



**Inês da Silva Ferreira
Mendes**

**Avaliação de sistemas de lavagem na linha de
branqueamento da pasta kraft**



**Inês da Silva Ferreira
Mendes**

**Avaliação de sistemas de lavagem na linha de
branqueamento da pasta kraft**

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 Doutor Dmitry Victorovitch Evtuguin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coorientação do Engenheiro António Gomes, Diretor de Produção Pasta e Energia de Cacia.

o júri

presidente

Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Maria da Graça Videira Sousa Carvalho
Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra

Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

À empresa The Navigator Company, na pessoa do Engenheiro José Nordeste, e ao Instituto da Floresta e Papel, RAIZ, na pessoa do Doutor Carlos de Pascoal Neto, pela oportunidade da realização deste estágio, disponibilizando todos os recursos necessários ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos orientadores, o Engenheiro António Gomes e o Professor Doutor Dmitry, por toda a dedicação e apoio, os meus sinceros agradecimentos.

Aos Engenheiros Vitor Tavares e Fábio Branco agradeço todo o tempo despendido, assim como todo o ensinamento e apoio prestados ao longo destes meses.

À Doutora Isabel Pinto e ao Engenheiro Luís Machado, pela ajuda e tempo despendido durante a minha estadia no RAIZ, o meu muito obrigada.

A todos os colegas de trabalho que conheci durante o estágio e que, direta ou indiretamente, me ajudaram ao longo deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

Aos meus pais por me possibilitarem a realização deste trabalho, bem como o apoio e incentivo constantes ao longo de todo o curso. Obrigada por tudo.

Aos meus amigos, que ao longo deste percurso me apoiaram diariamente e que contribuíram um pouco para aquilo que sou hoje. Deixo ainda um agradecimento especial à Daniela e ao Pedro Vieira pela amizade, experiências partilhadas e pelo apoio incansável a todas as horas.

Por fim, ao Pedro, por toda a paciência, apoio e carinho que me transmite diariamente. Que continuemos a celebrar muitas etapas da nossa vida em conjunto.

Deixo ainda um agradecimento a todas as pessoas não mencionadas acima, mas que contribuíram, por muito pouco que seja, para aquilo que sou hoje. A todos vocês, muito obrigada!

palavras-chave

Pasta kraft, *Eucalyptus globulus*, branqueamento, lavagem, eficiência, prensa de lavagem, *DD washer*, carga NaOH, brancura da pasta

resumo

Na produção de pasta kraft, a linha de branqueamento é uma etapa indispensável na obtenção de pastas com elevada brancura ISO. Este processo consiste em sucessivas etapas com dióxido de cloro ou hidróxido de sódio, com lavagem da pasta entre cada estágio. A otimização da linha de branqueamento $D_0E_P D_1 D_2$ de Cacia consiste na avaliação dos atuais equipamentos de lavagem (lavadores de tambor rotativo, prensa e difusores atmosféricos) identificando problemas de funcionamento e propondo-se alterações aos mesmos. Por fim, pretende-se diminuir a carga de dióxido de cloro no estágio D_2 , sem que a brancura final seja comprometida. A etapa de avaliação do sistema implementado foi baseada na análise da consistência das pastas recolhidas, do CQO das amostras coletadas e do consumo de NaOH entre 2013 e 2017. Em conjunto com a avaliação do sistema implementado, simularam-se, à escala laboratorial, prensas e *DD washers* para a determinação de relações entre o pH das pastas obtidas e o consumo de NaOH. Para o cumprimento do último objetivo, manipulando a carga de dióxido de cloro, analisaram-se as brancuras e os residuais de dióxido de cloro nas pastas resultantes. A partir da análise deste sistema, verificou-se que os lavadores do estágio D_0 necessitam de ser substituídos devido ao aumento do consumo de NaOH em $3,12 \text{ kg}\cdot\text{t}_{AD}^{-1}$, derivado do aumento de produção no branqueamento. No caso dos lavadores do estágio D_2 , as eficiências obtidas indicam a necessidade de reparar e/ou substituir os equipamentos, uma vez que os valores de Razão de Deslocamento Equivalente (EDR) obtidos se encontram fora da gama de 0,58 a 0,77. Para a substituição dos equipamentos de lavagem do estágio D_0 propôs-se a substituição da atual configuração (três lavadores de tambor rotativo) por três novas configurações (uma configuração sem o lavador 2, a substituição dos 3 lavadores por uma prensa ou por um *DD washer*). Verificou-se que os três casos traduziam uma diminuição da carga de hidróxido de sódio no estágio de extração posterior, respetivamente $7,15\pm 1,00 \text{ kg}\cdot\text{t}_{AD}^{-1}$, $9,25\pm 2,17 \text{ kg}\cdot\text{t}_{AD}^{-1}$ e $7,85\pm 1,02 \text{ kg}\cdot\text{t}_{AD}^{-1}$, com uma confiança de 95%. Relativamente aos lavadores do estágio D_2 , constatou-se que a substituição por um *DD washer* seria preferível a uma prensa devido às elevadas eficiências deste tipo de equipamento (EDR entre 0,808 e 0,939) face às prensas (EDR entre 0,393 e 0,564). No que diz respeito à diminuição da carga de ClO_2 no último estágio de branqueamento, conclui-se que para atingir uma brancura de 90,5 %ISO, uma carga aproximada de $2 \text{ kg}\cdot\text{t}_{AD}^{-1}$ é suficiente, identificando-se que a carga atual deste estágio se encontra em excesso. Sugere-se a redistribuição da carga de dióxido de cloro nos estágios D_0 e/ou D_1 , fixando a carga do mesmo reagente no estágio D_2 em $2 \text{ kg}\cdot\text{t}_{AD}^{-1}$. Desta forma, a substituição dos equipamentos do estágio D_0 permitirá uma redução da carga de NaOH e para o estágio D_2 foi identificado o potencial para redução dos consumos de dióxido de cloro, a confirmar futuramente recorrendo a ensaios industriais. Assim, a linha de branqueamento de Cacia pode ser otimizada, podendo levar a consideráveis reduções dos custos de produção e dos efluentes produzidos.

keywords

Kraft pulp, *Eucalyptus globulus*, bleaching, washing, efficiency, wash press, DD washer, NaOH charge, pulp brightness

abstract

In kraft pulp production, the bleaching sequence is an imperative step in obtaining high ISO pulp brightness. This sequence consists on several stages with chlorine dioxide or sodium hydroxide, with pulp washing between each stage. The optimization of Cacia bleaching sequence $D_0E_P D_1 D_2$ consists on evaluate the current washing equipment (washers, wash press and atmospheric diffusers) identifying operation problems and suggesting alternatives for this equipment. Finally, is intendend to reduce the chlorine dioxide charge on D_2 stage, without the final pulp brightness being compromised. The evaluation stage of the implemented system was based on the analysis of pulp consistency, in COD analysis of the samples collected and the analysis of the NaOH consumption between 2013 and 2017. At the same time as the evaluation of the implemented system, presses and DD washers were simulated at laboratory scale to determine the relationship between the pH of the pulp obtained and the NaOH consumption. To meet the last objective, by manipulating chlorine dioxide charge, the brightness and residuals of chlorine dioxide in the resulting pulps were analysed. From the analysis of this system, it was found that D_0 stage washers need to be replaced because of the increased NaOH consumption at $3,12 \text{ kg}\cdot\text{t}_{\text{AD}}^{-1}$ derived from increased bleaching pulp production. In the case of stage D_2 washers, the efficiencies obtained indicate the need to repair or replace the equipment, since the obtained equivalent displacement ratio (EDR) values are outside the range of 0.58 to 0.77. To replace the D_0 stage washers it was proposed to replace the current configuration (three rotary drum washers) with three new configurations (one configuration without the washer 2, replacing the 3 washers with a press or a DD washer). It was verified that the three cases imply a sodium hydroxide charge reduction on extraction stage, respectively $7,15 \pm 1,00 \text{ kg}\cdot\text{t}_{\text{AD}}^{-1}$, $9,25 \pm 2,17 \text{ kg}\cdot\text{t}_{\text{AD}}^{-1}$ and $7,85 \pm 1,02 \text{ kg}\cdot\text{t}_{\text{AD}}^{-1}$, with 95 % confidence. Related to the D_2 washers, it was found that a DD washer would be preferable to a wash press due to high efficiencies obtained (EDR between 0,808 and 0,939) compared to the wash press (EDR between 0,393 and 0,564). Regarding the decrease of ClO_2 charge in the last bleaching stage sequence, it was concluded that to achieve an 90,5 %ISO brightness, a charge of $2 \text{ kg}\cdot\text{t}_{\text{AD}}^{-1}$ is sufficient, identifying that the load of this stage is in excess. It is suggested the chlorine dioxide charge redistribution by D_0 and/or D_1 stages, setting in $2 \text{ kg}\cdot\text{t}_{\text{AD}}^{-1}$ the same reagent charge on D_2 stage. In this way, the substitution of D_0 washing equipment will allow a reduction of the NaOH charge and for D_2 stage it was found the potential to reduce the chlorine dioxide consumptions to be confirmed in the future with industrial tests. Thus, Cacia's bleaching line can be optimized, leading to considerable reductions in production costs and produced effluents.

Índice

| | |
|---|------|
| Índice..... | xi |
| Lista de Figuras..... | xiii |
| Lista de Tabelas..... | xv |
| Nomenclatura..... | xvii |
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1. Indústria papelreira..... | 1 |
| 1.2. The Navigator Company..... | 1 |
| 1.3. Motivação e objetivos..... | 2 |
| 1.4. Sinopse..... | 3 |
| 2. Revisão bibliográfica..... | 5 |
| 2.1. Matéria-prima..... | 5 |
| 2.1.1. Estrutura da madeira..... | 5 |
| 2.1.2. Composição química da madeira..... | 6 |
| 2.2. Processos de produção de pasta..... | 7 |
| 2.2.1. Processo kraft..... | 8 |
| 2.3. Branqueamento..... | 9 |
| 2.3.1. Reagentes químicos..... | 10 |
| 2.3.1.1. Dióxido de cloro..... | 11 |
| 2.3.1.2. Estágio de extração..... | 11 |
| 2.4. Sistemas de lavagem..... | 12 |
| 2.4.1. Difusão..... | 12 |
| 2.4.2. Sorção..... | 13 |
| 2.4.3. Princípios de lavagem..... | 13 |
| 2.4.3.1. Diluição/extração..... | 13 |
| 2.4.3.2. Deslocamento..... | 14 |
| 2.4.3.3. Desidratação compressiva..... | 15 |
| 2.4.3.4. Lavagem em multi-estágios..... | 15 |
| 2.4.3.5. Lavagem fracionada..... | 16 |
| 2.4.4. Parâmetros de lavagem..... | 16 |
| 2.4.4.1. Condições de operação..... | 17 |
| 2.4.4.2. Fator de diluição..... | 17 |
| 2.4.5. Eficiência de lavagem..... | 18 |
| 2.4.5.1. Rendimento de lavagem..... | 18 |
| 2.4.5.2. Razão de deslocamento..... | 18 |

| | | |
|----------|---|----|
| 2.4.5.3. | Razão de deslocamento equivalente | 18 |
| 2.4.5.4. | Fator de eficiência de Nordén | 19 |
| 2.4.5.5. | Fator de eficiência de Nordén modificado | 19 |
| 2.5. | Tipos de equipamentos de lavagem..... | 20 |
| 2.5.1. | Difusor atmosférico..... | 20 |
| 2.5.2. | Prensas de rolos..... | 21 |
| 2.5.3. | Lavador de tambor de deslocamento..... | 22 |
| 2.5.4. | Lavador de tambor rotativo | 23 |
| 3. | Parte experimental..... | 25 |
| 3.1. | Descrição da linha de branqueamento | 25 |
| 3.2. | Materiais e métodos..... | 27 |
| 3.2.1. | Análise de pastas | 27 |
| 3.2.2. | Simulação de um equipamento de lavagem | 27 |
| 3.2.2.1. | Simulação de uma prensa..... | 27 |
| 3.2.2.2. | Simulação de um lavador de tambor de deslocamento | 29 |
| 3.2.3. | Curvas de consumo de hidróxido de sódio..... | 30 |
| 4. | Resultados e discussão | 33 |
| 4.1. | Avaliação do sistema de lavagem da linha de branqueamento..... | 33 |
| 4.1.1. | Consistência | 33 |
| 4.1.2. | Avaliação do CQO | 34 |
| 4.1.3. | Parâmetros de eficiência..... | 35 |
| 4.1.4. | Avaliação da carga de NaOH no estágio de extração | 37 |
| 4.2. | Alternativas ao sistema de lavagem atual da linha de branqueamento..... | 38 |
| 4.2.1. | Estágio D ₀ | 39 |
| 4.2.1.1. | Configuração atual | 39 |
| 4.2.1.2. | Configuração sem a utilização do lavador 2 | 40 |
| 4.2.1.3. | Configuração com a utilização de um novo equipamento de lavagem | 42 |
| 4.2.2. | Estágio D ₂ | 47 |
| 4.3. | Redução da carga de dióxido de cloro no estágio D ₂ | 49 |
| 5. | Conclusão..... | 55 |
| 6. | Bibliografia | 57 |
| | Apêndices | 61 |
| | Apêndice A – Tabela de correção de pH..... | 61 |
| | Apêndice B – Redução da carga de dióxido de cloro no estágio D ₂ | 62 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Valores das vendas anuais de pasta para o mercado nacional e internacional, referentes aos anos de 2006 a 2015. Adaptado do Boletim Estatístico da Indústria Papeleira Portuguesa [1]... 1 | 1 |
| Figura 2 – Principais células constituintes das madeiras folhosas e das madeiras resinosas. Adaptado do livro Wood and cellulosic chemistry [8]..... 6 | 6 |
| Figura 3 – Estrutura molecular da celulose. Adaptado do livro Handbook of pulp [9]. 6 | 6 |
| Figura 4 – Estrutura das hemiceluloses predominantes nas madeiras folhosas. Na Figura A) encontra-se a estrutura molecular da xilana e na Figura B) a estrutura molecular da glucomanana. Adaptado do livro Handbook of pulp [9]. 7 | 7 |
| Figura 5 – Estruturas dos precursores da lenhina. Da esquerda para a direita o álcool p-hidroxicinâmico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico. Adaptado do livro Wood and cellulosic chemistry [8]. 7 | 7 |
| Figura 6 – Diagrama do processo de produção de pastas químicas, via processo kraft. Adaptado do website Mercer International Inc. [12]. 8 | 8 |
| Figura 7 – Representação esquemática da lavagem por diluição/extração. Adaptado do livro Handbook of pulp [9]. 14 | 14 |
| Figura 8 – Representação esquemática da lavagem por deslocamento. Adaptado do livro Handbook of pulp [9]..... 14 | 14 |
| Figura 9 – Representação esquemática da lavagem por desidratação compressiva. Adaptado do livro Handbook of pulp [9]..... 15 | 15 |
| Figura 10 – Representação esquemática de uma lavagem em contracorrente num sistema de lavagem de n estágios. Adaptado do livro Handbook of pulp [9]. 16 | 16 |
| Figura 11 – Representação esquemática de uma lavagem fracionada num sistema de dois estágios sem mistura intermédia. Adaptado do livro Handbook of pulp [9]. 16 | 16 |
| Figura 12 – Esquema de um equipamento de lavagem, baseado no que é apresentado no livro “Fibre Chemistry and Technology” in Chemical Pulping [7]. 17 | 17 |
| Figura 13 – Esquema de um difusor atmosférico de dois estágios. Adaptado do livro Handbook of pulp [9]. 21 | 21 |
| Figura 14 – Esquema de uma prensa de rolos. Adaptado do livro Handbook of pulp [9]. 21 | 21 |
| Figura 15 – Representação esquemática de um lavador de tambor de deslocamento de dois estágios. Adaptado do livro Handbook of pulp [9]. 22 | 22 |
| Figura 16 – Princípio de funcionamento de um lavador de tambor rotativo a vácuo. Adaptado do livro Pulping Chemistry and Technology [26]. 23 | 23 |
| Figura 17 – Esquema da linha de branqueamento D ₀ E _p D ₁ D ₂ da Direção Industrial de Cacia. 25 | 25 |
| Figura 18 – Esquema do protocolo de simulação de uma prensa..... 28 | 28 |

| | |
|--|----|
| Figura 19 – Esquema de um lavador de tambor de deslocamento de dois estágios utilizado no simulador WinGems..... | 29 |
| Figura 20 – Da esquerda para a direita, pasta sem ajuste de consistência e sem adição de químicos; pasta intermédia com adição de filtrado proveniente da prensa do estágio E _P para ajuste de consistência a 9,5 % e sem adição de químicos; pasta final após adição de H ₂ O ₂ e NaOH até pH final próximo de 12. | 32 |
| Figura 21 – Representação gráfica das consistências médias das correntes de pasta à entrada e saída de cada equipamento de lavagem presente na linha de branqueamento da Direção Industrial de Cacia..... | 33 |
| Figura 22 – Valores médios anuais da carga de hidróxido de sódio (NaOH) e da produção do branqueamento, desde o ano de 2013 até setembro de 2017..... | 38 |
| Figura 23 – Curvas de consumo de hidróxido de sódio referentes aos ensaios dos lavadores 1, 2 e 3. Os ensaios de reprodutibilidade P1/P2, P3/P4 e P5/P6 referem-se às pastas compostas do tipo 1 com consistências de 10,78 %, 10,29 % e 9,98 %, respetivamente. | 40 |
| Figura 24 – Curvas de consumo de hidróxido de sódio referentes aos ensaios dos lavadores 1 e 3. Os ensaios de reprodutibilidade P7/P8, P9/P10 e P11/P12 referem-se às pastas compostas do tipo 2 com consistências de 11,61 %, 12,22 % e 12,22 %, respetivamente. | 41 |
| Figura 25 – Curvas de consumo de hidróxido de sódio referentes aos ensaios das prensas. Os ensaios de reprodutibilidade P13/P14, P15/P16 e P17/P18 referem-se às pastas com consistências de saída de 32,36 %, 30,12 % e 29,83 %, respetivamente. | 45 |
| Figura 26 – Curvas de consumo de hidróxido de sódio referentes aos ensaios dos lavadores de tambor de deslocamento. Os ensaios de reprodutibilidade P19/P20, P21/P22 e P23/P24 referem-se às pastas com consistências de saída de 20,93 %, 12,93 % e 15,53 %, respetivamente. | 46 |
| Figura 27 – Curvas de consumo de hidróxido de sódio das pastas referentes à configuração atual (P1), à configuração sem o lavador 2 (P10), à prensa (P14) e ao DD washer (P23)..... | 47 |
| Figura 28 – Representação gráfica da brancura e do PC number em função da carga de ClO ₂ aplicada no estágio D ₂ , para cada ensaio. Os ensaios 1 a 3 encontram-se ordenados no sentido descendente dos gráficos, respetivamente. Os pontos sem preenchimento correspondem aos valores obtidos para a carga da fábrica aquando a recolha das amostras..... | 52 |
| Figura 29 – Relação entre a variação da brancura, do estágio D ₂ com o estágio D ₁ , e a carga de dióxido de cloro aplicada no estágio D ₂ . As reações com dióxido de cloro foram realizadas num banho termostático a 75°C durante 70 minutos. Os pontos sem preenchimento correspondem aos valores obtidos para a carga da fábrica aquando a recolha das amostras. | 53 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Funções, vantagens e desvantagens dos reagentes químicos utilizados atualmente no branqueamento das pastas kraft da DIC [4, 7]. | 10 |
| Tabela 2 – Valores de referência para as consistências (N), tempos de residência na torre (t_r), temperaturas (T) e pH final, para três estágios de dióxido de cloro [9]. | 11 |
| Tabela 3 – Valores de referência para a consistência, tempo de residência na torre, temperatura e cargas de reagentes para um estágio E_p [9]. | 12 |
| Tabela 4 – Tipo de ensaios e respectivas normas utilizados na análise das pastas recolhidas na linha de branqueamento da Direção Industrial de Cacia. | 27 |
| Tabela 5 – Valores médios obtidos, e respetivos desvios-padrões, para o CQO das pastas, filtrado dos equipamentos de lavagem e valor médio ponderado, e respetivo desvio-padrão, do CQO do líquido de lavagem utilizado em cada equipamento de lavagem, referentes aos lavadores de tambor rotativo. | 34 |
| Tabela 6 – Valores médios obtidos, e respetivos desvios-padrões, para o CQO das pastas, filtrado dos equipamentos de lavagem e valor médio ponderado, e respetivo desvio-padrão, do CQO do líquido de lavagem utilizado em cada equipamento de lavagem, referentes à prensa e aos difusores atmosféricos. | 35 |
| Tabela 7 – Valores para o FD, a RD, o Y e a EDR para os lavadores de tambor rotativo a vácuo, determinados a partir dos caudais retirados dos caudalímetros em linha, e das consistências e CQO determinados experimentalmente e representados na Figura 21 e na Tabela 5, respetivamente. | 35 |
| Tabela 8 – Valores para o FD, a RD, o Y e a EDR para a prensa E_p e os difusores atmosféricos das torres 11 e 13, determinados a partir dos caudais retirados dos caudalímetros em linha, e das consistências e CQO determinados experimentalmente e representados na Figura 21 e na Tabela 6, respetivamente..... | 36 |
| Tabela 9 – Percentagem de cada lavador na amostra composta tipo 1. Valores das consistências da amostra composta tipo 1 em cada ensaio e valores de pH médios, medidos a 25 °C após a diluição com filtrado proveniente da prensa E_p , das pastas quando a carga de H_2O_2 é de $4,5kg \cdot t_{AD}^{-1}$ e a carga de NaOH é nula. | 39 |
| Tabela 10 – Percentagem de cada lavador na amostra composta tipo 2. Valores das consistências da amostra composta tipo 2 em cada ensaio e valores de pH médios, medidos a 25 °C após a diluição com filtrado proveniente da prensa E_p , das pastas quando a carga de H_2O_2 é de $4,5kg \cdot t_{AD}^{-1}$ e a carga de NaOH é nula. | 41 |
| Tabela 11 – Vantagens e desvantagens de equipamentos de lavagem, prensa e lavador de tambor de deslocamento [7, 9]. | 43 |

Tabela 12 – Valores obtidos para consistências, CQO, parâmetros de eficiência e pH médio, medido a 25 °C após a diluição com filtrado proveniente da prensa E_P, das pastas finais, quando a carga de H₂O₂ é 4,5kg·t_{AD}⁻¹ e a carga de NaOH é nula, das prensas simuladas em laboratório..... 43

Tabela 13 – Valores obtidos para consistências, CQO, parâmetros de eficiência e pH médio, medido a 25 °C após a diluição com filtrado proveniente da prensa E_P, das pastas finais, quando a carga de H₂O₂ é 4,5kg·t_{AD}⁻¹ e a carga de NaOH é nula, dos DD washers simulados em laboratório. 44

Tabela 14 – Valores obtidos para consistências, CQO e parâmetros de eficiência dos equipamentos simulados..... 48

Tabela 15 – Tempos de retenção estimados consoante os caudais e consistências obtidas. 49

Tabela 16 – Valores médios obtidos para os OXE de cada estágio das duas ramificações da linha de branqueamento. 49

Tabela 17 – Valores das brancuras ISO iniciais das pastas a branquear e valores da carga fabril no estágio D₂ a aplicar nas mesmas pastas..... 50

Tabela 18 – Valores do cloro residual, percentagem de cloro e de dióxido de cloro consumido para cada reação em cada ensaio. As pastas destacadas referem-se aquelas cujas cargas correspondem às utilizadas na DIC aquando a recolha das amostras. 51

Tabela 19 – Tabela de correção do pH à entrada do estágio de extração, para diferentes temperaturas, retirada do artigo de Reid e Morissette [29]. 61

Tabela 20 – Valores médios do índice kappa (IK) antes e após cada estágio da linha de branqueamento. 62

Nomenclatura

Abreviaturas

| | |
|----------------|--|
| D ₀ | Primeiro estágio de dióxido de cloro |
| D ₁ | Segundo estágio de dióxido de cloro |
| D ₂ | Último estágio de dióxido de cloro |
| Dif | Difusor |
| E _P | Estágio de extração alcalina com hidróxido de sódio e peróxido de hidrogénio |
| IK | Índice kappa |
| Lav | Lavador |
| T _i | Torre i (i ∈ {7, 10, 11, 13}) |

Acrónimos

| | |
|-----|------------------------------------|
| AOX | <i>Adsorbable Organic Halogens</i> |
| CQO | Carência Química de Oxigénio |
| DD | <i>Drum displacer</i> |
| DIC | Direção Industrial de Cacia |
| ECF | <i>Elemental Chlorine Free</i> |
| OXE | <i>Oxidation Equivalent</i> |
| PC | <i>Post Color</i> |

Índices inferiores

| | |
|--------|---|
| AD | <i>Air Dry</i> |
| antes | Antes da reação |
| bs | Base Seca |
| depois | Depois da reação |
| F | Corrente de filtrado |
| in | Corrente de entrada no equipamento |
| j | Corrente do equipamento (j ∈ {in, out}) |
| max | Máximo |
| med | Médio |
| out | Corrente de saída do equipamento |
| std | <i>Standard</i> |
| WL | Corrente do líquido de lavagem |

Letras gregas

| | | |
|------|---|------|
| ΔISO | Varição da brancura entre o estágio D ₂ e o estágio D ₁ | %ISO |
|------|---|------|

Letras romanas

| | | |
|----------------------------|---|---|
| A | Quantidade de substância sorvida pela pasta | $\text{kg}\cdot\text{t}_{\text{bs}}^{-1}$ |
| C | Concentração | $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| c_i | Carência Química de Oxigênio em i ($i \in \{\text{F, in, out, WL}\}$) | $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ |
| $\overline{c_{\text{WL}}}$ | Carência Química de Oxigênio ponderada do líquido de lavagem | $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ |
| D | Coefficiente de difusão | $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ |
| DCF | Fator de correção para a descarga | - |
| E | Fator de eficiência de Nordén | - |
| E_{10} | Fator de eficiência de Nordén modificado | - |
| EDR | Razão de deslocamento equivalente | - |
| F | Caudal de filtrado | $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ |
| FD | Fator de diluição | $\text{m}^3\cdot\text{t}_{\text{AD}}^{-1}$ |
| ICF | Fator de correção para a entrada | - |
| J | Fluxo de difusão | $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| K | Coefficiente de absorção | - |
| K_e | Constante de equilíbrio | $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ |
| L_i | Razão entre o líquido e a pasta em i ($i \in \{\text{D, V}\}$) | - |
| L_j | Caudal de líquido que acompanha a pasta em j ($j \in \{\text{in, out}\}$) | $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ |
| m_{seca} | Massa seca | g |
| N | Consistência | % |
| P | Caudal de pasta | $\text{t}_{\text{AD}}\cdot\text{h}^{-1}$ |
| P_i | Pasta número i ($i = 1, 2, 3, \dots, 24$) | - |
| R | Refletância | - |
| RD | Razão de deslocamento | - |
| S | Coefficiente de dispersão | - |
| T | Temperatura | $^{\circ}\text{C}$ |
| t | Tempo | s |
| t_r | Tempo de residência na torre | min |
| V | Volume | cm^3 |
| WL | Caudal do líquido de lavagem | $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ |
| x | Posição | m |
| Y | Rendimento de lavagem | % |

1. Introdução

Neste primeiro capítulo é apresentado um pequeno resumo sobre a indústria papelreira e a empresa The Navigator Company, bem como da motivação e objetivos que levaram à realização deste trabalho. Por último, apresenta-se uma sinopse dos restantes capítulos desta dissertação.

