



Tiago Rebelo Marques

**Análise da demanda iónica de um processo  
papeleiro - influência de variáveis de  
processo**

Setembro de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Tiago Rebelo Marques

**Análise da demanda iónica de um  
processo papeleiro - influência de  
variáveis de processo**

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pelo Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira e pelo Engenheiro Manuel Delgado, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



# Agradecimentos

A realização deste trabalho não teria sido possível sem a ajuda e apoio de algumas pessoas. Em primeiro lugar queria expressar o meu agradecimento ao Professor Doutor Paulo Ferreira, por toda a orientação, apoio, ajuda e conhecimento transmitido durante todo o período de realização deste trabalho.

Ao Engenheiro Manuel Delgado, pela ajuda, motivação, orientação e conhecimento transmitido sobre todo o processo de fabrico de papel, mesmo não sendo no âmbito do presente trabalho.

Gostaria de agradecer também à Prado, Cartolinas da Lousã por me terem acolhido e proporcionado este trabalho.

À Engenheira Cláudia Soares, por toda a motivação e ajuda prestadas durante toda a parte laboratorial.

Ao Engenheiro Arménio Verga, pela boleia e conversas nas viagens entre Coimbra e Lousã.

A toda a minha família, em especial aos meus pais e irmã, por me terem apoiado incondicionalmente durante toda esta etapa que agora se conclui.

A todos os meus amigos pela motivação e amizade com que me brindaram durante todo este percurso.

Por fim, queria deixar um agradecimento especial à Sofia, por todo o apoio, carinho e motivação que estiveram sempre presentes, mesmo nos momentos mais difíceis e que me ajudaram a enfrentar os desafios com maior ânimo.



# Resumo

Esta tese de mestrado teve como principal objetivo a identificação de parâmetros de processo de uma instalação produtora de papel que influenciam os valores da demanda catiónica em diversos pontos da fábrica. Ao serem identificadas tendências será possível saber a influencia que uma alteração nos parâmetros do processo irá ter no seu equilíbrio químico.

Para a análise dos valores da demanda catiónica foram identificados dez pontos de recolha de amostras espalhados pela fábrica, sendo eles: águas coladas que dão entrada no *pulper*, pasta à saída do refinador, pasta retirada na caixa de nível, pasta recolhida nas caixas de chegada das mesas de formação superior e inferior, águas drenadas das mesas de formação superior e inferior, corrente de retorno na *size-press*, águas coladas que dão entrada na estação de tratamento de águas (ETA) e suspensão do tanque de diluição de carbonato de cálcio. Tendo sido identificados os locais para retirar as amostras efetuaram-se as medições da demanda catiónica utilizando o método de titulação por medição de carga com o equipamento *Mutek PCD 3* e utilizando como titulante positivo o poli-cloreto-de-dialil-dimetil-amónio (*poli-DADMAC*).

No momento de recolha de amostras foi também necessário registar alguns dados do processo como a velocidade da máquina de papel, a gramagem do produto fabricado, a composição deste em termos de pasta virgem e apara de pasta recuperada, quantidade de branqueadores utilizados, grau e energia de refinação, tipo de carbonato utilizado, caudal de amido catiónico e o dia do ciclo de produção.

Os dados obtidos os dados foram tratados estatisticamente, começando por uma análise de variância (ANOVA), que permitiu concluir que a variabilidade existente nas medições de demanda catiónica se devia às diferenças entre amostras e não às diferentes leituras de uma mesma amostra. Seguiu-se uma análise de correlação entre os valores da demanda catiónica e os parâmetros do processo, que não permitiu retirar conclusões com significado estatístico. Por fim foram efetuadas representações gráficas que permitiram identificar *outliers*, detetar tendências lineares e efetuar regressões (desprezando dos *outliers* encontrados).

De entre os parâmetros analisados, a quantidade de branqueador foi a que evidenciou maior influência na demanda catiónica das diferentes amostras.

Um futuro aprofundamento do trabalho aqui desenvolvido poderá ajudar na compreensão da estabilização de um processo de fabrico de papel após ser introduzida uma alteração nos seus parâmetros



# Abstract

The aim of this master thesis was to identify the process parameters of a papermaking facility that influence the cationic demand of pulp slurry filtrates across the factory. By identifying some tendencies, it will be possible to know what will happen to the process stability if a change in its parameters is made.

To analyze the cationic demand across the factory, ten sampling points were identified, namely: the recycled process white water, the pulp slurry exiting the refiner, the pulp slurry in the level box, the pulp slurry in both head boxes (superior and inferior), the water drained from both forming sections (superior and inferior), the recycled fluid in the size-press equipment, the white water entering the water treatment station and a suspension of calcium carbonate collected from its dilution tank. The cationic demand of the collected samples was measured using a streaming current titration method with a *Mutek PCD 3* and polydiallyldimethylammonium sulphate (poly-DADMAC).

When collecting the samples it was also necessary to retrieve some of the papermaking parameters, namely the machine speed, the grammage, the type of pulp being used, the amount of recycled paper, the amount of optical brightening agents used, the degree and energy of beating, the type of filler used, the cationic starch flow rate and the production cycle day.

The results obtained were submitted to a series of statistical treatments, beginning with an analysis of variance (ANOVA), which showed that the existing variability in the measurements made was due to different samples and not due to the different measurements made in to the same sample. This was followed by a correlation analysis between the cationic demand and the different process parameters, which did not allowed to draw any significant conclusions. Finally, graphical representations were made that identified the presence of outliers and detected some linear tendencies on which a linear regression was preformed (without the presence of the outliers found earlier).

Among the different parameters analyzed, the amount of optical brightening agents was the main influence on the cationic demand of the different samples analysed.

A further development of the work done so far may help on understanding of the stabilization of a papermaking process after changing its parameters.



# Índice

Resumo .....	v
Abstract.....	vii
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas .....	xiii
1. Motivação e Objetivo.....	1
2. Introdução .....	3
2.1. Evolução do processo de fabrico de papel.....	3
2.2. Processo de papermaking atual.....	4
2.3. Aditivos .....	8
2.4. Potencial zeta e demanda catiónica .....	14
3. Materiais e métodos .....	19
3.1. Materiais .....	21
3.2. Metodologia experimental.....	22
3.3. Tratamento e análise de resultados.....	24
4. Resultados e discussão.....	27
4.1. Demanda catiónica ao longo da fábrica.....	27
4.2. Análise de variância.....	29
4.3. Análise de correlação.....	31
4.4. Análise gráfica.....	34
4.4.1. Identificação de tendências e de outliers .....	34
4.4.2. Correlações lineares .....	41
4.5. Resultados finais.....	46
5. Conclusão.....	49
6. Trabalho futuro .....	51
7. Bibliografia .....	53
Anexo I .....	59
Anexo II.....	61
Anexo III.....	65



# Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema de uma instalação produtora de pasta química. ....	6
Figura 2 - Esquema simplificado de uma instalação produtora de papel.....	7
Figura 3 - a) Amilose, b) Amilopectina. ....	9
Figura 4 - Estrutura de um corante catiónico direto.....	10
Figura 5 - Estrutura de um corante básico de cor vermelha.....	11
Figura 6 - Estrutura molecular de uma molécula de branqueador ótico. ....	12
Figura 7 - Estrutura molecular do AKD.....	13
Figura 8 - Representação das diferentes camadas de iões na superfície de uma partícula carregada.....	15
Figura 9 - Energias de interação entre duas partículas de acordo com a teoria DLVO. .	15
Figura 10 - Recipiente de titulação por medição de carga. ....	18
Figura 11 - Diagrama de fabrico da fábrica de papel do Prado. ....	19
Figura 12 - Equipamento de medição de potencial utilizado.....	21
Figura 13 - Estrutura molecular do poli-DADMAC.....	22
Figura 14 - Perfil dos valores da demanda catiónica ao longo da fábrica. ....	27
Figura 15 - Perfil dos valores da demanda catiónica ao longo da fábrica, incluindo as amostras recolhidas no retorno da corrente de <i>size-press</i> e no tanque de diluição de CaCO <sub>3</sub> . .	28
Figura 16 - Parâmetros que evidenciaram tendências no ponto de análise A. ....	34
Figura 17 - Valores da demanda catiónica recolhidos no ponto de amostragem B em função do caudal de branqueador. ....	35
Figura 18 - Variação dos valores da demanda catiónica em função da quantidade de branqueador na caixa de nível. ....	36
Figura 19 - Tendências apresentadas nas amostras recolhidas na caixa de chegada superior pelos parâmetros.....	37
Figura 20 - Demanda catiónica em função da quantidade de branqueador utilizado nas amostras recolhidas no ponto F. ....	38
Figura 21 - Influência do caudal de branqueador no equipamento de <i>size-press</i> nos valores da demanda catiónica deste equipamento. ....	39
Figura 22 - Parâmetros que apresentam tendências lineares no ponto de amostragem I. ....	40
Figura 23 - Correlações lineares para o ponto de recolha de amostras A. ....	41

Figura 24 - Regressão linear aos valores da demanda catiónica em função da quantidade de branqueador no ponto B. ....	42
Figura 25 - Representação da quantidade de branqueador por tonelada de pasta numa só série de dados para o ponto amostragem C. ....	43
Figura 26 - Regressões lineares efetuadas ao ponto de análise D para os parâmetros: a) quantidade de branqueador, b) caudal de amido catiónico. ....	43
Figura 27 - Regressão linear aos valores da demanda catiónica do ponto de recolha F em função da quantidade de branqueador. ....	44
Figura 28 - Regressão linear aos valores da demanda catiónica do ponto de recolha H em função do caudal de branqueador no equipamento de <i>size-press</i> . ....	44
Figura 29 - Regressões efetuadas aos valores da demanda catiónica recolhidos à entrada da ETA em função dos vários parâmetros. ....	45
Figura 30 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem A. ....	65
Figura 31 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem A. ....	66
Figura 32 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem B. ....	66
Figura 33 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem B. ....	67
Figura 34 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem C. ....	68
Figura 35 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem C. ....	69
Figura 36 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem D. ....	69
Figura 37 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem D. ....	70
Figura 38 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem E. ....	71
Figura 39 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem E. ....	72
Figura 40 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem F. ....	72
Figura 41 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem F. ....	73
Figura 42 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem G. ....	74
Figura 43 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem G. ....	75
Figura 44 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem H. ....	75
Figura 45 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem H. ....	76
Figura 46 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem I. ....	77
Figura 47 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem J. ....	78
Figura 48 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem J. ....	79

# Índice de Tabelas

Tabela 1 - Locais onde são efetuadas diluições e respectivas características.....	23
Tabela 2 - Tabela exemplo de dados utilizados na análise ANOVA num ponto de recolha de amostras. ....	24
Tabela 3 - Tabela exemplo de uma análise ANOVA.....	25
Tabela 4 - Tabela exemplificativa de uma matriz de correlação. ....	25
Tabela 5 - Resultados da análise de variância para diferentes pontos de amostragem. ...	29
Tabela 6 - Resultados da análise de variância para diferentes pontos de amostragem. ...	30
Tabela 7 - Resultados da análise de correlação para os diferentes pontos de recolha de amostras. ....	33
Tabela 8 - Tabela sumária dos resultados obtidos no trabalho onde '+++' corresponde a um parâmetro muito significativo, '++' a um parâmetro significativo, '+' a um parâmetro pouco significativo e '-' a um parâmetro não significativo. ....	46
Tabela 9 - Tabela de dados e resultados de variância. ....	61



## 1. Motivação e Objetivo

O trabalho desenvolvido teve como objetivo avaliar sistematicamente a influência de parâmetros de um processo de fabrico de papel na demanda iónica de algumas das suas correntes, dado que este parâmetro permite inferir quão estável o processo está.

A estabilidade de um processo papelero é influenciada, entre muitos fatores, pelos caudais de aditivos e de matérias-primas utilizados. Deste modo, a introdução de variações nestes parâmetros vai ser responsável por alterações no equilíbrio químico da instalação, o que pode levar a que o produto produzido não esteja conforme as especificações do cliente ou provocar um aumento do número de quebras na máquina de papel. No caso particular de instalações multiproduto, as variações nos parâmetros de produção são bastante bruscas e frequentes, pelo que os valores da demanda iónica vão também ser bastante instáveis.

Com o objetivo de tentar estabelecer uma relação entre os caudais de aditivos utilizados e a demanda iónica de filtrados do processo papelero, foram recolhidas e analisadas várias amostras em diferentes pontos de uma instalação e em diferentes dias. Aos resultados obtidos foram aplicadas ferramentas matemáticas que permitiram concluir quanto à interdependência dos diferentes parâmetros.



## 2. Introdução

Esta dissertação foi realizada em parceria com a empresa Prado – Cartolinas da Lousã S.A., tendo sido nas suas instalações realizada a parte laboratorial de análise das amostras recolhidas em diversos pontos da fábrica. Esta empresa é uma das mais antigas fábricas de papel ainda em atividade em Portugal, tendo sido fundada em 1710 na Lousã. Em 1875 ocorreu a fusão da fábrica de papel situada na Lousã com a fábrica de papel do Prado em Tomar, acabando por ser nacionalizada após a queda do governo Salazarista em 25 de Abril de 1974. Contudo a fábrica voltou a ser reprivatizada em 1999 e em 2003 ocorre a cisão da Companhia do Papel do Prado para ser constituída a Prado – Cartolinas da Lousã S.A., que ainda hoje se mantém em atividade (URL1).

A Prado produz papel a partir de diferentes tipos de pasta que provêm de vários fornecedores. A produção de papel é assegurada por uma máquina com uma dupla mesa de formação plana com 2,10 metros de largura, tendo uma capacidade de produção situada nas 25 000 toneladas por ano (ton/ano).

A fábrica especializou-se na produção de cartolinas do tipo *Bristol*<sup>1</sup>, com uma gramagem compreendida entre 120 a 360 g/m<sup>2</sup> e com uma alargada gama de cores, sendo que aproximadamente 80 % da sua produção se destina ao mercado internacional.

### 2.1. Evolução do processo de fabrico de papel

Foram os povos pré-históricos que utilizaram madeira, folhas ou mesmo pedras para o registo da sua informação. Com os egípcios, aproximadamente em 3000 a.C., surgiram novos métodos para guardar e transmitir informação, como o papiro e o pergaminho, que eram compostos por um entrelaçado de fibras de pergaminho e por curtimento e branqueamento de peles de animais.

Aproximadamente no ano de 105 a.C., um oficial da corte do imperador Ho Ti da China, chamado Ts'ai Lun, utilizou desperdícios têxteis, casca de árvores e alguma fibra triturada, cozidos em meio alcalino para produzir aquela que é considerada a primeira folha de

---

<sup>1</sup> Cartolina *Bristol* - Papel *offset* de elevada gramagem (superior a 220g/m<sup>2</sup>) que pode ser de diversas cores.

papel. Apesar do sucesso da sua invenção, o processo de produção desta folha de papel permaneceu em segredo durante aproximadamente 600 anos.

Embora o processo de fabrico de papel estivesse envolto em secretismo, a arte de *papermaking* espalhou-se pelo mundo e as técnicas utilizadas na sua produção foram evoluindo, sendo que um dos mais importantes avanços foi feito pelo francês *Nicolas-Louis Robert* quando, em 1799, patenteou a primeira máquina de formação. Mais tarde, em 1807, os irmãos *Fourdrinier* desenvolveram a mesa de formação com o mesmo nome que ainda hoje pode ser encontrada em utilização (Holik 2006).

Os primeiros revestimentos de papéis consistiam em fazer mergulhar o produto em soluções de cola de origem animal. Estes reagentes foram substituídos em 1807 por resinas e alume. Contudo, para a aplicação destes compostos são necessárias condições ácidas que vão fazer com que o papel produzido não seja duradouro, especialmente quando eram utilizadas pastas mecânicas (Holik 2006). Hoje em dia o revestimento é feito com agentes básicos, tendo sido ultrapassado o problema de envelhecimento do papel.

## **2.2. Processo de papermaking atual**

O papel pode ser definido como um emaranhado de fibras de celulose provenientes de entre outras fontes, madeira, linho ou algodão, e que se encontram ligadas em grande parte por pontes de hidrogénio. Este emaranhado é formado num suporte ao qual se dá o nome de teia onde à suspensão fibrosa é retirada quase a totalidade da água, sendo que a folha final permanece ainda com cerca de 7 % do seu peso em água.

O fabrico de papel inclui duas etapas distintas: a produção de pasta e a produção de papel. Estes dois processos podem existir em simultâneo numa mesma instalação, sendo designada de fábrica integrada, ou podem ocorrer em instalações distintas sendo que a instalação produtora de pasta vende o seu produto, normalmente no formato de fardo, a instalações produtoras de papel.

### Produção de pasta

A matéria-prima necessária para a produção de pasta é maioritariamente a madeira, sendo que podem ainda ser utilizados outros materiais não lenhosos como o linho ou o algodão.

A madeira utilizada pode ser dividida em dois tipos distintos: a madeira de origem conífera, também designada de *softwood*, da qual fazem parte o pinheiro e o abeto e a madeira de origem folhosa, também designada de *hardwood*, que corresponde ao eucalipto e à bétula, por exemplo. Existem algumas diferenças entre os dois tipos no madeira. No caso das coníferas, as fibras que a constituem são grandes com aproximadamente 2 a 5 mm de comprimento enquanto que a madeira das árvores folhosas possui fibras de pequenas dimensões, com aproximadamente 0,5 a 2 mm de comprimento. Outra diferença que pode ser encontrada é a existência de vasos, que se encontram nas árvores folhosas e que estão ausentes das coníferas.

Depois de recebida na fábrica, a madeira é descascada e desintegrada em aparas de dimensões reduzidas por forma a facilitar o processo de cozimento, aumentando a área de contacto entre as aparas e os químicos utilizados, no caso de utilização de processos químicos e temperatura.

O processo de individualização das fibras para a produção de papel pode envolver apenas a utilização de processos mecânicos, nos processos ditos mecânicos, ou envolver a utilização de químicos, originando as pastas químicas. Estes processos químicos surgiram no ano de 1851 com a invenção do processo de cozimento à soda (Holik 2006). Para além destes dois grandes métodos de produção de pasta existem ainda os processos mistos que conjugam a utilização de operações mecânicas com o uso de químicos e elevação da temperatura.

No caso das pastas químicas, o processo de individualização das fibras é denominado de cozimento. Neste, as aparas de madeira são colocadas em contacto com alguns químicos que vão dissolver parte da lenhina que existe na madeira. Para além da adição de químicos, neste processo é efetuado um aquecimento da mistura e um aumento da pressão, dado que estas são as condições ótimas de operação que permitem uma remoção eficiente de lenhina sem um nível de degradação elevado das cadeias de polissacarídeos das fibras de celulose (Holik 2006).

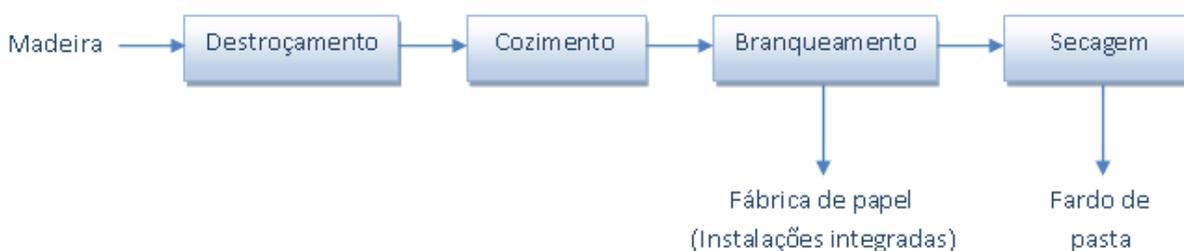
Os principais químicos utilizados no cozimento de aparas de madeira são o hidróxido de sódio e o sulfureto de sódio, sendo neste caso o cozimento denominado de processo *kraft*. Outros processos envolvem a utilização de hidróxido de sódio ou sulfito de sódio, sendo que nestes casos o cozimento é considerado à soda ou ao sulfito, respetivamente (Biermann 1996).

Para além da forma de separar as fibras, os processos químicos e mecânicos diferem também no tipo de pastas obtidas. No primeiro caso, são produzidas pastas mais brancas devido à quantidade de lenhina retirada enquanto que nas pastas mecânicas obtêm-se pastas mais baratas e menos resistentes. O rendimento do processo de individualização das fibras é

também diferente entre os processos, sendo da ordem dos 92 % no caso dos processos mecânicos enquanto que para os processos químicos se situa somente nos 50 % (Biermann 1996).

Devido a ainda existir uma quantidade de lenhina residual na pasta produzida através de processos químicos, esta é encaminhada para uma unidade de branqueamento onde são utilizados reagentes mais seletivos, sendo então possível remover uma maior quantidade de lenhina, sem que para isso ocorra uma degradação significativa das fibras. Entre os principais reagentes utilizados nesta etapa encontram-se o cloro ( $\text{Cl}_2$ ), oxigénio ( $\text{O}_2$ ), ozono ( $\text{O}_3$ ), peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) e dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ). Devido a preocupações de nível ambiental, a utilização de compostos que contêm cloro tem vindo a diminuir. No caso do cloro gasoso, a sua utilização tem sido eliminada, devido à produção de compostos tóxicos, nomeadamente as dioxinas (Gonzalez & Zaror 2000).

Após o branqueamento a pasta encontra-se na forma de suspensão e pode ser encaminhada para a unidade produtora de papel no caso de instalações que sejam integradas ou a suspensão pode ser seca e são formadas folhas de pasta que são vendidas no formato de fardo. De uma forma resumida, o processo de produção de pasta pode ser representado pela Figura 1.



**Figura 1** - Esquema de uma instalação produtora de pasta química.

### Produção de papel

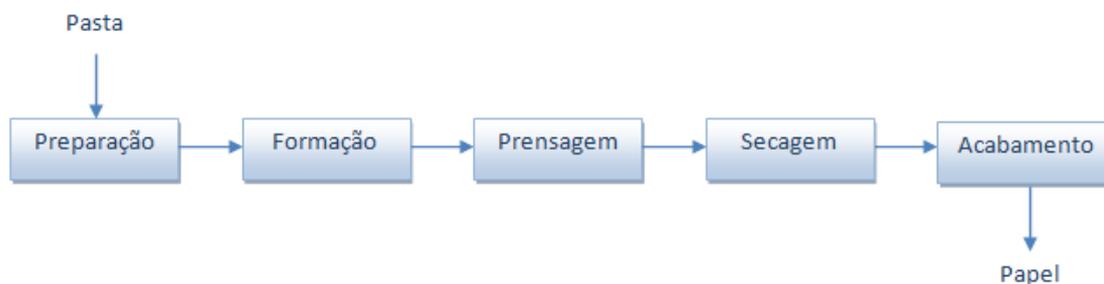
No caso de fábricas não integradas a matéria-prima é recebida no formato de fardo que tem de ser desintegrado por forma a obter uma suspensão aquosa de fibras. Esta etapa é efetuada num *pulper*, onde tipicamente também são adicionados alguns aditivos. Seguidamente, a suspensão é encaminhada para uma etapa de depuração onde são separadas as fibras das impurezas que possam existir e que possuam massas específicas diferentes das fibras, como por exemplo grãos de areia (Kroschwitz & Howe-Grant 1996a). No caso de fábricas integradas, esta é a primeira etapa da produção de papel.

