



**Ana Patrícia Tavares
Ferreira**

**Monitorização do cozimento ao sulfito por análise
da cor do licor**



**Ana Patrícia Tavares
Ferreira**

**Monitorização do cozimento ao sulfito por análise da
cor do licor**

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

Dedico este trabalho à minha família e amigos.

o júri

presidente

Prof. ^a Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Eng.º António Fernando dos Santos Prates
Responsável do Departamento de Desenvolvimento e Qualidade da CAIMA – Indústria de Celulose, S. A.

Dr.ª Paula Cristina de Oliveira Rodrigues Pinto
Investigadora do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ)

agradecimentos

Começo por agradecer aos orientadores da tese, ao Professor Dmitry pelos esclarecimentos e ajuda prestada e ao Eng^o António Prates por todas as reuniões e discussões de resultados.

Ao Eng^o Ricardo Moura Santos pela sua visão positiva e ideias criativas e ao Eng^o Fábio Mendes por responder a mil e uma questões energéticas.

Ao pessoal do laboratório, especialmente, a Carla, a Mafalda, o Zé e o Alexandre que foram quem me transmitiu conhecimento necessário ao trabalho prático. Ao Eng^o Samuel Peres pela sua simpatia e prontidão a ajudar.

Aos operadores dos digestores que, sempre bem-dispostos, tornaram as recolhas de amostras mais simples.

Às minhas colegas e principalmente Amigas, Sara Fonseca, Sofia Lima e nestes últimos anos, Patrícia Ferreira, um enorme obrigada pela força e pelo carinho, são pessoas excelentes e um enorme tesouro para mim.

Aos meus pais e irmã que sempre me apoiaram, de todas as formas possíveis, com muita paciência e carinho.

palavras-chave

Pasta solúvel, cozimento ao sulfito ácido, viscosidade intrínseca, cor do licor de cozimento, absorvância, TRACK 510.

resumo

A pasta solúvel usada no fabrico de viscose é caracterizada pelo elevado teor de alfa celulose e produzida na fábrica CAIMA pelo processo ao sulfito ácido a partir de madeira de *E. globulus*. Esta pasta tem de obedecer a rigorosos parâmetros de qualidade, nomeadamente brancura, reatividade, teor de hemiceluloses, viscosidade intrínseca, índice kappa, solubilidades alcalinas, teor de alfa celulose. O foco desta tese reside no controlo de parâmetros de qualidade da pasta de cozimento através da cor do licor.

Neste trabalho fez-se a monitorização da cor do licor recorrendo a um equipamento desenvolvido pela Lenzing, o TRACK 510. Este analisador mede continuamente a absorção do licor. Com os dados recolhidos e das análises laboratoriais realizadas às amostras de pasta crua não branqueada do cozimento tentou-se encontrar uma relação para os parâmetros de qualidade da pasta estudados.

Conclui-se que a cor o licor lida a 430 nm é uma consequência das reações de desidratação dos hidratos de carbono no licor e dos produtos de degradação da lenhina, que se manifesta pela banda característica das duplas ligações conjugadas no IV, a 1650-1660 cm^{-1} . Não foram encontradas quaisquer relações entre a intensidade da cor do licor a 430 nm com os parâmetros de qualidade referentes às resistências alcalinas das pastas, índice kappa e teor de alfa celulose calculado. No entanto, as medições do analisador são inversamente proporcionais com a viscosidade, estando relacionadas com a severidade do cozimento, mais do que propriamente com o grau de deslenhificação.

keywords

Dissolving pulp, acid sulphite pulping, intrinsic viscosity, cooking liquor colour, absorbance, TRACK 510.

abstract

Dissolving pulp which is used for viscose production is characterized by high alpha cellulose content and is produced in CAIMA by sulphite acid process from *E. globulus* wood. This pulp must comply with strict quality parameters, like brightness, reactivity, hemicelluloses content, intrinsic viscosity, kappa number, alkali solubility and alpha cellulose content. The focus of this thesis is the control of pulp quality parameters through the color of the liquor. In this work, the color of the liquor was monitored using an equipment developed by Lenzing, the TRACK 510. This analyzer continuously measures the absorption of the liquor. With the data collected and the laboratory analyzes carried out on samples of raw unbleached cooking pulp, it was tried to find a relation for the pulp quality parameters studied. It was concluded that the color of the liquor read at 430nm is a consequence of the dehydration reactions of the wood carbohydrates in the liquor and the lignin degradation products, which is manifested by the characteristic band of conjugated pairs at 1650-1660 cm⁻¹ in IV. No relationship was found between the color intensity of the liquor at 430 nm and the quality parameters for alkali resistance, kappa number, and calculated alpha cellulose content. However, the measurements of the analyzer are inversely proportional to the viscosity, being related to the severity of the cooking rather than to the degree of delignification.

Índice Geral

Índice Geral.....	xv
Índice de Figuras	xvii
Índice de Tabelas.....	xviii
Índice de Equações.....	xix
Nomenclatura.....	xx
Introdução	1
Revisão Bibliográfica.....	3
1.1. Cozimento ao Sulfito.....	3
1.1.1. Agentes de cozimento e equilíbrio químico	3
1.1.2. Composição dos licores de cozimento	5
1.1.3. Química do cozimento	6
1.1.4. Cinética da reação de deslenhificação.....	10
1.1.5. Cinética da reação da degradação da celulose.....	10
1.1.6. Descrição geral da linha de pasta	11
1.1.7. Cozimento	12
1.1.8. Variáveis processuais que afetam o cozimento	14
1.1.9. Composição do licor após cozimento.....	15
1.2. Pasta Solúvel.....	16
1.2.1 Definição e aplicações.....	16
1.2.2 Parâmetros de controlo.....	16
1.3. Teste do licor de cozimento	17
1.3.1. Track 510.....	17
1.3.2. Fundamentos teóricos da Espectroscopia UV-Vis	17
2.Parte Experimental	19
2.1. Teste ao licor de cozimento: TRACK 510.....	19
2.1.1. Descrição do funcionamento	19
2.1.2. Descrição do equipamento	19
2.2. Testes à pasta solúvel	21
2.2.1. Preparação da pasta crua não branqueada de cozimento.....	21
2.2.2. Teor de massa seco.....	21
2.2.3. Viscosidade intrínseca.....	21
2.2.5. Resistências alcalinas a 10% e 18	22
2.3. Análise de licores por IV.....	23
3. Análise e Discussão dos Resultados.....	25
3.0. Funcionamento do Analisador TRACK 510.....	25

3.1. Pré-análise dos dados recolhidos na linha de produção	25
3.2. Seleção dos pontos a considerar	29
3.3. Análise dos dados recolhidos na linha de produção	31
3.3.1. <i>Teste ao licor com espectroscopia de UV-Vis</i>	32
3.3.2. <i>Análise de licores de pasta cruas</i>	32
4. Conclusões e sugestões para um trabalho futuro	40
Referências Bibliográficas	41
Anexos	43

Índice de Figuras

Figura 1 – Percentagem molar relativa dos iões resultantes da dissociação do SO ₂ numa solução aquosa a 25°C em função do pH, adaptado de [4].	4
Figura 2 – Sulfonação do carbono alfa da lenhina durante o cozimento ao sulfito ácido, adaptado de [8].	7
Figura 3 – Reações de desidratação dos açúcares em compostos aromáticos, adaptado de [4].	9
Figura 4 – Reação de condensação do tipo acilação Friedel-Kraft entre uma molécula de furfural e um fragmento de lenhina, adaptado de [4].	10
Figura 5 – Esquema de cozimento da CAIMA, adaptado de [10,19].	12
Figura 6 – Unidade de preparação das amostras do TRACK 510.	20
Figura 7 – Unidade de análise do TRACK 510.	20
Figura 8 – Relação entre a viscosidade à saída da prensa DPA e a média das leituras do analisador TRACK para o digestor n°3.	26
Figura 9 – Relação entre a viscosidade à saída da 928 e a média das leituras do analisador TRACK para o digestor n°4.	26
Figura 10 – Relação entre o fator H modificado e a média das leituras do analisador TRACK para o digestor n°3.	27
Figura 11 – Relação entre o fator H modificado e a média das leituras do analisador TRACK para o digestor n°4.	27
Figura 12 – Relação entre o hidromódulo e a média das leituras do analisador TRACK para o digestor n°3.	28
Figura 13 – Relação entre o hidromódulo e a média das leituras do analisador TRACK para o digestor n°3.	28
Figura 14 – Gráfico característico do digestor n°3.	29
Figura 15 – Gráfico anómalo registado para o digestor n°3.	30
Figura 16 – Efeito do parâmetro b na forma de calibração, mantendo a e c constantes (a=2 e c=0), equação 21.	31
Figura 17 – Relação entre a viscosidade e a cor do licor para o digestor n° 3.	32
Figura 18 – Relação entre a viscosidade e a cor do licor para o digestor n°4.	32
Figura 19 – Relação entre a resistência alcalina a 10% e a cor do licor lida pelo TRACK para o digestor n°3.	33
Figura 20 – Relação entre a resistência alcalina a 10% e a cor do licor lida pelo TRACK para o digestor n°4.	33
Figura 21 – Relação entre a resistência alcalina a 18% e a cor do licor para o digestor n°3.	34
Figura 22 – Relação entre a resistência alcalina a 18% e a cor do licor para o digestor n°4.	34
Figura 23 – Relação entre o teor de alfa-celulose calculada com a cor do licor para o digestor n°3.	35
Figura 24 – Relação entre o teor de alfa-celulose calculada com a cor do licor para o digestor n°4.	35
Figura 25 – Relação entre o índice kappa e a cor do licor para o digestor n°3.	35
Figura 26 – Relação entre o índice kappa e a cor do licor para o digestor n°4.	36
Figura 27 – Análise FTIR da amostra n°5, amostra em que se atingiu o fator H modificado pretendido para o cozimento.	37
Figura 28 – Relação entre o hidromódulo de cozimento e a cor do licor lida pelo analisador TRACK para o digestor n°4.	38

Figura 29 – Relação entre a cor do licor e a taxa de aquecimento do side relief até ao cozimento para o digestor nº3.....	39
Figura 30 – Relação entre o índice kappa e a média das leituras do analisador TRACK para o digestor nº3.....	45
Figura 31 – Relação entre o índice kappa e a média das leituras do analisador TRACK para o digestor nº4.....	45
Figura 32 – Espectro FTIR da amostra 1, A1.	49
Figura 33 – Espectro FTIR da amostra 2, A2.	49
Figura 34 – Espectro FTIR da amostra 3, A3.	50
Figura 35 – Espectro FTIR da amostra 4, A4.	50
Figura 36 – Espectro FTIR da amostra 5, A5.	51
Figura 37 – Espectro da primeira derivada da amostra 1, A1.	51
Figura 38 – Espectro da primeira derivada da amostra 2, A2.	52
Figura 39 – Espectro da primeira derivada da amostra 3, A3.	52
Figura 40 – Espectro da primeira derivada da amostra 4, A4.	53
Figura 41 – Espectro da primeira derivada da amostra 5, A5.	53
Figura 42 – Relação entre o hidromódulo de cozimento e a cor do licor lida pelo analisador TRACK para o digestor nº3.	54
Figura 43 – Relação entre a cor do licor e a taxa de aquecimento do side relief até ao cozimento para o digestor nº4.....	54

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Características do cozimento ao sulfito, adaptado de [4].	4
Tabela 2 – Relação entre a razão de intensidades e a cor do licor medida pelo TRACK para amostras recolhidas 30 minutos antes do final do cozimento.	36
Tabela 3 – Motivo de exclusão dos cozimentos do digestor nº3.	46
Tabela 4 – Motivo de exclusão dos cozimentos do digestor nº4.	46
Tabela 5 – Valores dos parâmetros pelo técnico Lenzing.	47
Tabela 6 – Valores dos parâmetros atuais.	47
Tabela 7 – Parâmetros operacionais e resultados experimentais obtidos para o digestor nº3.	55
Tabela 8 – Parâmetros operacionais e resultados experimentais obtidos para o digestor nº4.	57

Índice de Equações

Equação 1	3
Equação 2	3
Equação 3	3
Equação 4	3
Equação 5	3
Equação 6	4
Equação 7	4
Equação 8	4
Equação 9	5
Equação 10	10
Equação 11	10
Equação 12	11
Equação 13	13
Equação 14	13
Equação 15	14
Equação 16	16
Equação 17	16
Equação 18	18
Equação 19	18
Equação 20	18
Equação 21	19
Equação 22	22
Equação 23	22
Equação 24	23
Equação 25	30
Equação 26	30
Equação 27	30
Equação 28	44
Equação 29	44
Equação 30	44

Nomenclatura

CED	solução de cuprietenodiamina
DCS	(<i>distributed control system</i>) sistema de controlo computadorizado
DP	grau de polimerização
DPA	prensa de lavagem antes do branqueamento, prensa 928
IV	infravermelho
PHK	pré hidrólise Kraft
TCF	totally chlorine free
ua	unidades arbitrárias
UV-Vis	ultravioleta – visível

Introdução

A indústria da pasta celulósica tem lugar de relevo na economia Portuguesa. Aliás, dados de 2013, mostram que Portugal era o quarto maior produtor europeu da globalidade das pastas, ocupando a terceira posição no que se refere à produção de pastas químicas [1].

A Altri é um grupo de excelência no que se refere ao setor da pasta e à gestão sustentável da floresta. Este grupo detém três fábricas, a CAIMA, a Celtejo e a Celbi e ainda 50% da EDP Bioelétrica. No total, a produção de pasta anual ultrapassa um milhão de toneladas e, em termos energéticos, as quatro centrais têm uma potência superior a 60 MW [2].

A CAIMA é uma das poucas fábricas na Europa e a única em Portugal que produz pasta de eucalipto ao sulfito branqueada para fins de produção de viscoso. Localizada na vila de Constância, tem uma capacidade de cerca de 125 000 ton/ano de pasta branqueada solúvel do tipo TCF, ou seja, não utiliza cloro nem os seus derivados no processo de branqueamento. Toda a produção de pasta é destinada ao mercado e, neste momento, especialmente para o mercado Chinês [2,3].

A pasta solúvel tem de cumprir rigorosos parâmetros, nomeadamente elevado teor de alfa celulose, baixo teor de hemiceluloses, viscosidade intrínseca entre 400 a 600 mL/g, baixo índice kappa, solubilidade alcalina a 10% e a 18%, elevada brancura e reatividade de Fock [4].

No final do cozimento ao sulfito ácido, a acidez dentro do digestor aumenta devido à decomposição autocatalítica do dióxido de enxofre, o que vai provocar a deteiorização das propriedades da pasta, daí a importância da determinação do final do cozimento. O objetivo é terminar o cozimento antes que ocorra degradação da pasta, que se traduz na despolimerização da celulose [5].

Atualmente, na fábrica CAIMA o processo de decisão do término do cozimento da pasta é realizado tendo em conta o fator H modificado, também designado por fator S na literatura. Porém, por vezes nem sempre com esta análise se obtém os valores de viscosidade pretendidos da pasta crua antes do branqueamento. Esta situação obriga a uma correção à viscosidade da pasta na fase do branqueamento, o que vai acarretar um maior consumo de agentes de branqueamento, dito por outras palavras, vai ser economicamente mais dispendioso obter a pasta final com os requisitos pré-definidos. O ideal seria relacionar o final do cozimento com as propriedades da pasta para que, deste modo, o controlo do cozimento fosse mais eficaz. A análise da cor do licor vem neste seguimento, sendo ainda um assunto pouco claro e com escassez de informação bibliográfica.

É necessário obter pasta crua com uma determinada viscosidade após o cozimento, pois ao longo do branqueamento esta propriedade vai diminuir, deste modo tornou-se necessário encontrar uma opção que apoiasse a tomada de decisão do final do cozimento e, recorrendo ao analisador de licor TRACK 510, desenvolvido pela Lenzinger, instalado na empresa CAIMA, surgiu o tema da presente tese de mestrado, com o objetivo de relacionar determinadas características da pasta (nomeadamente a viscosidade, o índice Kappa e a resistência alcalina a 10% e a 18%) com a cor do licor no final do cozimento para que, num futuro próximo, seja possível determinar o final do cozimento em relação aos parâmetros referidos da pasta com maior rigor.

Revisão Bibliográfica

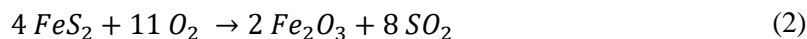
Neste capítulo será abordado o processo de cozimento ao sulfito ácido característico da CAIMA, descrevendo os aspetos gerais do cozimento, a composição dos licores, a química do cozimento, a cinética das principais reações, as condições de operação e as variáveis que afetam o cozimento. A segunda parte é dedicada às pastas solúveis: aplicações e principais parâmetros a controlar. Na terceira e última parte, o foco reside no licor de cozimento, especialmente no analisador TRACK 510 e na espectroscopia de UV-Vis.

1.1. Cozimento ao Sulfito

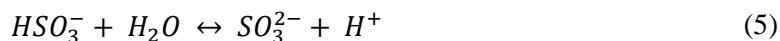
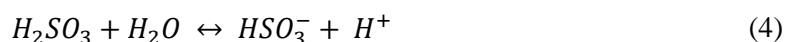
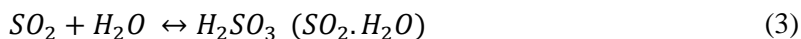
Para a produção química de pastas celulósicas existem dois tipos principais de cozimento: o sulfato ou kraft e o ao sulfito. O processo kraft domina na produção papeleira enquanto que o processo ao sulfito pode ser ainda usado na produção de pasta solúvel. Porém, o processo PHK (*Pre Hidrolysis Kraft*) também é bastante utilizado na produção desta pasta especial [4].

1.1.1. Agentes de cozimento e equilíbrio químico

O reagente usado no cozimento ao sulfito é o dióxido de enxofre, SO_2 , produzido pela queima de enxofre (equação 1) ou por calcinação (decomposição térmica que visa a produção de um óxido) de minerais compostos por enxofre como as pirites (equação 2) [5]:



O dióxido de enxofre dissolve-se rapidamente na água formando ácido sulfuroso, H_2SO_3 . Pode-se também encontrar em solução na forma de ião bissulfito ou hidrogenossulfito, HSO_3^- ou na forma de ião sulfito, SO_3^{2-} , dependendo do pH da solução. As seguintes reações expressam o comportamento do SO_2 quando dissolvido na água [4, 6, 7].



As concentrações destas espécies químicas são determinadas pelo pH da solução aquosa e são apresentadas na **Figura 1** [4,5]. Verifica-se, na **Figura 1**, que a pH 1-2, o dióxido de enxofre está presente predominantemente como $SO_2 \cdot H_2O$ e iões hidrogenossulfito, sendo esta a gama típica do cozimento ao sulfito ácido. Com o aumento do pH, a proporção de hidrogenossulfito, HSO_3^- , aumenta significativamente e na gama de pH característica do cozimento magnefite (pH de 3-5), o dióxido de enxofre está presente quase exclusivamente na forma de ião hidrogenossulfito. Acima deste nível de pH, os iões sulfito começam a tornar-se nas espécies iónicas dominantes no licor de cozimento ao sulfito [4, 5].

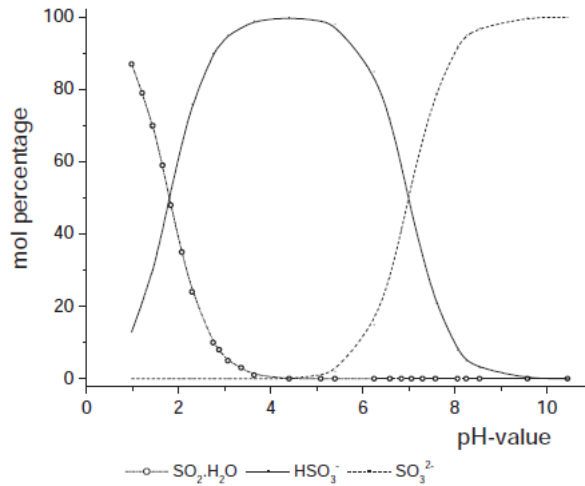


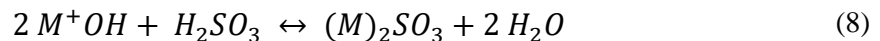
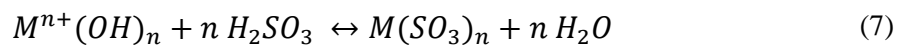
Figura 1 – Percentagem molar relativa dos íões resultantes da dissociação do SO₂ numa solução aquosa a 25°C em função do pH, adaptado de [4].

A dissolução do dióxido de enxofre numa solução aquosa diminui drasticamente com o aumento da temperatura, podendo ser estimada empiricamente pela equação de Humm [5]:

$$X = 0,03 \times p_{SO_2} \times 0,0363^{-T} \quad (6)$$

Onde a dissolução do SO₂, X, em g/100mL, é relacionada com a pressão parcial deste gás, p_{SO₂}, em mmHg e com a temperatura, T, em °C.

Desta forma surgiu a necessidade de aumentar a retenção deste composto químico numa solução aquosa, resultando na adição das bases de cozimento. Neste caso, parte do SO₂ está na forma de hidrogenossulfito ou sulfito que é dependente do tipo e quantidade de base envolvida (M) [5, 6].



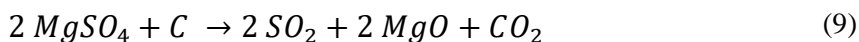
As restrições para o uso das bases de cozimento estão relacionadas com a solubilidade dos seus sais sulfíticos e a possibilidade de recuperação [4,5].

Na **Tabela 1** está sumariada a classificação dos processos ao sulfito de acordo com o pH.

Tabela 1 – Características do cozimento ao sulfito, adaptado de [4].

Método	pH	Base utilizada	Reagentes Ativos
Sulfito ácido	1-2	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺	H ⁺ , HSO ₃ ⁻
Bissulfito	3-5	Mg ²⁺ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺	H ⁺ , HSO ₃ ⁻
Sulfito neutro	6-9	NH ₄ ⁺ , Na ⁺	SO ₃ ²⁻ , HSO ₃ ⁻
Sulfito alcalino	9-13	Na ⁺	SO ₃ ²⁻ , OH ⁻

Atualmente, a base mais comum usada no cozimento ao sulfito é o magnésio. As soluções de sulfito de magnésio são solúveis numa gama de pH até 5, podendo ser utilizado no cozimento ácido, onde o pH <2, e no cozimento bissulfito em que o pH varia entre 3 a 5. Ao contrário da base de cálcio, a decomposição térmica do sulfito de magnésio, $MgSO_3$, ocorre a uma temperatura mais baixa, cerca de 1000°C. O sulfato de magnésio, $MgSO_4$, obtido pela combustão do licor é decomposto termicamente na presença de carbono (proveniente da matéria orgânica dissolvida) para produzir SO_2 gasoso e óxido de magnésio, MgO [4,5].



Assim, tanto a base de cozimento como o dióxido de enxofre são regenerados no cozimento ao sulfito ácido.

Para além do cálcio e do magnésio, o sódio e a amónia podem também ser usados no cozimento ao sulfito. Os sais de sulfito destas bases monoatómicas são solúveis em toda a gama de pH (1-14) e podem ser usados em todos os tipos do cozimento ao sulfito [5].