1.1. Indústria papelreira

A indústria papelreira está envolvida em praticamente todo o ciclo de vida dos produtos que dão origem ao papel, com início na produção da matéria-prima, passando pela sua exploração e transformação em pasta de papel, e terminando na produção de diferentes tipos de papel [1].

A nível europeu, Portugal é o terceiro maior produtor de pasta de papel (com cerca de 2,7 milhões de toneladas em 2015) e também o terceiro maior produtor de pastas químicas, tendo em conta que não são produzidas pastas mecânicas a nível nacional [1].

Considerando apenas a pasta disponibilizada para mercado (e não integrada), e como se pode observar na Figura 1, verifica-se que se destina maioritariamente para exportação, ficando cerca de 100 mil toneladas para consumo nacional, cerca de 8% das vendas totais [1].

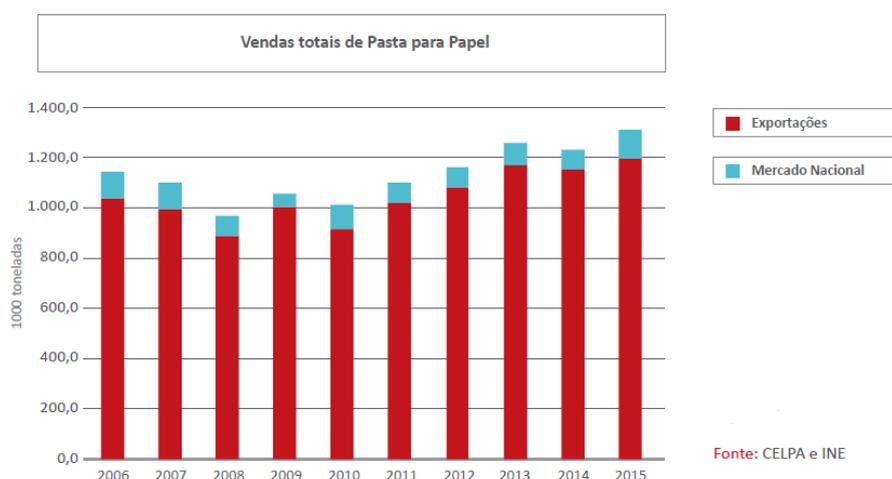


Figura 1 – Valores das vendas anuais de pasta para o mercado nacional e internacional, referentes aos anos de 2006 a 2015. Adaptado do Boletim Estatístico da Indústria Papelreira Portuguesa [1].

1.2. The Navigator Company

Na década de 50, mais precisamente no ano de 1953, a antiga Companhia Portuguesa de Celulose inicia a produção de pasta kraft de pinho em Cacia, dando em 1957 início à produção de pasta branqueada pelo processo kraft utilizando madeira de eucalipto, tornando-se pioneira neste campo. Atualmente, a produção da pasta de papel tem como matéria-prima principal o *Eucalyptus globulus* [2].

Até aos dias de hoje, a atual The Navigator Company, teve na sua estrutura societária várias modificações, adquirindo para o grupo múltiplas empresas, tal como a Soporcel em 2001 [2].

No que toca à investigação e desenvolvimento do grupo The Navigator Company, o mesmo é assegurado pelo Instituto da Floresta e Papel, RAIZ, em parceria com Universidades e demais institutos [2].

Atendendo à preponderância da energia térmica no processo de produção de pasta de papel, a Direção Industrial de Cacia possui centrais termoelétricas e de cogeração a biomassa, que permitem reduzir a emissão de dióxido de carbono para a atmosfera, dado que, por outro lado, a biomassa utiliza CO₂ para o crescimento celular [2].

Toda a companhia é certificada no Sistema de Gestão da Qualidade (ISO 9001), no Sistema de Gestão Ambiental (ISO 14001) e no Sistema de Gestão de Segurança e Saúde no Trabalho (OHSAS 18001), através de auditorias realizadas anualmente por entidades independentes, externas e acreditadas, sendo a empresa situada na vila de Cacia a primeira do grupo a obter estas certificações [2].

1.3. Motivação e objetivos

A pasta branca produzida pela The Navigator Company Cacia é considerada uma das melhores pastas para a produção de papéis decor, papéis para cigarros e *tissue* de alta qualidade, devido às suas propriedades mecânicas únicas. Para tal, diversos parâmetros são analisados diariamente, de forma a garantir o controlo do processo de produção.

Uma das principais fases do processo de produção de pasta centra-se na sua lavagem, onde são removidos os compostos indesejáveis dissolvidos. Desta forma, a eficiência dos equipamentos de lavagem é um parâmetro de extrema importância, pois afeta o consumo de reagentes de branqueamento, bem como a brancura da pasta. Assim, em parceria com a The Navigator Company no âmbito da conclusão do Mestrado em Engenharia Química, espera-se desenvolver um trabalho de otimização da linha de branqueamento da Direção Industrial de Cacia (DIC).

Metodologicamente, propõe-se que o trabalho seja dividido em três fases. A primeira fase consiste numa avaliação do sistema de lavagem atual da linha de branqueamento da fábrica de Cacia, determinando a eficiência dos equipamentos de lavagem utilizados. Posteriormente, após a análise dos equipamentos e a identificação dos problemas existentes, tem-se por objetivo definir alternativas mais eficientes para estes. Por fim, são realizadas simulações de forma a diminuir a carga de dióxido de cloro no último estágio de branqueamento, sem que a brancura final das pastas seja comprometida.

1.4. Sinopse

O presente trabalho está dividido em cinco capítulos, tal como descrito em seguida.

O primeiro capítulo refere-se à introdução, na qual foi feito um pequeno resumo da indústria papelreira e da empresa The Navigator Company, sendo apresentada ainda a motivação e os objetivos desta dissertação. No segundo capítulo encontra-se a revisão bibliográfica onde se expõe os conteúdos necessários ao trabalho em estudo. No terceiro capítulo descreve-se a linha de branqueamento da fábrica, bem como os materiais e métodos utilizados nos ensaios realizados às amostras recolhidas na mesma. No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo do trabalho, bem como a sua discussão. Por último, no quinto capítulo, são apresentadas as conclusões deste trabalho e são dadas sugestões para trabalho futuro.

2. Revisão bibliográfica

Ao longo deste capítulo apresentam-se os conceitos necessários à compreensão de todo o trabalho, nomeadamente a lavagem e o branqueamento das pastas. O processo kraft utilizado na Direção Industrial de Cacia é, igualmente, apresentado e descrito bem como as particularidades da matéria-prima utilizada neste site.

2.1. Matéria-prima

A produção de pasta de papel pode utilizar diversas espécies de madeira como matéria-prima, tais como *Betula pendula*, *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urograndis*, *Eucalyptus globulus*, entre outras [3]. No entanto, estas apresentam diferentes conteúdos de lenhina o que faz com que algumas apresentem maior propensão ao cozimento e branqueamento em relação a outras. Em termos comparativos, as madeiras folhosas têm maior facilidade de branqueamento em relação às madeiras resinosas, devido à menor quantidade de lenhina na sua constituição [4].

As madeiras folhosas, mais precisamente as espécies *Eucalyptus*, constituem a principal matéria-prima utilizada na produção de pasta na Península Ibérica, ocupando cerca de 812 mil hectares de floresta em Portugal continental (cerca de 9 % do território nacional). Dentro destas espécies, o *Eucalyptus globulus* é a mais utilizada para a produção de papel de impressão e de escrita, devido às fibras de comprimento curto que têm na sua constituição e que facilitam o cozimento e o branqueamento desta madeira [1- 3, 5].

2.1.1. Estrutura da madeira

As madeiras folhosas são constituídas por diferentes tipos de células (Figura 2), distinguindo-se das resinosas por conterem vasos na sua constituição, cuja função é o transporte de seiva ao longo da árvore. Além dos vasos, as folhosas têm também na sua constituição células parênquima e raios, cujas funções são de armazenamento, e fibras, cuja função é o suporte [6-7].

Todas as células têm na sua constituição uma parede celular, a qual é estruturada em diversas camadas, a parede primária (P) e a parede secundária (S), sendo que esta está subdividida em três camadas (S₁, S₂ e S₃). No espaço disponível entre as diferentes células encontra-se a lamela média (M) que mantém as células unidas [7].

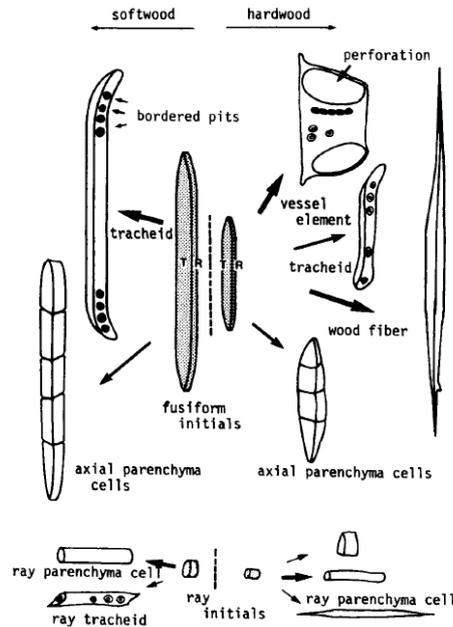


Figura 2 – Principais células constituintes das madeiras folhosas e das madeiras resinosas. Adaptado do livro *Wood and cellulosic chemistry* [8].

2.1.2. Composição química da madeira

Apesar da composição química variar entre células, os seus principais constituintes são a celulose, as hemiceluloses, a lenhina e os compostos extratáveis [7, 9].

A celulose é um homopolímero linear (Figura 3), composto por unidades de β -D-glucopirranose, sendo o principal constituinte da madeira. Pode existir na forma amorfa ou cristalina e o seu grau de polimerização pode atingir os 10 mil na madeira inalterada, sendo menor que mil nas pastas kraft branqueadas [6-7].

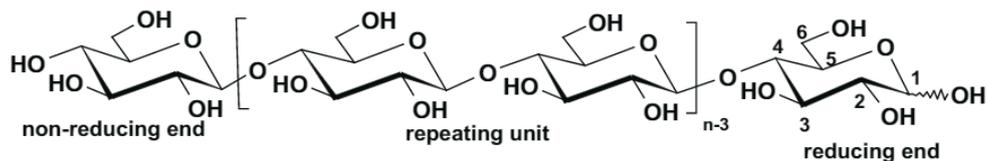


Figura 3 – Estrutura molecular da celulose. Adaptado do livro *Handbook of pulp* [9].

As hemiceluloses são um grupo de polímeros constituídos por açúcares, em que as unidades de repetição podem variar entre pentoses ou hexoses, dependendo se os monossacarídeos contêm cinco ou seis carbonos, respetivamente. No caso das madeiras folhosas, as hemiceluloses mais abundantes são as xilanas, seguindo-se de um pequeno conteúdo de glucomananas (Figura 4). A presença destes compostos na pasta de papel faz com que o seu rendimento aumente, tal como a resistência do papel formado [6].

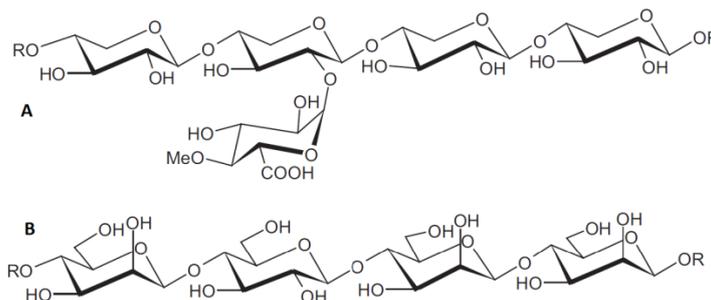


Figura 4 – Estrutura das hemiceluloses predominantes nas madeiras folhosas. Na Figura A) encontra-se a estrutura molecular da xilana e na Figura B) a estrutura molecular da glucomanana. Adaptado do livro *Handbook of pulp* [9].

A lenhina é um polímero aromático complexo, amorfo e forma uma estrutura tridimensional através de reações de adição entre três álcoois precursores, o álcool p-cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico (Figura 5), e dá a cor acastanhada à pasta crua. Apesar de existirem três precursores, apenas os derivados do álcool coniferílico e do álcool sinapílico se encontram predominantemente na constituição das madeiras folhosas [6, 9].

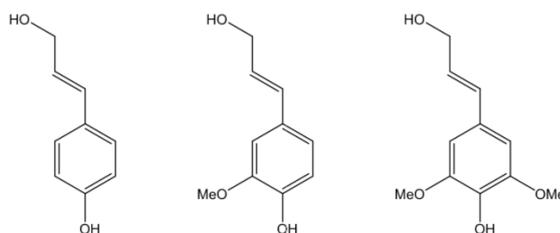


Figura 5 – Estruturas dos precursores da lenhina. Da esquerda para a direita o álcool p-hidroxicinâmico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico. Adaptado do livro *Wood and cellulosic chemistry* [8].

Já os compostos extratáveis, solúveis em solventes orgânicos, estão presentes em pequenas quantidades, sendo maioritariamente resinas, compostos terpênicos, ácidos gordos e ésteres. Uma parte dos compostos extratáveis de origem polifenólica são solúveis em soluções aquosas de metanol [7].

2.2. Processos de produção de pasta

A produção de pasta branca consiste em reduzir a matéria-prima a apenas fibras, por remoção da lenhina presente nesta [7, 9]. O decréscimo no rendimento da pasta, bem como nas propriedades desta, deve-se à remoção da lenhina e à degradação e dissolução parcial das hemiceluloses, o que implica o aumento do consumo de reagentes químicos [3]. No processo de branqueamento, este aumento é derivado da elevada reatividade da ligação dupla do ácido hexenurónico com os reagentes, nomeadamente o dióxido de cloro, originando reações colaterais indesejadas [10-11].

Através de processos químicos, semi-químicos, químico-mecânicos ou mecânicos, é possível produzir diferentes tipos de pasta de papel que, conseqüentemente, originarão diferentes produtos finais [6].

2.2.1. Processo kraft

O processo kraft (ou processo ao sulfato), apresentado esquematicamente na Figura 6, é um processo químico conhecido pela reutilização e recirculação quer de correntes processuais quer de energia. No entanto, apresenta algumas desvantagens, como as emissões odorosas provocadas pela presença de formas reduzidas de enxofre e os baixos rendimentos em pasta face às pastas mecânicas [6-7].

Tal como se observa na Figura 6, no processo de fabrico, após se transformarem os toros em aparas, estas são alimentadas ao digestor onde vão cozer, a pressão e temperatura elevadas, juntamente com o licor de cozimento, constituído por licor branco (hidróxido de sódio e sulfureto de sódio), licor negro fraco, água e vapor condensado das aparas. Após sair do digestor, a pasta é lavada e crivada, sendo de seguida armazenada enquanto o licor negro é enviado para recuperação química. Das torres de armazenamento, a pasta segue para a linha de branqueamento onde vai ser sucessivamente branqueada e lavada. Findo este procedimento, a pasta vai ser seca e armazenada, esperando a sua transformação em papel [7, 9].

Neste processo, um dos principais parâmetros no cozimento é a dimensão das aparas de madeira, não descurando a temperatura e o pH, essenciais ao seu cozimento. Uma apara industrial apresenta, geralmente, um comprimento de 15 a 20 mm, uma largura de 12 a 25 mm e uma espessura de 3 a 6 mm. Relativamente à temperatura de cozimento, esta varia entre 155 e 180 °C, enquanto que o pH inicial e final se mantêm em 14 e 11, respetivamente [6, 10-11].

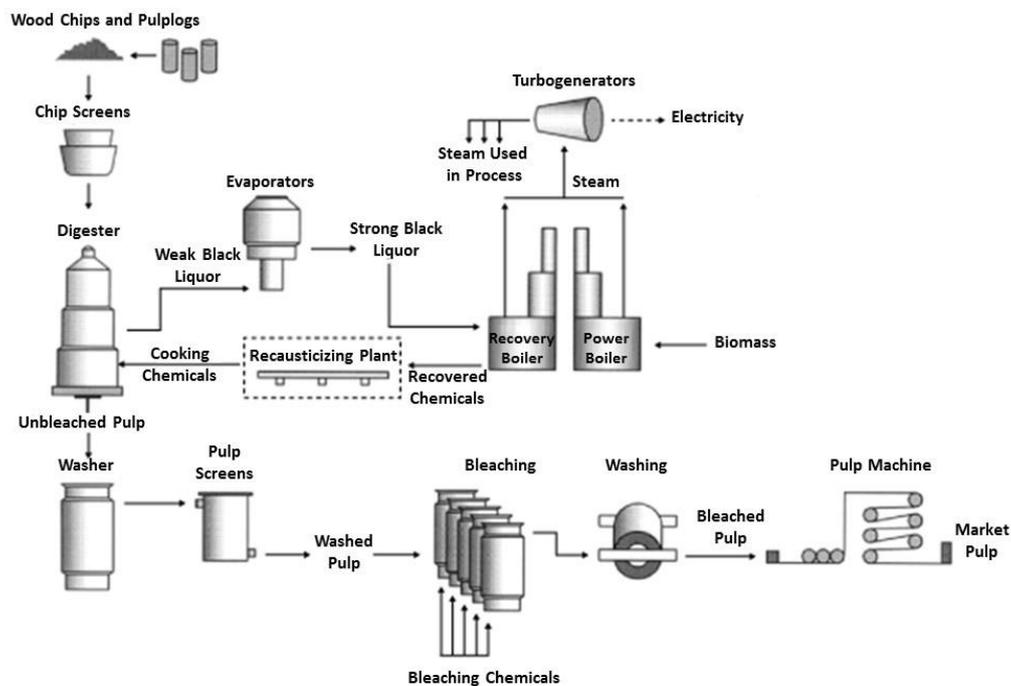


Figura 6 – Diagrama do processo de produção de pastas químicas, via processo kraft. Adaptado do *website* Mercer International Inc. [12].

Terminado o cozimento, o licor resultante (licor negro fraco) entra num ciclo de recuperação com os seguintes passos [6, 9]:

1 – Concentrar o licor negro recorrendo à evaporação.

2 – Combustão do licor negro forte para originar o *smelt* (químicos inorgânicos), que dissolvido em licor branco fraco origina o licor verde, e recuperação de subprodutos, nomeadamente vapor que, após passar pela turbina, origina energia.

3 – Preparação do licor branco a partir do licor verde, conversão do carbonato de sódio (Na_2CO_3) a hidróxido de sódio (NaOH) usando hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que é recuperado como carbonato de cálcio (CaCO_3) de acordo com as reações químicas apresentadas nas Equações (1) e (2).



4 – Remoção do precipitado através da filtração do licor branco. O precipitado (CaCO_3) vai calcinar no forno da cal formando o óxido de cálcio (CaO) – Equação (3).



2.3. Branqueamento

O branqueamento das pastas de papel é um processo químico que visa aumentar a brancura da pasta, sem comprometer as propriedades físicas do papel, tal como a resistência mecânica. Nesta fase do processo, os químicos e a pasta são adicionados às torres de branqueamento onde vão reagir, sendo que entre cada estágio de branqueamento existe um estágio de lavagem. Neste serão removidos os compostos orgânicos e inorgânicos indesejáveis da pasta e os residuais dos reagentes químicos do estágio [4, 13].

Existem certos parâmetros a ter em atenção aquando do branqueamento da pasta, nomeadamente a sua brancura e a reversão desta. Uma das causas da reversão da brancura é a presença de cromóforos e cromogéneos, gerados através de reações de condensação e de degradação. Outro aspeto que pode provocar a reversão da brancura é a remoção deficiente da lenhina residual, que pode resultar de uma má lavagem. No entanto, a brancura final da pasta não é definitiva, pois certos agentes externos, tais como a luz, a humidade, a temperatura, entre outros, podem acelerar o processo de reversão de brancura [4]. Salienta-se ainda o papel negativo dos ácidos hexenurónicos, uma vez que estes são uma fonte de grupos cromóforos e têm um efeito negativo na estabilidade da brancura da pasta [14-16].

A reversão da brancura da pasta pode ser definida como a perda de brancura da mesma ou através do *post color (PC) number*, que é definido pelas Equações (4) e (5) [17].

$$\text{PC number} = 100 \times \left(\frac{K}{S_{\text{após agente}}} - \frac{K}{S_{\text{antes agente}}} \right) \quad (4)$$

Onde,

$$K/S = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (5)$$

Verifica-se que R (refletância (brancura)) aproxima-se de R_{∞} quando a folha de pasta aproxima-se da espessura infinita, por exemplo, acima de $500 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ [17].

2.3.1. Reagentes químicos

Para se obterem pastas com elevada brancura, é necessário que os reagentes químicos utilizados no branqueamento sejam seletivos para a oxidação/remoção da lenhina. Existem diversos reagentes que podem ser utilizados numa sequência de branqueamento, apesar de terem reatividades diferentes [4, 9]. Na Tabela 1, são apresentados os reagentes químicos utilizados atualmente na linha de branqueamento *Elemental Chlorine Free* (ECF) da DIC e as respetivas funções, vantagens e desvantagens [4].