A etapa seguinte consiste na refinação das fibras recorrendo a um tratamento mecânico. Este processo é extremamente importante pois é ele que vai conferir ao produto final as propriedades de resistência e coesão interna desejadas, recorrendo a processos de corte, fibrilação externa e interna das fibras, entre outros efeitos, que vão aumentar a área de contacto entre estas (Bhardwaj *et al.* 2007). Após as etapas de preparação as fibras são encaminhadas para a máquina de papel

Quando se produzem papeis de altas gramagens são necessárias duas mesas de formação que vão formar duas folhas de gramagens inferiores. Nas mesas de formação a água livre é retirada, ficando as fibras depositadas na teia. Com a aplicação de um *spray* de amido entre as folhas e um rolo de compressão as duas folhas são unidas formando uma só folha de gramagem superior.

A seguinte secção da máquina de papel é a prensagem, onde se exerce pressão na folha de papel por forma a aumentar a remoção de água antes de seguir para etapa de secagem, onde são utilizados cilindros aquecidos com vapor para remover a água que ainda está na folha por evaporação. Apesar do elevado tamanho da secção de secagem nas máquinas de papel, o produto final ainda tem uma percentagem de água considerável, que pode variar entre os 3 e os 10 %.

No final da máquina de papel a folha passa ainda por uma etapa de calandragem, aumentando a lisura da folha, sendo seguidamente enrolada numa bobine. Em alternativa, o papel pode sofrer um outro tipo de acabamento, ficando a sua superfície com uma textura em alto ou baixo-relevo que imita outros materiais como a madeira ou o couro. A este tipo de papéis dá-se o nome de papéis gofrados. Um esquema exemplificativo do processo de fabrico de papel a partir de pasta está presente na Figura 2.



**Figura 2** - Esquema simplificado de uma instalação produtora de papel.

### 2.3. Aditivos

As fibras de celulose não são o único constituinte do papel, sendo que a estas são também adicionados compostos que têm como finalidade melhorar as propriedades finais do papel bem como as condições do processo. O primeiro tipo de químicos designa-se por químicos funcionais e fazem parte deste grupo as cargas minerais, os amidos, os corantes e os agentes de colagem. O segundo grupo designa-se por químicos de processo e neste grupo podem ser incluídos os biocidas, os anti espumas e os agentes de retenção (Holik 2006).

#### Cargas minerais

As cargas minerais são um dos principais aditivos funcionais que se incorporam no papel. Quando são utilizados dão à folha de papel boas propriedades de porosidade, lisura e imprimabilidade. Para além das boas propriedades papeleiras, as cargas minerais dão também boas propriedades óticas como a brancura, a opacidade e o brilho. Também existem fatores económicos que levam à incorporação deste tipo de materiais no produto final, uma vez que o seu preço é inferior ao da fibra utilizada (Shen *et al.* 2010).

No presente, existem vários tipos de cargas que podem ser utilizadas numa instalação produtora de papel, sendo que a sua escolha deve recair sobre a estrutura do pigmento e as propriedades finais desejadas que o papel produzido deverá ter. De entre as cargas minerais que hoje se utilizam podem-se citar, entre outros, o carbonato de cálcio natural (GCC), o caulino, o carbonato de cálcio precipitado (PCC), o talco, o sulfato de cálcio e o dióxido de titânio (Holik 2006).

Contudo, um grande aumento na quantidade de cargas minerais leva a um aumento da rigidez e da densidade da folha, o que por sua vez leva a uma diminuição da resistência do produto final. Assim, a quantidade de cargas minerais na folha não deve exceder um dado valor limite para que as propriedades de resistência da folha não se deterioreem.

#### Amido

O amido  $[(C_6H_{10}O_5)_n]$  é também um composto que é frequentemente utilizado na indústria papeleira devido ao facto de ser barato e bastante versátil para a colagem e retenção. Comercialmente é obtido a partir de sementes de milho, trigo e arroz. Para além de sementes pode também ser obtido através de tubérculos e raízes como por exemplo a batata e a tapioca.

O amido pode apresentar-se na forma de amilose, que é uma molécula linear, ou de amilopectina, que é uma molécula ramificada (Figura 3).

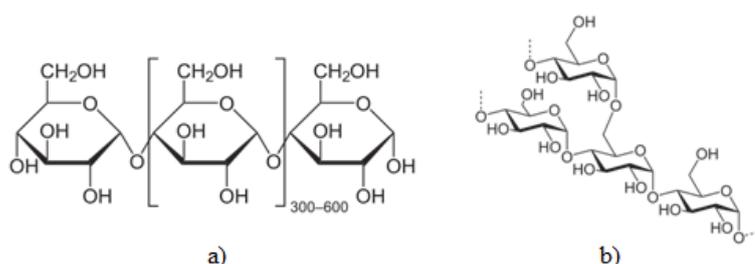


Figura 3 - a) Amilose, b) Amilopectina.

As quantidades dos dois tipos de amido podem variar de acordo com a planta de onde este provém. Assim, a quantidade de amilose varia normalmente entre 18 a 33 % enquanto que a quantidade de amilopectina entre 72 a 82 % (Buléon *et al.* 1998). É ainda de salientar que a temperatura de gelificação do amido varia consoante a sua planta de origem.

A versatilidade do amido prende-se com o facto de a sua utilização influenciar mais do que uma propriedade do papel. Numa solução de amido cozido os seus grãos aumentam de tamanho e as cadeias quebram-se, ficando este com boas propriedades ligantes e melhorando a resistência do produto final. Pelo contrário, quando é utilizado nos revestimentos de superfície, tem como principal função melhorar as propriedades óticas e a imprimabilidade (Kroschwitz & Howe-Grant 1996c).

### Corantes

Os corantes foram os primeiros químicos a ser introduzidos no processo de fabrico de papel. Eles são adicionados para induzir uma determinada cor ou tonalidade ao papel e são compostos solúveis em água que são adicionados à suspensão fibrosa. Após a sua junção, os corantes são adsorvidos na superfície das fibras celulósicas ficando estas com a cor do corante.

Contudo, a sua utilização não é fácil e requer alguma experiência dado que o mesmo corante vai interagir de maneira diferente com diferentes pastas. Para além desta interação é ainda necessário ter em conta que os corantes podem reagir com os restantes aditivos ou até mesmo entre si (Holik 2006).

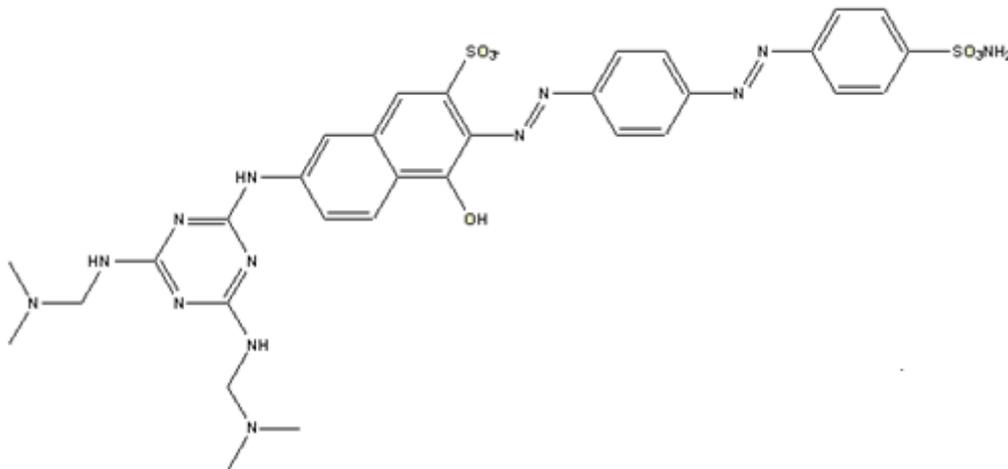
Dos vários tipos de corantes disponíveis no mercado podem-se destacar os seguintes: os corantes diretos aniônicos, os corantes diretos catiónicos, os corantes básicos, os corantes ácidos e os pigmentos.

### *Corantes aniônicos diretos*

São o tipo de corantes mais usados na indústria e são sais de sódio de compostos azo que contêm grupos com enxofre por forma a serem solúveis em água. Estes compostos possuem uma alta afinidade para com pastas químicas branqueadas e somente quando se pretendem tonalidades muito fortes é que se torna necessária a adição de outros aditivos (Holik 2006).

### *Corantes catiónicos diretos*

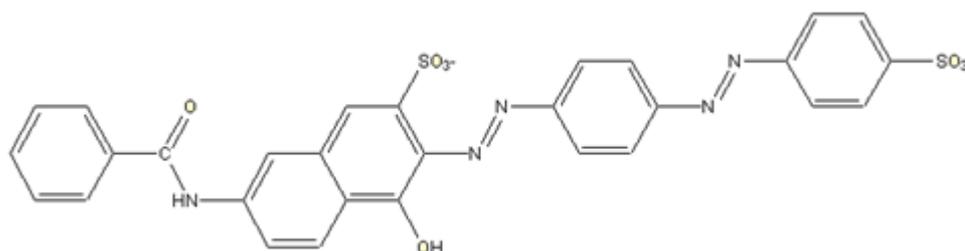
Os corantes diretos catiónicos possuem uma estrutura linear mas na sua estrutura existem ainda grupos catiónicos que ajudam a que o corante se fixe à fibra com mais facilidade. Devido à existência destes grupos, mesmo na produção de papéis de tonalidades fortes não é necessária a adição de agentes fixantes (Holik 2006). Um exemplo deste tipo de corantes encontra-se na Figura 4 (URL2).



**Figura 4** - Estrutura de um corante catiónico direto.

### *Corantes básicos*

Os corantes básicos são compostos catiónicos que possuem grupos amina. Dado que são solúveis em meio ácido, as suas soluções concentradas são feitas com ácido acético. A afinidade destes corantes para com fibras de pastas mecânicas não branqueadas é grande, devido ao facto de serem catiónicos. São por isso muito utilizados em papéis de jornal e de embalagem (Holik 2006).



**Figura 5** - Estrutura de um corante básico de cor vermelha.

### *Corantes ácidos*

Os corantes ácidos são bastante similares aos corantes diretos aniônicos, com a diferença de que contêm mais grupos ácidos. Apesar de serem bastante solúveis em água, a sua utilização requer outros aditivos, nomeadamente sulfato de alumínio ou agentes de fixação catiónicos, pois estes compostos não se fixam nas paredes das fibras.

Uma outra desvantagem deste tipo de corantes é o seu rendimento, pois muito do corante é perdido na água e acaba por ir para a estação de tratamento de águas, criando assim um problema ambiental. Ainda assim, os corantes ácidos não têm tendência a se agregar, tornando a cor mais uniforme (Holik 2006).

### *Pigmentos*

Os pigmentos podem ser divididos, segundo a sua origem, em três categorias (Holik 2006):

- Pigmentos naturais inorgânicos
- Pigmentos sintéticos inorgânicos
- Pigmentos sintéticos orgânicos

Os pigmentos não são solúveis em água, pelo que é necessário adicionar um agente ligante para que estes se liguem às paredes das fibras, como por exemplo o sulfato de alumínio.

Para a produção de folhas de papel com cor saturada a quantidade de pigmento a introduzir na suspensão fibrosa é elevada, o que vai aumentar o custo económico do processo. Deste modo os pigmentos só são utilizados em papéis de aplicações específicas, como por exemplo papeis laminados (Kroschwitz & Howe-Grant 1996b).

### Branqueadores

Os branqueadores são compostos orgânicos, normalmente derivados de compostos azo, que se adicionam à suspensão fibrosa ou em tratamentos de superfície do papel e que aumentam o brilho e a brancura aparente através de fenômenos de fluorescência.

A fluorescência é um fenômeno que ocorre quando as moléculas de um composto ficam excitadas através da absorção de energia proveniente da radiação numa dada gama do espectro eletromagnético, libertando essa energia sob a forma de radiação num comprimento de onda superior. No caso dos branqueadores utilizados no fabrico de papel, a radiação emitida está na gama do espectro visível na cor azul, tornando assim possível disfarçar a tonalidade natural amarela do papel, o que lhe confere uma aparência mais branca.

Os branqueadores podem ser divididos em diferentes grupos, consoante o número de grupos de enxofre existentes na molécula. Quanto mais substituído em grupos de enxofre for o branqueador, maior vai ser a sua estabilidade em meio aquoso. Contudo a sua afinidade para com as fibras não vai ser tão elevada. Desta forma, moléculas hexasulfuradas são maioritariamente utilizadas em revestimentos de superfície, nomeadamente em *size-press*<sup>2</sup> enquanto que os branqueadores menos substituídos são adicionados à suspensão fibrosa (Holik 2006). Um exemplo de uma molécula de branqueador ótico encontra-se na Figura 6, onde os grupos x, y, w e z podem ser de enxofre.

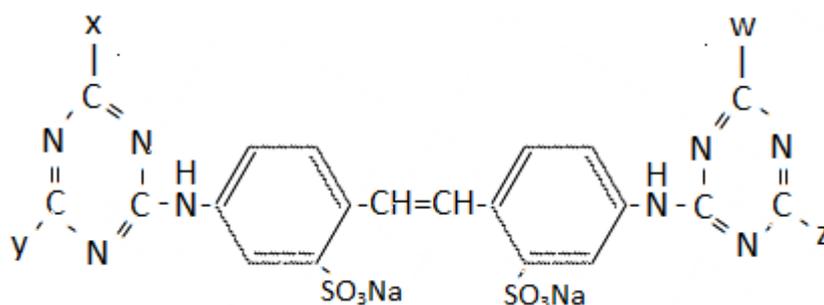


Figura 6 - Estrutura molecular de uma molécula de branqueador ótico.

### Agentes de colagem

Existem dois tipos de colagem que são efetuados numa folha de papel. Quando os agentes de colagem são adicionados antes da formação da folha de papel, a colagem diz-se interna e é responsável por promover a retenção de fibras finas e cargas para além de evitar a

<sup>2</sup> *Size-press*: Equipamento onde ocorre o revestimento de superfície do papel e que é colocado entre a pré-secaria e a secaria.

penetração de água na folha, diminuindo assim o número de quebras na máquina de papel (Kroschwitz & Howe-Grant 1996a).

Por outro lado, se a folha já tiver sido formada e os aditivos são adicionados à sua superfície, o processo denomina-se de colagem superficial e tem como principal função melhorar as propriedades de porosidade e imprimabilidade.

Entre os compostos que são utilizados nas operações de colagem encontram-se materiais resinosos, que após reagirem com um sal de alumínio produzem um composto hidrofóbico que se liga às fibras, aumento a resistência do papel à penetração de água. Contudo, foram feitos esforços para encontrar um composto capaz de efetuar a colagem do papel que se ligue covalentemente à fibra de celulose. Entre os compostos testados para este fim existem dois que se salientam: o dímero de alquil-ceteno (AKD) e o anidrido alquenil-sucínico (ASA).

A molécula de AKD deriva de ácidos gordos e devido à sua estrutura molecular, que se encontra na Figura 7 (URL4), forma ligações do tipo éster com a celulose. Uma desvantagem deste composto é a sua facilidade em ser hidrolisado, dado que uma molécula de AKD depois de hidrolisada já não se liga à celulose (Ek *et al.* 2009). Para evitar perdas de reagente existem instalações que preferem a utilização de ASA como agente de colagem.

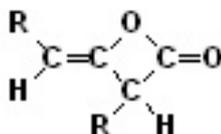


Figura 7 - Estrutura molecular do AKD.

### Agentes de retenção

Na máquina de papel a folha de papel é formada na mesa de formação. Este equipamento consiste numa teia plástica na qual é depositada a suspensão fibrosa. Dado que a teia possui orifícios, a água da suspensão atravessa a teia ficando retidos nesta somente os materiais sólidos, nomeadamente as fibras de celulose, os finos e as cargas. Contudo, muitos finos e cargas, devido ao seu reduzido tamanho, são arrastados pela água, podendo ser perdidos.

Com o intuito de não perder a matéria coloidal presente na água retirada na teia da mesa de formação, existe uma recirculação de água que permite reaproveitar o material coloidal. Contudo, a recirculação das águas que são retiradas na mesa de formação (águas brancas) leva a um aumento da atividade biológica bem como da formação de espumas (Jidong *et al.* 2011).

Com o objetivo de não perder os finos de celulose e as cargas minerais por arrasto da água na teia da mesa de formação, são muitas vezes adicionados compostos que aumentam a retenção, sendo estes denominados de agentes de retenção.

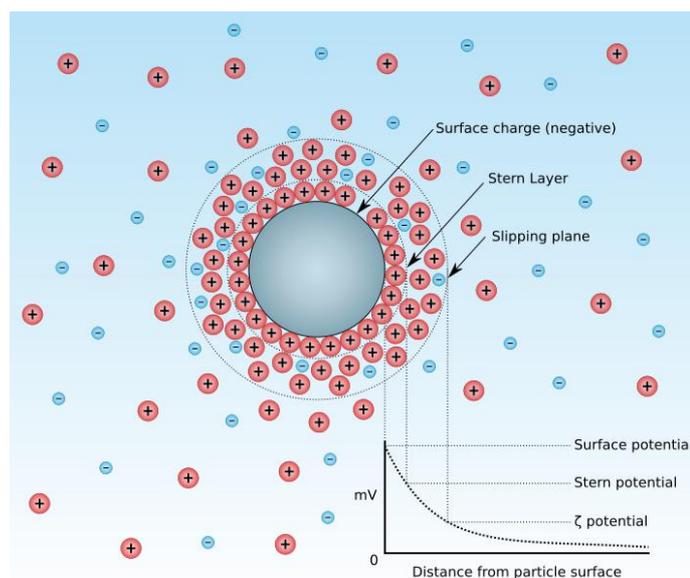
Entro os compostos mais usados encontram-se as poliacrilamidas, cujo uso se tornou bastante comum em processos papeleiros (Holik 2006).

#### **2.4. Potencial zeta e demanda catiónica**

Existem partículas que quando se encontram em solução aquosa exibem um potencial elétrico na sua superfície. Um exemplo são as fibras de celulose, que contêm grupos hidroxilo que, dependendo do valor de pH da solução, se dissociam dando assim origem a um potencial elétrico negativo na sua superfície. Consoante a carga da superfície da partícula e dos iões da solução, vão ser observados fenómenos de atração ou de repulsão (Bhardwaj, Kumar, *et al.* 2004).

Dado que a superfície de uma fibra se encontra carregada negativamente, a primeira camada de iões que se forma à sua volta é de carga oposta, ou seja, positiva. A esta camada é dado o nome de camada de *Stern*, e à diferença de potencial que aí existe de potencial de *Stern*.

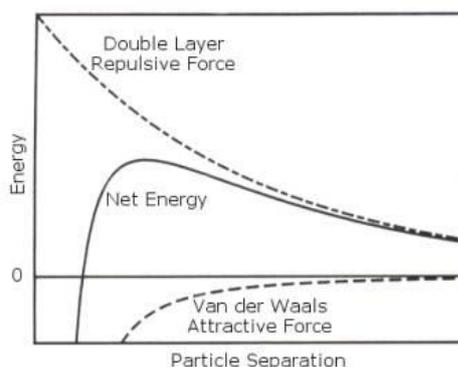
Mais afastado da superfície da partícula já se encontram tanto iões positivos como negativos, pois a força repulsiva já não é tão forte devido ao aumento da distância para a superfície da partícula. Contudo, ainda existe um potencial, denominado de potencial zeta ( $\zeta$ ) (Hiemenez & Rajagopalan 1997; Lindstrom 1991). Todas as camadas que se formam à volta de partículas carregadas que se encontram em solução podem ser observadas na Figura 8 (URL5).



**Figura 8** - Representação das diferentes camadas de íons na superfície de uma partícula carregada.

### *A teoria DLVO*

Esta teoria foi desenvolvida por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeck, e descreve o comportamento de coagulação de suspensões. Segundo os seus autores, para além das forças de repulsão existentes devido à carga das partículas existem também forças atrativas de London-Van der Waals. Com a existência destes dois tipos de força (atractiva e repulsiva), a energia de interação entre duas partículas é a soma das duas, como está evidenciado na Figura 9.



**Figura 9** - Energias de interação entre duas partículas de acordo com a teoria DLVO.

Uma outra consequência desta teoria é o facto de a soma das forças evidenciar uma barreira energética que tem de ser ultrapassada para que duas partículas se possam unir e permanecer unidas. Ainda de acordo com os autores, a redução da concentração de eletrólitos aumenta a distância a partir da qual as forças repulsivas diminuem drasticamente. Outro fator

importante é o potencial à superfície das partículas carregadas dado que nos sistemas onde as partículas têm maior potencial à sua superfície as forças repulsivas tendem a ser mais fortes (Lindstrom 1991).

Para além do potencial zeta das partículas, e relacionado com este, é também possível determinar a demanda iónica de uma suspensão. Este parâmetro pode ser definido como a quantidade de polímero que é necessário adicionar a uma determinada amostra para anular a carga superficial da matéria coloidal nela existente (Bhardwaj, Kumar, *et al.* 2004). Dado que as suspensões que se encontram em fábricas de papel possuem maioritariamente carga negativa, o polímero utilizado para a neutralização é catiónico. Devido a este facto existem muitos autores que se referem à demanda iónica de um processo papelero como demanda catiónica. As unidades mais comuns para a apresentação dos valores da demanda catiónica são o miliequivalente de titulante por mililitro de amostra (Hubbe 2000).

A influência destes parâmetros na indústria prende-se com a estabilidade de suspensões. Quando uma suspensão coloidal apresenta um potencial zeta de elevado valor absoluto, superior a 30 mV, as suas partículas repelem-se, tornando a suspensão estável. Pelo contrário, para suspensões onde o potencial zeta toma um valor absoluto inferior a 30 mV, as forças repulsivas não vão ser fortes o suficiente para evitar a agregação e formação e flocos que precipitam, não sendo assim possível ter uma suspensão estável (Hubbe 2000).