1.1.2. Composição dos licores de cozimento

O licor de cozimento pode ser definido como a solução aquosa de químicos usada no cozimento da madeira [5]. No cozimento ao sulfito ácido distingue-se ainda ácido de cozimento do licor de cozimento. Assim, o ácido de cozimento é então a solução aquosa de químicos que é adicionada ao digestor passando a denominar-se licor de cozimento quando a lenhina está dissolvida nesta solução, quando começa o cozimento.

1.1.2.1. Preparação e fortificação do ácido

A preparação do licor engloba a preparação do dióxido de enxofre gasoso, a absorção do gás na base e a recuperação e reutilização da descarga de gás [8].

O ácido é preparado na instalação fabril pela combustão de enxofre num forno, a 1300°C e é alimentado ao scrubber. O fornecimento de oxigénio tem de ser cuidadosamente controlado para evitar a formação de SO_3 que em solução daria origem a ácido sulfúrico que degrada a celulose [9,10].

Na caldeira, o licor é queimado com um excesso de ar originando uma corrente gasosa rica em SO_2 e cinzas que, diluídas em água e devidamente filtradas para remoção dos restantes minerais, originam o magnésio hidrolisado, $Mg(OH)_2$. Estas duas correntes são postas em contacto no scrubber.

O scrubber ou torre de absorção de gases é um equipamento onde vai ocorrer a absorção de um gás: uma corrente gasosa circula em contracorrente com uma corrente líquida com o objetivo de remover um componente de uma mistura gasosa por contacto com uma corrente

líquida onde esse componente se dissolve [11]. Daqui vai resultar uma solução aquosa denominada *ácido quadrático*.

O ácido resultante do scrubber é um ácido ‘fraco’ (fraco não do ponto de vista químico, mas num sentido industrial, pois este ácido ainda não tem o teor de SO₂ livre que é usual e necessário ao cozimento) por isso vai ser fortificado com SO₂ resultante da queima de enxofre. A última fase de fortificação acontece com SO₂ de desgaseificação de digestores.

A CAIMA possui 8 tanques de fortificação de ácido. A fortificação é devida a três fases num conjunto sequencial dum cozimento: a extração de licor após impregnação, a desgaseificação de alta pressão e a desgaseificação de baixa pressão [12]. Estas correntes são particularmente úteis pois contêm uma concentração de SO₂ muito maior que a corrente gasosa produzida na caldeira, permitindo obter um licor com maior concentração de SO₂ livre [8].

1.1.2.2. Composição do licor

O licor de cozimento deste processo caracteriza-se pela existência de SO₂ livre, e combinado. O SO₂ livre está presente na forma de H₂SO₃ ou SO₂.H₂O; o combinado está na forma de ião bissulfito ou hidrogenossulfito (normalmente expresso como o óxido da base, por exemplo, MgO) e o SO₂ total, tal como o nome indica, é a soma de SO₂ livre e combinado existente no licor [5].

Por vezes, é também usual falar-se no SO₂ verdadeiramente livre. Este resulta da diferença entre o SO₂ total e o SO₂ combinado verdadeiro. Estes cálculos estão regulados pelo método de Palmrose descrito na norma de análise de licores [13].

1.1.3. Química do cozimento

Ao longo do cozimento em meio ácido (pH<2), os componentes estruturais da madeira sofrem várias reações. As mais importantes a nível industrial são a hidrólise ácida das hemiceluloses e na celulose e, na lenhina, tal como a sua sulfonação e a condensação [4]. O objetivo do cozimento é separar a lenhina das fibras de celulose, formando a lenhina hidrofílica por sulfonação, promovendo a sua dissolução no licor.

1.1.3.1. Reações da lenhina

A degradação da lenhina em meio ácido é caracterizada por três reações principais: sulfonação, hidrólise e condensação. A sulfonação torna a lenhina mais hidrofílica e a hidrólise quebra as ligações da lenhina, formando-se novos fragmentos que são mais facilmente dissolvidos. Por outro lado, a lenhina da madeira sofre condensação que é a reação indesejada pois torna a lenhina insolúvel no licor de cozimento. A condensação consiste na formação de novas ligações carbono-carbono entre as moléculas de lenhina envolvendo essencialmente o catião benzílico formado em meio ácido [4,5].

Sulfonação

A sulfonação é a principal reação em meio ácido, tornado a lenhina suficientemente hidrofílica para ser dissolvida no licor de cozimento: durante o cozimento em meio ácido, o carbono α das unidades fenólicas e não fenólicas da lenhina é sulfonado pela adição do ião HSO_3^- , o que origina linhosulfonatos [7, 10].

A lenhina é um polímero aromático irregular e como tal possui unidades estruturais com diferente reatividade para a sulfonação [5]. A reação inicia-se no carbono benzílico ($\text{C}\alpha$) desta estrutura, sendo ativada pelo grupo fenólico no anel benzóico adjacente [13]. Na **Figura 2** é apresentada a sulfonação do carbono alfa da lenhina pelo anião HSO_3^- durante o cozimento ao sulfito ácido.

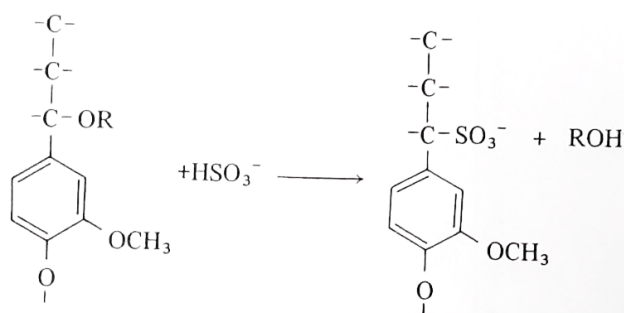


Figura 2 – Sulfonação do carbono alfa da lenhina durante o cozimento ao sulfito ácido, adaptado de [8].

Hidrólise

A hidrólise das ligações entre a lenhina e os hidratos de carbono e, em pequena extensão, também as ligações intermoleculares da lenhina é um pouco mais lenta que a sulfonação. Esta reação diminui o peso molecular da lenhina pois apenas as ligações intermoleculares da lenhina do tipo éter α -benzilo são clivadas numa larga extensão [4].

A hidrólise é uma reação de quebra de ligações pela adição de hidrogénio ou substituição de um grupo por um H^+ [14].

Condensação

A condensação compete com a sulfonação e contraria a deslenhificação pela formação de novas ligações carbono-carbono estáveis [4]. A sua frequência aumenta no meio ácido [7]. Por exemplo, no final do cozimento, aumenta a acidez, favorecendo as reações de condensação entre o catião benzílico e outros nucleófilos fracos da lenhina, que estão presentes devido à ressonância na posição C1 e C6. A condensação diminui com o aumento da concentração de iões bissulfito devido às reações de competição. A ligação estável de carbono-carbono resultante desta reação

aumenta o peso molecular e baixa a solubilidade e, desta forma, é contrária ao processo de deslenhificação [4, 14].

Devido ao grupo metoxilo adicional na posição 5, a lenhina das folhosas geralmente tem uma baixa tendência para as reações de condensação quando comparada com as resinosas. Adicionando a este facto, também a reação de sulfonação é um pouco mais lenta para as lenhinas deste tipo de madeira. Os grupos metoxilo não sofrem clivagem numa larga extensão devido à nucleofilicidade demasiada baixa dos agentes de cozimento [4].

Estrutura dos linhosulfonatos

Os linhosulfonatos são compostos solúveis em água e contêm, frequentemente, quantidades consideráveis de hidratos de carbono, sejam elas dissolvidas no licor ou mesmo ligadas à lenhina [4, 5]. Estes compostos resultam das reações de sulfonação da lenhina [15].

Estudos preliminares mostram que os linhosulfonatos da madeira de *Eucalyptus Globulos* são oligómeros de lenhina altamente sulfonados na posição C α e C γ e constituídos predominantemente por unidades siringilo [16].

1.1.3.2. Reações da celulose

A principal reação da celulose em meio ácido é a hidrólise das ligações glicosídicas. Uma vez que as ligações glicosídicas são facilmente quebradas por ácidos, esta reação não pode ser evitada no cozimento ao sulfito ácido [7]. A despolimerização dos polissacarídeos ocorre principalmente ao nível dos monossacarídeos, no cozimento ao sulfito ácido, sendo mais frequente a hidrólise dos oligo e polissacarídeos no processo bisulfítico [4].

O primeiro passo da hidrólise é a protonação. Esta pode ocorrer tanto no oxigénio glicosídico (via dominante) ou no oxigénio do anel. A forma protonada liberta o substituinte na posição C1 sendo convertida num carbocátion que é estabilizado por ressonância. O ataque nucleofílico ocorre no carbono 1 pois é este o local preferido para a carga positiva. A adição de água conduz a um novo grupo terminal redutor [4].

Consequentemente, a formação deste novo grupo terminal redutor corresponde linearmente com a redução do peso molecular da celulose e também com o grau de polimerização, DP. Desta forma e, como resultado da hidrólise ácida, o grau de polimerização é reduzido, são formados oligómeros e, dependendo da severidade das condições, este pode ser degradado até aos seus monómeros. A reatividade da celulose durante o cozimento ao sulfito ácido é predeterminada pela hidrólise da parte amorfa da celulose ou da superfície de cristalitos [4].

1.1.3.3. Reações da hemicelulose

As hemiceluloses são degradadas muito mais rapidamente do que a celulose nas condições de cozimento ao sulfito ácido maioritariamente devido ao seu estado amorfo e baixo grau de polimerização. A isto também se acrescenta o facto de as ligações glicosídicas serem mais instáveis para a hidrólise em meio ácido quando comparadas com as ligações da celulose. Quando a hidrólise decorre por algum tempo, as hemiceluloses degradadas são dissolvidas no licor de cozimento e são gradualmente hidrolisadas a monossacarídeos [7].

As hemiceluloses das folhosas são maioritariamente compostas por glucuronoxilanas que são parcialmente deacetiladas durante o cozimento [5, 7, 14]. As ligações da pentose são particularmente suscetíveis de hidrólise ácida formando oligossacarídeos e açúcares [14]. Os últimos podem ainda sofrer reações de degradação.

1.1.3.4. Reações de desidratação dos hidratos de carbono a estruturas aromáticas

A desidratação intramolecular é uma das reações de degradação e consiste na remoção de até 3 mol de água por molécula, em meio ácido, originando produtos aromáticos dependendo do tipo de açúcar inicial: as hexoses levam à formação de hidroximetilfurfural enquanto que no caso das pentoses resulta na formação do furfural [4], **Figura 3**.

A reação inicia-se com a formação de anidro-açúcares com ligações duplas intramoleculares e conservação das ligações glicosídicas. As ligações glicosídicas são hidrolisadas levando, posteriormente, a moléculas aromáticas e condensadas [4].

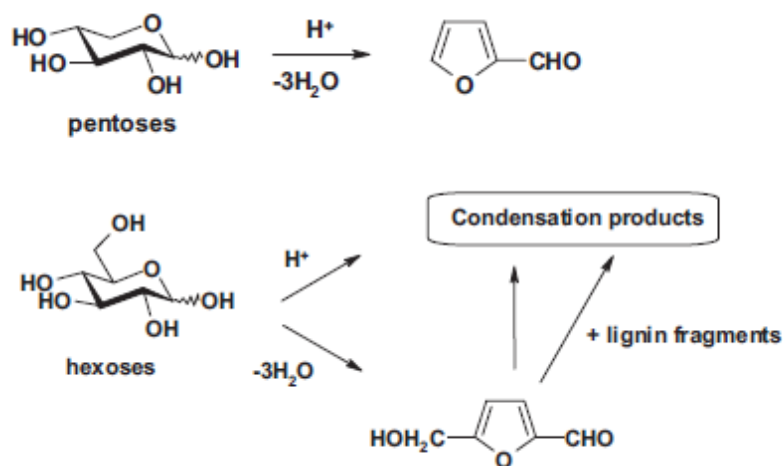


Figura 3 – Reações de desidratação dos açúcares em compostos aromáticos, adaptado de [4].

O furfural e os seus derivados são propensos a reações de condensação quer seja com outras moléculas de furfural ou com fragmentos de lenhina, **Figura 4**.

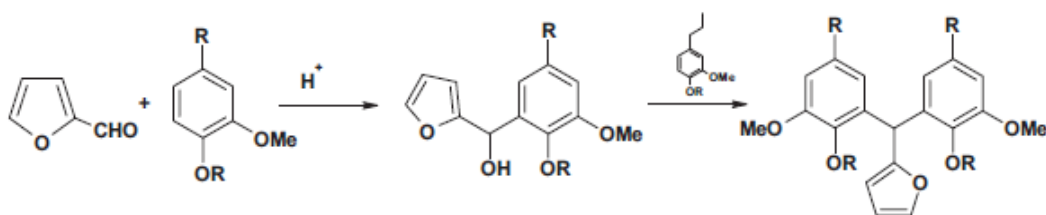


Figura 4 – Reação de condensação do tipo acilação Friedel-Kraft entre uma molécula de furfural e um fragmento de lenhina, adaptado de [4].

1.1.4. Cinética da reação de deslenhificação

Estudos de Yorston & Liebergott (1965) descrevem o processo formal de deslenhificação como sendo proporcional à pressão parcial do dióxido de enxofre [8,14]:

$$-\frac{d[L]}{dt} = k \times P_{SO_2}^n \quad (10)$$

Onde k é a constante de velocidade da reação, P_{SO_2} é a pressão parcial do dióxido de enxofre e n é uma constante, 0,75 [8].

Após uns anos, Hagberg & Schöön (1973) definem a taxa de deslenhificação considerando não só a pressão parcial do SO_2 , mas também a influência do pH, a concentração inicial de lenhina e a temperatura [4, 5, 14].

$$-\frac{d[L]}{dt} = k_{ef} \times [L]^a \times [HSO_3^-]^\alpha \times [H^+]^\beta \quad (11)$$

Onde L representa o teor de lenhina na madeira, k_{ef} é a constante efetiva de deslenhificação e t é o tempo de reação [4,5]. As ordens da reação em respeito à lenhina, ao hidrogenossulfito e à acidez são designadas por a , α e β respetivamente [5].

De notar que na deslenhificação podem ser consideradas duas fases: (1) bulk, correspondendo a cerca de 60-70% de deslenhificação e (2) residual: correspondendo a 90% de deslenhificação [5]. Assim, os expoentes das ordens de reação são diferentes para estes dois períodos, sendo mais elevados na deslenhificação residual.

1.1.5. Cinética da reação da degradação da celulose

Para além da degradação e dissolução da lenhina no licor, também os polissacarídeos que constituem a madeira são suscetíveis à degradação [5, 7].

O grau de remoção de polissacarídeos em relação à quantidade de lenhina removida da madeira é caracterizada pela seletividade da deslenhificação. Assim, quanto menos hidratos de carbono forem removidos durante o cozimento para um certo grau de deslenhificação da lenhina, maior é a seletividade do cozimento [5].

Na prática, o grau de despolimerização é determinado pela análise da viscosidade e o teor de lenhina residual é dado pelo índice kappa [5]. Estes parâmetros são obtidos laboratorialmente e são descritos na componente laboratorial da presente tese. Uma parte das hemiceluloses são removidas no início do cozimento, no período de aquecimento quando a deslenhificação é ainda moderada. Este comportamento deve-se à fácil degradação das hemiceluloses e à sua elevada solubilidade. Ainda neste período, a remoção de celulose pode ser considerada desprezável [5].

Na fase final de cozimento é quando se verifica a maior degradação da celulose, no final da deslenhificação, contribuindo desta forma para uma remoção brusca de hidratos de carbono na fase final do cozimento. Sloan provou que a degradação da celulose é função apenas da concentração do ião hidrogénio, equação 12 [4, 17, 18].

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_c \times [H^+]^\gamma \quad (12)$$

Com C sendo o teor de celulose degradada, k_c a constante da reação de degradação da celulose e γ a ordem da reação, que, tal como na deslenhificação, depende da fase do processo.

1.1.6. Descrição geral da linha de pasta

A CAIMA – Indústria de Celulose SA é a única fábrica em Portugal a produzir pasta química ao sulfito. Como base de cozimento é o usado o magnésio e o esquema de cozimento é apresentado na **Figura 5**.

A madeira de eucalipto chega à fábrica na forma de rolaria com casca, sem casca ou já em aparas. A primeira segue para o descascador de tambor e, juntando-se à segunda, vão para o destroçador para formar aparas. Posteriormente, as aparas são armazenadas em pilhas no exterior da fábrica para que microrganismos consumam alguns compostos fenólicos, levando a uma posterior diminuição no gasto de energia [10]. Paralelamente, algumas aparas são também armazenadas no silo de armazenamento.

A estilha de madeira é alimentada, por meio de um transportador mecânico de fibra, aos digestores descontínuos. É neste que ocorre o cozimento das aparas dando origem à pasta crua. Esta é, depois, descarregada para o *blow tank* sendo submetida a operações de crivagem para remoção de partículas não cozidas e outras impurezas. Segue-se a lavagem da pasta. Da lavagem resulta um licor ‘fino’ que vai ser concentrado na instalação de evaporação, passando-se a designar de licor ‘grosso’. Este é queimado na caldeira de recuperação para produção de vapor e energia elétrica e o remanescente é vendido na forma de linhosulfonatos que tem como principal aplicação a indústria da construção.

A pasta lavada é branqueada segundo uma sequência *Totally Chlorine Free* usando três estágios de branqueamento: uma extração alcalina (E), seguida de um estágio de deslenhificação com oxigénio (O) e, por último, um estágio de branqueamento com peróxido de oxigénio (P). Já

branqueada, passa por um processo de secagem, corte, transporte de fardos, pesagem, prensagem, aramagem, unitização e armazenagem para posterior expedição.

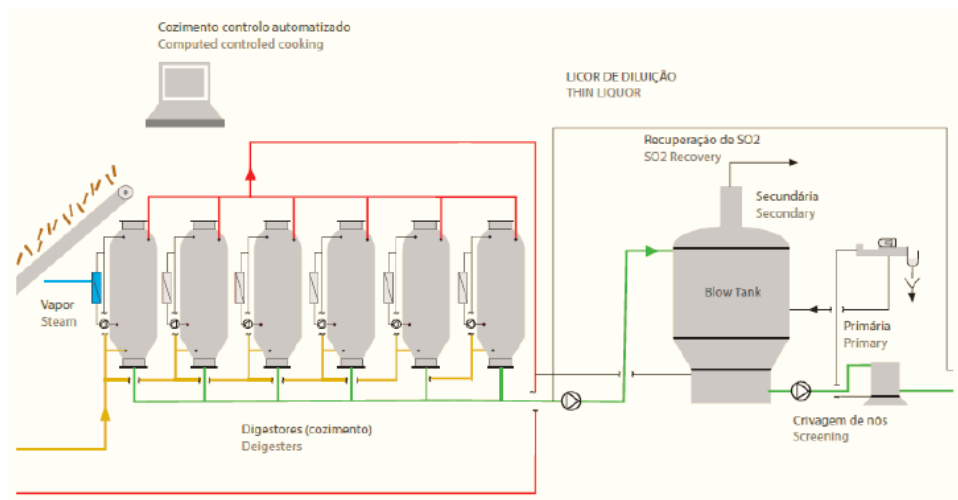


Figura 5 – Esquema de cozimento da CAIMA, adaptado de [10,19].

1.1.7. Cozimento

O cozimento ao sulfito ocorre predominantemente em digestores descontínuos com um volume típico entre 200 a 300 m³. Normalmente, os digestores descontínuos são utilizados tendo em mente armazenar o licor de um cozimento para outro, reutilizando-o num próximo cozimento [4].

Os digestores têm por finalidade dissolver a lenhina existente na madeira. Nesse sentido, é aqui que ocorre o ‘cozimento’ da madeira, cortada em pedaços de dimensões apropriadas (estilhas), com o ácido, a temperaturas e pressões elevadas. Desta operação, resulta uma fase sólida, a pasta crua e uma fase líquida, composta pelo licor resultante do cozimento da madeira [12].

O digestor no topo tem uma abertura por onde é alimentado com estilha. A mais de meio (considerando o digestor de cima para baixo) possui crivos que permite a passagem do ácido/licor de cozimento (dependendo da fase em que o digestor se encontra) para o permutador exterior ao digestor e posterior recirculação.

1.1.7.1. Fases do cozimento

O digestor começa por ser cheio, pelo topo, com estilha até ficar completamente cheio, depois é cheio de ácido de cozimento até transbordar para garantir que não haja ar dentro do digestor. Quando termina o enchimento de ácido, arranca a bomba de ácido a alta pressão para elevar a pressão do digestor até 9 bar.

O digestor é aquecido até 90°C de acordo com a disponibilidade de vapor e, após atingir esta temperatura, faz-se uma rampa de aquecimento dos 90°C aos 115°C durante 65 minutos, a 9 bar e com recirculação de ácido de cozimento. É de notar que para efeitos de tempo e fator H modificado, a CAIMA começa a contar o cozimento aos 110°C.

Atingidos os 115°C, começa a extração de ácido até atingir o hidromódulo pretendido, o designado *side relief*. Até este ponto, desde o aquecimento do digestor até ao *side relief* ocorre a impregnação das aparas. A partir do *side relief*, o digestor é aquecido rapidamente até atingir cerca de 143°C, a 8 bar. A esta temperatura, 143°C, ocorre o cozimento das aparas durante cerca de 200 a 240 minutos, a pressão constante de 7,7 bar e sem alimentação de vapor nesta fase. Assim que se atinga o fator H modificado pretendido, começa a desgaseificação de alta pressão.

A corrente gasosa da desgaseificação de alta pressão é conduzida para um tanque para posterior fortificação de ácido e, quando se atinge a pressão de cerca de 3 bar, começa a desgaseificação de baixa pressão, caracterizada pela adição de licor de cozimento de baixa temperatura. Quando a pressão do digestor rondar 1 bar e, por exemplo o nível do tanque do *blow tank* o permitir, pode-se descarregar o digestor.

1.1.7.2. Determinação do final do cozimento

A determinação do final do cozimento é baseada na combinação de modelos empíricos de cozimento e na análise da cor do licor de cozimento. No que se refere aos modelos empíricos, existe o fator S e o fator H [4].

O fator S envolve a temperatura e a pressão parcial do SO₂. É geralmente aceite que a taxa de deslenhificação é proporcional ao produto de $[H^+] \times [HSO_3^-]^n$ e a taxa de degradação de celulose (ou perda de viscosidade) é função da $[H^+]$ [4, 14, 17, 18].

A taxa de degradação da lenhina é dada pela equação 13, similar à equação 10:

$$r_L = -\frac{dL}{dt} = k_L \times [L]^a \times [p_{SO_2}]^n \quad (13)$$

Onde L é a concentração da lenhina, k_L é a constante de velocidade, p_{SO_2} é a pressão parcial do dióxido de enxofre e a e n são constantes, em que a se assume ser unitária e n na maioria dos casos ronda os 0,75 [4,14].

Partindo desta expressão, calcula-se o fator S pela seguinte equação [14,20,21]:

$$SF = -\int_{L_0}^{L_f} \frac{1}{A \times [L]} dL = \int_{t_0}^{t_f} e^{\left(B - \frac{Ea}{RT}\right)} \times [p_{SO_2}]^n dt \quad (14)$$

Onde E é a energia de ativação, T é a temperatura final e R a constante dos gases perfeitos. A dedução encontra-se no **Anexo A.1**.

