.4. estão patentes os valores intermédios necessários para determinação destes perfil.

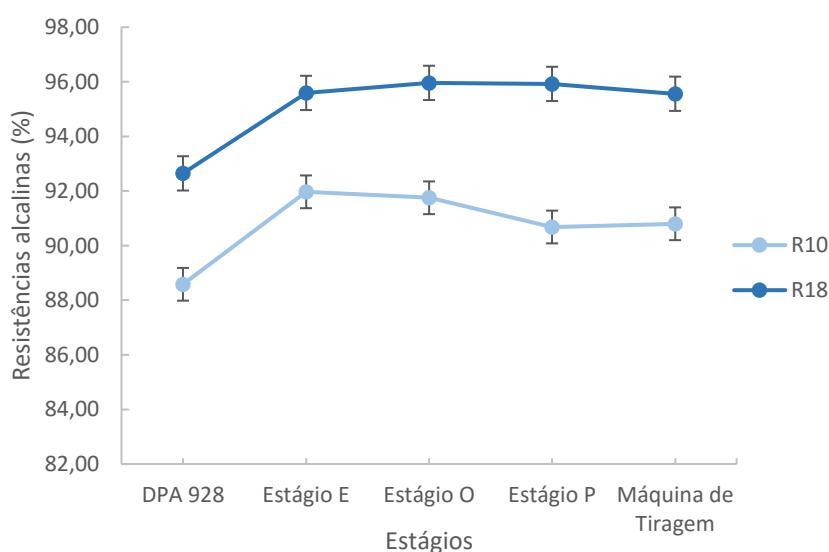


Figura 24 – Perfis das resistências alcalinas a 10 e 18% de NaOH (R10 e R18) desde o término do cozimento até à máquina de tiragem.

O R10 e o R18 apresentam valores mínimos e iniciais de 88,6 e 92,7, e valores finais de 91,4 e 95,6, respetivamente, estando estes últimos de acordo com as especificações de qualidade típicas e recomendadas para a pasta solúvel final.

Os dois perfis de caracterização corroboram alguns dos resultados discutidos até ao momento: a remoção maioritária das hemiceluloses no estágio E está novamente refletida através da manutenção da solubilidade a 18% de NaOH num valor aproximadamente constante a partir do primeiro estágio de branqueamento e de um incremento de R10 e R18 relativamente ao estágio a montante; a carga de peróxido no estágio P degrada parte das cadeias celulósicas, o que reduz inevitavelmente o grau de polimerização das mesmas, aumentando a solubilidade a 10% de NaOH (diminuição de R10).

#### 4.1.5. Pentosanas

O teor de pentosanas na pasta é indicativo da conservação ou perda da quantidade de hemiceluloses que ocorre durante os processos de cozimento e de branqueamento, estando o perfil deste parâmetro representado na Figura 25.

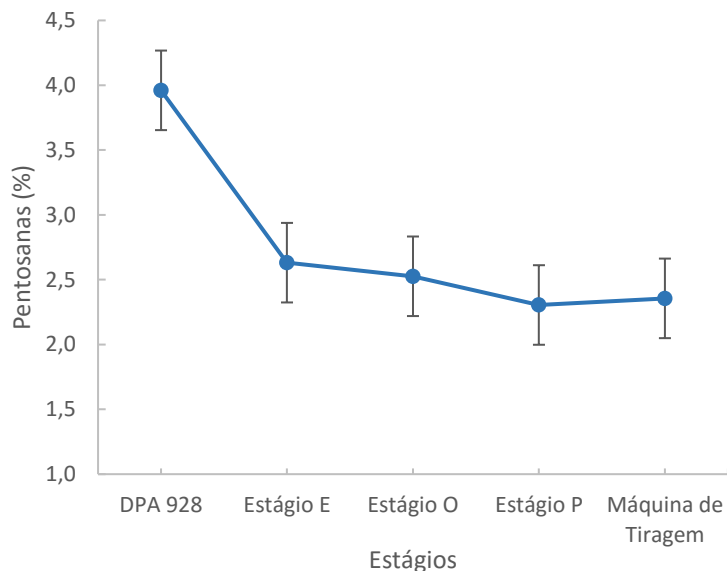


Figura 25 - Perfil do teor de pentosanas desde o término do cozimento até à máquina de tiragem.

Nesta representação gráfica está novamente expressa a redução gradual da percentagem de pentosanas existentes, sendo que mais de 77% dessa descida ocorre no primeiro estágio de branqueamento, estágio E. A folha final apresentou um teor de pentosanas de 2,3%.

Os valores intermédios necessários para determinação do perfil deste parâmetro de qualidade são apresentados na Tabela 17 do Apêndice A.1.5..

## 4.2. Análises Multivariável

### 4.2.1. Análise PCA

Nem todos os parâmetros de qualidade estudados neste trabalho são determinados diariamente na empresa, nomeadamente os teores de pentosanas e de alfa-celulose. Assim, a base de dados que foi alvo da análise multivariável foi construída a partir da seleção dos dias que continham pelo menos 5 desses 6 parâmetros e pode ser encontrada na Tabela 18, Apêndice A.2..

O gráfico de *loadings* e o que evidencia a variância associada a cada componente principal, obtidos após a realização do procedimento adequado para a análise PCA anteriormente descrito em 3.2, estão presentes na Figura 26 e Figura 27, respetivamente.

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

Como a totalidade das amostras diz respeito a folhas finais retiradas da máquina de tiragem e, portanto, com padrões similares, o gráfico de *scores* foi omissivo da dissertação.

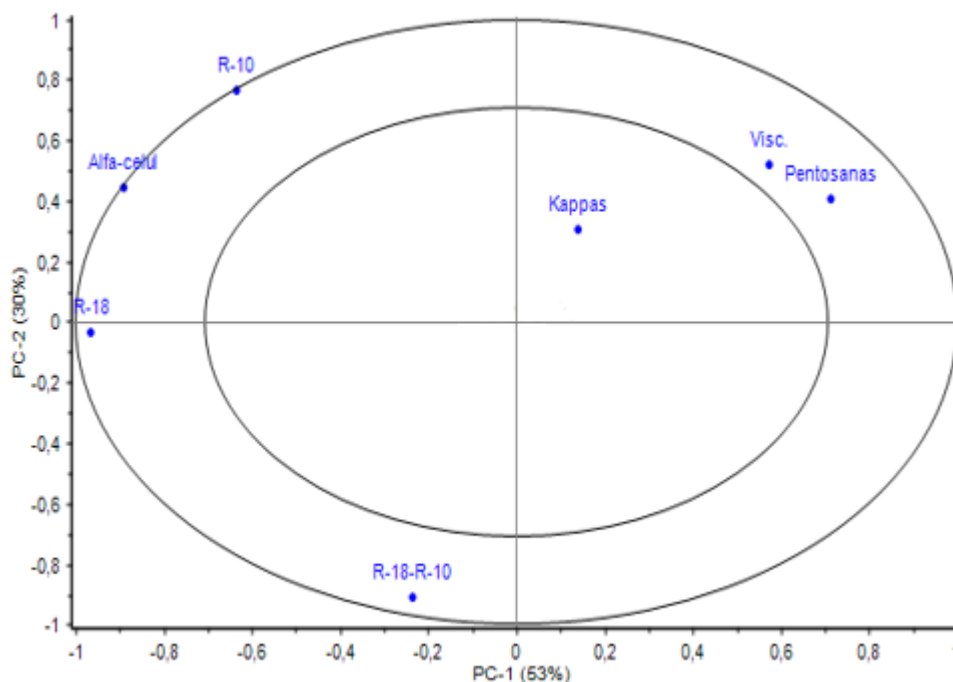


Figura 26 - Representação gráfica das correlações obtidas entre os diferentes parâmetros de qualidade pela análise PCA.

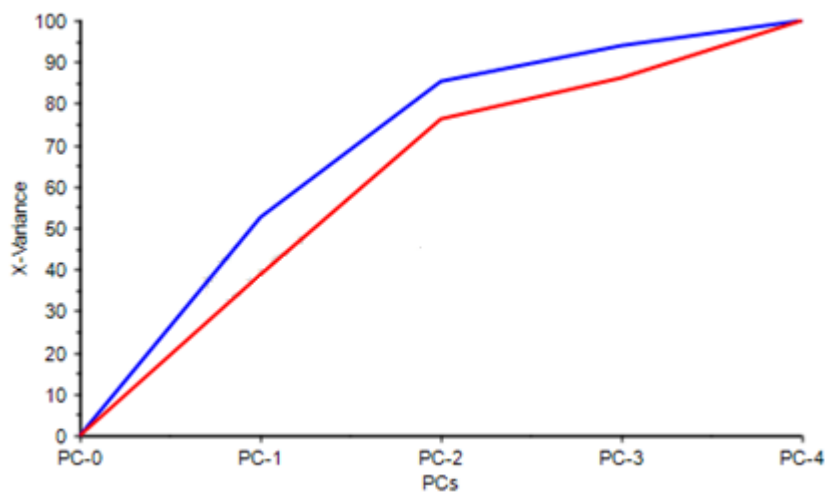


Figura 27 – Representação gráfica da variância explicada por cada componente principal formado. A reta a azul corresponde à calibração dos dados e a vermelha à validação dos mesmos.

No *Unscrambler X*, a Figura 26 corresponde a um gráfico intitulado *Correlation Loadings* que, como próprio nome indica, permite inferir correlações entre as diferentes variáveis. A correlação entre variáveis é estabelecida através do grau de proximidade entre elas. Duas variáveis situadas no mesmo quadrante apresentam aparentemente uma correlação positiva entre si uma vez que contribuem positiva ou negativamente para os

dois componentes principais representados, sendo essa correlação mais forte quanto mais próximas estiverem. Quando situadas em quadrantes opostos duas variáveis apresentam uma correlação negativa entre si porque traduzem-se em efeitos contrários para os dois componentes principais. Por último, caso surjam em quadrantes paralelos ou demasiado próximas do centro (consideravelmente no interior da elipse menor) nenhuma correlação pode ser estabelecida. Para o primeiro caso, localização em quadrantes paralelos, não pode ser estabelecida qualquer correlação entre variáveis uma vez que apresentam a mesma contribuição para um componente principal e contribuição contrária para o outro. No segundo caso, proximidade do centro, a ausência de correlação entre duas variáveis está associada ao grau de incerteza elevado destas, este por sua vez justificado pela variância reduzida que apresentam.

No entanto, as relações entre variáveis não podem ser estabelecidas de forma tão linear quanto explicitado no parágrafo anterior. É fulcral ter em atenção qual a percentagem de variância total explicada por cada um dos componentes principais. Tipicamente, a análise dos dois primeiros componentes principais é suficiente para uma interpretação realista dos dados uma vez que estes componentes conjuntamente detêm a maior parte da informação estatística. Neste caso, o plano que contém representados o PC-1 e o PC-2 explica 83% da variância total, sendo que 53% é explicada pelo PC-1 contra 30% explicada pelo PC-2.

Por análise da Figura 26 e, com base nos critérios referidos anteriormente, é então possível inferir: uma correlação positiva entre o teor  $\alpha$ -celulose, o R10 e o R18; uma correlação positiva entre a viscosidade e o teor de pentosanas; uma correlação negativa entre o R18 e a  $\alpha$ -celulose e o teor de pentosanas; uma correlação negativa entre a viscosidade e diferença de resistências alcalinas (R18-R10, que expressa a degradação de celulose); e a ausência de correlação do índice kappa com qualquer um dos outros parâmetros de qualidade devido à proximidade do centro verificada.

É importante ter noção que a análise de componentes principais, tal como qualquer outro tipo de análise multivariável, é uma ferramenta poderosa para retirar ilações acerca da importância e comportamento associados a um conjunto de variáveis, mas que compreende exclusivamente modelações matemáticas e que, fisicamente, as correlações entre variáveis obtidas nem sempre são claras ou coerentes com a realidade. Neste caso, é difícil estabelecer qualquer tipo de relação direta entre a viscosidade e o teor de pentosanas, visto que o primeiro parâmetro é indicativo do grau de polimerização da celulose que nada tem a ver com a quantidade de hemiceluloses presentes na pasta.

Todas as restantes correlações encontradas são consistentes com os perfis de caracterização apresentados na secção anterior, comprovando a potencialidade deste tipo de análise: teores de  $\alpha$ -celulose maiores estão associados a R10 e R18 também maiores, sendo que o posicionamento intermédio da  $\alpha$ -celulose credibiliza uma prática recorrente na indústria de viscoso de estimar este parâmetro pela média das resistências alcalinas; quanto mais elevado o teor de pentosanas existentes na pasta menor será o R18 e a  $\alpha$ -celulose devido ao aumento da solubilidade a 18 e a 17,5% de NaOH; quanto maior o grau de polimerização da celulose menor a degradação sofrida por esta, ou seja, quanto maior a viscosidade menor a diferença entre R18 e R10. Note-se que o perfil das diferenças alcalinas se encontra no Apêndice B.1, Figura 39, com o intuito facilitar comparações comportamentais entre este e o perfil de viscosidade.

### **4.2.2. Análise PLS**

Tendo em conta que o objetivo da análise PLS é prever uma matriz Y a partir de uma matriz X e descrever a estrutura comum a estas duas matrizes através de um modelo linear multivariado, esta análise será utilizada para prever quais as variáveis processuais do cozimento e dos três estágios de branqueamento que prejudicam ou beneficiam os parâmetros de qualidade em estudo. A base de dados genérica que foi construída para esta análise está presente na Tabela 19, Tabela 20, Tabela 21, e Tabela 22 do Apêndice A.3..

Note-se que raciocínio e as diversas representações gráficas que foram necessárias até à obtenção dos modelos de ajuste finais para cada parâmetro de qualidade estão patentes no Apêndice B.2..

A análise PLS para o índice kappa não foi efetuada uma vez que este parâmetro na base de dados apresenta apenas uma casa decimal e, em mais de 98% dos valores, a variação máxima que ocorre entre estes é de apenas 0,1.

#### **4.2.2.1. $\alpha$ -celulose**

Após a realização da análise PLS a uma base de dados final, onde a matriz X compreendia valores das variáveis processuais que originaram distintos valores de  $\alpha$ -celulose, matriz Y, obtiveram-se os resultados apresentados nas Figura 28 e Figura 29.

A Figura 28 evidencia o desvio entre o valor de  $\alpha$ -celulose de referência e o previsto, este último calculado a partir de combinações lineares das diferentes variáveis processuais, para o fator correspondente à dimensionalidade do modelo de ajuste

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

encontrado (neste caso, dimensionalidade 2). O modelo apresenta coeficientes de correlação na ordem dos 0,7 com erros estimados (RMSE-*Root Mean Square Error*) reduzidos.

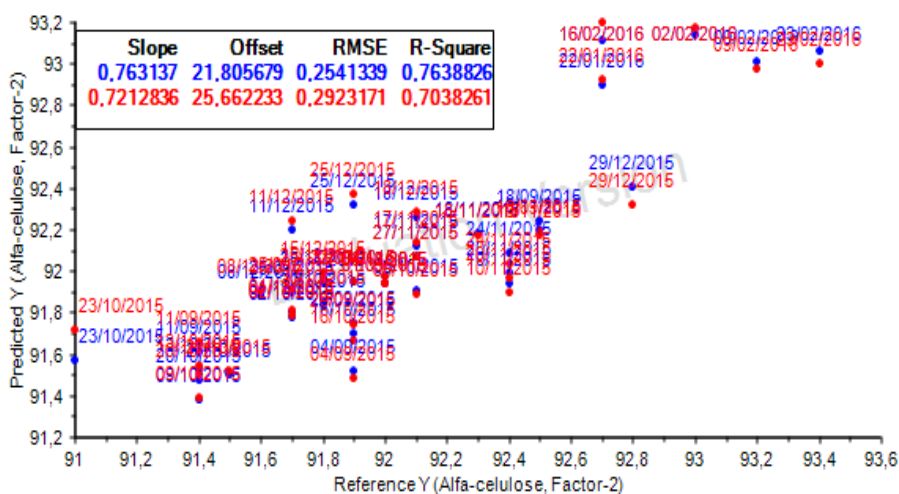


Figura 28 – Representação gráfica dos valores previstos de  $\alpha$ -celulose pela análise PLS efetuada em função dos respetivos valores de referência. A azul estão representados os dados de calibração e a vermelho os dados de validação.

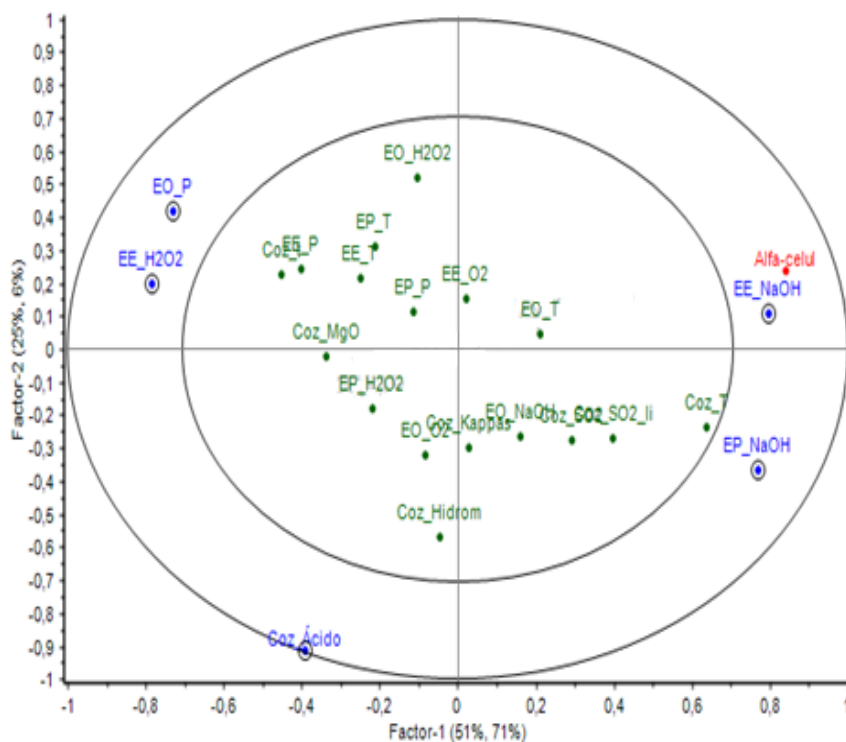


Figura 29 - Representação gráfica das correlações obtidas, a partir da análise PLS, entre o teor de  $\alpha$ -celulose na folha final e as diferentes variáveis processuais envolvidas no cozimento e nos três estágios de branqueamento.

Por observação da Figura 29, verifica-se que a  $\alpha$ -celulose se correlaciona positivamente com a carga de NaOH do estágio E (EE\_NaOH) e negativamente com as toneladas de ácido utilizadas no cozimento (Coz\_Ácido), ou seja, quanto menos toneladas



de ácido forem adicionadas no cozimento e maiores cargas de NaOH no primeiro estágio de branqueamento, maiores serão os valores de  $\alpha$ -celulose na folha final. Uma vez que o fator 1 é capaz de prever 71% da matriz Y em detrimento de somente 6% que o fator 2 prevê, depreende-se que as correlações sobre o eixo do fator 1 têm muito mais peso que as restantes. Assim, infere-se ainda que o parâmetro de qualidade em questão apresenta uma correlação positiva com a carga de NaOH no estágio P (EP\_NaOH) e uma correlação negativa com a carga de peróxido utilizada no estágio E (EE\_H2O2) e a pressão do estágio O (EO\_P).

É de referir que as variáveis com cor verde foram variáveis rejeitadas pela análise. Aquando da sua eliminação, verificou-se um aumento percentual dos valores utilizados da matriz X para prever a mesma ou até maior percentagem da matriz Y, indiciando que estas apenas contribuía para o incremento da dispersão e, portanto, não consistiam em variáveis importantes para a previsão pretendida por parte do modelo de ajuste.

### **4.2.2.2. Viscosidade Intrínseca**

A previsão da viscosidade a partir das diferentes variáveis processuais originou um modelo bastante precário e cujas correlações obtidas são opostas às que, em termos teóricos, seriam expeáveis, Figura 30 e Figura 31. Dentro da incerteza associada ao ajuste efetuado, as relações mais fortes que surgem são mais uma vez relativas à carga de NaOH no estágio E e à carga de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no estágio P, estas localizadas em quadrantes opostos. A viscosidade posiciona-se no mesmo quadrante do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (EP\_H2O2) indicando uma aparente correlação positiva entre ambos e, portanto, uma correlação negativa com a carga de NaOH no estágio E (EE\_NaOH). Somente pela análise do perfil referente a este parâmetro de qualidade, devidamente justificado em 4.1.3., se constata que estes resultados são exatamente contrários ao esperado o que, em parte, pode justificar o incompreensível posicionamento da viscosidade no mesmo quadrante das pentosanas evidenciada na análise PCA.

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

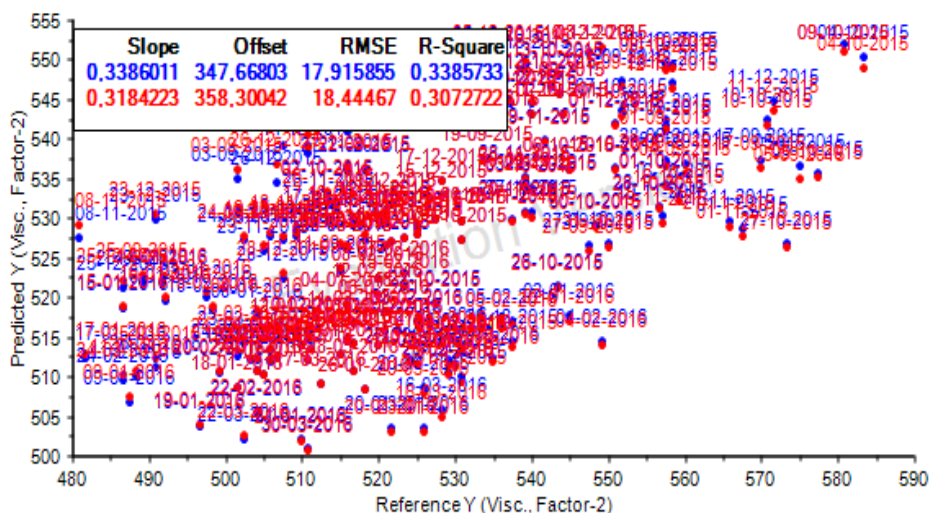


Figura 30 - Representação gráfica dos valores previstos de viscosidade intrínseca, pela análise PLS efetuada, em função dos respetivos valores de referência.

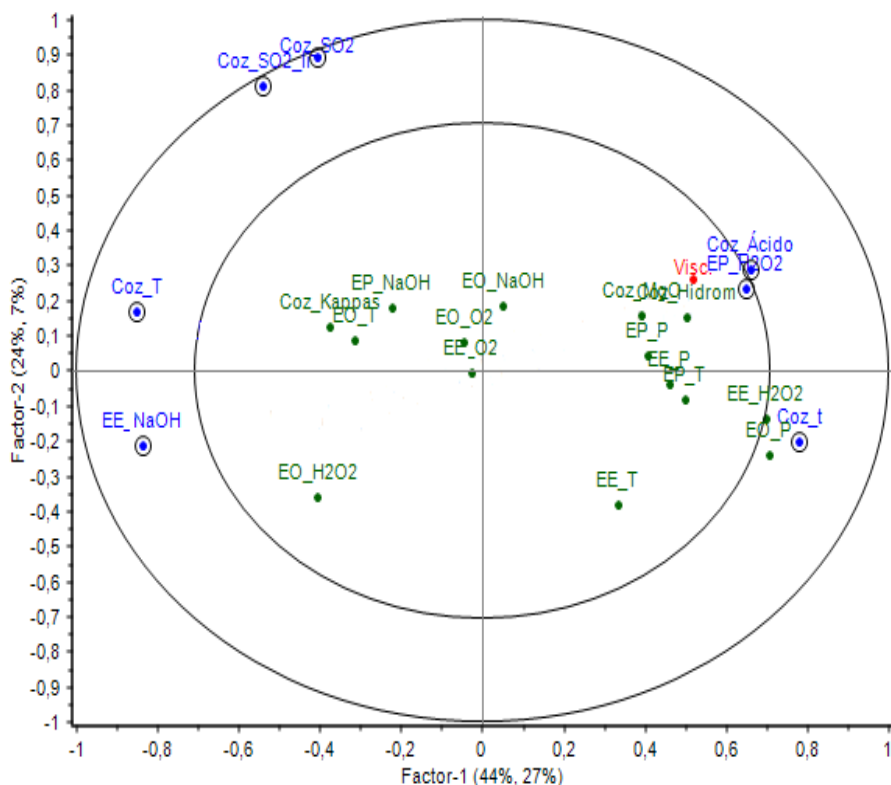


Figura 31 - Representação gráfica das correlações obtidas, a partir da análise PLS, entre a viscosidade intrínseca da folha final e as diferentes variáveis processuais envolvidas no cozimento e nos três estágios de branqueamento.

Deste modo, a fim perceber a incoerência já manifestada duas vezes por este parâmetro de qualidade, efetuou-se um estudo de sensibilidade compreendendo todas as suas variações, ou seja, recolhendo dados de viscosidade referentes às saídas da prensa DPA 928 e de cada estágio de branqueamento, Tabela 23 do Apêndice A.3.. A partir desta análise de sensibilidade, verificou-se que tanto a carga de peróxido no estágio P como a

carga de NaOH no estágio E, não sofrem flutuações significativas face às discrepâncias existentes entre os valores de viscosidade da folha final, o que justifica a incerteza associada à previsão pretendida, e permite inferir que este parâmetro de qualidade surge exclusivamente dependente da viscosidade verificada na DPA 928.

Dezembro e Janeiro foram os meses onde a viscosidade à saída do cozimento apresentou o valor médio mais baixo,  $708 \text{ mL.g}^{-1}$ , em oposição aos meses de Setembro e Novembro onde a média deste parâmetro foi a mais elevada,  $747 \text{ mL.g}^{-1}$ . Tecendo comparações entre estes períodos temporais, constata-se que para os primeiros dois meses as viscosidades finais na máquina de tiragem foram também mais baixas em relação aos meses de Setembro e Novembro ( $520 \text{ mL.g}^{-1}$  para  $532 \text{ mL.g}^{-1}$ ), e as cargas de NaOH no estágio E e  $\text{H}_2\text{O}_2$  no estágio P utilizadas foram maiores e menores, respetivamente (cargas médias de NaOH no estágio E de 60 e 48, e cargas médias de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no estágio P de 20 e 23 para Dezembro/Janeiro e Setembro/Novembro, respetivamente), corroborando os resultados aparentemente errados da análise PLS.

No entanto, e uma vez verificada a dependência quase exclusiva da viscosidade da folha final face à que se obtém à saída do cozimento, o que a análise PLS reflete é que quanto maior for a viscosidade na DPA 928, maiores cargas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no estágio P e menores cargas de NaOH no estágio E serão utilizadas com o intuito de provocar um decréscimo mais acentuado do parâmetro de qualidade e mantê-lo semelhante ao que seria obtido para a folha final se, após o cozimento, apresentasse um valor menor. Assim, os resultados obtidos ganham sentido e revelam claramente o controlo efetuado a este parâmetro de qualidade por parte da empresa.