Num processo papelero, o principal objetivo aquando da formação da folha é a retenção de partículas finas de celulose e de cargas minerais na folha formada. Estas partículas têm a tendência de ser arrastadas pela água que é retirada na mesa de formação devido ao seu reduzido tamanho. Deste modo, é ideal promover a agregação das partículas por forma a que estas fiquem de maiores dimensões facilitando a sua retenção na folha. Como foi observado anteriormente, a agregação de partículas é favorecida com um valor de potencial zeta próximo de zero (Biermann 1996).

#### *Medição da demanda catiónica*

A medição deste parâmetro prende-se com a realização de titulações aos filtrados das suspensões fibrosas. Existem quatro formas diferentes de efetuar a titulação, sendo que cada uma delas tem as suas vantagens e desvantagens (Hubbe 2000).

- Medição por micro-eletoforese

Neste método é aplicada uma corrente elétrica a uma suspensão de partículas que se encontra num tubo capilar com aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Observando a suspensão através de um microscópio é possível registar a velocidade de migração e calcular a mobilidade eletroforética inicial e o potencial zeta. Com base nos valores de potencial zeta e mobilidade é calculada a quantidade de titulante que é necessária para que o potencial da solução seja neutralizado. Este volume de titulante é adicionado a outra amostra que é de seguida analisada. Dado que este processo tem de ser repetido até a solução ser neutralizada, este método torna-se muito demorado. A possibilidade de existirem correntes de convecção no tubo capilar e o facto de se assumir que as partículas de pequenas dimensões (finos) têm o mesmo potencial que as fibras de celulose introduzem erros na medição. Contudo, este é o teste mais reprodutível utilizado atualmente.

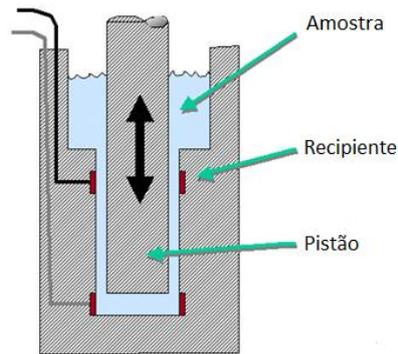
- Medição por titulação colorimétrica

Neste tipo de análise é efetuada uma titulação num recipiente onde para além de ser colocada a amostra é também colocado um corante, como por exemplo o azul de toluidina. Ao ser adicionado o polímero titulante, este vai ligar-se preferencialmente às partículas carregadas, pelo que só quando toda a matéria coloidal carregada já se ligou ao polímero é que este se liga ao corante, fazendo com que a solução passe da cor azul para a cor rosa. A mudança de cor permite identificar quando a solução já está neutralizada.

Este método tem como principais vantagens a facilidade de medição e rapidez do teste. Ainda assim não é possível analisar soluções turvas ou com uma cor muito forte pois o ponto de viragem pode não ser evidente. Para além disso existem muitos fatores que induzem erro na medição como a interferência dos aditivos do processo de fabrico de papel.

- Medição por titulação de medição de carga

O recipiente onde é colocada a amostra contém um pistão que se movimenta na vertical. Devido à pequena distância entre este e as paredes do recipiente é criada uma diferença de potencial que é medida por dois eléctrodos que se encontram no início e no fundo do recipiente onde é colocada a amostra. É esta diferença de potencial que é apresentada no aparelho e que permite saber se a quantidade de titulante adicionada foi suficiente para neutralizar o potencial da amostra. Um recipiente de teste com o pistão e os respetivos eléctrodos encontra-se representado esquematicamente na Figura 10 (Hubbe 2000).



**Figura 10** - Recipiente de titulação por medição de carga.

Este método tem como vantagem o facto de não requerer uma análise visual da amostra, visto que a titulação é efetuada até se atingir o ponto onde a carga da suspensão é zero. Contudo, a estabilização da suspensão após a adição de titulante pode demorar vários minutos, o que torna o teste demorado. Para além disso, o equipamento utilizado no teste é algo sensível à presença de impurezas, o que significa que as medições são facilmente induzidas em erro (Hubbe 2000).

Uma vez que foi este o processo seguido neste estudo para medir a demanda catiónica das suspensões de pasta os princípios do método serão analisados com mais detalhe no capítulo 3 (Materiais e métodos).

- Medição por bolo de fibras

Numa suspensão fibrosa é introduzido um tubo que possui uma membrana que é impermeável à matéria fibrosa. Ao ser aplicado vácuo do lado oposto à suspensão, a água e a matéria coloidal vão atravessar a membrana, criando um bolo de fibras junto a esta. A colocação de eléctrodos no bolo de fibras e na água que passou a membrana vai permitir medir uma diferença de potencial, sendo então possível efetuar uma titulação semelhante ao método anterior. Contudo, a rapidez de resposta do sistema à adição de titulante é bastante mais rápida. Como desvantagens, existe o risco de entupimento da membrana, sendo necessário uma manutenção frequente (Hubbe 2000).

### 3. Materiais e métodos

Para a análise da demanda catiónica do processo de produção de papel foram escolhidos dez pontos de amostragem, com o objetivo de avaliar a possível influência das diferentes etapas da unidade fabril. A Figura 11 apresenta o diagrama de processo da Prado - Cartolinas da Lousã, e nela estão identificadas as principais unidades do processo, os locais de adição de aditivos bem como os pontos de recolha de amostras escolhidos.

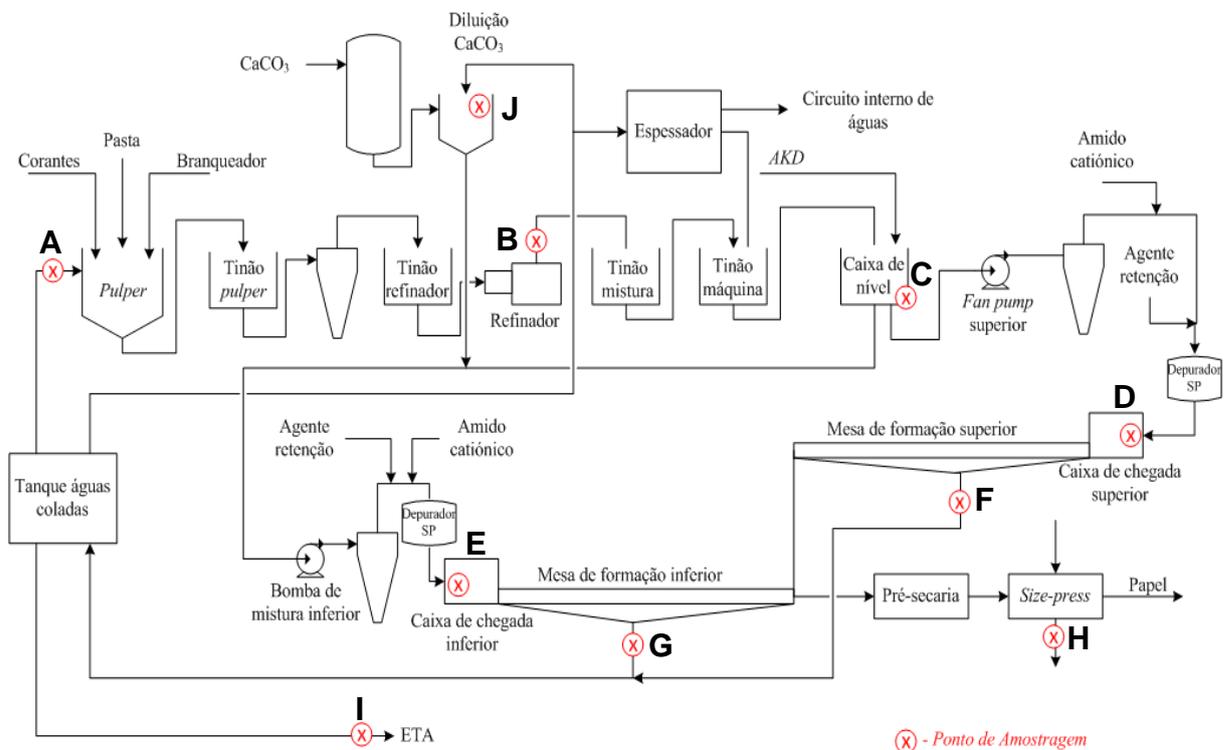


Figura 11 - Diagrama de fabrico da fábrica de papel do Prado.

Os pontos de amostragem foram escolhidos de forma a conseguir avaliar a influência do máximo número de etapas e parâmetros do processo. Assim, foram escolhidos os seguintes locais:

- A. Águas coladas que dão entrada no *pulper*.
- B. Pasta refinada.
- C. Pasta na caixa de nível.
- D. Pasta na caixa de chegada superior.
- E. Pasta na caixa de chegada inferior.

- F. Águas coladas da mesa de formação superior.
- G. Águas coladas da mesa de formação inferior.
- H. Corrente de retorno da *size-press*.
- I. Água à entrada na estação de tratamento de águas (ETA).
- J. Tanque de diluição de CaCO<sub>3</sub>.

O primeiro ponto de recolha de amostras permite avaliar a demanda catiónica das águas que dão entrada no processo. As águas coladas que são utilizadas estão armazenadas num tanque de recolha que, para além de acumular as águas retiradas à folha de papel na máquina de produção, serve também para assegurar que não falte água para efetuar a diluição dos fardos de pasta que são utilizados no produto.

No segundo ponto de amostragem é retirada pasta à saída do refinador, podendo assim ser analisado o efeito que a refinação teve na demanda catiónica. Dado que existe um aumento da quantidade de finos na suspensão devido à ação mecânica do refinador, espera-se um aumento da carga negativa (Bhardwaj *et al.* 2007).

Na caixa de nível já se encontra na suspensão fibrosa o agente de colagem (AKD), pelo que é possível analisar a sua influência na demanda catiónica do processo.

Em ambas as caixas de chegada a pasta já passou por processos de eliminação de impurezas (depuração) e já foram também adicionados o amido catiónico, o agente de retenção e as cargas minerais (CaCO<sub>3</sub>).

As águas drenadas na teia da mesa de formação têm o nome de águas brancas, pois contêm uma quantidade não desprezável de amido e AKD, e arrastam consigo uma quantidade razoável de matéria coloidal de partículas finas de celulose e de cargas minerais. Por isso, o seu potencial zeta não é nulo e foi também medido neste trabalho.

No equipamento de *size-press* a folha passa entre dois cilindros onde contacta com um banho de amido que é aplicado na sua superfície com o objetivo de melhorar o grau de colagem, a resistência da folha à penetração de líquidos e a imprimabilidade (Holik 2006). Assim o retorno deste equipamento é a solução de amido que esteve em contacto com o papel mas que não ficou retido na sua superfície.

A água que dá entrada na ETA é a que está em excesso no tanque de armazenamento de águas coladas. Como o tanque recolhe toda a água que sai do processo, este ponto de recolha de amostra é exemplificativo da estabilidade de toda a instalação.

Parte da água que se encontra no tanque de armazenamento de águas coladas é utilizada para diluir o carbonato de cálcio necessário para o processo. A medição neste local permite

assim quantificar a demanda catiónica que o carbonato de cálcio que dá entrada no processo possui. Como para a sua diluição são utilizadas águas coladas, a sua demanda catiónica vai também variar com o ciclo de produção.

### 3.1. Materiais

#### *Demanda catiónica*

Para a medição da demanda catiónica das amostras recolhidas do processo papelero foi utilizado o equipamento *Mutek PCD 3* (Figura 12), comercializado pela empresa *BTG*. Como já foi referido, existe um pistão que se move verticalmente criando fluxos de líquido de elevado caudal devido à reduzida distância entre o pistão e a parede da célula de medição. Dado que existem partículas carregadas adsorvidas na superfície da célula, devido ao elevado caudal existente estas são separadas dos seus contra iões, criando uma diferença de potencial que é medida pelos eletrodos existentes (URL7).

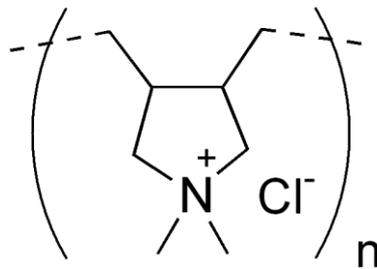


Figura 12 - Equipamento de medição de potencial utilizado.

#### *Titulantes*

Para a realização das titulações foi utilizado uma solução de um polímero com carga iónica, fornecido pela empresa *Clariant*. Dada a natureza negativa das fibras de celulose, o polímero possui uma carga positiva. Para o presente trabalho foi utilizada uma solução de *poli-Cloreto-de-dialil-dimetil-amónio* (*poli-DADMAC*), cuja estrutura molecular está

apresentada na Figura 13. A solução utilizada tinha uma concentração de 0,001 Eq/l ( $1 \mu\text{Eq/ml}$ )<sup>3</sup>.



**Figura 13** - Estrutura molecular do *poli-DADMAC*.

É ainda de salientar o facto de todos os equipamentos estarem localizados numa sala com a temperatura controlada e aproximadamente constante de 25 °C. Deste modo, a temperatura ambiente deixa de ser um fator que pode induzir erro nas medições.

### 3.2. Metodologia experimental

Em cada ponto, as amostras foram recolhidas e analisadas no espaço de uma hora, prevenindo assim que as suas características se afastassem das reais condições do processo no momento da recolha. É ainda de salientar que aquando da recolha de cada amostra foi necessário retirar também os seguintes parâmetros do processo:

- Velocidade de máquina;
- Gramagem do produto;
- Tipo de pasta utilizada;
- Quantidade de pasta reciclada utilizada;
- Caudal de branqueador;
- Grau de refinação;
- Quantidade de corantes;
- Quantidade e tipo de carga mineral utilizada;
- Caudal de cola AKD;
- Caudal de amido catiónico;

---

<sup>3</sup> Para converter as unidades de Eq/l em mol/l é necessário recorrer a uma constante ( $f_{eq}$ ) de unidades Eq/mol característica de cada composto.

- Caudal de agente de retenção;
- Dia do ciclo de produção;
- Abertura da válvula de aparas.

Por forma a facilitar a realização das titulações, algumas amostras necessitam de ser diluídas. Este processo ajuda a que os testes demorem aproximadamente o mesmo tempo e que a quantidade de titulante utilizada para neutralizar a amostra não seja excessiva. Desta forma, as amostras recolhidas no local de amostragem B foram diluídas, sendo que na sua diluição foram utilizados 10 ml de amostra e 100 ml de água destilada. Nas mesmas proporções as amostras recolhidas no local de amostragem J foram também diluídas. Para além das razões acima mencionadas, a natureza abrasiva das cargas minerais foi também uma razão que levou à sua diluição.

O último local onde as amostras aí retiradas necessitaram de diluição foi a corrente de retorno do equipamento de *size-press* (local H). Dado que este é um banho de amido, as amostras analisadas foram ainda mais diluídas, pelo que a 1 ml de amostra foram adicionados 100 ml de água destilada. Um resumo dos locais de amostragem onde são efetuadas diluições encontra-se na Tabela 1.

**Tabela 1** - Locais onde são efetuadas diluições e respetivas características.

Local	Amostra	Volume de amostra	Razão de diluição
B	Pasta refinada	10	10/100
J	Carbonato de cálcio	10	10/100
H	Corrente de retorno da <i>size-press</i>	1	1/100

Para além das titulações efetuadas para a determinação da demanda catiónica das amostras foram também mediadas a temperatura e o pH aquando o início do teste. Para cada amostra foi medida a demanda catiónica duas vezes, seguindo o protocolo experimental que se encontra no Anexo I.

### 3.3. Tratamento e análise de resultados

Numa primeira abordagem aos resultados obtidos, foi feita uma representação gráfica de todas as amostras recolhidas em função do local de amostragem. Desta forma foi possível avaliar o perfil do valor da demanda catiónica ao longo da instalação.

Seguidamente foi realizada uma análise de variância (ANOVA) permite saber onde se situa a variabilidade de um determinado conjunto de dados (Montgomery & Runger 2003). Neste estudo foram utilizados todos os pontos e foi feita uma ANOVA para cada ponto de recolha de amostras. Em cada ponto recolheram-se pelo menos 6 amostras e para cada uma foram feitas pelo menos 2 análises (réplicas). Os dados foram organizados por linhas, correspondendo cada uma a uma amostra diferente, e por colunas, correspondendo cada uma a uma diferente análise de uma mesma amostra. O resultado é uma tabela semelhante à Tabela 2.

**Tabela 2** - Tabela exemplo de dados utilizados na análise ANOVA num ponto de recolha de amostras.

Ensaio 1	Ensaio 2
2,3	2,5
3,2	3,2
6,2	6,4
6,4	6,1
3,3	3,6
0,9	0,9

Com a ANOVA pretendeu-se identificar a fonte de variabilidade dos resultados a partir de tabelas semelhantes às da Tabela 3. Para a variabilidade total ( $SS_T$ ) existem duas contribuições: a variabilidade entre grupos, isto é, entre amostras diferentes ( $SS_A$ ) e a variabilidade dentro de grupos, isto é, entre análises (réplicas) de uma mesma amostra ( $SS_W$ ). Com estes valores calculou-se a percentagem de contribuição de cada fonte de variabilidade para a variabilidade total (última coluna).

**Tabela 3** - Tabela exemplo de uma análise ANOVA.

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	$p^4$	F crítico	(SS/SST) x100
Entre grupos (SS <sub>A</sub> )	85582126	62	1380357	3295,6	8E-94	1,520	99,97
Dentro de grupos (SS <sub>w</sub> )	26387,38	63	418,847				0,03
Total (SS <sub>T</sub> )	85608513	125					

No passo seguinte foi criada uma matriz de correlação (linear) para cada ponto de amostragem procurando relacionar a demanda catiónica nesse ponto (DC) com algumas das variáveis do processo (P). Como o próprio nome indica, estas matrizes têm como finalidade encontrar correlações entre várias variáveis, sendo que no presente caso é entre as variáveis do processo recolhidas e os valores de demanda catiónica obtidos. A matriz obtida no final desta análise possui uma diagonal de valores unitários, sendo que o valor de cada elemento corresponde à correlação entre o parâmetro que se encontra na sua linha com o que está na sua coluna. Para cada local de recolha de amostras foi obtida uma tabela semelhante à que se encontra na Tabela 4, onde as designações de P-I a P-V correspondem a 5 diferentes parâmetros analisados e DC à demanda catiónica numa determinada amostra.

**Tabela 4** - Tabela exemplificativa de uma matriz de correlação.

	P-I	P-II	P-III	P-IV	P-V	DC
P-I	1					
P-II	0,91	1				
P-III	0,71	0,7	1			
P-IV	0,69	0,82	0,78	1		
P-V	-0,03	0,23	0,57	0,58	1	
DC	0,73	-0,32	-0,88	0,07	-0,22	1

Devido aos maus nível de significado estatístico obtido através das matrizes de correlação (linear), seguiu-se para uma metodologia de análise gráfica simples, representando a demanda catiónica de um determinado ponto de amostragem em função de uma determinada variável de processo. Numa primeira fase foram representadas duas series de dados, que correspondem à medição efetuada e à respetiva réplica. Após uma análise visual foram identificados *outliers*, que correspondem a medições anómalas devido a erros no aparelho de medição ou a condições de processo bastante diferentes das recolhidas em amostras semelhantes (Cohen *et al.* 2003). Após serem excluídos os *outliers* foi feita uma nova

<sup>4</sup>  $p$  - Probabilidade de erro.

representação gráfica com os parâmetros que revelaram tendências onde possível efetuar regressões lineares que ajudam a perceber as tendências bem como a significância das relações existentes.

## 4. Resultados e discussão

Após recolhidos os dados foram efetuados vários tratamentos estatísticos, cujos resultados são apresentados neste capítulo.

### 4.1. Demanda catiónica ao longo da fábrica

Na Figura 14 encontra-se a representação dos valores da demanda catiónica recolhidos em função do seu local de recolha.

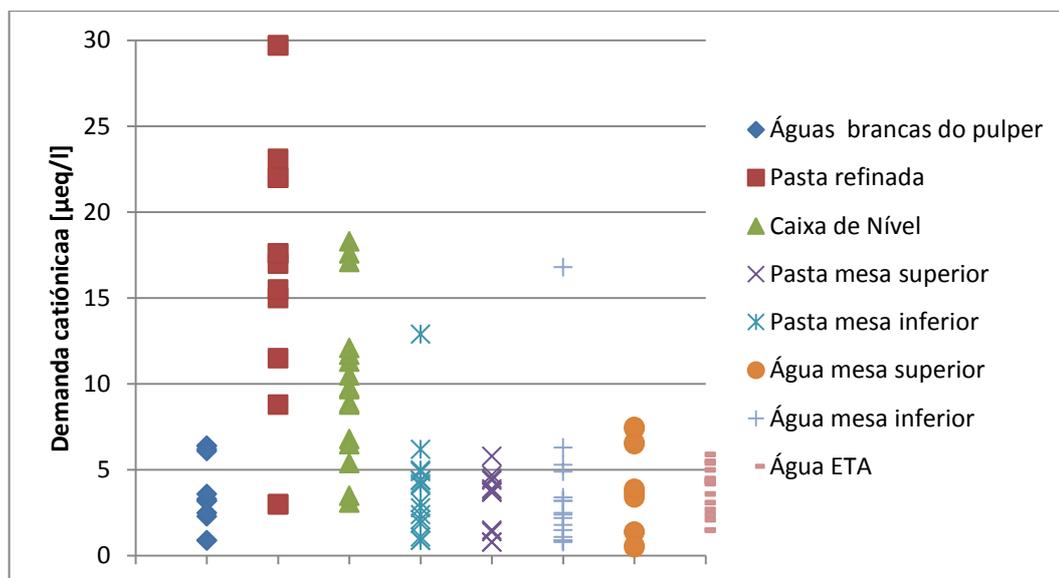


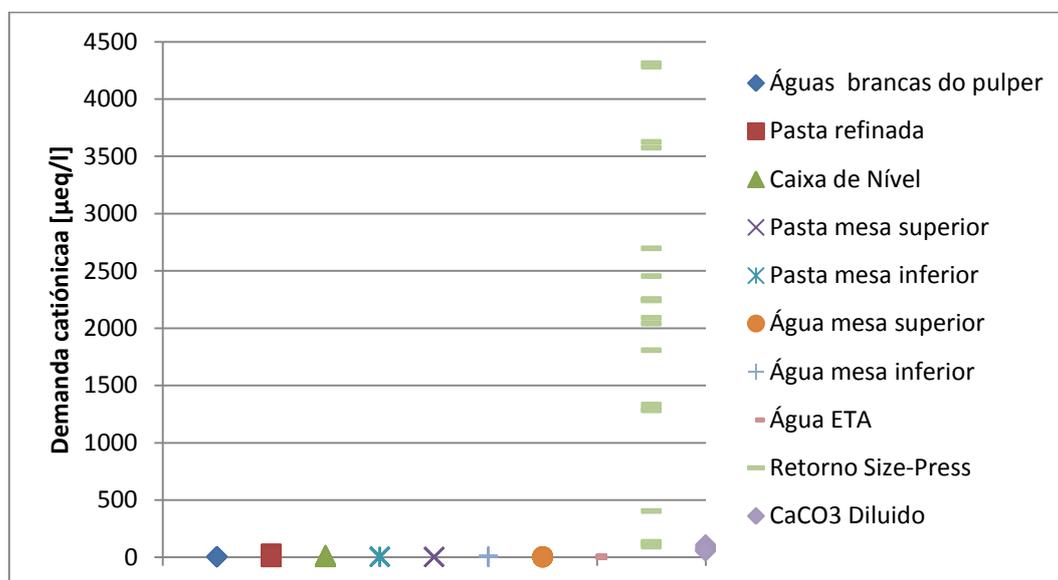
Figura 14 - Perfil dos valores da demanda catiónica ao longo da fábrica.