O fator S foi baseado numa correlação entre o teor de lenhina na pasta e a viscosidade da mesma, desta forma, a concentração de lenhina residual é proporcional à viscosidade na solução de CED [14, 20, 21]. No entanto, é prática comum ajustar a pressão e a temperatura durante o cozimento, tornando a pressão parcial do SO₂ constante [4]. O fator H vem no seguimento desta questão. Assim, o fator H é dado pela seguinte expressão [4]:

$$Fator\ H \propto \int_{t_{T_0}}^{t_{final}} \exp \left[- \left(\frac{E_{A,L}}{R} \right) \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \times dt \quad (15)$$

Aliando o fator H com a análise da cor do licor é suficiente para determinar o ponto final do cozimento correto, pois a viscosidade da pasta solúvel não pode ser ajustada com elevada precisão usando apenas o fator H. O controlo do término do cozimento é particularmente difícil na produção de pasta solúvel por duas razões. A primeira razão prende-se com a impossibilidade da análise duma amostra de pasta crua representativa. A segunda justifica-se pelo facto de o cozimento ao sulfito ser mais intenso na fase final do cozimento, assim, as reações de hidrólise dos polissacarídeos e de condensação da lenhina não podem ser imediatamente paradas [4].

Segundo Herbert Sixta [4], apesar da variedade de métodos possíveis (método CE, índice refrativo, valor de pH e condutividade), a determinação da cor do licor de cozimento é o parâmetro mais importante na determinação do final do cozimento, pelo menos para a produção de pasta solúvel. Acrescenta ainda que o comprimento de onda que melhor relaciona a cor do licor e a viscosidade da pasta é a 430nm, valor fruto das várias análises realizadas para a região visível (entre 400 e 500nm) para o cozimento ao sulfito ácido de madeira de bétula. O comprimento de onda característico da concentração da lenhina e furfural no licor, 280nm, é rejeitado uma vez que muda durante a fase final do cozimento da pasta solúvel devido às reações de condensação.

1.1.8. Variáveis processuais que afetam o cozimento

O cozimento ao sulfito ácido é influenciado por um grande número de variáveis. Começando pela matéria prima, a madeira, o tipo de espécie usada tem uma grande influência neste tipo de cozimento uma vez que as espécies resinosas, como por exemplo o pinheiro, não podem ser utilizadas no cozimento ao sulfito ácido devido à presença de extratáveis de origem polifenólica que iriam reagir com o anião HSO₃⁻, provocando a condensação da lenhina e impedindo as reações de deslenhificação [7].

Porém, não só a espécie madeireira tem influência como também o tamanho da estilha usada. O comprimento da apara vai influenciar a penetração dos agentes de cozimento e a qualidade da pasta final: se por um lado as aparas pequenas são penetradas mais rapidamente pelo licor de cozimento, por outro, estas contêm, geralmente, uma maior proporção de fibras cortadas e danificadas, reduzindo as propriedades de resistência da pasta [7].

O requisito mais importante no cozimento químico é a impregnação uniforme dos químicos de cozimento, especialmente no cozimento ao sulfito ácido, pois o dióxido de enxofre pode penetrar os espaços das aparas antes da base e provocar condensação da lenhina à medida que a temperatura aumenta. A impregnação das aparas resulta da combinação de dois efeitos: a penetração da fase líquida do licor e a difusão dos químicos de cozimento dissolvidos nas aparas molhadas. A penetração é principalmente afetada pela pressão aplicada e, em menor medida, pela temperatura. Adicionalmente é também afetada pelo tipo de madeira e pelo tamanho das aparas. A taxa de difusão é principalmente determinada pela concentração de químicos e a área total acessível de poros de secção transversal [7,8,14].

A velocidade de transferência de massa dentro da estilha é inversamente proporcional ao comprimento e à espessura da mesma, assim, para tamanhos de estilha mais pequenos a sua impregnação é mais rápida [22]. Ainda segundo [22], uma maior granulometria da estilha dificulta a impregnação pelo licor de cozimento sendo necessária uma concentração de ácido de cozimento mais elevada para conseguir a mesma deslenhificação, no mesmo tempo e temperatura, que a alcançada na estilha de menor densidade e menor granulometria.

A composição química do licor de cozimento é caracterizada pelo valor de pH e a quantidade de SO₂ livre, combinado e total, fatores que estão interrelacionados. O pH é uma variável que está presente nas reações dos constituintes da madeira, influenciando a velocidade do cozimento e varia ao longo do processo devido à temperatura, consumo de base e descarga de SO₂. O teor de SO₂ livre influencia a velocidade de cozimento e o dióxido de enxofre total é de menor importância para este processo uma vez que o digestor é carregado com ácido de cozimento com um excesso de SO₂ [8,14].

Como anteriormente referido, a temperatura diminui a solubilidade do SO₂, aumentando, assim, a pressão do mesmo sobre o licor de cozimento e provocando um aumento na velocidade de dissolução da lenhina e degradação da celulose [7,8,14].

O hidromódulo é um parâmetro importante especialmente na impregnação, por forma a que haja licor suficiente para mergulhar as aparas. Após esta fase, o hidromódulo pode ser reduzido através da libertação de gás [8, 14].

1.1.9. Composição do licor após cozimento

Antes de mais, é necessário definir conceitos usados na empresa. Quando o licor sai dos digestores, ainda antes de ir para a evaporação é designado por licor fino. Após ser concentrado em múltiplos efeitos de evaporação, passa a ser licor grosso. A composição destes licores é consideravelmente diferente, por exemplo no teor de sólidos presente em cada um: o licor fino tem cerca de 13% de sólidos enquanto que o licor grosso tem uma maior percentagem, cerca de 60% [23].

1.2. Pasta Solúvel

1.2.1 Definição e aplicações

As pastas solúveis são pastas com elevado teor de α -celulose, superior a 90%. Podem ser obtidas por dois processos: o cozimento ao sulfito, produzindo pastas com teor entre 90 a 94% de α -celulose ou pelo cozimento PHK, em que o teor obtido ronda os 94 a 96%. Consoante os valores de α -celulose, as aplicações desta pasta variam. As pastas de baixos teor são utilizadas para fabricar viscose enquanto que as de alto teor são convertidas em fios de viscose ou de acetatos de celulose para produtos industriais, como para cabos de pneus, éteres de alta pureza e outros produtos especiais [4].

1.2.2 Parâmetros de controlo

Os principais parâmetros a controlar na produção deste tipo de pasta são o teor de α -celulose e hemiceluloses, a brancura, a reatividade, a viscosidade intrínseca, o índice kappa, e as solubilidades alcalinas a 10 e a 18%. No decorrer deste trabalho, o foco reside nos últimos três parâmetros da pasta.

A viscosidade intrínseca dá-nos a indicação do grau médio de polimerização das cadeias de celulose e calcula-se pela dissolução de uma amostra de pasta numa solução de cupri etilenodiamina, CED [24]. A uma maior viscosidade está associada um maior grau médio de polimerização da celulose.

O índice Kappa, por definição, é o volume de solução de permanganato de potássio consumido por um grama de pasta seca. Associado a um maior consumo deste reagente está o aumento do índice kappa. O número kappa dá-nos a indicação do grau de deslenhificação bem como da maior ou menor facilidade do seu branqueamento [25].

A solubilidade alcalina a 10% e a 18% consiste numa solubilização da pasta com NaOH. A S10 quantifica o teor de hemiceluloses e de frações solúveis de celulose dissolvidas e degradadas ao longo do processo e a S18 a quantidade de hemiceluloses dissolvidas [10].

As solubilidades alcalinas estão relacionadas com as resistências alcalinas a 10% e 18% da seguinte forma [26]:

$$S10\% = 100 - R10\% \quad (16)$$

$$S18\% = 100 - R18\% \quad (17)$$

Por sua vez, a R10 representa o teor máximo de celulose retido e a quantidade de hemiceluloses não dissolvidas e a R18 o teor de hemiceluloses menos degradadas que resistiram nos processos de cozimento e de branqueamento [10].

Sendo a pasta solúvel caracterizada por elevados teores de celulose, o teor de α -celulose é um dos mais importante. Este parâmetro é determinado através de um método muito similar à determinação de R10 e R18, consistindo numa solubilização das amostras com uma solução de NaOH a 17,5%. Daqui resulta uma fração solúvel, composta por β e γ -celulose, essencialmente, e uma fração insolúvel, a α -celulose. A α -celulose apresenta este comportamento devido ao seu maior grau de polimerização sendo a fração de pasta resistente às soluções de NaOH a 17,5% [10, 27].

1.3. Teste do licor de cozimento

1.3.1. Track 510

1.3.1.1. Introdução

Na pasta ao sulfito, a extinção do licor de cozimento é um fator chave na determinação do ponto final do processo de cozimento e, portanto, em observar a qualidade do produto desejado [4]. O *Track 510 Extinction Online Analyser* faz uma medição periódica automatizada da extinção do licor de cozimento ao sulfito [28].

No cozimento ao sulfito, especialmente para a produção de pasta solúvel, a determinação do final do cozimento é de máxima importância. Atualmente a Caima baseia-se apenas no fator H modificado (fator S) para estimar o final do cozimento das suas pastas. Para uma determinação correta e exata, propõe-se aliar a análise do fator H modificado com a monitorização da cor do licor no estágio final do cozimento. Assim, a cerca de 30 minutos da paragem, o Track 510 inicia a medição periódica e automática da extinção da cor do licor de cozimento no digestor [29].

1.3.2. Fundamentos teóricos da Espectroscopia UV-Vis

A absorção da luz UV é causada principalmente pela excitação eletrónica, o progresso dos eletrões de um estado de menor energia para um estado de maior energia. Na transição para um nível energético mais elevado, uma molécula pode ir de qualquer número de subníveis. Como resultado, um conjunto de moléculas absorve a radiação UV [30].

Absorção é o processo em que uma espécie química num meio transparente atenua (decrece a intensidade de) certas frequências da radiação eletromagnética. A absorção de radiação UV-Vis (200 a 800nm) por uma espécie molecular resulta geralmente na excitação de eletrões ligantes: o valor do comprimento de onda ao qual ocorrem os picos de absorção pode assim ser relacionado com os vários tipos de ligações nas espécies em estudo [31].

A transmitância e a absorbância são duas grandezas que podem ser usadas para exprimir quantitativamente a atenuação da radiação. Considerando, I a intensidade da luz com λ específico e I_0 a intensidade da luz incidente, a absorbância a um dado comprimento de onda, λ , é dada por [31]:

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (18)$$

A absorvância é o inverso da transmitância:

$$T_{\lambda} = \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (19)$$

Desta forma, a absorvância pode ser relacionada com a transmitância pela seguinte fórmula:

$$A_{\lambda} = -\log_{10}(T_{\lambda}) \quad (20)$$

Desta forma, o espectro de absorção de uma amostra é um gráfico da absorvância ou da transmitância em função do comprimento de onda (ou frequência). Cada espécie química tem um espectro de absorção característico pois só absorve determinadas frequências [31].

Segundo o manual de instruções [29], o analisador mede a absorção ótica do licor de cozimento no intervalo de comprimento de onda 430nm. Se mede num intervalo, pode-se afirmar que o aparelho é um colorímetro, até porque a fonte luminosa é um LED. Quanto ao comprimento de onda, tal como abordado numa secção anterior (1.1.7.2), este foi apontado como sendo o ideal, permitindo possíveis correlações com os parâmetros de controlo da pasta solúvel em detrimento de comprimento de onda característicos e comumente associados à lenhina como é o caso dos 280nm (furfural e anéis aromáticos substituídos com grupos oxigenados) e 300-325nm (ligações duplas conjugadas com anéis aromáticos) [4, 23, 31].

2. Parte Experimental

O licor vermelho vai ser analisado na região UV-Vis e, se possível, relacionado com as características da pasta solúvel produzida. Portanto, numa primeira parte, aborda-se o equipamento de análise do licor, passando pela descrição do seu funcionamento e equipamento que o constitui. Na segunda secção, são descritos os testes realizados à pasta solúvel.

2.1. Teste ao licor de cozimento: TRACK 510

2.1.1. Descrição do funcionamento

Este equipamento mede a absorção da luz pelo licor na banda de luz azul, $\lambda=430\text{nm}$. Para compensar possíveis desvios que possam surgir devido à intensidade da luz alternante ou dos componentes eletrónicos, os valores brutos são gerados através da medição dos coeficientes de passagem da amostra para duas espessuras diferentes (princípio radiométrico). É necessária calibração: os coeficientes são determinados através da comparação laboratorial e através do sistema de controlo [29]. Esta calibração foi inicialmente feita por um técnico da Lenzing, porém tem de ser ajustada ao longo do tempo consoante os parâmetros da pasta o exijam.

A TRACK 510 tem um sistema de controlo que permite a recolha automática de amostras de licor de cozimento dos digestores quando o cozimento está na reta final.

De um modo geral, o funcionamento do analisador TRACK 510 pode ser resumido da seguinte forma: o analisador recolhe uma amostra de licor que, após ser arrefecido e desgaseficado, é medido com a covete na posição larga, seguindo-se uma outra recolha onde o licor é analisado com a covete na posição estreita. A ‘cor’ do licor resulta da seguinte equação de calibração, onde o valor bruto é a razão entre os valores medidos com a covete larga e estreita [29]:

$$\text{Calibração} = a \times \exp(b \times (1 - \text{valor bruto})) + c \quad (21)$$

Onde a , b e c são os parâmetros de calibração.

2.1.2. Descrição do equipamento

O TRACK 510 é composto pelas seguintes sub-unidades: uma zona de preparação das amostras, uma unidade de análise e uma unidade de controlo. A zona de preparação de amostra é composta por um pré-filtro incluindo uma instalação de retrolavagem automática e um refrigerador (permutador) [29]. Os diferentes componentes são possíveis de observar na **Figura 6**.

O pré-filtro serve para remover possíveis impurezas que estejam presentes no licor. O refrigerador, tal como o próprio nome indica, serve para arrefecer o licor até uma temperatura

próxima de 25°C. Trata-se de um permutador de serpentina que usa um fluido de circulação, a água, para refrigerar o licor de cozimento.

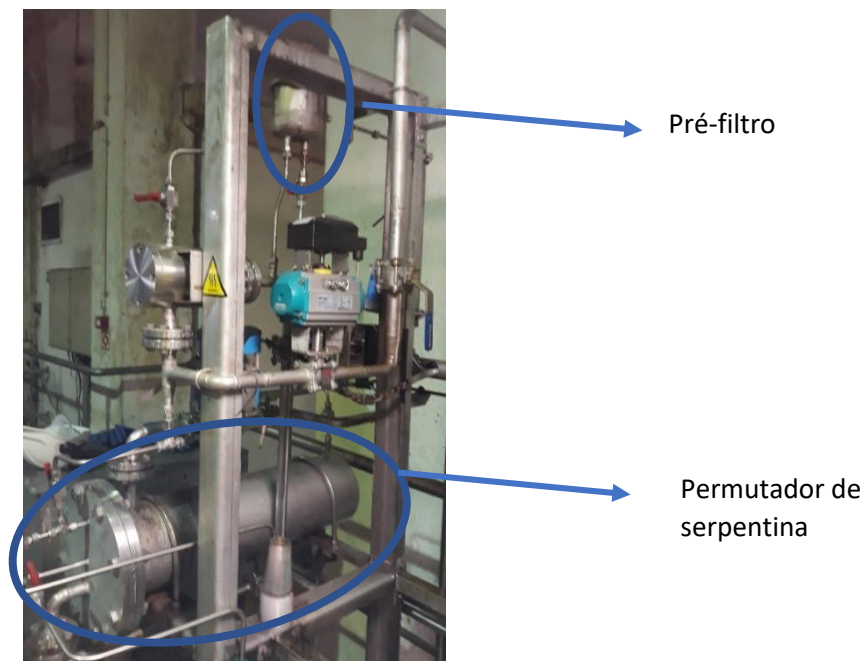


Figura 6 – Unidade de preparação das amostras do TRACK 510.

A unidade de análise é composta por duas painelas de desgaseificação de amostras, um filtro principal e a célula de medição, com fonte de iluminação integrada e uma unidade ótica [29]. Os diferentes componentes são possíveis de observar na **Figura 7**.

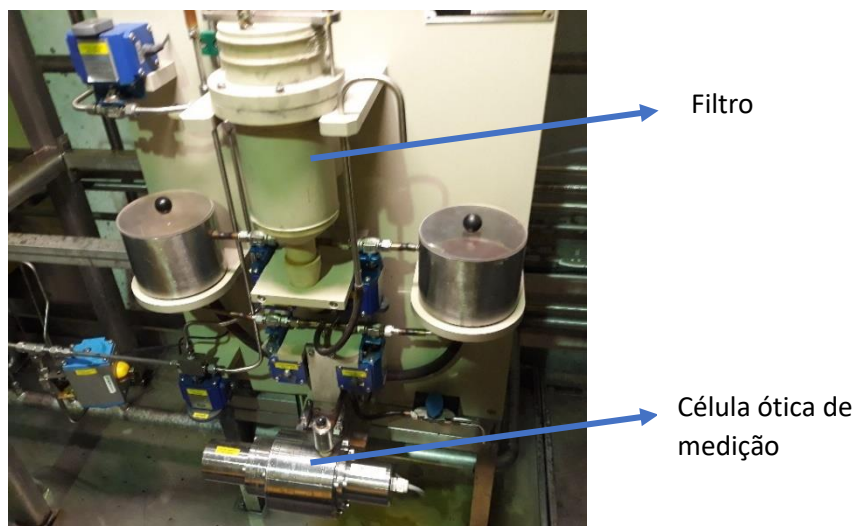


Figura 7 – Unidade de análise do TRACK 510.

As painelas de desgaseificação permitem que o licor extraído a 7,7 bar (que é a pressão a que ocorre o cozimento) fique a uma pressão mais baixa e para libertar o SO₂. O filtro principal tem a função de remover impurezas que possam interferir na medição ou danificar o equipamento de leitura.

A unidade de controlo é responsável pelo fornecimento de ar comprimido (necessário ao funcionamento das válvulas) e de eletricidade, controlo e interface para o sistema de controlo externo [29].

2.2. Testes à pasta solúvel

2.2.1. Preparação da pasta crua não branqueada de cozimento

Colocar cerca de metade da amostra recolhida no desintegrador, adicionar água e ligar o desintegrador. Quando atingir as 400 rotações, parar. Passar a hélice por água para limpar alguns restos que tenham ficado. Colocar a pasta na centrífuga e, quando possível, centrifugar por 30s. Parar e lavar a pasta com água, voltando a centrifugar por 30s. Repetir outra vez e centrifugar durante 1 minuto. Retirar a pasta e, com as mãos, esfarelar para dentro de um saco.

Para a determinação da viscosidade, pesar cerca de 5 gramas de pasta esfarelada, adicionar água da torneira e passar com a varinha mágica até formar uma suspensão. Realizar a filtração a vácuo normalmente. A amostra e o filtro secam naturalmente ao ar ou com a ventoinha ligada.

2.2.2. Teor de massa seco

Pesar 1 a 2 gramas de pasta seca e colocar numa cápsula de evaporação (pesar a cápsula antes e depois e registar). Colocar na estufa a 105°C durante 3 horas. Retirar e deixar arrefecer por cerca de 30 minutos. Pesar. O teor de massa seco é dado pela razão entre a massa seca e a massa inicialmente pesada. O exemplo de cálculo das análises realizadas está no **Anexo A.2**.

2.2.3. Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca da pasta baseia-se na dissolução de pequenos fragmentos de pasta seca numa solução de cupri etilenodiamina e posterior medição do tempo de escoamento do solvente diluído e da solução de pasta através de um viscosímetro capilar a uma concentração específica a 25°C, de acordo com a técnica de análise 52/01.09 [24].

Pesar cerca de 220 mg de pasta e rasgar em pedaços de pequenas dimensões. Colocar a pasta seca em frascos para a viscosidade com fios de cobre para ajudar na dissolução. Adicionar 25 mL de água destilada com a ajuda de uma pipeta. Colocar no agitador 15 minutos. Entretanto ligar o banho a 25°C±0,1. Quando parar a agitação, pipetar 25 mL de CED para dentro do frasco. Agitar por 15 minutos. Colocar os frascos de viscosidade no banho durante 30 minutos.

Retirar duas seringas da amostra, lavando a seringa com a amostra. Inserir no viscosímetro e, com a ajuda de uma pompete, puxar a solução até às marcas. No primeiro ensaio deixar fluir livremente. Efetuar, no mínimo, duas medições de tempo de escoamento, cujos resultados devem concordar em ±0,5%, e apresentar o resultado como a média das determinações [24].

2.2.4. Índice Kappa

O índice kappa de uma pasta é, por definição, o número de mililitros de solução de permanganato de potássio 0,1N consumido por uma grama de pasta nas condições do método da técnica de análise nº 52/01.05 [25]

Primeiro começa-se por calcular a consistência: pesar um papel de filtro e cerca de 10 gramas da amostra num copo. Filtrar a pasta a vácuo. Colocar a amostra e o filtro entre papel mata borrão, prensar e colocar na estufa por 30 minutos. Retirar e colocar no exsicador.

A consistência da amostra pesada é dada por:

$$\text{consistência} = \frac{\text{massa final seca}}{\text{massa inicial pesada}} \times 100 \quad (22)$$

Com a consistência é agora possível calcular a massa necessária de pasta a pesar:

$$m_{\text{pesar}} = \frac{\text{massa}_{\text{base seca}}}{\frac{\text{consistência}}{100}} \quad (23)$$

Pesar a massa obtida pela expressão anterior e adicionar 400mL de água num copo de 600mL e um agitador magnético. Ligar o programa de determinação do índice kappa, inserir os dados, confirmar e aguardar 10 minutos [25].

2.2.5. Resistências alcalinas a 10% e 18

A determinação da solubilidade alcalina a 10% e a 18% e posteriormente as resistências alcalinas a 10% e a 18%, consiste na extração da pasta com soluções de hidróxido de sódio a 10% e a 18% durante 1 hora, sendo os hidratos de carbono dissolvidos determinados depois por oxidação com dicromato de potássio. Através da titulação do excesso de dicromato de potássio pode-se calcular a quantidade de celulose equivalente ao dicromato de potássio dissolvido [26].

Pesar na caixa de petri duas amostras, cerca de 1,5 gramas cada, rasgando a pasta em pequenos pedacinhos e registar a massa. Em dois copos de 250mL, adicionar 100mL de NaOH a 10% e a 18%, aos poucos à pasta, macerando muito bem a pasta antes da próxima adição. Deixar na hotte durante 60 min.

Passado esse tempo, filtrar a solução anterior num funil de Bucker. Recolher 10mL de filtrado para erlenmeyers de 300mL. Adicionar aos erlenmeyers 10 mL de dicromato de potássio e 30mL de ácido sulfúrico concentrado. Para o ensaio em branco, pipetar 10mL de dicromato de potássio, 10mL de NaOH (respetiva concentração conforme o branco que estiver a ser preparado) e 30mL de ácido sulfúrico concentrado. Deixar repousar por 15 minutos na OT. Adicionar 50mL de água destilada, agitar e deixar arrefecer até à temperatura ambiente.