### **4.2.2.3. R10**

Os resultados obtidos da análise PLS realizada para resistência alcalina a 10% de NaOH estão presentes na Figura 32 e Figura 33. Os coeficientes de correlação para o modelo de ajuste encontrado são de 0,58 para os dados de calibração e de 0,57 para os dados de validação, e erros associados ao modelo são razoáveis. Embora não sejam valores elevados são, ainda assim, aceitáveis tendo em conta que se tratam de dados reais de uma empresa. Além disso, a proximidade verificada entre a calibração e a validação contribui de forma positiva para a fiabilidade dos resultados, Figura 32.

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

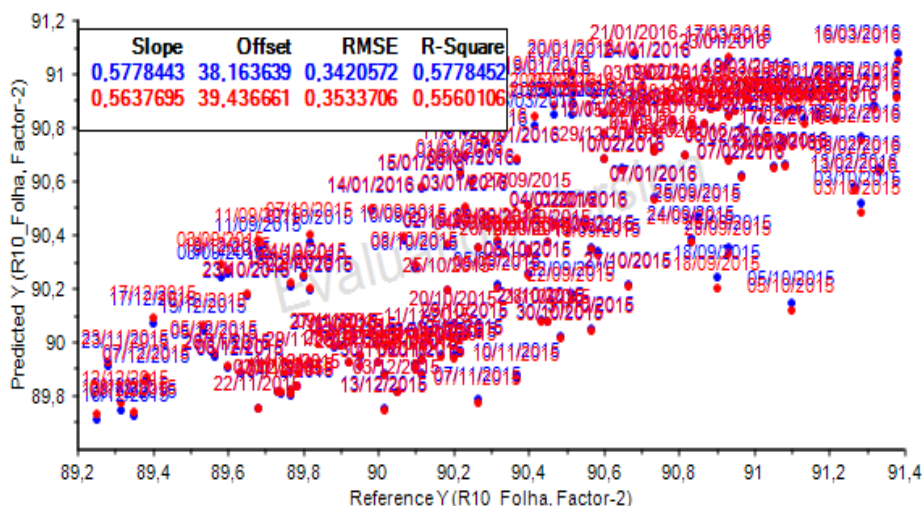


Figura 32 - Representação gráfica dos valores previstos de R10 pela análise PLS efetuada em função dos respetivos valores de referência. Os valores a azul dizem respeito a dados de calibração e os vermelhos são referentes aos dados de validação.

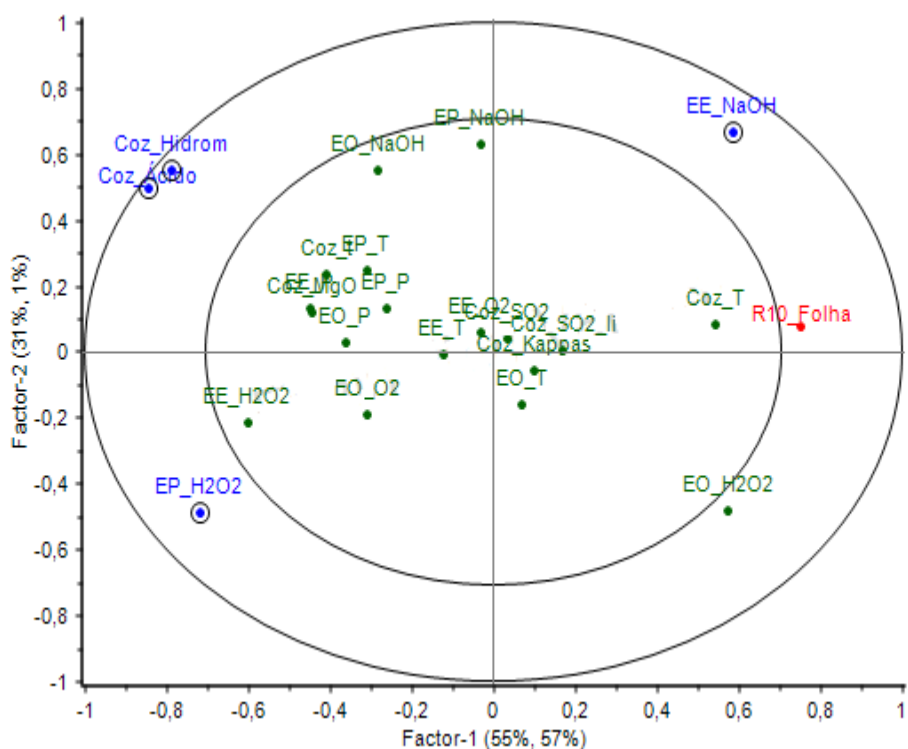


Figura 33 - Representação gráfica das correlações obtidas, a partir da análise PLS, entre o R10 da folha final e as diferentes variáveis processuais envolvidas no cozimento e nos três estágios de branqueamento.

Através da análise da Figura 33, face à diferença percentual de previsão dos dois fatores representados no plano (57% do fator 1 contra apenas 1% do fator 2), constata-se que o R10 se correlaciona positivamente com a carga de NaOH do estágio E (EE\_NaOH) e negativamente com a carga de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no estágio P (EP\_H2O2), o hidromódulo (Coz\_Hidrom) e as toneladas de ácido no cozimento (Coz\_Ácido).

#### 4.2.2.4. R18

A análise PLS relativa à resistência alcalina a 18% de NaOH foi efetuada a partir de uma base de dados final muito semelhante à anterior utilizada para o R10, uma vez que estes parâmetros são determinados diariamente e até, normalmente, em simultâneo. Através de combinações lineares das diferentes variáveis processuais chegou-se a um modelo de ajuste com coeficientes de correlação na ordem dos 0,6 e valores de RMSE reduzidos, Figura 34.

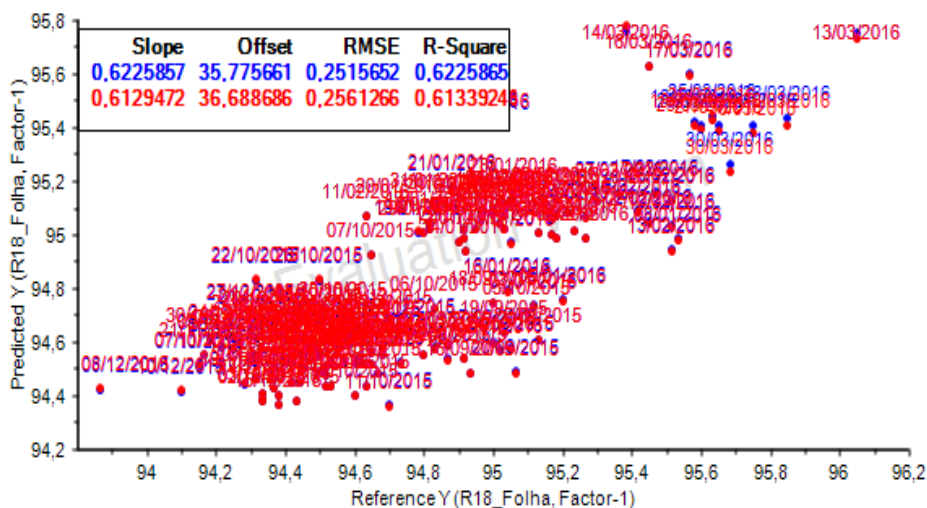


Figura 34 - Representação gráfica dos valores previstos de R18, pela análise PLS efetuada, em função dos respetivos valores de referência. A azul estão representados os dados de calibração e a vermelho os dados de validação.

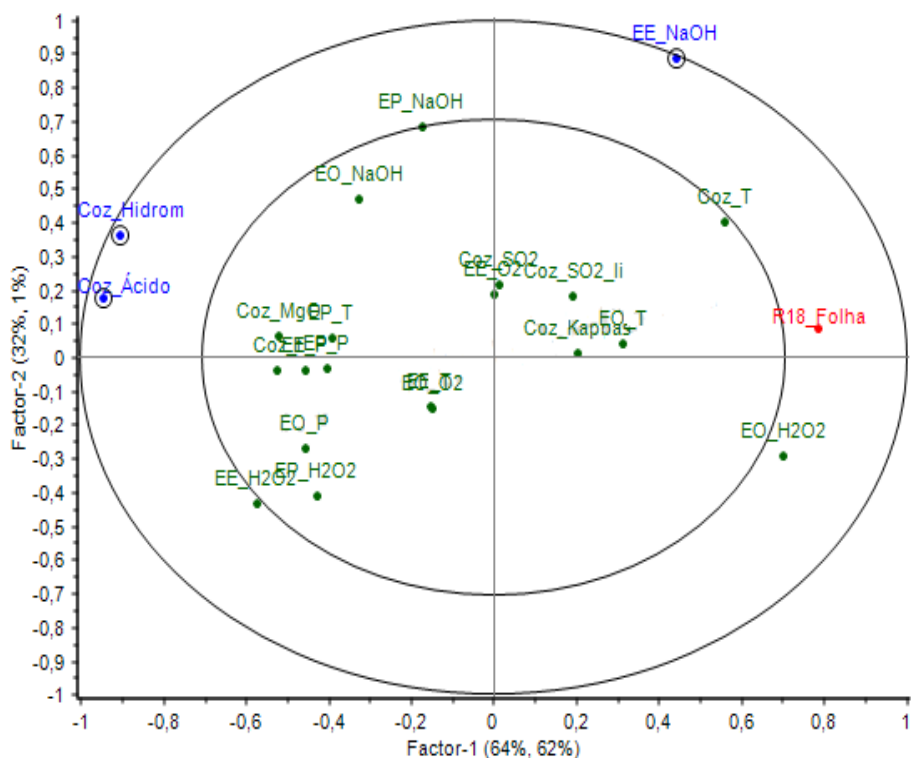


Figura 35 - Representação gráfica das correlações obtidas, a partir da análise PLS, entre o R18 da folha final e as diferentes variáveis processuais envolvidas no cozimento e nos três estágios de branqueamento.

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

Por observação da Figura 35, verifica-se que os dois fatores conjuntamente preveem 63% a partir de 96% dos dados contidos na matriz X, sendo, no entanto, notório que o fator 1 tem muito mais expressão que o fator 2, na medida em que sozinho prevê praticamente a totalidade do valor percentual atingido a partir de 64% dos dados. Constata-se novamente, e à semelhança dos dois parâmetros analisados anteriormente, a existência de uma correlação positiva entre o R18 e a carga de NaOH no estágio E (EE\_NaOH) e uma correlação negativa entre este parâmetro de qualidade, o hidromódulo (Coz\_Hidrom) e as toneladas de ácido no cozimento (Coz\_Ácido). A ausência de uma relação expressiva com qualquer outra variável dos restantes estágios de branqueamento corrobora o resultado do perfil de caracterização deste parâmetro já apresentado.

Neste ponto é importante referir que, para os três parâmetros analisados até ao momento, a dimensionalidade do modelo tem sido reduzida praticamente a uma função, fator 1, apenas devido à discriminação da importância das variáveis efetuada. Quando é feita uma redução do número de variáveis numa análise, a interpretação dos dados torna-se mais clara e a complexidade do modelo de ajuste necessário diminui. Deste modo, optou-se por dar prioridade a correlações mais expressivas e, portanto, mais confiáveis em detrimento de correlações com maior grau de incerteza, estas últimas associadas ao não esclarecimento completo das suas contribuições para diversos fatores.

### 4.2.2.5. Pentosanas

Na Figura 36 verifica-se que os coeficientes de correlação para o modelo de ajuste encontrado relativamente ao teor de pentosanas são baixos, na ordem dos 0,3, indiciando a dificuldade para prever este parâmetro face às respetivas condições processuais.

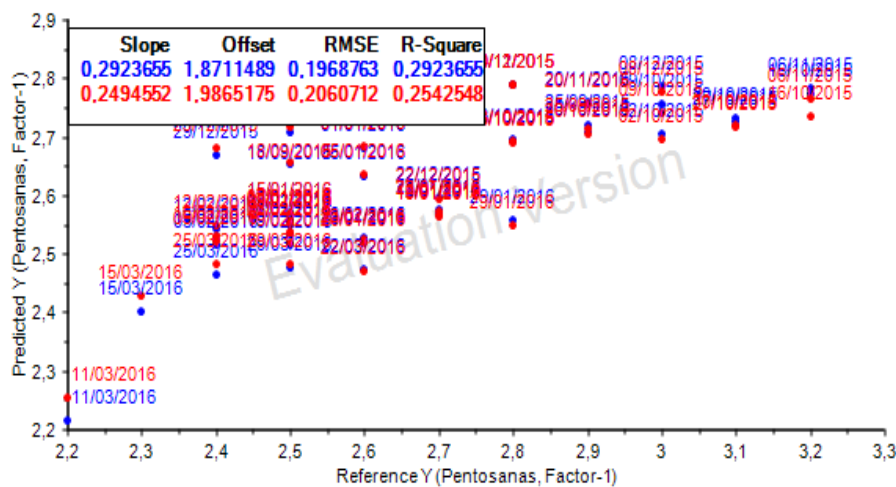


Figura 36 - Representação gráfica dos valores previstos de pentosanas, pela análise PLS efetuada, em função dos valores de referência. Os valores a azul dizem respeito a dados de calibração e os vermelhos a dados de validação.

À semelhança das duas análises PLS anteriores e apesar de, neste caso, a capacidade de previsão apresentada pelos dois fatores ser de somente 31%, constata-se a relação oposta existente entre as cargas de NaOH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no estágio E (EE\_NaOH e EE\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respetivamente), Figura 37. Contudo, ao contrário do que acontecia com o R18 (por definição referente à degradação de hemiceluloses), o posicionamento do teor de pentosanas surge em quadrante oposto à carga de NaOH, corroborando a forte relação negativa verificada na análise PCA entre estes dois parâmetros de qualidade. É ainda de realçar que as pentosanas surgem no interior de elipse menor devido à variabilidade reduzida que apresentam na base de dados o que por si só é justificativo da previsão precária conseguida pelo modelo, impossibilitando, assim, estabelecer qualquer relação confiável a partir desta análise.

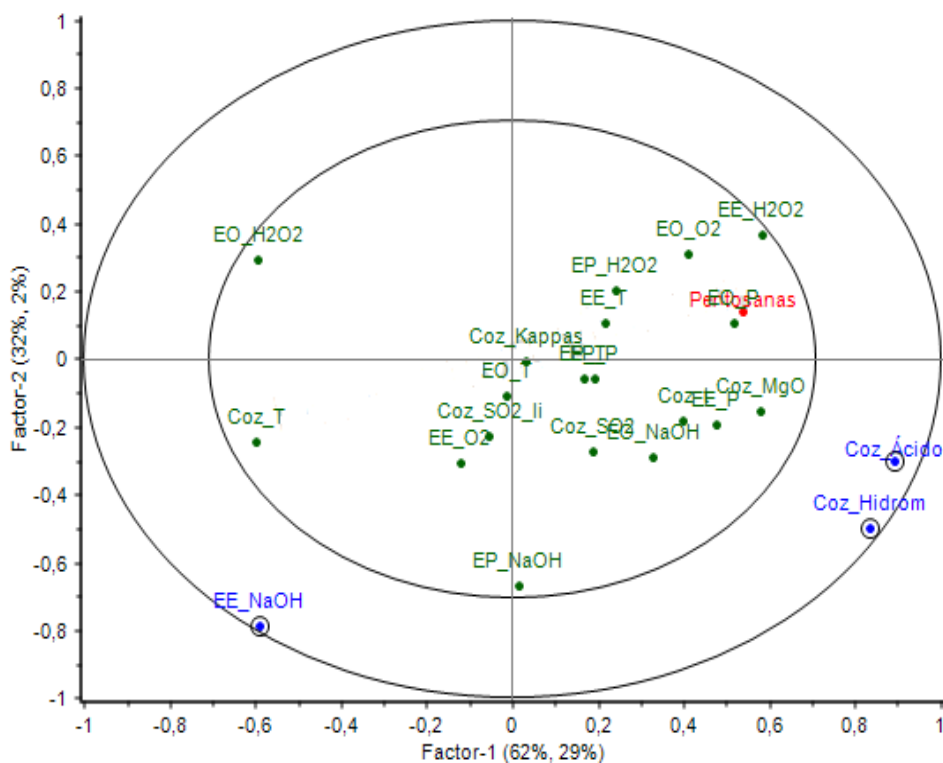


Figura 37 - Representação gráfica das correlações obtidas, a partir da análise PLS, entre o teor de pentosanas da folha final e as diferentes variáveis processuais envolvidas no cozimento e nos três estágios de branqueamento.

### 4.3. Visão integrada dos resultados obtidos e ilações importantes a retirar

Após a apresentação de todos os resultados obtidos, esta secção visa reforçar e esclarecer as principais ilações retiradas, realçar aspetos importantes e, de uma forma integrada, referir as condições processuais que favorecem os parâmetros de qualidade estudados da pasta solúvel.

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

A ausência de qualquer relação estabelecida entre os parâmetros de qualidade analisados, à excepção da  $\alpha$ -celulose, e as condições processuais do estágio O está associada à menor importância revelada destas face às restantes, ou seja, o impacto das condições do estágio O sobre os diferentes parâmetros de qualidade é menos expressivo, e portanto não detetável na análise da base de dados, comparativamente com condições das outras fases processuais estudadas. Este facto é indissociável da impossibilidade de arranjar um modelo preditório para o índice kappa, explicada no início da secção 4.2.2., uma vez que neste parâmetro o estágio O tem intervenção direta e mais expressiva que os restantes estágios, como inclusive se constatou no perfil de caracterização.

A maioria dos *outliers* identificados, Apêndice B.2., são amostras referentes aos meses de Setembro de 2015, Março e Abril de 2016. Em Setembro esses pontos discrepantes são de facto *outliers* na medida em que compreendem condições processuais absolutamente fora do normal, e até algumas delas possivelmente associadas a erros de introdução de dados, como a amostra do dia 8. Em Março e Abril, a detecção por parte do programa é justificável a partir de uma rápida análise discriminante efetuada à totalidade das variáveis processuais em SPSS, Figura 38, onde é claro o afastamento manifestado por estes períodos temporais face aos restantes meses tornando-os, assim, muito influentes.

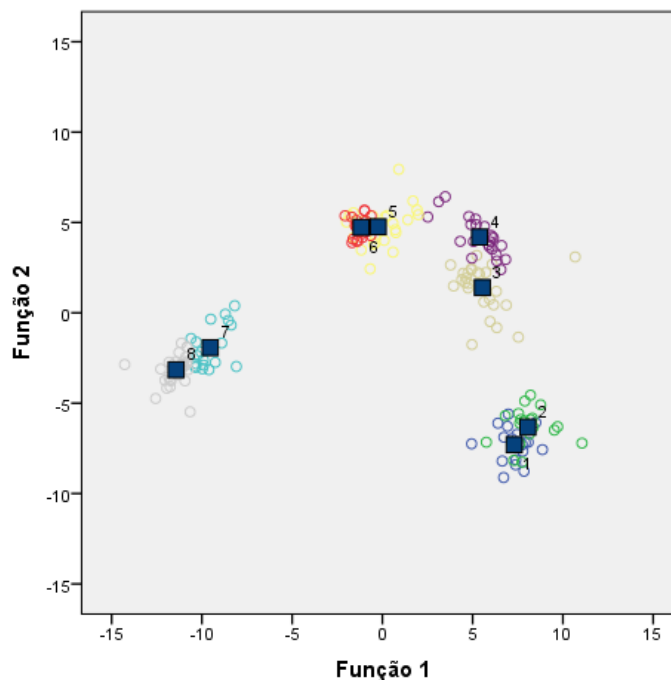


Figura 38 – Representação gráfica das duas funções discriminantes canónicas necessárias para a separação pretendida dos diferentes meses (1-Setembro, 2-Outubro, 3-Novembro, 4-Dezembro, 5-Janeiro, 6-Fevereiro, 7-Março, 8- Abril).



## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

Na Tabela 6 estão sintetizados os resultados obtidos a partir das diferentes análises PLS efetuadas aos parâmetros de qualidade. Na base de dados, em termos quantitativos, as variáveis processuais em causa compreendem intervalos na ordem dos 3,60 a 4,24 para o hidromódulo de cozimento, 140 a 180 toneladas de ácido de cozimento, 48 a 65 e 5,5 a 8 kg.ton<sup>-1</sup> de NaOH no estágio E e no estágio P respetivamente, 4,5 a 6,1 bar no estágio O, 0 a 3 e 18 a 24 kg.ton<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no estágio E e no estágio P respetivamente.

Tabela 6 – Síntese dos vários resultados obtidos através das análises PLS efetuadas aos diferentes parâmetros de qualidade.

Parâmetros de qualidade Variáveis processuais	$\alpha$ -celulose	Queda de viscosidade	R10	R18
Coz_Hidrom (L ácido.ton de madeira <sup>-1</sup> )	(-)	(-)	↓	↓
Coz_Ácido (ton)	↓	(-)	↓	↓
EE_NaOH (kg.ton de pasta <sup>-1</sup> )	↑	↓	↑	↑
EE_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg.ton de pasta <sup>-1</sup> )	↓	(-)	(-)	(-)
EO_P (bar)	↓	(-)	(-)	(-)
EP_NaOH (kg.ton de pasta <sup>-1</sup> )	↑	(-)	(-)	(-)
EP_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg.ton de pasta <sup>-1</sup> )	(-)	↑	↓	(-)

A partir da análise integrada da Tabela anterior, verifica-se: à exceção da queda de viscosidade, cargas maiores de NaOH favorecem os parâmetros de qualidade representados, sendo essa contribuição positiva mais expressiva no estágio E; recurso a maiores toneladas de ácido de cozimento, por sua vez associado a hidromódulos maiores, é prejudicial à  $\alpha$ -celulose, ao R10 e ao R18; embora com expressão em estágios distintos, maiores cargas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prejudicam os valores de  $\alpha$ -celulose e R10 finais favorecendo, no entanto, no estágio P o decréscimo da viscosidade.



## 5. Conclusões e sugestões de trabalho futuro

O trabalho desenvolvido nesta dissertação emergiu com a finalidade de perceber como é que os parâmetros de qualidade da pasta solúvel se comportam face às respetivas condições processuais e de que modo podem, então, ser otimizados.

Os perfis de cada parâmetro de qualidade foram de encontro aos resultados obtidos a partir das análises multivariável efetuadas, revelando a potencialidade deste género de estudo. Na análise PCA verificou-se a existência de uma correlação positiva já expectável entre o teor  $\alpha$ -celulose, o R10 e o R18, uma correlação positiva entre a viscosidade e o teor de pentosanas, uma correlação negativa entre o R18, a  $\alpha$ -celulose e o teor de pentosanas, uma correlação negativa entre a viscosidade e diferença de resistências alcalinas (R18-R10, que expressa a degradação de celulose), e a ausência de correlação do índice kappa com qualquer um dos restantes parâmetros de qualidade devido à reduzida variabilidade que apresenta.

A base de dados que foi alvo das análises PLS efetuadas compreendia intervalos na ordem de 3,60 a 4,24 para o hidromódulo de cozimento, 140 a 180 toneladas de ácido de cozimento, 48 a 65 e 5,5 a 8 kg.ton<sup>-1</sup> de NaOH no estágio E e no estágio P respetivamente, 0 a 3 e 18 a 24 kg.ton<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também no estágio E e no estágio P respetivamente. A partir destas análises constatou-se que, à exceção da queda de viscosidade, cargas maiores de NaOH favorecem os diferentes parâmetros de qualidade (sendo essa contribuição mais expressiva no estágio E), recurso a maiores toneladas de ácido de cozimento, por sua vez associado a hidromódulos maiores, é prejudicial à  $\alpha$ -celulose, ao R10 e ao R18 e que, essencialmente no estágio P, maiores cargas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prejudicam os valores de  $\alpha$ -celulose e R10 finais favorecendo o decréscimo da viscosidade.

Em suma, a viscosidade revelou-se o parâmetro de qualidade mais crítico uma vez que, para ser controlada, influencia expressivamente as condições processuais a jusante com mais impacto nos parâmetros. São necessárias cargas menores de NaOH e maiores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que, como se comprovou, prejudicam os restantes parâmetros de qualidade estudados ( $\alpha$ -celulose, R10 e R18).

Deste modo, como trabalho futuro sugere-se a otimização do processo de cozimento de forma a permitir um controlo da viscosidade numa fase mais precoce do processo. Através da redução da quantidade necessária de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no estágio P, e dando a este composto um papel exclusivo de agente de branqueamento que atualmente não tem,

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

a qualidade da folha final alcançada será superior. Além disso, possivelmente a carga de NaOH não precisa de aumentar face à já aplicada para manter os parâmetros de qualidade nas especificações pretendidas, o que se poderá então traduzir em ganhos monetários significativos com a redução de agentes de branqueamento utilizados.

## Referências Bibliográficas

- [1] Skogs Industrierna, “Production and export of pulp.” [Online]. Available: <http://goo.gl/w68qqL>. [Accessed: 17-Jan-2016].
- [2] Skogs Industrierna, “Pulp production in CEPI countries.” [Online]. Available: <http://goo.gl/qg8V2D>. [Accessed: 17-Jan-2016].
- [3] Celpa, “Boletim Estatístico da Indústria Papeleira 2010.” CELPA - Associação da Indústria Papeleira, Lisboa, Portugal, 2010
- [4] L. L. de Jesus, “Produção de pasta sulfito com elevado teor de  $\alpha$ -celulose [Tese de Mestrado],” em Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2012.
- [5] Caima Indústria de Celulose S.A., “Brochura prestige Caima - 125 anos a dar vida à pasta”, Constância, 2013.
- [6] Caima Indústria de Celulose S.A., “Produção de Celulose de Eucalipto para produção de Papel.” [Online]. Available: <http://goo.gl/4qGJjX>. [Accessed: 15-Jan-2016].
- [7] Grupo Portucel-Soporcel, “Eucalipto - Floresta Sustentável | The Navigator Company.” [Online]. Available: <http://goo.gl/deM2jM>. [Accessed: 17-Jan-2016].
- [8] T. J. McDonough, *Wood Chemistry - Fundamentals and Applications - Sjostrom, E*, vol. 105, no. 13. 1983.
- [9] Universidade Federal Rural de Pernambuco, “Anatomia da Madeira.” [Online]. Available: <http://goo.gl/vHnruQ>. [Accessed: 25-Jan-2016].
- [10] J. A. B. Júnior, “Avaliação não destrutiva da capacidade resistente de estruturas de madeira de edifícios antigos [Tese de Mestrado],” em Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2006.
- [11] M. da G. V. S. Carvalho, “Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pasta Kraft de *Eucalyptus globulus* [Tese de Doutoramento],” Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 1999.
- [12] I. S. GOLDSTEIN, *Wood Structure and composition*, New York, 1991.
- [13] M. E. C. M. da Silva, “Composição Química da Madeira,” 2010.
- [14] S. P. Magina, “Improvement of acid sulphite eucalypt pulp brightness [Tese de Mestrado],” em Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2005.
- [15] P. Emanuel and G. Loureiro, “On the role of xylan in the final bleaching of *Eucalyptus globulus* kraft pulps [Tese de Doutoramento],” em Departamento de Engenharia da Universidade de Coimbra, 2012.