Através da sua análise, podemos verificar que os valores mais elevados de demanda catiónica registados foram no ponto B, que corresponde à saída do refinador. Este facto permite concluir que a refinação é uma operação que influencia bastante os valores da demanda catiónica do processo. Devido ao tratamento mecânico realizado à suspensão fibrosa, é aumentada a quantidade de finos e de matéria coloidal, que se vão traduzir num aumento dos valores absolutos de demanda catiónica (Bhardwaj, Duong, *et al.* 2004).

Uma outra particularidade registada na Figura 14 é o facto de a natureza da amostra ser indicativa da ordem de grandeza dos valores absolutos da demanda catiónica. Assim, pode-se afirmar que as amostras que são suspensões diluídas, como é o caso das amostras retiradas

dos locais A, D, E, F, G e I vão possuir valores de demanda catiónica na ordem das unidades. Para as amostras que são suspensões mais concentradas os valores da demanda catiónica vão ser superiores, sendo da ordem de grandeza das dezenas, sendo esse é o caso dos pontos de amostragem B e C.

Para além destes casos existem ainda mais dois pontos de recolha de amostras (H e J) que não foram incluídos na Figura 14. Estes pontos correspondem ao retorno do equipamento de *size-press* e ao tanque de diluição de carbonato de cálcio. Devido ao facto de não se tratarem de suspensões fibrosas os seus valores vão ser bastante diferentes dos restantes, chegando mesmo a ser várias ordens de grandeza superiores. A representação gráfica não evidencia as variações que ocorrem ao longo da linha de fabrico, como se pode observar na Figura 15.



**Figura 15** - Perfil dos valores da demanda catiónica ao longo da fábrica, incluindo as amostras recolhidas no retorno da corrente de *size-press* e no tanque de diluição de  $\text{CaCO}_3$ .

A partir da Figura 15 é possível verificar que os valores registados na corrente de retorno do equipamento de *size-press* são de facto várias ordens de grandeza superiores aos restantes. Este aumento da demanda catiónica pode ser explicado pelos diferentes componentes que se encontram presentes nas amostras recolhidas. Dado que as amostras recolhidas já estavam em contacto com a superfície da folha de papel, alguma da matéria coloidal e dos finos que aí se encontram vão passar para o banho de amido, fazendo com que os valores registados sejam mais elevados do que os restantes.

## 4.2. Análise de variância

Os resultados das medições efetuadas em cada ponto de amostragem (pelo menos 6 amostras com 2 medições (ensaios) por amostra) encontram-se listados nas tabelas do Anexo II. Com estes resultados foi efetuada a análise de variância (ANOVA) permitiu construir as Tabelas 5 e 6, de forma a encontrar a origem da variabilidade existente nos dados.

**Tabela 5** - Resultados da análise de variância para diferentes pontos de amostragem.

a) águas que dão entrada no *pulper* (ponto A).

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor p</i>	<i>F crítico</i>	<i>(SS/SS<sub>T</sub>)x100</i>
Entre grupos (SS <sub>A</sub> )	46,18	5	9,24	426,277	1E-07	4,387	99,72
Dentro de grupos (SS <sub>w</sub> )	0,13	6	0,02				0,28
Total (SS <sub>T</sub> )	46,31	11					

b) Pasta refinada (ponto B).

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor p</i>	<i>F crítico</i>	<i>(SS/SS<sub>T</sub>)x100</i>
Entre grupos (SS <sub>A</sub> )	794,5	5	158,91	131,510	5E-06	4,387	99,10
Dentro de grupos (SS <sub>w</sub> )	7,25	6	1,21				0,90
Total (SS <sub>T</sub> )	801,8	11					

c) Caixa de nível (ponto C).

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor p</i>	<i>F crítico</i>	<i>(SS/SS<sub>T</sub>)x100</i>
Entre grupos (SS <sub>A</sub> )	239,4	5	47,87	106,187	9E-06	4,387	98,88
Dentro de grupos (SS <sub>w</sub> )	2,705	6	0,45				1,12
Total (SS <sub>T</sub> )	242,1	11					

d) Caixa de chegada da mesa de formação superior (ponto D).

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor p</i>	<i>F crítico</i>	<i>(SS/SS<sub>T</sub>)x100</i>
Entre grupos (SS <sub>A</sub> )	30,49	5	6,10	59,013	5E-05	4,387	98,01
Dentro de grupos (SS <sub>w</sub> )	0,62	6	0,10				1,99
Total (SS <sub>T</sub> )	31,11	11					

**Tabela 6** - Resultados da análise de variância para diferentes pontos de amostragem.

e) Caixa de chegada da mesa de formação superior (ponto E).							
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor p	F crítico	(SS/SS <sub>T</sub> )x100
Entre grupos (SS <sub>A</sub> )	30,09	5	6,02	37,039	2E-04	4,387	96,86
Dentro de grupos (SS <sub>w</sub> )	0,975	6	0,16				3,14
Total (SS <sub>T</sub> )	31,07	11					

a) Águas drenadas da mesa de formação superior (ponto F).							
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor p	F crítico	(SS/SS <sub>T</sub> )x100
Entre grupos (SS <sub>A</sub> )	74,52	5	14,90	2235,500	1E-09	4,387	99,95
Dentro de grupos (SS <sub>w</sub> )	0,04	6	0,01				0,05
Total (SS <sub>T</sub> )	74,56	11					

b) Águas drenadas da mesa de formação inferior (ponto G).							
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor p	F crítico	(SS/SS <sub>T</sub> )x100
Entre grupos (SS <sub>A</sub> )	30,69	5	6,14	22,318	8E-04	4,387	94,90
Dentro de grupos (SS <sub>w</sub> )	1,65	6	0,28				5,10
Total (SS <sub>T</sub> )	32,34	11					

c) Retorno na corrente de <i>size-press</i> (ponto H).							
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor p	F crítico	(SS/SS <sub>T</sub> ) x100
Entre grupos (SS <sub>A</sub> )	22910205	6	3818367	1003	7E-10	3,9	99,88
Dentro de grupos (SS <sub>w</sub> )	26638	7	3805				0,12
Total (SS <sub>T</sub> )	22936843	13					

d) Águas recolhidas à entrada da ETA (ponto I).							
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor p	F crítico	(SS/SS <sub>T</sub> )x100
Entre grupos (SS <sub>A</sub> )	28,62	6	4,77	53,849	2E-05	3,866	97,88
Dentro de grupos (SS <sub>w</sub> )	0,62	7	0,09				2,12
Total (SS <sub>T</sub> )	29,24	13					

e) Tanque de diluição de CaCO <sub>3</sub> (ponto J).							
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor p	F crítico	(SS/SS <sub>T</sub> )x100
Entre grupos (SS <sub>A</sub> )	4043	5	808,68	12,188	4E-03	4,387	91,04
Dentro de grupos (SS <sub>w</sub> )	398,1	6	66,35				8,96
Total (SS <sub>T</sub> )	4442	11					

Através das Tabelas 5 e 6 é possível afirmar que as variações que existem entre uma primeira medição feita à amostra e a respetiva réplica não são significativas, uma vez que um mínimo de 91 % da variabilidade se encontra nas medições realizadas às diferentes amostras ( $SS_A/SS_T$ ).

É ainda de salientar que os resultados são bastante significativos, uma vez que o valor  $p$  de todas as análises não excede o valor de  $4 \times 10^{-3}$ . Quanto ao valor de  $F$ , este é sempre consideravelmente maior do que o valor de  $F$  crítico, pelo que se pode afirmar que a variância não é aleatória.

### 4.3. Análise de correlação

Apesar de esta análise permitir tirar algumas conclusões sobre a influência de alguns dos parâmetros é necessário ter em conta que o número de ensaios efetuados não permite que os tratamentos estatísticos sejam robustos, dado que para isso acontecer é necessário que o número de parâmetros a analisar corresponda a 10 % do número de ensaios efetuados (sem contar com as réplicas) (Carvalho 1999). Desta forma a análise de correlação somente serve para ter uma ideia geral do comportamento dos dados.

Em cada matriz consideraram-se 11 parâmetros: 10 de processo e o valor da demanda catiónica nesse ponto:

- I. Velocidade de produção (t/h);
- II. Gramagem ( $g/m^2$ );
- III. Composição (kg Cacia/kg pasta);
- IV. Quantidade de apara (kg apara/kg pasta);
- V. Branqueador (kg branqueador/kg pasta);
- VI. Branqueador superficial (l branqueador/t papel);
- VII. Refinação ( $^{\circ}SR$ );
- VIII. Amido catiónico (kg de amido/t papel);
- IX. Dia do ciclo de produção (dias);
- X. Abertura da válvula de aparas (%);
- XI. Demanda catiónica ( $\mu eq/l$ ).

A algumas das variáveis recolhidas foi necessário proceder à sua normalização, por forma a serem facilmente comparáveis. Tendo em conta que a maior parte da pasta utilizada para o fabrico de papel provinha de um só fornecedor (Cacia), foi calculada a quantidade de pasta deste fornecedor que foi utilizada em cada lote de produção. Utilizando o mesmo raciocínio, a quantidade de pasta reciclada que foi utilizada é também ela expressa tendo em conta o total de pasta que foi utilizado nesse lote de produção.

No caso dos branqueadores de massa foi utilizada a quantidade de branqueador em função da quantidade de pasta utilizada. Já para o branqueador de superfície foi tida e conta a velocidade da máquina de papel.

Na Tabela 7 encontram-se os resultados para todos os pontos de recolha de amostras considerados. É ainda de salientar que os valores assinalados possuem um valor de  $p$  inferior a 0,05, isto é, têm significado estatístico.

Analisando os resultados obtidos é possível verificar que o caudal de branqueador utilizado (variável V) tem bastante influência no processo dado que este é assinalado nos 4 pontos mais próximos da sua introdução no processo (pontos A, B, C, D).

Foi ainda evidenciado que os valores da demanda catiónica do retorno do equipamento de *size-press* (variável H) são influenciados pelo caudal de branqueador utilizado naquele equipamento (parâmetro VI). Este facto suporta a conclusão anterior de que o branqueador tem uma influência significativa nos valores da demanda catiónica do processo papeleiro.

É também de salientar que nas amostras retiradas da entrada da estação de tratamento de águas foram evidenciadas várias influências, entre as quais a gramagem (parâmetro II). Segundo esta análise, quanto maior for a gramagem do produto produzido, menor vai ser o valor absoluto da demanda catiónica. Esta correlação explica-se pela retenção de finos e partículas coloidais na secção de formação da folha na máquina de papel. Uma folha com maior gramagem vai oferecer maior resistência à drenagem deste material, pelo que as águas não vão estar tão saturadas destes causando um decréscimo nos valores absolutos da demanda catiónica.

Tabela 7 - Resultados da análise de correlação para os diferentes pontos de recolha de amostras.

a) águas que dão entrada no pulper (ponto A).											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
I	1,00										
II	-0,25	1,00									
III	-0,59	-0,07	1,00								
IV	0,05	0,48	0,03	1,00							
V	0,28	0,09	<b>-0,93</b>	-0,04	1,00						
VI	-0,29	0,34	-0,47	0,31	0,69	1,00					
VII	-0,01	0,41	-0,57	-0,08	0,61	0,71	1,00				
VIII	-0,24	0,62	-0,34	0,41	0,50	0,50	0,12	1,00			
IX	0,37	-0,59	-0,55	-0,77	0,53	-0,08	0,11	-0,15	1,00		
X	0,67	-0,05	<b>-0,92</b>	0,25	<b>0,84</b>	0,45	0,34	0,34	0,40	1,00	
XI	0,33	0,08	<b>-0,85</b>	-0,02	<b>0,89</b>	0,42	0,24	0,67	0,55	0,81	1,00

b) Pasta refinada (ponto B).											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
I	1,00										
II	0,51	1,00									
III	0,34	-0,02	1,00								
IV	0,26	0,19	0,28	1,00							
V	-0,04	0,03	<b>-0,90</b>	-0,48	1,00						
VI	-0,05	-0,29	-0,80	-0,10	<b>0,84</b>	1,00					
VII	-0,33	-0,55	-0,57	-0,08	0,57	0,80	1,00				
VIII	0,63	<b>0,88</b>	-0,12	0,27	0,21	0,01	-0,16	1,00			
IX	-0,37	0,01	-0,61	<b>-0,91</b>	0,68	0,26	0,16	-0,08	1,00		
X	-0,23	0,03	<b>-0,94</b>	-0,12	0,81	0,79	0,41	0,07	0,43	1,00	
XI	0,34	0,30	-0,73	-0,29	<b>0,92</b>	0,76	0,37	0,50	0,48	0,72	1,00

c) Caixa de nível (ponto C).											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
I	1,00										
II	-0,70	1,00									
III	-0,49	-0,20	1,00								
IV	-0,42	-0,27	0,81	1,00							
V	0,51	0,08	<b>-0,81</b>	<b>-0,91</b>	1,00						
VI	0,21	0,15	-0,73	-0,54	0,76	1,00					
VII	-0,34	0,77	-0,50	-0,26	0,03	0,17	1,00				
VIII	0,61	-0,19	<b>-0,83</b>	-0,41	0,51	0,67	0,32	1,00			
IX	0,52	-0,09	-0,36	-0,53	0,23	-0,31	0,19	0,18	1,00		
X	0,69	-0,19	<b>-0,87</b>	-0,54	0,69	0,76	0,19	<b>0,95</b>	0,14	1,00	
XI	0,63	-0,25	-0,63	-0,72	<b>0,92</b>	0,76	-0,31	0,49	0,07	0,68	1,00

d) Caixa de chegada da mesa de formação superior (ponto D).											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
I	1,00										
II	0,73	1,00									
III	0,59	-0,04	1,00								
IV	-0,38	-0,12	-0,27	1,00							
V	-0,01	0,45	-0,74	0,03	1,00						
VI	-0,67	-0,52	-0,37	0,77	0,17	1,00					
VII	-0,63	-0,59	-0,41	0,16	0,37	0,75	1,00				
VIII	0,18	0,65	-0,51	0,53	0,66	0,18	-0,15	1,00			
IX	0,37	0,72	-0,44	-0,46	0,65	-0,60	-0,33	0,46	1,00		
X	-0,10	0,43	-0,77	-0,13	<b>0,93</b>	0,04	0,34	0,49	0,70	1,00	
XI	0,26	0,51	-0,42	0,16	<b>0,88</b>	0,23	0,31	0,73	0,45	0,69	1,00

e) Caixa de chegada da mesa de formação inferior (ponto E).											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
I	1,00										
II	0,58	1,00									
III	0,61	-0,18	1,00								
IV	0,54	0,59	0,04	1,00							
V	-0,39	0,25	-0,74	-0,27	1,00						
VI	-0,64	-0,52	-0,40	0,09	0,16	1,00					
VII	-0,80	-0,58	-0,47	-0,36	0,50	<b>0,85</b>	1,00				
VIII	0,26	0,79	-0,51	0,60	0,58	0,04	-0,03	1,00			
IX	0,15	0,62	-0,44	-0,20	0,62	-0,60	-0,31	0,46	1,00		
X	-0,45	0,31	-0,77	-0,34	<b>0,94</b>	0,01	0,37	0,49	0,70	1,00	
XI	0,05	0,54	-0,27	0,34	0,58	0,13	0,24	0,73	0,17	0,53	1,00

f) Águas drenadas da mesa de formação superior (ponto F).											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
I	1,00										
II	0,76	1,00									
III	0,45	-0,04	1,00								
IV	-0,66	-0,55	-0,38	1,00							
V	0,07	0,31	-0,66	0,01	1,00						
VI	-0,37	-0,39	-0,55	0,57	0,70	1,00					
VII	-0,40	-0,26	-0,61	0,32	<b>0,83</b>	<b>0,91</b>	1,00				
VIII	-0,34	0,21	-0,22	0,10	0,09	-0,18	0,10	1,00			
IX	0,48	<b>0,87</b>	-0,45	-0,50	0,50	-0,20	-0,02	0,21	1,00		
X	0,23	0,57	-0,76	-0,02	<b>0,84</b>	0,43	0,47	0,01	0,79	1,00	
XI	0,17	0,09	-0,09	0,21	0,70	0,70	0,69	0,02	-0,04	0,36	1,00

g) Águas drenadas da mesa de formação inferior (ponto G).											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
I	1,00										
II	0,00	1,00									
III	0,54	-0,21	1,00								
IV	-0,04	0,29	-0,27	1,00							
V	-0,57	0,27	-0,74	0,03	1,00						
VI	-0,60	-0,42	-0,38	0,44	0,43	1,00					
VII	-0,47	-0,69	-0,41	0,16	0,37	<b>0,90</b>	1,00				
VIII	-0,15	0,79	-0,51	0,53	0,66	0,11	-0,15	1,00			
IX	-0,19	0,55	-0,44	-0,46	0,65	-0,38	-0,33	0,46	1,00		
X	-0,04	-0,04	0,27	0,24	0,30	0,50	0,28	0,33	-0,18	1,00	
XI	-0,10	-0,28	0,25	0,28	0,22	0,67	0,49	0,15	-0,38	0,96	1,00

h) Retorno na corrente de size-press (ponto H).											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
I	1,00										
II	0,47	1,00									
III	<b>-0,84</b>	<b>-0,79</b>	1,00								
IV	<b>-0,80</b>	-0,58	<b>0,77</b>	1,00							
V	0,63	0,31	-0,61	-0,74	1,00						
VI	0,25	-0,10	-0,07	-0,58	0,48	1,00					
VII	<b>0,78</b>	0,53	<b>-0,79</b>	<b>-0,76</b>	<b>0,89</b>	0,14	1,00				
VIII	-0,04	0,11	-0,07	-0,34	0,13	<b>0,78</b>	-0,20	1,00			
IX	0,28	-0,26	-0,29	0,01	0,23	-0,19	0,26	-0,27	1,00		
X	<b>0,90</b>	0,20	-0,75	-0,64	0,68	0,20	0,75	-0,10	0,66	1,00	
XI	0,25	0,04	-0,10	-0,61	0,70	<b>0,86</b>	0,41	0,51	-0,34	0,16	1,00

i) Águas recolhidas à entrada da ETA (ponto I).											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
I	1,00										
II	<b>0,86</b>	1,00									
III	0,27	0,28	1,00								
IV	-0,02	0,29	0,71	1,00							
V	-0,42	-0,55	<b>-0,77</b>	-0,73	1,00						
VI	-0,56	-0,74	-0,65	-0,61	<b>0,89</b>	1,00					
VII	<b>-0,80</b>	<b>-0,89</b>	-0,42	-0,31	0,62	<b>0,88</b>	1,00				
VIII	-0,51	<b>-0,86</b>	-0,02	-0,31	0,37	0,64	0,73	1,00			
IX	-0,26	-0,85	-0,56	-0,31	0,19	-0,05	-0,06	-0,33	1,00		
X	-0,46	-0,48	<b>-0,88</b>	0,47	<b>0,76</b>	<b>0,81</b>	0,67	0,26	0,22	1,00	
XI	-0,57	<b>-0,87</b>	-0,53	-0,70	0,73	<b>0,80</b>	0,74	<b>0,82</b>	0,16	0,56	1,00

j) Tanque de diluição de CaCO <sub>3</sub> (ponto J).											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
I	1,00										
II	<b>0,90</b>	1,00									
III	0,05	-0,27	1,00								
IV	0,70	0,80	-0,04	1,00							
V	-0,02	0,14	-0,77	-0,32	1,00						
VI	0,18	0,34	-0,72	0,10	<b>0,85</b>	1,00					
VII	0,00	0,10	-0,65	-0,41	<b>0,98</b>	0,78	1,00				
VIII	0,32	0,35	-0,34	0,49	0,28	0,72	0,19	1,00			
IX	<b>-0,82</b>	-0,70	-0,46	-0,68	0,35	0,10	0,30	-0,12	1,00		
X	0,02	0,36	<b>-0,99</b>	0,13	0,73	0,70	0,60	0,33	0,38	1,00	
XI	0,55	0,37	-0,19	-0,06	0,61	0,61	0,68	0,43	-0,21	0,16	1,00

#### 4.4. Análise gráfica

##### 4.4.1. Identificação de tendências e de outliers

Através da representação de um só parâmetro em função dos valores da demanda catiónica obtidos foi possível observar a existência de algumas tendências bem como de *outliers*. Dado que este tipo de pontos corresponde a medições anômalas ou a condições do processo bastante diferentes das que aconteciam aquando a recolha das outras amostras, a identificação e exclusão destes pontos permite obter melhores resultados estatísticos. Assim para cada ponto de recolha de amostras, foi gerado um conjunto de gráficos onde estão identificados os *outliers* e se podem analisar as tendências das influências.

*Águas coladas que dão entrada no pulper:*

Na Figura 16 são apresentados os parâmetros que evidenciaram tendências no ponto de análise A (águas coladas que dão entrada no *pulper*). Os restantes gráficos que não mostram qualquer tendência estão no Anexo III.