Adicionar 2 a 3 gotas do indicador de ferroína e titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1N até se obter uma cor púrpura/acastanhada. Registar o volume gasto [26]. De

acordo com a técnica de análise nº52/01.27, as resistências alcalinas a 10% e a 18% podem ser calculadas através da seguinte expressão:

$$R (\%) = 100 - \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 6,85 \times 10}{A \times W} \quad (24)$$

Onde V_1 é o volume de titulante gasto no ensaio, mL; V_2 é o volume de titulante gasto no ensaio em branco, mL; N é a normalidade do sulfato ferroso amoniacal, N; A é o volume de filtrado usado na oxidação, mL e W é o peso da amostra seca, g.

2.3. Análise de licores por IV

Antes do final do cozimento, cerca de 30 minutos, foram recolhidas 5 amostras de licor em diferentes tempos. Num cadinho, colocou-se 5mL de amostra e colocou-se na estufa a 105°C até massa constante. Para a análise de FTIR, pesou-se 1,5 gramas de bromato de potássio, KBr, de elevada qualidade e 250 mg de amostra. Num almofariz de ágata, misturou-se as amostras em pó. Num módulo de duas peças, colocou-se a mistura em pó e fez-se uma pastilha de KBr/amostra e analisou-se no espectrofotómetro de FTIR Matson 7020, resolução 4 cm^{-1} e 64 scans.

3. Análise e Discussão dos Resultados

3.0. Funcionamento do Analisador TRACK 510

Como anteriormente referido, este analisador começa a fazer medições 30 minutos antes do final do cozimento. O valor da medição que interessa para este estudo é o valor onde termina o cozimento, o valor onde é atingido o fator H modificado pretendido.

No DCS é possível escolher os tempos em que o analisador começa a fazer medições até atingir o fator H modificado pretendido e também o tempo de desgaseificação que deve ser medido. Quando muda a fase no DCS, ou seja, quando passa de *cozimento a vapor fechado* para *desgaseificação alta pressão*, o analisador mede 45 minutos. Consequentemente, se nos dados do TRACK de minuto a minuto se retirarem os últimos 45 minutos, obtém-se a medição exata da cor do licor no final do cozimento.

3.1. Pré-análise dos dados recolhidos na linha de produção

Os dados foram analisados nos dias de 17 de Outubro de 2017 a 30 de Novembro de 2017. Este período foi escolhido porque o permutador do analisador TRACK tinha sido limpo pouco tempo antes. Os valores atuais que o analisador usa foram anotados e comparados com os valores que o técnico da Lenzing alterou. A maior parte foi mantida, apenas os parâmetros de calibração, *a*, *b* e *c*, foram alterados para uma melhor visualização dos resultados. É de salientar que os digestores 5 e 8, ao contrário dos restantes, não possuem recirculação nas tubagens de medição, assim, os primeiros pontos são ainda referentes ao licor que está nos tubos, ou seja, o licor do cozimento anterior.

Os dados recolhidos foram agrupados por digestor e compreendiam o fator H modificado do cozimento, a viscosidade à saída da segunda DPA, (na prensa de lavagem nº 928) índice Kappa do cozimento e o hidromodulo de extração. Foram apenas considerados os cozimentos com madeira de silo.

Começando com a viscosidade, foi possível encontrar uma relação entre a viscosidade e a média da análise do medidor TRACK. É de salientar que a viscosidade considerada, a viscosidade à saída da prensa 928, é uma viscosidade calculada de duas em duas horas e que resulta de uma mistura de dois digestores no *blow tank*. Dos gráficos obtidos, **Figuras 8 e 9**, pode-se observar uma relação inversa entre a viscosidade e a cor do licor.

De acordo com as **Figuras 8 e 9**, notou-se que existe uma tendência geral: a uma leitura elevada está associada uma viscosidade menor, ou seja, a celulose na pasta tem menor grau de polimerização. Pode-se, também, observar picos de medição nos digestores, aparentemente relacionados com o facto da viscosidade intrínseca analisada ser resultante da mistura de pelo

menos dois cozimentos no *blow tank*. Apesar de não serem apresentados os gráficos dos outros digestores, esta tendência é comum a todos.

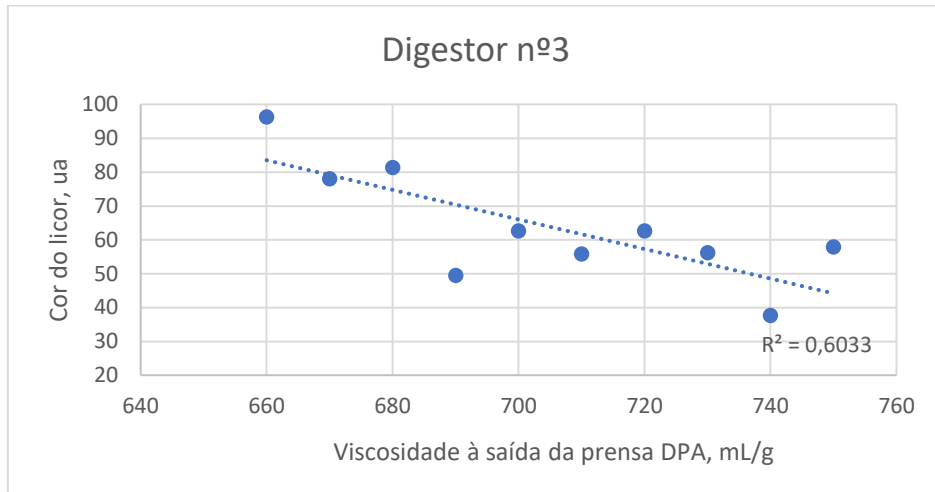


Figura 8 – Relação entre a viscosidade à saída da prensa DPA e a média das leituras do analisador TRACK para o digestor nº3.

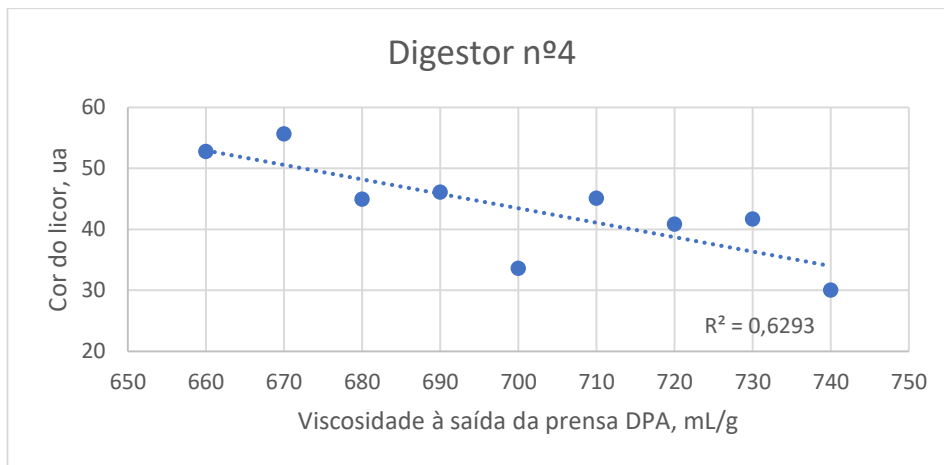


Figura 9 – Relação entre a viscosidade à saída da 928 e a média das leituras do analisador TRACK para o digestor nº4.

O fator H modificado usado na fábrica tem em consideração a pressão parcial do dióxido de enxofre, desta forma, é o designado fator S na revisão bibliográfica. Pelas **Figuras 10 e 11**, é possível verificar-se uma relação similar para os dois digestores analisados: há medida que o fator H modificado aumenta, também a cor do licor aumenta. O fator H modificado é uma medida da energia fornecida ao digestor para o cozimento da madeira, assim, uma maior energia está associada a um cozimento mais severo, com maior degradação da celulose e da lenhina.

Das **Figuras 10 e 11** pode-se ainda verificar que o digestor nº4 é menos sensível ao parâmetro analisado, fator H modificado, pois a cor do licor medida pelo TRACK varia pouco,

cerca de 10 pontos de cor, para um fator H modificado entre 7400 e 7900, enquanto que no digestor nº3, tem uma variação de 20 pontos de cor no mesmo período de fator H modificado.

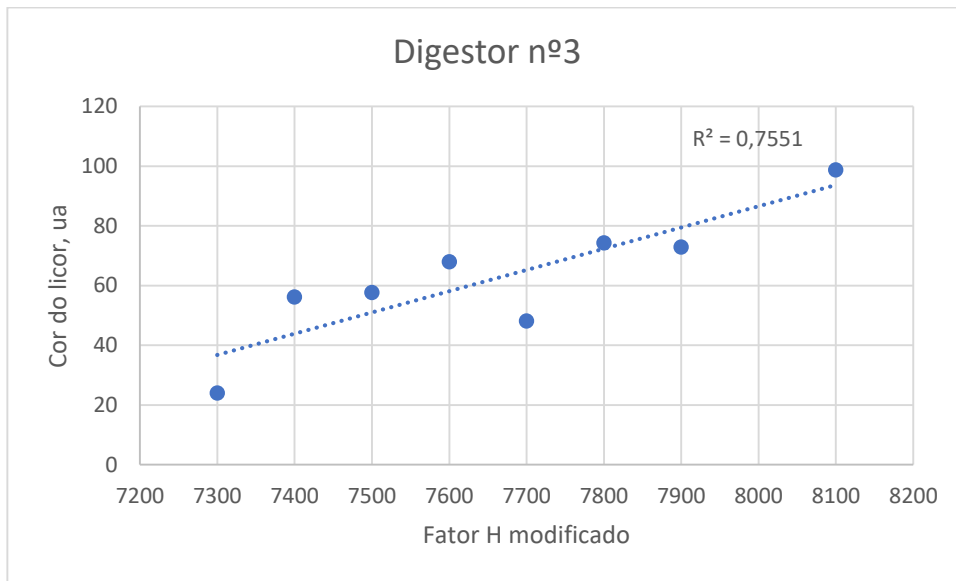


Figura 10 – Relação entre o fator H modificado e a média das leituras do analisador TRACK para o digestor nº3.

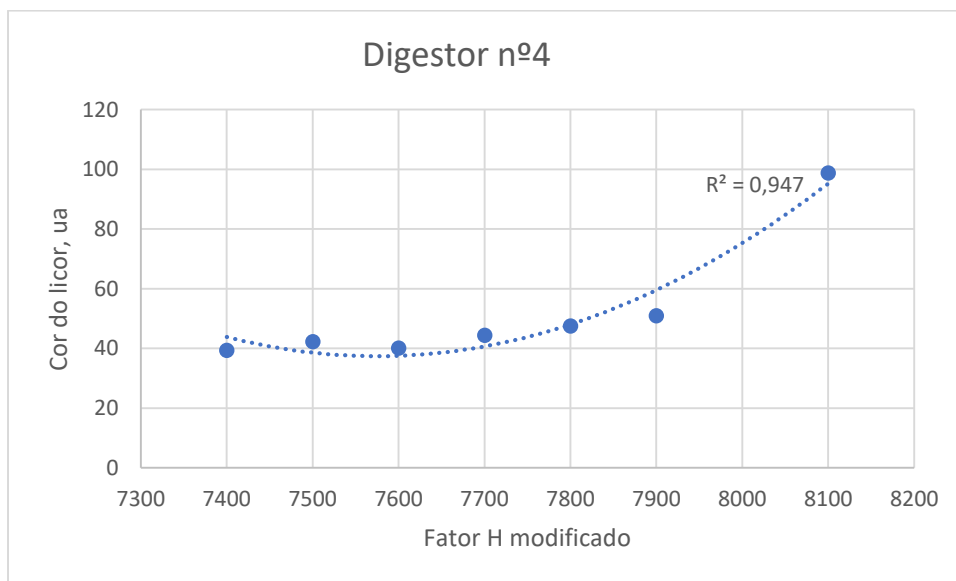


Figura 11 – Relação entre o fator H modificado e a média das leituras do analisador TRACK para o digestor nº4.

Para o hidromódulo, verificou-se uma tendência com a cor, para o digestor nº3. O hidromódulo é a razão de licor e madeira dentro do digestor, assim, se por um lado mais licor, pode diluir a cor medida, também, uma maior quantidade de licor pode levar a uma maior deslenhificação e, por conseguinte, também maior degradação da celulose e hemiceluloses. No digestor 3, **Figura 12**, nota-se uma tendência de aumento da cor do licor com o aumento do

hidromódulo, que pode ser explicado pela maior degradação dos componentes da madeira pela maior quantidade de licor (que contém SO_2 , a espécie responsável pela deslenhificação) e, uma vez que este reator tem um tamanho reduzido, a recirculação do ácido/licor de cozimento é mais eficiente e, por conseguinte, também o cozimento é mais eficaz. Na **Figura 13**, nota-se que o digestor nº4 não apresenta nenhuma relação com este parâmetro, talvez devido às condições de impregnação diferentes.

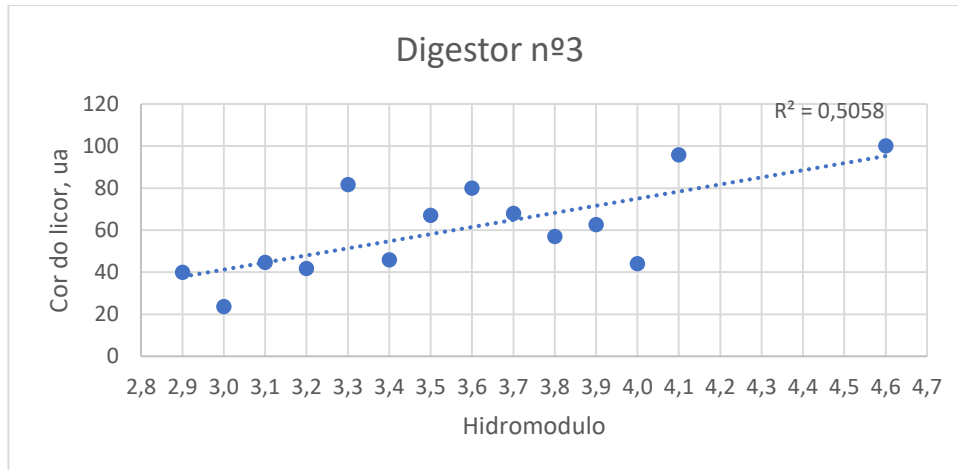


Figura 12 – Relação entre o hidromódulo e a média das leituras do analisador TRACK para o digestor nº3.

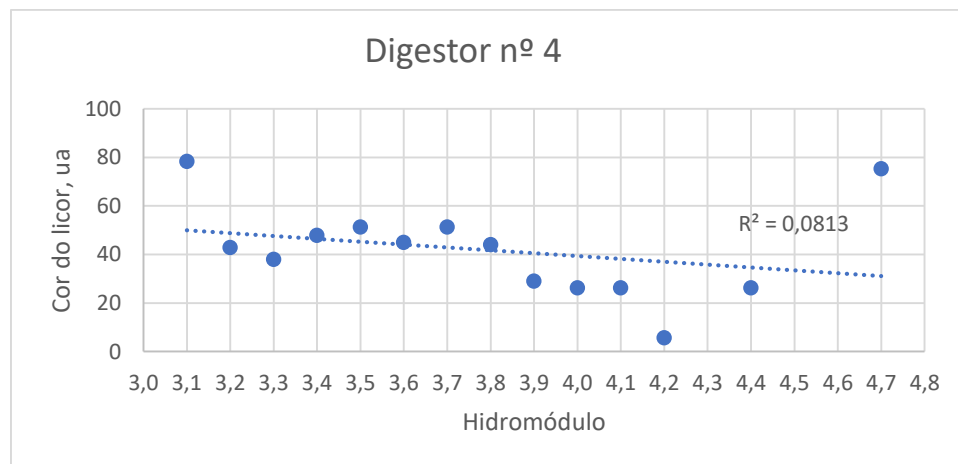


Figura 13 – Relação entre o hidromódulo e a média das leituras do analisador TRACK para o digestor nº3.

No que se refere ao índice kappa, não foi possível estabelecer nenhuma relação com as medições do analisador, as figuras referentes a este parâmetro encontram-se no **Anexo A.3**.

Após este estudo preliminar, começou-se o trabalho sobre as variações da cor do licor, com a recolha e análise laboratorial de uma amostra de pasta crua não branqueada de cada

cozimento e posterior correspondência com a medição do TRACK onde se atingiu o fator H modificado.

3.2. Seleção dos pontos a considerar

Nem todos os valores experimentais da cor do licor obtidos foram considerados. O primeiro motivo de exclusão dos pontos experimentais foram os parâmetros processuais, nomeadamente o teor de MgO e o teor de SO₂ total no ácido de extração. Foram considerados os seguintes aceites os valores entre 0,80 a 0,86 % de MgO e para o teor de SO₂ total foram excluídos valores superiores a 6,20%. Só foram considerados estes dois pois, se no futuro se testar controlar o cozimento pela cor do licor faz sentido ter em conta variáveis que se conhecem até ao momento do cozimento. Por exemplo, o hidromódulo é uma variável que só é conhecida no dia seguinte, não fazendo sentido apoiar um método de controlo numa variável tardia.

Mesmo assim, havia ainda pontos que saíram da tendência geral. Se se representar graficamente todos os valores recolhidos pelo analisador TRACK, pode-se notar que cada digestor tem uma forma característica podendo, por vezes, sofrer alterações e dando origem a estes outliers. A título de exemplo, para o digestor nº3, na **Figura 14**, é possível observar-se um gráfico característico e um gráfico anómalo, **Figura 15**. Infelizmente, ainda não foi possível detetar o que provoca esta alteração na forma do gráfico. No **Anexo A.4**, encontra-se na forma de tabelas, o motivo de exclusão dos pontos.

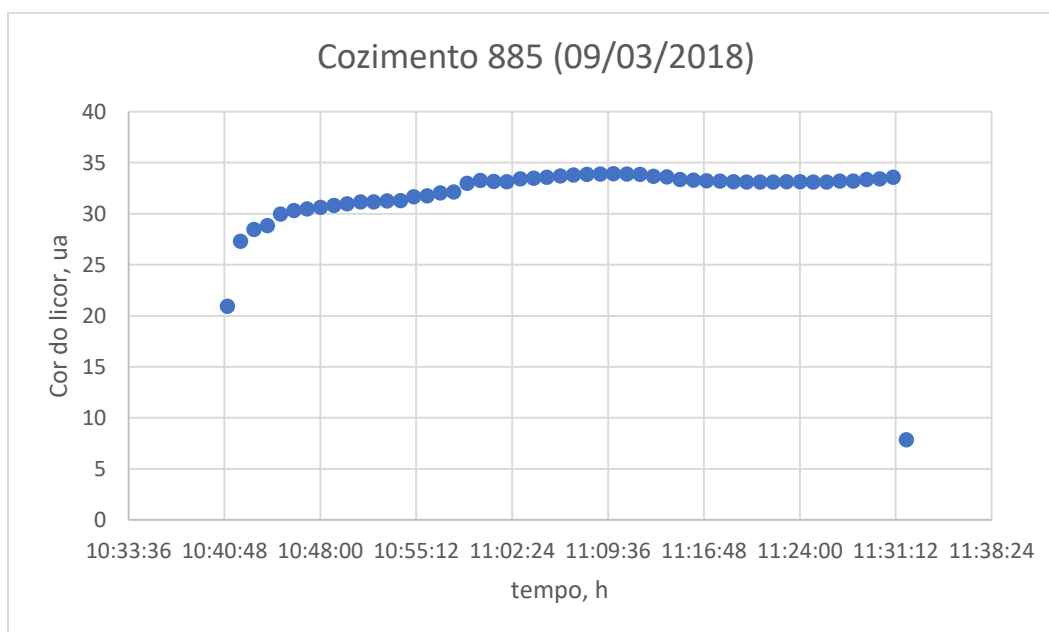


Figura 14 – Gráfico característico do digestor nº3.

Se a **Figura 14** for identificada por fases, é possível observar um pico máximo que ocorre sempre na desgaseificação de alta pressão. Este pico pode ser explicado por um atraso na reação:

o SO_2 presente na fase gasosa do digestor é rapidamente libertado, porém o mesmo não acontece com o SO_2 que está na madeira, sendo a sua libertação mais lenta.

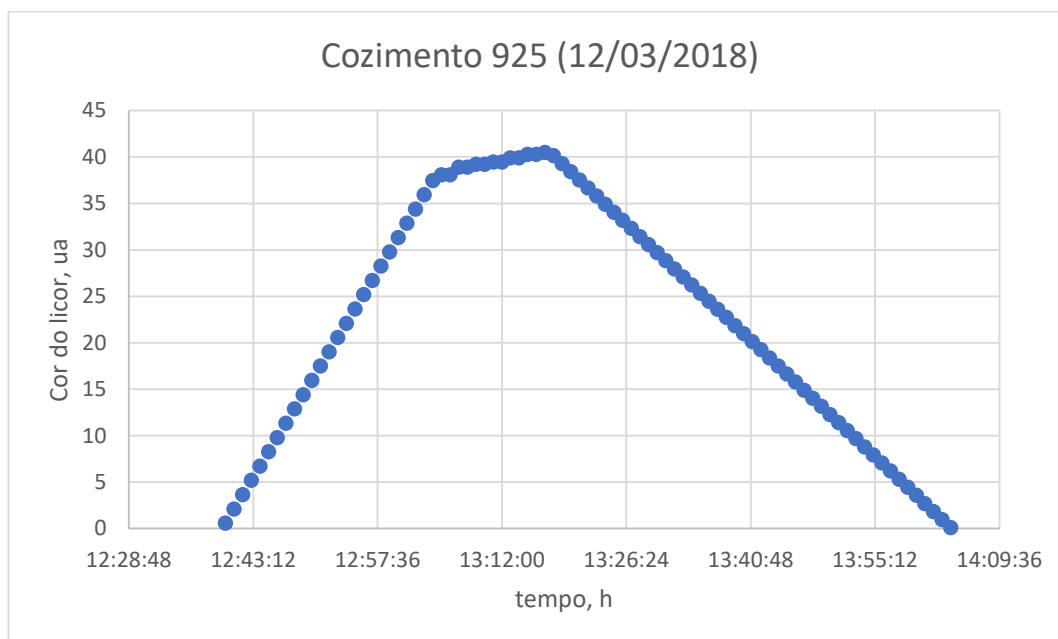


Figura 15 – Gráfico anômalo registado para o digestor nº3.

É de salientar que foi necessário alterar os parâmetros da fórmula de calibração pois as medições da cor do licor estavam muito elevadas, superiores a 100. A alteração foi feita de acordo com os seguintes passos:

1. Registo dos valores lidos na cuvete na posição larga e na posição estreita, no DSC.
2. Simular o cálculo da cor do licor numa folha de excel e, por tentativa e erro, alterar os parâmetros de calibração a , b e c .

Daqui pode-se perceber que: a constante c serve para descer/ subir as medições no eixo dos y ; a constante b determina a forma do gráfico das medições no sentido em que é mais/ menos sensível nas medições, **Figura 16**. No **Anexo A.5** encontra-se uma tabela com os valores atuais, os valores antigos e os valores da Lenzing (**Tabela 5 e 6**).

O sistema de controlo do analisador permite que cada digestor tenha valores diferentes para as constantes a , b e c . Desta forma, como se apresenta no **Tabela 6**, os digestores têm parâmetros b e c diferentes, pois optou-se por manter o parâmetro a igual. O DCS do TRACK permite apenas uma gama de valores para cada parâmetro, assim, o parâmetro a e b podem tomar qualquer valor dentro da gama de 0 a 10, no formato 0,00 e o parâmetro c pode assumir valores de -100 a 100.