- [16] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, and W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry: Volume I: Fundamentals and Analytical Methods*, vol. 1. 1998.
- [17] J. S. de Melo, M. J. Moreno, H. D. Burrows, and M. H. Gil, *Química de Polímeros*. Coimbra, Portugal: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2004.
- [18] C. P. Neto, D. Evtuguin, P. Pinto, A. Silvestre, and C. Freire, “Química da madeira de Eucalyptus Globulus: especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento,” *Pasta e Papel*, pp.32-42, 2005.
- [19] C. V. Agu, O. U. Nkoku, F. C. Chilaka, S. A. Okorie, and D. Agbiogwu, “Physico-chemical Characterization of Lignocellulosic fibre,” *Int. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 12, no. 3, pp. 68–77, 2012.
- [20] M. E. A. Baptista, “Ultrafiltração de extrato de casca de Eucalyptus globulus para recuperação de compostos polifenólicos [Tese de Mestrado],” em Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2013.
- [21] N. C. Martins, “Produção de ácido acético e furfural a partir do condensado de cozimento ao sulfito ácido [Tese de Mestrado],” Universidade de Aveiro, 2008.
- [22] H. Sixta, *Handbook of Pulp*, Volume 1. Weinheim, Alemanha, Wiley-VCH, 2006.
- [23] P. Bajpai, “Biotechnology for Pulp and Paper Processing,” Boston, MA: Springer US, 2012, pp. 7–14.
- [24] A. F. P. Amorim, “Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico [Tese de Mestrado],” em Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2013.
- [25] C. J. Biermann, *Handbook of pulping and papermaking*, 2<sup>a</sup> ed. San Diego, EUA: Academic Press, 1996.
- [26] P. Koch, *Utilization of Hardwoods Growing on Southern Pine Sites*, vol. 3, no. 9. United States, 2013.
- [27] J. Gierer, “The Chemistry of Delignification - A General Concept - Part II,” *Holzforschung*, vol. 36, no. 2, pp. 55–64, 1982.
- [28] D. FENGEL and G. WEGENER, *Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Berlin, New York, USA: Walter Gruyter, 1989.
- [29] H. U. Suess, *Pulp bleaching today*, Gottingen, Alemanha: De Gruyter, 2010.
- [30] I. S. S. Pinto, “Avaliação do Desempenho de Agentes Quelantes Potencialmente Biodegradáveis no Branqueamento da Pasta de Papel [Tese de Mestrado],” em Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2010.

- [31] G. A. Smook, *Handbook for Pulp & Paper Technologists (3rd Edition)*, Angus Wild. Vancouver, 2002.
- [32] D. N.-S. Hon and N. Shiraishi, *Wood and Cellulosic Chemistry, Second Edition, Revised and Expanded*. Kyoto, Japan, 2000.
- [33] B. P. W. Hart and A. W. Rudie, *The Bleaching of Pulp, 5 th Edition*, United States: Tappi Press, 2012.
- [34] Tappi, “T 203 cm-99. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp,” pp. 5–9, 1999.
- [35] “ISO/ FDIS 5351:2009, Pulps-Determination of limiting viscosity number in CED solution,” vol. 2009. 2009.
- [36] Tappi, “T 235 cm-00. Alkali solubility of pulp at 25°C,” pp. 4–8, 2003.
- [37] C. Woodings, *Regenerated cellulose fibres*, Woodhead Publishing Limited, Cambrige, Reino Unido, 2001.
- [38] P. Strunk, “Characterization of cellulose pulps and the influence of their properties on the process and production of viscose and cellulose ethers [Tese de Doutoramento]” Umea University, Sweden, 2012.
- [39] I. T. Jolliffe, *Principal Component Analysis, Second Edition*, vol. 30, no. 3. New York: Springer, 2002.
- [40] R. G. Brereton, *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, vol. 19, no. 3. Bristol, UK, 2003.
- [41] C. A. A. Varella, “Análise Multivariável Aplicada às Ciências Agrárias, Análise de Componentes Principais [Tese de Doutoramento]” Universidade Federal Rural, Rio de Janeiro, 2008.
- [42] K. Böhm, E. Smidt, and J. Tintner, “Application of Multivariate Data Analyses in Waste Management,” *Multivar. Anal. Manag. Eng. Sci.*, pp. 15–38, 2013.
- [43] H. Abdi, “Partial Least Squares Regression”, *Encyclopedia of Measurement and Statistics*, pp. 1–13, 2007.
- [44] Caima Indústria de Celulose S.A., “Diagrama do processo de produção - desdobrável”, Constância, 2013.





## Apêndice

### A. Base de dados construídas e tabelas complementares

#### A.1. Procedimentos Experimentais

##### A.1.1. $\alpha$ -Celulose

Na Tabela 7 estão presentes os valores de  $\alpha$ -celulose obtidos, recorrendo à (Eq. 9, para amostras referentes aos diferentes estágios processuais estudados, bem como os valores intermédios necessários para a sua determinação.

Tabela 7 – Teores percentuais de  $\alpha$ -celulose na DPA 928, nos três estágios de branqueamento e na máquina de tiragem, bem como valores intermediários necessários para a sua determinação.

Amostra	TMS (%)	$m_{amostra}$ (g $\pm$ 0,0001)	$m_{amostra\_seca}$ (g $\pm$ 0,0001)	$V_{filtrado}$ (mL $\pm$ 0,05)	$C_{SFA}$ (N/mL)	$V_{SFA\_branco}$ (mL $\pm$ 0,1)	$V_{SFA\_ensaio}$ (mL $\pm$ 0,1)	$\alpha$ -celulose (%)
DPA 928	91,23	1,5048	1,3729	25,00	0,10	49,4	24,2	89,7
Estágio E	91,33	1,5015	1,3713	25,00			32,0	92,9
Estágio O	91,69	1,5004	1,3757	25,00			33,3	93,5
Estágio P	92,59	1,5021	1,3908	25,00			32,6	93,3
Máquina de Tiragem	91,75	1,5036	1,3796	25,00			33,5	93,5

##### A.1.2. Índice Kappa e Micro-Kappa

Como este parâmetro de qualidade foi determinado pelo titulador automático será efetuado um exemplo de cálculo para tornar mais claro o raciocínio por detrás da execução e perceber como se chega aos valores finais que este fornece. O exemplo será referente à amostra recolhida à saída da DPA 928, sendo que para os restantes estágios o procedimento de cálculo é o mesmo.

Sabendo que os volumes  $Na_2S_2O_3$  0,2N gastos no ensaio branco e gasto na titulação com  $KMnO_4$  0,1 N foram de 24,68 mL e 15,90 mL respetivamente, determina-se o volume de permanganato consumido a partir da (Eq. 12.

$$V_{KMnO_4} = \frac{(V_{Na_2S_2O_3\ branco} - V_{Na_2S_2O_3}) \times N_{Na_2S_2O_3}}{N_{KMnO_4}} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow V_{KMnO_4} = \frac{(24,68 - 15,90) \times 0,2}{0,1} = 17,54\ mL$$

Admitindo que, teoricamente, a pasta crua possui um IK de 5, a massa de pasta necessária a pesar foi determinada a partir da do quociente entre esse valor teórico e o volume de  $KMnO_4$  consumido, (Eq. 19. Note-se que este valor obtido é sem descontar a

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

humidade da pasta e, portanto, as gramas de pasta que é efetivamente necessário pesar são determinadas tendo em conta a consistência da mesma, (Eq. 20. Para os restantes estágios - E, O e P - o IK teórico que se considera é de 3, 1,2 e 0,7, respetivamente.

$$m_{pasta.seca} = \frac{V_{KMnO_4}}{IK_{teórico}} \quad (\text{Eq. 19})$$
$$\Leftrightarrow m_{pasta.seca} = \frac{17,54}{5} = 3,50 \text{ g}$$

$$m_{pesar.efetivamente} = \frac{m_{pasta.seca}}{Consistência} \quad (\text{Eq. 20})$$
$$\Leftrightarrow m_{pesar.efetivamente} = \frac{3,50}{0,909} = 3,85 \text{ g}$$

Uma vez que inicialmente foram adicionados 50,00 mL de  $KMnO_4$ , a percentagem consumida deste titulado foi determinada recorrendo à (Eq. 21).

$$\% KMnO_4_{consumido} = \frac{V_{KMnO_4_{consumido}}}{V_{KMnO_4_{adicionado}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 21})$$
$$\Leftrightarrow \% KMnO_4_{consumido} = \frac{17,54}{50,00} \times 100 = 35,08 \%$$

O fator d foi retirado da Tabela 8 e o fator T é calculado a partir da (Eq. 11, onde T diz respeito ao valor de temperatura em °C).

$$fator T = 1 + 0,013 \times (25 - T)$$
$$\Leftrightarrow fator T = 1 + 0,013 \times (25 - 20,2) = 1,046$$

Por fim, o valor de índice kappa é determinado recorrendo à (Eq. 10).

$$IK = \frac{V_{KMnO_4} \times d}{m_{seca}} \times fator T$$
$$\Leftrightarrow IK = \frac{17,54 \times 0,9690}{3,50} \times 1,0585 = 5,10$$

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

Tabela 8 - Fator de correção d, em função da percentagem de permanganato de potássio consumido.

P	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0.958	0.960	0.962	0.964	0.966	0.968	0.970	0.973	0.976	0.977
40	0.979	0.981	0.983	0.985	0.987	0.989	0.991	0.994	0.998	0.998
50	1.000	1.002	1.004	1.006	1.009	1.011	1.013	1.015	1.017	1.019
60	1.022	1.024	1.026	1.028	1.030	1.033	1.035	1.037	1.039	1.042
70	1.044									

Na Tabela 9, Tabela 10, Tabela 11 e Tabela 12, estão então presentes os valores de índice kappa obtidos para esta e restantes fases processuais estudadas, bem como os valores intermédios que foram necessários para a sua determinação.

Tabela 9 – Valores intermédios necessários para a determinação do índice kappa e respetivo valor final do parâmetro de qualidade após o cozimento, na DPA 928.

Temperatura (°C)	20,6
Volume branco Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,2 N (mL)	24,68
Volume Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,2 N consumido (mL)	15,90
Massa seca (g)	3,50
Consistência (%)	90,9
Massa a pesar efetivamente (g)	3,85
Volume KMnO <sub>4</sub> consumido 0,1 N (mL)	17,54
% KMnO <sub>4</sub> consumido	35,08
Fator d	0,969
Fator T	1,046
IK	5,10

Tabela 10 – Valores intermédios necessários para a determinação do índice kappa e respetivo valor final do parâmetro de qualidade no estágio de extração alcalina, estágio E.

Temperatura (°C)	20,2
Volume branco Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,05 N (mL)	24,68
Volume Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,05 N consumido (mL)	9,21
Massa seca (g)	2,00
Consistência (%)	92,0
Massa a pesar efetivamente (g)	2,18
Volume KMnO <sub>4</sub> consumido 0,1 N (mL)	6,25
% KMnO <sub>4</sub> consumido	25,00
Fator d	0,922
Fator T	1,062
μK	3,10

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

Tabela 11 – Valores intermédios necessários para a determinação do índice kappa e respetivo valor final do parâmetro de qualidade no estágio de oxigénio, estágio O.

Temperatura (°C)	20,1
Volume branco Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,05 N (mL)	24,68
Volume Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,05 N consumido (mL)	10,16
Massa seca (g)	3,50
Consistência (%)	91,8
Massa a pesar efetivamente (g)	3,81
Volume KMnO <sub>4</sub> consumido 0,1 N (mL)	4,35
% KMnO <sub>4</sub> consumido	17,40
Fator d	0,914
Fator T	1,062
μK	1,20

Tabela 12 – Valores intermédios necessários para a determinação do índice kappa e respetivo valor final do parâmetro de qualidade no estágio de peróxido de hidrogénio, estágio P.

Temperatura (°C)	20,2
Volume branco Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,05 N (mL)	24,68
Volume Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,05 N consumido (mL)	10,34
Massa seca (g)	5,00
Consistência (%)	92,1
Massa a pesar efetivamente (g)	5,43
Volume KMnO <sub>4</sub> consumido 0,1 N (mL)	3,99
% KMnO <sub>4</sub> consumido	16,00
Fator d	0,912
Fator T	1,062
μK	0,80

Para a determinação do micro-kappa na máquina de tiragem, a titulação não foi efetuada no titulador automático mas sim manualmente, devido à inexistência de um programa adequado no titulador, Tabela 13.

Tabela 13 - Valores intermédios necessários para a determinação do índice kappa e respetivo valor final do parâmetro de qualidade na máquina de tiragem, ou seja, na folha final seca.

Temperatura (°C)	20,2
Volume branco Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,05 N (mL)	5,00
Volume Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,05 N consumido (mL)	2,50
Massa seca (g)	1,57
Volume KMnO <sub>4</sub> consumido 0,1 N (mL)	1,25
% KMnO <sub>4</sub> consumido	50,00
Fator d	0,912
Fator T	1,062
μK	0,80

### A.1.3. Viscosidade Intrínseca

A Tabela 14 indica a viscosidade intrínseca obtida, a partir da (Eq. 13, para as diversas amostras recolhidas dos diferentes estágios bem como os valores intermédios necessários para a sua determinação, sendo de realçar que os ensaios foram realizados em duplicado. Estes valores intermédios compreendem: a massa de amostra pesada, com e sem ter em conta o TMS; a densidade da amostra sabendo que o volume adicionado de CED e água foi de  $50,00 \pm 0,05$  mL; o tempo de escoamento das diferentes amostras e o respetivo tempo médio; a razão de viscosidades que corresponde ao produto entre o coeficiente  $h$  e o tempo médio de escoamento, (Eq. 14; e a viscosidade relativa que é retirada da Tabela 15 em função do valor de  $\eta_{\text{razão}}$ .

Tabela 14 – Viscosidade Intrínseca obtida na DPA 928, nos três estágios de branqueamento e na máquina de tiragem, bem como valores intermediários necessários para a sua determinação.

Amostra	TMS (%)	$m_{\text{amostra}}$ (g $\pm$ 0,0001)	$m_{\text{amostra seca}}$ (g $\pm$ 0,0001)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$t_1$ (s $\pm$ 0,001)	$t_2$ (s $\pm$ 0,001)	$t_{\text{médio}}$ (s $\pm$ 0,001)
Prensa-928	92,3	0,2543	0,2347	0,0047	72,799	72,613	72,706
		0,2508	0,2315	0,0046	69,031	69,996	69,514
Estágio E	92,1	0,2555	0,2353	0,0047	81,857	81,635	81,746
		0,2540	0,2339	0,0047	82,219	82,333	82,276
Estágio O	92,2	0,2552	0,2353	0,0047	71,712	71,663	71,688
		0,2558	0,2358	0,0047	70,892	71,013	70,953
Estágio P	92,9	0,2541	0,2360	0,0047	41,533	41,409	41,471
		0,2586	0,2402	0,0048	43,063	43,163	43,113
Máquina de Tiragem	92,5	0,3022	0,2796	0,0056	53,576	53,819	53,698
		0,3034	0,2818	0,0056	56,054	55,963	56,009

Amostra	$h$	$\eta_{\text{razão}}$	$\eta_{\text{relativa}}$	$\eta$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Média $\eta$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
Prensa-928	0,124	9,02	3,136	668	664
		8,62	3,054	660	
Estágio E		10,14	3,344	711	715
		10,20	3,363	719	
Estágio O		8,89	3,225	685	671
		8,80	3,092	656	
Estágio P		5,14	2,165	459	462
		5,35	2,231	464	
Máquina de Tiragem		6,66	2,599	465	470
		6,95	2,673	474	

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

Tabela 15 – Valores de viscosidade relativa consoante os valores de razão de viscosidades,  $\eta_{\text{razão}}$ , previamente determinados.

$\eta_{\text{razão}}$	0,0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
5,0	2,120	2,124	2,127	2,130	2,133	2,137	2,140	2,143	2,146	2,149
5,1	2,153	2,156	2,159	2,162	2,165	2,168	2,172	2,175	2,178	2,181
5,2	2,184	2,187	2,191	2,194	2,197	2,200	2,203	2,206	2,209	2,212
5,3	2,215	2,219	2,222	2,225	2,228	2,231	2,234	2,237	2,240	2,243
5,4	2,246	2,249	2,252	2,255	2,258	2,261	2,264	2,267	2,270	2,273
5,5	2,276	2,280	2,283	2,286	2,288	2,291	2,294	2,297	2,300	2,303
5,6	2,306	2,309	2,312	2,315	2,318	2,321	2,324	2,327	2,330	2,333
5,7	2,336	2,339	2,342	2,345	2,347	2,350	2,353	2,356	2,359	2,362
5,8	2,365	2,368	2,371	2,374	2,376	2,379	2,382	2,385	2,388	2,391
5,9	2,394	2,396	2,399	2,402	2,405	2,408	2,411	2,413	2,416	2,419
6,0	2,422	2,425	2,427	2,430	2,433	2,436	2,439	2,441	2,444	2,447
6,1	2,450	2,452	2,455	2,458	2,461	2,463	2,466	2,469	2,472	2,475
6,2	2,477	2,480	2,483	2,485	2,488	2,491	2,494	2,496	2,499	2,502
6,3	2,504	2,507	2,510	2,512	2,515	2,518	2,521	2,523	2,526	2,529
6,4	2,531	2,534	2,537	2,539	2,542	2,545	2,547	2,550	2,552	2,555
6,5	2,558	2,560	2,563	2,566	2,568	2,571	2,573	2,576	2,579	2,581
6,6	2,584	2,587	2,589	2,592	2,594	2,597	2,599	2,602	2,605	2,607
6,7	2,610	2,612	2,615	2,617	2,620	2,623	2,625	2,628	2,630	2,633
6,8	2,635	2,638	2,640	2,643	2,645	2,648	2,651	2,653	2,656	2,659
6,9	2,661	2,663	2,666	2,668	2,671	2,673	2,676	2,678	2,681	2,683
7,0	2,686	2,688	2,690	2,693	2,695	2,698	2,700	2,703	2,705	2,708
7,1	2,710	2,713	2,715	2,718	2,720	2,722	2,725	2,727	2,730	2,732
7,2	2,735	2,737	2,739	2,742	2,744	2,747	2,749	2,752	2,754	2,756
7,3	2,758	2,761	2,764	2,766	2,768	2,771	2,773	2,775	2,778	2,780
7,4	2,783	2,785	2,787	2,790	2,792	2,794	2,797	2,799	2,801	2,804
7,5	2,806	2,809	2,811	2,813	2,816	2,818	2,820	2,823	2,825	2,827
7,6	2,829	2,832	2,834	2,836	2,839	2,841	2,843	2,846	2,848	2,850
7,7	2,853	2,855	2,857	2,859	2,862	2,864	2,866	2,869	2,871	2,873
7,8	2,875	2,878	2,880	2,882	2,885	2,887	2,889	2,891	2,894	2,896
7,9	2,898	2,900	2,903	2,905	2,907	2,909	2,911	2,914	2,916	2,918
8,0	2,920	2,923	2,925	2,927	2,929	2,932	2,934	2,936	2,938	2,940
8,1	2,943	2,945	2,947	2,949	2,951	2,954	2,956	2,958	2,960	2,962
8,2	2,964	2,967	2,969	2,971	2,973	2,975	2,978	2,980	2,982	2,984
8,3	2,986	2,988	2,991	2,993	2,995	2,997	2,999	3,001	3,003	3,006
8,4	3,008	3,010	3,012	3,014	3,016	3,018	3,020	3,023	3,025	3,027
8,5	3,029	3,031	3,033	3,035	3,037	3,040	3,042	3,044	3,046	3,048
8,6	3,050	3,052	3,054	3,056	3,058	3,061	3,063	3,065	3,067	3,069
8,7	3,071	3,073	3,075	3,077	3,079	3,081	3,083	3,085	3,087	3,090
8,8	3,092	3,094	3,096	3,098	3,100	3,102	3,104	3,106	3,108	3,110
8,9	3,112	3,114	3,116	3,118	3,120	3,122	3,124	3,126	3,128	3,130
9,0	3,132	3,134	3,136	3,138	3,140	3,142	3,144	3,147	3,149	3,151
9,1	3,153	3,155	3,157	3,159	3,161	3,163	3,165	3,166	3,168	3,170
9,2	3,172	3,174	3,176	3,178	3,180	3,182	3,184	3,186	3,188	3,190
9,3	3,192	3,194	3,196	3,198	3,200	3,202	3,204	3,206	3,208	3,210
9,4	3,212	3,214	3,216	3,218	3,220	3,222	3,223	3,225	3,227	3,229
9,5	3,231	3,233	3,235	3,237	3,239	3,241	3,243	3,245	3,247	3,249
9,6	3,250	3,252	3,254	3,256	3,258	3,260	3,262	3,264	3,266	3,268
9,7	3,270	3,271	3,273	3,275	3,277	3,279	3,281	3,283	3,285	3,287
9,8	3,288	3,290	3,292	3,294	3,296	3,298	3,300	3,302	3,303	3,305
9,9	3,307	3,309	3,311	3,313	3,315	3,316	3,318	3,320	3,322	3,324
10,0	3,326	3,344	3,363	3,381	3,399	3,416	3,434	3,452	3,469	3,487
11,0	3,504	3,521	3,538	3,554	3,571	3,588	3,604	3,620	3,636	3,653
12,0	3,669	3,684	3,700	3,716	3,731	3,747	3,762	3,777	3,792	3,807
13,0	3,822	3,837	3,852	3,866	3,881	3,895	3,910	3,924	3,938	3,952
14,0	3,966	3,980	3,994	4,008	4,021	4,035	4,048	4,062	4,075	4,088
15,0	4,101	4,115	4,128	4,141	4,153	4,166	4,179	4,192	4,204	4,217
16,0	4,229	4,242	4,254	4,266	4,279	4,291	4,303	4,315	4,327	4,339
17,0	4,351	4,362	4,374	4,386	4,397	4,409	4,420	4,432	4,443	4,455
18,0	4,466	4,477	4,488	4,499	4,510	4,521	4,532	4,543	4,554	4,565
19,0	4,576	4,586	4,597	4,608	4,618	4,629	4,639	4,650	4,660	4,670

### A.1.4. R10 e R18

Na Tabela 16 estão representadas as resistências alcalinas a soluções a 10% e 18% de NaOH, R10 e R18, obtidas recorrendo à (Eq. 15, para amostras referentes aos diferentes estágios processuais estudados, bem como os valores intermédios necessários para a sua determinação.

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

Tabela 16 – Resistências alcalinas a 10 e 18 % de NaOH, R10 e R18, obtidas na DPA 928, nos três estágios de branqueamento e na máquina de tiragem, bem como valores intermediários necessários para as suas determinações.

Amostra	TMS (%)	m amostra R10 (g±0,0001)	m amostra R18 (g±0,0001)	V <sub>SFA_ aferição</sub> (mL±0,1)	N <sub>SFA</sub>	C <sub>SFA</sub> (N/mL)	V <sub>SFA_branco_R10</sub> (mL±0,1)
DPA 928	85,80	1,5030	1,5073	10,0	1,015	0,10	50,1
Estágio E	92,68	1,5034	1,5066				
Estágio O	92,19	1,5014	1,5056				
Estágio P	92,81	1,5037	1,5018				
Máquina de Tiragem	93,31	1,5063	1,5046				

Amostra	V <sub>SFA_branco_R18</sub> (mL±0,1)	V <sub>SFA_ensaio_R10</sub> (mL±0,1)	V <sub>SFA_ensaio_R18</sub> (mL±0,1)	R10	R18
DPA 928	50,3	28,8	36,6	88,6	92,7
Estágio E		33,9	41,4	92,0	95,6
Estágio O		33,6	42,2	91,8	96,0
Estágio P		31,3	42,1	90,7	95,9
Máquina de Tiragem		32,61	41,33	91,39	95,6

### A.1.5. Pentosanas

Na Tabela 17 encontram-se registados os teores percentuais de pentosanas obtidos, recorrendo à (Eq. 16, para amostras referentes às distintas fases processuais estudadas, bem como os valores intermédios necessários para a sua determinação. A massa de xilana é calculada a partir da (Eq. 17.

Tabela 17 – Teores percentuais de pentosanas na DPA 928, nos três estágios de branqueamento e na máquina de tiragem, bem como valores intermediários necessários para a sua determinação.

Amostra	TMS (%)	m amostra (g±0,0001)	m amostra seca (g±0,0001)	m	b	A	m <sub>xilana</sub> (mg)	Pentosanas (%)
DPA 928	93,54	1,5018	1,4047	38,407	0,4858	1,436	55,6	4,0
Estágio E	93,05	1,5068	1,4021			0,948	36,9	2,6
Estágio O	93,40	1,5050	1,4056			0,912	35,5	2,5
Estágio P	92,82	1,5036	1,3957			0,825	32,2	2,3
Máquina de Tiragem	96,06	1,5047	1,4454			0,874	34,1	2,4

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

### A.2. Análise PCA

Tabela 18 – Base de dados construída para a análise de componentes principais (PCA).