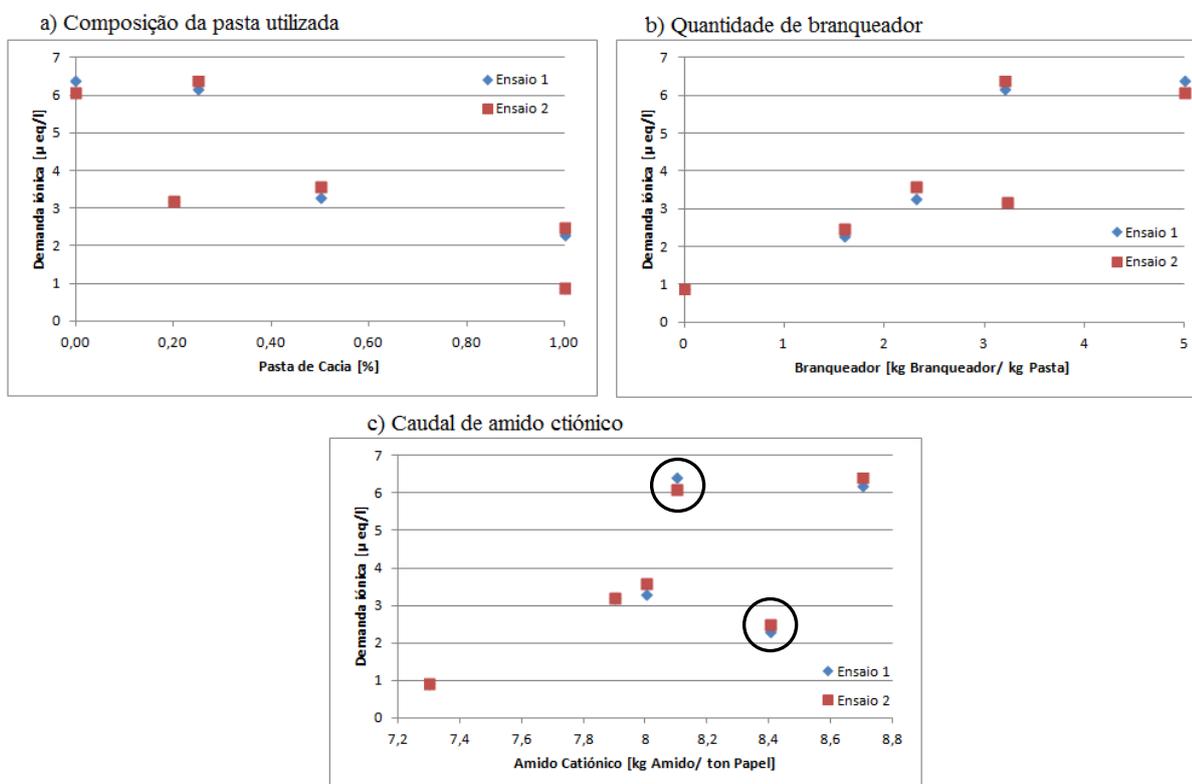


Figura 16 - Parâmetros que evidenciaram tendências no ponto de análise A.

No caso da Figura 16 - a) é evidenciado que quanto mais pasta de Cacia se utiliza menor vai ser o valor absoluto da demanda catiónica. Apesar de ter sido encontrada esta tendência, não é possível saber a origem das diferenças observadas devido à falta de informação sobre as propriedades químicas dos diferentes fornecedores de pasta que são utilizados na instalação fabril. Para a quantidade de branqueador utilizada verificou-se que um aumento na quantidade deste aditivo se traduz num aumento dos valores da demanda catiónica. Estes compostos possuem na sua estrutura molecular bastantes átomos de azoto e de enxofre. Estes têm à sua volta pares de eletrões que fazem com que a molécula tenha zonas de carga negativa, influenciando desta forma os valores da demanda catiónica das amostras recolhidas.

Na Figura 16 - c) existem dois pontos que tornam a representação dos dados numa nuvem em vez de uma linha. Estes pontos são considerados *outliers*, pelo que são retirados da análise. Sem a existência destes pontos é evidenciada uma tendência bastante linear, onde o caudal de amido catiónico utilizado é diretamente proporcional aos valores da demanda catiónica. Esta tendência observada não faz sentido, uma vez que o aumento do caudal de um aditivo catiónico aumenta a demanda catiónica da amostra. Este facto é explicado pela influência do branqueador nos valores da demanda catiónica, anulando assim qualquer tendência que o amido possa apresentar.

#### *Pasta refinada:*

Das representações gráficas efetuadas com os dados recolhidos para este ponto somente a quantidade de branqueador revela uma tendência linear, que é apresentada na Figura 17. De forma semelhante, os parâmetros que não evidenciaram qualquer tendência encontram-se no Anexo III.

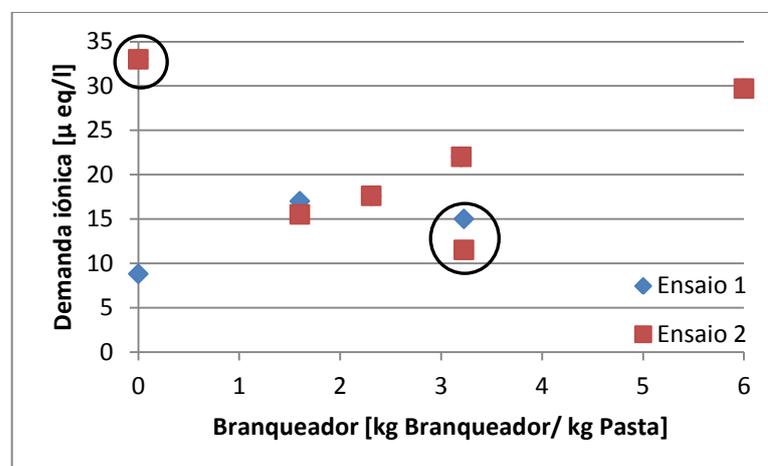


Figura 17 - Valores da demanda catiónica recolhidos no ponto de amostragem B em função do caudal de branqueador.

Dos *outliers* assinalados na Figura 17, um corresponde à ausência de branqueador dado que o produto a ser produzido na altura da recolha da amostra possuía uma cor forte. Dado que para a produção deste tipo de papéis são necessárias grandes quantidades de corantes, a demanda catiónica dos seus filtrados não vai ser considerada uma vez que estes são bastante diferentes das tendências observadas. Para o segundo *outlier* verificou-se que este se encontra fora da tendência dos restantes dados e procedeu-se à sua eliminação. A existência desta tendência neste ponto prende-se com a proximidade deste com a introdução deste aditivo no processo (*pulper*). Mais uma vez se confirma o aumento da demanda catiónica com a quantidade de branqueador.

*Caixa de nível:*

Para as amostras de pasta recolhidas na caixa de nível, verificou-se que somente um parâmetro exibia qualquer tendência, sendo ele novamente a quantidade de branqueador utilizada. A representação gráfica dos resultados obtidos está na Figura 18, enquanto eu os gráficos que não evidenciaram qualquer tendência encontram-se no Anexo III.

Os dois *outliers* encontrados prendem-se novamente com o fabrico de papéis com cores ditas fortes e que não requerem a utilização de branqueador mas sim de corantes. Assim, como já foi anteriormente explicado, estes pontos foram excluídos de futuras análises. Quanto à tendência observada, verifica-se novamente que a quantidade de branqueador utilizado é diretamente proporcional ao valor absoluto da demanda catiónica.

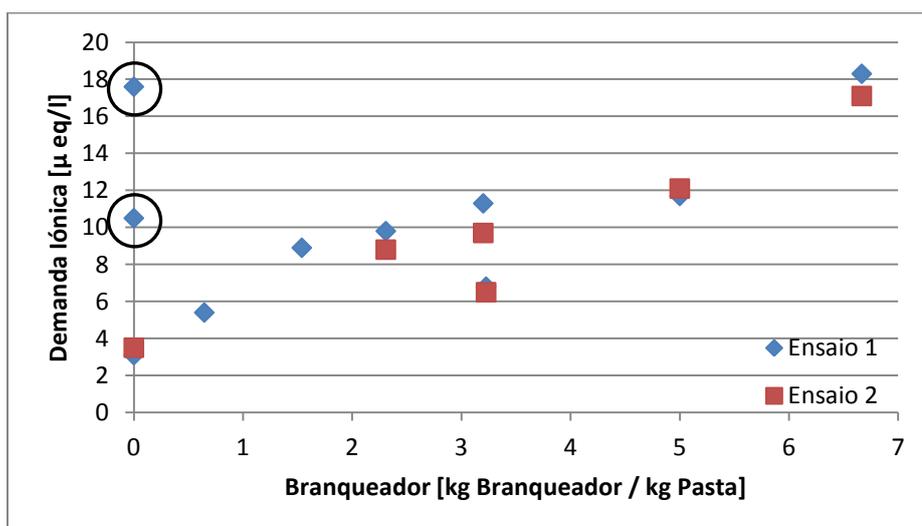


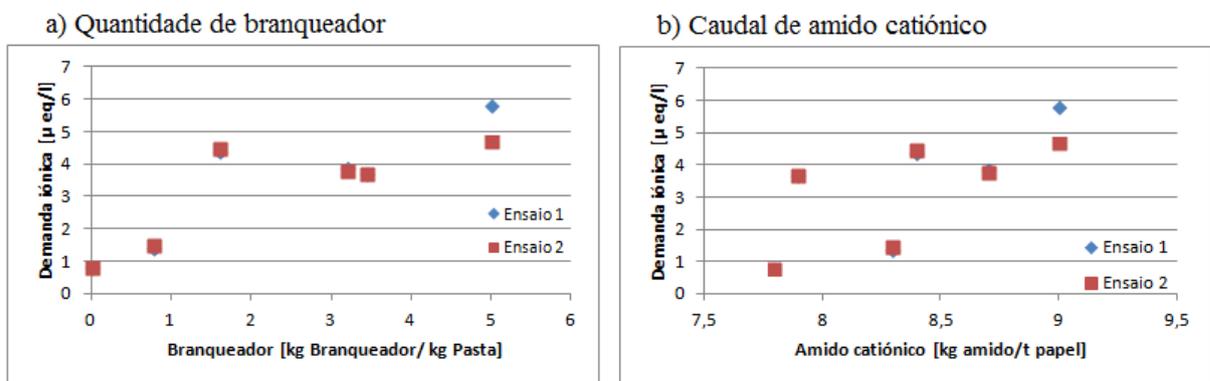
Figura 18 - Variação dos valores da demanda catiónica em função da quantidade de branqueador na caixa de nível.

Este local é onde se adiciona a cola AKD à linha do processo. Apesar desse facto não foi possível avaliar a influência deste aditivo dado que o seu caudal não variou ao longo do tempo em que foi realizado este trabalho.

*Caixas de chegada das mesas de formação:*

Dado que neste ponto a linha de produção se divide em duas linhas iguais, a análise das amostras retiradas das duas caixas de chegada será feita em simultâneo. Nestes locais a quantidade de branqueador já não revela uma tendência tão evidente como a que foi observada nos pontos anteriores, provavelmente devido ao facto de estes pontos de recolha já se encontrarem afastados do ponto de introdução de branqueador no sistema. Não obstante é possível observar uma tendência linear para as amostras recolhidas na Figura 19 - a).

O caudal de amido catiónico também evidencia alguma tendência, apesar de esta não fazer sentido em termos físicos (Figura 19 - b)). Mais uma vez, esta explica-se pela influência do branqueador, que vai suprimir qualquer tendência que poderia ser apresentada pelo caudal de amido. Para além das representações gráficas da Figura 19, foram também representados outros parâmetros que não revelaram qualquer tendência, razão pela qual podem ser encontrados no Anexo III.



**Figura 19** - Tendências apresentadas nas amostras recolhidas na caixa de chegada superior pelos parâmetros.

*Águas drenadas das mesas de formação:*

À semelhança do que aconteceu nas amostras recolhidas em ambas as caixas de chegada, somente a quantidade de branqueador evidenciou uma tendência linear para as amostras retiradas das águas drenadas da mesa de formação superior (ponto F). À semelhança dos pontos de recolha de amostras anteriores, as representações gráficas dos parâmetros que não evidenciaram qualquer tendência encontram-se no Anexo III.

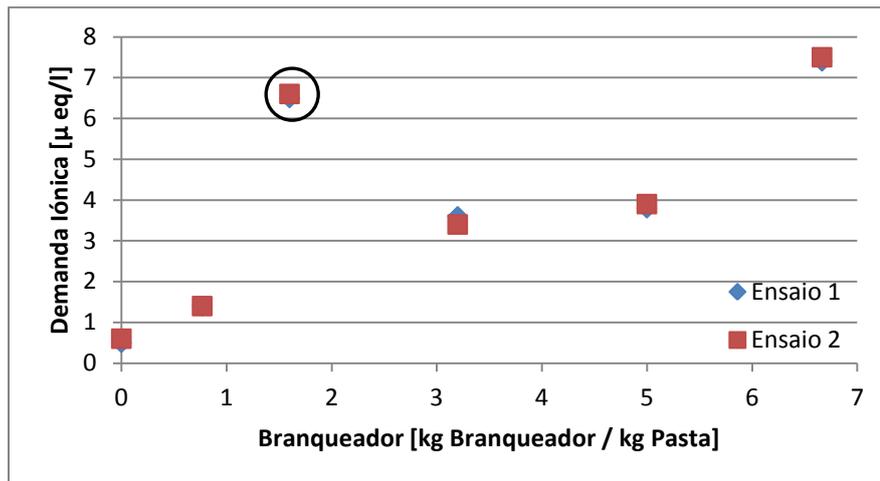
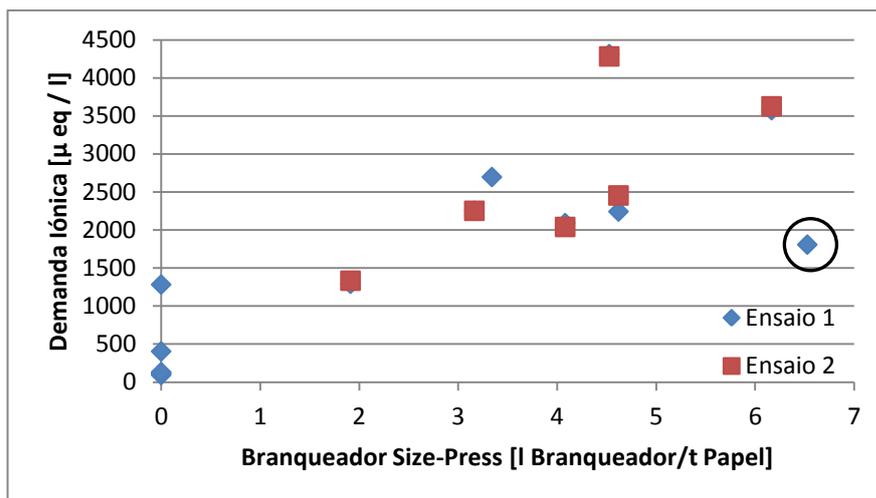


Figura 20 - Demanda catiónica em função da quantidade de branqueador utilizado nas amostras recolhidas no ponto F.

Como se pode observar, a representação gráfica (Figura 20) revelou um *outlier*, que foi excluído de futuras análises no trabalho. É também verificado que a quantidade de branqueador utilizado é diretamente proporcional aos valores absolutos da demanda catiónica, ou seja, o efeito da adição deste aditivo ainda se faz sentir neste ponto de análise.

*Retorno do equipamento de size-press:*

Dos pontos analisados até aqui, a adição de branqueador revelou-se um parâmetro com bastante influência na demanda catiónica dos pontos que se encontram na proximidade da introdução deste no sistema. Dado que na *size-press* é também introduzido um tipo de branqueador (com 6 grupos de enxofre) para melhorar as propriedades óticas de superfície do produto final, a quantidade deste aditivo vai ter um papel predominante e semelhante ao até aqui observado (Figura 21). A representação dos parâmetros que não evidenciaram qualquer tendência encontra-se no Anexo III.



**Figura 21** - Influência do caudal de branqueador no equipamento de *size-press* nos valores da demanda catiónica deste equipamento.

O *outlier* assinalado na Figura 21 não corresponde a nenhuma produção de cores fortes, o que leva à conclusão de que se trata de uma medição anómala, que foi efetuada no início de um ciclo de produção.

#### *Águas recolhidas à entrada da estação de tratamento de águas (ETA):*

À entrada da estação de tratamento de águas (ETA) foram encontradas algumas tendências, que são apresentadas na Figura 22. Novamente, os parâmetros que não evidenciaram quaisquer tendências estão no Anexo III. Dado que as águas aqui recolhidas são as que saem da fábrica, são bastantes os parâmetros que revelam tendências, nomeadamente a gramagem do produto fabricado, a quantidade de branqueador utilizado, o grau de refinação dado à pasta, a quantidade de amido catiónico utilizado bem como o caudal de branqueador aplicado no equipamento de *size-press*.

A tendência observada na gramagem, de que um aumento desta conduz a uma diminuição do valor absoluto da demanda catiónica (Figura 22 - a)), é explicada pela maior retenção de finos e matéria coloidal na mesa de formação. Como já foi dito, a folha formada tem uma espessura maior, vai oferecer mais resistência à passagem destas partículas, não sendo estas arrastadas pela água que é drenada e como parte destas águas drenadas são encaminhadas para a estação de tratamento, é assim explicada a influência da gramagem. Os resultados da quantidade de branqueador utilizado (Figura 22- b)) apresentam alguma dispersão.

O grau de refinação (Figura 22 - c)) é também um dos parâmetros identificados, dado que um aumento deste aparenta aumentar os valores absolutos da demanda catiónica à entrada

da ETA. Este efeito já era esperado uma vez que está referido na literatura que um aumento do grau de refinação leva a um aumento da carga à superfície das fibras (*Bhardwaj, Duong, et al.* 2004; 2007), apesar desta tendência não ter sido identificada nas amostras recolhidas à saída do refinador. Para o caudal de amido catiónico (Figura 22 - d)) foi evidenciado que um aumento deste leva a um aumento dos valores da demanda catiónica. Apesar desta ligeira tendência, os pontos apresentam-se dispersos.

O caudal de branqueador utilizado no equipamento de *size-press* (Figura 22 - e)) revela também uma tendência linear, apesar de este não entrar em contacto com as águas recolhidas neste ponto de amostragem. Este facto explica-se pela correlação existente entre o branqueador de massa e o utilizado no equipamento de *size-press*.

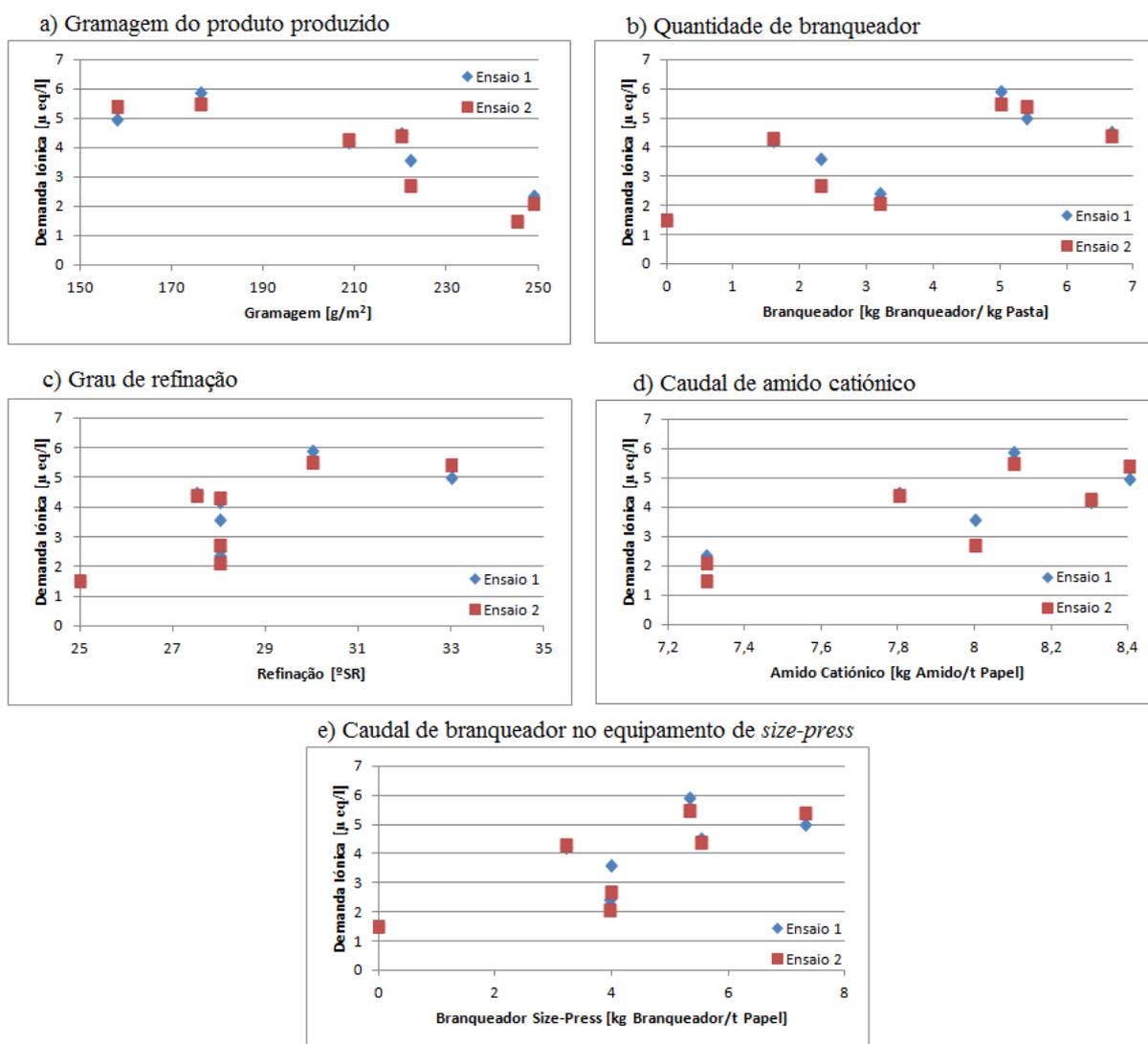


Figura 22 - Parâmetros que apresentam tendências lineares no ponto de amostragem I.

*Tanque de diluição de carbonato de cálcio:*

Apesar das medições efetuadas neste ponto, não foi possível observar nenhuma tendência nas representações dos dados adquiridos. Como tal, todos os parâmetros estão no Anexo III.

4.4.2. Correlações lineares

Após terem sido identificados os *outliers* procedeu-se à sua eliminação e foram efetuadas novas representações gráficas com uma só série de valores contendo tanto as primeiras medições efetuadas como as réplicas realizadas.

*Águas coladas que dão entrada no pulper:*

Como se concluiu anteriormente, apenas a quantidade de pasta de Cacia, a quantidade de branqueador por tonelada de pasta e o caudal de amido catiónico revelaram tendências aproximadamente lineares. A representação gráfica destes parâmetros do processo com uma só série de dados encontra-se na Figura 23.