Tabela 1 – Funções, vantagens e desvantagens dos reagentes químicos utilizados atualmente no branqueamento das pastas kraft da DIC [4, 7].

| Reagente | Fórmula química | Designação do estágio | Funções | Vantagens | Desvantagens |
|------------------------|------------------------|-----------------------|--|--|--|
| Dióxido de cloro | ClO_2 | D | Oxidação, branqueamento e solubilização da lenhina | A pasta atinge uma elevada brancura sem perder resistência | Produção no local; altamente corrosivo; formação de organoclorados |
| Hidróxido de sódio | NaOH | E | Solubilização da lenhina | Reagente efetivo | Escurece a pasta |
| Peróxido de hidrogénio | H_2O_2 | P | Oxidação e remoção dos cromóforos da lenhina | Facilidade de utilização; branqueamento e remoção de grupos cromóforos | Possível perda de resistência na pasta |

Tal como se observa na Tabela 1, quer o dióxido de cloro quer o peróxido de hidrogénio são reagentes oxidantes, ou seja, aceitam eletrões oxidando as espécies com que reagem. A capacidade de oxidação pode ser expressa através dos *Oxidation Equivalent* (OXE) (um OXE é igual a uma mol de eletrões transferida durante a oxidação), o que permite comparar diferentes reagentes oxidantes [4].

As Equações (6) e (7) traduzem a capacidade oxidativa do dióxido de cloro e do peróxido de hidrogénio [4].





2.3.1.1. Dióxido de cloro

O dióxido de cloro é um agente oxidante muito eficaz e seletivo que, quando se reduz ao íon cloreto (Cl^-), liberta 5 elétrons (Equação (4)). Este reagente pode ser usado como agente deslenhificante ou como agente branqueador [4].

No caso da Direção Industrial de Cacia, a sequência de branqueamento incorpora três estágios de branqueamento com dióxido de cloro. Na Tabela 2, encontram-se os valores de referência para estes estágios, no que toca a consistências, tempos de residência na torre (tempos de reação), temperaturas e pH final de estágio.

Tabela 2 – Valores de referência para as consistências (N), tempos de residência na torre (t_r), temperaturas (T) e pH final, para três estágios de dióxido de cloro [9].

| Estágio | D ₀ | D ₁ | D ₂ |
|-------------|----------------|----------------|----------------|
| N, % | 10-14 | 10-14 | 11-14 |
| t_r , min | 30-60 | 120-240 | 120-240 |
| T, °C | 40-60 | 70 | 70-85 |
| pH final | 2,0-4,0 | 3,5-5,0 | 3,5-5,0 |

É de salientar que, tal como referido na Tabela 1, o dióxido de cloro tem de ser produzido no local, devido à sua instabilidade em fase gasosa, pelo que deve ser armazenado como solução de aproximadamente $10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ [4].

Este reagente é produzido sob vácuo de acordo com o método SVP-SCW, através da redução do íon clorato (ClO_3^-) em meio ácido, sendo que o agente de redução utilizado é o metanol (CH_3OH) na DIC, traduzido na Equação (8). A elevada acidez do meio resulta na formação do produto secundário, o sexquissulfato de sódio ($\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$), que quando dissolvido em água quente através de duas filtrações em série, origina o sulfato de sódio e o ácido sulfúrico – Equação (9) [18].



2.3.1.2. Estágio de extração

O hidróxido de sódio é um reagente utilizado no estágio de extração, cujos objetivos passam pela remoção da lenhina solubilizada no estágio anterior, assim como a reativação da lenhina residual para a próxima oxidação através da formação de novos grupos fenólicos. Este reagente pode ser combinado com oxigénio e/ou peróxido de hidrogénio, proporcionando assim um aumento da oxidação da lenhina e um decréscimo na quantidade de hidróxido de sódio residual [4].

Os valores de referência para um estágio de extração encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de referência para a consistência, tempo de residência na torre, temperatura e cargas de reagentes para um estágio E_P [9].

| Estágio | E_P |
|---|-------|
| N, % | 10-12 |
| t_r , min | 60-90 |
| T, °C | 70-90 |
| Carga de NaOH, $\text{kg} \cdot \text{t}_{\text{BS}}^{-1}$ | 15-30 |
| Carga de H_2O_2 , $\text{kg} \cdot \text{t}_{\text{BS}}^{-1}$ | 3 |

2.4. Sistemas de lavagem

Os sistemas de lavagem têm como principal objetivo a remoção do material orgânico e inorgânico indesejado que se encontra solubilizado no líquido que acompanha a pasta, bem como os residuais de reagentes químicos que acompanham a pasta e, também, a diminuição do *carryover* destas substâncias para o estágio seguinte [7, 17]. A sua lavagem baseia-se na substituição do líquido que acompanha a pasta por outro, que pode ser água limpa ou um filtrado, e que tem uma concentração de material orgânico e/ou inorgânico inferior à do líquido da pasta, proveniente de outra lavagem [4, 9].

Tendo em conta as preocupações ambientais, é essencial diminuir o consumo de água fresca na lavagem da pasta. Assim, aposta-se na recirculação de filtrados, permitindo diminuir os *Adsorbable Organic Halogens* (AOX) nos efluentes e a quantidade destes na pasta, promovendo o aumento da brancura da pasta [4].

Os benefícios que a lavagem da pasta acarreta são diversos, tais como a diminuição do consumo de reagentes químicos no estágio de branqueamento seguinte, a maximização da recuperação de substâncias orgânicas para que sejam futuramente processadas ou incineradas, a limitação da transferência de massa entre os diversos estágios do processo ou a obtenção de pasta livre de impurezas, entre outros [9, 19].

Existem dois princípios que são essenciais para compreender os sistemas de lavagem, a difusão e a sorção.

2.4.1. Difusão

A difusão é o mecanismo que controla a troca de substâncias entre dois locais, visando a equalização das concentrações em ambos. Na lavagem da pasta, a difusão consiste na troca de substâncias dissolvidas no licor que circunda as fibras e aquele que está preso no seu interior [9].

Este mecanismo tem por base a Primeira (Equação (10)) e a Segunda Lei de Fick (Equação (11)) que traduzem, respetivamente, a transferência de massa por difusão e o tempo necessário para igualar as concentrações em dois locais através da difusão [9].

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (10)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (11)$$

Verifica-se que tanto o fluxo de difusão de determinada substância como o tempo necessário para equalizar as concentrações são dependentes do coeficiente de difusão. Este coeficiente depende de diversos fatores, tais como o pH, a temperatura, a substância a difundir, o conteúdo de lenhina nas paredes celulares das fibras, entre outros [9]. Constata-se ainda que à medida que a temperatura aumenta, o coeficiente de difusão também aumenta, mas à medida que o conteúdo de lenhina aumenta, o coeficiente de difusão diminui [9]. Verifica-se também que moléculas pequenas apresentam coeficientes de difusão mais elevados, devido à facilidade de difusão destas [9].

2.4.2. Sorção

O fenómeno que traduz a acumulação de substâncias solúveis na superfície das fibras da pasta é denominado por sorção, e é normalmente traduzido pela isotérmica de Langmuir – Equação (12) – que assume um estado de saturação quando as concentrações de soluto são elevadas, devido às restrições de espaço na superfície do sorvente [9, 21].

$$A = A_{\max} \frac{K_e \cdot C}{1 + K_e \cdot C} \quad (12)$$

A quantidade máxima de substâncias sorvidas pela pasta (A_{\max}) relaciona-se com a área de superfície do sorvente, obtendo-se valores substancialmente mais baixos para as fibras intactas [9, 21].

Um parâmetro que afeta significativamente a sorção é o pH, devido à forte influência deste na constante de equilíbrio (K_e), uma vez que a carga líquida da superfície da pasta é geralmente negativa, sendo a sorção de catiões (no caso do cozimento, o ião predominante é o sódio) um dos principais interesses da lavagem da pasta [9, 21].

2.4.3. Princípios de lavagem

Visando a compreensão do modo de funcionamento dos equipamentos de lavagem, é necessário conhecer de antemão os princípios pelo qual os equipamentos se regem, sendo eles a diluição/extração, o deslocamento, a desidratação compressiva, a lavagem em multi-estágios e a lavagem fracionada.

2.4.3.1. Diluição/extração

A lavagem por diluição/extração, apesar de ser um método simples, na prática não é utilizada. Este método assenta em dois passos, sendo que em primeiro lugar, a pasta é alimentada ao sistema de lavagem e é simultaneamente misturada com o líquido de lavagem e, em seguida,

extrai-se o filtrado, através de filtração ou da aplicação de uma força, e remove-se a pasta lavada. Na Figura 7, encontra-se representada esquematicamente a lavagem por diluição/extração [4, 9].

Este método de lavagem não é 100 % eficiente a não ser que esta seja repetida um número infinito de vezes. Assim, verifica-se que a eficiência de lavagem é baixa devendo-se à dependência de diversos fatores, designadamente às consistências da pasta alimentada e extraída, à extensão do soluto para a sorção nas fibras, ao tempo necessário para o soluto difundir para fora destas e à mistura eficiente da suspensão de pasta com o líquido de lavagem [4, 9].

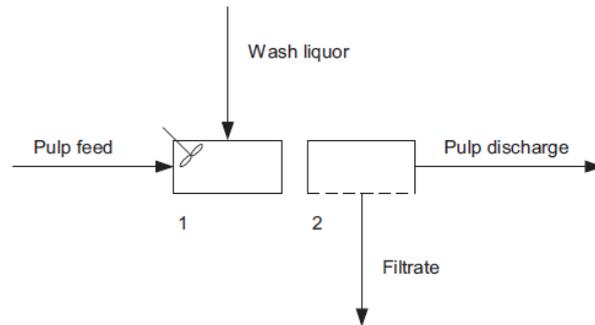


Figura 7 – Representação esquemática da lavagem por diluição/extração. Adaptado do livro *Handbook of pulp* [9].

2.4.3.2. Deslocamento

A lavagem por deslocamento, ao contrário da lavagem por diluição/extração, prevê que não ocorra mistura entre a suspensão da pasta alimentada ao sistema de lavagem e o líquido de lavagem [4, 9]. Este princípio, tal como esquematizado na Figura 8, baseia-se na substituição do líquido que acompanha a pasta pelo líquido de lavagem. Para tal, é introduzida uma determinada quantidade de líquido de lavagem que irá substituir o líquido que se encontra com a pasta. Este vai formar o filtrado, enquanto que o líquido de lavagem vai ocupar o espaço que ficou livre [4, 9].

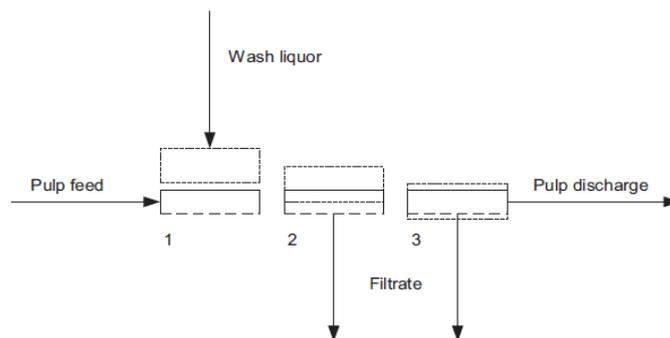


Figura 8 – Representação esquemática da lavagem por deslocamento. Adaptado do livro *Handbook of pulp* [9].

Numa situação ideal, ao introduzir uma quantidade de líquido de lavagem igual à quantidade de líquido presente na pasta, este seria todo removido juntamente com as substâncias indesejadas dissolvidas. Tal não acontece, pois, existem limitações no tipo de lavagem, implicando

uma eficiência inferior a 100%. Tal sucede uma vez que ocorre mistura na interface entre o líquido de lavagem e a fase líquida da corrente de pasta, ao contrário das considerações feitas, e também devido à existência de soluto absorvido nas fibras, pelo que a difusão controla a transferência de massa do soluto para fora das fibras [4, 9].

2.4.3.3. Desidratação compressiva

A remoção do líquido que contém substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas, através da aplicação de uma pressão mecânica, denomina-se por desidratação compressiva e ocorre em três etapas, tal como se pode observar na Figura 9 [9].

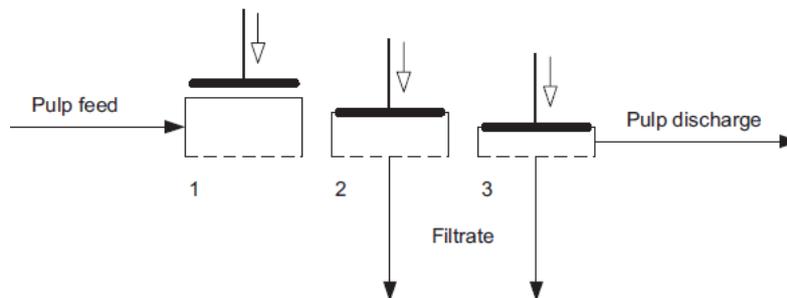


Figura 9 – Representação esquemática da lavagem por desidratação compressiva. Adaptado do livro *Handbook of pulp* [9].

A primeira etapa consiste na alimentação da suspensão de pasta ao equipamento de lavagem, onde é sujeita à aplicação de uma pressão mecânica. Nas etapas seguintes, a pressão aplicada faz com que o filtrado saia, aumentando a consistência da pasta e reduzindo as substâncias indesejadas devido à diminuição do volume de líquido que acompanha a pasta. Inicialmente, o filtrado libertado consiste essencialmente no líquido que circunda as fibras, no entanto, à medida que a pressão aumenta, uma grande quantidade de líquido presente no interior das fibras é forçado a sair [9].

2.4.3.4. Lavagem em multi-estágios

Tal como o nome indica, a lavagem em multi-estágios é efetuada em diversas etapas. Pode ser efetuada através da passagem por vários equipamentos em série, ou então num único equipamento que contenha vários estágios de lavagem. O número de estágios (ou equipamentos de lavagem) é função da eficiência de lavagem que se pretende atingir, do caudal de pasta, do equipamento, entre outros fatores [9].

Através de um sistema multi-estágios, e utilizando apenas água limpa como líquido de lavagem, obtém-se a máxima remoção possível de substâncias indesejadas. No entanto, a quantidade de filtrado muito diluído que se obteria é muito elevada, inviabilizando a sua utilização. Na prática utiliza-se o sistema apresentado na Figura 10, onde, em contracorrente com a pasta, o

filtrado de um estágio é o líquido de lavagem do estágio anterior. Este tipo de lavagem permite a redução da quantidade de filtrado produzido, devido a uma maior concentração do filtrado final, obtendo-se uma eficiência energética razoável [9].

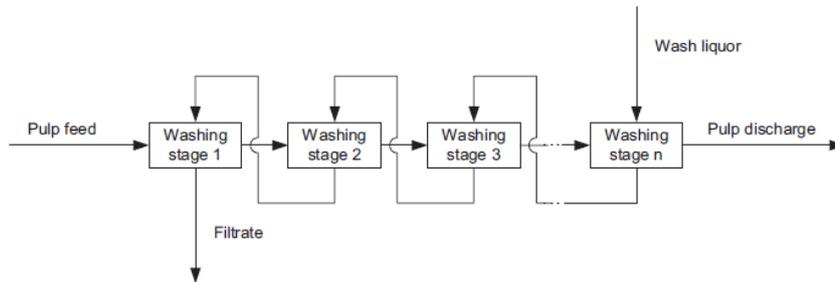


Figura 10 – Representação esquemática de uma lavagem em contracorrente num sistema de lavagem de n estágios. Adaptado do livro *Handbook of pulp* [9].

2.4.3.5. Lavagem fracionada

A lavagem fracionada tem como princípio o deslocamento em contracorrente, aplicando o líquido de lavagem de maneira fracionada. Deste modo, a eficiência atingida é superior à eficiência de uma lavagem em multi-estágios [9].

Na Figura 11, encontra-se representado esquematicamente um sistema de dois estágios em contracorrente onde o filtrado mais rico em contaminantes do segundo estágio (2/1) é usado como líquido de lavagem na fração mais contaminada do primeiro estágio (1/1), enquanto que o filtrado mais limpo do segundo estágio (2/2), é usado na fração mais limpa do primeiro estágio (1/2). Os filtrados do segundo estágio vão deslocar o líquido que acompanha a pasta substituindo-o, formando-se o filtrado final [9, 21].

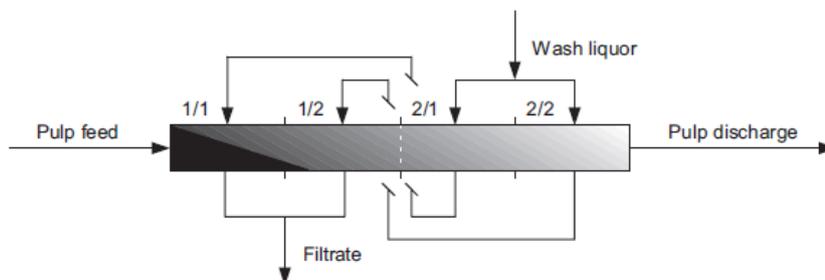


Figura 11 – Representação esquemática de uma lavagem fracionada num sistema de dois estágios sem mistura intermédia. Adaptado do livro *Handbook of pulp* [9].

2.4.4. Parâmetros de lavagem

Existem parâmetros de lavagem, como o fator de diluição, a consistência de entrada e saída do equipamento de lavagem, o pH, entre outros, que são bastante importantes para o equipamento efetuar uma boa lavagem da pasta. Na Figura 12 encontra-se um esquema de um equipamento de lavagem.



Figura 12 – Esquema de um equipamento de lavagem, baseado no que é apresentado no livro “*Fibre Chemistry and Technology*” in *Chemical Pulping* [7].

2.4.4.1. Condições de operação

Determinadas condições de operação influenciam bastante o rendimento dos equipamentos de lavagem, nomeadamente, a consistência da pasta, o pH, a temperatura e a presença de ar [9].

A consistência é um parâmetro bastante importante para os equipamentos de lavagem, devido à grande influência no consumo de energia elétrica, no dimensionamento do equipamento, bem como na quantidade de líquido que é necessário remover da pasta [9].

O pH de uma pasta num determinado equipamento de lavagem é função do líquido de lavagem e das condições do equipamento anterior. Apesar de em muitos casos o controlo por pH não ser fiável, são muitos aqueles em que é necessário e benéfico fazer um ajuste deste parâmetro. Este ajuste é vantajoso uma vez que pode ocorrer uma alteração no pH quando, por exemplo, a solução de alimentação ao equipamento de lavagem é alcalina e o líquido de lavagem é ácido [9]. É de salientar a importância do controlo do pH no consumo de reagentes químicos, uma vez que um mau controlo deste parâmetro afeta bastante o consumo dos mesmos no processo [21].

A temperatura é um parâmetro que afeta a operação do equipamento de lavagem, no entanto não é tão pronunciada como os restantes parâmetros. À medida que a temperatura aumenta, a velocidade de difusão também aumenta devido ao decréscimo da viscosidade, o que se traduz num aumento da eficiência da lavagem [9].

A presença de qualquer substância gasosa na pasta que é alimentada ao equipamento de lavagem vai afetar negativamente o funcionamento deste. Assim, é extremamente importante manter os níveis de ar baixos no equipamento para que este opere em níveis satisfatórios [9].

2.4.4.2. Fator de diluição

O fator de diluição (FD), Equação (13), define-se como a diferença entre o caudal de líquido de lavagem e o caudal de líquido que sai com a pasta, em relação ao caudal desta [9].

$$FD = \frac{WL - L_{out}}{P} \quad (13)$$

O caudal de líquido que acompanha a pasta pode ser determinado pela Equação (14), desde que se conheça o caudal da pasta e a consistência da mesma [9].

$$L_j = P \left(\frac{1}{N_j} - 1 \right) \quad (14)$$

Valores positivos para o fator de diluição indicam que o filtrado é diluído pois a pasta está a ser lavada com uma quantidade de líquido de lavagem superior à quantidade de líquido que a acompanha. Contrariamente, valores negativos para o fator de diluição indicam que a pasta está a ser lavada com uma quantidade de líquido de lavagem inferior à quantidade de líquido que acompanha a pasta e, por isso, há ainda algum líquido com substâncias indesejadas junto da pasta, sendo o filtrado reduzido [9].

2.4.5. Eficiência de lavagem

A comparação dos parâmetros fator de diluição, rendimento de lavagem ou razão de deslocamento para dois equipamentos de lavagem distintos, a não ser que ambos os sistemas operem com as mesmas consistências de entrada e de saída, não é possível efetuar. Assim, usa-se a razão de deslocamento equivalente para comparar os diversos equipamentos de lavagem, desde que o fator de diluição seja o mesmo [4]. Os parâmetros que se seguem são definidos com base na Figura 12.

2.4.5.1. Rendimento de lavagem

O rendimento de lavagem (Y) – Equação (15) – é a razão entre a quantidade de substâncias que foram removidas da pasta e a quantidade de substâncias dissolvidas na mesma que entraram no equipamento de lavagem. Este parâmetro assume que o líquido de lavagem é puro, ou seja, c_{WL} toma o valor de zero [4, 9].

$$Y = 1 - \frac{L_{out} c_{out}}{L_{in} c_{in}} = \frac{F c_F}{L_{in} c_{in}} \quad (15)$$

2.4.5.2. Razão de deslocamento

A performance atual da lavagem é relacionada com a performance máxima possível tendo em conta um deslocamento perfeito através da razão de deslocamento (RD) – Equação (16). Contrariamente ao rendimento de lavagem, a razão de deslocamento tem em conta o soluto que está dissolvido no líquido de lavagem. Quando a lavagem é perfeita, a razão de deslocamento toma o valor de 1 [4, 9].

$$RD = \frac{c_{in} - c_{out}}{c_{in} - c_{WL}} \quad (16)$$

2.4.5.3. Razão de deslocamento equivalente

Com o intuito de comparar diferentes tipos de equipamentos de lavagem, define-se a razão de deslocamento equivalente (EDR) pelas Equações (17) a (21). Esta permite comparar o

equipamento de lavagem com outro hipotético que opera com consistências de entrada e saída standardizadas [22].

A eficiência dos diversos equipamentos de lavagem é função de quatro variáveis, nomeadamente consistência de entrada, consistência de saída, razão de deslocamento e fator de diluição [23]. Deste modo torna-se difícil comparar os diferentes equipamentos de lavagem, recorrendo-se para tal à EDR, que permite comparar equipamentos com diferentes consistências, desde que o fator de diluição seja o mesmo [23].

$$EDR=1-(1-RD)(DCF)(ICF) \quad (17)$$

Onde,

$$DCF=\frac{L_D}{7,333} \quad (18)$$

$$ICF=\frac{99(L_V+FD)}{L_V(99+FD)-L_D(99-L_V)(1-RD)} \quad (19)$$

$$L_D=\frac{100-N_{out}}{N_{out}} \quad (20)$$

$$L_V=\frac{100-N_{in}}{N_{in}} \quad (21)$$

2.4.5.4. Fator de eficiência de Nordén

O fator de eficiência de Nordén (E) – Equação (22) – indica o número de estágios ideais com mistura dispostos em série, onde o líquido de lavagem circula em contracorrente com a pasta. Este fator é função da consistência de descarga e depende de diversos fatores, nomeadamente do tipo de equipamento de lavagem e do modo de operação deste, da quantidade de pasta a ser lavada, da temperatura, da quantidade de líquidos envolvidos e dos fenómenos de difusão e sorção [9], [19].

$$E=\frac{\log\left(\frac{L_{in}}{L_{out}} \times \frac{c_{in}-c_F}{c_{out}-c_{WL}}\right)}{\log\left(\frac{WL}{L_{out}}\right)} \quad (22)$$

2.4.5.5. Fator de eficiência de Nordén modificado

Tal como o fator de eficiência de Nordén, o fator de eficiência de Nordén modificado (E_{10}), indica o número de estágios ideais com mistura em série, onde o líquido de lavagem circula em contracorrente com a pasta. No entanto, ao contrário do primeiro fator, o último é independente quer da consistência de entrada, quer da consistência de saída [9, 19].