Data	R-10 (%)	R-18 (%)	Pentosanas (%)	Alfa-celulose (%)	R-18-R-10 (%)	Visc. mL.g <sup>-1</sup>
03/07/2015	89,80	93,87	3,10	91,83	4,07	517,50
07/07/2015	90,38	94,50	2,90	92,44	4,12	505,83
10/07/2015	90,40	94,03	3,40	92,22	3,63	566,67
14/07/2015	90,95	94,63	3,20	92,79	3,68	530,91
17/07/2015	91,12	94,57	4,00	92,84	3,45	537,50
21/07/2015	90,65	94,18	4,00	92,42	3,53	575,00
24/07/2015	90,20	94,45	2,90	92,33	4,25	548,33
28/07/2015	90,05	94,28	4,10	92,17	4,23	537,50
31/07/2015	90,70	94,07	3,70	92,38	3,37	556,67
04/08/2015	90,13	94,45	3,40	92,29	4,32	497,50
07/08/2015	91,10	94,50	2,90	92,80	3,40	565,83
11/08/2015	90,53	94,57	3,10	92,55	4,03	516,67
13/08/2015	90,25	94,45	3,70	92,35	4,20	533,33
18/08/2015	89,72	94,20	3,10	91,96	4,48	544,17
21/08/2015	90,12	94,33	3,50	92,23	4,22	540,00
25/08/2015	90,62	94,33	3,30	92,48	3,72	575,00
27/08/2015	90,48	94,50	3,10	92,49	4,02	559,17
01/09/2015	91,12	94,58	3,50	92,85	3,47	557,50
04/09/2015	90,27	94,50	3,80	92,38	4,23	560,00
08/09/2015	90,18	94,45	2,80	92,32	4,27	490,91
11/09/2015	89,68	94,40	3,60	92,04	4,72	515,00
15/09/2015	90,35	94,60	2,60	92,48	4,25	519,00
18/09/2015	90,88	95,00	2,50	92,94	4,12	539,17
22/09/2015	90,52	94,87	2,50	92,69	4,35	518,33
25/09/2015	90,85	95,13	2,90	92,99	4,28	489,17
29/09/2015	91,34	94,62	2,50	92,98	3,28	561,00
02/10/2015	90,18	94,50	3,00	92,34	4,32	513,33
06/10/2015	90,40	94,83	2,80	92,62	4,43	545,00
09/10/2015	89,48	94,22	3,00	91,85	4,73	580,83
13/10/2015	90,22	94,67	2,60	92,44	4,45	543,33
16/10/2015	90,13	94,47	3,20	92,30	4,33	559,17
20/10/2015	90,20	94,35	2,90	92,28	4,15	517,50
23/10/2015	89,65	94,57	2,80	92,11	4,92	515,00
27/10/2015	90,67	94,58	3,10	92,63	3,92	573,33
30/10/2015	90,48	94,18	3,10	92,33	3,70	548,33
06/11/2015	90,63	94,45	3,20	92,54	3,83	599,17
10/11/2015	90,37	94,52	2,80	92,44	4,15	537,50
13/11/2015	89,95	94,65	2,70	92,30	4,70	507,50
17/11/2015	89,74	94,44	2,40	92,09	4,70	513,64
20/11/2015	90,10	94,37	2,90	92,23	4,27	539,17



Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

<b>24/11/2015</b>	89,92	94,52	2,60	92,22	4,60	528,18
<b>27/11/2015</b>	89,88	94,87	2,50	92,38	4,98	515,83
<b>01/12/2015</b>	90,22	94,42	2,60	92,32	4,20	550,83
<b>04/12/2015</b>	89,77	94,43	2,80	92,10	4,67	531,67
<b>08/12/2015</b>	89,35	93,87	3,00	91,61	4,52	549,17
<b>11/12/2015</b>	89,77	94,30	2,30	92,03	4,53	571,67
<b>15/12/2015</b>	89,53	94,38	2,70	91,96	4,85	528,33
<b>18/12/2015</b>	89,77	94,60	2,50	92,18	4,83	523,33
<b>22/12/2015</b>	89,85	94,47	2,70	92,16	4,62	578,18
<b>25/12/2015</b>	88,80	94,25	2,50	91,53	5,45	486,67
<b>29/12/2015</b>	90,60	94,65	2,40	92,63	4,05	537,50
<b>01/01/2016</b>	90,22	94,53	2,60	92,38	4,32	530,83
<b>05/01/2016</b>	90,25	95,20	2,60	92,73	4,95	515,83
<b>08/01/2016</b>	90,40	95,53	2,50	92,97	5,13	504,17
<b>12/01/2016</b>	90,28	94,90	2,70	92,59	4,62	509,17
<b>15/01/2016</b>	90,12	95,17	2,50	92,64	5,05	486,67
<b>17/01/2016</b>	90,37	94,82	2,50	92,59	4,45	481,67
<b>19/01/2016</b>	90,45	94,78	2,70	92,62	4,33	496,67
<b>22/01/2016</b>	91,15	94,92	2,70	93,03	3,77	515,00
<b>26/01/2016</b>	91,12	95,03	2,60	93,08	3,92	518,33
<b>29/01/2016</b>	90,83	94,80	2,80	92,82	3,97	580,83
<b>02/02/2016</b>	90,97	95,45	2,50	93,21	4,48	506,67
<b>05/02/2016</b>	90,73	95,52	2,40	93,13	4,78	537,50
<b>09/02/2016</b>	91,28	94,95	2,50	93,12	3,67	530,83
<b>12/02/2016</b>	91,05	95,02	2,40	93,03	3,97	520,00
<b>16/02/2016</b>	90,82	95,42	2,40	93,12	4,60	516,67
<b>19/02/2016</b>	90,77	95,30	2,50	93,03	4,53	503,33
<b>23/02/2016</b>	90,88	95,22	2,60	93,05	4,33	505,83
<b>26/02/2016</b>	91,05	95,08	2,50	93,07	4,03	530,83
<b>11/03/2016</b>	91,60	95,93	2,20	93,76	4,33	577,50
<b>15/03/2016</b>	90,20	95,18	2,30	92,69	4,98	516,36
<b>18/03/2016</b>	91,24	95,58	3,50	93,41	4,34	561,82
<b>22/03/2016</b>	90,40	95,17	2,60	92,78	4,77	502,50
<b>01/04/2016</b>	90,48	95,47	2,30	92,98	4,98	500,00
<b>05/04/2016</b>	92,23	94,83	2,60	93,53	2,60	524,17
<b>08/04/2016</b>	90,05	95,33	2,90	92,69	5,27	514,44
<b>12/04/2016</b>	91,07	95,72	2,70	93,39	4,65	511,67
<b>15/04/2016</b>	91,43	95,10	2,50	93,27	3,67	535,83
<b>19/04/2016</b>	91,48	95,25	2,50	93,37	3,77	539,17
<b>22/04/2016</b>	91,22	95,23	2,80	93,23	4,02	533,33
<b>26/04/2016</b>	91,88	95,75	2,30	93,82	3,87	516,67

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

### A.3. Análise PLS

Tabela 19 – Valores de parâmetros de qualidade da base de dados construída para análise PLS.

Data	Visc. mL.g-1	Alfa-celulose %	Pentosanas %	R-10 %	R-18 %	Kappas
01/09/2015	557,50	92,00	3,50	91,12	94,58	0,80
02/09/2015	544,17			89,93	94,42	0,70
03/09/2015	501,67			89,58	94,50	0,70
04/09/2015	560,00	91,90	3,80	90,27	94,50	0,90
05/09/2015	575,00			90,32	94,57	0,70
06/09/2015	515,83			89,65	94,55	0,80
07/09/2015	510,83			89,87	94,45	0,70
08/09/2015	490,91	91,50	2,80	90,18	94,45	0,80
09/09/2015	515,83			90,32	94,50	0,80
10/09/2015	516,67			90,07	94,47	0,80
11/09/2015	515,00	91,40	3,60	89,68	94,40	0,80
12/09/2015	515,83			90,40	94,65	0,80
13/09/2015	520,83			90,58	94,73	0,80
14/09/2015	525,00			90,57	94,87	0,80
15/09/2015	519,00		2,60	90,35	94,60	0,70
16/09/2015	543,64			90,93	94,93	0,80
17/09/2015	570,00			91,02	95,00	0,90
18/09/2015	539,17	92,50	2,50	90,88	95,00	0,80
19/09/2015	534,17			90,50	95,03	0,80
20/09/2015	537,27			90,72	95,07	0,80
21/09/2015	551,67			91,00	94,78	0,80
22/09/2015	518,33	91,90	2,50	90,52	94,87	0,80
23/09/2015	509,17			90,45	94,80	0,80
24/09/2015	502,50			90,83	95,05	0,80
25/09/2015	489,17	91,70	2,90	90,85	95,13	0,70
26/09/2015	530,00			90,36	94,48	
27/09/2015	547,50			90,40	94,65	0,90
28/09/2015	557,50			90,93	94,92	0,80
29/09/2015	561,00	91,90	2,50	91,34	94,62	0,80
30/09/2015	607,50			90,78	94,48	0,90
01/10/2015	557,50			90,35	94,48	0,90
02/10/2015	513,33	91,70	3,00	90,18	94,50	0,80
03/10/2015	540,00			91,28	95,10	0,80
04/10/2015	583,33			91,05	94,68	1,80
05/10/2015	577,50			91,10	94,53	0,80
06/10/2015	545,00	92,10	2,80	90,40	94,83	0,70
07/10/2015	551,67			89,82	94,65	0,70
08/10/2015	557,50			90,10	94,53	0,70
09/10/2015	580,83	91,40	3,00	89,48	94,22	0,90
10/10/2015	570,83			90,13	94,22	0,80

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

11/10/2015	558,33			90,15	94,70	0,70
12/10/2015	542,50			90,13	94,60	0,70
13/10/2015	543,33	91,40	2,60	90,22	94,67	0,80
14/10/2015	535,00			90,03	94,57	0,70
15/10/2015	550,91			89,43	94,43	0,80
16/10/2015	559,17	91,90	3,20	90,13	94,47	0,80
17/10/2015	554,44			89,78	94,44	
18/10/2015	539,17			90,07	94,57	0,80
19/10/2015	507,50			90,72	95,00	0,70
20/10/2015	517,50	91,40	2,90	90,20	94,35	0,80
21/10/2015	521,67			90,43	94,33	0,80
22/10/2015	527,50			89,82	94,32	0,70
23/10/2015	515,00	91,00	2,80	89,65	94,57	0,70
24/10/2015	515,83			89,80	94,32	0,70
25/10/2015	527,50			90,18	94,42	0,80
26/10/2015	543,33			90,33	94,50	0,90
27/10/2015	573,33	91,50	3,10	90,67	94,58	1,00
28/10/2015	556,67			90,45	94,27	0,80
29/10/2015	530,83			90,23	94,32	0,90
30/10/2015	548,33	91,80	3,10	90,48	94,18	1,00
31/10/2015	550,00			90,57	94,37	0,90
01/11/2015	567,50			90,53	94,70	
06/11/2015	599,17	92,00	3,20	90,63	94,45	0,90
07/11/2015	518,18			90,27	94,15	1,00
08/11/2015	480,83			90,12	94,52	0,90
09/11/2015	470,83			89,90	94,83	0,80
10/11/2015	537,50	92,40	2,80	90,37	94,52	0,80
11/11/2015	525,00			90,13	94,55	0,70
12/11/2015	520,83			90,22	94,68	0,80
13/11/2015	507,50	92,50	2,70	89,95	94,65	0,80
14/11/2015	525,00			90,00	94,62	0,80
15/11/2015	530,83			90,17	94,50	0,70
16/11/2015	505,83			89,98	94,45	0,70
17/11/2015	513,64	92,10	2,40	89,74	94,44	0,80
18/11/2015	509,17	92,30		90,12	94,45	0,80
19/11/2015	557,00			90,37	94,28	0,90
20/11/2015	539,17	92,40	2,90	90,10	94,37	0,90
21/11/2015	565,83			90,25	94,17	1,00
22/11/2015	542,50			89,68	94,45	0,80
23/11/2015	505,00			89,28	94,55	0,70
24/11/2015	528,18	92,40	2,60	89,92	94,52	0,80
25/11/2015	520,83	91,80		89,95	94,45	0,90
26/11/2015	513,64			89,60	94,42	0,80
27/11/2015	515,83	92,10	2,50	89,88	94,87	0,80
28/11/2015	539,09			89,92	94,62	0,80

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

29/11/2015	541,67			89,82	94,52	0,70
30/11/2015	540,00			90,02	94,32	0,90
01/12/2015	550,83	91,70	2,60	90,22	94,42	0,90
02/12/2015	513,33			89,73	94,33	0,80
03/12/2015	540,00			90,05	94,33	0,80
04/12/2015	531,67	92,00	2,80	89,77	94,43	0,90
05/12/2015	535,83			89,57	94,32	0,90
06/12/2015	546,67			89,63	94,37	0,80
07/12/2015	498,33			89,38	94,63	1,00
08/12/2015	549,17	91,60	3,00	89,35	93,87	0,90
09/12/2015	566,00			89,28	94,08	
10/12/2015	547,50			89,25	94,10	0,80
11/12/2015	571,67	91,70	2,30	89,77	94,30	0,80
12/12/2015	558,33			89,32	94,37	0,70
13/12/2015	557,50			90,02	94,53	0,80
14/12/2015	510,83			89,78	94,33	0,70
15/12/2015	528,33	91,80	2,70	89,53	94,38	0,90
16/12/2015	548,00			89,20	94,30	0,80
17/12/2015	528,33			89,40	94,38	0,80
18/12/2015	523,33	92,10	2,50	89,77	94,60	0,90
19/12/2015	521,67			89,60	94,48	0,90
22/12/2015	578,18	92,40	2,70	89,85	94,47	0,90
23/12/2015	490,83			89,17	94,58	0,80
24/12/2015	475,00			88,85	94,25	0,80
25/12/2015	486,67	91,90	2,50	88,80	94,25	0,90
26/12/2015	506,67			88,65	94,18	0,90
27/12/2015	540,00			89,38	94,30	1,00
28/12/2015	507,50			90,35	94,77	1,00
29/12/2015	537,50	92,80	2,40	90,60	94,65	0,90
30/12/2015	522,50			90,88	94,67	0,80
31/12/2015	530,83			90,52	94,70	0,90
01/01/2016	530,83		2,60	90,22	94,53	0,80
02/01/2016	545,00			90,55	95,02	0,70
03/01/2016	497,50			90,23	94,38	0,80
04/01/2016	515,83			90,47	94,68	0,80
05/01/2016	515,83		2,60	90,25	95,20	0,80
06/01/2016	534,44			90,28	94,90	0,70
07/01/2016	544,17			90,73	95,12	0,90
08/01/2016	504,17	92,00	2,50	90,40	95,53	0,90
09/01/2016	487,50			90,73	95,27	0,70
10/01/2016	504,17			90,60	95,05	0,80
11/01/2016	488,33			90,23	94,92	0,80
12/01/2016	509,17		2,70	90,28	94,90	0,80
13/01/2016	510,00			90,18	95,03	0,80
14/01/2016	491,82			89,98	94,92	0,80

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

<b>15/01/2016</b>	486,67	92,30	2,50	90,12	95,17	0,90
<b>16/01/2016</b>	492,22			90,38	95,04	0,70
<b>17/01/2016</b>	481,67		2,50	90,37	94,82	0,85
<b>18/01/2016</b>	501,67			90,23	94,82	0,80
<b>19/01/2016</b>	496,67		2,70	90,45	94,78	0,80
<b>20/01/2016</b>	521,67			90,52	94,73	1,00
<b>21/01/2016</b>	510,00			90,68	94,88	0,70
<b>22/01/2016</b>	515,00	92,70	2,70	91,15	94,92	0,90
<b>23/01/2016</b>	525,83			90,92	95,03	0,90
<b>24/01/2016</b>	504,17			90,72	94,97	0,70
<b>26/01/2016</b>	518,33		2,60	91,12	95,03	0,80
<b>27/01/2016</b>	524,17			91,32	95,18	0,80
<b>28/01/2016</b>	530,00			91,38	95,06	0,80
<b>29/01/2016</b>	580,83		2,80	90,83	94,80	0,90
<b>30/01/2016</b>	520,83			90,90	94,88	0,70
<b>31/01/2016</b>	515,83			91,32	94,83	0,90
<b>01/02/2016</b>	505,83			90,93	95,27	0,90
<b>02/02/2016</b>	506,67	93,00	2,50	90,97	95,45	0,80
<b>03/02/2016</b>	525,00			90,72	95,18	0,80
<b>04/02/2016</b>	549,17			91,22	95,05	0,80
<b>05/02/2016</b>	537,50		2,40	90,73	95,52	0,70
<b>06/02/2016</b>	520,83			90,93	95,00	0,80
<b>07/02/2016</b>	523,33			90,97	95,13	0,80
<b>08/02/2016</b>	520,00			91,33	95,23	0,80
<b>09/02/2016</b>	530,83	93,20	2,50	91,28	94,95	0,90
<b>10/02/2016</b>	510,83			90,65	95,52	0,70
<b>11/02/2016</b>	516,67			91,08	94,63	0,80
<b>12/02/2016</b>	520,00		2,40	91,05	95,02	0,90
<b>13/02/2016</b>	523,33			91,27	95,52	0,90
<b>14/02/2016</b>	525,00			90,73	95,15	0,80
<b>15/02/2016</b>	510,83			90,67	95,05	0,70
<b>16/02/2016</b>	516,67	92,70	2,40	90,82	95,42	0,70
<b>17/02/2016</b>	510,83			91,08	95,47	0,80
<b>18/02/2016</b>	498,33			91,02	95,02	0,80
<b>19/02/2016</b>	503,33		2,50	90,77	95,30	0,80
<b>20/02/2016</b>	499,17			90,98	95,18	0,80
<b>21/02/2016</b>	505,00			91,08	95,18	0,80
<b>22/02/2016</b>	504,17			90,95	94,97	0,90
<b>23/02/2016</b>	505,83	93,40	2,60	90,88	95,22	0,90
<b>24/02/2016</b>	486,67			90,60	95,17	0,80
<b>25/02/2016</b>	529,17			91,10	95,00	0,80
<b>26/02/2016</b>	530,83		2,50	91,05	95,08	0,80
<b>27/02/2016</b>	535,00			91,47	95,37	0,80
<b>11/03/2016</b>	577,50		2,20	91,60	95,93	0,90
<b>12/03/2016</b>	477,27			90,92	96,00	

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

13/03/2016	470,00			90,57	96,05	0,90
14/03/2016	515,83			90,68	95,38	0,80
15/03/2016	516,36		2,30	90,20	95,18	0,08
16/03/2016	528,33			91,38	95,45	0,90
17/03/2016	512,50			90,93	95,57	0,70
18/03/2016	561,82		3,50	91,24	95,58	1,70
19/03/2016	565,83			90,98	94,83	0,80
20/03/2016	525,83			90,47	94,95	0,80
21/03/2016	518,33			90,65	94,93	0,80
22/03/2016	502,50	93,00	2,60	90,40	95,17	0,60
23/03/2016	502,50			90,42	94,98	0,80
24/03/2016	501,67			90,87	94,95	0,90
25/03/2016	490,83		2,40	90,52	95,63	
26/03/2016	529,17			90,78	95,75	
27/03/2016	528,33			90,68	95,65	
28/03/2016	516,67			91,17	95,85	
29/03/2016	520,00		2,50	91,13	95,60	
30/03/2016	510,83			91,28	95,68	0,80
31/03/2016	511,25			90,80	95,57	
01/04/2016	500,00		2,30	90,48	95,47	0,80
02/04/2016	495,00			90,30	95,25	0,60
03/04/2016	518,33			90,73	95,63	0,80
04/04/2016	530,83			91,30	95,80	1,00
05/04/2016	524,17	93,20	2,60	92,23	94,83	1,00
06/04/2016	524,17			91,13	95,72	0,70
07/04/2016	492,50			90,80	95,58	1,00
08/04/2016	514,44		2,90	90,05	95,33	0,80
09/04/2016	496,67			90,13	95,33	0,70
10/04/2016	497,50			90,37	95,17	1,00
11/04/2016	511,67			91,07	95,13	0,70
12/04/2016	511,67	93,80	2,70	91,07	95,72	0,80
13/04/2016	526,67			91,65	94,87	0,80
14/04/2016	530,00			91,12	95,33	0,80
15/04/2016	535,83		2,50	91,43	95,10	1,00
16/04/2016	544,17			91,52	95,23	1,00
17/04/2016	546,67			91,28	95,30	1,10
18/04/2016	533,33			90,87	95,27	1,00
19/04/2016	539,17		2,50	91,48	95,25	1,10
20/04/2016	551,67			91,27	95,38	1,10
21/04/2016	549,00			91,45	95,10	0,90
22/04/2016	533,33		2,80	91,22	95,23	1,00
23/04/2016	530,83			91,60	95,47	1,00
24/04/2016	524,17			91,58	95,50	1,20
25/04/2016	513,33			91,22	95,85	0,80
26/04/2016	516,67		2,30	91,88	95,75	1,00

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

<b>27/04/2016</b>	525,00			92,08	96,17	0,80
<b>28/04/2016</b>	518,33			91,60	95,82	0,80
<b>29/04/2016</b>	528,33			91,13	95,28	1,00
<b>30/04/2016</b>	535,83			91,20	95,32	1,00

Tabela 20 – Valores referentes à etapa de cozimento da base de dados construída para análise PLS.

Data	Coz_SO2 %	Coz_MgO %	Coz_SO2 livre %	Coz_Ácido ton.coz-1	Coz_t \s	Coz_Kappas	Coz Hidromódulo \KgH.t-1	Coz_T °C
01/09/2015	5,67	0,96	2,60	171,80	258,20	5,30	3,95	141,10
02/09/2015	5,74	0,96	2,67	180,50	253,90	5,60	4,18	141,40
03/09/2015	5,74	0,95	2,70	172,70	256,70	5,10	4,13	141,70
04/09/2015	5,90	0,98	2,76	183,30	252,50	6,30	4,22	141,50
05/09/2015	5,78	0,98	2,64	173,20	257,50	4,50	4,17	141,60
06/09/2015	5,66	0,96	2,59	177,30	263,50	4,70	4,16	141,40
07/09/2015	5,70	0,97	2,60	179,80	258,40	4,80	4,12	141,60
08/09/2015	5,59	0,97	2,49	180,10	252,50	5,60	4,19	141,60
09/09/2015	5,67	0,97	2,57	179,00	247,10	5,60	4,21	141,60
10/09/2015	5,77	0,98	2,63	178,90	247,30	5,70	4,17	141,60
11/09/2015	5,66	0,97	2,56	174,50	245,00	5,50	4,19	141,80
12/09/2015	5,76	0,97	2,66	181,20	246,10	5,40	4,21	141,90
13/09/2015	5,78	0,96	2,71	180,30	245,00	5,40	4,22	141,90
14/09/2015	5,85	0,97	2,75	179,80	245,00	5,30	4,21	141,80
15/09/2015	5,95	0,96	2,88	180,40	243,20	5,00	4,23	141,80
16/09/2015	6,05	0,97	2,95	180,50	242,50	5,30	4,22	141,80
17/09/2015	6,06	0,97	2,96	176,70	245,00	5,20	4,24	141,80
18/09/2015	5,95	0,99	2,78	168,00	249,00	5,10	4,24	141,90
19/09/2015	5,95	0,97	2,85	175,70	250,00	5,30	4,24	141,90
20/09/2015	6,01	0,99	2,84	180,30	250,00	5,30	4,24	141,80
21/09/2015	5,99	0,99	2,82	169,10	250,00	5,30	4,24	141,00
22/09/2015	5,95	0,98	2,81	174,80	249,20	5,40	4,22	141,90
23/09/2015	5,93	1,00	2,73	180,35	244,20	5,70	4,21	142,00
24/09/2015	5,92	0,97	2,82	179,50	240,00	5,50	4,19	142,00
25/09/2015	5,88	0,95	2,84	176,20	232,10	5,30	4,20	142,00
26/09/2015	5,80	0,93	2,82	178,80	228,70	5,90	4,20	141,80
27/09/2015	6,06	0,95	3,02	181,00	230,30	5,70	4,20	142,00
28/09/2015	6,23	0,96	3,16	183,20	235,00	5,70	4,19	142,00
29/09/2015	6,21	0,99	3,04	182,10	235,00	5,50	4,18	142,00
30/09/2015	5,82	0,95	2,78	178,30	248,90	5,30	4,19	141,80
01/10/2015	5,89	0,96	2,82	180,60	237,80	5,50	4,23	142,00
02/10/2015	5,94	0,94	2,93	180,30	240,00	5,30	4,02	142,00
03/10/2015	6,11	0,96	3,04	181,60	237,80	5,90	3,97	142,00
04/10/2015	6,04	0,97	2,94	188,70	245,10	6,20	4,08	141,40
05/10/2015	5,85	0,95	2,81	184,80	243,60	5,60	4,07	142,00

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

06/10/2015	5,91	0,95	2,87	177,20	248,20	5,10	4,03	142,00
07/10/2015	6,19	0,95	3,15	166,10	250,00	5,50	3,93	142,00
08/10/2015	6,25	0,95	3,21	200,40	245,80	5,70	3,94	142,00
09/10/2015	6,14	0,97	3,04	192,60	242,90	5,50	3,97	142,00
10/10/2015	5,80	0,93	2,82	193,50	252,90	5,10	4,03	142,00
11/10/2015	5,79	0,94	2,78	198,90	262,30	4,70	4,06	141,80
12/10/2015	5,86	0,93	2,88	196,30	256,40	5,20	4,09	142,00
13/10/2015	5,99	0,93	3,01	187,90	255,00	5,40	4,11	142,00
14/10/2015	5,90	0,96	2,83	181,70	253,60	5,50	4,13	142,00
15/10/2015	6,07	0,97	2,97	179,30	236,10	5,40	4,10	142,50
16/10/2015	5,97	0,98	2,83	176,10	235,00	5,70	4,07	142,50
17/10/2015	5,85	0,97	2,75	181,90	235,00	5,50	4,09	142,50
18/10/2015	5,92	0,94	2,91	182,20	248,50	5,80	4,08	142,30
19/10/2015	5,83	0,91	2,92	184,50	233,90	5,40	4,08	142,50
20/10/2015	5,94	0,96	2,87	179,00	230,00	5,90	4,08	142,50
21/10/2015	5,89	0,97	2,79	178,20	230,40	5,30	4,08	142,50
22/10/2015	5,78	0,97	2,68	164,50	230,00	5,50	4,07	142,50
23/10/2015	5,94	0,96	2,87	176,90	230,00	5,20	4,06	142,50
24/10/2015	5,93	0,93	2,95	180,70	230,00	5,30	4,07	142,50
25/10/2015	6,05	0,96	2,98	184,20	230,00	5,90	4,09	142,50
26/10/2015	5,96	0,97	2,86	164,60	230,00	5,50	4,08	142,50
27/10/2015	5,97	0,96	2,90	183,10	230,00	5,60	4,08	142,50
28/10/2015	6,02	0,97	2,92	184,40	230,00	5,60	4,09	142,50
29/10/2015	5,83	0,95	2,79	182,60	230,00	5,60	4,10	142,50
30/10/2015	5,87	0,94	2,86	183,40	230,00	5,90	4,10	142,50
31/10/2015	5,85	0,96	2,78	180,10	230,70	6,00	4,10	142,50
01/11/2015	5,81	0,95	2,77	184,80	235,00	5,80	5,06	142,50
06/11/2015	5,52	0,96	2,45	184,20	240,00	7,10	4,35	142,00
07/11/2015	5,68	0,97	2,58	183,10	235,00	6,90	4,18	142,50
08/11/2015	5,80	0,97	2,70	188,20	228,20	6,50	4,19	142,50
09/11/2015	5,72	0,96	2,65	178,50	218,70	6,70	4,21	142,50
10/11/2015	5,96	0,92	3,02	187,80	215,00	6,30	4,22	142,50
11/11/2015	6,07	0,94	3,06	173,70	215,00	6,00	4,19	142,50
12/11/2015	6,13	0,97	3,03	180,40	211,70	6,10	4,17	142,50
13/11/2015	6,02	0,96	2,95	181,50	209,30	6,30	4,18	142,50
14/11/2015	6,07	0,96	3,00	182,50	205,00	6,40	4,19	142,50
15/11/2015	6,13	0,99	2,96	181,40	210,00	6,30	4,18	142,50
16/11/2015	6,02	0,96	2,95	182,50	210,00	6,60	4,19	142,50
17/11/2015	6,01	0,95	2,97	184,20	210,00	5,90	4,22	142,50
18/11/2015	6,09	0,99	2,92	182,10	210,00	6,30	4,20	142,50
19/11/2015	5,99	0,95	2,95	183,00	214,60	5,90	4,22	142,50
20/11/2015	6,06	0,98	2,92	185,10	217,50	5,80	4,21	142,50
21/11/2015	5,94	0,97	2,84	181,40	222,50	6,00	4,20	142,50
22/11/2015	5,88	0,95	2,84	186,10	229,30	5,60	4,20	142,50
23/11/2015	5,85	0,99	2,68	177,80	227,00	5,70	4,21	142,50



Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

24/11/2015	5,72	0,95	2,68	178,50	220,00	5,30	4,21	142,50
25/11/2015	5,94	0,95	2,90	185,60	220,70	5,00	4,20	142,50
26/11/2015	5,99	0,94	2,98	180,30	225,00	5,00	4,19	142,50
27/11/2015	6,17	0,92	3,23	179,80	221,60	5,30	4,17	142,50
28/11/2015	6,10	0,92	3,16	185,10	220,00	5,80	4,19	142,50
29/11/2015	6,26	0,94	3,25	186,20	220,00	5,70	4,18	142,50
30/11/2015	6,36	0,96	3,29	189,10	220,00	5,70	4,20	142,50
01/12/2015	6,31	0,96	3,24	187,70	223,70	5,50	4,24	142,50
02/12/2015	6,27	0,95	3,23	189,90	227,10	5,70	4,30	142,50
03/12/2015	6,35	0,96	3,28	190,70	225,00	5,50	4,28	142,50
04/12/2015	6,33	0,96	3,26	184,10	225,00	5,70	4,39	142,50
05/12/2015	6,67	0,98	3,53	178,40	225,00	5,90	4,25	142,50
06/12/2015	6,69	0,93	3,71	185,70	227,50	5,70	4,25	142,50
07/12/2015	6,77	0,94	3,76	184,40	227,50	5,70	4,31	142,50
08/12/2015	6,54	1,00	3,34	188,50	224,20	6,10	4,26	142,50
09/12/2015	6,45	0,97	3,35	189,50	226,30	6,50	4,30	142,50
10/12/2015	6,47	1,01	3,24	190,10	230,00	6,40	4,27	142,50
11/12/2015	6,20	0,96	3,13	183,80	239,30	5,60	4,25	142,50
12/12/2015	6,13	0,95	3,09	192,40	245,70	5,60	4,28	142,50
13/12/2015	5,96	0,95	2,92	190,30	248,60	5,50	4,30	142,50
14/12/2015	5,96	0,96	2,89	191,70	245,40	5,40	4,31	142,50
15/12/2015	5,98	0,96	2,91	196,10	241,10	5,50	4,30	142,50
16/12/2015	6,05	0,96	2,98	186,70	244,10	5,20	4,30	142,50
17/12/2015	6,04	0,96	2,97	192,30	245,00	5,10	4,30	142,50
18/12/2015	5,90	0,96	2,83	187,00	245,40	5,30	4,29	142,50
19/12/2015	6,14	0,98	3,00	183,90	240,40	5,30	4,28	142,50
22/12/2015	6,03	0,93	3,05	166,00	247,10	5,00	4,23	142,00
23/12/2015	6,14	0,96	3,07	183,70	241,40	5,20	4,23	142,80
24/12/2015	6,24	0,99	3,07	185,40	231,80	5,40	4,23	142,80
25/12/2015	6,21	0,96	3,14	186,90	224,60	5,70	4,25	142,80
26/12/2015	6,55	0,95	3,51	199,20	220,00	6,00	4,23	142,80
27/12/2015	6,54	0,99	3,37	182,80	226,90	5,90	4,23	142,80
28/12/2015	6,32	1,00	3,12	187,80	227,50	6,10	4,22	142,80
29/12/2015	6,10	0,95	3,06	186,20	224,60	5,60	4,22	142,80
30/12/2015	6,13	0,98	2,99	187,90	228,90	5,70	4,23	142,80
31/12/2015	5,91	0,94	2,90	184,80	231,10	5,60	4,22	142,80
01/01/2016	5,99	0,99	2,82	189,50	232,50	6,30	4,21	142,80
02/01/2016	5,97	0,96	2,90	185,50	238,50	5,30	4,35	142,80
03/01/2016	6,06	0,97	2,96	185,70	237,80	5,50	4,26	142,80
04/01/2016	6,05	0,98	2,91	190,60	230,00	5,40	4,27	142,80
05/01/2016	5,97	0,94	2,96	179,80	230,00	5,50	4,19	142,80
06/01/2016	6,23	0,94	3,22	191,08	228,00	5,30	4,24	142,80
07/01/2016	5,76	0,98	2,62	183,10	230,00	5,80	4,16	142,80
08/01/2016	5,77	0,90	2,89	164,60	234,60	5,30	4,11	142,80
09/01/2016	5,83	0,92	2,89	166,80	230,00	6,20	4,08	142,80

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

10/01/2016	6,02	0,96	2,95	168,70	231,00	6,10	4,07	142,80
11/01/2016	5,88	0,95	2,84	167,40	227,90	6,00	4,02	142,80
12/01/2016	6,12	0,95	3,08	171,30	225,00	6,00	4,02	142,80
13/01/2016	6,15	0,96	3,08	163,60	225,00	5,70	4,00	142,80
14/01/2016	6,16	0,95	3,12	166,30	225,00	5,40	3,99	142,80
15/01/2016	6,12	0,94	3,11	165,80	221,00	6,10	3,99	142,80
16/01/2016	6,01	0,95	2,97	177,10	219,20	5,70	3,99	142,80
17/01/2016	6,06	0,95	3,02	162,40	218,40	6,30	3,99	142,80
18/01/2016	6,03	0,94	3,02	164,80	215,00	6,80	3,98	142,80
19/01/2016	6,00	0,95	2,96	165,90	215,00	5,90	3,98	142,80
20/01/2016	6,02	0,93	3,04	159,20	217,10	6,30	3,98	142,80
21/01/2016	6,02	0,93	3,04	152,20	220,00	5,90	3,97	142,80
22/01/2016	6,21	0,94	3,20	168,50	220,00	5,90	3,97	142,80
23/01/2016	6,00	0,95	2,96	165,70	220,00	5,40	3,98	142,80
24/01/2016	6,22	0,94	3,21	166,20	215,40	6,00	3,97	142,80
26/01/2016	6,03	0,94	3,02	162,80	219,30	5,50	3,98	142,80
27/01/2016	6,07	0,94	3,06	165,20	220,00	6,20	3,98	142,80
28/01/2016	6,19	0,95	3,15	157,70	220,00	5,70	3,98	142,80
29/01/2016	6,24	0,93	3,26	171,90	229,40	6,00	3,97	142,80
30/01/2016	6,23	0,93	3,25	163,00	222,30	5,40	3,98	142,80
31/01/2016	6,19	0,92	3,25	162,90	220,00	5,40	3,97	142,80
01/02/2016	6,14	0,93	3,16	165,70	220,00	5,40	3,98	142,80
02/02/2016	6,14	0,94	3,13	162,34	220,00	5,50	4,07	142,80
03/02/2016	6,28	0,95	3,24	165,46	220,00	5,80	3,90	142,80
04/02/2016	6,16	0,95	3,12	164,00	220,70	6,00	3,93	142,80
05/02/2016	6,10	0,93	3,12	162,40	225,00	5,40	3,95	142,80
06/02/2016	6,12	0,93	3,14	164,70	225,00	5,50	3,99	142,80
07/02/2016	6,26	0,94	3,25	166,90	225,00	5,80	4,04	142,80
08/02/2016	6,26	0,95	3,22	167,30	225,00	6,00	4,03	142,80
09/02/2016	6,08	0,94	3,07	166,50	225,00	5,30	4,04	142,80
10/02/2016	6,04	0,94	3,03	167,40	223,90	5,40	4,00	142,80
11/02/2016	6,16	0,98	3,02	164,10	222,30	5,60	4,01	142,80
12/02/2016	6,19	0,96	3,12	167,50	225,00	5,40	3,99	142,80
13/02/2016	6,15	0,96	3,08	175,50	225,00	5,80	3,99	142,80
14/02/2016	5,98	0,95	2,94	160,60	225,00	5,70	3,99	142,80
15/02/2016	6,01	0,94	3,00	161,50	225,00	6,40	3,98	142,80
16/02/2016	6,00	0,95	2,96	163,30	229,20	5,50	3,99	142,80
17/02/2016	6,03	0,94	3,02	159,50	230,00	5,80	3,96	142,80
18/02/2016	6,21	0,95	3,17	163,30	230,00	6,10	3,95	142,80
19/02/2016	6,08	0,96	3,01	163,50	230,00	5,70	3,94	142,80
20/02/2016	6,07	0,95	3,03	161,60	225,30	5,70	3,96	142,80
21/02/2016	6,04	0,95	3,00	166,00	222,80	6,00	3,97	142,80
22/02/2016	5,89	0,92	2,95	164,60	219,70	5,70	3,97	142,80
23/02/2016	6,07	0,93	3,09	164,80	224,30	5,60	3,97	142,80
24/02/2016	5,93	0,92	2,99	167,30	227,90	5,90	3,98	142,80

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

<b>25/02/2016</b>	6,05	0,92	3,11	164,20	220,00	5,70	3,97	142,80
<b>26/02/2016</b>	6,18	0,95	3,14	166,20	220,00	5,80	3,97	142,80
<b>27/02/2016</b>	6,14	0,93	3,16	165,10	216,90	5,80		142,80
<b>11/03/2016</b>	5,44	0,90	2,56	139,50	215,50	6,20	2,90	142,80
<b>12/03/2016</b>	5,46	0,87	2,68	139,00	215,50	5,70	3,12	142,80
<b>13/03/2016</b>	5,74	0,93	2,76	146,10	210,70	6,00	3,36	142,80
<b>14/03/2016</b>	5,82	0,88	3,00	142,50	209,60	5,50	3,38	142,80
<b>15/03/2016</b>	5,92	0,89	3,07	139,20	207,10	5,20	3,42	142,80
<b>16/03/2016</b>	6,01	0,93	3,03	140,80	209,20	6,40	3,46	142,80
<b>17/03/2016</b>	6,14	0,96	3,07	141,30	210,00	6,20	3,49	142,80
<b>18/03/2016</b>	5,89	0,94	2,88	145,30	218,80	6,80	3,54	142,80
<b>19/03/2016</b>	5,78	0,93	2,80	139,00	213,50	6,00	3,54	142,80
<b>20/03/2016</b>	5,90	0,90	3,02	141,40	220,00	5,90	3,58	142,80
<b>21/03/2016</b>	5,78	0,89	2,93	141,50	220,00	5,60	3,57	142,80
<b>22/03/2016</b>	5,71	0,89	2,86	138,50	217,90	5,70	3,58	142,80
<b>23/03/2016</b>	6,14	0,93	3,16	141,30	214,60	5,90	3,59	142,80
<b>24/03/2016</b>	6,09	0,93	3,11	140,60	215,00	5,40	3,59	142,80
<b>25/03/2016</b>	6,10	0,93	3,12	138,60	213,20	5,50	3,60	142,80
<b>26/03/2016</b>	6,13	0,94	3,12	143,10	210,00	5,70	3,60	142,80
<b>27/03/2016</b>	6,20	0,94	3,19	142,40	212,70	6,10	3,61	142,80
<b>28/03/2016</b>	6,09	0,95	3,05	140,20	215,00	5,50	3,61	142,80
<b>29/03/2016</b>	6,18	0,96	3,11	142,80	215,00	5,70	3,60	142,80
<b>30/03/2016</b>	6,06	0,91	3,15	141,50	216,80	5,80		142,80
<b>31/03/2016</b>	6,12	0,92	3,18	141,80	215,00	5,90	3,62	142,80
<b>01/04/2016</b>	5,72	0,88	2,90	139,00	213,10	5,90	3,57	142,80
<b>02/04/2016</b>	5,96	0,90	3,08	141,30	203,80	5,70	3,67	142,80
<b>03/04/2016</b>	6,22	0,92	3,28	142,50	204,60	6,10	3,77	142,80
<b>04/04/2016</b>	6,30	0,91	3,39	141,80	205,80	5,90	3,75	142,80
<b>05/04/2016</b>	6,16	0,92	3,22	137,83	212,10	5,60	3,64	142,80
<b>06/04/2016</b>	6,07	0,90	3,19	140,20	210,80	5,40	3,60	142,80
<b>07/04/2016</b>	5,97	0,91	3,06	141,00	208,10	5,70	3,62	142,80
<b>08/04/2016</b>	6,06	0,91	3,15	138,20	205,00	6,20	3,59	142,80
<b>09/04/2016</b>	5,71	0,88	2,89	141,20	205,00	6,20	3,62	142,80
<b>10/04/2016</b>	6,22	0,93	3,24	142,00	201,10	6,60	3,61	142,80
<b>11/04/2016</b>	5,97	0,89	3,12	142,80	204,60	6,10	3,64	142,80
<b>12/04/2016</b>	6,11	0,91	3,20	139,60	205,00	5,50	3,63	142,80
<b>13/04/2016</b>	6,00	0,91	3,09	141,50	209,30	6,10	3,64	142,80
<b>14/04/2016</b>	6,17	0,92	3,23	133,00	214,30	5,70	3,62	142,80
<b>15/04/2016</b>	6,15	0,95	3,11	140,00	215,00	6,30	3,63	142,80
<b>16/04/2016</b>	5,96	0,94	2,95	141,40	216,30	6,30	3,64	142,80
<b>17/04/2016</b>	5,79	0,95	2,75	138,30	222,30	6,50	3,65	142,80
<b>18/04/2016</b>	5,64	0,94	2,63	142,10	225,00	6,40	3,65	142,80
<b>19/04/2016</b>	5,51	0,95	2,47	135,30	221,50	7,00	3,65	142,80
<b>20/04/2016</b>	5,69	0,96	2,62	141,20	226,20	7,40	3,66	142,80
<b>21/04/2016</b>	5,55	0,94	2,54	139,80	229,10	7,40	3,64	142,80

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

22/04/2016	5,65	0,97	2,55	136,89	230,00	7,30	3,66	142,80
23/04/2016	5,50	0,95	2,46	140,00	230,40	7,00	3,64	142,80
24/04/2016	5,67	0,95	2,63	139,00	229,00	6,50	3,64	142,80
25/04/2016	5,66	0,94	2,65	142,10	228,90	6,00	3,64	142,80
26/04/2016	5,96	0,94	2,95	140,40	228,70	5,70	3,65	142,80
27/04/2016	6,04	0,95	3,00	141,80	220,00	5,50	3,64	142,80
28/04/2016	6,03	0,94	3,02	139,80	220,00	5,80	3,64	142,80
29/04/2016	5,92	0,94	2,91	139,00	221,70	6,20	3,64	142,80
30/04/2016	5,92	0,92	2,98	142,10	222,50	6,10	3,64	142,80

Tabela 21 – Valores referentes ao estágio E e estágio O da base de dados construída para análise PLS.

Data	EE_NaOH \kg.ton <sup>-1</sup>	EE_O2 \kg.ton <sup>-1</sup>	EE_H2O2 \kg.ton <sup>-1</sup>	EE_P \bar	EE_T \°C	EO_NaOH \kg.ton <sup>-1</sup>	EO_O2 \kg.ton <sup>-1</sup>	EO_H2O2 \kg.ton <sup>-1</sup>
01/09/2015	48,00	3,00	3,00	1,60	109,90	20,00	16,00	13,10
02/09/2015	48,00	3,00	3,00	1,60	109,60	20,00	16,00	10,00
03/09/2015	48,00	3,00	3,00	1,60	109,90	20,00	16,00	10,00
04/09/2015	48,00	3,00	3,00	1,60	107,90	20,00	16,00	9,00
05/09/2015	48,00	3,00	3,00	1,60	109,60	20,00	16,00	8,00
06/09/2015	48,00	3,00	3,20	1,60	109,70	20,00	16,00	8,00
07/09/2015	48,00	3,00	3,00	1,60	109,60	20,00	16,00	8,00
08/09/2015	44,60	2,80	2,90	1,50	108,60	73,20	103,60	31,40
09/09/2015	48,00	3,00	3,00	2,00	109,80	20,00	16,00	10,00
10/09/2015	47,90	3,00	3,30	2,00	109,80	20,00	16,00	10,90
11/09/2015	47,90	3,00	5,00	1,90	110,00	20,00	16,00	10,00
12/09/2015	47,50	3,00	5,00	1,80	110,00	20,00	16,00	10,00
13/09/2015	48,00	3,00	3,30	1,80	110,00	20,00	16,00	8,30
14/09/2015	48,00	3,00	3,00	1,80	109,90	20,00	15,70	8,00
15/09/2015	36,20	2,20	1,80	1,30	99,30			
16/09/2015	45,20	2,70		1,60	104,90			
17/09/2015	51,80	3,10		1,70	104,80	20,00	16,00	8,00
18/09/2015	55,70	3,40		1,70	104,80	20,00	16,00	8,00
19/09/2015	54,10	3,30		1,60	102,30	19,10	15,30	7,70
20/09/2015	45,90	2,80		1,60	106,20	19,00	14,80	8,00
21/09/2015	49,80	3,00		1,80	104,20	20,00	15,70	8,00
22/09/2015	48,10	2,90	1,50	1,70	102,50	20,00	16,00	8,00
23/09/2015	50,00	3,00	2,00	1,70	105,00	21,70	17,30	8,00
24/09/2015	50,00	3,00	2,00	1,70	105,00	25,00	20,00	8,00
25/09/2015	50,00	3,00	2,00	1,70	105,00	25,00	20,00	8,00
26/09/2015	43,50	2,60		1,40	103,50	52,00	34,10	
27/09/2015	50,00	3,00	2,00	1,70	105,00	25,00	19,90	8,00
28/09/2015	50,00	3,00	2,00	1,80	105,00	25,00	19,70	8,00
29/09/2015	39,30	2,40	1,90	1,30	106,50			
30/09/2015	36,30	2,10	1,90	1,10	106,90	28,30	23,60	14,50

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

01/10/2015	49,90	3,00	2,10	1,70	104,90			
02/10/2015	50,00	3,00	2,00	1,70	105,00	25,00	19,50	11,40
03/10/2015	50,00	3,00	2,00	1,70	105,00	25,00	19,80	8,00
04/10/2015	50,00	3,00	2,20	1,70	104,50	25,00	20,00	9,50
05/10/2015	50,00	3,00	2,10	1,80	104,80	25,00	19,70	8,00
06/10/2015	50,00	3,00	2,00	1,70	104,90	25,00	19,80	8,00
07/10/2015	49,70	3,00	2,00	1,70	104,90	25,00	20,00	8,00
08/10/2015	49,70	3,00	2,10	1,70	104,20	24,90	20,00	7,20
09/10/2015	48,80	3,00	2,10	1,70	104,50	21,70	20,00	8,00
10/10/2015	47,90	2,80	2,00	1,80	104,90		20,40	8,00
11/10/2015	42,60	2,70	2,20	1,50	106,70		17,70	8,00
12/10/2015	45,30	3,00	2,00	1,80	104,90		19,90	7,90
13/10/2015	45,00	3,00	2,00	1,70	105,00		22,00	8,00
14/10/2015	44,30	3,00	2,00	1,70	105,00		25,00	8,00
15/10/2015	43,00	3,00	2,00	1,70	104,80		25,00	8,00
16/10/2015	38,40	3,00	2,00	1,90	105,00		25,00	8,00
17/10/2015	22,80	2,00	1,90	1,70	102,90		25,00	
18/10/2015	9,10	3,00	2,90	1,70	105,10	29,00	24,00	8,40
19/10/2015	17,60	3,00	3,60	1,80	103,90	28,90	25,00	10,80
20/10/2015	50,00	3,00	6,00	2,10	104,20	27,40	25,00	12,00
21/10/2015	50,00	3,00	6,00	1,90	104,70	27,90	25,00	12,00
22/10/2015	49,30	3,00	6,00	1,90	104,90	28,30	25,00	12,00
23/10/2015	50,00	3,00	6,00	1,80	105,00	28,20	25,00	12,00
24/10/2015	50,00	3,00	2,80	1,90	104,90	27,60	25,00	10,40
25/10/2015	50,00	3,00	2,00	1,80	105,00	27,60	25,00	10,00
26/10/2015	50,00	3,00	2,00	1,90	104,80	27,80	25,00	8,80
27/10/2015	50,00	3,00	2,00	1,90	104,90	28,10	25,00	8,00
28/10/2015	50,00	3,00	2,00	1,90	104,70	27,70	25,00	8,00
29/10/2015	50,00	3,00	2,00	1,90	102,80	27,30	25,00	8,00
30/10/2015	50,00	3,00	2,00	1,90	104,90	27,20	25,00	8,00
31/10/2015	50,00	3,00	2,00	2,00	104,80	27,30	25,00	8,00
01/11/2015	50,00	3,00	2,10	1,90	104,10	27,30	25,00	8,00
06/11/2015	50,00	2,70	2,10	1,40	105,20	25,00	25,00	8,00
07/11/2015	47,30	2,80	1,90	1,50	105,70	25,00	25,00	8,00
08/11/2015	50,00	3,00	2,00	1,60	104,90	25,00	25,00	8,00
09/11/2015	50,00	3,00	2,00	1,60	104,70	25,00	25,00	8,00
10/11/2015	47,90	2,90	1,90	1,50	105,80	25,00	25,00	8,00
11/11/2015	49,30	3,00	2,90	1,50	105,20	24,60	24,40	8,00
12/11/2015	50,10	3,00	2,10	1,60	104,90	25,00	25,00	8,00
13/11/2015	50,00	3,00	2,00	1,60	105,00	25,00	25,00	8,00
14/11/2015	49,80	3,00	2,20	1,50	105,00	24,90	24,60	8,00
15/11/2015	50,00	3,00	2,00	1,50	105,00	25,00	25,00	8,00
16/11/2015	50,00	3,00	2,00	1,60	105,00	25,00	25,00	8,00
17/11/2015	44,90	2,70	1,90	1,40	103,60	25,00	25,00	8,00
18/11/2015	50,00	3,00	2,00	1,50	105,00	25,00	25,00	7,60

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

<b>19/11/2015</b>	43,60	2,60	1,80	1,40	103,10	23,90	25,20	8,00
<b>20/11/2015</b>	50,00	3,00	2,00	1,80	105,00	25,00	25,00	8,00
<b>21/11/2015</b>	50,00	3,00	2,00	1,80	105,00	25,00	25,00	8,90
<b>22/11/2015</b>	50,00	3,00	2,00	1,70	105,00	25,00	25,00	10,00
<b>23/11/2015</b>	50,00	3,00	2,00	1,80	105,00	25,00	25,00	10,00
<b>24/11/2015</b>	41,70	2,50	2,30	1,40	108,20	25,00	25,00	8,00
<b>25/11/2015</b>	50,00	3,00	2,00	1,70	105,00	25,00	25,00	9,00
<b>26/11/2015</b>	45,80	2,70	1,80	1,60	103,60	25,00	25,00	8,00
<b>27/11/2015</b>	50,00	3,00	2,00	1,70	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>28/11/2015</b>	50,00	3,00	2,00	1,50	103,60	25,00	20,00	8,00
<b>29/11/2015</b>	50,00	3,00	2,00	1,80	104,90	25,00	20,00	8,00
<b>30/11/2015</b>	50,10	3,00	2,00	1,80	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>01/12/2015</b>	50,10	3,00	2,00	1,80	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>02/12/2015</b>	50,10	3,00	2,00	1,80	105,00	25,00	20,00	7,70
<b>03/12/2015</b>	50,00	3,00	2,00	1,80	105,00	25,00	20,00	6,00
<b>04/12/2015</b>	50,00	3,00	2,00	1,80	104,90	25,00	20,00	6,00
<b>05/12/2015</b>	50,00	3,00	2,00	1,70	105,00	25,00	20,00	6,00
<b>06/12/2015</b>	50,00	3,00	2,00	1,60	105,00	25,00	20,00	6,00
<b>07/12/2015</b>	50,00	3,00	2,00	1,60	105,00	25,00	20,00	4,80
<b>08/12/2015</b>	50,00	3,00	2,00	1,60	105,00	25,00	20,00	4,00
<b>09/12/2015</b>	42,40	2,50	1,70	1,30	103,30	25,00	20,00	8,00
<b>10/12/2015</b>	50,90	3,00	1,40	1,60	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>11/12/2015</b>	54,50	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>12/12/2015</b>	55,00	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>13/12/2015</b>	55,00	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>14/12/2015</b>	55,00	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>15/12/2015</b>	55,00	3,00	0,00	1,70	104,70	25,00	20,00	8,00
<b>16/12/2015</b>	42,60	2,30	0,00	1,20	101,60	25,00	20,00	8,00
<b>17/12/2015</b>	54,20	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>18/12/2015</b>	58,90	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>19/12/2015</b>	60,00	3,00	0,00	1,70	103,70	25,00	20,00	8,00
<b>22/12/2015</b>	62,80	3,00	0,00	1,20	101,90	24,20	20,00	8,00
<b>23/12/2015</b>	57,90	2,90	0,00	1,60	104,00	25,00	20,00	8,00
<b>24/12/2015</b>	61,20	3,00	0,00	1,60	104,90	25,00	20,00	8,00
<b>25/12/2015</b>	60,00	3,00	0,00	1,50	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>26/12/2015</b>	60,00	3,00		1,50	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>27/12/2015</b>	65,00	3,00		1,40	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>28/12/2015</b>	65,00	3,00		1,40	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>29/12/2015</b>	65,00	3,00		1,40	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>30/12/2015</b>	65,00	3,00		1,40	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>31/12/2015</b>	65,00	3,00		1,50	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>01/01/2016</b>	65,00	3,00	0,00	1,40	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>02/01/2016</b>	65,00	3,00	0,00	1,50	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>03/01/2016</b>	65,00	3,00	0,00	1,50	105,00	25,00	20,00	8,00
<b>04/01/2016</b>	65,00	3,00	0,00	1,60	105,00	25,00	20,00	8,00

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

05/01/2016	65,00	3,00	0,00	1,50	105,00	25,00	20,00	8,00
06/01/2016	65,00	2,30	0,00	1,00	102,80	25,00	20,00	8,00
07/01/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	105,00	25,00	20,00	8,60
08/01/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	105,00	25,00	20,00	10,00
09/01/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	104,90	25,00	20,00	10,00
10/01/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	105,00	25,00	20,00	10,00
11/01/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	105,00	25,00	20,00	10,00
12/01/2016	64,40	3,00	0,00	1,60	105,00	25,00	20,00	10,90
13/01/2016	60,00	3,00	0,00	1,60	105,00	25,00	20,00	12,00
14/01/2016	55,20	2,60	0,00	1,40	102,70	21,80	17,20	10,50
15/01/2016	60,00	3,00	0,00	1,70	104,90	25,00	20,00	12,00
16/01/2016	53,20	2,40	0,00	1,30	104,30	25,00	20,00	12,00
17/01/2016	60,00	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00	11,80
18/01/2016	60,00	3,00	0,00	1,70	104,90	25,00	20,00	10,00
19/01/2016	60,00	3,00	0,00	1,40	105,00	25,00	20,10	10,00
20/01/2016	60,00	3,00	0,00	1,50	105,00	25,00	20,00	10,00
21/01/2016	60,00	3,00	0,00	1,60	104,90	25,00	20,00	9,60
22/01/2016	60,00	3,00	0,00	1,60	105,00	25,00	20,00	7,40
23/01/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	105,00	25,00	20,00	6,00
24/01/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	104,90	25,00	20,00	6,00
26/01/2016	64,70	3,00	0,00	1,70	104,90	25,00	20,00	8,00
27/01/2016		3,00	0,00	1,70	105,00		20,00	8,80
28/01/2016	65,00	2,60	0,00	1,40	103,20	25,00	20,00	10,00
29/01/2016	65,00	2,70	0,00	1,30	103,60	25,00	20,00	10,00
30/01/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	104,90	25,00	20,00	10,00
31/01/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	104,80	25,00	20,00	10,00
01/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	104,80	25,00	20,00	10,00
02/02/2016	65,00	2,90	0,00	1,60	104,60	25,10	19,60	10,00
03/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	104,70	25,00	20,00	10,00
04/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	104,90	25,00	20,00	10,00
05/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00	10,00
06/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00	10,00
07/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,70	104,40	25,00	20,00	10,00
08/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,70	104,90	25,00	20,00	10,00
09/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,70	105,10	25,00	20,00	10,00
10/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	104,90	25,00	20,00	10,00
11/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	104,80	25,00	20,00	10,00
12/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	105,10	25,00	20,00	10,00
13/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,50	104,70	25,00	20,00	10,00
14/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,50	105,00	25,00	20,00	10,00
15/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,50	105,00	25,00	20,00	10,00
16/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	104,60	25,00	20,00	10,00
17/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	105,00	25,00	20,00	10,00
18/02/2016	64,90	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00	10,00
19/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	105,00	25,00	20,00	10,00