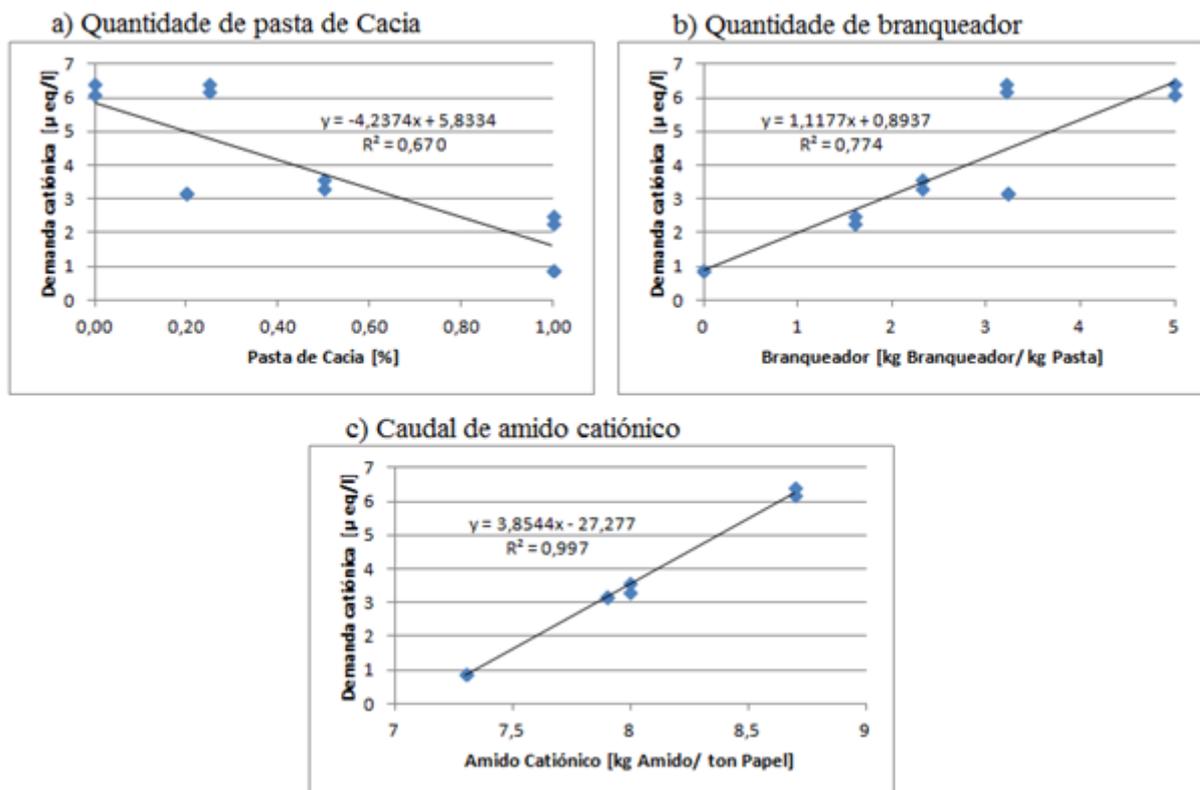


Figura 23 - Correlações lineares para o ponto de recolha de amostras A.

Como se pode observar, a quantidade de branqueador e o caudal de amido catiónico possuem boas correlações lineares, com coeficientes de determinação de 0,774 e 0,997 respetivamente. Como os valores de  $p$  são todos inferiores a 0,05 (0,0004 para a quantidade de branqueador e  $3,00 \times 10^{-6}$ ), é possível afirmar que as correlações têm representatividade estatística. Para a quantidade de pasta de Cacia, a correlação já não foi boa ( $R^2 = 0,670$ ).

*Pasta refinada:*

A Figura 24 apresenta as correlações efetuadas aos parâmetros que foram analisados neste ponto de amostragem.

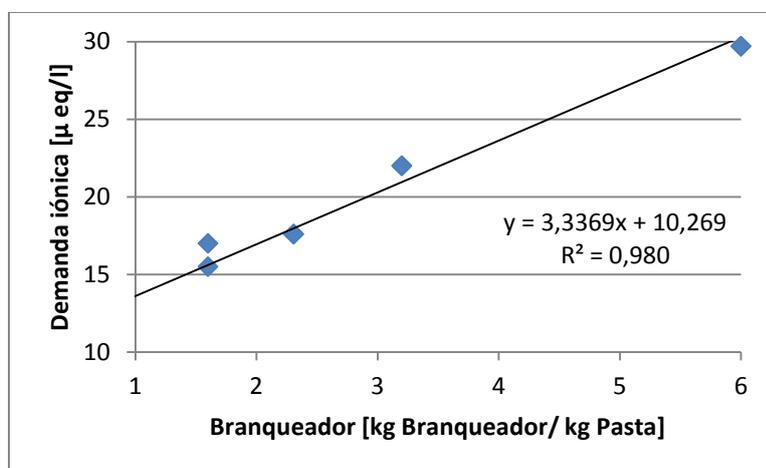


Figura 24 - Regressão linear aos valores da demanda catiónica em função da quantidade de branqueador no ponto B.

A quantidade de branqueador utilizado é diretamente proporcional aos valores de demanda catiónica medidos, tendo a regressão efetuada um bom ajuste com um coeficiente de determinação de 0,980 ( $p = 1,1 \times 10^{-7}$ ).

*Caixa de nível:*

O único parâmetro a evidenciar uma tendência foi a quantidade de branqueador, que se encontra na Figura 25, onde se pode observar que a tendência é de facto linear com um coeficiente de determinação de 0,848. Pode-se então afirmar este aditivo, que é introduzido no *pulper*, é ainda responsável por variações nos valores da demanda catiónica na caixa de nível.

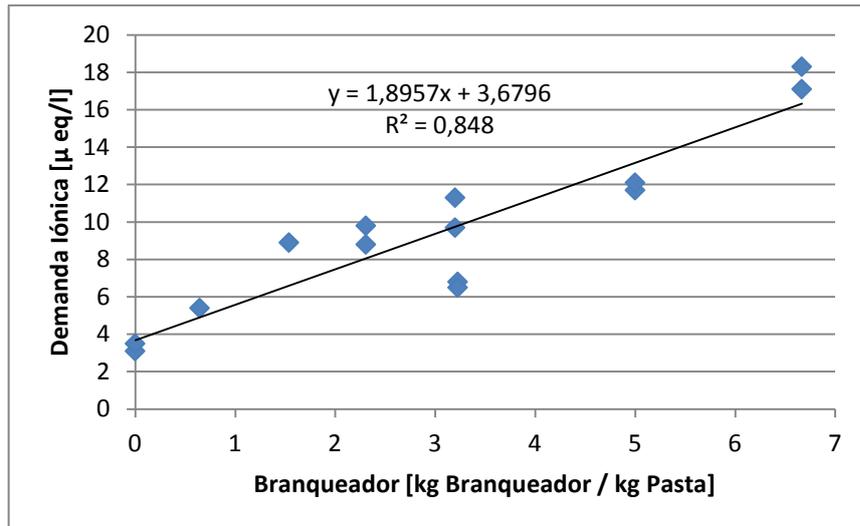


Figura 25 - Representação da quantidade de branqueador por tonelada de pasta numa só série de dados para o ponto amostragem C.

A significância da correlação efetuada é novamente elevada, uma vez que o valor  $p$  desta correlação é de  $6,2 \times 10^{-5}$ .

*Caixas de chegada superior e inferior:*

Como foi visto anteriormente, somente a caixa de chegada superior apresentou tendências visíveis na quantidade de branqueador adicionado no *pulper* e no caudal de amido catiónico utilizado. Desta forma surge a Figura 26, onde são apresentadas as correlações efetuadas a estes parâmetros.

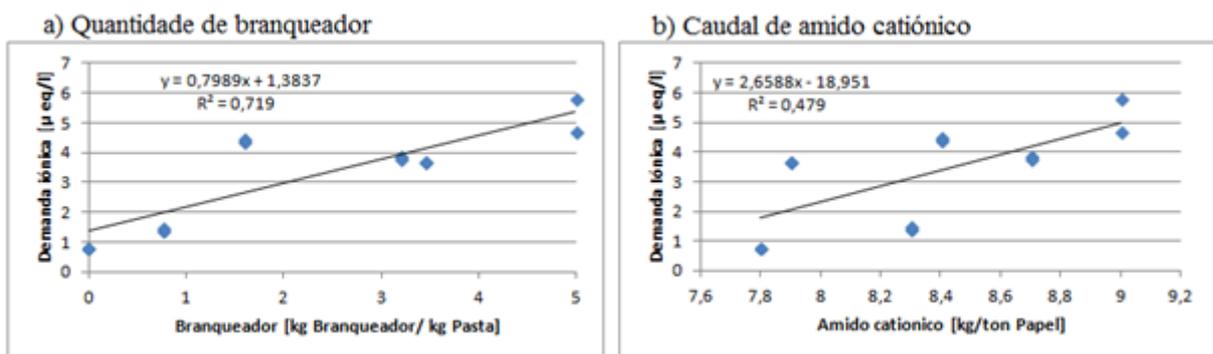
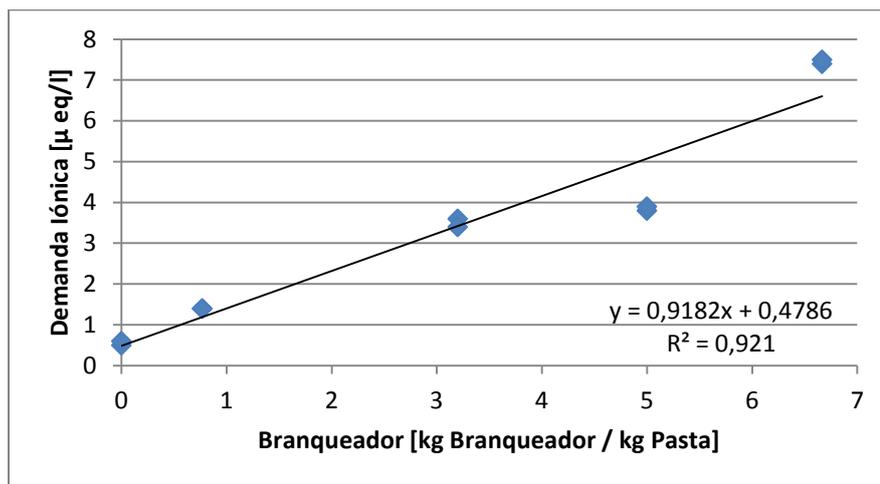


Figura 26 - Regressões lineares efetuadas ao ponto de análise D para os parâmetros: a) quantidade de branqueador, b) caudal de amido catiónico.

Os valores do coeficiente de determinação são demasiado baixos (0,719 e 0,479 para o caudal de branqueador e amido catiónico, respetivamente), pelo que não permitem que a regressão efetuada seja de boa qualidade.

*Águas coladas das mesas de formação superior e inferior:*

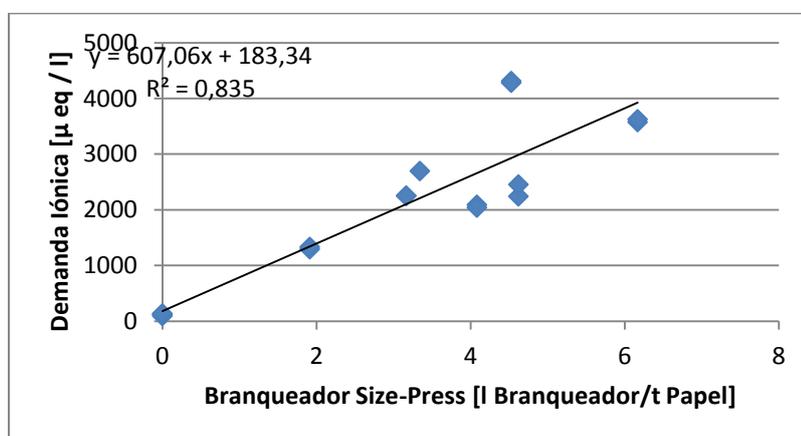
A representação do único parâmetro que foi abordado anteriormente numa única série de dados encontra-se na Figura 27, onde o coeficiente de determinação da regressão efetuada possui um valor próximo da unidade (0,921), o que significa que a reta encontrada tem bom ajuste aos dados apresentados. O valor de  $p$  é bastante reduzido ( $5,66 \times 10^{-6}$ ) quando comparado com o nível de significância admitido (0,05).



**Figura 27** - Regressão linear aos valores da demanda catiónica do ponto de recolha F em função da quantidade de branqueador.

*Retorno do equipamento de size-press:*

A regressão linear efetuada ao único parâmetro que evidenciou alguma tendência neste ponto de recolha encontra-se na Figura 28. Após a eliminação do *outlier* identificado anteriormente verificou-se que a reta obtida se ajusta bem aos pontos apresentados ( $R^2 = 0,835$ ,  $p = 1 \times 10^{-8}$ )



**Figura 28** - Regressão linear aos valores da demanda catiónica do ponto de recolha H em função do caudal de branqueador no equipamento de *size-press*.

Água à entrada da estação de tratamento de águas (ETA):

Na Figura 29 - a) é possível observar que a gramagem é um dos parâmetros que mais influencia os valores da demanda catiónica à entrada da ETA ( $R^2 = 0,787$ ,  $p = 1,2 \times 10^{-5}$ ). Para a quantidade de branqueador, que foi também um dos parâmetros utilizados na regressão para os dados recolhidos neste ponto (Figura 29 - b)), a correlação encontrada foi também significativa ( $R^2 = 0,787$ ,  $p = 1,7 \times 10^{-3}$ ), o que reforça mais uma vez a hipótese de que estes compostos têm uma grande influência na demanda catiónica do processo.

Para o grau de refinação (Figura 29 - c)) e o caudal de amido catiónico (Figura 29 - d)), as correlações não obtiveram um coeficiente de determinação superior a 0,7, o que indica que a reta calculada não ajusta bem os pontos apresentados. O mesmo se passa na correlação efetuada com o caudal de branqueador do equipamento de *size-press* apresentado na Figura 29 - e).

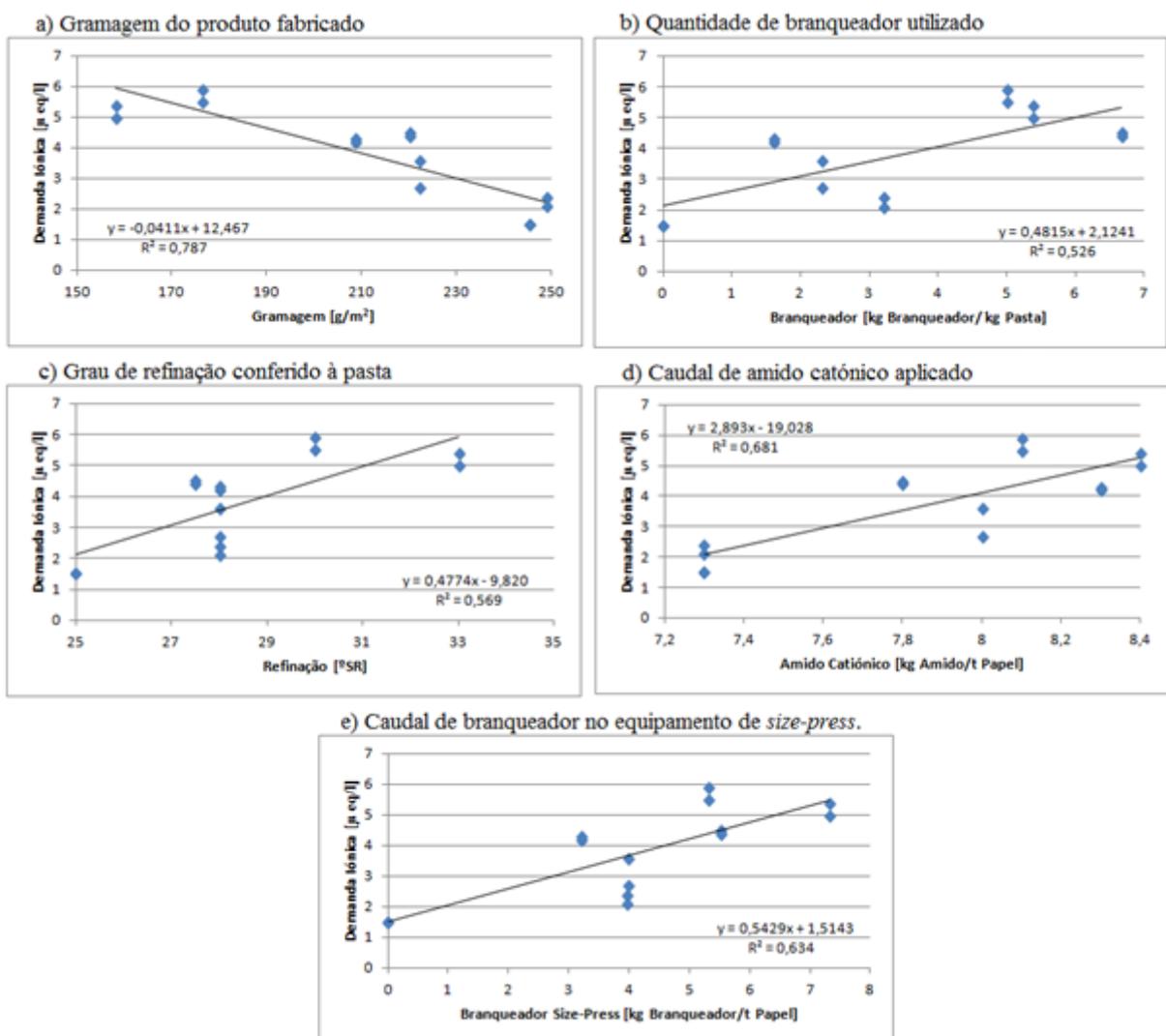


Figura 29 - Regressões efetuadas aos valores da demanda catiónica recolhidos à entrada da ETA em função dos vários parâmetros.

*Tanque de diluição de carbonato de cálcio:*

Dado não terem sido observadas tendências neste ponto de amostragem não foram realizadas quaisquer regressões a ser analisadas neste capítulo.

#### 4.5. Resultados finais

Após analisados os resultados do trabalho foi possível construir a Tabela 8, onde se encontra resumida a importância dos diferentes parâmetros avaliados que demonstraram alguma influência nos valores da demanda catiónica do processo. É de salientar que para além dos parâmetros apresentados na Tabela 8 foi ainda estudada a influência da velocidade da máquina de papel, da quantidade de aparas que é introduzida no processo, da energia gasta na refinação e da abertura da válvula de aparas e da quantidade de corante utilizado, não tendo estes parâmetros apresentado qualquer tendência de influência na demanda catiónica.

**Tabela 8** - Tabela sumária dos resultados obtidos no trabalho onde '+++' corresponde a um parâmetro muito significativo, '++' a um parâmetro significativo, '+' a um parâmetro pouco significativo e '-' a um parâmetro não significativo.

Parâmetros	Pontos de recolha de amostras									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Branqueador	++	+++	++	++	-	+++	-	-	+	-
Amido catiónico	+++	-	-	+	-	-	-	-	+	-
Branqueador <i>size-press</i>	-	-	-	-	-	-	-	++	+	-
Grau de refinação	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
Composição da pasta	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gramagem	-	-	-	-	-	-	-	-	++	-

Analisando a Tabela 8, pode-se verificar que a quantidade de branqueador de massa que é adicionada no *pulper* tem uma grande influência em vários pontos ao longo da fábrica, nomeadamente nos mais próximos da sua entrada no processo (pasta refinada, caixa de nível e na caixa de chegada da mesa de formação superior). No equipamento de *size-press* verificou-se que a presença de branqueador foi também um fator importante nas variações dos valores da demanda catiónica, suportando a tese de que este tipo de compostos tem uma grande influência na carga iónica das suspensões fibrosas.

O amido catiónico revelou que influencia alguns pontos de análise de forma significativa, nomeadamente as águas coladas que dão entrada no *pulper* e no retorno do

equipamento de *size-press*. Contudo, a tendência observada deve-se à interferência de outros parâmetros, possivelmente do branqueador.

O grau de refinação, a composição da pasta utilizada e a gramagem do produto produzido apenas revelaram influenciar um ponto de análise mas de forma pouco significativa, o que revela que estes parâmetros não são cruciais numa análise de avaliação dos valores da demanda catiónica.



## 5. Conclusão

O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento dos valores da demanda catiónica de uma instalação produtora de papel e compará-los com parâmetros e variáveis do processo por forma a tentar estabelecer correlações ou tendências.

Iniciou-se o trabalho a serem efetuadas medições aos filtrados de amostras recolhidas na fábrica através do equipamento *Mutek PCD 3*, utilizando uma metodologia de titulação por medição do potencial das suspensões, que se revelaram algo demoradas. Como cada amostra era analisada duas vezes (uma medição e uma réplica) foi efetuada uma análise de variância (ANOVA) em cada ponto, em que cada grupo de dados era constituído por uma medição e a respetiva réplica, por forma a identificar a variabilidade existente nos dados recolhidos. Concluiu-se que esta se situava entre medições de amostras diferentes e que todas as réplicas eram valores bastante semelhantes às medições iniciais correspondentes.

A segunda análise efetuada aos dados consistiu numa análise de correlação que não se verificou eficaz, dado que a quantidade de medições efetuadas não permitia avaliar a quantidade de parâmetros pretendida. Passou-se então para uma análise gráfica, através de representações dos valores da demanda catiónica recolhidos em função das variáveis de processo registadas para cada ponto. Foi possível identificar *outliers* que foram excluídos das análises seguintes. Com os *outliers* identificados e eliminados procedeu-se novamente a representações gráficas onde foram apresentados os valores tanto das medições efetuadas como das respetivas réplicas, por forma a ser possível efetuar regressões lineares às tendências identificadas. Entre as variáveis onde foram efetuadas regressões lineares destaca-se a quantidade de branqueador utilizado do processo, sendo que a demanda catiónica das amostras recolhidas varia diretamente com a quantidade utilizada deste aditivo. São ainda de salientar o caudal de amido catiónico e de branqueador utilizado no equipamento de *size-press*, ambos também diretamente proporcionais com os valores da demanda catiónica, embora o primeiro esteja influenciado por outro parâmetro do processo. Foram ainda detetados, embora não com regressões tão significativas, o grau de refinação aplicado à pasta, a gramagem do produto a ser fabricado no momento de recolha da amostra e o tipo de pasta utilizado. Foi também verificado que o maior valor da demanda catiónica para suspensões fibrosas é à saída do refinador, enquanto que os maiores valores medidos em toda a fábrica se situaram no equipamento de *size-press*.

De todos os parâmetros avaliados, somente a quantidade de branqueador de massa revelou ser bastante influente nos valores da demanda catiónica das águas brancas que dão entrada no *pulper*, na pasta à saída do refinador, na pasta recolhida na caixa de nível e na pasta retirada da caixa de chegada da mesa de formação superior, sendo que foi na pasta retirada à saída do refinador que foi verificada a maior influencia. Assim, quando existir uma flutuação na demanda catiónica da instalação, dever-se-á em primeiro lugar conduzir uma análise ao doseamento de branqueador.