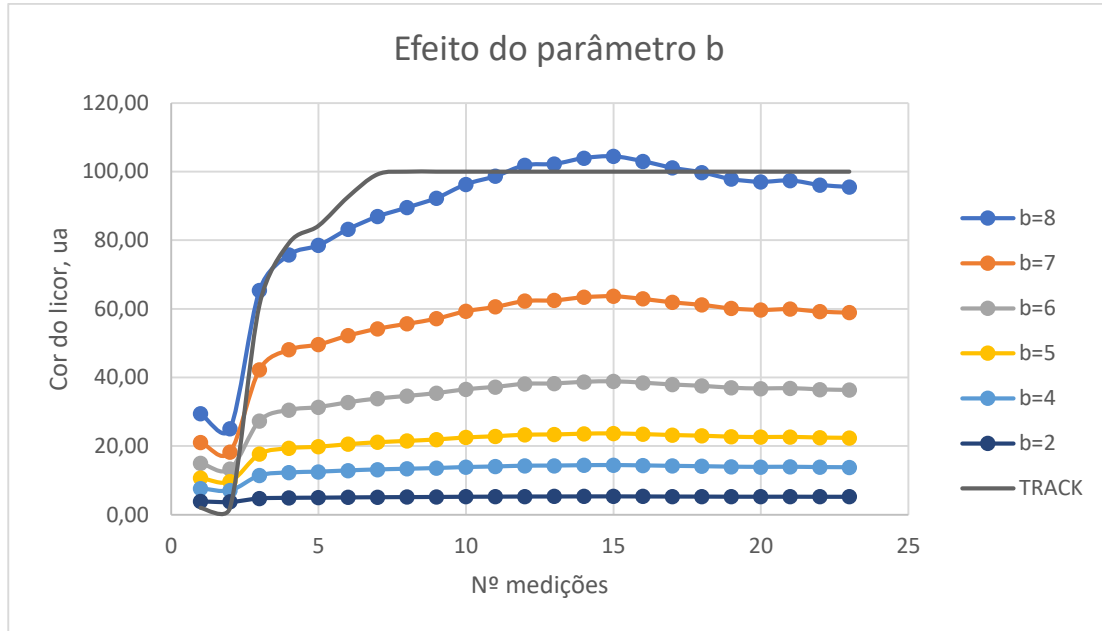


Figura 16 – Efeito do parâmetro b na forma de calibração, mantendo a e c constantes (a=2 e c=0), equação 21.

3.3. Análise dos dados recolhidos na linha de produção

Foi então escolhido os digestores nº3 e nº4 como objeto de estudo de forma à elaboração de um modelo matemático dos dados recolhidos. Os parâmetros recolhidos para cada cozimento foram: nº cozimento, composição do ácido, hidromódulo (antes e depois da extração), o fator H modificado do cozimento, a temperatura, os tempos de desgaseificação de alta e de baixa pressão, a cor no final do cozimento, $SO_{2, T/madeira}$ e o tempo de cozimento (t_{coz}).

Com os dados recolhidos foi ainda possível calcular as taxas de aquecimento até ao *side-relief* e deste até à temperatura de cozimento e o $SO_{2, VL/madeira}$.

$$taxa\ de\ aquecimento\ até\ ao\ side\ relief = \frac{T_{final} - 115\ ^{\circ}C}{t_{8bar}} \quad (25)$$

$$taxa\ de\ aq.\ do\ side\ relief\ até\ ao\ coz. = \frac{T_{final} - T_{fecho}}{t_{coz}} \quad (26)$$

Onde T_{fecho} é a temperatura de fecho do digestor, T_{final} é a temperatura final do digestor e t_{8bar} é o tempo de vapor a 8 bar.

O teor de SO_2 verdadeiramente livre por madeira, em kg, é calculado usando o caudal de ácido, m^3 , a densidade do ácido, $1,06\ kg/m^3$ e as toneladas de madeira seca.

$$SO_{2\ VL/madeira} = \frac{\frac{caudal\ ácido}{\rho_{ácido}} \times \frac{SO_{2, VL}}{100} \times 1000}{ton_{dry\ wood}} \quad (27)$$

3.3.1. Teste ao licor com espectroscopia de UV-Vis

Com o intuito de retificar se o analisador de licor estava a medir corretamente e/ou no comprimento de onda pretendido, o licor de cozimento foi medido num espectrofotómetro UV-Vis de laboratório. O analisador devolve o valor da cor do licor pela fórmula atrás referida, equação 21, fazendo um rácio de duas medições. Primeiro, não se sabe as medidas da couvete na posição larga nem na posição estreita. Segundo, se o aparelho estiver a medir num comprimento de onda diferente dos 430 nm, não há como comparar os valores do analisador com os valores de um espectrofotómetro. Ainda assim, da análise realizada foi possível concluir que o licor apresenta vários picos em torno dos 430 nm, **Anexo A.6**.

3.3.2. Análise de licores de pasta cruas

O período de amostragem dos digestores 3 e 4 começou em Março e terminou em Maio do corrente ano. Das várias análises efetuadas, algumas foram retiradas devido à forma do gráfico apresentada pelo analisador TRACK, outras por parâmetros anormais. Os restantes pontos foram tratados e os resultados são apresentados de seguida, **Figuras 17 e 18**.

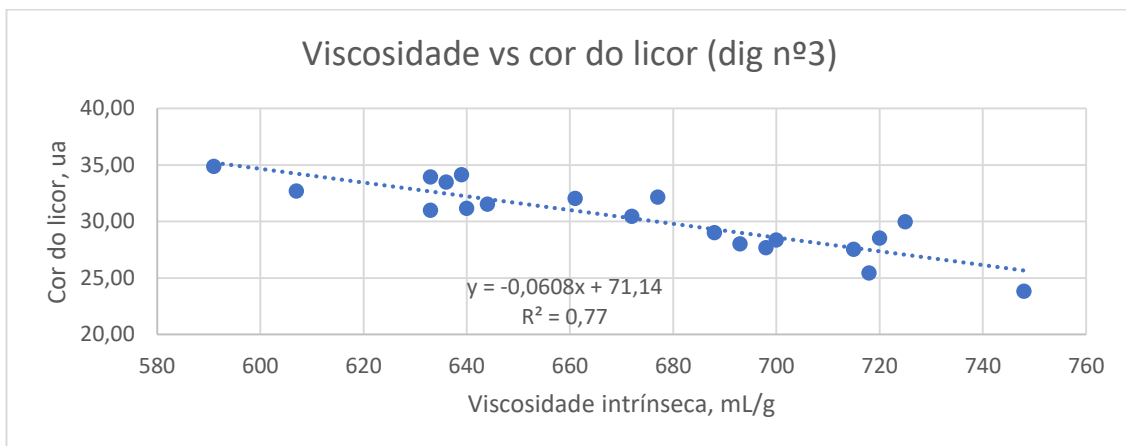


Figura 17 – Relação entre a viscosidade e a cor do licor para o digestor nº 3.

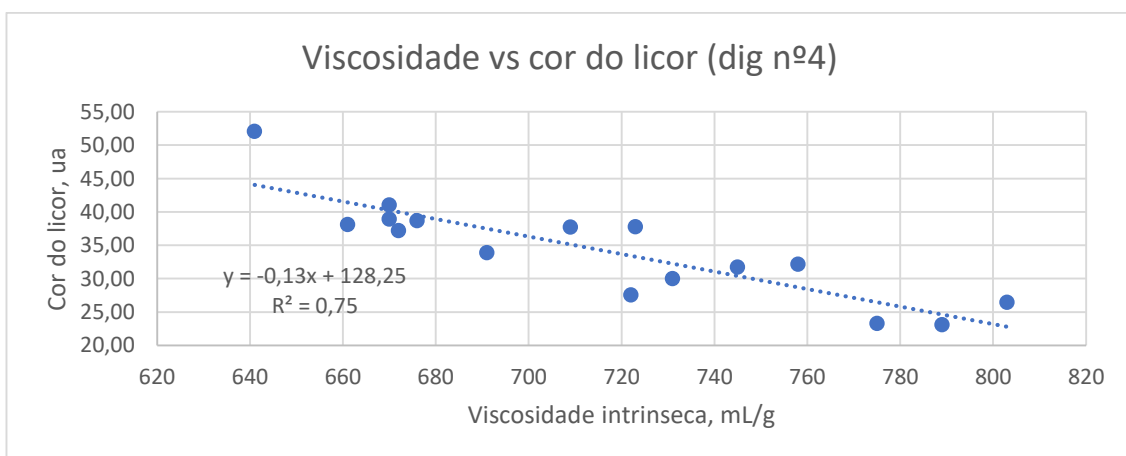


Figura 18 – Relação entre a viscosidade e a cor do licor para o digestor nº4.

A viscosidade dá-nos a indicação do grau médio de polimerização das cadeias de celulose. Deste modo, uma maior viscosidade traduz-se numa menor degradação dos polissacarídeos, o que significa em termos de medição de TRACK uma medição de cor mais baixa.

De todos os parâmetros estudados pela análise realizada às amostras de pasta crua não branqueada, as resistências alcalinas a 10% e a 18% (**Figuras 19 a 22**), o teor de alfa celulose e o índice kappa, não foi possível encontrar nenhuma relação entres estes e a cor do licor lida pelo TRACK.

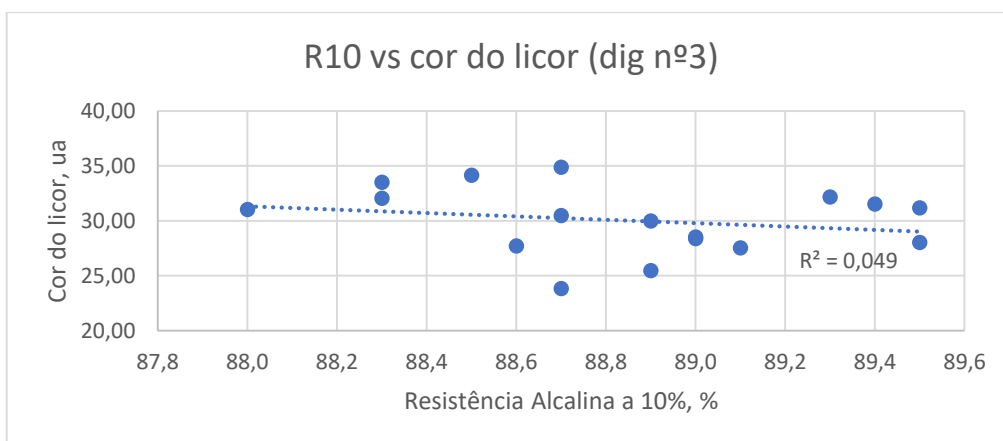


Figura 19 – Relação entre a resistência alcalina a 10% e a cor do licor lida pelo TRACK para o digestor nº3.

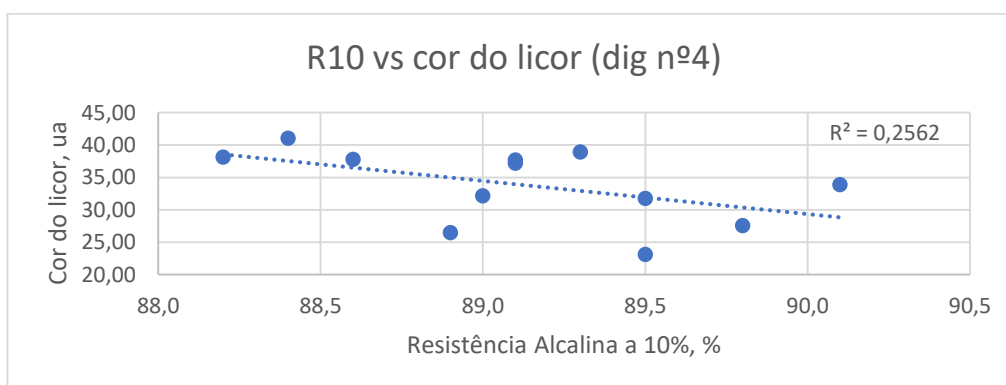


Figura 20 – Relação entre a resistência alcalina a 10% e a cor do licor lida pelo TRACK para o digestor nº4.

A solubilidade a 10% quantifica o teor máximo de celulose degradada e a quantidade de hemiceluloses retidas na pasta. Este índice é menor quanto é menor a degradação da celulose e significa um valor elevado da resistência alcalina a 10% ($R10=100-S10$, equação 16). A partir das medições com o TRACK não foi possível encontrar uma relação entre a cor do licor e a R10%, **Figuras 19**, ou seja, a cor do licor não teve correlação clara com a quantidade de celulose degradada e xilana retida na pasta. Na **Figura 20** nota-se uma fraca relação deste parâmetro com

a cor do licor: a uma menor degradação da celulose e hemicelulose, associada a uma maior R10, corresponde valores de medição do TRACK mais baixos.

A resistência alcalina a 18% expressa o teor de hemiceluloses retidas na pasta após o cozimento, a uma maior R18 corresponde uma maior retenção de hemiceluloses no cozimento. No digestor nº3, **Figura 21**, nota-se uma fraca tendência: a uma maior R18 corresponde uma maior medição por parte do analisador. As hemiceluloses degradam-se mais facilmente que a celulose, portanto, se estas estão pouco degradadas, pode-se aferir que o cozimento foi menos severo, podendo ter uma relação com a cor do licor. Por outro lado, o digestor nº4, **Figura 22**, não apresenta nenhuma correlação visível, sendo possivelmente explicada por diferentes valores de hidromódulo ou por diferentes condições na fase da impregnação. No que se refere ao hidromódulo, no digestor nº 4, os valores não variam tanto como no digestor nº3.

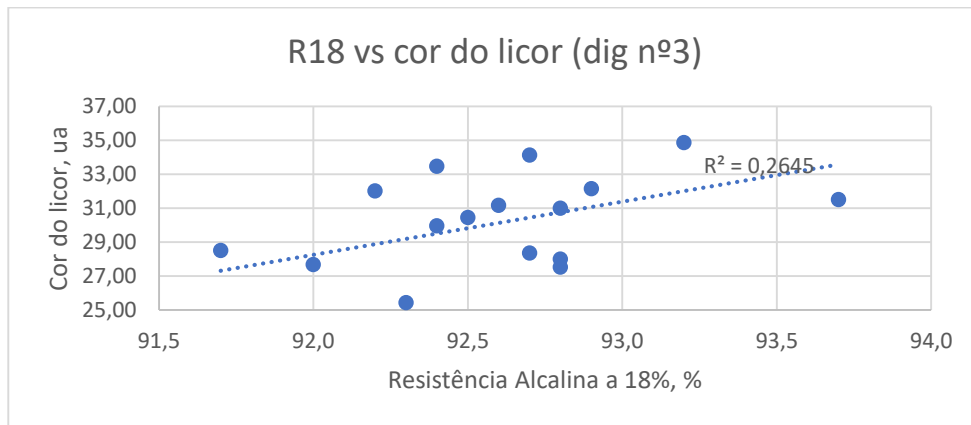


Figura 21 – Relação entre a resistência alcalina a 18% e a cor do licor para o digestor nº3.

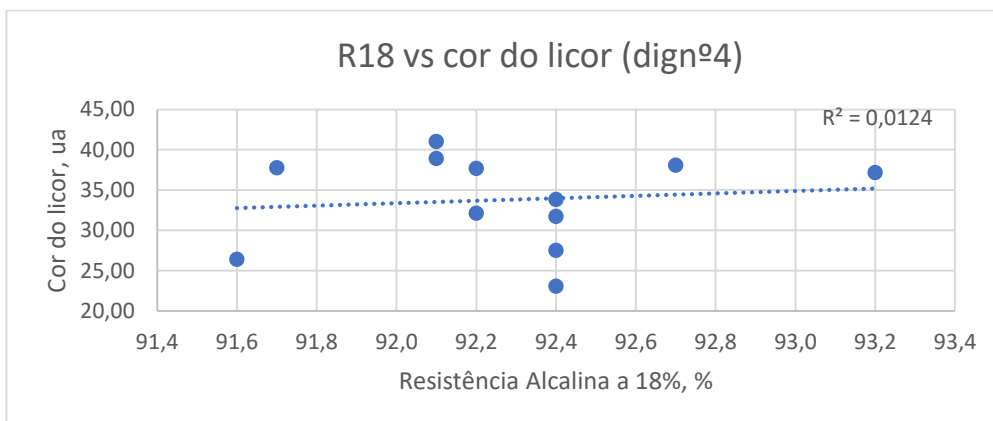


Figura 22 – Relação entre a resistência alcalina a 18% e a cor do licor para o digestor nº4.

Após a determinação das resistências alcalinas a 10% e a 18% foi possível calcular o teor de alfa – celulose fazendo a média entre as duas, de acordo com a prática geral na fábrica. Nas **Figuras 23 e 24** pode-se verificar que não há relação entre o parâmetro em estudo e a cor do licor, este resultado foi de esperar, tal como a R10 e a R18 não mostraram correlação com a cor.

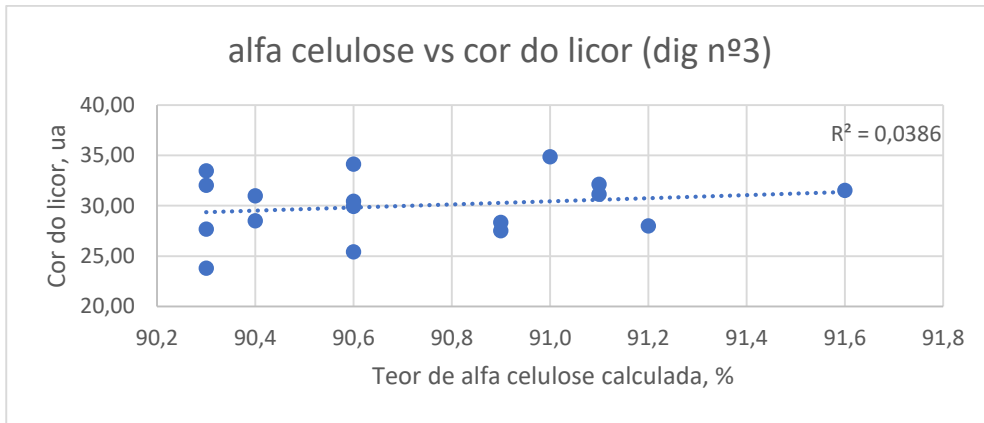


Figura 23 – Relação entre o teor de alfa-celulose calculada com a cor do licor para o digestor nº3.

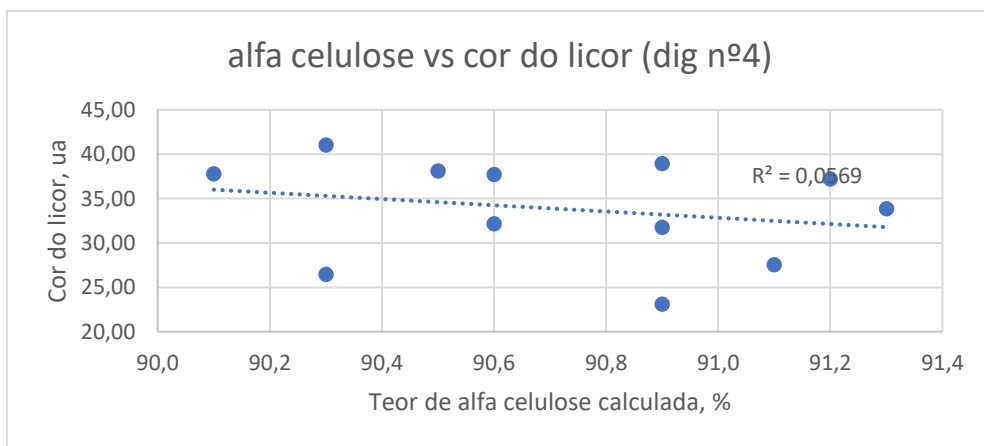


Figura 24 – Relação entre o teor de alfa-celulose calculada com a cor do licor para o digestor nº4.

O mesmo resultado foi verificado para o índice kappa (IK), **Figuras 25 e 26**. A ausência de correlação entre a cor e o IK parece estranha à primeira vista, pois a maior deslenhificação devia aumentar a intensidade da cor do licor. A explicação pode ser uma banda característica da lenhina no licor que fique muito diferente de 430nm medido pelo TRACK. As bandas típicas da lenhina encontram-se no intervalo de 205 a 300 nm tendo uma banda aromática perto de 280 nm [4, 22].

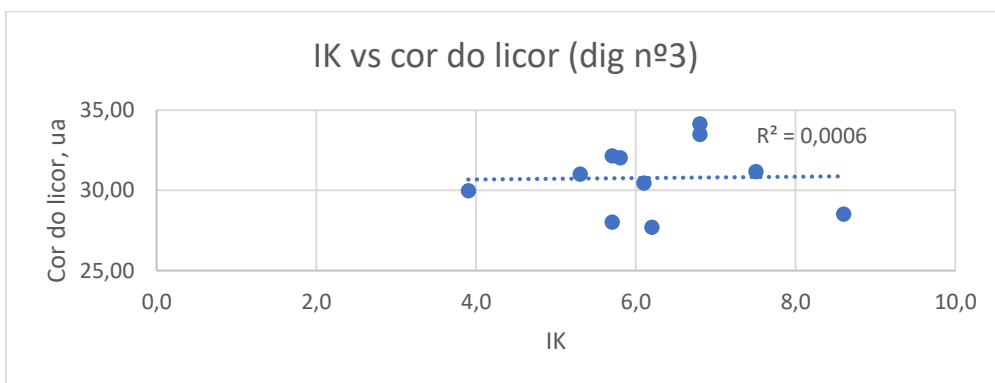


Figura 25 – Relação entre o índice kappa e a cor do licor para o digestor nº3.

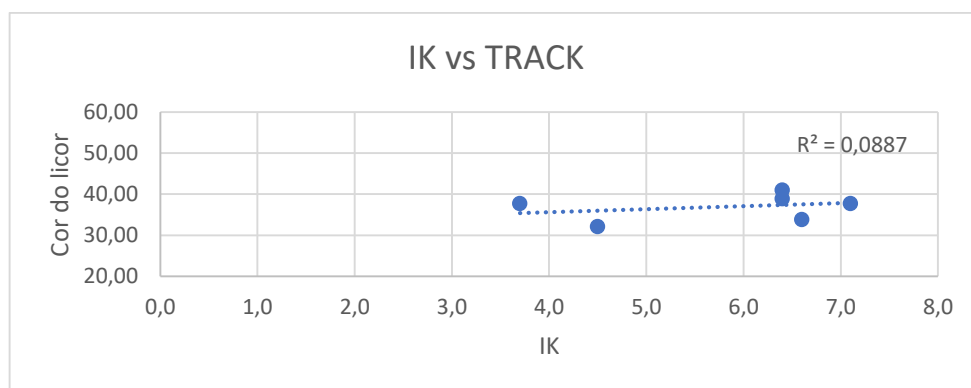


Figura 26 – Relação entre o índice kappa e a cor do licor para o digestor nº4.