Este parâmetro é usado para comparar diferentes equipamentos de lavagem, e para isso considera que a consistência *standard* (N_{std}), que é dada como a consistência de descarga, toma o valor de 10% – Equação (23) [9, 19].

$$E_{10} = \frac{\log\left(\frac{L_{in}}{L_{out}} \times \frac{c_{in}-c_F}{c_{out}-c_{WL}}\right)}{\log\left(1 + \frac{FD}{9}\right)} \quad (23)$$

2.5. Tipos de equipamentos de lavagem

Existem vários tipos de equipamentos que podem ser utilizados para lavar a pasta, no entanto estes têm que ter um tempo de retenção suficiente para que ocorra a difusão, bem como uma zona onde inicialmente ocorrerá a desidratação da pasta (zona de drenagem). Têm que ter também uma zona associada ao deslocamento e outra ao espessamento, onde se obterá a consistência final da pasta [9].

Contudo, existem alguns pormenores que é necessário ter em conta e que acabam por ser benéficos para a produção de pasta de papel. No caso de não existir uma fase gasosa a acompanhar a pasta, as consequências da presença de ar nesta serão nulas, o que favorecerá a lavagem da pasta. Outro aspeto benéfico está relacionado com a consistência da pasta, uma vez que quanto maior é a consistência de saída do equipamento de lavagem, menores são os caudais de líquido de lavagem e de filtrado, reduzindo assim as necessidades de bombagem e o consumo de energia associado [9].

De seguida apresentam-se exemplos de equipamentos de lavagem.

2.5.1. Difusor atmosférico

O difusor atmosférico é um equipamento que tem como princípio de lavagem o deslocamento. Este opera com consistências, quer de entrada quer de saída, que rondam os 10 %, sendo colocado no topo da torre de sentido ascendente. Os difusores podem ser construídos com um ou dois estágios, apresentando-se na Figura 13 um esquema de um difusor com dois estágios [7, 9].

A principal vantagem deste equipamento assenta no pouco espaço que ocupa, pois situa-se no topo das torres. As eficiências de Nordén obtidas para os difusores de um e dois estágios são na ordem dos 3 a 4,5 e 6 a 8, respetivamente [7, 9].

Existe ainda outro tipo de difusores no mercado, os difusores de pressão, que são semelhantes aos atmosféricos com a exceção dos primeiros trabalharem sobre pressão [9]. No entanto, os difusores de pressão não são utilizados na linha de branqueamento da DIC e, portanto, não será detalhado o seu funcionamento.

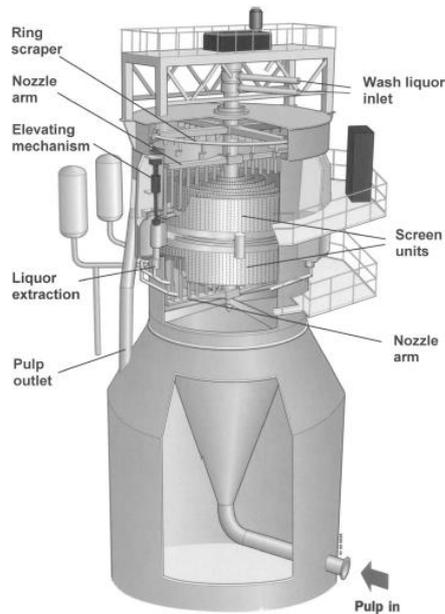


Figura 13 – Esquema de um difusor atmosférico de dois estágios. Adaptado do livro *Handbook of pulp* [9].

2.5.2. Prensas de rolos

As prensas de rolos (Figura 14) são equipamentos desenhados tanto para baixa (3 a 5 %) como para média consistência (6 a 10 %) na corrente de alimentação, saindo do equipamento a alta consistência (28 a 35 %) [7, 9].

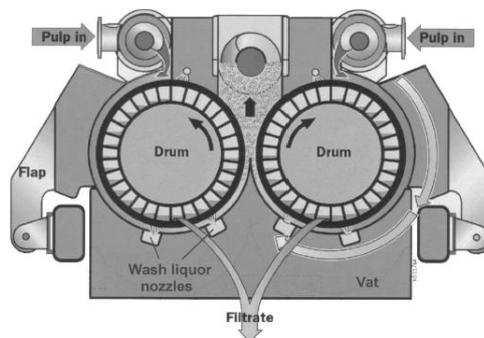


Figura 14 – Esquema de uma prensa de rolos. Adaptado do livro *Handbook of pulp* [9].

Após a pasta entrar no equipamento, na zona de desidratação, forma-se uma manta com uma consistência entre 8 e 12 %, através da ajuda dos rolos rotativos e da movimentação do líquido que acompanha a pasta pelas perfurações destes. Após passar pela zona de desidratação, a pasta segue para a zona de deslocamento onde o líquido de lavagem desloca o líquido existente na manta de pasta para o interior do rolo. No *nip* do rolo a pasta é comprimida até obter a consistência final e é posteriormente descarregada. Relativamente ao filtrado gerado, que se encontra no interior dos rolos, este é removido pelas extremidades dos mesmos [9].

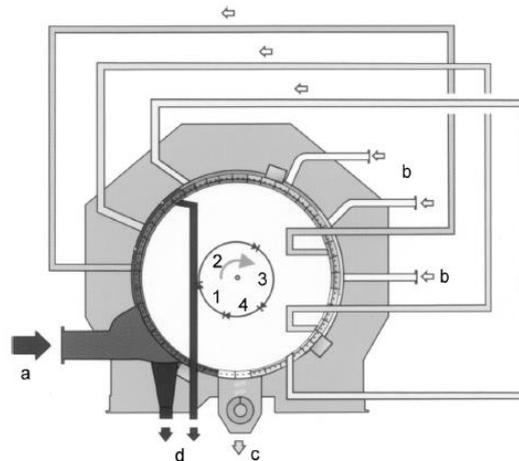
Aplicando o conceito do fator de eficiência de Nordén a uma prensa, verifica-se que este ronda o valor 1. O mesmo não acontece com o fator de eficiência de Nordén modificado que tem o

seu valor compreendido entre 3 e 5. Em termos de especificações técnicas, verifica-se que este tipo de equipamento é tolerante a altas temperaturas na corrente de alimentação, minimiza a formação de espumas bem como a emissão de gases [9]. Constata-se ainda que o diâmetro e a largura dos rolos das prensas são determinantes para a determinação da capacidade de uma prensa [24].

2.5.3. Lavador de tambor de deslocamento

Os lavadores de tambor de deslocamento, mais conhecidos por *Drum Displacer (DD) washers*, são equipamentos pressurizados e de multi-estágios, podendo ter quatro estágios numa só unidade. Admitem consistências de entrada no equipamento na ordem dos 5 a 12 % e consistências de saída na ordem dos 12 a 16 %, podendo operar a altas temperaturas (entre 85 e 95 °C). O princípio de lavagem deste equipamento é a lavagem fracionada [9, 23, 26].

Tal como se observa na Figura 15, o tambor de deslocamento é dividido em várias secções, sendo a lavagem efetuada em contracorrente utilizando o filtrado do estágio seguinte. Na zona de descarga, a pasta é desidratada através de vácuo e removida dos compartimentos através de ar pressurizado [9].



a – entrada da pasta; b – entrada do líquido de lavagem; c – descarga da pasta; d – descarga do filtrado;
1 – secção de formação; 2 – primeiro estágio de lavagem; 3 – segundo estágio de lavagem;
4 – descarga da pasta

Figura 15 – Representação esquemática de um lavador de tambor de deslocamento de dois estágios.
Adaptado do livro *Handbook of pulp* [9].

Ao contrário dos outros equipamentos de lavagem, o *DD washer* tem dois ou três ciclos de líquido para cada estágio, operando cada um com um fator de diluição negativo. Assim, a sua eficiência é maior, tal como o fator de eficiência de Nordén à medida que o número de estágios aumenta. Deste modo, para um *DD washer* com dois, três e quatro estágios obtém-se, respetivamente, fatores de eficiência de Nordén de 8 a 11, 11 a 13 e 13 a 16 [9], [25].

Estes equipamentos asseguram uma boa tolerância às altas temperaturas na alimentação da pasta, bem como uma baixa formação de espuma e elevados padrões para as emissões atmosféricas [9].

2.5.4. Lavador de tambor rotativo

Os lavadores de tambor rotativo foram os primeiros equipamentos de lavagem em contínuo a ser desenvolvidos, sendo também os mais utilizados nesta indústria, e podem ser divididos em lavadores de vácuo e lavadores de pressão [9].

Na Figura 16 está esquematizado um lavador de tambor rotativo a vácuo. A pasta entra no equipamento a baixa consistência (entre 0,7 e 1,5 %) e segue para a zona de desidratação onde, à medida que o líquido flui para o tambor, forma-se uma manta de pasta com uma consistência entre 8 e 10 %. Obtida esta consistência e com a rotação do tambor a pasta entra na zona de lavagem onde, através de chuveiros, é lavada com o líquido de lavagem. À medida que a pasta é lavada, o filtrado é recolhido no tambor através do vácuo e a pasta acaba por sair do equipamento com uma consistência média (12 a 14 %) [7, 9].

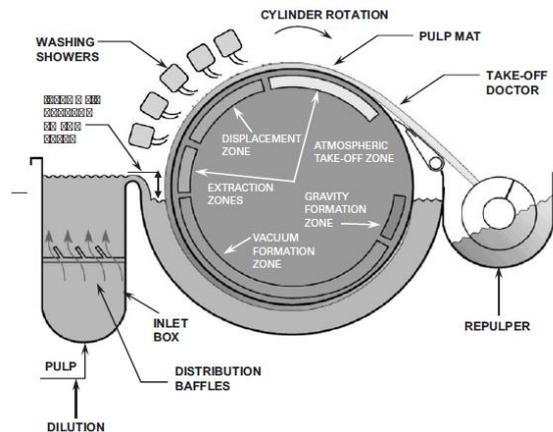


Figura 16 – Princípio de funcionamento de um lavador de tambor rotativo a vácuo. Adaptado do livro *Pulping Chemistry and Technology* [26].

Um parâmetro bastante importante neste tipo de equipamentos é a temperatura. A temperatura do filtrado não pode exceder a gama entre 80 e 85 °C, caso contrário o vácuo é afetado. Os lavadores de tambor rotativo têm uma eficiência menor que os equipamentos referidos anteriormente, estando a eficiência de Nordén modificada entre 2 e 4 [7, 9].

3. Parte experimental

Neste capítulo descreve-se a linha de branqueamento atual da Direção Industrial de Cacia, bem como os materiais e métodos utilizados para cumprir os objetivos propostos para este trabalho.

3.1. Descrição da linha de branqueamento

Na Figura 17 apresenta-se a sequência de branqueamento utilizada na Complexo Industrial de Cacia, onde se pode visualizar que os dois primeiros estágios, D₀ e E_p, são comuns às duas ramificações da linha de branqueamento, ocorrendo a divisão após a prensa do estágio E_p. Os equipamentos utilizados na lavagem da pasta nesta zona do processo são lavadores, prensas e difusores.

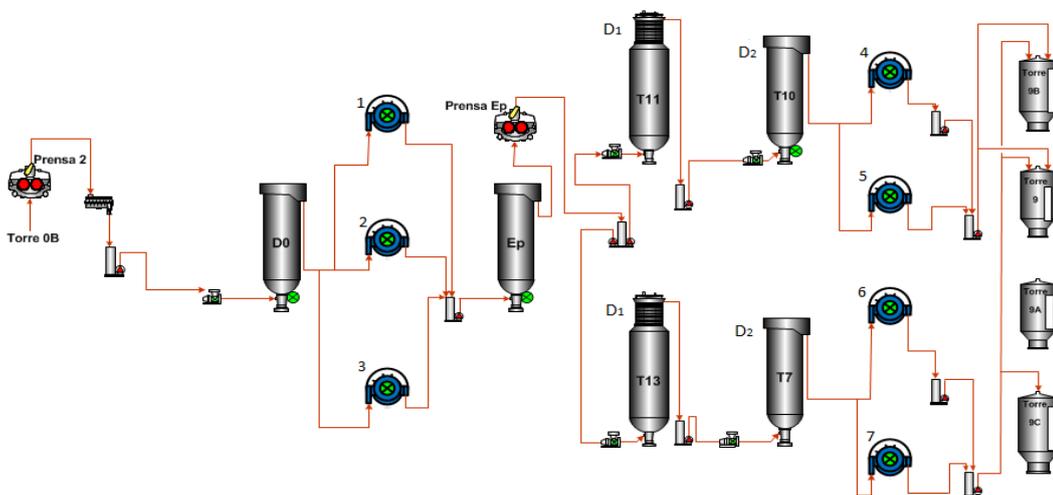


Figura 17 – Esquema da linha de branqueamento D₀E_pD₁D₂ da Direção Industrial de Cacia.

De seguida, será analisado detalhadamente cada estágio do branqueamento, fazendo referência a alguns aspetos importantes, tendo em conta que a produção anual de pasta branca se encontra atualmente nas 352 mil toneladas, prevendo-se um aumento deste valor em 2018. As águas brancas referidas ao longo desta descrição, referem-se a águas provenientes das tiragens, que têm cor esbranquiçada devido à presença de algumas fibras.

Estágio D₀

Antes de chegar ao estágio D₀, e após passar pela prensa 2, a pasta é diluída de alta consistência (entre 30 e 33 %) até média consistência (cerca de 10 %) num parafuso de diluição, usando para tal águas brancas e filtrado proveniente dos lavadores 1, 2 e 3 que sucedem a torre D₀. De seguida, a pasta é homogeneizada com dióxido de cloro num misturador de químicos, prosseguindo para a torre D₀ onde termina a reação e sai com uma consistência que ronda os 10 %. Antes de ser distribuída pelos lavadores, a pasta é diluída no topo da torre com filtrado dos lavadores do estágio D₀, até uma consistência entre os 2 e 3 %.

Após a diluição, a pasta é distribuída por três lavadores, cuja lavagem funciona em contracorrente e que é feita recorrendo ao filtrado dos estágios D_1 e a águas brancas. Os filtrados resultantes são encaminhados para o tanque de filtrado onde são armazenados até posterior utilização.

Estágio E_P

Após sair dos lavadores a pasta é diluída com filtrado da prensa do estágio E_P nos parafusos de diluição e é recolhida num *standpipe* no qual se adiciona hidróxido de sódio e peróxido de hidrogénio, seguindo posteriormente para a torre de extração alcalina (torre E_P).

Chegada à torre E_P , a pasta é homogeneizada num misturador radial e, findo o tempo necessário para ocorrer a reação de deslenhificação, a pasta é diluída no topo da torre até baixa consistência. De seguida vai para a prensa de lavagem onde é lavada com água quente a 75 °C e é espessada até alta consistência, sendo o seu filtrado recolhido no tanque de filtrado e a pasta num *standpipe* onde é diluída até média consistência. A partir deste ponto, a linha de branqueamento divide-se em duas ramificações, a ramificação 1 que contém as torres 11 e 10 e a ramificação 2 que contém as torres 13 e 7.

Estágio D_1

Apesar deste estágio não ser comum às duas ramificações da linha de branqueamento, quer a torre 11 quer a torre 13, apresentam condições de operação idênticas.

Após ser recolhida no *standpipe*, a pasta será encaminhada com um caudal equivalente para as duas torres correspondentes ao estágio D_1 , que operam com condições semelhantes, através de bombas de média consistência. Ao chegar à torre, adiciona-se dióxido de cloro num misturador de químicos e, antes de abandonar a torre, a pasta passa por um difusor onde é lavada com filtrado do estágio D_2 . Os filtrados resultantes da lavagem nos difusores, são posteriormente usados nos lavadores 1, 2 e 3 e também no *standpipe* da prensa do estágio E_P .

Estágio D_2

Após sair das torres D_1 , a pasta é direcionada para os *standpipes* correspondentes, de onde segue em direção ao último estágio de branqueamento, onde vai adquirir a sua brancura final. A pasta é homogeneizada com dióxido de cloro num misturador de químicos à entrada da torre e, à semelhança do estágio D_0 , após a pasta sair da torre, é efetuada uma diluição à torre para que a pasta atinja uma consistência entre 2 e 3 %. A pasta segue então para os lavadores (os lavadores 4 e 5 sucedem a torre 10 e os lavadores 6 e 7 a torre 7), onde é lavada com águas brancas e água quente a 75 °C. Os filtrados destes lavadores, são usados nos difusores do estágio anterior.

3.2. Materiais e métodos

3.2.1. Análise de pastas

A análise das pastas ao longo das linhas de branqueamento foi baseada em vários tipos de normas, tal como se pode observar na Tabela 4. No entanto, o branqueamento com dióxido de cloro foi baseado no método interno do Raiz PA-02-211, enquanto a determinação do cloro residual no filtrado da fase de branqueamento D₀ e a reversão da brancura das pastas foram baseados nos métodos internos de Cacia ME-2007 e M-422, respetivamente.

Tabela 4 – Tipo de ensaios e respetivas normas utilizados na análise das pastas recolhidas na linha de branqueamento da Direção Industrial de Cacia.

| Tipo de Ensaio | Norma |
|--|--------------------------------|
| Consistência | NP EN ISO 4119 |
| Carência Química de Oxigénio (CQO) | ISO 15705:2002 |
| Índice kappa | ISO 302-1981 NP 3186 (1995) |
| Índice micro kappa | AFNOR T n°12-019 |
| Formação da folha para leitura da brancura | ISO 3688 |
| Brancura | ISO 2470 |

3.2.2. Simulação de um equipamento de lavagem

Para que a simulação de uma prensa e de um lavador de tambor de deslocamento se aproxime o mais possível da realidade, elaboraram-se protocolos experimentais que visam a simulação destes equipamentos. Os protocolos encontram-se infra descritos.

3.2.2.1. Simulação de uma prensa

Amostras recolhidas:

- Pasta não lavada
- Filtrados e águas utilizadas como líquido de lavagem

Material utilizado:

- Balança analítica
- Copos de vidro de vários volumes
- Funil de Büchner
- Kitasato
- Medidor de pH
- Papel de filtro
- Placa de aquecimento
- Provetas de vários volumes

- Termómetro

Procedimento:

1. Determinar a consistência da pasta;
2. Pesar uma quantidade conhecida de pasta para um copo previamente tarado e identificado;
3. Filtrar a pasta recorrendo a um funil de Büchner até se atingir uma consistência aproximada de 10 %. Para tal, à medida que se filtra, mede-se a quantidade de líquido que é removido, recorrendo a uma proveta;
4. Determinar a quantidade de líquido de lavagem a utilizar para um FD de $2,5 \text{ m}^3 \cdot \text{t}_{\text{AD}}^{-1}$, segundo a Equação (24), para uma consistência de 31 %. Medir com o auxílio de uma proveta para um copo, a quantidade correspondente de cada líquido de lavagem e colocar numa placa de aquecimento, até que atinja uma temperatura entre 65 e 75 °C;

$$FD = \frac{WL - m_{\text{seca}} \left(\frac{1}{N} - 1 \right)}{m_{\text{seca}}} \quad (24)$$

5. Lavar a pasta a 10 % de consistência com o líquido de lavagem do ponto anterior, tendo o cuidado de lavar a pasta sempre à mesma consistência. Para tal, o volume de líquido que se adiciona tem que ser igual ao volume de líquido que sai no filtrado;
6. Após a lavagem da pasta, e recorrendo ao funil de Büchner e ao kitasato, remove-se a maior quantidade de líquido possível que se encontra na pasta;
7. Após a filtração, a pasta é centrifugada durante cerca de 5 minutos para que fique com uma consistência entre 30 a 32 %;

NOTA: Repetir o procedimento até que se esgote toda a amostra de pasta.

Na Figura 18 encontra-se o esquema do protocolo referido anteriormente.

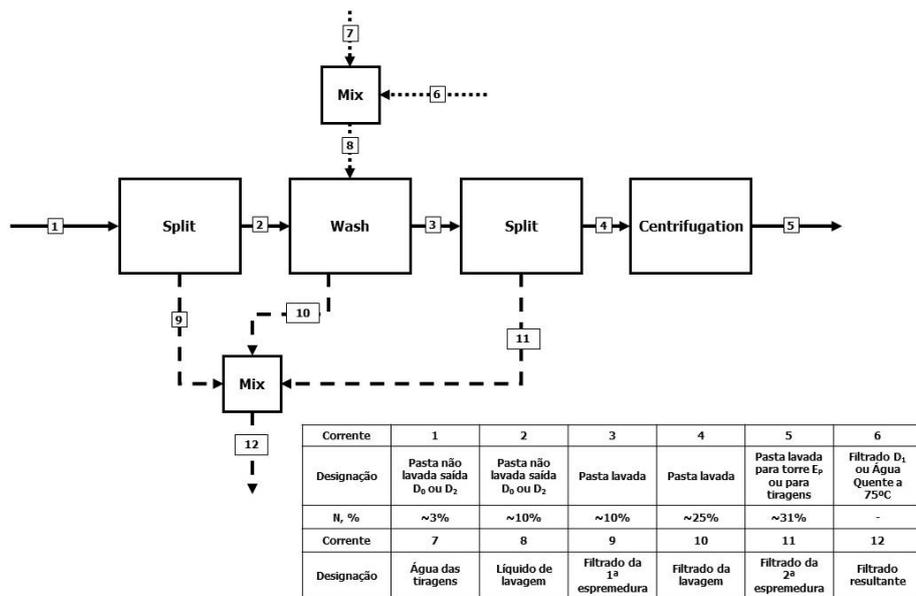


Figura 18 – Esquema do protocolo de simulação de uma prensa.

3.2.2.2. Simulação de um lavador de tambor de deslocamento

Amostras recolhidas:

- Pasta não lavada
- Filtrados e águas utilizadas como líquido de lavagem

Material utilizado:

- Balança analítica
- Copos de vidro de vários volumes
- Funil de Büchner
- Kitasato
- Papel de filtro
- Placa de aquecimento
- Provetas de vários volumes
- Termómetro

Procedimento:

1. Determinar a consistência da pasta;
2. Retirar do WinGems (programa de simulação), que tem um *DD washer* simulado, o valor do CQO dos filtrados intermédios – correntes 10 e 11 da Figura 19;

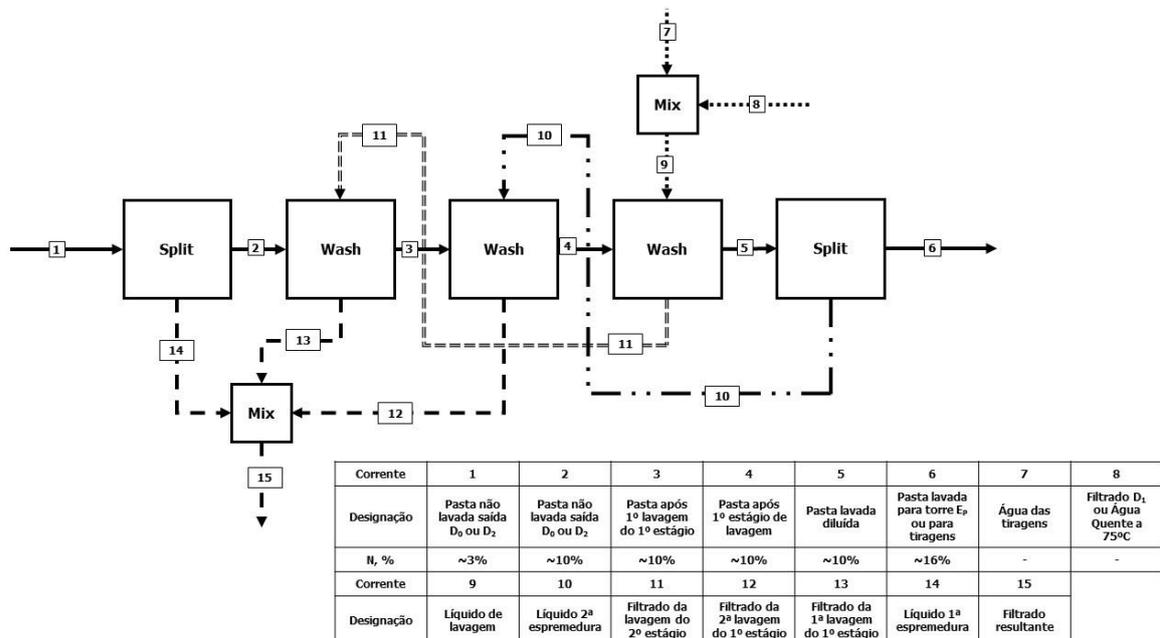


Figura 19 – Esquema de um lavador de tambor de deslocamento de dois estágios utilizado no simulador WinGems.