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

20/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00	10,00
21/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00	10,00
22/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,70	105,00	25,00	20,00	10,00
23/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,70	104,90	25,00	20,00	10,00
24/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	104,90	25,00	20,00	10,00
25/02/2016	64,80	3,00	0,00	1,60	105,00	25,00	20,00	10,00
26/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	104,90	10,00	20,00	10,00
27/02/2016	65,00	3,00	0,00	1,60	105,00	10,00	20,00	10,00
11/03/2016	65,00	3,00	0,00	1,00	104,80	25,00	20,00	10,00
12/03/2016	65,00	3,00	0,00	0,90	105,80	25,00	20,00	10,00
13/03/2016	65,00	3,00	0,00	1,30	105,40	25,00	20,00	12,00
14/03/2016	63,60	3,00	0,00	1,50	104,70	23,80	20,00	12,00
15/03/2016	51,50	2,50	0,00	1,10	102,90	21,30	20,00	12,00
16/03/2016	55,50	3,00	0,00	1,30	104,60	21,30	20,00	12,20
17/03/2016	55,50	3,00	0,00	1,30	105,00	20,80	20,00	12,80
18/03/2016	48,00	2,60	0,00	1,30	105,00	18,00	20,00	14,00
19/03/2016	47,00	2,90	0,00	1,60	104,80	17,60	20,00	15,70
20/03/2016	45,00	2,90	0,00	1,60	104,90	17,00	19,40	18,00
21/03/2016	45,00	3,00	0,00	1,30	103,90	17,00	20,00	18,00
22/03/2016	45,00	3,00	0,00	1,30	105,00	17,00	20,00	18,00
23/03/2016	45,00	3,00	0,00	1,40	105,00	17,00	20,00	18,00
24/03/2016	45,00	3,00	0,00	1,30	105,00	17,00	20,00	17,70
25/03/2016	47,00	3,00	0,00	1,20	105,00	17,00	20,00	12,00
26/03/2016	48,00	3,00	0,00	1,40	105,00	17,00	20,00	11,40
27/03/2016	48,00	3,00	0,00	1,40	105,00	17,00	20,00	12,00
28/03/2016	48,00	3,00	0,00	1,40	105,00	17,00	20,00	12,00
29/03/2016	48,00	3,00	0,00	1,40	105,00	17,00	20,00	10,70
30/03/2016	48,00	3,00	0,00	1,50	105,00	17,00	20,00	10,00
31/03/2016	48,00	3,00	0,00	1,40	105,00	17,00	20,00	12,00
01/04/2016	48,00	3,00	0,00	1,30	105,00	17,00	20,00	11,60
02/04/2016	48,00	3,00	0,00	1,30	105,00	17,00	20,00	10,00
03/04/2016	48,00	3,00	0,00	1,10	104,90	17,00	20,00	10,00
04/04/2016	48,00	3,00	0,00	1,30	104,90	17,00	20,00	10,00
05/04/2016	47,30	2,90	0,00	1,30	105,20	16,60	18,90	12,00
06/04/2016	48,00	3,00	1,20	1,40	105,00	16,00	20,00	14,20
07/04/2016	46,30	2,80	6,60	1,20	105,20	15,00	20,00	14,00
08/04/2016	41,70	2,10	4,30	0,90	102,10	15,00	20,00	14,00
09/04/2016	48,00	3,00	4,60	1,30	105,00	15,00	20,00	14,00
10/04/2016	48,00	2,90	2,00	1,50	104,80	15,00	20,00	10,80
11/04/2016	46,90	2,90	0,90	1,50	104,50	15,00	20,00	12,00
12/04/2016	46,00	3,00	0,00	1,60	104,80	15,00	20,00	12,00
13/04/2016	45,00	3,00	0,00	1,60	105,00	15,00	20,00	8,00
14/04/2016	45,00	3,00	0,00	1,50	104,80	15,00	20,00	8,00
15/04/2016	47,00	3,00	0,00	1,60	104,80	15,00	20,00	10,00
16/04/2016	47,00	3,00	0,00	1,70	104,90	15,00	20,00	10,00



### Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

<b>17/04/2016</b>	47,00	3,00	0,00	1,60	105,00	15,00	20,00	12,00
<b>18/04/2016</b>	47,00	3,00	0,00	1,70	104,90	15,00	20,00	12,00
<b>19/04/2016</b>	48,00	3,00	0,00	1,50	105,00	15,00	20,00	12,00
<b>20/04/2016</b>	48,00	3,00	0,00	1,30	104,90	12,00	20,00	12,00
<b>21/04/2016</b>	43,30	2,40	0,00	1,10	101,80	15,00	20,00	12,00
<b>22/04/2016</b>	48,00	3,00	0,00	1,70	104,60	15,60	20,00	14,60
<b>23/04/2016</b>	48,00	3,00	0,00	1,50	104,80	14,80	20,00	14,80
<b>24/04/2016</b>	48,00	3,00	0,00	1,60	104,90	15,00	20,00	14,80
<b>25/04/2016</b>	48,00	3,00	0,00	1,60	104,90	15,00	20,00	14,00
<b>26/04/2016</b>	48,00	3,00	0,00	1,60	104,80	15,00	20,00	14,00
<b>27/04/2016</b>	48,00	3,00	0,00	1,60	104,40	15,00	20,00	13,00
<b>28/04/2016</b>	48,00	3,00	0,00	1,60	104,60	15,00	20,00	12,00
<b>29/04/2016</b>	48,00	3,00	0,00	1,60	103,80	15,00	20,00	12,00
<b>30/04/2016</b>	48,00	3,00	0,00	1,50	104,70	15,00	20,00	12,00

Tabela 22 – Valores referentes ao estágio O e estágio P da base de dados construída para análise PLS.

Data	EO_P \bar	EO_T °C	EP_NaOH \kg.ton <sup>-1</sup>	EP_H2O2 \kg.ton <sup>-1</sup>	EP_P \bar	EP_T °C
<b>01/09/2015</b>	6,1	101,20		24,30	6,80	93,00
<b>02/09/2015</b>	5,8	101,30	7,10	24,40	6,60	92,90
<b>03/09/2015</b>	5,8	101,60	7,80	22,90	7,00	93,10
<b>04/09/2015</b>	5,8	100,70	6,50	20,00	6,60	93,10
<b>05/09/2015</b>	5,8	101,60	6,50	22,90	6,60	93,30
<b>06/09/2015</b>	5,7	101,50	6,50	24,00	6,90	93,10
<b>07/09/2015</b>	5,9	101,70	6,50	24,00	6,90	93,20
<b>08/09/2015</b>	5,6	99,70	7,20	29,60	6,60	91,80
<b>09/09/2015</b>	6,0	99,90	6,50	20,00	6,80	92,80
<b>10/09/2015</b>	6,0	100,00	6,50	20,30	6,90	93,00
<b>11/09/2015</b>	5,9	100,00	6,50	20,80	6,90	93,00
<b>12/09/2015</b>	5,8	100,00	6,50	20,00	6,90	93,10
<b>13/09/2015</b>	5,8	100,00	6,50	20,00	6,90	93,00
<b>14/09/2015</b>	5,9	100,00	6,50	20,00	7,00	93,00
<b>15/09/2015</b>	4,8	92,10			5,90	91,80
<b>16/09/2015</b>	5,5	99,00			6,60	92,10
<b>17/09/2015</b>	6,0	100,00	6,50	21,50	7,10	93,50
<b>18/09/2015</b>	6,0	102,20	6,70	23,80	6,90	93,30
<b>19/09/2015</b>	5,7	100,70	6,80	23,50	6,90	93,30
<b>20/09/2015</b>	5,7	100,50	7,00	24,00	6,70	92,70
<b>21/09/2015</b>	6,0	99,90	7,00	23,60	7,00	93,40
<b>22/09/2015</b>	6,0	102,40	7,00	22,50	7,20	93,10
<b>23/09/2015</b>	6,0	101,50	7,00	20,00	7,20	93,10
<b>24/09/2015</b>	5,9	100,80	7,00	20,00	6,70	93,30
<b>25/09/2015</b>	5,9	102,00	7,00	19,20	6,90	93,20
<b>26/09/2015</b>	5,3	101,70	9,60		6,40	92,00

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

27/09/2015	5,9	102,00	7,00	18,30	7,00	93,30
28/09/2015	5,9	102,00	7,00	20,00	6,80	93,40
29/09/2015	4,9	100,10		10,80	5,80	91,70
30/09/2015	4,5	99,40			5,50	89,10
01/10/2015	6,0	101,90	7,00	23,40	6,70	93,20
02/10/2015	6,0	102,00	7,00	21,60	6,90	93,20
03/10/2015	6,0	102,00	7,00	20,00	6,80	93,20
04/10/2015	5,8	102,00	7,00	23,70	7,30	93,00
05/10/2015	5,9	101,90	7,00	23,20	7,10	93,00
06/10/2015	5,8	102,00	7,00	23,10	7,00	92,80
07/10/2015	5,7	102,00	7,00	23,70	7,30	92,90
08/10/2015	5,7	102,00	7,00	21,20	7,00	92,80
09/10/2015	6,0	100,20	7,00	25,50	7,10	92,30
10/10/2015	5,8	101,10	7,00	24,00	6,90	92,20
11/10/2015	5,2	100,10	9,00	23,90	6,50	91,60
12/10/2015	5,8	101,90	7,00	23,90	7,10	92,90
13/10/2015	5,8	102,00	7,00	24,00	6,90	92,90
14/10/2015	5,7	102,00	7,00	24,00	6,60	93,10
15/10/2015	5,8	101,50	7,00	24,00	6,80	92,80
16/10/2015	5,7	102,00	7,00	24,00	6,70	93,20
17/10/2015	5,4	97,50	5,90		5,20	86,10
18/10/2015	5,7	101,80	7,00	24,40	6,70	92,10
19/10/2015	5,8	104,50	7,00	24,00	6,40	93,30
20/10/2015	5,8	104,60	7,00	24,00	6,60	93,40
21/10/2015	5,8	104,80	7,00	24,00	6,60	93,20
22/10/2015	5,7	104,80	7,00	24,00	6,70	93,00
23/10/2015	5,6	102,00	7,00	23,20	6,70	93,10
24/10/2015	5,8	102,00	6,70	22,00	6,70	93,20
25/10/2015	5,8	102,00	6,20	22,00	6,70	93,10
26/10/2015	5,8	102,00	5,70	22,50	6,80	93,10
27/10/2015	5,9	102,00	5,80	22,00	6,70	92,70
28/10/2015	5,9	102,00	7,60	23,30	6,70	92,90
29/10/2015	5,9	101,90	8,00	24,00	6,70	93,10
30/10/2015	5,9	102,00	8,00	24,00	6,70	93,20
31/10/2015	5,9	101,90	8,00	24,00	6,70	93,10
01/11/2015	5,8	102,00	8,00	24,00	6,80	93,00
06/11/2015	5,8	102,00	8,00	26,00	5,80	86,10
07/11/2015	5,4	101,60	7,60	25,50	6,00	90,40
08/11/2015	5,1	102,00	8,00	24,30	6,40	90,40
09/11/2015	5,2	101,90	8,00	23,80	6,40	90,40
10/11/2015	5,0	101,60	7,70	23,50	6,30	90,20
11/11/2015	5,0	101,80	8,50	24,00	6,50	91,10
12/11/2015	5,0	102,00	8,00	24,00	6,60	91,00
13/11/2015	5,1	102,00	8,00	24,00	6,60	90,90
14/11/2015	5,0	102,00	9,00	24,00	6,50	90,40

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

15/11/2015	5,0	102,00	8,00	24,00	6,50	91,50
16/11/2015	5,1	102,10	8,00	24,00	6,60	92,90
17/11/2015	4,6	102,50	8,30	24,00	6,30	92,10
18/11/2015	5,0	102,00	8,00	23,90	6,70	91,70
19/11/2015	4,6	102,50	8,60	24,00	6,10	90,50
20/11/2015	5,4	102,00	8,00	23,90	6,60	91,80
21/11/2015	5,4	101,90	8,00	24,90	6,40	91,60
22/11/2015	5,3	102,00	8,00	25,90	6,40	91,40
23/11/2015	5,3	102,00	8,00	24,80	6,60	92,50
24/11/2015	4,8	101,40	8,00	24,00	5,90	88,50
25/11/2015	5,3	102,00	8,00	24,00	6,70	91,80
26/11/2015	5,0	101,20	8,00	24,00	6,40	90,10
27/11/2015	5,4	101,90	7,50	24,00	6,80	90,60
28/11/2015	5,1	103,30	7,50	24,00	6,20	89,70
29/11/2015	5,4	102,00	7,50	24,00	6,60	91,80
30/11/2015	5,4	102,00	7,50	24,00	6,80	91,70
01/12/2015	5,4	102,00	7,50	24,00	6,80	89,80
02/12/2015	5,3	102,00	7,50	24,00	6,80	92,80
03/12/2015	5,4	102,00	7,50	24,00	6,70	92,60
04/12/2015	5,4	101,90	7,50	24,00	6,80	92,80
05/12/2015	5,3	102,00	7,50	24,00	6,80	92,70
06/12/2015	5,2	102,00	7,50	24,00	6,80	92,30
07/12/2015	5,3	102,00	7,50	24,00	6,80	92,70
08/12/2015	5,3	102,00	7,50	25,40	6,80	92,60
09/12/2015	4,7	100,90	7,50	26,00	6,10	91,60
10/12/2015	5,3	101,90	7,50	25,60	6,80	91,90
11/12/2015	5,3	101,90	7,50	26,00	6,70	92,60
12/12/2015	5,3	102,00	7,50	26,00	6,80	92,90
13/12/2015	5,4	102,00	7,80	26,00	6,80	92,90
14/12/2015	5,3	102,00	8,00	24,80	6,80	93,00
15/12/2015	5,4	102,00	8,00	22,00	6,80	92,70
16/12/2015	4,5	103,30	7,20	22,00	5,80	90,20
17/12/2015	5,3	102,00	8,00	22,00	6,70	92,40
18/12/2015	5,3	102,00	8,00	22,00	6,70	92,20
19/12/2015	5,3	101,50	8,00	22,00	6,70	91,40
22/12/2015	4,9	100,90	8,00	22,00	6,10	85,40
23/12/2015	5,3	101,60	7,80	22,00	6,50	90,90
24/12/2015	5,4	102,00	8,00	20,80	6,80	91,30
25/12/2015	5,4	102,00	8,00	18,90	6,70	91,40
26/12/2015	5,3	102,00	8,00	18,70	6,70	91,60
27/12/2015	5,2	102,00	8,00	20,00	6,70	91,60
28/12/2015	5,2	102,00	8,00	18,80	6,60	92,20
29/12/2015	5,3	102,00	8,00	18,00	6,80	91,70
30/12/2015	5,2	102,00	8,00	18,00	6,80	91,30
31/12/2015	5,3	102,00	8,00	18,00	6,70	91,80

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

<b>01/01/2016</b>	5,3	101,90	8,00	18,60	6,60	91,90
<b>02/01/2016</b>	5,3	102,70	8,00	20,00	6,50	91,70
<b>03/01/2016</b>	5,3	102,00	8,00	20,00	6,60	92,00
<b>04/01/2016</b>	5,3	102,00	8,00	20,00	6,60	92,50
<b>05/01/2016</b>	5,3	102,00	8,00	20,00	6,60	91,60
<b>06/01/2016</b>	4,2	99,00	8,00	20,00	5,30	87,90
<b>07/01/2016</b>	5,4	102,00	8,00	20,50	6,20	90,70
<b>08/01/2016</b>	6,1	102,00	8,00	25,00	6,10	91,80
<b>09/01/2016</b>	5,4	101,90	8,00	20,00	6,30	91,70
<b>10/01/2016</b>	5,4	102,00	8,00	20,00	6,30	91,80
<b>11/01/2016</b>	5,3	102,00	8,00	21,40	6,30	91,40
<b>12/01/2016</b>	5,3	102,00	8,00	20,30	6,30	90,80
<b>13/01/2016</b>	5,4	102,00	8,30	19,80	6,50	91,00
<b>14/01/2016</b>	4,9	102,10	8,50	22,00	6,00	88,30
<b>15/01/2016</b>	5,5	101,90	8,50	22,00	6,30	90,60
<b>16/01/2016</b>	4,6	102,50	8,50	22,00	5,70	89,40
<b>17/01/2016</b>	5,4	101,90	8,50	21,10	6,50	91,40
<b>18/01/2016</b>	5,4	102,00	8,50	19,70	6,70	91,70
<b>19/01/2016</b>	5,2	102,00	8,50	18,00	6,70	90,90
<b>20/01/2016</b>	5,3	102,00	8,50	18,00	6,70	90,70
<b>21/01/2016</b>	5,4	102,00	8,50	18,00	6,70	91,90
<b>22/01/2016</b>	5,4	102,00	8,20	18,00	6,80	92,20
<b>23/01/2016</b>	5,4	102,00	8,00	18,00	6,80	92,60
<b>24/01/2016</b>	5,3	102,00	8,00	18,30	6,70	91,90
<b>26/01/2016</b>	5,3	103,10	8,00	20,00	6,70	91,80
<b>27/01/2016</b>	5,3	102,00		20,00	6,40	92,50
<b>28/01/2016</b>	4,9	100,10	8,00	20,00	5,90	91,10
<b>29/01/2016</b>	4,9	100,60	8,00	20,00	6,40	92,20
<b>30/01/2016</b>	5,2	102,00	8,00	20,00	6,60	92,40
<b>31/01/2016</b>	5,2	101,90	8,00	20,00	6,50	92,60
<b>01/02/2016</b>	5,4	102,00	8,00	20,00	6,40	92,50
<b>02/02/2016</b>	5,3	102,20	8,00	20,20	6,50	92,10
<b>03/02/2016</b>	5,3	102,00	8,00	20,00	6,50	92,20
<b>04/02/2016</b>	5,3	102,00	8,00	20,70	6,70	90,90
<b>05/02/2016</b>	5,3	102,00	8,00	22,00	6,40	92,10
<b>06/02/2016</b>	5,3	102,00	8,00	22,00	6,40	92,60
<b>07/02/2016</b>	5,3	102,00	8,00	22,00	6,50	92,60
<b>08/02/2016</b>	5,3	102,00	8,00	21,80	6,50	92,60
<b>09/02/2016</b>	5,3	102,70	8,00	20,50	6,60	92,40
<b>10/02/2016</b>	5,3	102,00	8,00	22,00	6,70	91,50
<b>11/02/2016</b>	5,3	102,00	8,00	22,00	6,40	92,30
<b>12/02/2016</b>	5,3	102,00	8,00	22,00	6,50	92,10
<b>13/02/2016</b>	5,2	102,00	8,00	22,00	6,50	91,50
<b>14/02/2016</b>	5,2	102,10	8,00	22,00	6,60	91,20
<b>15/02/2016</b>	5,2	102,00	8,00	21,40	6,60	91,30

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

<b>16/02/2016</b>	5,2	102,00	8,00	22,00	6,60	91,90
<b>17/02/2016</b>	5,2	102,00	8,00	22,00	6,50	91,40
<b>18/02/2016</b>	5,3	102,00	8,00	20,80	6,60	92,00
<b>19/02/2016</b>	5,3	102,00	8,00	20,00	6,60	91,70
<b>20/02/2016</b>	5,3	101,90	8,00	20,00	6,70	91,90
<b>21/02/2016</b>	5,3	102,00	8,00	20,00	6,70	92,40
<b>22/02/2016</b>	5,3	102,00	8,00	20,00	6,70	92,50
<b>23/02/2016</b>	5,3	101,90	8,00	20,00	6,80	92,40
<b>24/02/2016</b>	5,2	102,00	8,00	20,00	6,80	92,10
<b>25/02/2016</b>	5,3	102,00	8,00	20,00	6,70	92,30
<b>26/02/2016</b>	5,3	102,20	8,00	20,00	6,70	91,60
<b>27/02/2016</b>	5,2	102,20	8,00	20,00	6,80	91,20
<b>11/03/2016</b>	4,4	100,70	8,00	22,00	6,20	91,20
<b>12/03/2016</b>	4,5	104,30	8,00	22,00	5,90	89,70
<b>13/03/2016</b>	4,9	104,10	7,00	22,00	5,90	91,10
<b>14/03/2016</b>	5,2	103,80	7,00	21,00	5,90	91,40
<b>15/03/2016</b>	4,7	102,60	7,00	22,00	6,10	88,00
<b>16/03/2016</b>	5,0	103,80	7,00	22,00	6,80	90,70
<b>17/03/2016</b>	4,9	103,20	7,20	22,00	6,50	90,90
<b>18/03/2016</b>	4,8	102,60	6,00	22,00	5,80	89,40
<b>19/03/2016</b>	5,2	102,00	5,80	21,50	6,90	90,10
<b>20/03/2016</b>	5,3	101,90	5,50	21,70	6,40	91,40
<b>21/03/2016</b>	5,1	101,60	5,50	22,00	6,00	90,00
<b>22/03/2016</b>	5,1	102,00	5,50	22,00	6,80	90,40
<b>23/03/2016</b>	5,1	102,00	5,50	22,00	6,20	91,00
<b>24/03/2016</b>	5,0	102,00	5,50	22,00	6,30	91,10
<b>25/03/2016</b>	5,0	102,00	5,50	22,00	6,60	90,70
<b>26/03/2016</b>	5,0	102,00	5,50	22,00	6,30	90,40
<b>27/03/2016</b>	5,0	102,00	5,55	22,00	6,20	90,20
<b>28/03/2016</b>	5,1	102,00	5,50	22,00	6,20	90,30
<b>29/03/2016</b>	5,1	102,00	5,50	22,00	6,40	90,60
<b>30/03/2016</b>	5,1	101,90	5,50	17,00	6,90	90,30
<b>31/03/2016</b>		102,00	5,50	22,00		91,20
<b>01/04/2016</b>	5,1	102,00	5,50	22,00	6,40	91,40
<b>02/04/2016</b>	5,0	102,00	5,54	22,00	6,60	91,60
<b>03/04/2016</b>	4,9	102,00	5,50	22,00	6,70	91,60
<b>04/04/2016</b>	5,0	101,70	5,50	22,00	6,40	91,90
<b>05/04/2016</b>	5,0	101,90	5,50	22,00	6,30	91,50
<b>06/04/2016</b>	5,1	101,70	5,40	21,60	6,30	92,20
<b>07/04/2016</b>	4,9	102,50	5,00	22,00	6,00	90,10
<b>08/04/2016</b>	4,5	101,40	6,00	22,00	5,10	88,50
<b>09/04/2016</b>	5,0	105,00	6,00	22,00	6,60	91,50
<b>10/04/2016</b>	5,1	101,90	6,00	22,00	6,60	91,50
<b>11/04/2016</b>	5,0	101,60	6,00	22,00	6,40	91,30
<b>12/04/2016</b>	5,1	102,00	6,00	22,00	6,50	92,00

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

13/04/2016	5,2	102,00	6,00	22,00	6,70	91,60
14/04/2016	5,2	102,00	6,00	22,00	6,80	91,70
15/04/2016	5,2	102,00	6,00	22,00	6,70	92,00
16/04/2016	5,1	102,00	6,00	22,00	6,60	92,00
17/04/2016	5,1	102,00	6,00	22,00	6,60	91,90
18/04/2016	5,2	102,00	6,00	22,00	6,50	91,90
19/04/2016	5,1	102,00	6,00	22,00	6,60	91,70
20/04/2016	5,0	102,00	6,00	22,00	6,70	91,50
21/04/2016	4,6	99,70	6,00	22,00	6,00	89,80
22/04/2016	5,2	102,10	5,90	22,00	6,50	91,40
23/04/2016	5,1	102,00	6,10	22,20	6,30	91,60
24/04/2016	5,3	102,00	6,30	23,30	6,40	91,90
25/04/2016	5,3	102,00	6,00	22,70	6,30	92,00
26/04/2016	5,3	103,40	6,00	22,00	6,40	91,40
27/04/2016	5,3	105,00	6,00	22,00	6,50	91,70
28/04/2016	5,3	105,00	6,00	22,00	6,60	91,70
29/04/2016	5,3	103,70	6,00	22,00	6,50	91,70
30/04/2016	5,2	102,00	6,00	22,00	6,60	91,50

Tabela 23 – Valores de viscosidade referentes às cinco etapas processuais estudadas.