Tal como não foi encontrada na literatura, os comentários sobre a correspondência da cor medida a 430 nm e os concretos componentes do licor, neste trabalho foi feita uma tentativa de relacionar a cor do licor no final do cozimento com a sua composição através da análise de matéria seca por FTIR. Neste sentido, foram preparadas uma série de amostras de matérias secas durante os últimos 30 minutos de cozimento (A1-A5). O espectro FTIR típico na região específica de 1500 a 1800 cm^{-1} está apresentado na **Figura 27**. É de salientar que as restantes bandas na região de 500 a 4000 cm^{-1} foram muito parecidas para todos os espectros das amostras A1 a A5, **Anexo A.7**. As bandas dos espectros típicos dos linhosulfonatos foram já discutidas previamente nas várias fontes de literatura [4, 16, 23]. Apesar da semelhança dos espectros, notou-se uma banda próxima de 1630 cm^{-1} no espectro FTIR da absorvância. Para definir esta banda com maior precisão, fez-se a primeira derivada dos espectros de todas as amostras, **Anexo A.7**, exemplo do espectro da primeira derivada também na **Figura 27**. A banda situa-se a cerca de 1650 cm^{-1} e foi identificada em todas as amostras com exceção da primeira (A1). Ao longo do final do cozimento, a intensidade desta banda nas amostras vai aumentando o que indica que esta se forma no final do cozimento, **Tabela 2**.

A intensidade da banda, obtida pelo rácio do comprimento da banda a 1650 cm^{-1} e a banda 1515 cm^{-1} , foi relacionada com a medição da cor do TRACK, **Tabela 2**.

Tabela 2 – Relação entre a razão de intensidades e a cor do licor medida pelo TRACK para amostras recolhidas 30 minutos antes do final do cozimento.

AMOSTRA	tempo até final cozimento, min	cor do licor	razão 1650/1515
1	30	25,23	não aplicável *
2	20	29,54	3,03
3	10	31,82	3,03
4	5	33,14	3,18
5	0	34,70	3,36

* não foi detetada a banda a 1650 cm^{-1} .

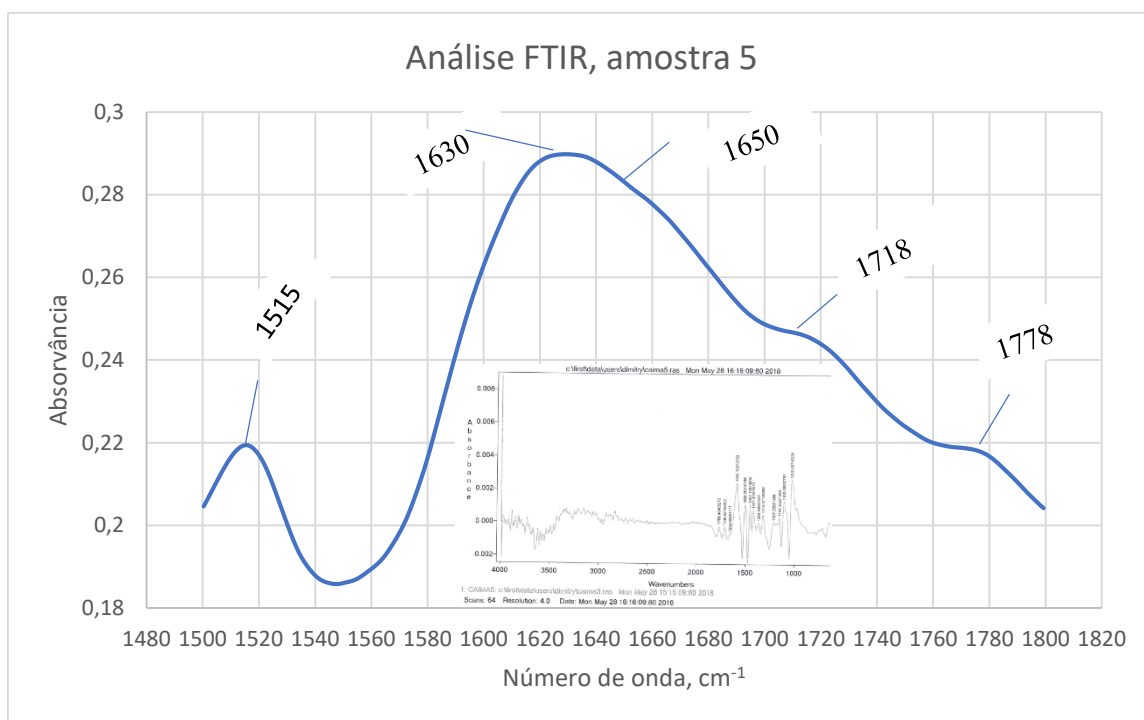


Figura 27 – Análise FTIR da amostra nº5, amostra em que se atingiu o fator H modificado pretendido para o cozimento.

É possível perceber que, tal como a cor do licor também a razão de intensidade vai aumentando até ao final do cozimento. A banda aos 1650 – 1660 cm^{-1} é característica das duplas ligações conjugadas e a banda dos 1515 cm^{-1} é típica dos anéis aromáticos [32]. Aponta-se que a cor do licor lida pelo analisador TRACK a 430 nm se deva às reações de desidratação dos produtos de degradação e possível reação dos açúcares com as unidades da lenhina. A análise FTIR realizou-se para verificar se as amostras apresentariam uma banda a 1650 – 1660 cm^{-1} , o que representaria um relacionamento positivo com a cor do licor.

Se existe uma relação da cor do licor com a viscosidade e, se essa mesma cor é originada pelas reações atrás referidas, então também deverá ser possível relacionar a viscosidade com o ácido acético e o furfural, uma vez que a dinâmica da reação de formação destes compostos é similar à reação de desidratação dos produtos de degradação dos açúcares e possível condensação com as unidades da lenhina. Para verificar, bastava fazer uma análise HPLC dos licores correspondentes. No entanto, tal como foi mencionado pelo Sixta [4], existe representações gráficas da relação da viscosidade das pastas com os teores de ácido acético e furfural. Conseguem-se esta relação pois o mecanismo de formação do furfural e os cromóforos medidos pelo analisador é muito parecido, ou seja, a formação das duplas ligações prévias dos açúcares, antes da formação de furfural e desidratação dos ácidos aldónicos. Não pode ser excluída a formação dos produtos de condensação da lenhina e os produtos de degradação dos polissacarídeos [4,5].

Como nota final, tentou-se relacionar todos os parâmetros recolhidos (composição do ácido, hidromódulo, o fator H modificado do cozimento, a temperatura, $SO_{2,T}/\text{madeira}$ e o tempo de cozimento, as taxas de aquecimento até ao *side-relief* e deste até à temperatura de cozimento e o $SO_{2,VL}/\text{madeira}$) com a medição do analisador TRACK. Para o digestor nº4, observou-se uma relação fraca da cor do licor com o hidromódulo. No caso do digestor nº3, apenas foi possível encontrar uma correlação entre a cor e a taxa de aquecimento do side relief.

Curiosamente, os resultados obtidos para o hidromódulo foram contrários aos verificados na análise preliminar: verifica-se uma relação fraca no caso do digestor nº4 enquanto que para o digestor nº3 nada se consegue concluir. Na **Figura 28**, este resultado era de esperar e vai de encontro ao que se verificou na análise preliminar para o digestor nº3 e explicado anteriormente. Surpreendentemente, o digestor nº3 não apresenta nenhuma relação, apresentando os pontos distribuídos de forma dispersa, **Figura 42**, revelando uma maior homogeneidade do cozimento neste digestor. As **Figuras 42 e 43** estão no **Anexo A.8**.

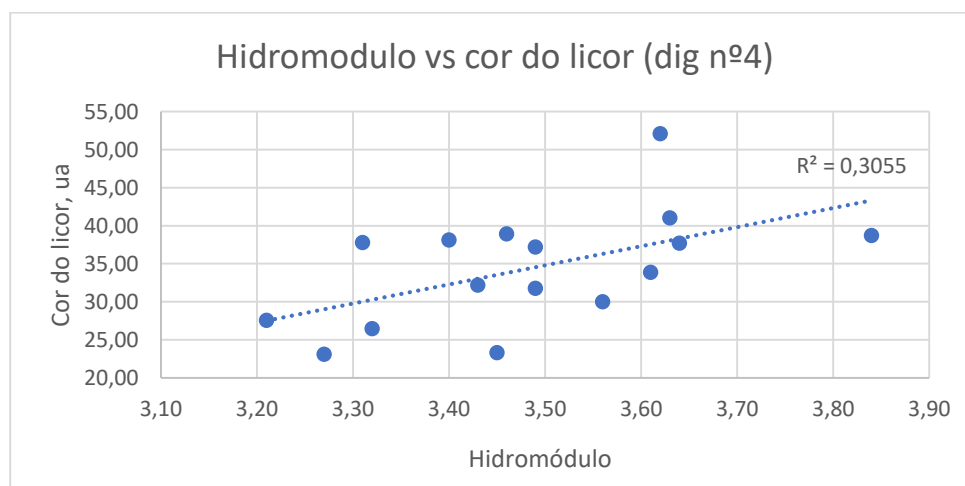


Figura 28 – Relação entre o hidromódulo de cozimento e a cor do licor lida pelo analisador TRACK para o digestor nº4.

Por sua vez, no que se refere à taxa de aquecimento do side relief até ao cozimento, observa-se uma tendência fraca para o digestor nº4, **Figura 43**, e uma relação mais forte no caso do digestor nº3, **Figura 29**, levando assim a concluir que diferentes parâmetros influenciam a cor do licor dos cozimentos. A taxa de aquecimento do side relief é calculada pela equação 26 e, de certa forma, pode ser considerada proporcional ao fator H, parâmetro associado à energia fornecida ao digestor num determinado período de tempo. Nos dois casos, a tendência é proporcional, ou seja, a uma maior taxa de aquecimento do side relief até ao cozimento, origina medições elevadas na cor do licor: quanto mais energia é fornecida ao digestor nesta fase, mais eficaz é o cozimento, levando a uma maior degradação dos componentes da madeira.

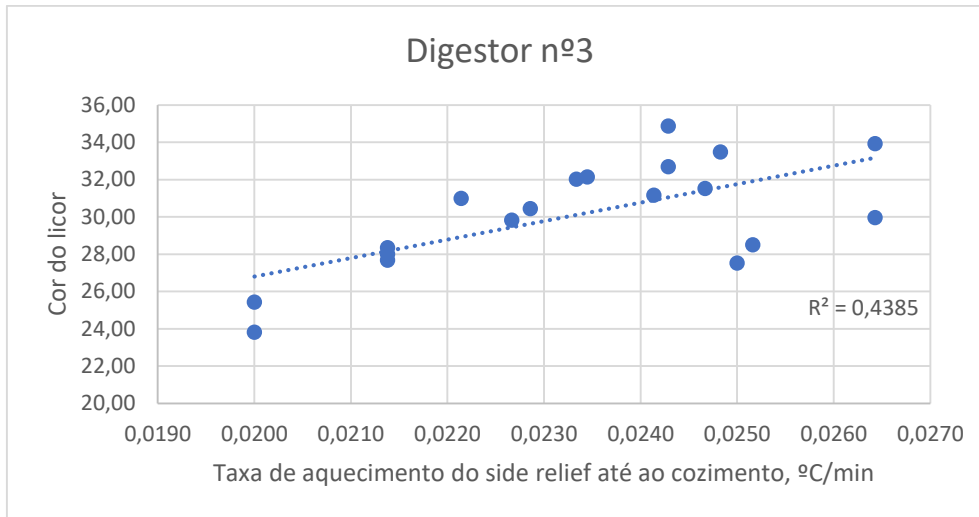


Figura 29 – Relação entre a cor do licor e a taxa de aquecimento do side relief até ao cozimento para o digestor nº3.

Para remate final, conclui-se que o digestor nº3 é afetado pela quantidade de energia que é fornecida na fase de impregnação enquanto que o digestor nº4 é influenciado pelo hidromódulo do cozimento. Falta apenas dizer que para os restantes parâmetros não foram encontradas relações entre estes e a cor do licor.

4. Conclusões e sugestões para um trabalho futuro

A análise da cor do licor permite apoiar a decisão de término do cozimento na produção de pastas químicas especiais, nesse sentido desenvolveu-se a presente tese.

De uma análise preliminar, foi possível relacionar a cor do licor lida pelo analisador TRACK com a viscosidade à saída da prensa DPA, com o fator H modificado (fator S) e com o hidromódulo, porém, não se conseguiu uma relação com o IK da pasta.

No entanto, quando se procedeu ao trabalho experimental de análise de pastas cruas não branqueadas, apenas foi possível verificar a relação da cor do licor lida pelo analisador e a viscosidade das mesmas. No que se refere às resistências alcalinas, observou-se, para o digestor nº4, uma fraca tendência com a R10: onde se verifica que a uma menor degradação da celulose e hemicelulose, associada a uma maior R10, correspondem valores de medição da cor do licor mais baixos e, para o digestor nº3, nota-se uma tendência fraca para a R18: a um valor superior de R18 corresponde uma maior medição por parte do analisador.

Desta análise, percebeu-se, ainda, que em cada digestor as medições são afetadas por parâmetros diferentes, o digestor nº3 é afetado pela quantidade de energia que é fornecida na fase de impregnação enquanto que o digestor nº4 é influenciado pelo hidromódulo do cozimento.

Com este trabalho foi possível ajustar os dados obtidos da viscosidade com a cor do licor dada pelo analisador TRACK. No entanto, este estudo foi efetuado apenas para dois digestores e, como tal, para trabalho futuro sugere-se que este tipo de estudo seja também realizado aos restantes digestores da fábrica. Tal como referido, este estudo foi realizado para madeira cortada e armazenada no silo, porém a CAIMA também utiliza madeira cortada e armazenada no parque por longos períodos cujo comportamento também poderia ser estudo.

O analisador TRACK 510 desenvolvido pela Lenzing mede a 430nm os grupos cromóforos resultantes da reação de desidratação dos açúcares e possível condensação com as estruturas de lenhina. Para comprovar que estas estruturas constituídas por duplas conjugadas estavam na origem dos cromóforos foi realizada uma análise FTIR. Desta análise, identificou-se um pico na gama dos 1650 a 1660 cm^{-1} , característica das duplas conjugadas, que veio suportar esta ideia. Na literatura [4] é ainda possível verificar que também o teor de ácido acético e de furfural têm uma relação com a viscosidade. Uma vez que estes compostos se formam de maneira similar aos compostos resultantes da desidratação dos açúcares com os produtos de degradação da lenhina, contribui para apoiar esta possível justificação. Desta forma, para se confirmar a relação destes subprodutos com a viscosidade, sugere-se uma análise HPLC.

Para remate final, sugere-se uma análise multivariável, PCA e PLS.

Referências Bibliográficas

- [1] ‘Pasta e Papel’, Suplemento do jornal de negócios de 22 de Maio de 2013, vol. 2505, pág. 12 e 14.
- [2] Acerca da Altri. [Online]. Available: <http://www.altri.pt/pt/about/overview> [accessed: 16/01/2018].
- [3] CAIMA Indústria de Celulose S.A., ‘Mais de um século a dar vida à pasta’, Constância, 2017.
- [4] Sixta, H. (Ed.) Handbook of pulp. Vol. 1-2. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [5] Evtuguin, D.V., Lignocelulosic Fibers and Wood Handbook, Chapter 8: ‘Sulphite Pulping’, 1st edition, Wiley, Abril de 2016, pág. 225 a 244.
- [6] Fengel, D. and Wegener, G. Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin and New York, 1984, pág. 452 a 462.
- [7] Sjöström, E. Wood Chemistry. Fundamentals and Applications. 2nd edition. Academic Press Inc., London, 1993, pág. 104 a 124.
- [8] Casey, J. P., Pulp and paper. Chemistry and technology. Ed. John Wiley & sons, Third edition, Vol. I, pág. 291 a 376, 1980.
- [9] L. L. de Jesus, ‘Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose’. [Tese de Mestrado], Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2012.
- [10] J. C. Ferreira, ‘Controlo dos parâmetros de qualidade da pasta solúvel’. [Tese de Mestrado], Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2016.
- [11] Foust, A. S., Princípios das operações unitárias, 2ª edição, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois, 1982.
- [12] Caima Indústria de Celulose S.A., ‘Manual de Operação dos Digestores’, Constância, 2017.
- [13] Sulfur dioxide in sulfite cooking liquor, TAPPI T 604 cm-85.
- [14] Kilian, A., ‘Control of an acid sulphite batch pulp digester based on a fundamental process model’. [A dissertation for the degree of Master of Engineering], Faculty of Engineering, University of Pretoria, November, Chapters 3, 4 and 6, 1999.
- [15] Hanhikoski, S., Research Report VTT: ‘High yield nucleophile cooking of wood chips’, [Master’s Thesis], Finland, 2012.
- [16] Marques, A. P., Evtuguin, D. V., Magina, S., Amando, F. M. L. & Prates, A., (2009) Structure of Lignosulphonates from Acidic Magnesium – Based Sulphite Pulping of Eucalyptus globulus, Journal of Wood Chemistry and Technology, 29:4, 322-336.
- [17] Kilian, A., Vaal, P. L., Potential for improved control of an acid sulfite batch digester using a fundamental model, TAPPI Journal Peer Reviewed Paper, November 2000.

- [18] Vaal, P. L., Sandrock, C., Implementation of a Model Based Controller on a Batch Pulp Digester for Improved Control, European Symposium on Computer Aided Process Engineering – 13, 1013-1018.
- [19] Caima Indústria de Celulose S.A., “Diagrama do processo de produção - desdobrável”, Constância, 2017.
- [20] Vaal, P., Sandrock, C., (2007), Control of a batch pulp digester using a simplified mechanistic model to predict degree of polymerisation, Computers and Chemical Engineering 31, 1222-1230.
- [21] Watson, E. (1992). Mathematical modeling and experimental study of the kinetics of the acid sulphite pulping of Eucalyptos wood MSc(Eng) Dissertation. Durban: Departement of Chemical Engineering, University of Natal.
- [22] Oliveira, S. M. D., ‘Controlo de Viscosidade num estágio de branqueamento de pasta celulósica com peróxido de hidrogénio’, [Tese de Mestrado], Escola Superior de Tecnologia de Tomar, Instituto Politécnico de Tomar, Outubro de 2013.
- [23] Marques, A. P., Evtuguin, D. V., Magina, S., Amando, F. M. L. & Prates, A., (2009) Chemical Composition of Spent Liquors from Acidic Magnesium – Based Sulphite Pulping of Eucalyptos globulos, Journal of Wood Chemistry and Technology, 29:4, 322-336.
- [24] Caima Indústria de Celulose S.A., Técnica de análise nº52/01.09 ‘Determinação do Índice de Viscosidade’, 4ª edição, Constância, 2010.
- [25] Caima Indústria de Celulose S.A., Técnica de análise nº52/01.05 ‘Determinação do Índice Kappa’, 2ª edição, Constância, 2012.
- [26] Caima Indústria de Celulose S.A., Técnica de análise nº52/01.27 ‘Determinação da Solubilidade Alcalina a 10% e 18%’, 1ª edição, Constância.
- [27] Caima Indústria de Celulose S.A., Técnica de análise nº52/01.08 ‘Determinação da Alfa, Beta e Gama celulose na pasta’, 3ª edição, Constância, 2009.
- [28] Lenzing Technik. [Online]. Available: www.lenzing-technik.com/en/pulp-technology/cooking-technologies/ [accessed: 16/01/2018].
- [29] Buchstatter C., Manual de Instruções do Medidor de absorção – TRACK 510, Lenzing Technik, 2015.
- [30] Goldstein, Irving S.; Lewin, Menachem, Wood structure and composition, New York: Marcel Dekker, Inc, cop., Estados Unidos, 1991.
- [31] Skoog, D. A., et al, Fundamentals of Analytical Chemistry, Sounders College Publishing, USA, 1988.
- [32] Pavia, D. L., et al, Introdução à espectroscopia, 4ª edição traduzida, Cengage CTP, Janeiro, 2010, pág. 15 a 99 e 365 a 398.

Anexos

A.1.Fator S

A cinética de deslenhificação é dada pela equação 13. A constante de velocidade, k , é dependente da temperatura e essa relação pode ser expressa pela equação de Arrhenius [21].

$$k = A \times e^{\left(B - \frac{Ea}{RT}\right)} \quad (28)$$

Onde A é o fator pré exponencial, Ea , a energia de ativação em J/mol, R a constante dos gases perfeitos, 8,314 J/K.mol e T a temperatura final absoluta em K. B é um parâmetro de normalização que normalmente normaliza a 100°C, sendo igual a $\frac{Ea}{373}$ [21].

Substituindo esta expressão na equação 13 e admitindo que a é igual a 1, vem:

$$-\frac{dL}{dt} = A \times e^{\left(B - \frac{Ea}{RT}\right)} \times [L]^a \times [p_{SO_2}]^n \quad (29)$$

Integrando toma a seguinte forma:

$$SF = - \int_{L_0}^{L_f} \frac{1}{A \times [L]} dL = \int_{t_0}^{t_f} e^{\left(B - \frac{Ea}{RT}\right)} \times [p_{SO_2}]^n dt \quad (30)$$

A.2.Exemplo de cálculo

Teor de massa seco:

	Pasta esfarelada	Bolacha viscosidade
Peso da cápsula, g	29,5796	29,5799
Peso da cápsula + amostra, g	29,9885	29,8185
Peso da cápsula + amostra seca, g	29,9584	29,7987
TMS	92,6	91,7

$$TMS = \frac{\text{massa seca}}{\text{massa pesada}} \times 100 = \frac{29,9584 - 29,5796}{29,9885 - 29,5796} \times 100 = 92,6$$

Resistências Alcalinas:

	R10	R18
Massa amostra, g	1,5037	1,5023
V _{SFA} , branco, mL	50,86	51,28
V _{SFA} , ensaio, mL	28,02	36,18
C _{SFA} , N	0,1010	0,1010

$$R (\%) = 100 - \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 6,85 \times 10}{A \times W}$$

$$R10(\%) = 100 - \frac{(50,86 - 28,02) \times 0,1010 \times 6,85 \times 10}{10 \times 1,5037 \times \frac{92,6}{100}} = 88,7\%$$

$$R18(\%) = 100 - \frac{(51,28 - 36,18) \times 0,1010 \times 6,85 \times 10}{10 \times 1,5023 \times \frac{92,6}{100}} = 92,5\%$$

Viscosidade:

Massa da amostra = 0,2230 g

Tempos de escoamento, t1=56,21s e t2=56,28s.

h, constante do viscosímetro=0,129 s

$$\eta_{razão} = \frac{h}{t_{médio}} = \frac{0,129}{\frac{56,21 + 56,28}{2}} = 0,002294$$

$$c = \frac{massa_{amostra} \times \frac{TMS}{100}}{50 \text{ mL}} = \frac{0,2230 \times \frac{91,7}{100}}{50 \text{ mL}} = 0,00409 \frac{g}{cm^3}$$

Da Tabela que acompanha a técnica, lê-se a $\eta_{relativa}$. Neste caso, a $\eta_{relativa}$ é 2,749.