As conclusões deste estudo são válidas no universo de estudo limitado à produção de papéis/cartolinas de cores brancas ou suaves. A inclusão de corantes fortes induz variações mais acentuadas na demanda catiónica, que não foram consideradas neste estudo.

## 6. Trabalho futuro

Como trabalho futuro sugere-se a realização de mais medições de forma a ser possível efetuar uma análise de correlação que com resultados estatisticamente significativos.

É também sugerido um estudo mais aprofundado de outros parâmetros, nomeadamente da quantidade de corantes fortes e do seu efeito na demanda catiónica, principalmente nos pontos de amostragem após o tanque de mistura, dado que foi observado neste trabalho que estas tinham uma influência significativa nos valores da demanda catiónica do processo.



## 7. Bibliografia

- Bhardwaj, N.K., Duong, T.D. & Nguyen, K.L., 2004. Pulp charge determination by different methods : effect of beating / refining. *Colloids and Surfaces A*, 236, pp.39–44.
- Bhardwaj, N.K., Hoang, V. & Nguyen, K.L., 2007. A comparative study of the effect of refining on physical and electrokinetic properties of various cellulosic fibres. *Biosorce Technology*, 98, pp.1647–1654.
- Bhardwaj, N.K., Kumar, S. & Bajpai, P.K., 2004. Effects of processing on zeta potential and cationic demand of kraft pulps. *Colloids and Surfaces A*, 246(August), pp.121–125.
- Biermann, C.J., 1996. *Handbook of Pulping and Papermaking* 2nd ed., San Diego: Academic Press.
- Buléon, A. et al., 1998. Starch granules : structure and biosynthesis. *International Journal of Macromolecules*, 23, pp.85–112.
- Carvalho, M., 1999. *Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de Eucalyptus globulos*. Universidade de Coimbra.
- Cohen, J. et al., 2003. *Applied Multiple Regression/Correlation Analysis for the Behavioral Sciences* 3rd ed., London: Lawrence Erlbaum Associates.
- Ek, M., Gellerstedt, G. & Henrikssoon, G., 2009. *Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 3*, Estocolmo: De Gruyter.
- Gonzalez, P. & Zaror, C., 2000. Effect of process modifications on AOX emissions from kraft pulp bleaching , using Chilean pine and eucalyptus. *Journal of Cleaner Production*, 8(3), pp.233–241.
- Hiemenez, P.C. & Rajagopalan, R., 1997. *Principles of Colloid and Surface Chemistry* 3rd ed., New York: Marcel Dekker.
- Holik, H., 2006. *Handbook of Paper and Board Edited by Also of Interest :*, Weinheim: Wiley - VCH.

- Hubbe, M.A., 2000. Selecting and interpreting colloidal charge measurements. *Proc. Sci. Tech. Adv. Wet End Chem*, pp.1–26.
- Jidong, L. *et al.*, 2011. Accumulation of dissolved and colloidal substances in water recycled during papermaking. *Chemical Engineering Journal*, 168(2), pp.604–609. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.030>.
- Kroschwitz, J. & Howe-Grant, M., 1996a. *Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology*, “Paper to pigment dispersions,” New York: Interscience Publishers.
- Kroschwitz, J. & Howe-Grant, M., 1996b. *Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology*, “Pigments to powders, handling ,” New York: Interscience Publishers.
- Kroschwitz, J. & Howe-Grant, M., 1996c. *Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology*, “Silicon compounds to succinic acid and succinic anhydride,” Interscience Publishers.
- Lindstrom, T., 1991. Electrokinetics of the Papermaking Industry. In J. C. Robberts, ed. *Paper Chemistry*. Glasgow: Blackie Academic & Professional, pp. 25–35.
- Montgomery, D.C. & Runger, G.C., 2003. *Applied Statistics and Probability for Engineers* 3rd ed., New York: John Wiley and Sons.
- Shen, J. *et al.*, 2010. Carboxymethyl cellulose / alum modified precipitated calcium carbonate fillers : Preparation and their use in papermaking. *Carbohydrate Polymers*, 81(3), pp.545–553.

## Netgrafia

URL1: <http://www.papeldoprado.com/> - 17/06/2013

URL2: <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/CDD.htm> - 19/06/2013

URL3: <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/DIRD.htm> - 19/06/2013

URL4: [http://www.tradekorea.com/productdetail/P00315192/AKD\\_Emulsion\\_EXPEL\\_Series.html](http://www.tradekorea.com/productdetail/P00315192/AKD_Emulsion_EXPEL_Series.html) / - 25/06/2013

URL5: [http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta\\_potential](http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential) - 25/06/2013

URL6: [http://www.malvern.com/labeng/industry/colloids/dlvo\\_theory.htm](http://www.malvern.com/labeng/industry/colloids/dlvo_theory.htm) - 24/06/2013

URL7: <http://www.btg.com/products.asp?langage=1&apli=5&numProd=357&cat=prod> - 27/06/2013



**Anexos**



## Anexo I

Neste anexo é apresentado o protocolo experimental utilizado nas medições da demanda catiónica. Indo de encontro ao que é referido na bibliografia consultada (Hubbe, 2000) e com as especificações do equipamento utilizado para a análise da demanda catiónica, foi seguida a seguinte metodologia experimental para a análise das amostras:

I. Recolher a amostra de um dos locais identificados na Figura 11, sendo que o volume a recolher deve ser de aproximadamente 500 ml. Quando se recolhe a amostra é também necessário registar a informação do processo como por exemplo o tipo de pasta utilizado e os caudais de aditivos.

II. No laboratório deve ser filtrada uma parte da amostra por forma a que o volume de filtrado seja suficiente para lavar o equipamento e efetuar o teste.

III. Uma parte da amostra recolhida não deve ser filtrada e deve ser colocada no medidor de temperatura e pH.

IV. No caso de a amostra necessitar de diluição, esta é realizada nesta fase, estando as razões de diluição e os pontos onde esta tem de ser efetuada na Tabela 1.

V. Depois de limpo o equipamento são colocados novamente 10 ml de amostra no recipiente.

VI. Depois de a medição de potencial ter estabilizado, é adicionado titulante de carga oposta à amostra, neutralizando-a. A adição de titulante deve ser feita devagar e de forma a garantir que não se passa o ponto de viragem demasiado rápido. Após a adição de uma dada quantidade de titulante dever-se-á esperar o tempo necessário para que a medição do potencial estabilize.

VII. No final do teste todo o equipamento deve ser lavado com água destilada.

Após ser efetuado o teste é possível saber o valor da demanda catiónica da amostra através da quantidade de titulante adicionado.



## Anexo II

A análise de variância dos resultados foi efetuada com base nas medições de demanda catiónica efetuadas às amostras recolhidas em cada ponto. Cada amostra (pelo menos 6) foi sujeita a 2 medições (ensaios). Nos quadros de a) a j) da Tabela 9 encontram-se os valores das medições em cada ponto, bem como alguns parâmetros estatísticos.

**Tabela 9** - Tabela de dados e resultados de variância.

a) Ponto A

Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Soma	Média	Desvio Padrão	Variância	Variância	DP
1	17	15,5	32,5	16,25	1,061	1,125		
2	15	11,5	26,5	13,25	2,475	6,125		
3	22	22	44	22	0,000	0		
4	29,7	29,7	59,4	29,7	0,000	0	1,208	1,099
5	17,6	17,6	35,2	17,6	0,000	0		
6	3	3	6	3	0,000	0		

b) Ponto B

Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Soma	Média	Desvio Padrão	Variância	Variância	DP
1	17	15,5	32,5	16,25	1,061	1,125		
2	15	11,5	26,5	13,25	2,475	6,125		
3	22	22	44	22	0,000	0		
4	29,7	29,7	59,4	29,7	0,000	0	1,208	1,099
5	17,6	17,6	35,2	17,6	0,000	0		
6	3	3	6	3	0,000	0		

c) Ponto C

Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Soma	Média	Desvio Padrão	Variância	Variância	DP
1	6,8	6,5	13,3	6,65	0,212	0,045		
2	18,3	17,1	35,4	17,7	0,849	0,72		
3	11,3	9,7	21	10,5	1,131	1,28		
4	11,7	12,1	23,8	11,9	0,283	0,08	0,451	0,671
5	9,8	8,8	18,6	9,3	0,707	0,5		
6	3,1	3,5	6,6	3,3	0,283	0,08		

d) Ponto D

Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Soma	Média	Desvio Padrão	Variância	Variância	DP
1	4,4	4,5	8,9	4,45	0,071	0,005		
2	3,7	3,7	7,4	3,7	0,000	0		
3	3,9	3,8	7,7	3,85	0,071	0,005		
4	5,8	4,7	10,5	5,25	0,778	0,605	0,103	0,321
5	1,4	1,5	2,9	1,45	0,071	0,005		
6	0,8	0,8	1,6	0,8	0,000	0		

e) Ponto E

Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Soma	Média	Desvio Padrão	Variância	Variância	DP
1	4,9	4,4	9,3	4,65	0,354	0,125		
2	3,1	2,8	5,9	2,95	0,212	0,045		
3	6,2	5	11,2	5,6	0,849	0,72		
4	4,4	4,1	8,5	4,25	0,212	0,045	0,975	0,987
5	2,1	1,9	4	2	0,141	0,02		
6	1,1	0,9	2	1	0,141	0,02		

f) Ponto F

Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Soma	Média	Desvio Padrão	Variância	Variância	DP
1	6,5	6,6	13,1	6,55	0,071	0,005		
2	7,4	7,5	14,9	7,45	0,071	0,005		
3	3,6	3,4	7	3,5	0,141	0,02		
4	3,8	3,9	7,7	3,85	0,071	0,005	0,007	0,082
5	1,4	1,4	2,8	1,4	0,000	0		
6	0,5	0,6	1,1	0,55	0,071	0,005		

g) Ponto G

Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Soma	Média	Desvio Padrão	Variância	Variância	DP
1	5,3	6,3	11,6	5,8	0,707	0,5		
2	3,2	3,2	6,4	3,2	0,000	0		
3	2,4	3,4	5,8	2,9	0,707	0,5		
4	2,2	1,1	3,3	1,65	0,778	0,605	0,275	0,524
5	1,5	1,8	3,3	1,65	0,212	0,045		
6	0,9	0,9	1,8	0,9	0,000	0		

h) Ponto H

Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Soma	Média	Desvio Padrão	Variância	$\overline{\text{Variância}}$	$\overline{\text{DP}}$
1	3575,4	3625,9	7201,3	3600,7	35,709	1275,125		
2	4312,7	4282,4	8595,1	4297,6	21,425	459,045		
3	2242,2	2454,3	4696,5	2348,3	149,977	22493,21		
4	2090,7	2040,2	4130,9	2065,5	35,709	1275,125	3805,518	61,689
5	2252,3	2252,3	4504,6	2252,3	0	0		
6	1292,8	1333,2	2626	1313	28,567	816,08		
7	110	135,3	245,3	122,65	17,89	320,045		

i) Ponto I

Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Soma	Média	Desvio Padrão	Variância	$\overline{\text{Variância}}$	$\overline{\text{DP}}$
1	4,2	4,3	8,5	4,25	0,071	0,005		
2	4,5	4,4	8,9	4,45	0,071	0,005		
3	2,4	2,1	4,5	2,25	0,212	0,045		
4	5,9	5,5	11,4	5,7	0,283	0,08	0,089	0,298
5	3,6	2,7	6,3	3,15	0,636	0,405		
6	5	5,4	10,4	5,2	0,283	0,08		
7	1,5	1,5	3	1,5	0,000	0		

j) Ponto J

Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Soma	Média	Desvio Padrão	Variância	$\overline{\text{Variância}}$	$\overline{\text{DP}}$
1	81,4	78,1	159,5	79,75	2,333	5,445		
2	97,9	111,1	209	104,5	9,334	87,12		
3	88	106,7	194,7	97,35	13,223	174,845	66,348	8,145
4	62,7	56,1	118,8	59,4	4,667	21,78		
5	60,5	73,7	134,2	67,1	9,334	87,12		
6	52,8	59,4	112,2	56,1	4,667	21,78		



## Anexo III

No decorrer da realização deste trabalho foram realizadas representações gráficas com vista a encontrar tendências nos dados recolhidos. Neste anexo são apresentados, para cada ponto de amostragem, os gráficos que **não** revelaram qualquer tendência. No caso das águas coladas que dão entrada no *pulper*, esses gráficos encontram-se nas Figuras 30 e 31.

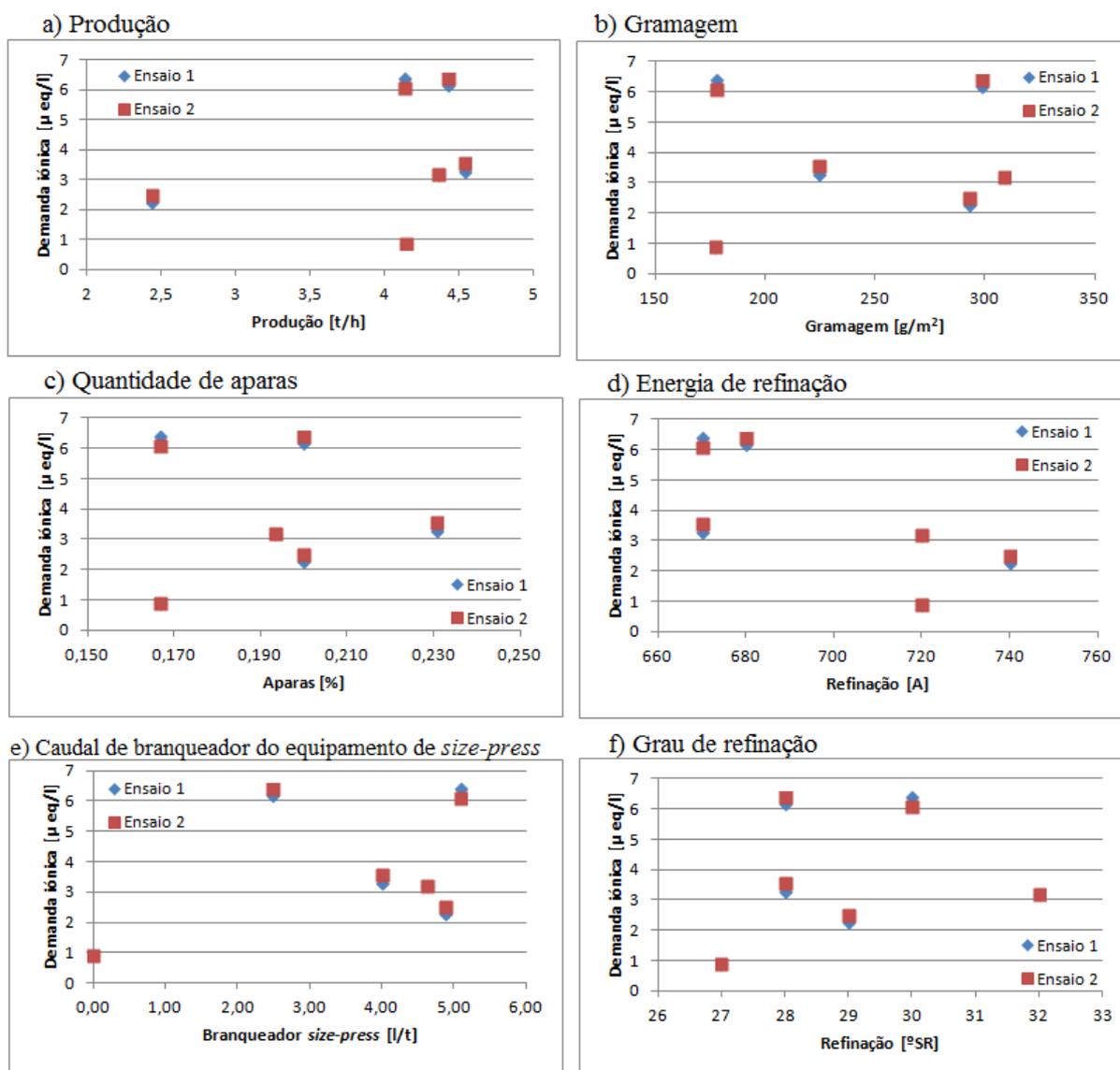


Figura 30 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem A.

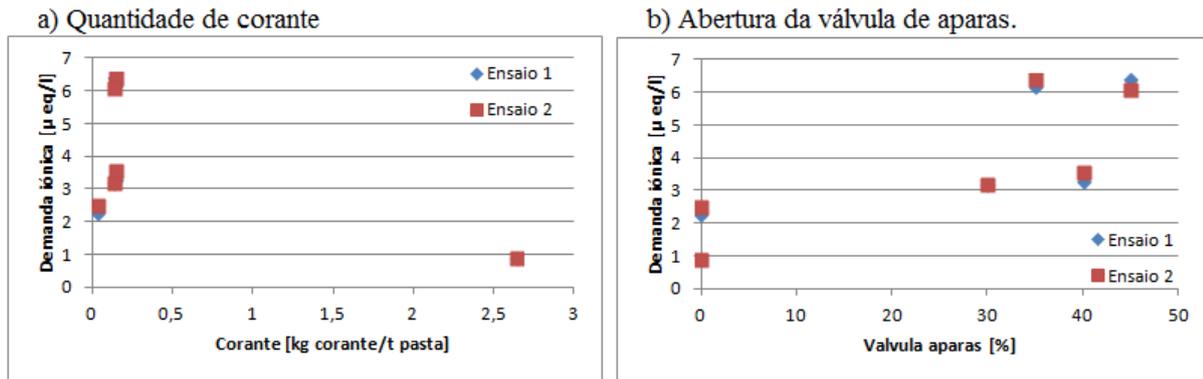


Figura 31 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem A.

Para as amostras retiradas à saída do refinador foram obtidos os gráficos presentes nas Figuras 32 e 33.

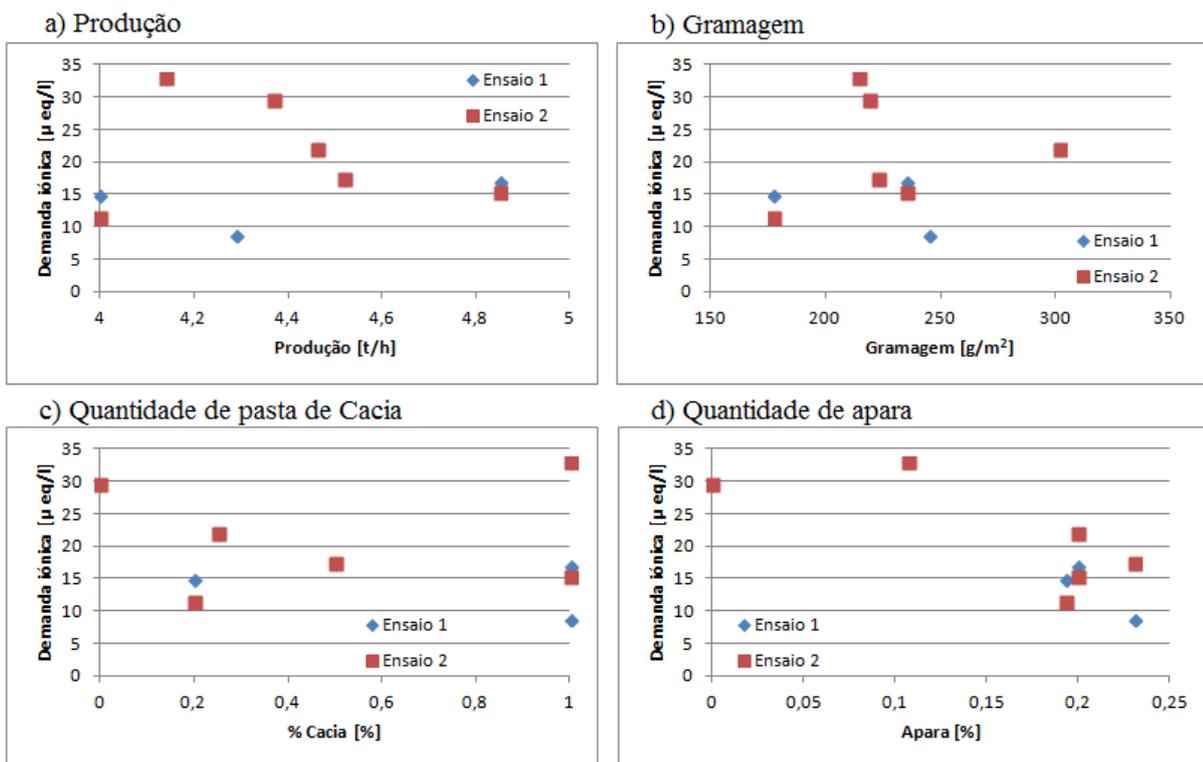
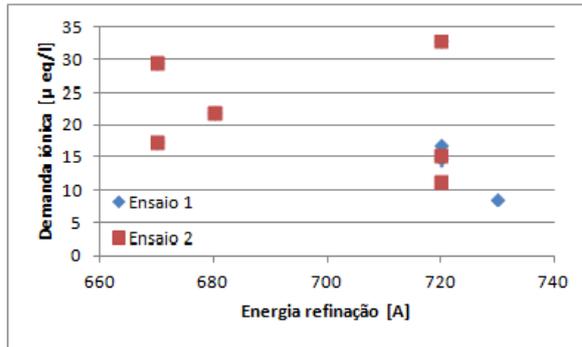
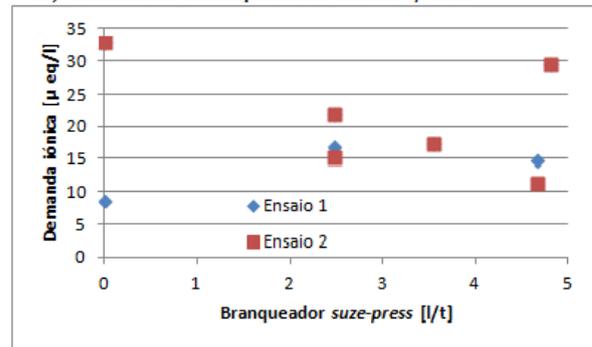


Figura 32 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem B.