Data	Visc._DPA \mL.g <sup>-1</sup>	Visc._EE \mL.g <sup>-1</sup>	Visc._EO \mL.g <sup>-1</sup>	Visc._EP \mL.g <sup>-1</sup>	Visc._Maq.Tiragem \mL.g <sup>-1</sup>
01/09/2015	767,50	760,00	790,00	550,00	557,50
02/09/2015	781,67	770,00	770,00	540,00	544,17
03/09/2015	742,50	740,00	710,00	480,00	501,67
04/09/2015	795,00	840,00	800,00	580,00	560,00
05/09/2015	775,00	790,00	780,00	560,00	575,00
06/09/2015	741,67	750,00	770,00	500,00	515,83
07/09/2015	743,33	760,00	760,00	510,00	510,83
09/09/2015	750,00	740,00	730,00	510,00	515,83
10/09/2015	763,33	780,00	780,00	520,00	516,67
11/09/2015	767,27	770,00	760,00	530,00	515,00
12/09/2015	758,33	770,00	760,00	530,00	515,83
13/09/2015	761,82	750,00	740,00		520,83
14/09/2015	753,64	720,00		520,00	525,00
15/09/2015	745,00				519,00
16/09/2015	745,00	770,00	740,00	540,00	543,64
17/09/2015	759,17	730,00	720,00	600,00	570,00
18/09/2015	735,00	740,00	700,00	540,00	539,17
19/09/2015	748,33	760,00	720,00	540,00	534,17
20/09/2015	739,09	760,00	700,00	550,00	537,27
21/09/2015	762,50	770,00	710,00	580,00	551,67
22/09/2015	721,67	730,00	690,00	510,00	518,33
23/09/2015	747,50	720,00	730,00	500,00	509,17

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

<b>24/09/2015</b>	737,27	730,00	740,00	510,00	502,50
<b>25/09/2015</b>	762,50	740,00	740,00	480,00	489,17
<b>26/09/2015</b>	771,00	750,00			530,00
<b>27/09/2015</b>	770,00	780,00	760,00	570,00	547,50
<b>28/09/2015</b>	769,17	780,00	750,00	580,00	557,50
<b>29/09/2015</b>	765,56	770,00	750,00	570,00	561,00
<b>30/09/2015</b>	756,67	780,00	720,00	610,00	607,50
<b>01/10/2015</b>	785,00	770,00	750,00	560,00	557,50
<b>02/10/2015</b>	757,50	810,00	760,00	510,00	513,33
<b>03/10/2015</b>	770,83	790,00	720,00	550,00	540,00
<b>04/10/2015</b>	765,00	820,00	800,00	770,00	583,33
<b>05/10/2015</b>	752,73	760,00	740,00	580,00	577,50
<b>06/10/2015</b>	733,33	740,00	720,00	540,00	545,00
<b>07/10/2015</b>	740,00	730,00	720,00	550,00	551,67
<b>08/10/2015</b>	710,83	700,00	700,00	510,00	557,50
<b>09/10/2015</b>	765,00	780,00	780,00	540,00	580,83
<b>10/10/2015</b>	751,67	760,00	750,00	570,00	570,83
<b>11/10/2015</b>	724,44			510,00	558,33
<b>12/10/2015</b>	728,33	750,00	740,00	550,00	542,50
<b>13/10/2015</b>	735,00	750,00	740,00	520,00	543,33
<b>14/10/2015</b>	699,17	720,00	690,00	540,00	535,00
<b>15/10/2015</b>	703,33	740,00	710,00	540,00	550,91
<b>16/10/2015</b>	724,17	720,00	690,00	570,00	559,17
<b>17/10/2015</b>	730,00	700,00	700,00		554,44
<b>20/10/2015</b>	715,83	720,00	640,00	520,00	517,50
<b>21/10/2015</b>	730,83	740,00	660,00	520,00	521,67
<b>22/10/2015</b>	721,67	730,00	690,00	520,00	527,50
<b>23/10/2015</b>	715,00	710,00	690,00	500,00	515,00
<b>24/10/2015</b>	714,17	730,00	710,00	510,00	515,83
<b>25/10/2015</b>	721,67	720,00	710,00	540,00	527,50
<b>26/10/2015</b>	714,17	730,00	710,00	520,00	543,33
<b>27/10/2015</b>	730,00	760,00	720,00	580,00	573,33
<b>28/10/2015</b>	730,00	740,00	700,00	550,00	556,67
<b>29/10/2015</b>	732,50	740,00	690,00	550,00	530,83
<b>30/10/2015</b>	730,83	730,00	710,00	550,00	548,33
<b>31/10/2015</b>	751,67	720,00	700,00	550,00	550,00
<b>01/11/2015</b>					567,50
<b>06/11/2015</b>	763,00	780,00	770,00	580,00	599,17
<b>07/11/2015</b>	781,82	830,00	810,00		518,18
<b>08/11/2015</b>	740,00	770,00	760,00	510,00	480,83
<b>09/11/2015</b>	696,67	710,00	690,00	470,00	470,83
<b>10/11/2015</b>	728,33	730,00	720,00	550,00	537,50
<b>11/11/2015</b>	721,82	740,00	730,00	560,00	525,00
<b>12/11/2015</b>	725,83	710,00	690,00	540,00	520,83
<b>13/11/2015</b>	732,50	750,00	690,00	510,00	507,50

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

14/11/2015	748,33	750,00	700,00	520,00	525,00
15/11/2015	734,17	750,00	710,00	540,00	530,83
16/11/2015	723,33	740,00	700,00	510,00	505,83
17/11/2015	708,00	740,00		540,00	513,64
18/11/2015	725,83	720,00	700,00	500,00	509,17
19/11/2015	786,00	770,00	770,00	560,00	557,00
20/11/2015	777,50	780,00	720,00	540,00	539,17
21/11/2015	769,17	790,00	780,00	580,00	565,83
22/11/2015	747,50	780,00	680,00	530,00	542,50
23/11/2015	723,33	660,00	610,00	470,00	505,00
24/11/2015	717,00		650,00	570,00	528,18
25/11/2015	724,17	720,00	710,00	490,00	520,83
26/11/2015	717,00	710,00	710,00	500,00	513,64
27/11/2015	716,67	690,00	680,00	510,00	515,83
28/11/2015	734,00	730,00		530,00	539,09
29/11/2015	740,00	740,00	710,00	530,00	541,67
30/11/2015	731,67	720,00	700,00	550,00	540,00
01/12/2015	743,33	740,00	740,00	540,00	550,83
02/12/2015	727,50	740,00	680,00	480,00	513,33
03/12/2015	735,83	730,00	730,00	540,00	540,00
04/12/2015	722,50	720,00	720,00	510,00	531,67
05/12/2015	733,33	720,00	730,00	530,00	535,83
06/12/2015	740,83	750,00	740,00	540,00	546,67
07/12/2015	716,67	700,00	710,00	490,00	498,33
08/12/2015	725,83	710,00	690,00	560,00	549,17
09/12/2015	722,22	710,00	680,00		566,00
10/12/2015	720,83	710,00	690,00	550,00	547,50
11/12/2015	736,67	740,00	730,00	580,00	571,67
12/12/2015	693,33	680,00	680,00	520,00	558,33
13/12/2015	681,67	690,00	680,00	550,00	557,50
14/12/2015	649,17	660,00	650,00	490,00	510,83
15/12/2015	629,17	640,00	630,00	510,00	528,33
16/12/2015	668,57	670,00			548,00
17/12/2015	707,50	690,00	660,00	520,00	528,33
18/12/2015	707,50	730,00	690,00		523,33
19/12/2015	715,00	730,00	720,00	520,00	521,67
22/12/2015	730,00	780,00	770,00	580,00	578,18
23/12/2015	688,33	720,00	710,00	500,00	490,83
24/12/2015	686,67	670,00	650,00	500,00	475,00
25/12/2015	695,83	700,00	670,00	480,00	486,67
26/12/2015	700,83	710,00	670,00	530,00	506,67
27/12/2015	718,33	720,00	690,00	540,00	540,00
28/12/2015	700,00	690,00	660,00	510,00	507,50
29/12/2015	719,17	730,00	710,00	540,00	537,50
30/12/2015	696,67	700,00	680,00	500,00	522,50



Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

<b>31/12/2015</b>	685,00	710,00	680,00	510,00	530,83
<b>01/01/2016</b>	719,17	690,00	670,00	510,00	530,83
<b>02/01/2016</b>	724,17	750,00	710,00	530,00	545,00
<b>03/01/2016</b>	685,83	690,00	670,00	490,00	497,50
<b>04/01/2016</b>	681,67	680,00	640,00	520,00	515,83
<b>05/01/2016</b>	665,00	680,00	660,00	510,00	515,83
<b>06/01/2016</b>	656,00	680,00			534,44
<b>07/01/2016</b>	709,17	700,00	700,00	520,00	544,17
<b>08/01/2016</b>	691,67	710,00	700,00	510,00	504,17
<b>09/01/2016</b>	685,00	690,00	670,00	480,00	487,50
<b>10/01/2016</b>	714,17	680,00	660,00	480,00	504,17
<b>11/01/2016</b>	687,50	670,00	640,00	480,00	488,33
<b>12/01/2016</b>	716,67	760,00	730,00	550,00	509,17
<b>13/01/2016</b>	699,17	720,00	700,00	510,00	510,00
<b>14/01/2016</b>	696,00	730,00		510,00	491,82
<b>15/01/2016</b>	712,50	710,00	670,00	490,00	486,67
<b>16/01/2016</b>	718,00	740,00			492,22
<b>17/01/2016</b>	709,17	740,00	710,00	490,00	481,67
<b>18/01/2016</b>	713,33	730,00	680,00	490,00	501,67
<b>19/01/2016</b>	716,36	710,00	690,00	490,00	496,67
<b>20/01/2016</b>	746,36	770,00	740,00	520,00	521,67
<b>21/01/2016</b>	727,50	730,00	700,00	520,00	510,00
<b>22/01/2016</b>	728,33	730,00	730,00	520,00	515,00
<b>23/01/2016</b>	710,83	720,00	710,00	520,00	525,83
<b>24/01/2016</b>	710,83	710,00	710,00	490,00	504,17
<b>26/01/2016</b>	725,00	710,00	710,00	520,00	518,33
<b>27/01/2016</b>	733,33	760,00	730,00	530,00	524,17
<b>28/01/2016</b>	735,00	720,00	690,00	540,00	530,00
<b>29/01/2016</b>	738,00	890,00		650,00	580,83
<b>30/01/2016</b>	736,67	760,00	680,00	540,00	520,83
<b>31/01/2016</b>	730,00	720,00	690,00	530,00	515,83
<b>01/02/2016</b>	725,83	740,00	690,00	540,00	505,83
<b>02/02/2016</b>	712,50	710,00	690,00	510,00	506,67
<b>03/02/2016</b>	724,17	740,00	680,00	520,00	525,00
<b>04/02/2016</b>	719,17	720,00	690,00	550,00	549,17
<b>05/02/2016</b>	714,17	730,00	690,00	550,00	537,50
<b>06/02/2016</b>	715,00	720,00	690,00	520,00	520,83
<b>07/02/2016</b>	712,50	740,00	700,00	520,00	523,33
<b>08/02/2016</b>	729,17	740,00	690,00	520,00	520,00
<b>09/02/2016</b>	721,67	740,00	690,00	520,00	530,83
<b>10/02/2016</b>	700,83	710,00	660,00	500,00	510,83
<b>11/02/2016</b>	727,50	750,00	730,00	510,00	516,67
<b>12/02/2016</b>	709,17	720,00	690,00	520,00	520,00
<b>13/02/2016</b>	713,33	720,00	690,00	550,00	523,33
<b>14/02/2016</b>	702,50	710,00	680,00	530,00	525,00

Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

<b>15/02/2016</b>	727,50	730,00	690,00	530,00	510,83
<b>16/02/2016</b>	707,50	720,00	680,00	530,00	516,67
<b>17/02/2016</b>	739,17	760,00	710,00	540,00	510,83
<b>18/02/2016</b>	729,17	750,00	690,00	530,00	498,33
<b>19/02/2016</b>	715,00	720,00	670,00	530,00	503,33
<b>20/02/2016</b>	701,67	710,00	680,00	500,00	499,17
<b>21/02/2016</b>	721,67	730,00	690,00	520,00	505,00
<b>22/02/2016</b>	731,67	720,00	700,00	510,00	504,17
<b>23/02/2016</b>	740,83	760,00	730,00	510,00	505,83
<b>24/02/2016</b>	700,83	690,00	670,00	490,00	486,67
<b>25/02/2016</b>	728,33	740,00	690,00	530,00	529,17
<b>27/02/2016</b>	742,00	760,00	730,00	520,00	535,00
<b>11/03/2016</b>	790,83	800,00	790,00	610,00	577,50
<b>12/03/2016</b>	694,55	710,00	670,00	440,00	477,27
<b>13/03/2016</b>	760,00	760,00	740,00	500,00	470,00
<b>14/03/2016</b>	748,33	810,00	710,00	530,00	515,83
<b>15/03/2016</b>	725,00	720,00		500,00	516,36
<b>16/03/2016</b>	726,67	730,00	700,00	550,00	528,33
<b>17/03/2016</b>	719,17	750,00	700,00	510,00	512,50
<b>18/03/2016</b>	765,00	770,00	780,00	710,00	561,82
<b>19/03/2016</b>	737,50	730,00	710,00	530,00	565,83
<b>20/03/2016</b>	713,33	700,00	700,00	510,00	525,83
<b>21/03/2016</b>	721,00	730,00	710,00	510,00	518,33
<b>22/03/2016</b>	693,33	680,00	650,00	510,00	502,50
<b>23/03/2016</b>	705,00	690,00	670,00	510,00	502,50
<b>24/03/2016</b>	719,17	770,00	720,00	520,00	501,67
<b>25/03/2016</b>	722,50	740,00	720,00	500,00	490,83
<b>26/03/2016</b>	737,50	730,00	700,00	520,00	529,17
<b>27/03/2016</b>	742,50	750,00	740,00		528,33
<b>28/03/2016</b>	725,83	750,00	730,00	520,00	516,67
<b>29/03/2016</b>	724,17	710,00	700,00	530,00	520,00
<b>30/03/2016</b>	699,17	700,00	670,00	490,00	510,83

## B. Representações gráficas complementares

### B.1. Perfil de R18-R10

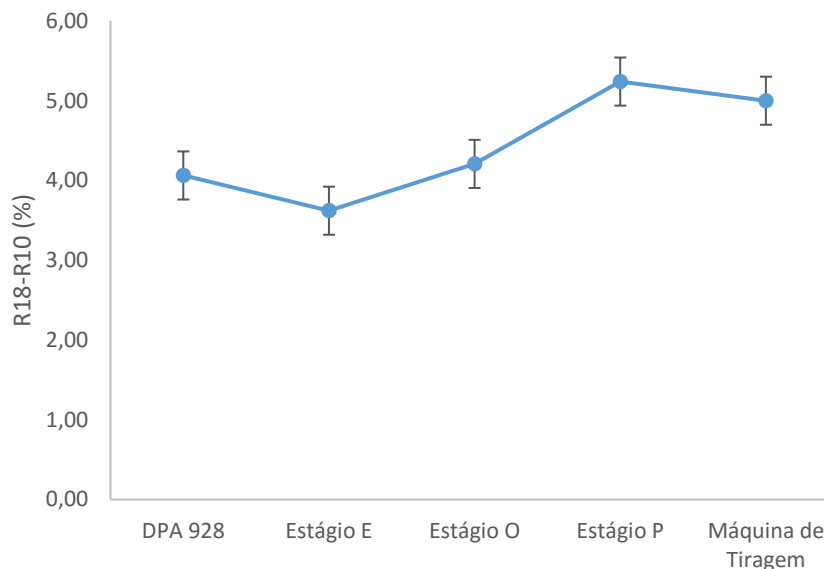


Figura 39 – Perfil da degradação da celulose, diferença entre as resistências alcalinas a 18 e 10%.

### B.2. Outliers identificados e variáveis importantes nas análises PLS

O raciocínio adotado nas análises PLS efetuadas foi o mesmo para os diferentes parâmetros de qualidade, motivo pelo qual será apenas descrito detalhadamente o procedimento para o primeiro, o teor  $\alpha$ -celulose. Para os restantes parâmetros serão apenas apresentados os gráficos e algumas notas sobre os mesmos.

#### B.2.1. $\alpha$ -celulose

A Figura 40 diz respeito ao gráfico inicial da variância da matriz Y, ou seja, a variância dos valores de  $\alpha$ -celulose, em função dos fatores utilizados na previsão dos mesmos. Verifica-se que a curva de validação (vermelha) se encontra bastante afastada da curva de calibração o que evidencia uma má representabilidade por parte do modelo e, portanto, resultados não confiáveis.

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

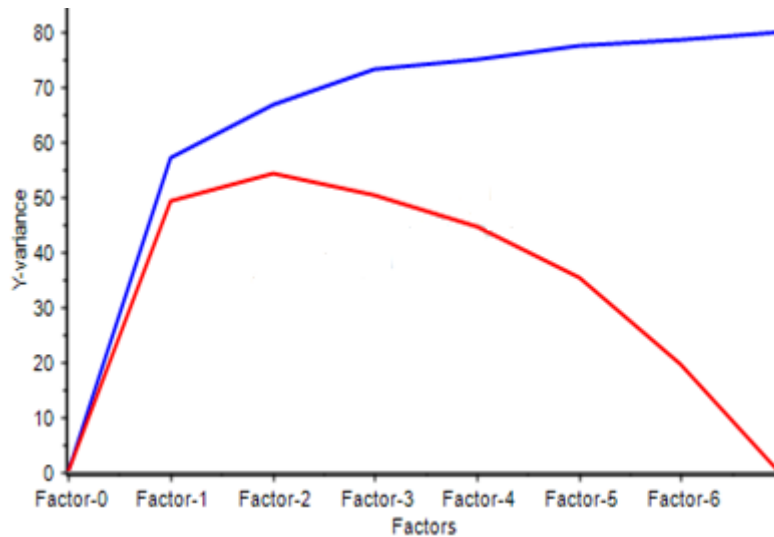


Figura 40 – Primeira representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de  $\alpha$ -celulose, explicada por cada fator formado. A reta a azul corresponde à calibração dos dados e a vermelha à validação dos mesmos.

Este resultado indicia a presença de *outliers* que são identificados através do gráfico de resíduos e influência patente na Figura 41. Em primeiro lugar e idealmente, deve-se tentar gerar mais amostras do mesmo tipo para depois sim, criteriosamente, poder decidir se se trata ou não um *outlier*. No entanto, neste caso, devido à impossibilidade de tal procedimento, eliminou-se as amostras que apresentavam um grande afastamento das restantes.

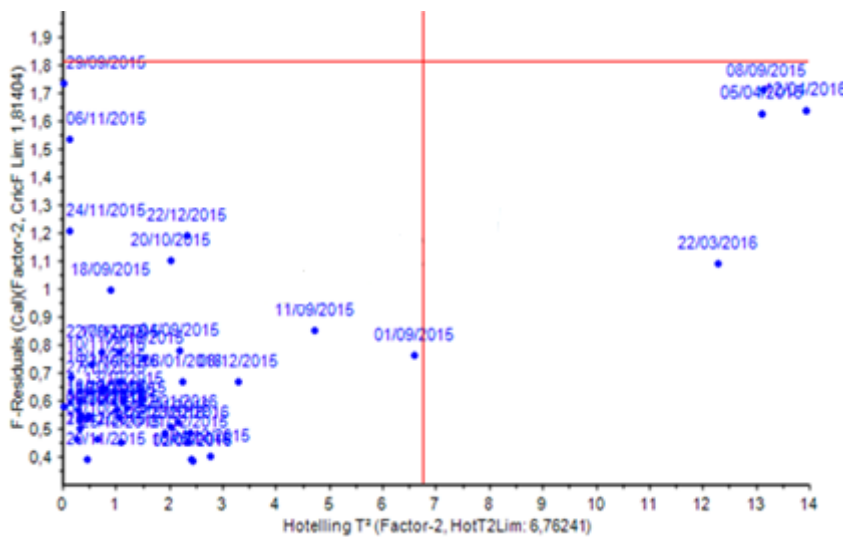


Figura 41 - Representação gráfica dos resíduos e influência em relação fator que representa a dimensionalidade do modelo, neste caso fator 2, para a análise efetuada à  $\alpha$ -celulose.

Nesta primeira identificação, eliminaram-se as amostras referentes aos dias 8 e 29 de Setembro e 6 de Novembro de 2015, 22 de Março e 5 e 21 de Abril de 2016. Através da análise da Figura 42 verifica-se, após a remoção dos *outliers*, uma melhoria

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

significativa na validação do modelo e um posicionamento no gráfico de resíduos e influência adequado das restantes amostras, Figura 43.

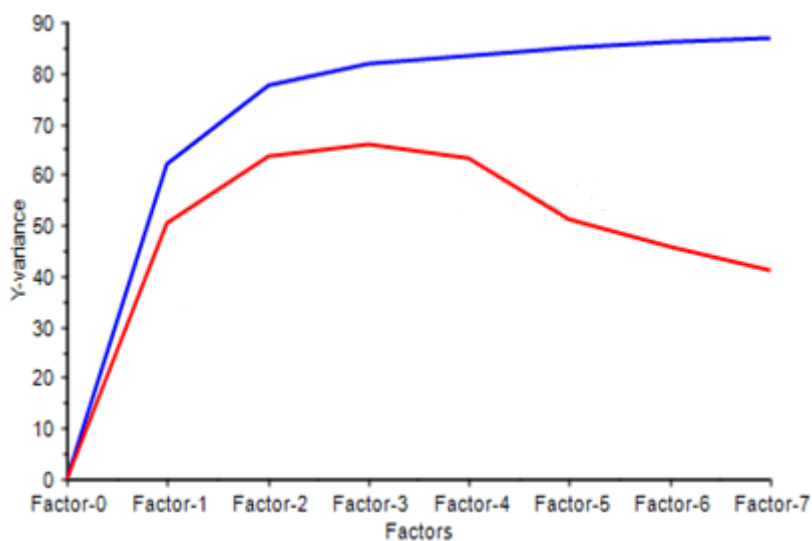


Figura 42 - Representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de  $\alpha$ -celulose, explicada por cada fator formado, após a remoção dos outliers identificados.

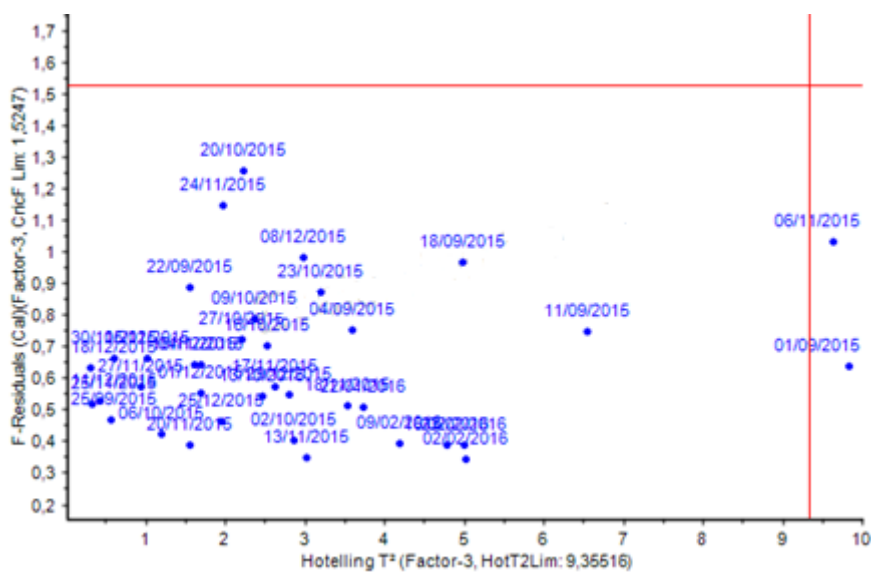


Figura 43 - Representação gráfica dos resíduos e influência, em relação fator que representa a dimensionalidade do modelo, para a análise efetuada à  $\alpha$ -celulose após a remoção dos primeiros outliers identificados.

Depois de identificar e remover todas as amostras que prejudicavam a análise pretendida, o próximo passo é perceber quais as variáveis processuais que perturbam o sistema e contribuem apenas para o aumento da dispersão. A Figura 44 expressa a importância das 22 variáveis processuais analisadas para o fator representativo da dimensionalidade do modelo, neste caso, fator 3.

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

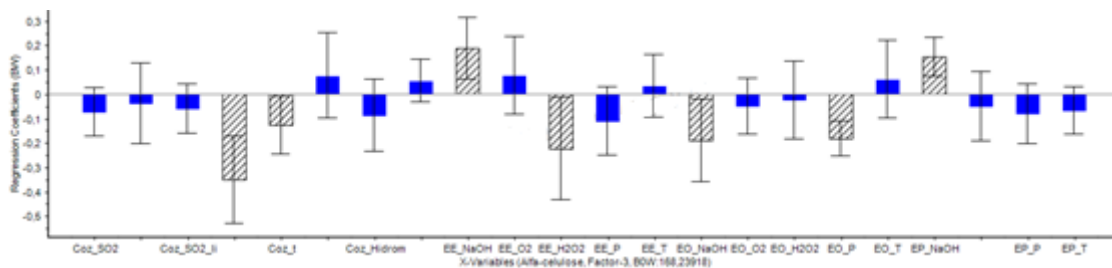


Figura 44 – Representação gráfica da contribuição de cada variável processual no modelo encontrado para a previsão do teor de  $\alpha$ -celulose.

A contribuição exclusivamente positiva ou negativa para o fator 3 por parte das variáveis cuja caixa de bigodes surge a azul não é clara para prever os valores de  $\alpha$ -celulose, motivo pelo qual devem então ser descartadas da análise. Com menos variáveis processuais a complexidade do modelo necessário para prever os valores do parâmetro de qualidade diminui, sendo agora somente necessários 2 fatores, Figura 45. A curva de validação melhorou substancialmente face às anteriores presentes na Figura 40 e Figura 42, permitindo retirar conclusões confiáveis da análise efetuada.

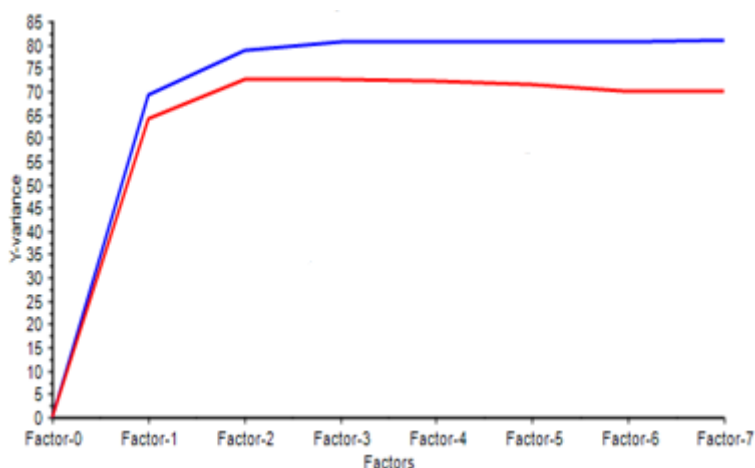


Figura 45 - Representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de  $\alpha$ -celulose, explicada por cada fator formado, após a discriminação das variáveis processuais recomendadas.

Cada vez que se discriminam variáveis na análise PLS é importante voltar a analisar a importância das variáveis restantes e perceber se todas elas têm uma contribuição esclarecida devido ao reajuste que o modelo preditivo sofre.

No final, as toneladas de ácido de cozimento (Coz\_Ácido), a carga de NaOH e de  $H_2O_2$  no estágio E (EE\_NaOH e EE\_ $H_2O_2$ ), a pressão no estágio O (EO\_P) e a carga de NaOH no estágio P (EP\_NaOH) foram as variáveis processuais que revelaram contribuições totalmente claras para os dois fatores, Figura 46 e Figura 47.

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

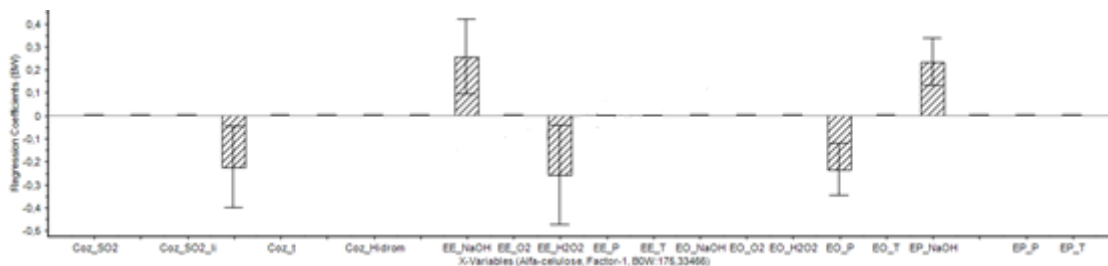


Figura 46 - Representação gráfica das variáveis processuais cuja contribuição para o fator 1, relativo ao modelo final encontrado para previsão do teor de  $\alpha$ -celulose, é totalmente esclarecida.