A viscosidade é então calculada:

$$\eta = \frac{\eta_{relativa}}{c} = \frac{2,749}{0,00409} = 672 \text{ mL/g}$$

A.3.Figuras da análise preliminar

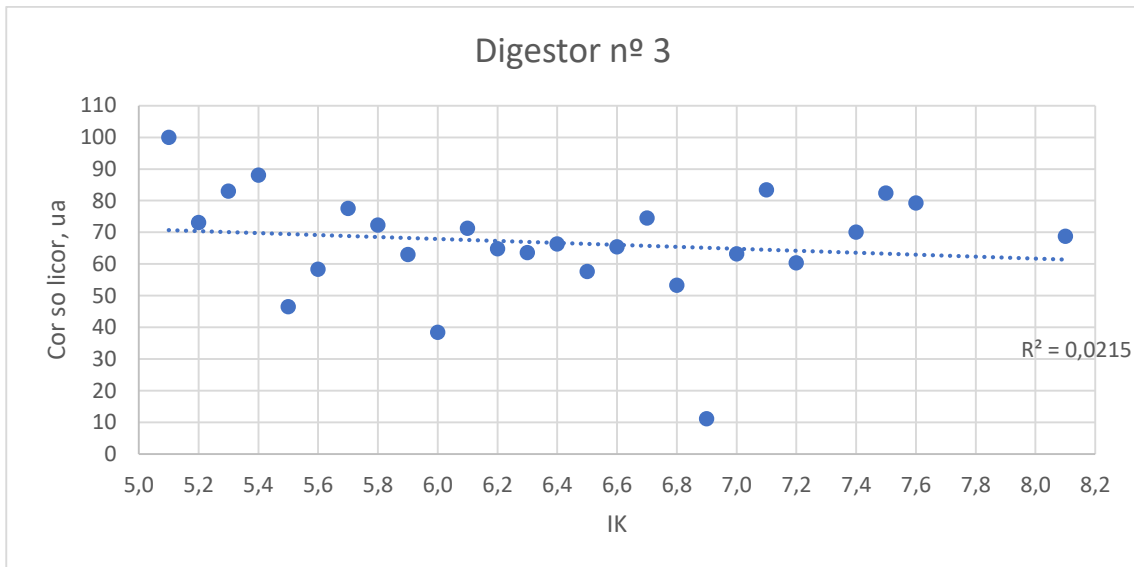


Figura 30 – Relação entre o índice kappa e a média das leituras do analisador TRACK para o digestor nº3.

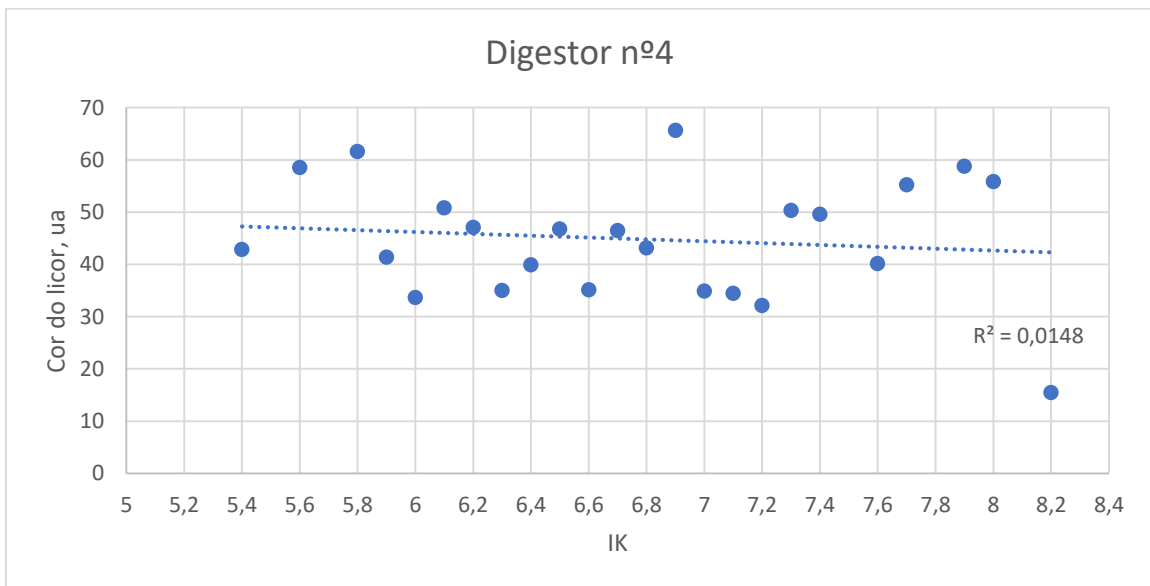


Figura 31 – Relação entre o índice kappa e a média das leituras do analisador TRACK para o digestor nº4.

A.4.Motivo de exclusão dos cozimentos analisados

Como referido na secção 3 da presente tese, nem todos os cozimentos analisados foram considerados, por esta razão, na **Tabela 3** e **4** estão listados os cozimentos e os motivos da sua exclusão. O teor de MgO superior a 0,86 é considerado alto, usualmente varia entre 0,81 a 0,81.

Tabela 3 – Motivo de exclusão dos cozimentos do digestor nº3.

Motivo de exclusão	nº coz
Base alta	897
Adição de água não contabilizada para o cálculo do hidromódulo	903
gráfico	920
gráfico	925
gráfico	942
gráfico	1266
gráfico	1314
gráfico	1326
gráfico	1332
gráfico	1350
gráfico	1415
gráfico	1468
gráfico	1474
Só mediu a desgaseificação (tempo de cozimento curto)	1480

Tabela 4 – Motivo de exclusão dos cozimentos do digestor nº4.

Motivo de exclusão	nº coz
gráfico	893
Base alta	899
Adição de água não contabilizada para o cálculo do hidromódulo	905
Base alta	921
gráfico	926
gráfico	950
gráfico	1256
gráfico	1268
gráfico	1310
gráfico	1328
gráfico	1340
gráfico	1478

A.5. Tabelas com os parâmetros do analisador TRACK

Tabela 5 – Valores dos parâmetros pelo técnico Lenzing.

	Digestor 3
a	2,80
b	2,50
c	0

Tabela 6 – Valores dos parâmetros atuais.

	Digestor 3	Digestor 4	Digestor 5	Digestor 6
a	2,00	2,00	2,00	2,00
b	5,10	7,00	7,50	8,80
c	10,00	0,00	-20,00	-40,00

	Digestor 7 *		Digestor 8	
	RUA	SILO	RUA	SILO
a	2,00	2,00	2,00	2,00
b	7,00	9,00	7,00	6,80
c	-40,00	-40,00	-40,00	-10,00

* valores antigos

A.6.Valores obtidos pela espectroscopia de UV-Vis do Laboratório

Scan Analysis Report

Report Time : qui 08 mar 05:52:50 PM 2018
 Method:
 Batch: C:\Users\laborest.CAIMANET\Desktop\Digestor4.BSW
 Software version: 4.20(468)
 Operator:

Zero Report

Read	Abs (600,00)
Zero	0,1785

Sample Name: sample1

Collection Time 08-03-2018 17:53:00

Peak Table
 Peak Style Peaks
 Peak Threshold 0,0100
 Range 600,00nm to 300,00nm

Wavelength (nm)	Abs
589,00	-0,064
587,00	-0,048
578,00	0,132
571,00	0,148
559,00	0,028
556,00	0,189
548,00	0,050
544,00	0,228
541,00	0,073
536,00	0,255
527,00	0,287
525,00	0,131
518,00	0,319
515,00	0,630
511,00	0,296
508,00	0,322
504,00	0,573
500,00	0,358
497,00	0,272
487,00	0,494
481,00	0,399
473,00	0,449
464,00	0,516
442,00	0,719
438,00	0,752
434,00	0,829
431,00	0,889
426,00	1,011
423,00	1,062
418,00	1,245
413,00	1,450
390,00	3,199
384,00	10,000
380,00	3,060
374,00	2,762
371,00	2,619
368,00	3,125
365,00	2,973
354,00	2,145

A.7. Espectros da Análise FTIR

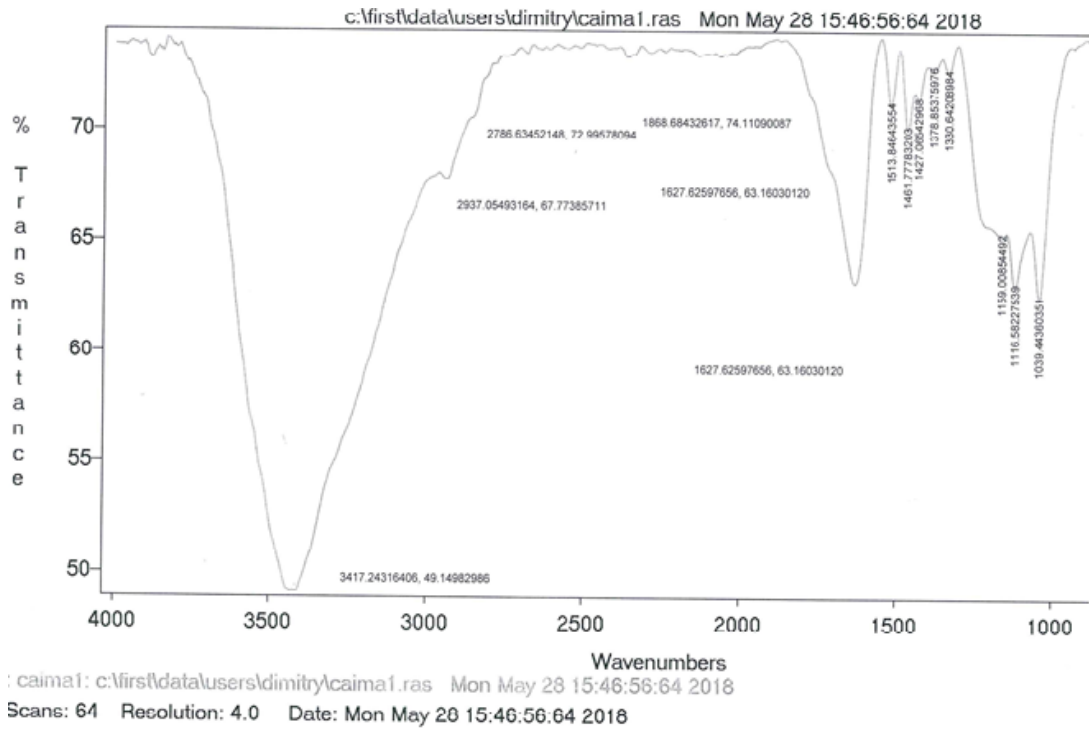


Figura 32 – Espectro FTIR da amostra 1, A1.

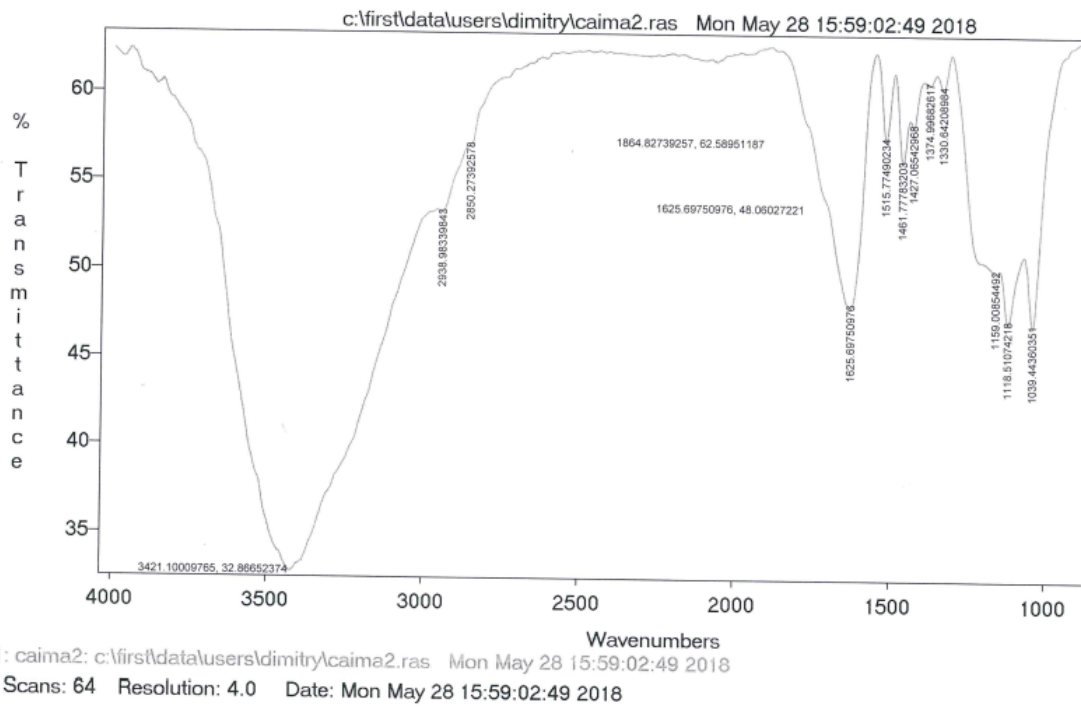


Figura 33 – Espectro FTIR da amostra 2, A2.

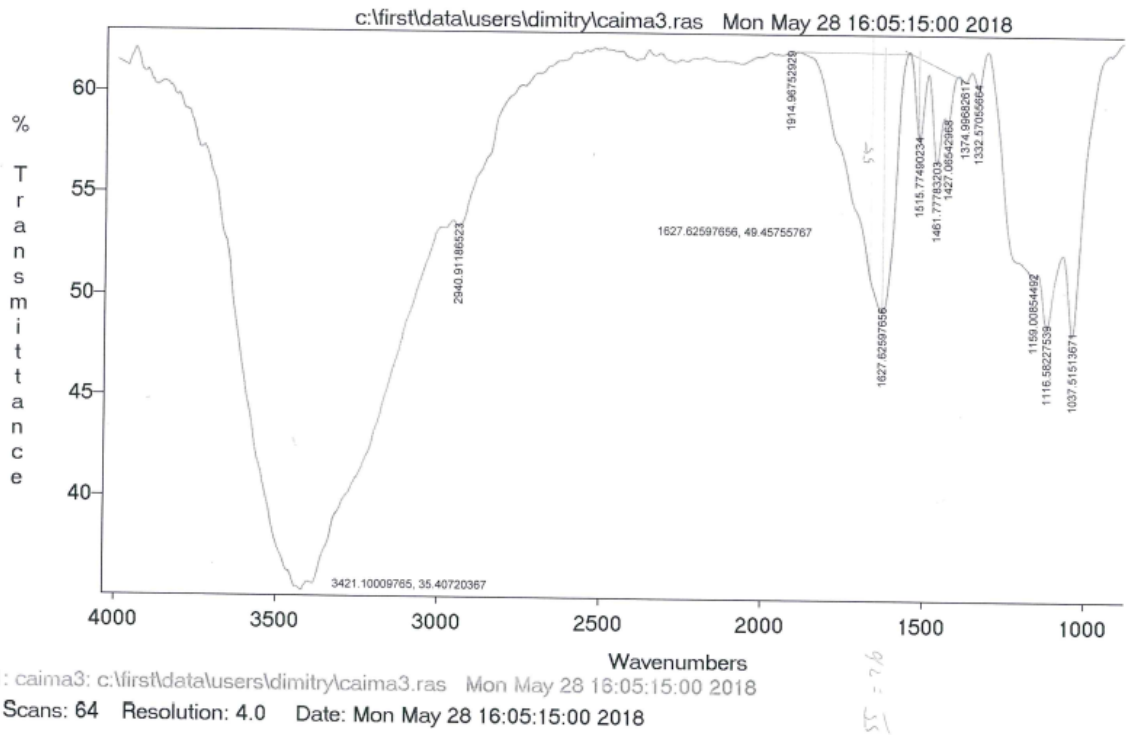


Figura 34 – Espectro FTIR da amostra 3, A3.

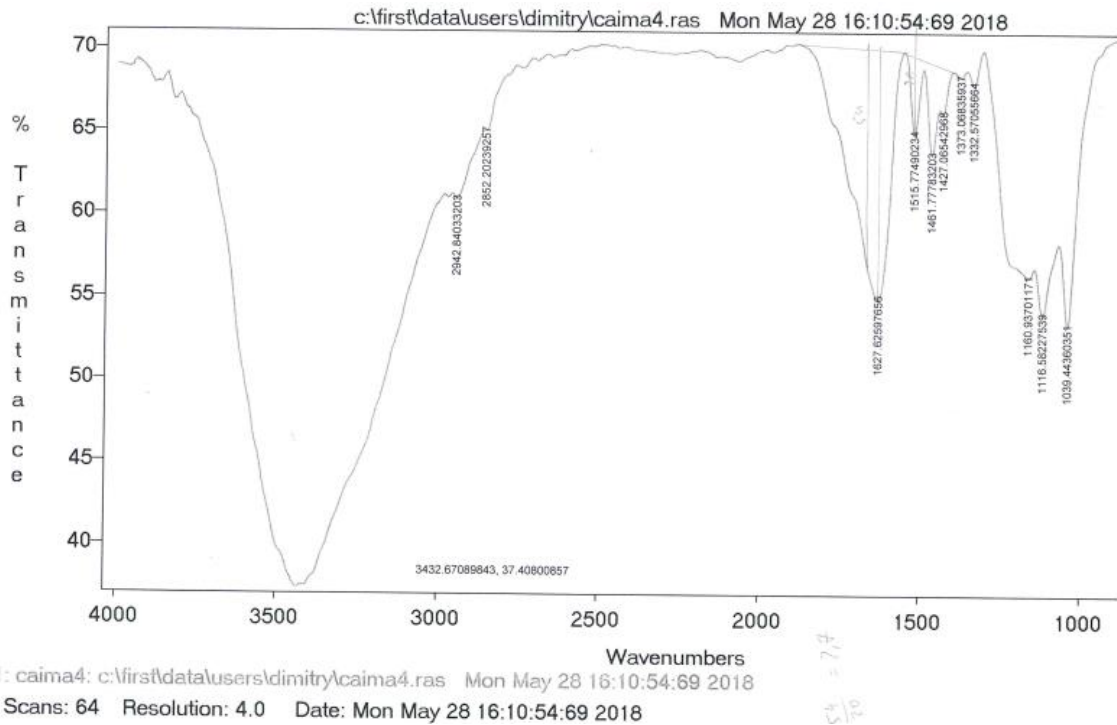


Figura 35 – Espectro FTIR da amostra 4, A4.

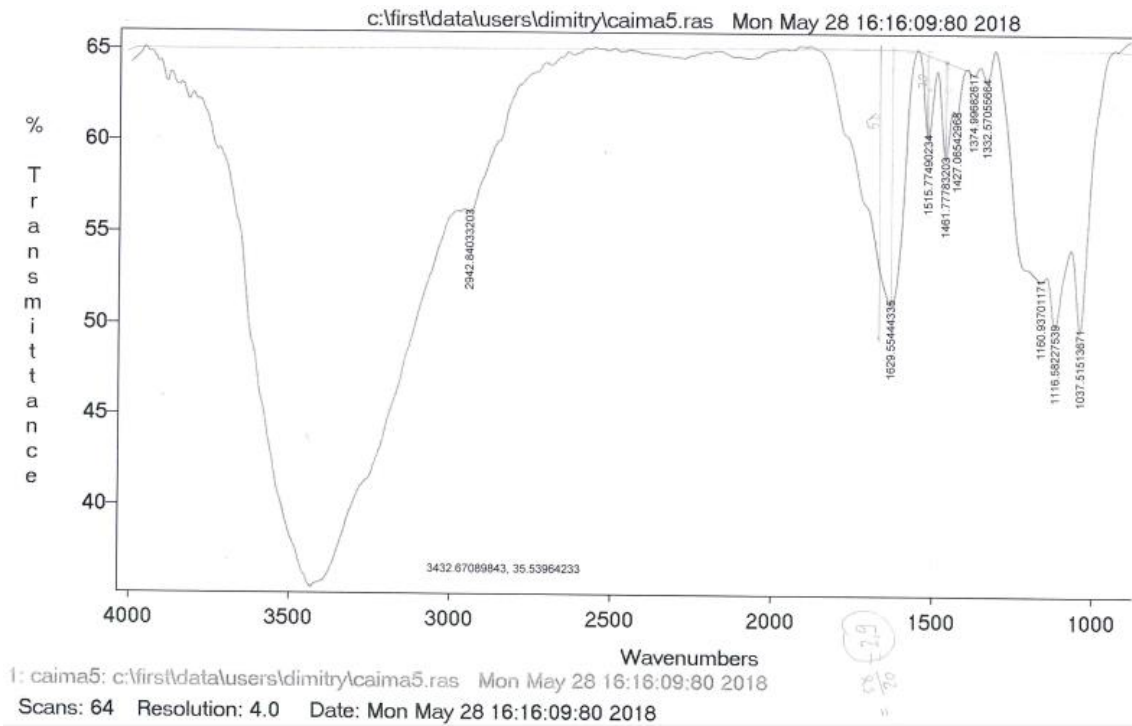


Figura 36 – Espectro FTIR da amostra 5, A5.

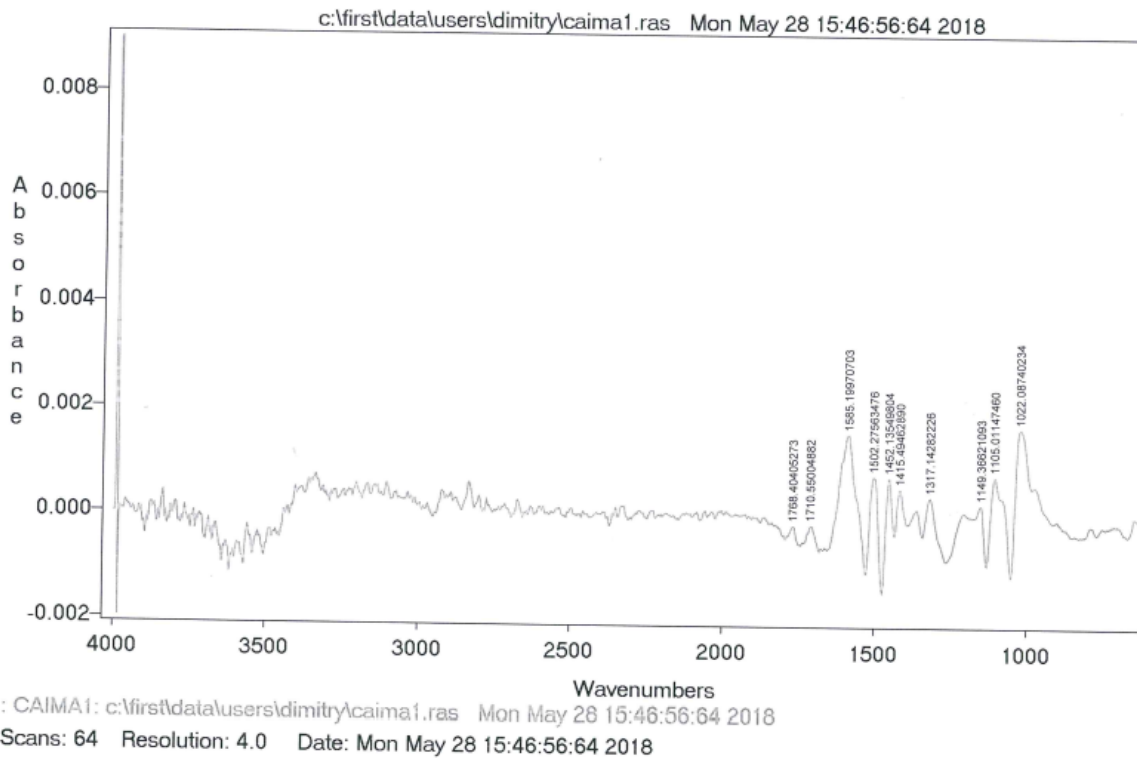


Figura 37 – Espectro da primeira derivada da amostra 1, A1.