3. Simular os filtrados intermédios através da diluição do filtrado dos equipamentos atuais;
4. Pesear uma quantidade conhecida de pasta para um copo previamente tarado e identificado;

5. Filtrar a pasta recorrendo a um funil de Büchner até que esta atinja uma consistência aproximada de 10 %. Para tal, à medida que se filtra, mede-se a quantidade de líquido que é removido, recorrendo a uma proveta;
6. Para a primeira lavagem determina-se a quantidade de líquido de lavagem a utilizar para um FD de $2,5 \text{ m}^3 \cdot \text{t}_{\text{AD}}^{-1}$, segundo a Equação (24), para uma consistência de 16 %. De seguida mede-se, com o auxílio de uma proveta a quantidade correspondente de cada líquido de lavagem para um copo, colocando-o numa placa de aquecimento, até que atinja uma temperatura entre 65 e 75 °C. O líquido de lavagem da primeira lavagem corresponde ao 1º filtrado;
7. Para a segunda lavagem determina-se a quantidade de líquido de lavagem a utilizar atendendo a que o volume utilizado é o mesmo que o retirado no final da lavagem do *DD washer*, quando passa de uma consistência de 10 % para uma consistência de 16 %. O líquido de lavagem da segunda lavagem corresponde ao 2º filtrado e é aquecido numa placa de aquecimento até atingir uma temperatura entre 65 e 75 °C;
8. Para a terceira lavagem, proceder de igual forma à primeira lavagem, variando apenas o líquido de lavagem. Este passa a ser os líquidos externos ao equipamento, ou seja, os líquidos provenientes de outros estágios e/ou águas;

NOTA: Para todas as lavagens é necessário lavar a pasta a 10 % de consistência com o respetivo líquido de lavagem, tendo o cuidado de lavar a pasta sempre à mesma consistência. Para tal, o volume de líquido que se adiciona tem que ser igual ao volume de líquido que sai no filtrado.

9. Após a lavagem da pasta, e recorrendo ao funil de Büchner e ao kitasato, remove-se a quantidade de líquido necessária para que a pasta fique com uma consistência aproximada de 16 %.

NOTA: Repetir o procedimento até que se esgote toda a amostra de pasta.

3.2.3. Curvas de consumo de hidróxido de sódio

Amostras recolhidas:

- Pasta lavada à saída dos lavadores 1, 2 e 3
- Pasta após simulação da prensa e do *DD washer*
- Filtrado da prensa do estágio E_p

Reagentes:

- Hidróxido de sódio utilizado no processo da Direção Industrial de Cacia diluído até uma concentração entre 10,36 a 11,18 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$

- Peróxido de hidrogénio utilizado no processo da Direção Industrial de Cacia diluído até uma concentração entre 36,1 e 62,6 g·dm⁻³

Material utilizado:

- Balança analítica
- Medidor de pH
- Pipetas volumétricas de vários volumes
- Pompete
- Provetas de vários volumes
- Sacos de plástico

Procedimento:

1. Para um saco previamente identificado, pesar aproximadamente 70 g de pasta seca. Sabendo a consistência rigorosa da pasta, com o auxílio de uma proveta, diluir a amostra com filtrado proveniente da prensa do estágio E_p até uma consistência de 9,5 %, assumindo para os cálculos que a densidade do filtrado utilizado é unitária;
2. De seguida, com o auxílio de uma proveta, adicionar o peróxido de hidrogénio à pasta, misturando muito bem. O volume a adicionar é determinado pela Equação (25), atendendo a que a carga utilizada é igual à utilizada na fábrica aquando a recolha da amostra (4,5 kg·t_{AD}⁻¹);

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{cm}^3) = \frac{m_{\text{seca}}(\text{g}) \times \text{carga} \left(\frac{\text{kg}}{\text{t}_{\text{AD}}} \right)}{C_{\text{H}_2\text{O}_2} \left(\frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \right) \times 0,9} \quad (25)$$

3. Após a adição do peróxido de hidrogénio e a uniformização deste na pasta, medir o pH em vários pontos da amostra, anotando a média dos valores;
4. Posteriormente, adicionar um volume conhecido de hidróxido de sódio à pasta, medido com uma pipeta volumétrica, misturar muito bem e medir o pH da pasta em vários pontos da amostra, anotando a média destes valores. Repetir o procedimento até se atingir um pH próximo de 12.

A Figura 20 mostra o efeito do acerto de consistência e da adição de químicos, numa pasta após a simulação da prensa para o estágio D₀.



Figura 20 – Da esquerda para a direita, pasta sem ajuste de consistência e sem adição de químicos; pasta intermédia com adição de filtrado proveniente da prensa do estágio E_P para ajuste de consistência a 9,5 % e sem adição de químicos; pasta final após adição de H_2O_2 e NaOH até pH final próximo de 12.

4. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos, inicialmente, os resultados obtidos na avaliação do sistema de lavagem da linha de branqueamento atual da Direção Industrial de Cacia. De seguida, será proposto um novo sistema de lavagem, discutindo-se os seus resultados. Por último, são apresentados e analisados os resultados relativos à redução da carga de dióxido de cloro no último estágio de branqueamento.

4.1. Avaliação do sistema de lavagem da linha de branqueamento

Para a avaliação dos equipamentos de lavagem da linha de branqueamento é necessário ter em conta determinadas variáveis, nomeadamente a consistência da pasta e o seu CQO. Após a obtenção destes valores, bem como os dos caudais das correntes retirados dos caudalímetros em linha, são determinados os parâmetros que permitem avaliar a eficiência dos equipamentos de lavagem, tais como o rendimento de lavagem e a razão de deslocamento.

4.1.1. Consistência

A consistência da pasta é uma variável importante na lavagem da mesma e que afeta a eficiência do equipamento de lavagem. Na Figura 21 encontram-se os valores médios das consistências obtidas para as correntes de pasta à entrada e saída de cada equipamento de lavagem.

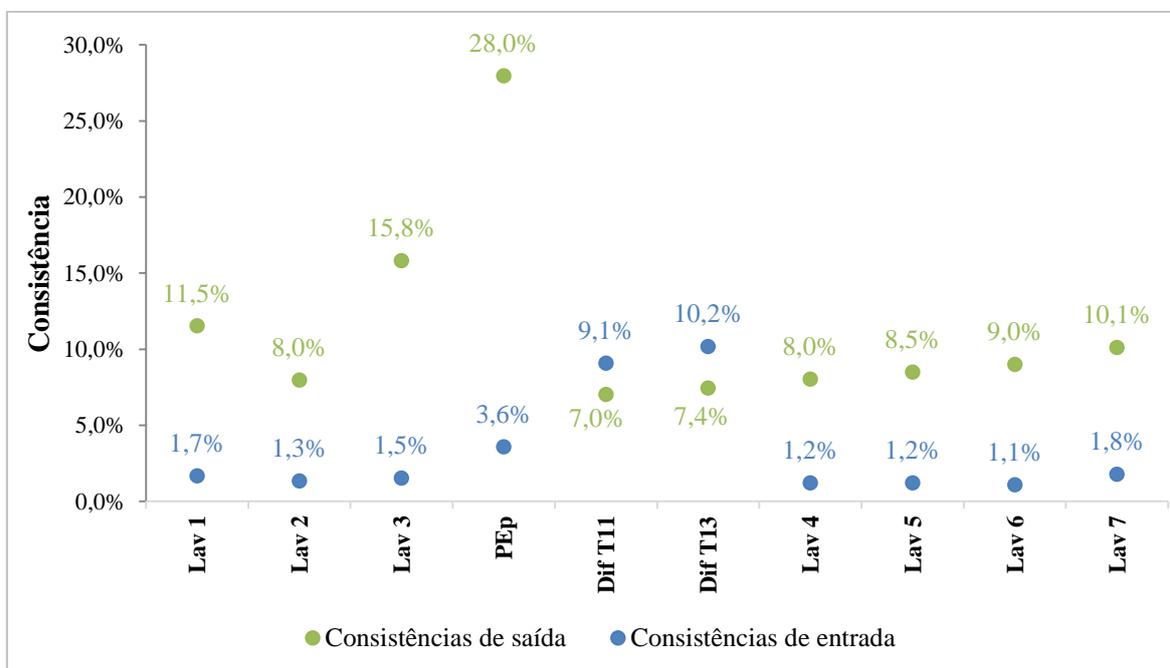


Figura 21 – Representação gráfica das consistências médias das correntes de pasta à entrada e saída de cada equipamento de lavagem presente na linha de branqueamento da Direção Industrial de Cacia.

Pela análise da Figura 21 constata-se que as consistências de entrada em cada um dos lavadores de tambor rotativo encontram-se dentro da gama esperada. O mesmo não se verifica para as consistências de saída, pois os lavadores 2 e 4 a 7 são os que apresentam as consistências mais baixas e distanciadas dos limites teóricos (N_{out} entre 12 e 14 %) [7, 9]. Estes valores mais baixos do que o esperado devem-se, possivelmente, à má drenagem do equipamento. Esta pode ser derivada das baixas consistências à entrada do equipamento que por sua vez implicam um maior caudal de filtrado, ou ainda devido à falta de vácuo no equipamento que não permite retirar todo o filtrado necessário da pasta.

Relativamente aos difusores, verifica-se que há uma redução de consistência da pasta dentro do equipamento devido ao elevado caudal de líquido de lavagem utilizado. Tal acontece, uma vez que estes equipamentos de lavagem estão dimensionados para uma produção inferior à atual, levando a encravamentos nos raspadores dos difusores. Para contrariar este problema, é necessário diluir mais a pasta, levando a consistências mais baixas à saída do equipamento. No que toca à prensa, pelo valor das consistências, conclui-se que esta está a operar dentro dos valores teóricos esperados (N_{in} entre 3 e 5 %, N_{out} entre 28 e 35 %) [9].

4.1.2. Avaliação do CQO

A lavagem entre os estágios de branqueamento permite a remoção dos compostos indesejáveis da pasta resultantes da reação com o químico que antecede a lavagem. A remoção dos compostos indesejáveis da pasta é traduzida pela diminuição do CQO, uma vez que a remoção dos sais inorgânicos é muito baixa e, portanto, os compostos orgânicos são removidos em grande quantidade. A remoção destes compostos indesejáveis, traduz-se numa diminuição no consumo de reagentes químicos no estágio seguinte da linha de branqueamento [9, 27].

Na Tabela 5 encontram-se os valores de CQO referentes às correntes de entrada e saída de todos os lavadores de tambor rotativo, e na Tabela 6 encontram-se os valores de CQO referentes às correntes de entrada e saída da prensa e dos difusores atmosféricos.

Tabela 5 – Valores médios obtidos, e respetivos desvios-padrões, para o CQO das pastas, filtrado dos equipamentos de lavagem e valor médio ponderado, e respetivo desvio-padrão, do CQO do líquido de lavagem utilizado em cada equipamento de lavagem, referentes aos lavadores de tambor rotativo.

| Equipamento | Lav 1 | Lav 2 | Lav 3 | Lav 4 | Lav 5 | Lav 6 | Lav 7 |
|---|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|
| $c_{in}, \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ | 2399±37 | 2413±91 | 2318±98 | 629±37 | 629±31 | 627±32 | 654±43 |
| $c_{out}, \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ | 1254±155 | 1394±172 | 1223±220 | 510±269 | 503±180 | 301±81 | 396±54 |
| $\overline{c_{WL}}, \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ | 984±143 | 715±125 | 865±133 | 313±83 | 312±82 | 495±138 | 495±138 |
| $c_F, \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ | 3153±161 | 3165±122 | 2924±102 | 776±56 | 886±163 | 777±22 | 799±62 |

Tabela 6 – Valores médios obtidos, e respetivos desvios-padrões, para o CQO das pastas, filtrado dos equipamentos de lavagem e valor médio ponderado, e respetivo desvio-padrão, do CQO do líquido de lavagem utilizado em cada equipamento de lavagem, referentes à prensa e aos difusores atmosféricos.

| Equipamento | P_{EP} | Dif T11 | Dif T13 |
|---|----------|----------|----------|
| $c_{in}, \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ | 2104±109 | 962±51 | 967±47 |
| $c_{out}, \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ | 1636±331 | 913±104 | 997±204 |
| $\overline{c_{WL}}, \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ | 6,8±3,7 | 809±60 | 809±60 |
| $c_F, \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ | 2530±232 | 1278±227 | 1120±153 |

Pela análise da Tabela 5 e da Tabela 6 observa-se que, à exceção do difusor da torre 13, o CQO da pasta à entrada é superior ao CQO da pasta à saída, o que vai de encontro ao esperado e permite concluir que os equipamentos estão efetivamente a lavar a pasta. O aumento do CQO no difusor da torre 13 é derivado, possivelmente, da má amostragem uma vez que o ponto de recolha não é o mais adequado. As condições envolventes neste ponto não são as mais favoráveis à amostragem devido às fugas existentes do equipamento em questão, e que podem contaminar a pasta. Sugere-se ainda que o ponto de recolha seja colocado um pouco mais à frente na tubagem da pasta, evitando o contacto com as fugas do difusor.

4.1.3. Parâmetros de eficiência

Os parâmetros que permitem avaliar a eficiência dos equipamentos de lavagem são diversos. Para este estudo determinou-se o rendimento de lavagem, a razão de deslocamento e a razão de deslocamento equivalente recorrendo às Equações (15) a (17), respetivamente. Para tal, determinou-se experimentalmente e recolheu-se dos caudalímetros em linha, todos os valores necessários para o cálculo destes parâmetros, registando-se os resultados obtidos para os lavadores na Tabela 7 e na Tabela 8 os valores referentes à prensa e aos difusores.

Tabela 7 – Valores para o FD, a RD, o Y e a EDR para os lavadores de tambor rotativo a vácuo, determinados a partir dos caudais retirados dos caudalímetros em linha, e das consistências e CQO determinados experimentalmente e representados na Figura 21 e na Tabela 5, respetivamente.

| | Lav 1 | Lav 2 | Lav 3 | Lav 4 | Lav 5 | Lav 6 | Lav 7 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| FD, $\text{m}^3 \cdot \text{t}_{AD}^{-1}$ | -0,69 | -4,04 | 3,42 | 0,92 | 1,81 | 4,33 | 1,32 |
| RD | 0,809 | 0,600 | 0,753 | 0,378 | 0,398 | 2,459 | 1,618 |
| Y, % | 93,1 | 91,0 | 95,6 | 88,5 | 89,4 | 94,6 | 90,2 |
| EDR | 0,800 | 0,370 | 0,817 | 0,011 | 0,101 | 2,988 | 1,725 |

Pela análise da Tabela 7, constata-se que nos lavadores 1 e 2 a pasta está a ser lavada com uma quantidade inferior de líquido de lavagem relativamente ao líquido que acompanha a pasta, uma vez que o FD toma valores negativos. Sendo este fator negativo, o caudal de líquido de lavagem não é suficiente e, portanto, existem ainda compostos orgânicos e inorgânicos indesejáveis a acompanhar a pasta. A solução para esta questão passaria por aumentar o caudal do líquido de

lavagem. No entanto, no caso do lavador 1 esta solução não se aplica, uma vez que está a remover bastantes compostos indesejáveis, de acordo com os valores dos restantes parâmetros.

Relativamente à RD, pela observação da Tabela 7 verifica-se que os lavadores 6 e 7 estão a remover mais compostos da pasta do que o esperado. Tal não é possível teoricamente, indicando uma má amostragem, uma vez que a qualidade da amostra varia de ponto para ponto no equipamento de lavagem. Sugere-se que num próximo trabalho, a pasta seja recolhida do maior número de pontos possíveis do lavador, visando uma amostra mais uniforme e representativa. Dos restantes lavadores, observa-se que o lavador 1 é o equipamento que efetua uma melhor lavagem da pasta pois é o que tem uma RD mais elevada, ou seja, está a remover uma quantidade superior de compostos indesejados da pasta.

Outro parâmetro que traduz a remoção dos compostos indesejáveis é o rendimento de lavagem. Ao contrário da razão de deslocamento, este parâmetro assume que o líquido de lavagem é puro. Através da Tabela 7 constata-se que os rendimentos de lavagem são elevados, no entanto não foram completamente removidos os compostos indesejáveis da pasta, tal como seria de esperar uma vez que o líquido de lavagem utilizado em cada lavador não é água pura, mas sim filtrado de outro estágio. Através da análise deste parâmetro, verifica-se que de entre todos os equipamentos da Tabela 7, o lavador 3 é o equipamento que está a remover mais compostos da pasta.

Relativamente à EDR, observa-se que os lavadores do estágio D₂ (lavadores 4 a 7) e o lavador 2 têm valores muito distantes dos valores teóricos (EDR entre 0,58 e 0,77) [4], o que leva a concluir que não são tão eficientes quanto o esperado.

Tabela 8 – Valores para o FD, a RD, o Y e a EDR para a prensa E_P e os difusores atmosféricos das torres 11 e 13, determinados a partir dos caudais retirados dos caudalímetros em linha, e das consistências e CQO determinados experimentalmente e representados na Figura 21 e na Tabela 6, respetivamente.

| | P _{EP} | Dif T11 | Dif T13 |
|---|-----------------|---------|---------|
| FD, m ³ ·t _{AD} ⁻¹ | 1,70 | -7,99 | -5,37 |
| RD | 0,223 | 0,316 | -0,190 |
| Y, % | 92,6 | -25,7 | -45,4 |
| EDR | 0,699 | -1,342 | 2,351 |

Pela visualização da Tabela 8 verifica-se que a prensa do estágio E_P está a trabalhar em condições normais uma vez que o rendimento de lavagem se encontra acima de 90 %. No entanto, a RD deste equipamento é baixa em comparação com os valores obtidos para os lavadores de tambor rotativo, uma vez que no caso das prensas, o líquido da pasta é espremido e substituído por outro de acordo com o princípio de deslocamento e, no caso dos lavadores, a pasta é primeiro diluída e só depois é extraída, implicando uma melhor lavagem desta e, conseqüentemente, um aumento da remoção do CQO.

Relativamente aos difusores, pela observação da Tabela 8 verifica-se que estes têm valores negativos para o FD, indicando que o caudal de líquido de lavagem é muito inferior ao caudal de líquido que acompanha a pasta, o que faz com que a pasta ainda contenha compostos indesejados. O valor negativo da RD para o difusor da torre 13 comprova o que foi referido anteriormente, pois indica que os compostos indesejáveis presentes não foram todos removidos da pasta. Além deste último parâmetro, o rendimento de lavagem também mostra que não se conseguiu remover os compostos indesejáveis da pasta, devido ao valor negativo que toma para ambos os difusores. Através da EDR constata-se que os equipamentos não são eficientes, atendendo a que os valores obtidos para este parâmetro estão muito longe da gama de valores teóricos [4].

Após a avaliação dos equipamentos em termos de remoção do CQO, constata-se que os equipamentos de lavagem do estágio D₀ se encontram a funcionar melhor de entre todos os lavadores de tambor rotativo estudados. Assim, verifica-se que os lavadores do estágio D₂, nomeadamente os lavadores 4 a 7, necessitam de ser reparados ou substituídos por outro tipo de equipamento de lavagem, visando uma maior remoção dos compostos orgânicos e inorgânicos, bem como residuais de dióxido de cloro que acompanham a pasta de maneira a não comprometer a brancura da mesma. Relativamente à prensa do estágio E_P, observa-se que os parâmetros de eficiência obtidos são bons, indicando que este equipamento está a trabalhar de acordo com o esperado. No que toca aos difusores do estágio D₁, verifica-se que os parâmetros obtidos se afastam bastante do esperado teoricamente, uma vez que estes equipamentos estão dimensionados para uma produção mais baixa do que a atual, verificando-se assim eficiências mais baixas.

4.1.4. Avaliação da carga de NaOH no estágio de extração

Outro aspeto importante na avaliação do sistema de lavagem da linha de branqueamento, recai nos consumos de reagentes químicos dos estágios que sucedem os equipamentos de lavagem, uma vez que a eficiência destes está relacionada com o pH após a lavagem [7].

Após a lavagem no estágio D₀ o pH da pasta é ácido, sendo necessário, em primeiro lugar, neutralizá-la, seguindo-se do aumento do pH até um valor entre 10,5 e 11,0 [7, 28]. Atendendo ao referido anteriormente, uma má lavagem da pasta no estágio D₀, implica um pH da pasta, após a lavagem, mais baixo, sendo necessário um maior consumo de hidróxido de sódio para a neutralização da pasta.

Na Figura 22 encontram-se representados os valores médios anuais do consumo de hidróxido de sódio e da produção do branqueamento, desde o ano de 2013 até ao mês de setembro de 2017.

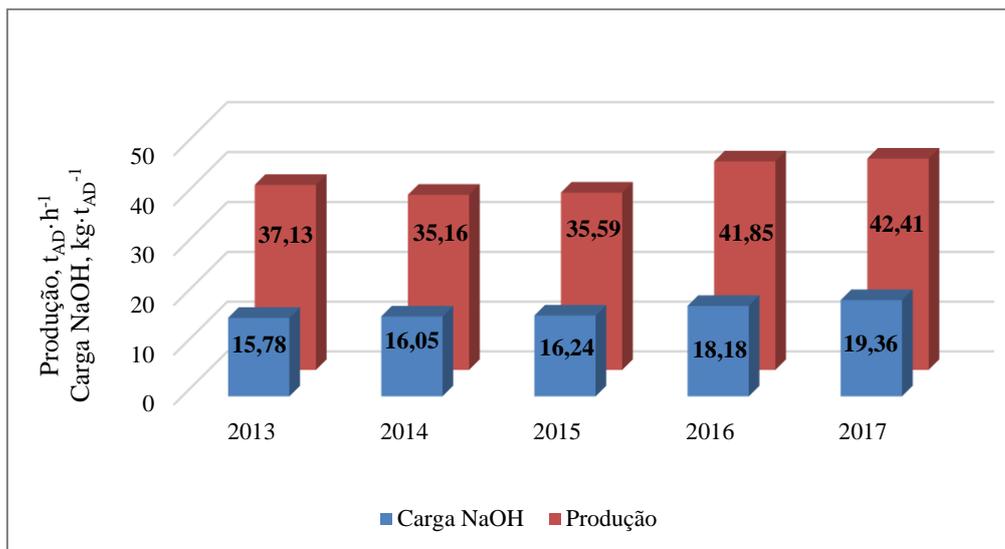


Figura 22 – Valores médios anuais da carga de hidróxido de sódio (NaOH) e da produção do branqueamento, desde o ano de 2013 até setembro de 2017.

Pela observação da Figura 22 verifica-se que a carga de hidróxido de sódio aumentou $3,12 \text{ kg} \cdot t_{AD}^{-1}$ desde janeiro de 2015 até setembro de 2017, assim como a produção do branqueamento aumentou $6,82 \text{ t}_{AD} \cdot h^{-1}$ no mesmo período. Este aumento de carga deve-se à sobrecarga imposta aos lavadores, relativamente à sua capacidade projetada, o que implica uma redução da qualidade de lavagem da pasta. Assim, verifica-se a necessidade da substituição destes equipamentos de lavagem, com o intuito de combater o aumento da carga de hidróxido de sódio, assim como a sobrecarga dos equipamentos de lavagem, uma vez que os novos equipamentos serão dimensionados para uma produção superior.

4.2. Alternativas ao sistema de lavagem atual da linha de branqueamento

Após a avaliação dos equipamentos de lavagem presentes na linha de branqueamento, e identificados os seus pontos críticos, nomeadamente os lavadores de tambor rotativo, é necessário apresentar propostas de alteração a estes equipamentos.

Numa primeira abordagem, analisou-se uma possível alteração aos lavadores do estágio D_0 , seguindo-se de um estudo à alteração dos lavadores do estágio D_2 . No caso do estágio D_0 , para o estudo dos novos equipamentos de lavagem, simulou-se a lavagem dos mesmos em laboratório e realizaram-se curvas de consumo de hidróxido de sódio, comparando ainda com o consumo atual deste reagente na fábrica. Relativamente ao estágio D_2 , apenas se simularam as lavagens dos novos equipamentos de lavagem propostos, tendo sempre em conta os parâmetros de eficiência teóricos.