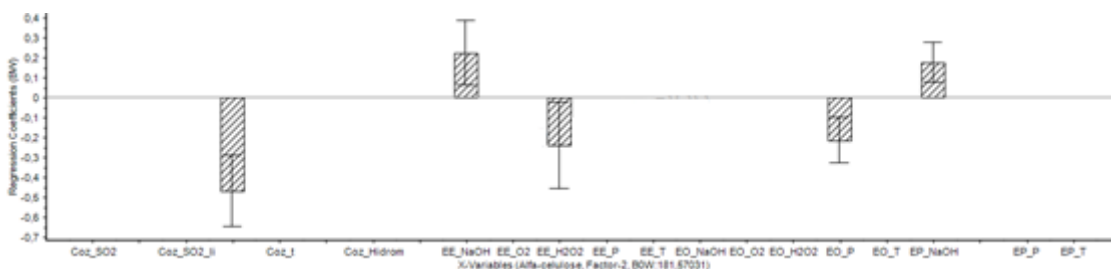


Figura 47 - Representação gráfica das variáveis processuais cuja contribuição para o fator 2, relativo ao modelo final encontrado para previsão do teor de  $\alpha$ -celulose, é totalmente esclarecida.

### B.2.2. Viscosidade Intrínseca

A Figura 48 diz respeito ao gráfico inicial da variância dos valores previstos de viscosidade intrínseca. Após retirar as amostras referentes aos dias 15, 26, 29 e 30 de Setembro, 17 de Outubro, 6 de Novembro, 16 e 22 de Dezembro de 2015, 6 de Janeiro, 11 e 12 de Março, 8 e 21 de Abril de 2016, Figura 49, verificou-se um aumento significativo das curvas de calibração de validação, Figura 50.

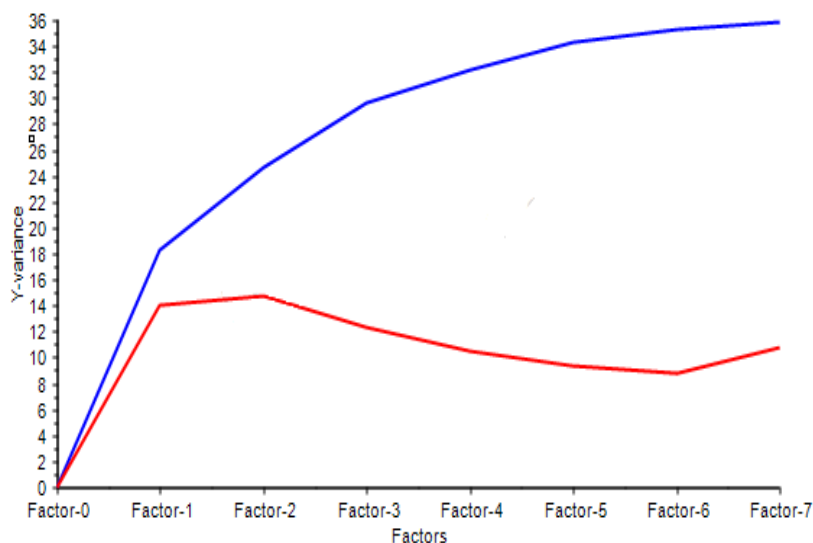


Figura 48 - Primeira representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de viscosidade intrínseca, explicada por cada fator formado.

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

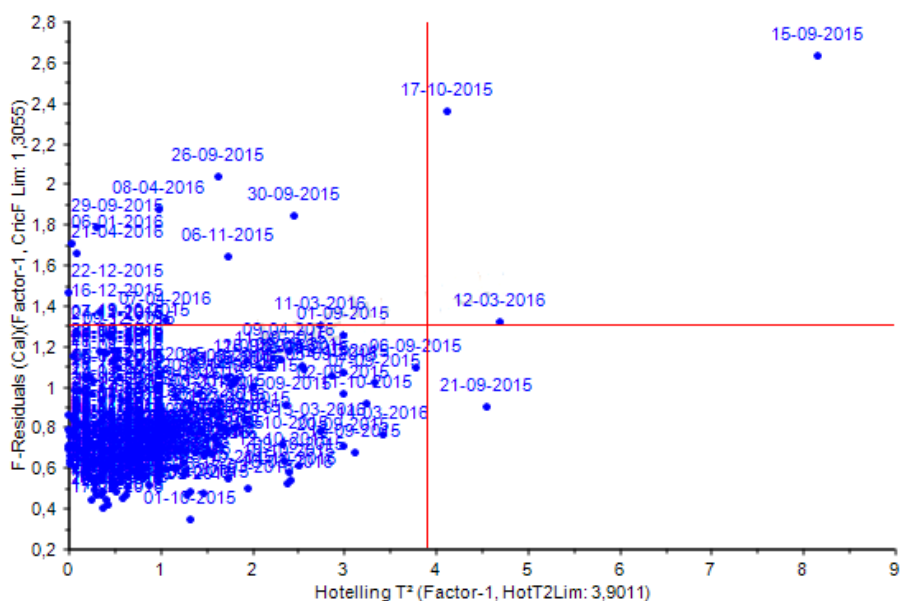


Figura 49 - Representação gráfica dos resíduos e influência em relação fator que representa a dimensionalidade do modelo até ao momento, neste caso fator 1, para a análise efetuada à viscosidade.

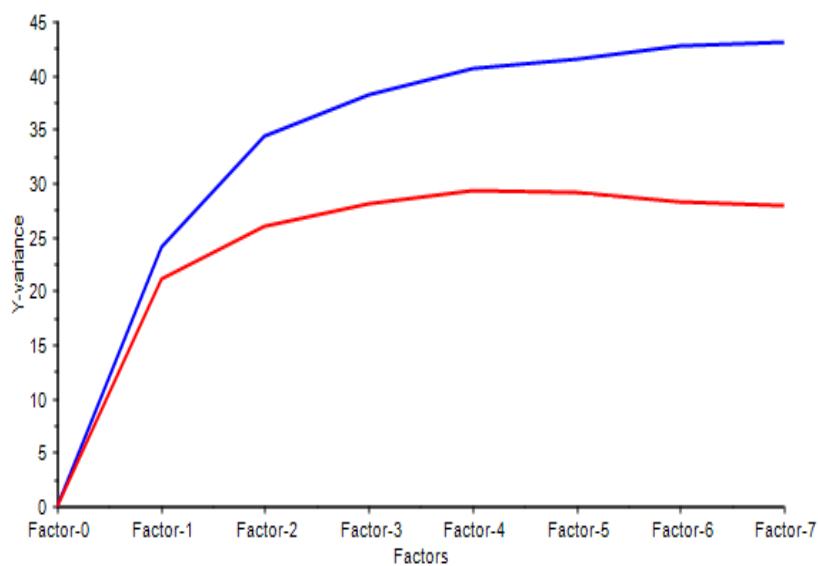


Figura 50 - Representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de viscosidade, explicada por cada fator formado, após a remoção dos outliers identificados.

O gráfico de resíduos e influência que se obteve posteriormente revela um posicionamento adequado das restantes amostras, Figura 51.



## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

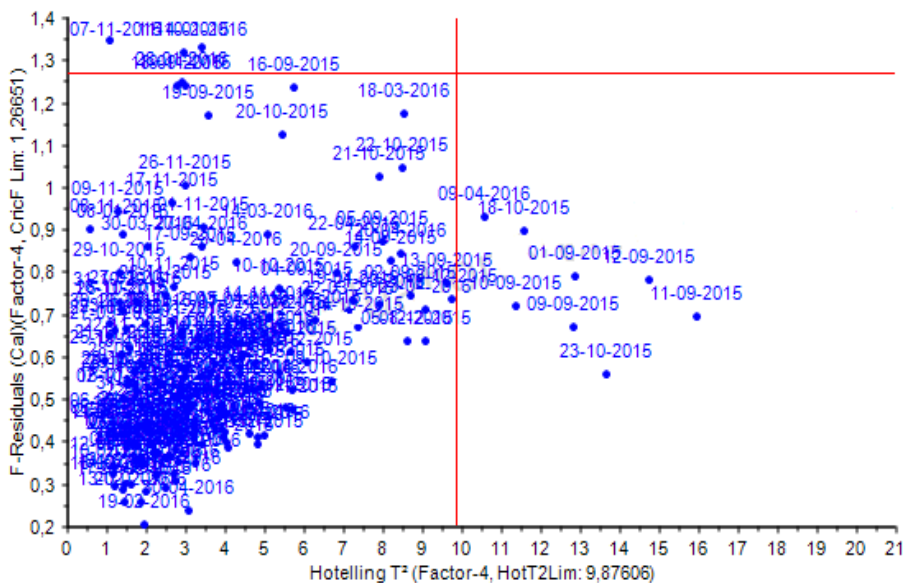


Figura 51 - Representação gráfica dos resíduos e influência, em relação fator que representa a dimensionalidade do modelo, para a análise efetuada à viscosidade intrínseca após a remoção dos primeiros outliers identificados.

Após a discriminação das variáveis importantes para a análise pretendida observou-se redução da dimensionalidade para 2 fatores e uma aproximação entre as curvas de calibração e validação do modelo, Figura 52, tendo em conta as 7 variáveis processuais que revelaram as contribuições mais claras para os dois fatores, Figura 53 e Figura 54.

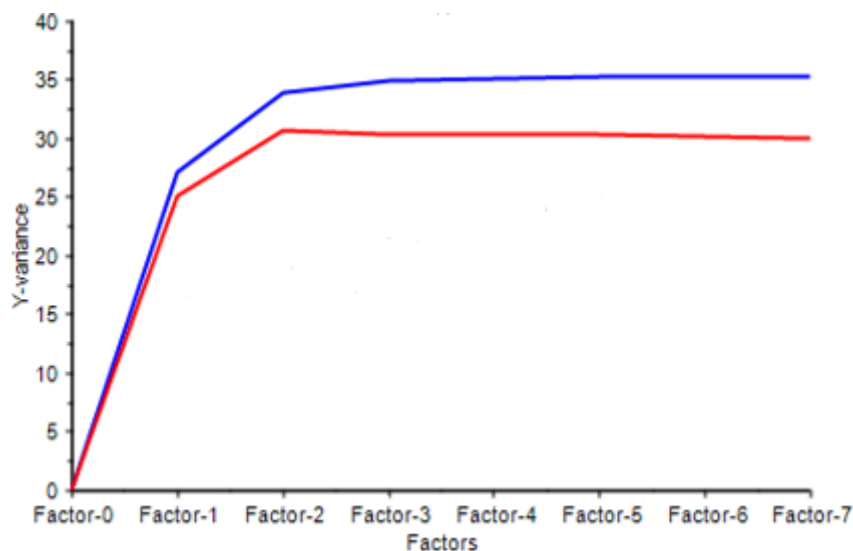


Figura 52 - Representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de viscosidade após a discriminação das variáveis processuais recomendadas.

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

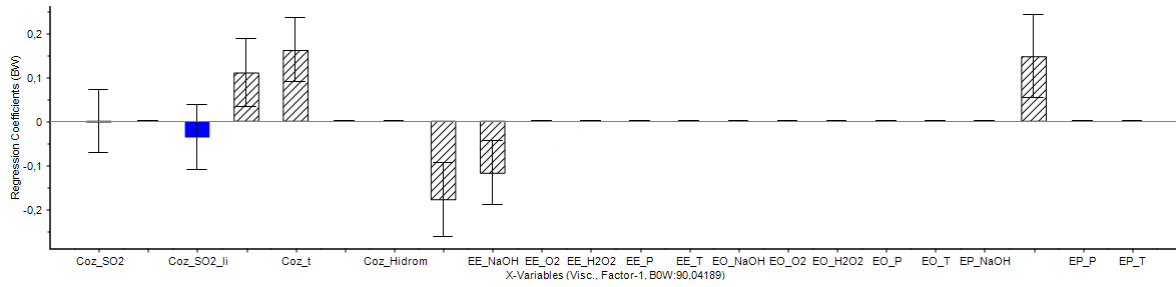


Figura 53 - Representação gráfica das variáveis processuais cujas contribuições para o fator 1, relativo ao modelo final encontrado para previsão da viscosidade, são mais claras.

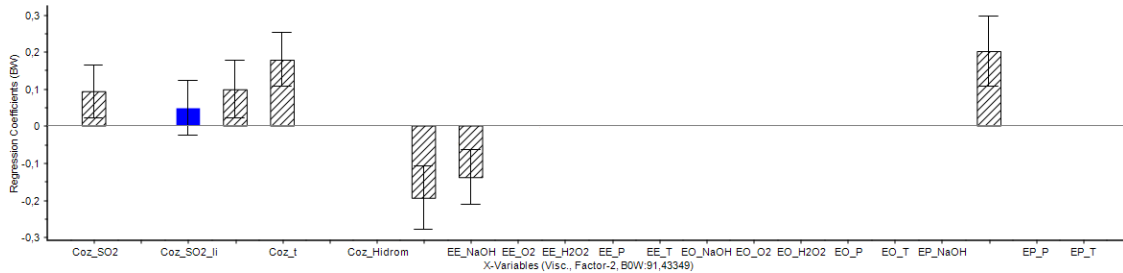


Figura 54 - Representação gráfica das variáveis processuais cujas contribuições para o fator 2, relativo ao modelo final encontrado para previsão da viscosidade, são mais claras.

### B.2.3. R10

Após retirar as amostras referentes aos dias 8, 15, 26, 29 e 30 de Setembro, 17 de Outubro e 6 de Novembro de 2015, Figura 56, verificou-se um aumento das curvas de calibração de validação dos valores de R10 previstos, Figura 57, face às curvas antecessoras, Figura 55.

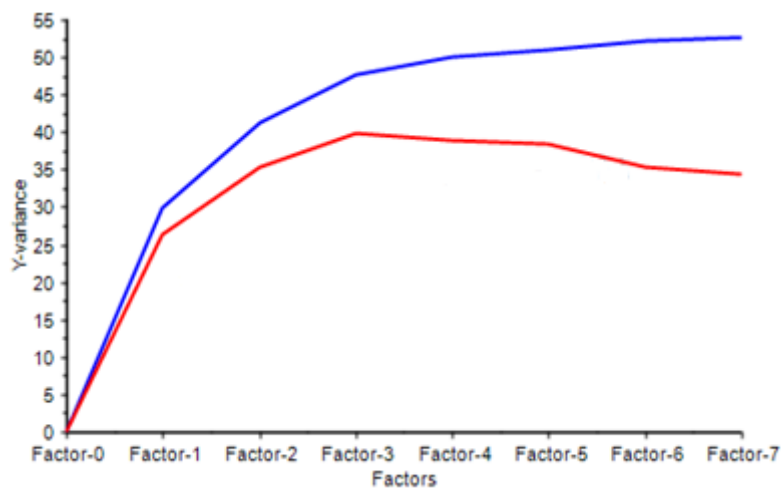


Figura 55 - Primeira representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de R10, explicada por cada fator formado. A reta a azul corresponde à calibração dos dados e a vermelha à validação dos mesmos.

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

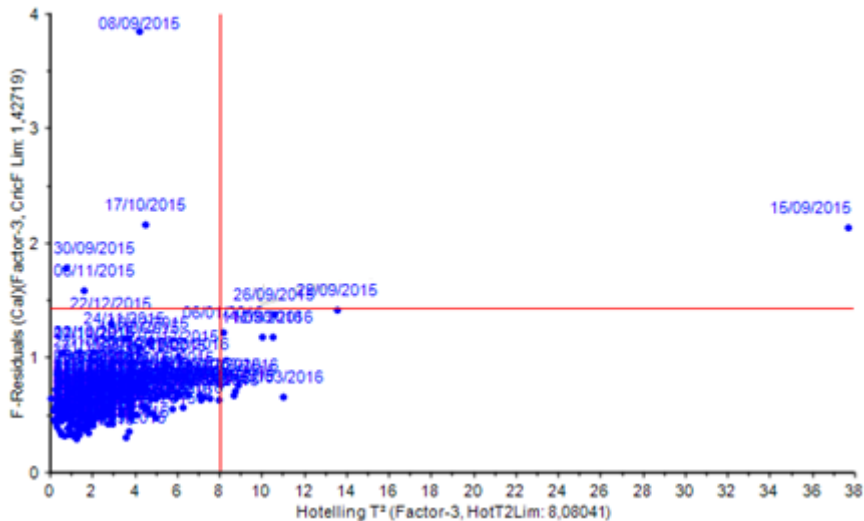


Figura 56 - Representação gráfica dos resíduos e influência em relação fator que representa a dimensionalidade do modelo, neste caso fator 3, para a análise efetuada ao R10.

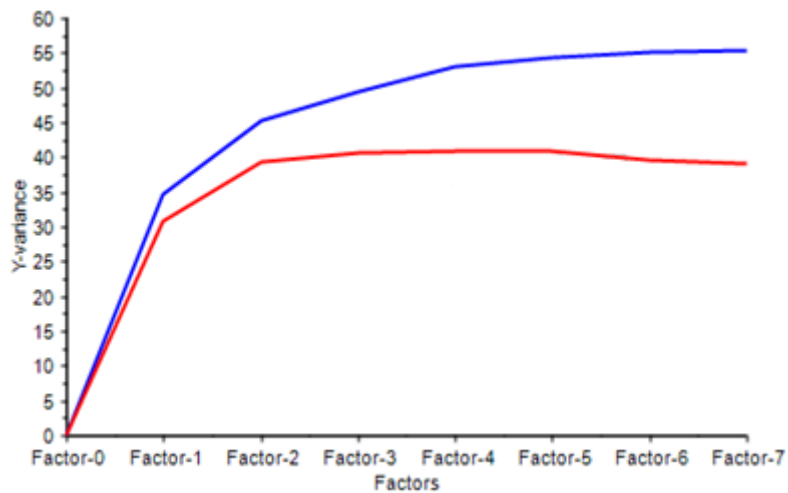


Figura 57 - Representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de R10, explicada por cada fator formado, após a remoção dos outliers identificados.

O gráfico de resíduos e influência que se obteve em seguida está patente na Figura 58. É constatável uma mancha de amostras acima do limite de *Hottelling*  $T^2$  mas que por não se encontrarem isoladas, ou seja, dada a existência de algumas amostras em períodos temporais diferentes que apresentam comportamentos similares, não são consideradas *outliers*.

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

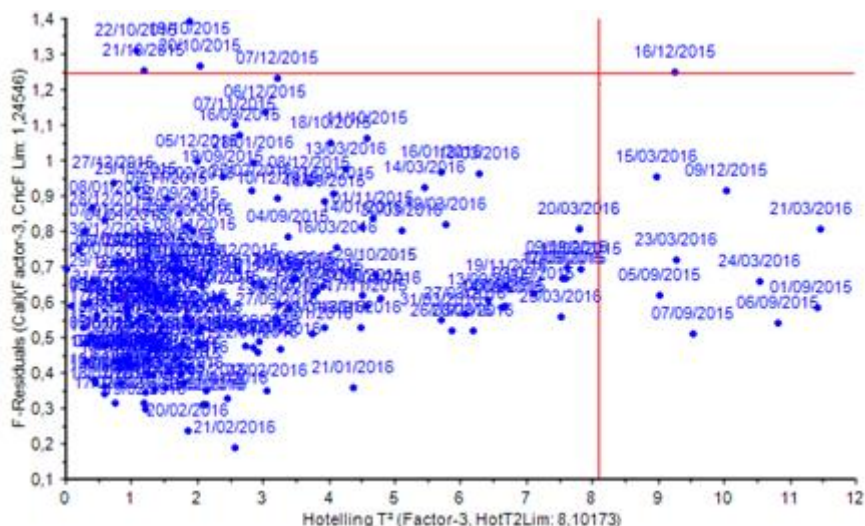


Figura 58 - Representação gráfica dos resíduos e influência, em relação fator que representa a dimensionalidade do modelo, para a análise efetuada ao R10 após a remoção dos primeiros outliers identificados.

Após a discriminação das variáveis importantes para a análise pretendida observou-se redução da dimensionalidade para 2 fatores e uma aproximação significativa entre as curvas de calibração e validação do modelo, Figura 59, indiciando previsões dos valores de R10 e, por isso, correlações entre variáveis, confiáveis.

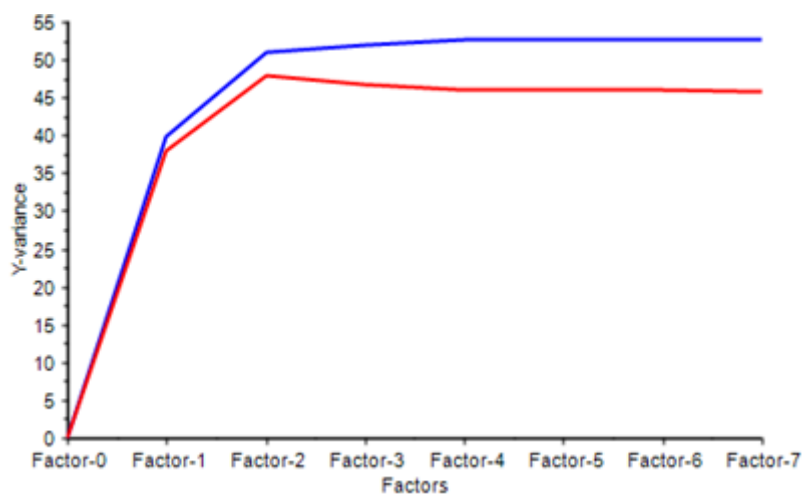


Figura 59 - Representação gráfica da variância da matriz que contém os valores de R10, explicada por cada fator formado, após a discriminação das variáveis processuais recomendadas.

No final, as toneladas de ácido de cozimento (Coz\_Ácido), a carga de NaOH no estágio E (EE\_NaOH), e a carga de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no estágio P (EP\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foram as variáveis processuais que revelaram contribuições totalmente claras para os dois fatores, Figura 60 e Figura 61.

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

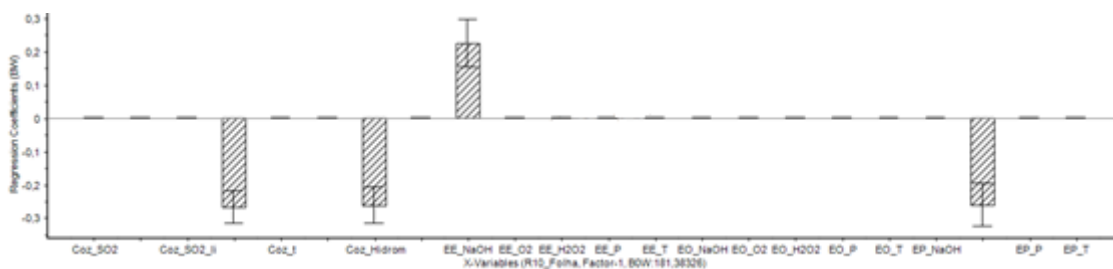


Figura 60 - Representação gráfica das variáveis processuais cuja contribuição para o fator 1, relativo ao modelo final encontrado para previsão de R10, é totalmente esclarecida.

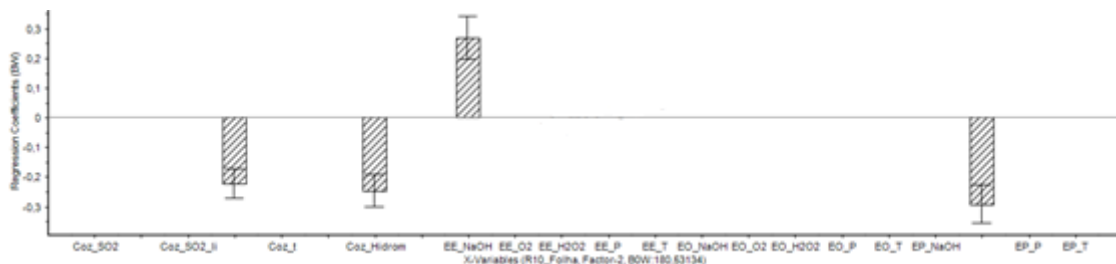


Figura 61 - Representação gráfica das variáveis processuais cuja contribuição para o fator 2, relativo ao modelo final encontrado para previsão de R10, é totalmente esclarecida.

### B.2.4. R18

A base de dados construída para o R18 compreende exatamente as mesmas amostras que a do R10 e, dada a proximidade entre estes dois parâmetros de qualidade, os *outliers* identificados foram exatamente os mesmos. Assim, para não se tornar repetitivo, e uma vez que as diferenças entre ambas as análises residiram somente na proximidade das curvas de calibração e validação finais e nas variáveis discriminadas, aqui serão somente apresentadas essas representações gráficas finais, Figura 62 e Figura 63.

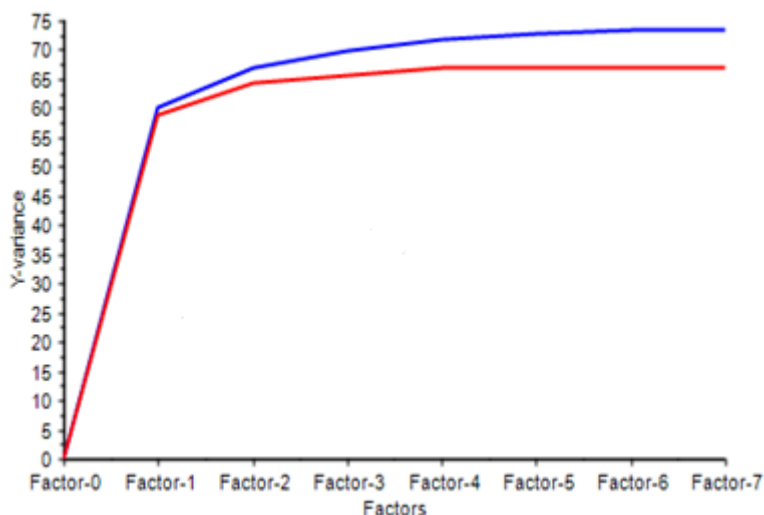


Figura 62 - Representação gráfica final da variância da matriz que contém os valores de R18, explicada por cada fator formado, após a discriminação das variáveis processuais recomendadas.

## Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel

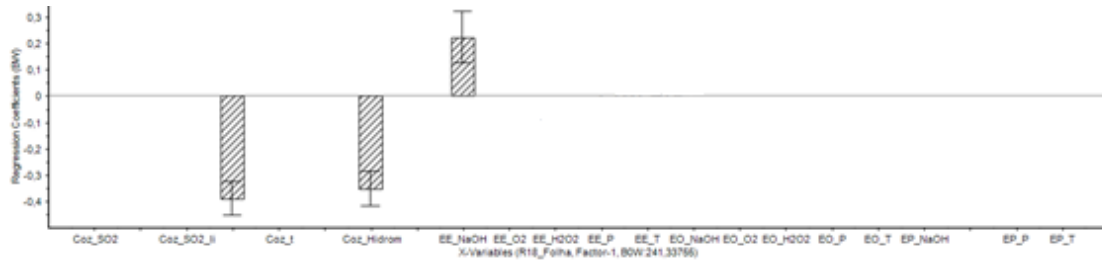


Figura 63 - Representação gráfica final das variáveis processuais cuja contribuição para o fator 1, relativo ao modelo final encontrado para previsão de R18, é totalmente esclarecida.

A previsão de R18 é conseguida com precisão através de somente 3 variáveis processuais, toneladas de ácido de cozimento (Coz\_Ácido), hidrómodulo (Coz\_Hidrom) e carga de NaOH no estágio E (EE\_NaOH), o que traduz a manutenção deste parâmetro num valor aproximadamente constante a partir do primeiro estágio de branqueamento.