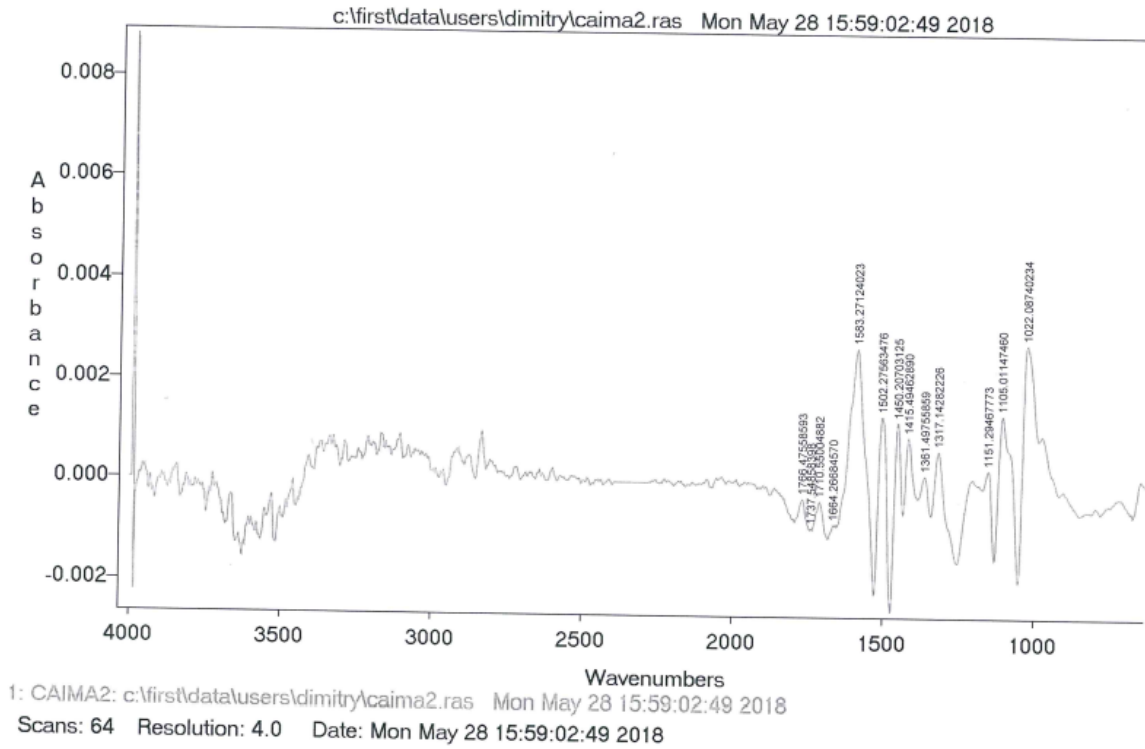


Figura 38 – Espectro da primeira derivada da amostra 2, A2.

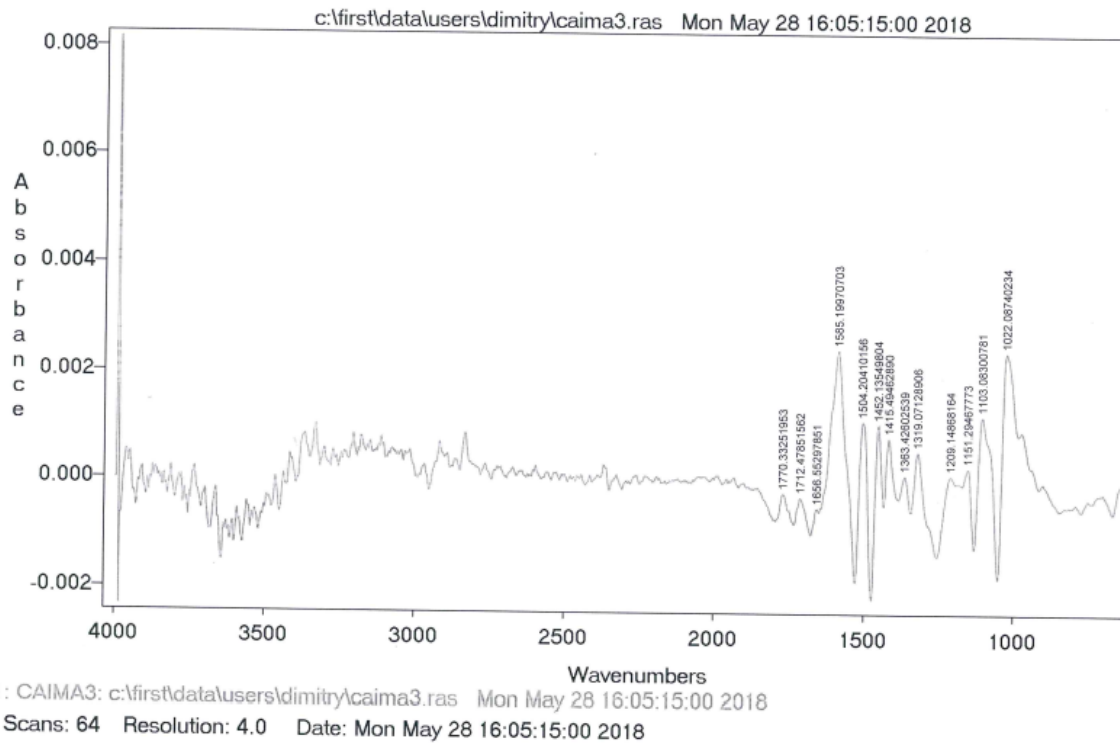


Figura 39 – Espectro da primeira derivada da amostra 3, A3.

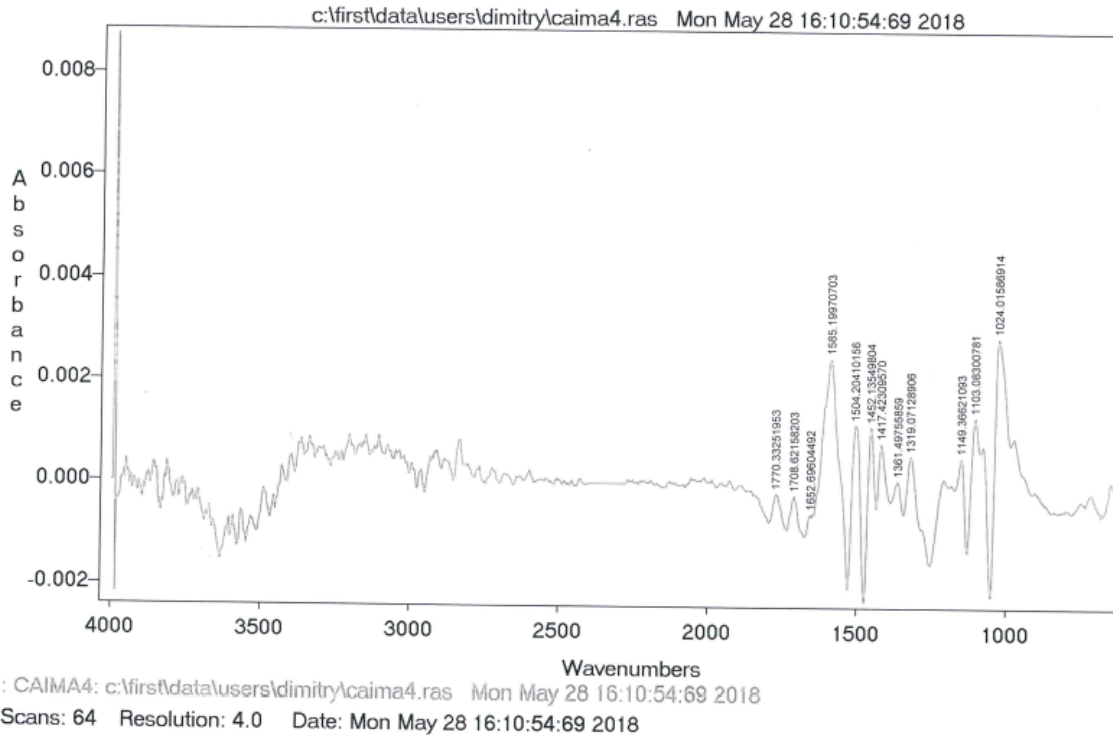


Figura 40 – Espectro da primeira derivada da amostra 4, A4.

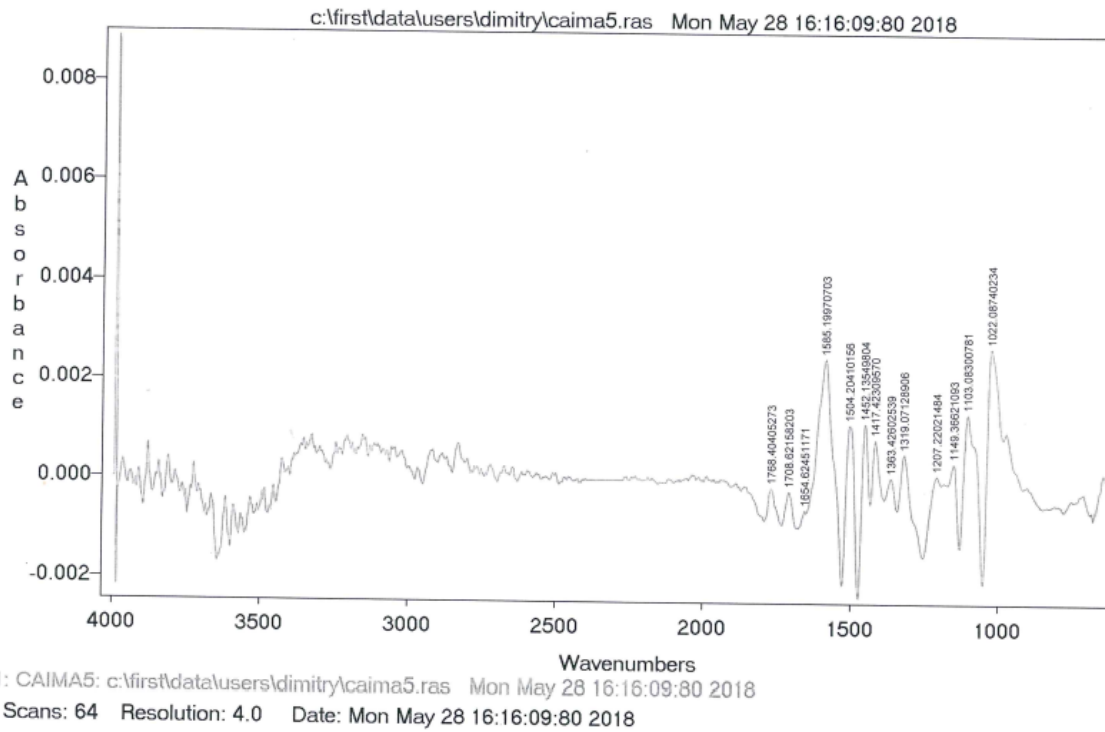


Figura 41 – Espectro da primeira derivada da amostra 5, A5.

A.8.Figuras complementares à análise de resultados

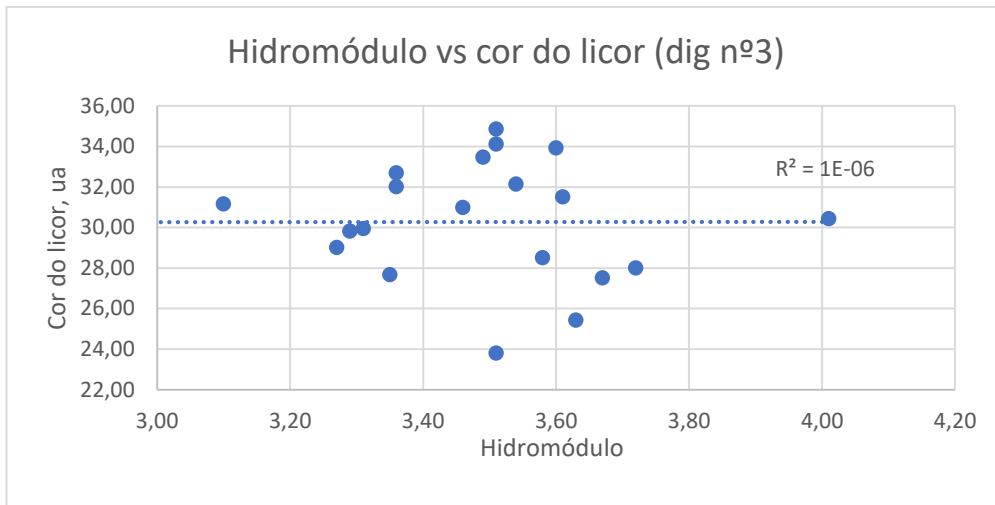


Figura 42 – Relação entre o hidromódulo de cozimento e a cor do licor lida pelo analisador TRACK para o digestor nº3.

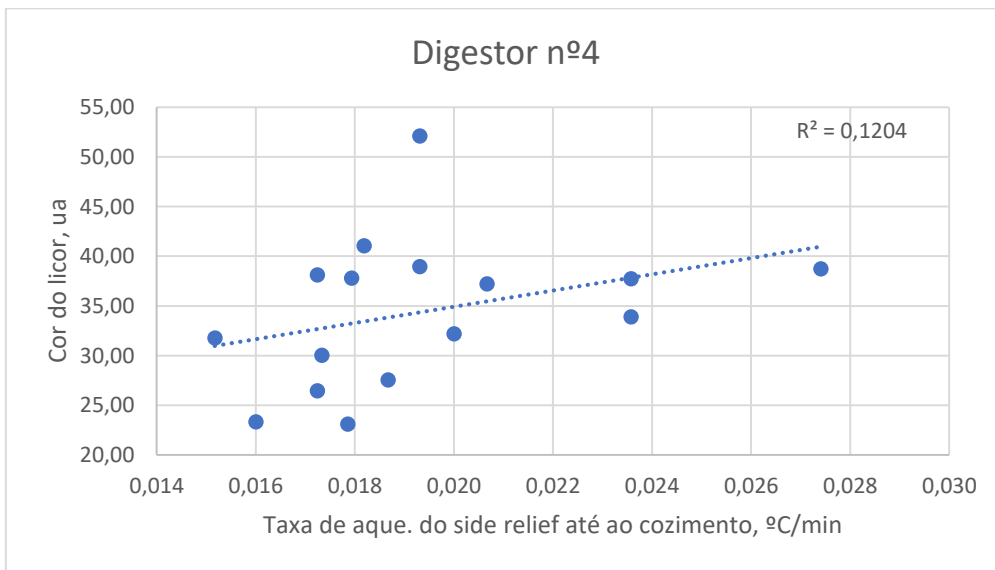


Figura 43 – Relação entre a cor do licor e a taxa de aquecimento do side relief até ao cozimento para o digestor nº4.

A.9. Tabelas com os valores recolhidos do cozimento e valores experimentais das amostras de pasta crua

Tabela 7 – Parâmetros operacionais e resultados experimentais obtidos para o digestor nº3.

Cozimento		Ácido de extração					Hidromodulo	Cozimento		Tempo de desg.	
nº coz	S/R	SO2, %	MgO, %	SO2 L, %	SO2 C, %	SO2 VL, %	extração	tempo,min	fator H modificado	Alta, min	Baixa, min
885	siló	6,10	0,84	4,76	1,34	3,41	4,01	197	7400	40	20
891	siló	5,92	0,83	4,59	1,33	3,26	3,60	198	7400	35	35
930	siló	5,80	0,86	4,42	1,38	3,05	3,10	198	7400	40	50
936	siló	5,58	0,84	4,24	1,34	2,89	3,58	201	7400	40	40
954	siló	5,84	0,84	4,50	1,34	3,15	3,54	201	7400	35	65
960	siló	5,80	0,85	4,44	1,36	3,08	3,49	203	7400	35	40
966	siló	5,60	0,81	4,30	1,30	3,01	3,51	216	7400	40	45
972	siló	5,70	0,84	4,36	1,34	3,01	3,31	196	7400	40	25
978	siló	5,94	0,86	4,56	1,38	3,19	3,35	203	7400	40	40
1338	siló	6,04	0,84	4,70	1,34	3,35	3,51	200	7400	40	35
1355	siló	5,88	0,80	4,60	1,28	3,32	3,67	199	7200	40	60
1409	siló	6,10	0,81	4,80	1,30	3,51	3,46	194	7200	65	60
1421	siló	6,28	0,80	5,00	1,28	3,72	3,72	195	7200	40	35
1510	siló	6,04	0,84	4,70	1,34	3,35	3,36	196	7200	35	50
1660	siló	6,10	0,83	4,77	1,33	3,44	3,36	208	7700	35	40
1690	siló	6,14	0,80	4,86	1,28	3,58	3,51	207	7600	35	45
1702	siló	6,06	0,80	4,78	1,28	3,50	3,29	207	7600	40	35
1762	siló	6,00	0,80	4,72	1,28	3,44	3,27	197	7200	35	45
1768	siló	5,84	0,84	4,50	1,34	3,15	3,63	207	7600	35	60
1780	siló	6,02	0,86	4,64	1,38	3,27	2,85	204	7500	40	45
1852	siló	6,12	0,86	4,74	1,38	3,37	3,61	209	7700	35	45

Cálculos do cozimento				EXPERIMENTAL					TRACK
Kg SO2 T/madeira	Kg SO2 VL/madeira	Taxa aquecimento até ao side relief, °C/min	Taxa de aquecimento do side relief até coz, °C/min	R10, %	R18, %	α-celulose, %	η, mL/g	IK	
188,65	105,46	0,47	0,0229	88,7	92,5	90,6	672	6,1	30,45
163,10	89,82	0,50	0,0264				633		33,94
136,09	71,56	0,55	0,0241	89,5	92,6	91,1	640	7,5	31,17
156,95	81,29	0,55	0,0252	89,0	91,7	90,4	720	8,6	28,52
160,17	86,39	0,50	0,0234	89,3	92,9	91,1	677	5,7	32,15
157,76	83,77	0,55	0,0248	88,3	92,4	90,3	636	6,8	33,48
153,90	82,72	0,55	0,0097	88,5	92,7	90,6	639	6,8	34,13
149,28	78,83	0,50	0,0264	88,9	92,4	90,6	725	3,9	29,96
159,25	85,52	0,55	0,0214	88,6	92,0	90,3	698	6,2	27,69
168,86	93,65	0,50	0,0243	88,7	93,2	91,0	591		34,87
170,47	96,25	0,55	0,0250	89,1	92,8	90,9	715		27,53
165,41	95,18	0,55	0,0221	88,0	92,8	90,4	633	5,3	31,00
187,61	111,13	0,55	0,0214	89,5	92,8	91,2	693	5,7	28,01
161,30	89,46	0,39	0,0243				607		32,70
160,57	90,55	0,55	0,0233	88,3	92,2	90,3	661	5,8	32,03
177,08	103,25	0,50	0,0200	88,7	91,8	90,3	748		23,81
160,67	92,80	0,55	0,0227						29,83
161,39	92,53	0,55	0,0159				688		29,02
174,83	94,30	0,50	0,0200	88,9	92,3	90,6	718		25,44
140,84	76,50	0,50	0,0214	89	92,7	90,9	700	1,9	28,36
176,11	96,98	0,55	0,0247	89,4	93,7	91,6	644		31,52

Tabela 8 – Parâmetros operacionais e resultados experimentais obtidos para o digestor nº4.

Cozimento		Ácido de extração					Hidromódulo	Cozimento		Tempos de desg.	
nº coz	S/R	SO ₂ , %	MgO, %	Alta, min	Alta, min	SO ₂ VL, %	extração	tempo,min	fator H modificado	Alta, min	Baixa, min
887	siló	6,14	0,86	4,76	1,38	3,39	3,84	200	7400	40	55
932	siló	5,40	0,85	4,04	1,36	2,68	3,45	207	7400	40	50
938	siló	5,44	0,83	4,11	1,33	2,78	3,64	214	7400	45	60
944	siló	5,36	0,83	4,03	1,33	2,70	3,61	206	7400	40	60
962	siló	5,74	0,84	4,40	1,34	3,05	3,63	204	7400	40	145
968	siló	5,60	0,80	4,32	1,28	3,04	3,46	204	7400	35	55
974	siló	5,68	0,83	4,35	1,33	3,02	3,43	205	7400	40	45
980	siló	5,84	0,84	4,50	1,34	3,15	3,31	204	7400	35	50
1334	siló	6,16	0,85	4,80	1,36	3,44	3,62	204	7400	40	70
1346	siló	6,00	0,84	4,66	1,34	3,31	3,27	202	7000	40	50
1411	siló	6,14	0,83	4,81	1,33	3,48	3,40	201	7200	35	35
1417	siló	6,12	0,85	4,76	1,36	3,40	3,49	202	7200	40	115
1664	siló	5,98	0,84	4,64	1,34	3,29	3,49	210	7700	40	50
1676	siló	5,64	0,81	4,34	1,30	3,05	3,21	212	7700	40	45
1688	siló	6,36	0,80	5,08	1,28	3,80	3,32	214	7600	35	45
1700	siló	5,58	0,81	4,28	1,30	2,99	3,56	214	7600	40	50
1706	siló	5,86	0,85	4,50	1,36	3,14	3,45	217	7600	40	55

Cálculos do cozimento				EXPERIMENTAL					TRACK
Kg SO2 T/madeira	Kg SO2 VL/madeira	Taxa aquecimento até ao side relief, °C/min	Taxa de aquecimento do side relief até coz, °C/min	R10, %	R18, %	α-celulose, %	η, mL/g	IK	
178,98	98,82	0,467	0,027				676		38,71
143,35	71,14	0,458	0,021	88,9	92,0	90,4	743	7,8	32,47
156,59	80,02	0,458	0,024	89,1	92,2	90,6	709	7,1	37,72
154,49	77,82	0,458	0,024	90,1	92,4	91,3	691	6,6	33,88
164,06	87,18	0,458	0,018	88,4	92,1	90,3	670	6,4	41,05
154,48	83,86	0,458	0,019	89,3	92,1	90,9	670	6,4	38,95
156,07	82,98	0,458	0,020	89,0	92,2	90,6	758	4,5	32,17
154,18	83,16	0,458	0,018	88,6	91,7	90,1	723	3,7	37,79
174,09	97,22	0,46	0,019				641		52,09
157,94	87,13	0,46	0,018	89,5	92,4	90,9	789		23,10
163,07	92,43	0,50	0,017	88,2	92,7	90,5	661	1,9	38,12
166,63	92,57	0,46	0,015	89,5	92,4	90,9	745	2,1	31,76
166,81	91,77	0,46	0,021	89,1	93,2	91,2	672	2,1	37,20
148,59	80,36	0,46	0,019	89,8	92,4	91,1	722	2,1	27,55
171,56	102,51	0,46	0,017	88,9	91,6	90,3	803		26,46
159,36	85,39	0,46	0,017				731		30,02
164,61	88,20	0,46	0,016				775		23,32