4.2.1. Estágio D₀

4.2.1.1. Configuração atual

Atualmente, a lavagem da pasta no estágio D₀ é realizada através do uso de três lavadores de tambor rotativo. Após ser lavada, a pasta é diluída com filtrado proveniente da prensa do estágio E_p, seguindo para a torre de extração onde são adicionados o peróxido de hidrogénio e o hidróxido de sódio, sendo as cargas utilizadas de 4,5 kg·t_{AD}⁻¹ e aproximadamente 20 kg·t_{AD}⁻¹ (valor médio obtido desde janeiro a setembro de 2017), respetivamente. Apesar da carga de peróxido de hidrogénio ser fixa, a carga de hidróxido de sódio adicionada depende do pH final da extração, que se deve encontrar entre 10,5 e 11,0 [7, 28]. Na DIC, o controlo da carga de hidróxido de sódio é feito com base no pH do filtrado da prensa que sucede a torre de extração, e que deve estar compreendido na mesma gama.

Com o intuito de reproduzir laboratorialmente a situação fabril atual, começou-se por preparar uma amostra composta por pasta proveniente dos três lavadores com a proporção presente na Tabela 9 e que foi determinada com base na recolha de informação da DIC. De seguida, determinou-se a consistência da amostra preparada (Tabela 9) e diluiu-se com filtrado proveniente da prensa E_p até se obter uma consistência de 9,5 %, tal como referido no capítulo 3.

Tabela 9 – Percentagem de cada lavador na amostra composta tipo 1. Valores das consistências da amostra composta tipo 1 em cada ensaio e valores de pH médios, medidos a 25 °C após a diluição com filtrado proveniente da prensa E_p, das pastas quando a carga de H₂O₂ é de 4,5kg·t_{AD}⁻¹ e a carga de NaOH é nula.

| Lavador | 1 | 2 | 3 |
|--|-----------|-----------|-----------|
| Composta 1 | 33,0 % | 31,0 % | 36,0 % |
| Ensaio | 1 | 2 | 3 |
| N _c , % | 10,78 | 10,29 | 9,98 |
| pH _{med} (Carga NaOH=0 kg·t _{AD} ⁻¹) | 2,58±0,03 | 2,70±0,00 | 2,45±0,05 |

Após o acerto da consistência, adicionou-se o peróxido de hidrogénio à pasta e, por último, adicionou-se gradualmente valores conhecidos de hidróxido de sódio e mediu-se o pH, à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) em cada uma das adições. Na Figura 23 encontra-se representado graficamente os valores de pH iniciais em função da carga de hidróxido de sódio adicionada à pasta.

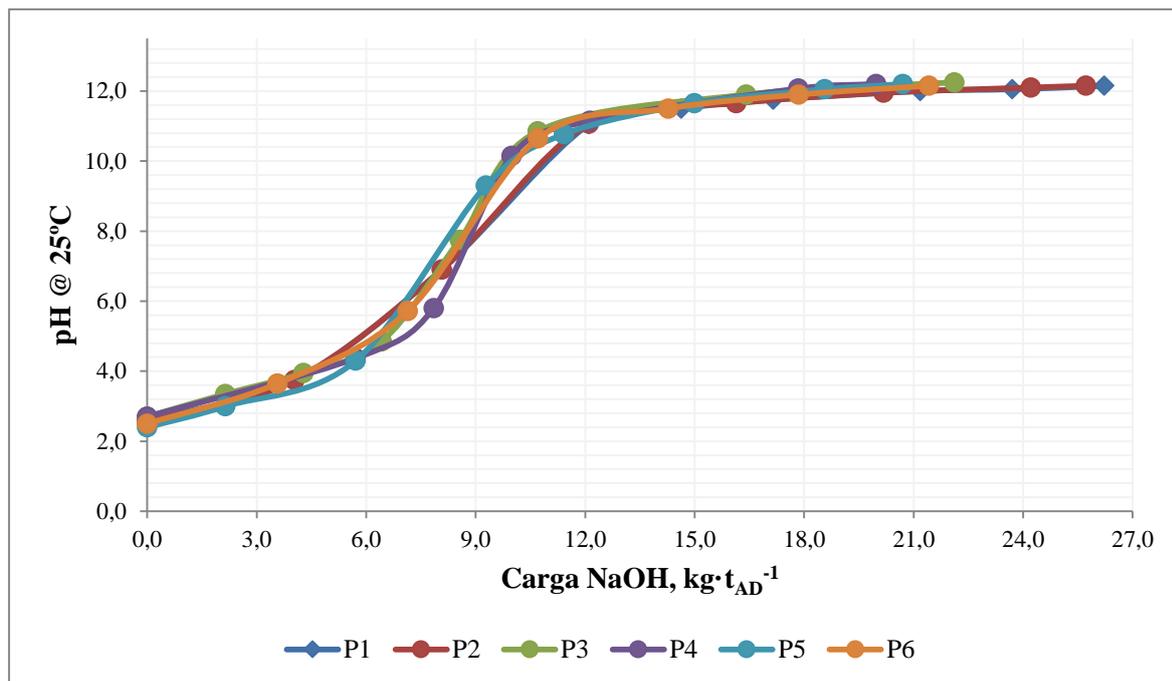


Figura 23 – Curvas de consumo de hidróxido de sódio referentes aos ensaios dos lavadores 1, 2 e 3. Os ensaios de reprodutibilidade P1/P2, P3/P4 e P5/P6 referem-se às pastas compostas do tipo 1 com consistências de 10,78 %, 10,29 % e 9,98 %, respetivamente.

Pela análise da Figura 23 verifica-se que, com uma confiança de 95 %, para uma carga de $20,9 \pm 0,6 \text{ kg} \cdot \text{t}_{\text{AD}}^{-1}$, o pH a 25 °C antes de entrar na torre de extração tem um valor médio de $12,1 \pm 0,1$. Este valor de pH é elevado, no entanto foi medido a 25 °C e, quando convertido para 70 °C, através da Tabela 19 que se encontra no Apêndice A, verifica-se que este toma o valor $10,6 \pm 0,1$. O pH tem que ser convertido para esta temperatura uma vez que é o valor à qual se dá a reação e à qual é feita a medição em ambiente fabril [21, 29]. Assim, após a conversão do pH, verifica-se que os ensaios realizados para simular a situação atual modelam bem a mesma, dado que este se encontra na gama esperada.

Dado que o método utilizado modela bem o estado atual da instalação, seguem-se as propostas de alteração à atual configuração, uma vez que, tal como se observou previamente, o aumento da produção do branqueamento originou um aumento da carga de hidróxido de sódio, necessitando-se de alternativas para a redução deste reagente. Assim, para todos os casos, verificar-se-á se é ou não possível diminuir a carga de hidróxido de sódio através da comparação da carga obtida em cada situação para um pH de $12,1 \pm 0,1$ a 25 °C.

4.2.1.2. Configuração sem a utilização do lavador 2

Após a avaliação dos equipamentos de lavagem do estágio D₀, observou-se que o lavador 2 é o que tem pior performance entre os três lavadores do mesmo estágio, e atendendo a que a carga de hidróxido de sódio no estágio de extração é elevada, começou-se por ver o efeito do lavador 2

na carga. Para tal, à semelhança do que foi realizado anteriormente, preparou-se uma amostra composta por pasta dos lavadores 1 e 3 e determinou-se a consistência das amostras compostas – Tabela 10. De seguida diluiu-se a pasta até uma consistência de 9,5 % com filtrado proveniente da prensa do estágio E_P, adicionou-se a carga de peróxido de hidrogénio e, posteriormente, de forma gradual, o hidróxido de sódio, medindo o pH a cada adição. Na Figura 24 encontram-se as curvas de consumo de hidróxido de sódio para o caso em estudo.

Tabela 10 – Percentagem de cada lavador na amostra composta tipo 2. Valores das consistências da amostra composta tipo 2 em cada ensaio e valores de pH médios, medidos a 25 °C após a diluição com filtrado proveniente da prensa E_P, das pastas quando a carga de H₂O₂ é de 4,5kg·t_{AD}⁻¹ e a carga de NaOH é nula.

| Lavador | 1 | 2 | 3 |
|---|-----------|-----------|-----------|
| Composta 2 | 48,5 % | - | 51,5 % |
| Ensaio | 1 | 2 | 3 |
| N _c , % | 11,61 | 12,22 | 12,22 |
| pH_{med} (Carga NaOH=0 kg·t_{AD}⁻¹) | 3,33±0,03 | 3,48±0,02 | 3,58±0,03 |

Através da análise da Tabela 9 e da Tabela 10 verifica-se que a amostra composta 2 tem uma consistência mais elevada que a amostra composta 1. Assim constata-se que a pasta proveniente do lavador 2 está a diluir a pasta da amostra composta 1, comprovando que o lavador 2 é o que tem pior performance. Na Figura 21 encontra-se evidenciado que o lavador 2 tem uma consistência significativamente mais baixa que os lavadores 1 e 3, o que vai ao encontro do que foi referido anteriormente.

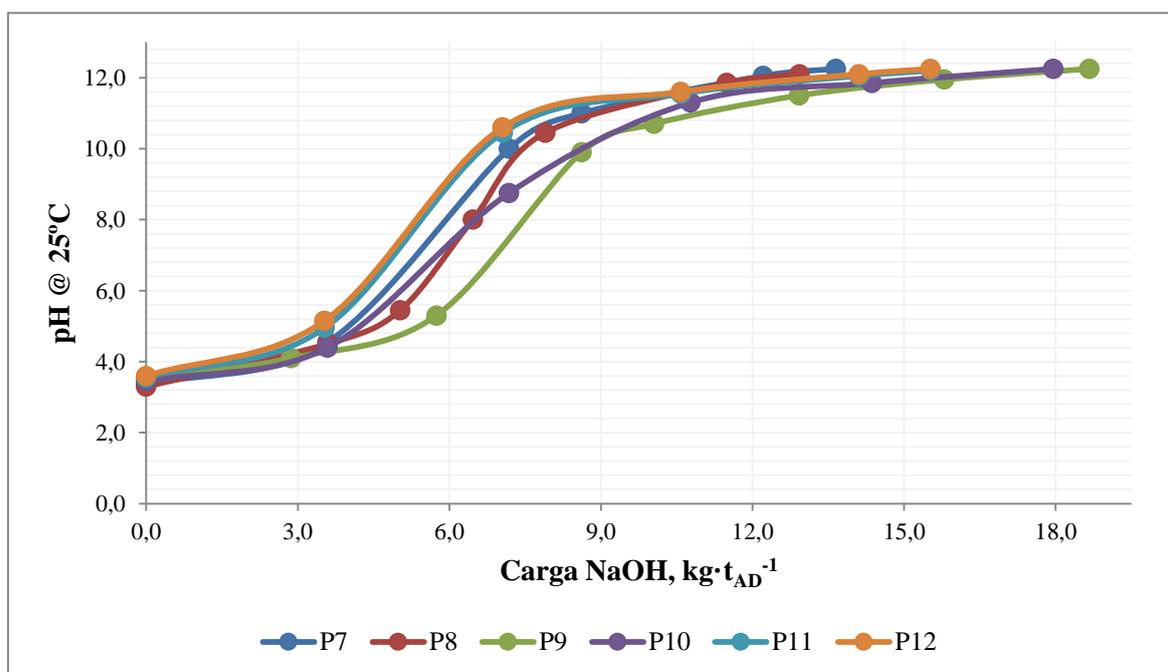


Figura 24 – Curvas de consumo de hidróxido de sódio referentes aos ensaios dos lavadores 1 e 3. Os ensaios de reprodutibilidade P7/P8, P9/P10 e P11/P12 referem-se às pastas compostas do tipo 2 com consistências de 11,61 %, 12,22 % e 12,22 %, respetivamente.

Para comparar ambas as configurações, é necessário verificar qual seria a carga necessária para atingir o mesmo pH que a configuração atual. Assim, para um pH médio de $12,1 \pm 0,1$ a carga de hidróxido de sódio obtida, com 95 % de confiança, é de $13,8 \pm 1,0 \text{ kg}\cdot\text{tAD}^{-1}$, sendo uma carga inferior à da configuração atual. Estes resultados são suportados pela literatura, uma vez que quanto menor é o pH final do estágio D_0 (ou seja, pH inicial do estágio E_p quando a carga de hidróxido de sódio é nula) maior é a carga de hidróxido de sódio a introduzir no estágio de extração, estando o pH após a lavagem do estágio D_0 relacionado com a eficiência da lavagem desse estágio [7].

Através da observação da Figura 23, da Figura 24, da Tabela 9 e da Tabela 10 constata-se que quando a carga de hidróxido de sódio é nula o pH inicial é diferente nos dois tipos de pastas compostas, indicando uma lavagem menos eficiente no lavador 2, pois o pH é afetado pela consistência da pasta e pelos compostos indesejáveis aí dissolvidos, o que está de acordo com o referido anteriormente. Outro aspeto relacionado com a diferença do pH quando a carga de hidróxido de sódio é nula, passa pela adição de mais filtrado proveniente da prensa do estágio E_p para a pasta com consistência mais elevada (composta 2) o que, sendo este alcalino, leva a um aumento do pH da respetiva pasta.

Deste modo, verifica-se que ao eliminar o lavador 2 se consegue poupar $7,1 \pm 1,0 \text{ kg}\cdot\text{tAD}^{-1}$ de hidróxido de sódio e, simultaneamente, diminuir o efluente alcalino da prensa E_p , uma vez que é utilizado mais filtrado para diluir a pasta. No entanto, esta conclusão precisa de ser testada a nível industrial uma vez que aquando a recolha da pasta para a amostra composta pelos lavadores 1 e 3, os três lavadores encontravam-se em funcionamento. Assim, é necessário verificar se após a eliminação do lavador 2 a eficiência de lavagem dos outros dois lavadores é afetada devido ao aumento de carga nestes equipamentos.

4.2.1.3. Configuração com a utilização de um novo equipamento de lavagem

Para a seleção de um novo equipamento de lavagem, é necessário ter em conta vários aspetos, nomeadamente custos do equipamento, manutenção e operação, e também os parâmetros de eficiência do equipamento.

Após um levantamento inicial dos equipamentos existentes no mercado presente no capítulo 2, procedeu-se à seleção dos que seriam mais adequados para os casos em estudo (Tabela 11). No estágio D_0 , temos como hipóteses em estudo um lavador de tambor de deslocamento e uma prensa, cujas vantagens e desvantagens são apresentadas na Tabela 11. Estes equipamentos foram escolhidos com base nos equipamentos existentes nas direções industriais do grupo, no caso da prensa, e com base na elevada eficiência de lavagem do equipamento, no caso do *DD washer*.

Após a seleção dos equipamentos de lavagem mais adequados ao estágio, procedeu-se à simulação dos mesmos, de acordo com os protocolos presentes no capítulo 3, prosseguindo-se com

a realização das curvas de consumo de hidróxido de sódio, através do protocolo presente no mesmo capítulo.

Tabela 11 – Vantagens e desvantagens de equipamentos de lavagem, prensa e lavador de tambor de deslocamento [7, 9].

| Equipamento | Prensa | Lavador de tambor de deslocamento |
|---------------------|--|---|
| Vantagens | - Consistências elevadas à saída do equipamento; - Melhor ajuste de pH devido à elevada consistência de saída; - Caudais de líquido de lavagem baixos. | - Recirculação de filtrados dentro do equipamento; - Valores elevados para o fator de Nordén (6 a 14, dependendo do número de estágios). |
| Desvantagens | - Baixos valores para o fator de eficiência de Nordén (1,5 a 3,0). | - Consistências médias à saída do equipamento (quando comparado com a prensa). |

No caso dos *DD washers*, a dificuldade em atingir, experimentalmente, a consistência de saída pretendida para estes equipamentos é elevada. No entanto, optou-se por continuar a realização dos ensaios, seguindo-se da sua discussão.

Os gráficos com as curvas de consumo de hidróxido de sódio das prensas e dos lavadores de tambor de deslocamento encontram-se na Figura 25 e na Figura 26, respetivamente. Na Tabela 12 e na Tabela 13 estão representados os valores obtidos para os parâmetros de avaliação dos equipamentos de lavagem, após a simulação destes em laboratório, bem como o pH médio das pastas obtidas, medido a 25 °C, quando a carga de H₂O₂ é de 4,5 kg·t_{AD}⁻¹ e a carga de NaOH é nula.

Tabela 12 – Valores obtidos para consistências, CQO, parâmetros de eficiência e pH médio, medido a 25 °C após a diluição com filtrado proveniente da prensa E_p, das pastas finais, quando a carga de H₂O₂ é 4,5kg·t_{AD}⁻¹ e a carga de NaOH é nula, das prensas simuladas em laboratório.

| Ensaio | Prensa | | |
|--|---------------|-----------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 |
| P, t_{AD}·h⁻¹ | 44,50 | 44,77 | 44,34 |
| N_{in}, % | 3,9 | 3,6 | 3,9 |
| c_{in}, mg·dm⁻³ | 2162 | 2229 | 2236 |
| N_{out}, % | 32,4 | 30,1 | 29,8 |
| c_{out}, mg·dm⁻³ | 1539 | 1928 | 1836 |
| c_F, mg·dm⁻³ | 2683 | 3116 | 2531 |
| c_{WL}, mg·dm⁻³ | 664 | 819 | 819 |
| FD, m³·t_{AD}⁻¹ | 2,63 | 2,41 | 2,37 |
| RD | 0,416 | 0,213 | 0,283 |
| Y, % | 94,0 | 92,6 | 92,3 |
| EDR | 0,814 | 0,722 | 0,741 |
| pH_{med} (Carga NaOH= 0 kg·t_{AD}⁻¹) | 5,81±0,01 | 5,90±0,00 | 6,00±0,00 |

Tabela 13 – Valores obtidos para consistências, CQO, parâmetros de eficiência e pH médio, medido a 25 °C após a diluição com filtrado proveniente da prensa E_P, das pastas finais, quando a carga de H₂O₂ é 4,5kg·t_{AD}⁻¹ e a carga de NaOH é nula, dos *DD washers* simulados em laboratório.

| Ensaio | Lavador de tambor de deslocamento | | |
|--|-----------------------------------|-----------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 |
| P, t_{AD}·h⁻¹ | 40,33 | 42,62 | 42,40 |
| N_{in}, % | 2,6 | 3,0 | 3,1 |
| c_{in}, mg·dm⁻³ | 2096 | 2412 | 2342 |
| N_{out}, % | 20,9 | 12,9 | 15,5 |
| c_{out}, mg·dm⁻³ | 1320 | 833 | 945 |
| c_F, mg·dm⁻³ | 2113 | 2831 | 2790 |
| $\overline{c_{WL}}$, mg·dm⁻³ | 662 | 600 | 600 |
| FD, m³·t_{AD}⁻¹ | 7,72 | 1,02 | 2,31 |
| RD | 0,541 | 0,871 | 0,802 |
| Y, % | 93,6 | 92,8 | 93,1 |
| EDR | 0,728 | 0,877 | 0,842 |
| pH_{med} (Carga NaOH= 0 kg·t_{AD}⁻¹) | 6,50±0,00 | 4,00±0,05 | 4,50±0,00 |

Através da visualização da Tabela 13 verifica-se que os ensaios 2 e 3, referentes ao lavador de tambor de deslocamento, são concordantes com o definido previamente no protocolo presente no capítulo 3, à exceção do primeiro ensaio. Olhando para a RD e para a EDR, e comparando com os valores presentes na Tabela 12, constata-se que os valores relativos aos lavadores de tambor de deslocamento são superiores aos obtidos para as prensas, o que está de acordo com a literatura [4], indicando que os ensaios realizados são uma boa aproximação à realidade.

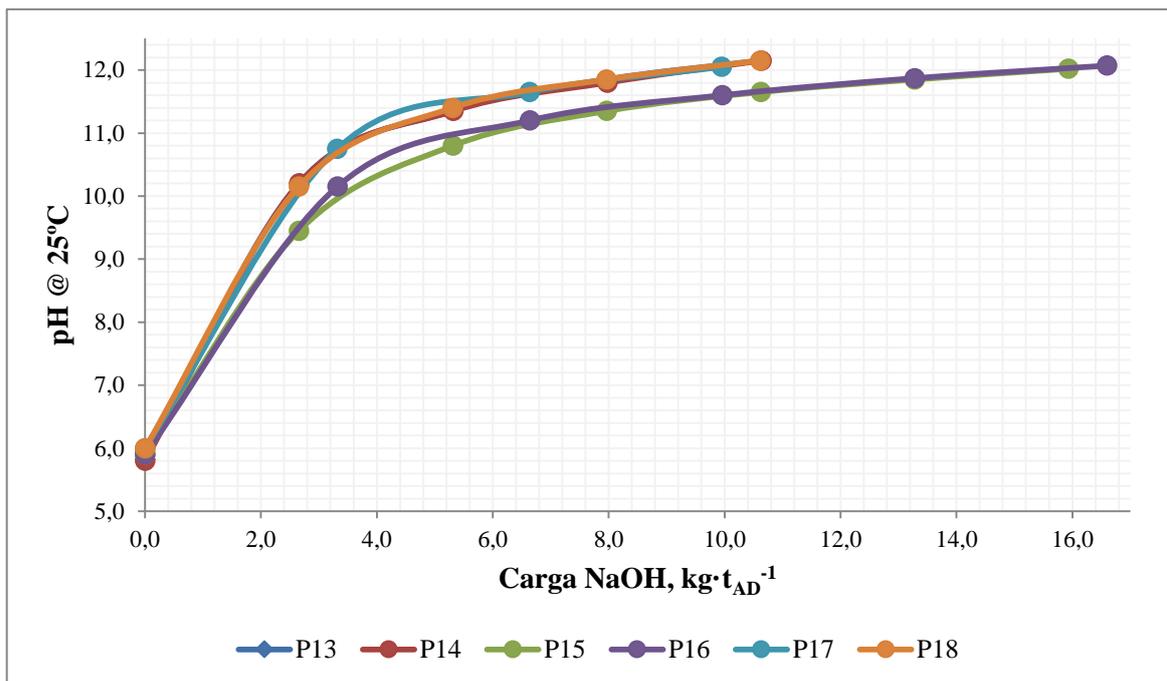


Figura 25 – Curvas de consumo de hidróxido de sódio referentes aos ensaios das prensas. Os ensaios de reprodutibilidade P13/P14, P15/P16 e P17/P18 referem-se às pastas com consistências de saída de 32,36 %, 30,12 % e 29,83 %, respetivamente.

Da Figura 25, da Tabela 12 e da Tabela 13 verifica-se que quando a carga de hidróxido de sódio é nula, o pH é mais elevado no caso das prensas face ao dos lavadores de tambor rotativo atuais. Tal acontece devido à alta consistência da pasta após a prensa e, portanto, esta necessita de um volume muito superior de filtrado proveniente da prensa do estágio E_P para atingir a consistência de 9,5 %. Como o volume de filtrado utilizado é superior aos restantes, e sendo este alcalino, a pasta terá um pH superior às restantes.

Observa-se ainda na Figura 25 que para um pH médio de $12,1 \pm 0,1$ a carga de hidróxido de sódio média, com uma confiança de 95 %, é de $11,7 \pm 2,2 \text{ kg} \cdot \text{t}_{AD}^{-1}$. Comparando estes valores com os cerca de $20,9 \pm 0,6 \text{ kg} \cdot \text{t}_{AD}^{-1}$ dos lavadores atuais, a troca de equipamentos indica uma poupança de $9,2 \pm 2,2 \text{ kg} \cdot \text{t}_{AD}^{-1}$ de hidróxido de sódio, mantendo a carga de peróxido de hidrogénio em $4,5 \text{ kg} \cdot \text{t}_{AD}^{-1}$. Além da poupança de hidróxido de sódio, e atendendo às altas consistências à saída da prensa, a implementação deste equipamento resultará ainda numa diminuição do efluente proveniente da prensa do estágio E_P .

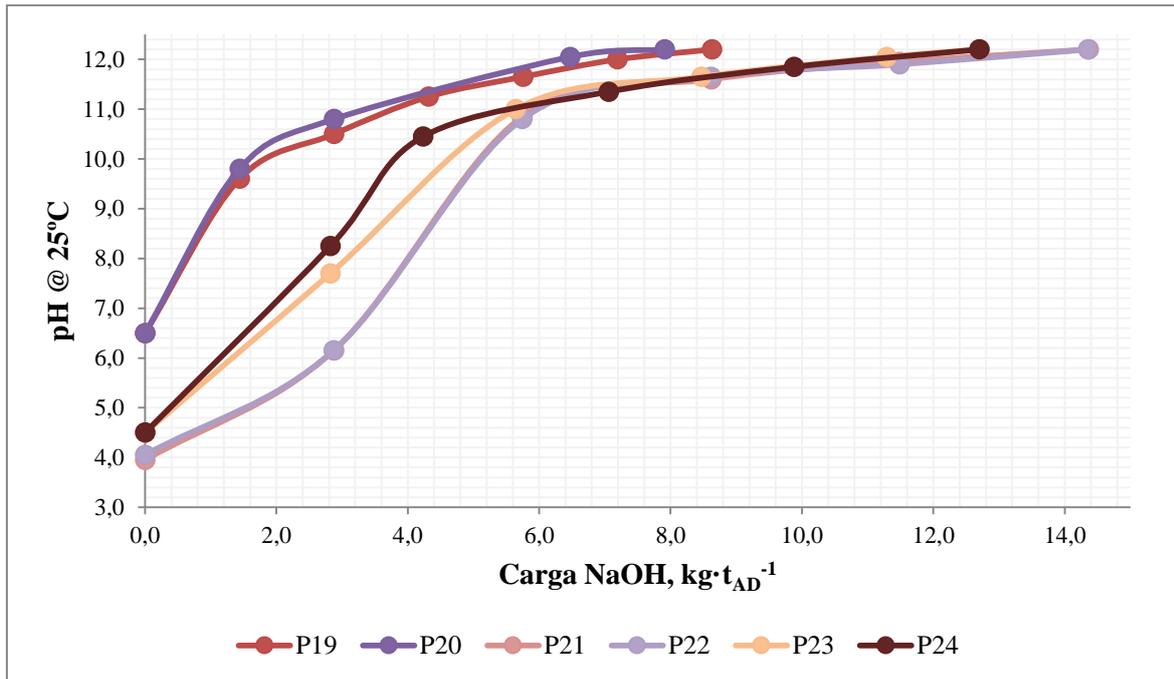


Figura 26 – Curvas de consumo de hidróxido de sódio referentes aos ensaios dos lavadores de tambor de deslocamento. Os ensaios de reprodutibilidade P19/P20, P21/P22 e P23/P24 referem-se às pastas com consistências de saída de 20,93 %, 12,93 % e 15,53 %, respetivamente.

Observando a Figura 26, a Tabela 12 e a Tabela 13 contata-se que, quando a carga de hidróxido de sódio é nula, o pH é superior quando a consistência da pasta é também superior. Isto vai de acordo com o que foi referido anteriormente uma vez que consistências mais altas necessitam de um volume maior de filtrado proveniente da prensa E_P , tornando a pasta mais alcalina. No entanto, verifica-se que as pastas P19 e P20 têm um pH superior ao das pastas na mesma situação, quando a carga de hidróxido de sódio é nula. Todavia, a consistência final das pastas P19 e P20 é inferior às consistências finais obtidas para as pastas, o que vai contra o que foi referido na análise das pastas. Contudo, através da Tabela 12 e da Tabela 13 observa-se que o FD das pastas P19 e P20 é muito superior ao FD das pastas, indicando uma melhor lavagem nas pastas P19 e P20. Deste modo, conclui-se que a lavagem da pasta influenciou o pH destas, tornando-o mais elevado do que o expectável, não sendo o desejado para o trabalho em questão.

Desprezando as pastas dos lavadores de tambor de deslocamento com a consistência mais elevada (P19 e P20), pela Figura 26 observa-se que a carga média necessária para atingir o pH de $12,1 \pm 0,1$ é de $13,1 \pm 1,0 \text{ kg} \cdot \text{t}_{AD}^{-1}$. Comparando estes valores com a carga de hidróxido de sódio atual, a poupança expectável é de $7,8 \pm 1,0 \text{ kg} \cdot \text{t}_{AD}^{-1}$.

Discutidas todas as hipóteses em detalhe, apresenta-se na Figura 27 um gráfico com uma das curvas de consumo de hidróxido de sódio de cada uma das configurações estudadas.

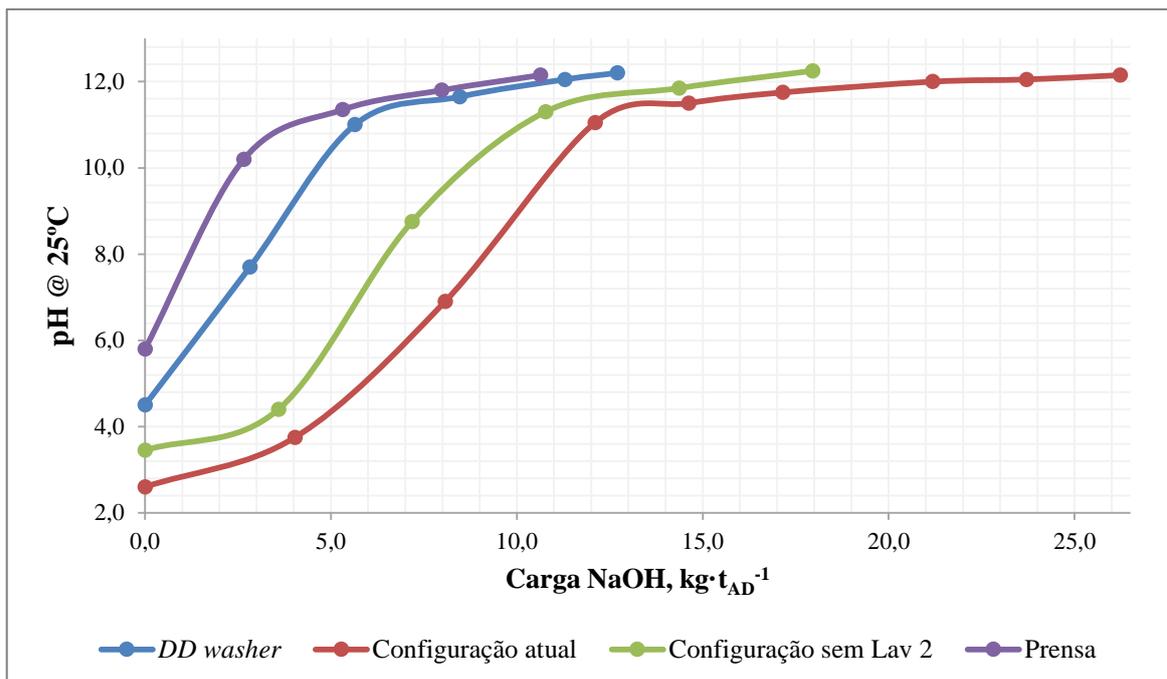


Figura 27 – Curvas de consumo de hidróxido de sódio das pastas referentes à configuração atual (P1), à configuração sem o lavador 2 (P10), à prensa (P14) e ao *DD washer* (P23).

Da observação da Figura 27, e de acordo com os dados referidos anteriormente neste subcapítulo, conclui-se que qualquer uma das alternativas propostas é vantajosa, uma vez que todas indicam uma diminuição da carga de hidróxido de sódio. Contudo, a substituição dos três lavadores de tambor rotativo por um novo equipamento de lavagem indica ser o mais favorável uma vez que a poupança de hidróxido de sódio é superior. Atendendo a que o consumo de hidróxido de sódio com uma prensa se situa entre 9,5 e 13,9 kg·t_{AD}⁻¹ e o consumo do mesmo reagente com um *DD washer* se situa entre 12,1 e 14,1 kg·t_{AD}⁻¹, não é possível afirmar qual o melhor equipamento para este estágio, uma vez que as gamas obtidas são muito próximas. No entanto, a substituição dos lavadores atuais por uma prensa aparenta ser ligeiramente mais favorável.

4.2.2. Estágio D₂

À semelhança do estágio D₀, para o estágio D₂ temos também como equipamentos em estudo uma prensa e um lavador de tambor de deslocamento. No entanto, no caso do último estágio de branqueamento, a substituição dos atuais lavadores de tambor rotativo por novos equipamentos de lavagem, tem que implicar uma melhor lavagem da pasta, ou seja, uma maior quantidade de CQO removido, uma vez que estes compostos podem afetar a brancura da pasta final. Aliada a esta remoção, seria de esperar que o novo equipamento de lavagem diminuísse também os residuais de dióxido de cloro, tendo em conta que este equipamento sucede um estágio de branqueamento com este químico.

Experimentalmente, foi simulada uma prensa e um *DD washer* para este estágio e, tal como no estágio D₀, é muito difícil atingir corretamente de forma experimental a consistência de saída do lavador de tambor de deslocamento. Na Tabela 14 encontram-se os valores experimentais obtidos para as consistências das pastas antes e após a simulação, bem como os valores de todos os CQO envolvidos na simulação dos equipamentos de lavagem, referentes às prensas e aos *DD washers*.

Tabela 14 – Valores obtidos para consistências, CQO e parâmetros de eficiência dos equipamentos simulados.

| Ensaio | Prensa | | | Lavador de tambor de deslocamento | |
|--|--------|--------|--------|-----------------------------------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 |
| P, t_{AD}·h⁻¹ | 44,50 | 44,77 | 44,34 | 44,50 | 44,77 |
| N_{in}, % | 2,7 | 2,4 | 2,5 | 2,7 | 2,4 |
| c_{in}, mg·dm⁻³ | 615 | 598 | 620 | 615 | 598 |
| N_{out}, % | 30,9 | 30,6 | 30,0 | 13,8 | 14,6 |
| c_{out}, mg·dm⁻³ | 683 | 818 | 781 | 403 | 383 |
| c_F, mg·dm⁻³ | 610 | 687 | 484 | 633 | 686 |
| c_{WL}, mg·dm⁻³ | 387 | 318 | 318 | 387 | 318 |
| FD, m³·t_{AD}⁻¹ | 2,49 | 2,44 | 2,40 | 1,49 | 1,88 |
| RD | -0,299 | -0,787 | -0,535 | 0,931 | 0,770 |
| Y, % | 93,1 | 92,4 | 92,4 | 88,5 | 90,9 |
| EDR | 0,564 | 0,393 | 0,463 | 0,939 | 0,808 |

Pela análise da Tabela 14 verifica-se, no caso dos lavadores, que o fator de diluição ficou aquém do desejado. Tal acontece uma vez que este foi definido para uma consistência de 16 % e não se conseguiu atingir este valor. Relativamente à EDR, e tal como acontece no estágio D₀, os valores obtidos para este parâmetro são superiores no caso dos *DD washers*, como descrito na literatura [4].

Da Tabela 14 verifica-se que os valores obtidos para a RD das prensas estão fora da gama esperada. Esta discrepância é explicada pela alta consistência da pasta, uma vez que o teste do CQO é, por vezes, afetado pela concentração da amostra da mesma. Uma pasta com uma consistência elevada fornece, simultaneamente, baixos valores de CQO e baixa força iónica no licor. Esta por sua vez vai favorecer a difusão do CQO da fibra, resultando num valor de CQO superior e um balanço incorreto do mesmo [30].

Após o estudo das duas hipóteses propostas, constata-se que para este estágio de branqueamento, o lavador de tambor de deslocamento é o mais indicado. A elevada eficiência de lavagem deste equipamento, face à prensa, é traduzida numa melhor lavagem da pasta branca, o que vai de encontro ao objetivo proposto.

4.3. Redução da carga de dióxido de cloro no estágio D₂

Para verificar se é possível reduzir a carga de dióxido de cloro no último estágio de branqueamento, é necessário, numa primeira abordagem, determinar os tempos de residência da pasta nas torres de branqueamento. De seguida, determina-se os índices kappa das pastas antes e após cada torre de branqueamento, calculando os OXE para cada estágio. Por último, simula-se laboratorialmente reações com dióxido de cloro para o estágio em questão, variando as cargas deste reagente, determinando-se a brancura, a reversão desta através do *PC number* e os residuais de cloro para as pastas resultantes.

Determinação dos tempos de retenção

Para a determinação dos tempos de retenção em cada uma das torres de branqueamento, é necessário conhecer os volumes das torres e os caudais e caracterizar as consistências das pastas à entrada. Os valores referentes aos tempos de retenção encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15 – Tempos de retenção estimados consoante os caudais e consistências obtidas.

| Torre | D ₀ | E _P | T11 | T13 | T7 | T10 |
|----------------------|----------------|----------------|-----|-----|----|-----|
| t _r , min | 30 | 65 | 96 | 100 | 77 | 58 |

Para a simulação do estágio D₂ em laboratório, e atendendo a que as torres T7 e T10 têm volumes diferentes, e, portanto, tempos de residência diferentes, optou-se por realizar os ensaios em banho termostático à temperatura de 75°C durante 70 min.

Determinação dos OXE

Simultaneamente à determinação dos tempos de retenção, determinaram-se os índices kappa das pastas antes e após cada torre de branqueamento (exemplificado no Apêndice B), permitindo o cálculo dos OXE para cada estágio de branqueamento. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 16, com uma confiança de 95 %.

Tabela 16 – Valores médios obtidos para os OXE de cada estágio das duas ramificações da linha de branqueamento.

| Estágio | OXE _{med} |
|----------------------|--------------------|
| D ₀ | 108,7 ± 18,4 |
| E _P | 70,4 ± 33,2 |
| D ₁ – T11 | 185,5 ± 77,0 |
| D ₁ – T13 | 190,2 ± 97,6 |
| D ₂ – T7 | 370,0 ± 137,3 |
| D ₂ – T10 | 564,6 ± 275,0 |

Pela observação da Tabela 16 verifica-se que os OXE são mais elevados nos estágios com dióxido de cloro do que no estágio com peróxido de hidrogénio, tal como seria de esperar, uma vez

que é no estágio de extração que a lenhina é dissolvida e, posteriormente, removida através da lavagem do estágio [4, 9-10]. Nos estágios com dióxido de cloro, verifica-se que os OXE vão aumentando de estágio para estágio, sendo o último estágio de branqueamento (D_2) o que tem um valor de OXE mais elevado, devido à dificuldade de deslenhificação deste estágio [4, 9-10].

De acordo com a Tabela 16, verifica-se a impossibilidade da abordagem de redistribuir os OXE do estágio D_2 pelos estágios D_0 e D_1 , uma vez que o erro na determinação do índice kappa na última fase de branqueamento é muito elevado. Dada a impossibilidade da redistribuição, procede-se à simulação do estágio D_2 em ambiente laboratorial.

Alteração da carga de dióxido de cloro

Para a simulação laboratorial do estágio D_2 , recolheram-se amostras de pastas brancas à saída do estágio D_1 , determinou-se a brancura das mesmas e, de seguida, aplicaram-se diferentes cargas de dióxido de cloro, seguindo-se da determinação da brancura das pastas finais, da reversão destas e dos residuais de cloro. Na Tabela 17 encontram-se os valores da brancura ISO de cada pasta a utilizar nos ensaios de branqueamento, bem como os valores das cargas utilizadas no estágio D_2 da DIC aquando a recolha das amostras.

Os resultados obtidos após o branqueamento das pastas encontram-se na Tabela 18 e na Figura 28. Na Figura 29 é descrita a relação da variação da brancura do estágio D_1 e o D_2 em função da carga de dióxido de cloro aplicada no último.

Tabela 17 – Valores das brancuras ISO iniciais das pastas a branquear e valores da carga fabril no estágio D_2 a aplicar nas mesmas pastas.

| Ensaio | 1 | 2 | 3 |
|---|----------|----------|----------|
| Brancura inicial, %ISO | 89,22 | 88,36 | 89,29 |
| Carga fabril, $\text{kg}\cdot\text{t}_{\text{AD}}^{-1}$ | 3,49 | 3,98 | 3,52 |

Tabela 18 – Valores do cloro residual, percentagem de cloro e de dióxido de cloro consumido para cada reação em cada ensaio. As pastas destacadas referem-se aquelas cujas cargas correspondem às utilizadas na DIC aquando a recolha das amostras.

| Ensaio | Carga, kg·t _{AD} ⁻¹ | Cl ₂ residual, mg·dm ⁻³ | % Cl ₂ ·t _{AD} ⁻¹ | ClO ₂ consumido, % |
|----------|---|---|--|-------------------------------|
| 1 | 1,01 | 8,88 | 0,0072 | 93,52 |
| | 2,04 | 17,75 | 0,0146 | 93,49 |
| | 3,04 | 28,40 | 0,0236 | 92,90 |
| | 3,54 | 31,95 | 0,0268 | 93,09 |
| | 4,05 | 35,50 | 0,0299 | 93,25 |
| 2 | 1,01 | 10,65 | 0,0085 | 92,33 |
| | 2,02 | 23,08 | 0,0187 | 91,56 |
| | 3,03 | 31,95 | 0,0263 | 92,09 |
| | 4,04 | 88,75 | 0,0741 | 83,23 |
| 3 | 1,01 | 14,32 | 0,0129 | 88,30 |
| | 2,03 | 26,85 | 0,0246 | 88,84 |
| | 2,99 | 44,75 | 0,0416 | 87,22 |
| | 3,53 | 50,12 | 0,0469 | 87,75 |
| | 4,01 | 100,24 | 0,0946 | 78,29 |

Pela análise da Tabela 18 verifica-se que, tal como esperado, a concentração de cloro residual aumenta com o aumento da carga adicionada. À semelhança do cloro residual, a tendência da percentagem de cloro na base de pasta é de aumentar com o aumento da carga de dióxido de cloro adicionada à pasta, o que está de acordo com o esperado. No entanto, no caso da percentagem de dióxido de cloro consumido, seria de esperar que se obtivessem valores mais baixos do consumo à medida que a carga aumenta, devido aos residuais que são formados. Tal nem sempre acontece, o que pode ser explicado pela má uniformização do reagente na pasta e, também, pelas reações secundárias indesejadas.

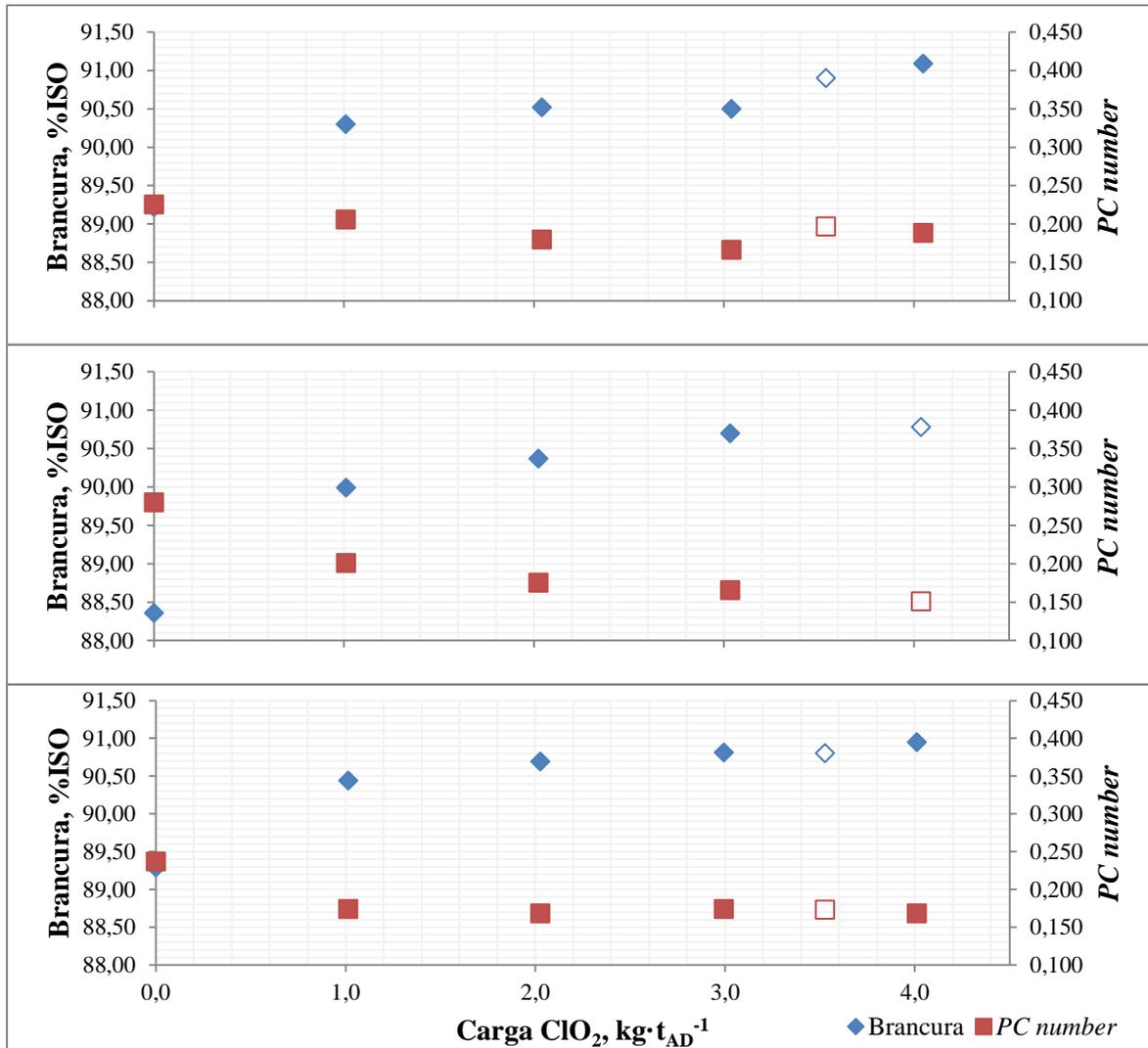


Figura 28 – Representação gráfica da brancura e do *PC number* em função da carga de ClO_2 aplicada no estágio D_2 , para cada ensaio. Os ensaios 1 a 3 encontram-se ordenados no sentido descendente dos gráficos, respetivamente. Os pontos sem preenchimento correspondem aos valores obtidos para a carga da fábrica aquando a recolha das amostras.

Pela análise da Figura 28 verifica-se que a tendência da brancura é, inicialmente, aumentar com a carga de dióxido de cloro adicionada, estabilizando, aproximadamente, a partir dos 91 %ISO. Constata-se também que o *PC number* diminui com o aumento da brancura, ou seja, a reversão da brancura na pasta diminui com o aumento da carga de dióxido de cloro aplicada no estágio. Contudo, aliada à diminuição da reversão, pela Tabela 18 observa-se que há um aumento dos residuais de cloro e, portanto, um menor consumo de dióxido de cloro para aumentar a brancura final da pasta, concluindo-se a desnecessidade de aplicar cargas elevadas neste estágio de branqueamento.

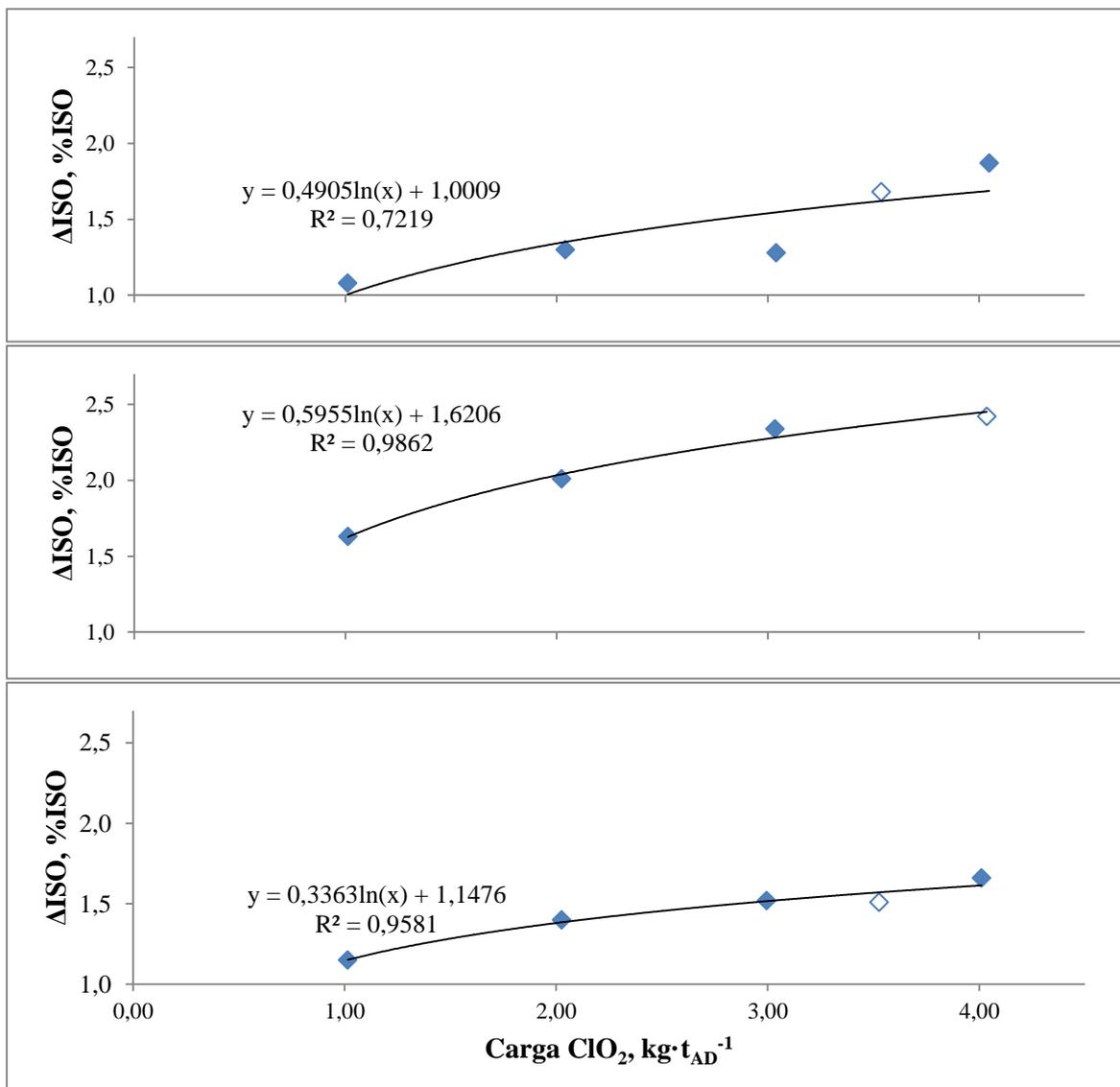


Figura 29 – Relação entre a variação da brancura, do estágio D₂ com o estágio D₁, e a carga de dióxido de cloro aplicada no estágio D₂. As reações com dióxido de cloro foram realizadas num banho termostático a 75°C durante 70 minutos. Os pontos sem preenchimento correspondem aos valores obtidos para a carga da fábrica aquando a recolha das amostras.

Observando a Figura 29 verifica-se que a variação da brancura, do estágio D₂ com o estágio D₁, em função da carga de dióxido de cloro no estágio D₂, segue uma tendência logarítmica. Deste modo, verifica-se que sensivelmente a partir dos 3 kg·t_{AD}⁻¹ o aumento da carga de dióxido de cloro resulta num incremento muito baixo na variação das brancuras, implicando um consumo excessivo e desnecessário deste reagente.

Após a análise da Figura 28, da Figura 29 e da Tabela 18 é possível concluir que a carga utilizada neste estágio é bastante elevada, uma vez que os residuais de cloro são elevados. Assim, para atingir uma brancura de 90,5 %ISO uma carga aproximada de 2 kg·t_{AD}⁻¹ é suficiente. No entanto, e atendendo a que a reversão da brancura seja demasiado elevada, sugere-se um ligeiro aumento da carga de dióxido de cloro no estágio D₀ e/ou D₁, fixando a carga no estágio D₂ em 2

kg·t_{AD}⁻¹, evitando o excesso de residuais de cloro no estágio D₂ e tendo sempre em conta o pH final de cada estágio, pois um pH muito ácido pode originar um aumento de AOX. Esta conclusão necessita de ser testada laboratorialmente, uma vez que por falta de tempo tal não foi possível realizá-la.

5. Conclusão

O trabalho realizado na empresa The Navigator Company Cacia teve como propósito a otimização da atual linha de branqueamento $D_0E_P D_1 D_2$ deste complexo industrial, visando a diminuição dos custos de operação, principalmente através da redução dos reagentes utilizados, nunca comprometendo a brancura final da pasta. Para tal, os objetivos desta dissertação passaram, numa primeira fase, pela avaliação do sistema de lavagem atual da linha de branqueamento, identificando possíveis problemas de funcionamento e propondo-se alterações aos mesmos e, por fim, pela diminuição da carga de dióxido de cloro no último estágio de branqueamento sem comprometer a brancura final da pasta.

A etapa de avaliação do sistema de lavagem da linha de branqueamento do Complexo Industrial de Cacia baseou-se na análise laboratorial da consistência das pastas recolhidas, na análise laboratorial do CQO de todas as amostras coletadas e na análise do consumo de hidróxido de sódio entre o ano de 2013 e setembro de 2017. Com os valores obtidos laboratorialmente e com os caudais fornecidos pelos caudalímetros em linha, calcularam-se os parâmetros de avaliação de todos os equipamentos de lavagem presentes na linha de branqueamento. Desta avaliação, verificou-se que os lavadores de tambor rotativo do estágio D_0 (lavadores 1, 2 e 3) necessitam de ser substituídos por outro equipamento de lavagem devido ao aumento do consumo de hidróxido de sódio no estágio de extração em $3,12 \text{ kg} \cdot \text{t}_{AD}^{-1}$, derivado do aumento de produção no branqueamento no mesmo período de análise. Constatou-se ainda que os lavadores de tambor rotativo do estágio D_2 (lavadores 4, 5, 6 e 7) necessitam de ser reparados e/ou substituídos por outro equipamento de lavagem devido aos valores obtidos para a EDR se encontrarem fora da gama teórica de 0,58 a 0,77. Relativamente à prensa do estágio E_P , verificou-se que esta tem consistências de entrada e de saída dentro do esperado, com valores médios de $3,6 \pm 0,3 \%$ e $28,0 \pm 1,9 \%$, respetivamente. Os parâmetros de avaliação obtidos para a prensa, para um FD de $1,70 \text{ m}^3 \cdot \text{t}_{AD}^{-1}$, foram uma RD de 0,223, um rendimento de lavagem de 92,6 % e uma EDR de 0,699. Analisando os difusores, verificou-se que estes estão a trabalhar em condições superiores às projetadas inicialmente devido aos valores negativos obtidos para os rendimentos de lavagem destes equipamentos.

Após a recolha de todas as amostras, simularam-se as lavagens das prensas e dos *DD washers* utilizando para tal, pastas não lavadas obtidas à saída dos estágios D_0 e D_2 e os líquidos de lavagem utilizados nestes estágios, água das tiragens e filtrado do estágio D_1 para a lavagem no estágio D_0 , e água das tiragens e água quente a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ para a lavagem no estágio D_2 . Adicionalmente, para o estágio D_0 foi também utilizado filtrado proveniente da prensa do estágio E_P e os reagentes utilizados na fase de extração, hidróxido de sódio e peróxido de hidrogénio. Para o estágio D_2 , verificou-se pela literatura [4] que o lavador de tambor de deslocamento seria o equipamento mais adequado para este estágio devido à sua elevada eficiência. Relativamente ao

estágio D₀, foram propostas três alterações à configuração atual, sendo que além da prensa e do lavador de tambor de deslocamento se propôs uma configuração sem a presença do lavador 2. Deste modo, após se obterem as pastas que representam as três alterações, realizaram-se curvas de consumo de hidróxido de sódio e compararam-se com o consumo fabril atual de $20,9 \pm 0,6 \text{ kg}\cdot\text{t}_{\text{AD}}^{-1}$, que corresponde a um pH, medido a 25 °C, de $12,1 \pm 0,1$. Para este pH verificou-se que era possível reduzir $7,1 \pm 1,0 \text{ kg}\cdot\text{t}_{\text{AD}}^{-1}$, $9,2 \pm 2,2 \text{ kg}\cdot\text{t}_{\text{AD}}^{-1}$ e $7,8 \pm 1,0 \text{ kg}\cdot\text{t}_{\text{AD}}^{-1}$ para o caso da configuração sem o lavador 2, da prensa e do lavador de tambor de deslocamento, respetivamente. Com estes valores verificou-se que substituição dos atuais lavadores de tambor rotativo do estágio D₀ por um novo equipamento de lavagem indica ser mais favorável, uma vez que traduzia uma maior poupança de hidróxido de sódio no estágio de extração e, portanto, uma diminuição de custos deste reagente para a fábrica. Deste modo, não é possível afirmar qual o melhor equipamento para este estágio, uma vez que as gamas obtidas para a poupança de hidróxido de sódio em ambos os casos são muito próximas. No entanto, a substituição dos lavadores atuais por uma prensa aparenta ser ligeiramente mais favorável.

A diminuição da carga de dióxido de cloro no último estágio de branqueamento passou pela recolha de amostras de pasta branca à saída do estágio D₁ com diferentes brancuras e pela promoção de reações com dióxido de cloro, em banho termostático a 75 °C durante 70 minutos, variando a carga deste reagente. Obtidas as pastas, determinaram-se os residuais de cloro, a brancura e a sua reversão para cada uma das pastas resultantes. Após a análise da variação da brancura entre o estágio D₂ e o estágio D₁, verificou-se que para uma brancura final de 90,5 %ISO, $2 \text{ kg}\cdot\text{t}_{\text{AD}}^{-1}$ de dióxido de cloro no último estágio de branqueamento seria suficiente, pois uma carga superior origina uma maior quantidade de residuais de cloro bem como um caudal superior do efluente deste estágio. No entanto, verificou-se que a reversão da brancura aumenta com a diminuição da carga de dióxido de cloro aplicada e, posto isto, sugere-se a redistribuição da carga de dióxido de cloro nos estágios D₀ e/ou D₁, fixando a carga do estágio D₂ em $2 \text{ kg}\cdot\text{t}_{\text{AD}}^{-1}$.

Como trabalho futuro, sugere-se uma análise mais detalhada da implementação da prensa ou do lavador de tambor de deslocamento no estágio D₀, nomeadamente, um estudo com cerne na recirculação do filtrado da prensa E_P e qual o impacto desta recirculação no processo. Propõe-se também um estudo económico detalhado para os equipamentos propostos, com o intuito de ter um estudo mais completo. Por último, sugere-se um aumento gradual na carga de dióxido de cloro no estágio D₁ a nível industrial, após a fixação da carga do mesmo reagente em $2 \text{ kg}\cdot\text{t}_{\text{AD}}^{-1}$ no estágio D₂, controlando a brancura final da pasta.

6. Bibliografia

- [1] CELPA, “Boletim Estatístico da Indústria Papeleira Portuguesa,” 2015. [Online]. Available: <http://www.celpa.pt/category/boletins-estatisticos/>. [Accessed: 16-Feb-2017].
- [2] “The Navigator Company,” 2017. [Online]. Available: <http://www.thenavigatorcompany.com/>. [Accessed: 23-Jan-2017].
- [3] P. C. Pinto, D. Evtuguin, and C. P. Neto, “Structure of hardwood glucuronoxylans: modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 60, no. 4, pp. 489–497, 2005.
- [4] C. W. Dence and D. W. Reeve, Eds., *Pulp Bleaching - Principles and Practice*, 1st ed. Atlanta, Georgia: Tappi Press, 1996.
- [5] 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,” Aveiro, 2015.
- [6] C. J. Biermann, *Handbook of pulping and papermaking*, 2nd ed. Academic Press, Inc., 1996.
- [7] R. Alén *et al.*, “Fibre Chemistry and Technology,” in *Chemical Pulping*, 2nd ed., P. Fardim, Ed. Finland: Paper Engineers’ Association/Paperi ja Puu Oy, 2011.
- [8] D. N.-S. Hon and N. Shiraishi, *Wood and cellulosic chemistry*, 2nd ed. Marcel Dekker, Inc., 2001.
- [9] H. Sixta, Ed., *Handbook of Pulp*, 1st ed. Wiley-VCH, 2006.
- [10] M. da G. V. S. Carvalho, “Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas Kraft de *Eucalyptus globulus*”, Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 1999.
- [11] P. J. T. Ferreira, “Estudos de pastas Kraft de *Eucalyptus globulus*: Características estruturais e aptidão papeleira”, Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2000.
- [12] “Mercer International Inc.,” 2017. [Online]. Available: <https://goo.gl/Yz3wUm>. [Accessed: 17-Feb-2017].

- [13] P. Bajpai, *Pulp and Paper Industry - Energy Conservation*, 1st ed. Amsterdam: Elsevier Inc., 2016.
- [14] O. Sevastyanova, J. Li, and G. Gellerstedt, "On the reaction mechanism of the thermal yellowing of bleached chemical pulps," *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 21, no. 2, pp. 188–192, 2006.
- [15] O. Sevastyanova, A. Forsström, E. Wackerberg, and M. E. Lindström, "Bleaching of eucalyptus kraft pulps with chlorine dioxide: Factors affecting the efficiency of the final D stage," *Tappi J.*, vol. 11, no. 3, pp. 43–53, 2012.
- [16] T. Liitiä and T. Tamminen, "How to evaluate the kraft pulp stability?," *3rd Int. Conf. Eucalyptus Pulp (ICEP), Belo Horizonte, Brazil*, no. 5, 2007.
- [17] "Test to evaluate the aging properties of bleached chemical pulps." TAPPI T260om-91, 1991.
- [18] F. A. B. Moraes, "Modelo para estimativa de perdas de reagentes em processo de produção de dióxido de cloro," *J. Chem. Eng. Chem. - JCEC*, vol. 2, no. 1, pp. 1–17, 2016.
- [19] R. H. Crotogino, N. Poirier, and D. T. Trinh, "The Principles of Pulp Washing," *Tappi J.*, vol. 70, no. 6, pp. 95–103, 1987.
- [20] M. Sousa, "Caracterização analítica de correntes processuais numa linha de pasta", Tese de Mestrado, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2015.
- [21] D. Spriggs, "Pulp and Paper Magazine: Measurement and Control of pH Leads to Lower Costs, Bleach Plant Stability," 2004. [Online]. Available: <https://goo.gl/pwnyRd>. [Accessed: 09-Jul-2017].
- [22] R. B. Santos and P. W. Hart, "Brown Stock Washing – A Review of the Literature," *Tappi J.*, vol. 13, no. 1, pp. 9–19, 2014.
- [23] O. Luthi, "Equivalent displacement ratio - evaluating washer efficiency by comparison," *Tappi J.*, vol. 66, pp. 82–84, 1983.
- [24] V. A. Dandekar, V. V Patil, and S. R. Bobade, "Design, fabrication and analysis of prototype twin roll press pulp washing," *Int. J. Mech. Eng. Robot. Res.*, vol. 3, no. 2, 2014.
- [25] P. Immonen and A. Oy, "Operation of multi-stage Drum Displacer and optimization

- possibilities with continuous process measurements,” 2014.
- [26] H. Theliander, “Pulping Chemistry and Technology,” in *Pulping Chemistry and Technology*, 1st ed., vol. 2, M. Ek, G. Gellerstedt, and G. Henriksson, Eds. DE GRUYTER, 2009.
- [27] T. C. Frigieri, G. Ventorim, A. F. Savi, and J. S. C. Favaro, “Analysis of the effect of wash water reduction on bleached pulp characteristics,” *Environ. Technol.*, vol. 36, no. 5, pp. 638–647, 2015.
- [28] “Alkaline extraction stage for pulp bleaching | pulp paper mill,” 2012. [Online]. Available: <http://www.pulppapermill.com/alkaline-extraction-stage-for-pulp-bleaching/>. [Accessed: 03-Sep-2017].
- [29] D. W. Reid and L. Morissette, “The impact of sample temperature on pH of extraction stage filtrates,” *Pulp & Paper Canada*, vol. 8, pp. 33–38, 2005.
- [30] “COD and TOC removable by washing.” Scandinavian Pulp, PAPER AND BOARD, Stockholm, Sweden, pp. 0–5, 2000.

Apêndices

Apêndice A – Tabela de correção de pH

Através da Tabela 19 é possível relacionar o pH medido a 25°C com o pH a outra temperatura, de acordo com o artigo de Reid e Morissette [29].

Tabela 19 – Tabela de correção do pH à entrada do estágio de extração, para diferentes temperaturas, retirada do artigo de Reid e Morissette [29].

| TABLE V. Correction table for E1 stage inlet pH. | | | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|
| Sample Temperature (°C) | | | | | | | | | | pH Corrected to 25 °C |
| 90 | 80 | 70 | 60 | 55 | 50 | 45 | 40 | 35 | 30 | |
| 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 |
| 8.00 | 8.00 | 8.00 | 8.00 | 8.00 | 8.00 | 8.00 | 8.00 | 8.00 | 8.00 | 8.00 |
| 8.95 | 8.96 | 8.97 | 8.98 | 8.99 | 9.00 | 9.00 | 9.00 | 9.00 | 9.00 | 9.00 |
| 9.02 | 9.05 | 9.07 | 9.09 | 9.09 | 9.09 | 9.10 | 9.10 | 9.10 | 9.10 | 9.10 |
| 9.09 | 9.13 | 9.16 | 9.18 | 9.19 | 9.19 | 9.19 | 9.20 | 9.20 | 9.20 | 9.20 |
| 9.15 | 9.20 | 9.24 | 9.27 | 9.28 | 9.29 | 9.29 | 9.30 | 9.30 | 9.30 | 9.30 |
| 9.20 | 9.26 | 9.32 | 9.36 | 9.37 | 9.38 | 9.39 | 9.39 | 9.40 | 9.40 | 9.40 |
| 9.25 | 9.32 | 9.38 | 9.44 | 9.45 | 9.47 | 9.48 | 9.49 | 9.49 | 9.49 | 9.50 |
| 9.28 | 9.36 | 9.44 | 9.51 | 9.53 | 9.55 | 9.57 | 9.58 | 9.59 | 9.60 | 9.60 |
| 9.31 | 9.40 | 9.49 | 9.57 | 9.61 | 9.63 | 9.66 | 9.67 | 9.69 | 9.69 | 9.70 |
| 9.33 | 9.43 | 9.54 | 9.63 | 9.67 | 9.70 | 9.74 | 9.76 | 9.78 | 9.79 | 9.80 |
| 9.35 | 9.45 | 9.57 | 9.68 | 9.73 | 9.77 | 9.81 | 9.84 | 9.87 | 9.89 | 9.90 |
| 9.37 | 9.48 | 9.60 | 9.72 | 9.77 | 9.83 | 9.88 | 9.92 | 9.95 | 9.98 | 10.00 |
| 9.38 | 9.49 | 9.63 | 9.76 | 9.82 | 9.88 | 9.94 | 9.99 | 10.03 | 10.07 | 10.10 |
| 9.31 | 9.51 | 9.65 | 9.79 | 9.85 | 9.92 | 9.99 | 10.05 | 10.11 | 10.16 | 10.20 |
| 9.41 | 9.54 | 9.68 | 9.84 | 9.92 | 10.00 | 10.09 | 10.17 | 10.25 | 10.33 | 10.40 |
| 9.42 | 9.55 | 9.70 | 9.87 | 9.95 | 10.04 | 10.13 | 10.22 | 10.32 | 10.41 | 10.50 |
| 9.43 | 9.56 | 9.72 | 9.89 | 9.98 | 10.08 | 10.18 | 10.28 | 10.39 | 10.49 | 10.60 |
| 9.44 | 9.57 | 9.74 | 9.92 | 10.01 | 10.12 | 10.23 | 10.34 | 10.46 | 10.58 | 10.70 |
| 9.46 | 9.59 | 9.76 | 9.95 | 10.05 | 10.16 | 10.28 | 10.41 | 10.54 | 10.67 | 10.80 |
| 9.47 | 9.61 | 9.79 | 9.99 | 10.09 | 10.21 | 10.34 | 10.48 | 10.62 | 10.76 | 10.90 |
| 9.49 | 9.63 | 9.82 | 10.03 | 10.14 | 10.27 | 10.41 | 10.55 | 10.70 | 10.85 | 11.00 |
| 9.51 | 9.66 | 9.85 | 10.08 | 10.20 | 10.33 | 10.49 | 10.63 | 10.79 | 10.95 | 11.10 |
| 9.53 | 9.69 | 9.90 | 10.14 | 10.26 | 10.41 | 10.57 | 10.72 | 10.88 | 11.04 | 11.20 |
| 9.56 | 9.73 | 9.95 | 10.20 | 10.34 | 10.49 | 10.65 | 10.81 | 10.98 | 11.14 | 11.30 |
| 9.60 | 9.77 | 10.01 | 10.28 | 10.42 | 10.57 | 10.74 | 10.91 | 11.08 | 11.24 | 11.40 |
| 9.64 | 9.83 | 10.07 | 10.36 | 10.50 | 10.66 | 10.84 | 11.00 | 11.17 | 11.34 | 11.50 |
| 9.69 | 9.89 | 10.15 | 10.44 | 10.59 | 10.76 | 10.93 | 11.10 | 11.27 | 11.44 | 11.60 |
| 9.75 | 9.96 | 10.23 | 10.53 | 10.69 | 10.85 | 11.03 | 11.20 | 11.37 | 11.54 | 11.70 |
| 9.82 | 10.04 | 10.32 | 10.63 | 10.78 | 10.95 | 11.13 | 11.30 | 11.47 | 11.64 | 11.80 |
| 9.90 | 10.12 | 10.41 | 10.72 | 10.88 | 11.05 | 11.23 | 11.40 | 11.57 | 11.74 | 11.90 |
| 9.98 | 10.21 | 10.50 | 10.82 | 10.98 | 11.14 | 11.33 | 11.50 | 11.67 | 11.84 | 12.00 |
| 10.07 | 10.30 | 10.60 | 10.92 | 11.08 | 11.24 | 11.43 | 11.60 | 11.77 | 11.94 | 12.10 |
| 10.16 | 10.40 | 10.70 | 11.02 | 11.17 | 11.34 | 11.52 | 11.70 | 11.87 | 12.04 | 12.20 |
| 10.26 | 10.50 | 10.80 | 11.12 | 11.27 | 11.44 | 11.62 | 11.80 | 11.97 | 12.14 | 12.30 |
| 10.35 | 10.59 | 10.90 | 11.22 | 11.37 | 11.54 | 11.72 | 11.90 | 12.07 | 12.24 | 12.40 |
| 10.45 | 10.69 | 11.00 | 11.32 | 11.47 | 11.64 | 11.82 | 12.00 | 12.17 | 12.34 | 12.50 |
| 10.55 | 10.79 | 11.09 | 11.42 | 11.57 | 11.74 | 11.92 | 12.10 | 12.27 | 12.44 | 12.60 |
| 10.65 | 10.89 | 11.19 | 11.52 | 11.67 | 11.84 | 12.02 | 12.20 | 12.37 | 12.54 | 12.70 |
| 10.75 | 10.99 | 11.29 | 11.62 | 11.77 | 11.94 | 12.12 | 12.30 | 12.47 | 12.64 | 12.80 |
| 10.85 | 11.09 | 11.39 | 11.72 | 11.87 | 12.04 | 12.22 | 12.40 | 12.57 | 12.74 | 12.90 |
| 10.95 | 11.19 | 11.49 | 11.82 | 11.97 | 12.14 | 12.32 | 12.50 | 12.67 | 12.84 | 13.00 |

Apêndice B – Redução da carga de dióxido de cloro no estágio D₂

Para o cálculo dos OXE é necessário determinar experimental os índices kappa antes e após cada estágio da linha de branqueamento. Estes valores encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20 – Valores médios do índice kappa (IK) antes e após cada estágio da linha de branqueamento.

| Estágio | IK_{antes} | IK_{depois} |
|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| D₀ | 15,0 ± 1,2 | 4,8 ± 1,1 |
| E_P | 4,8 ± 1,1 | 2,6 ± 0,3 |
| D₁ – T11 | 2,6 ± 0,2 | 0,9 ± 0,02 |
| D₁ – T13 | 2,7 ± 0,4 | 0,9 ± 0,1 |
| D₂ – T7 | 0,9 ± 0,1 | 0,7 ± 0,04 |
| D₂ – T10 | 0,9 ± 0,02 | 0,7 ± 0,1 |