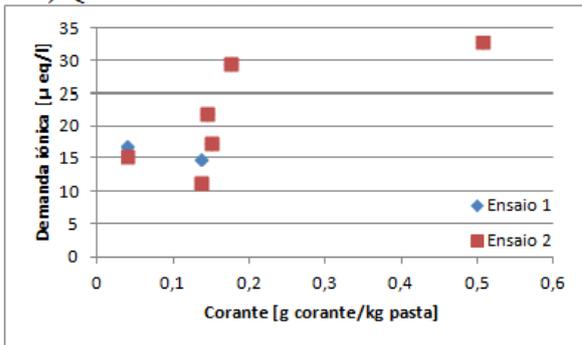
a) Energia de refinação



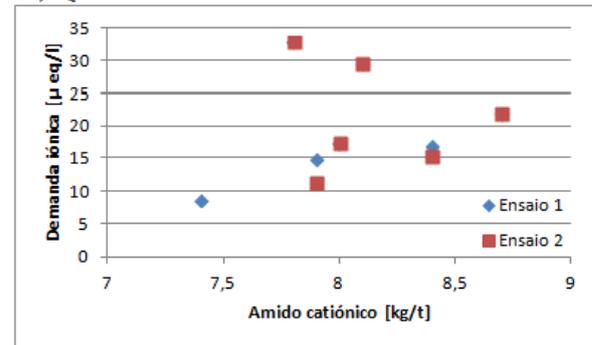
b) Caudal de branqueador da *size-press*



c) Quantidade de corante



d) Quantidade de amido catiónico



e) Abertura da válvula de aparas

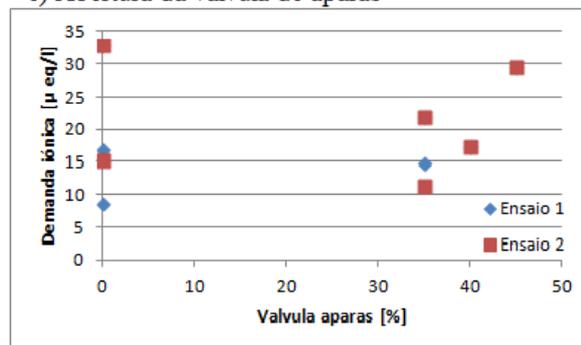


Figura 33 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem B.

As amostras recolhidas na caixa de nível que não revelaram tendências estão também neste anexo e encontram-se nas Figuras 34 e 35.

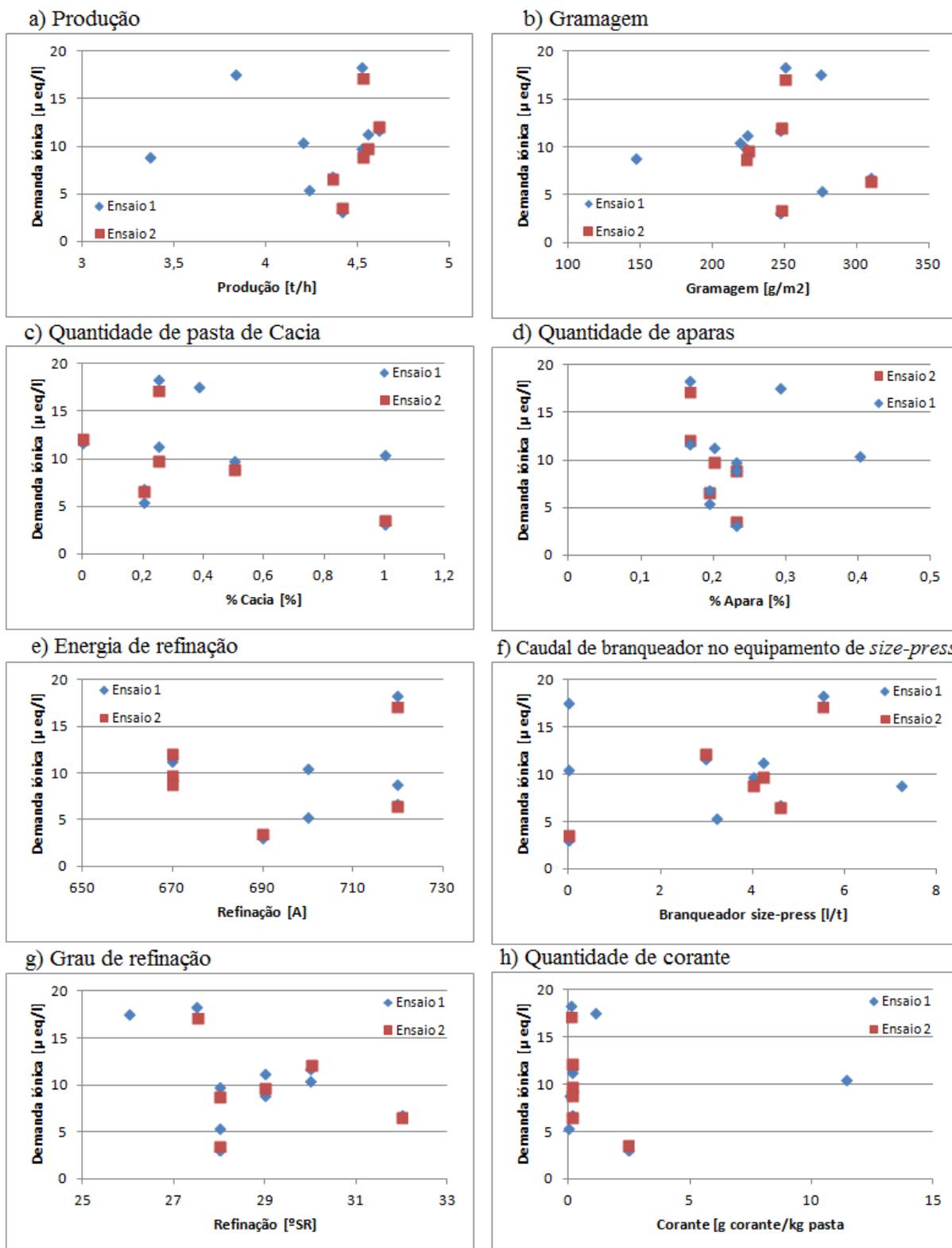


Figura 34 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem C.

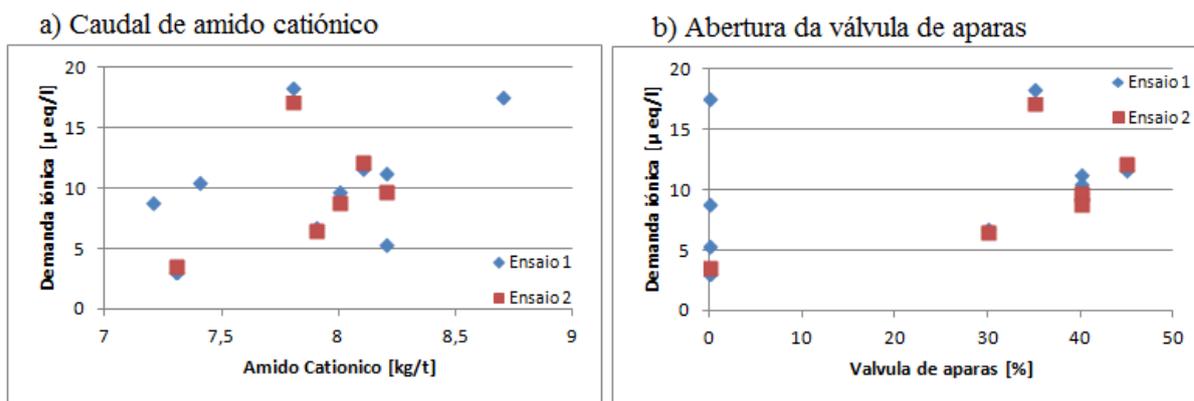


Figura 35 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem C.

Os parâmetros recolhidos na caixa de chegada da mesa de formação superior (ponto de amostragem D), encontram-se nas Figuras 36 e 37.

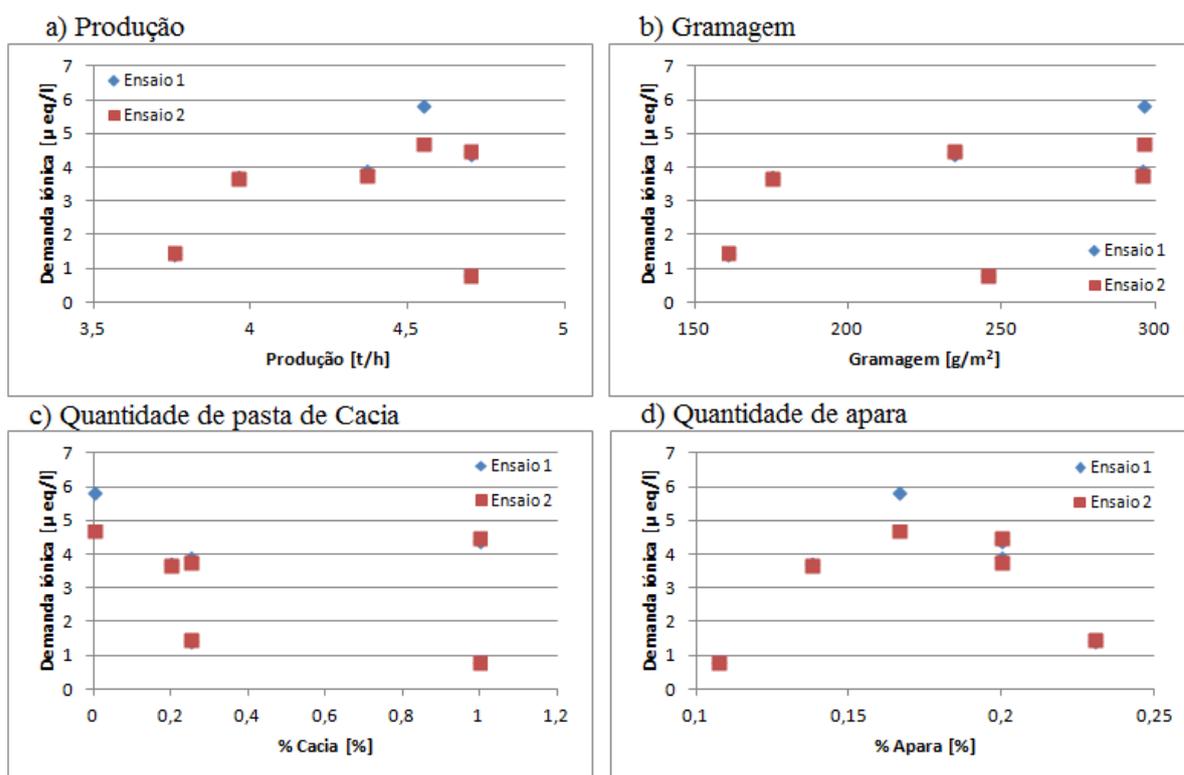


Figura 36 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem D.

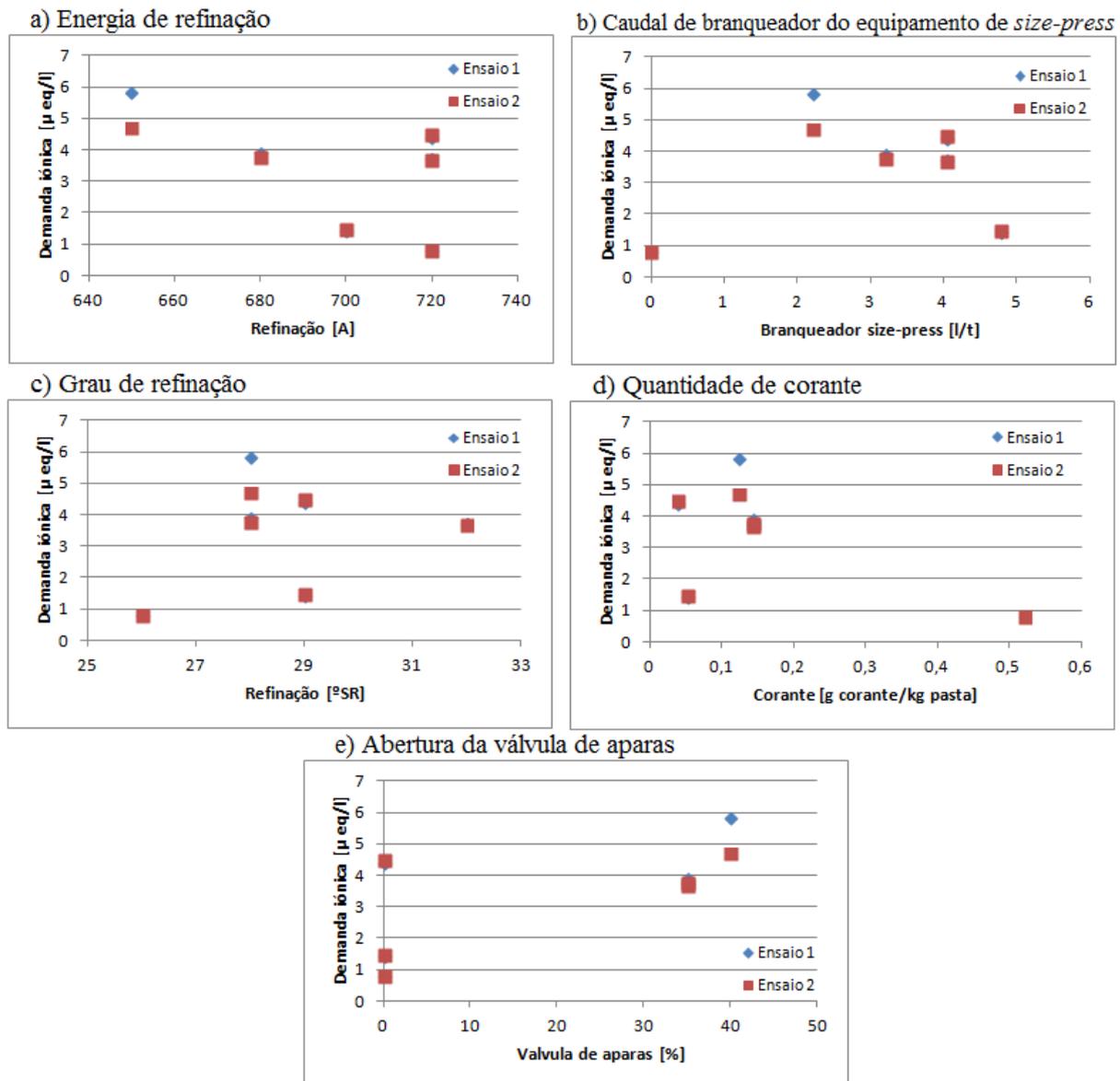


Figura 37 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem D.

Para a caixa de chegada da mesa de formação inferior não foi obtida qualquer correlação, pelo que as representações gráficas obtidas neste ponto de amostragem se encontram nas Figuras 38 e 39.

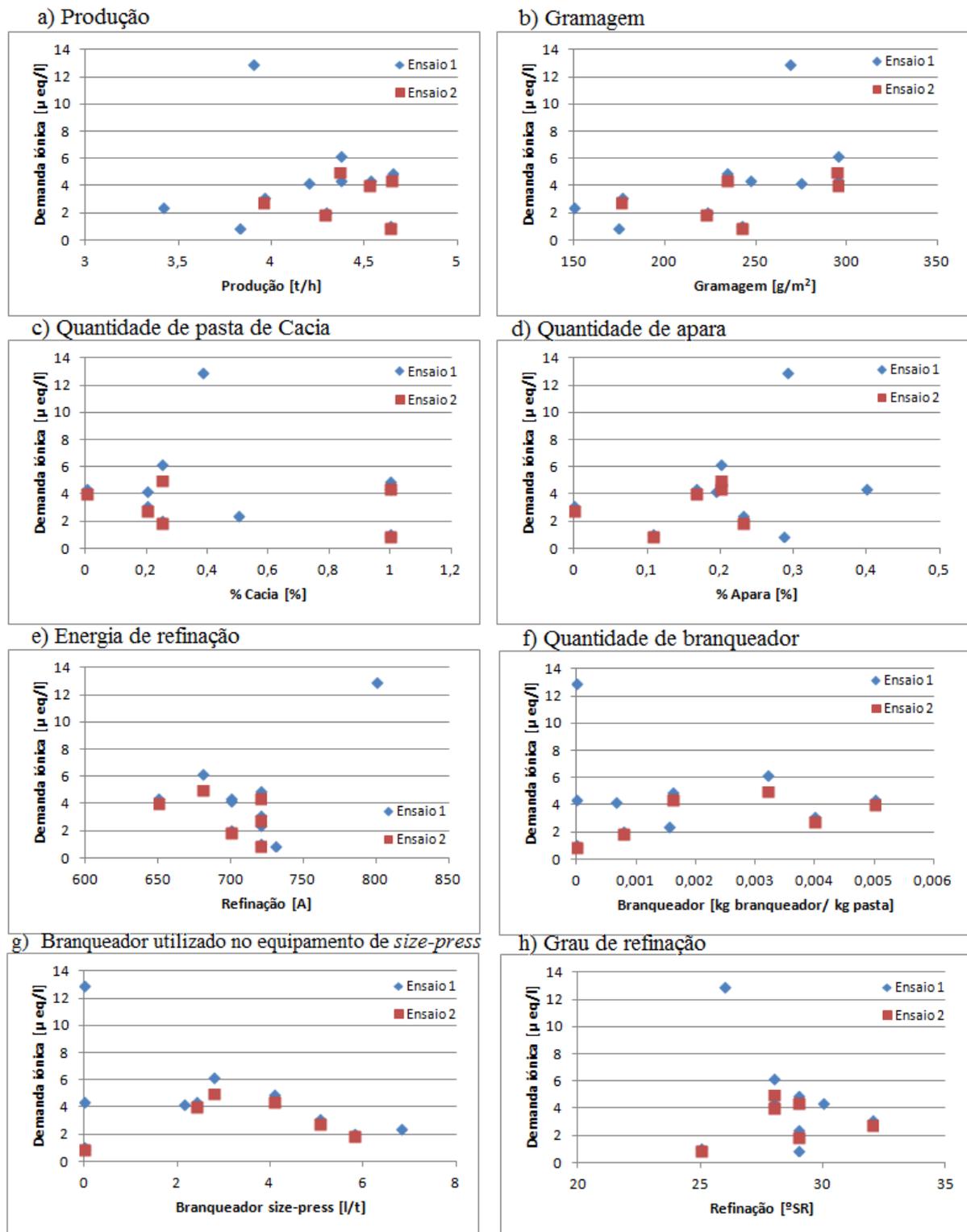


Figura 38 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem E.

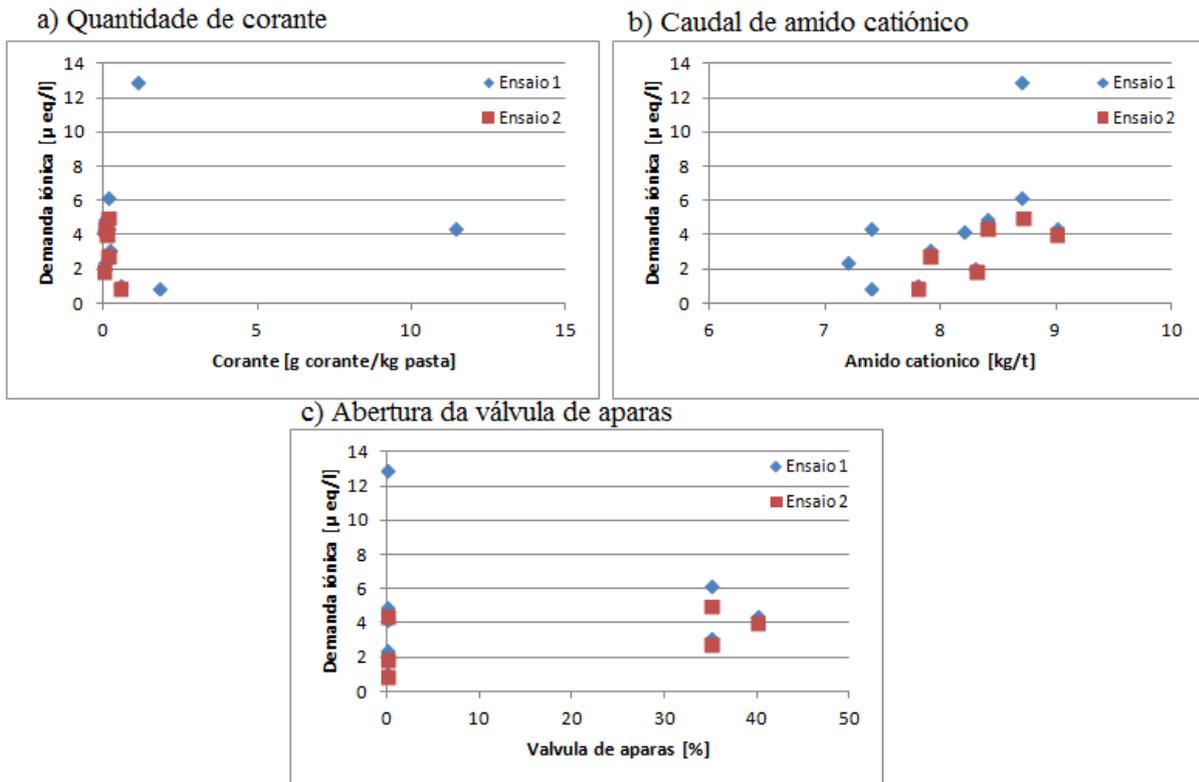


Figura 39 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem E.

As amostras recolhidas nas águas drenadas na mesa de formação superior só revelaram uma tendência na quantidade de branqueador utilizado, pelo que as restantes representações gráficas se encontram nas Figuras 40 e 41.

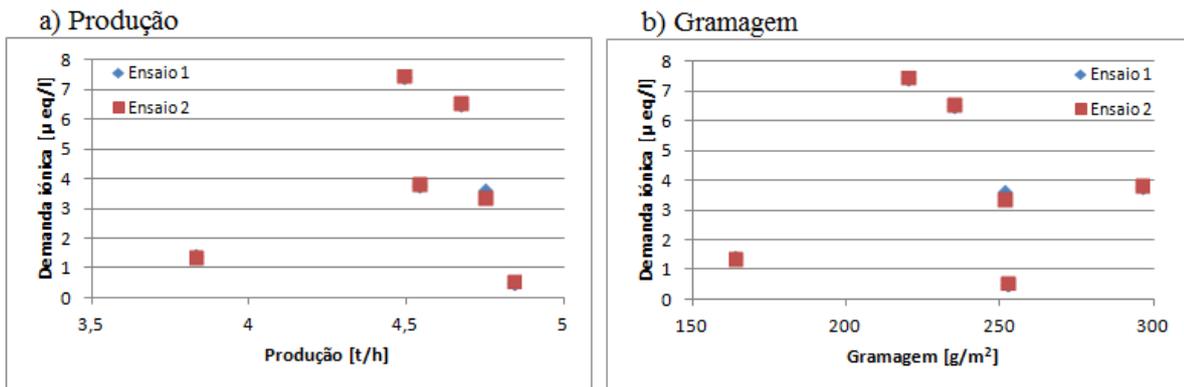


Figura 40 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem F.

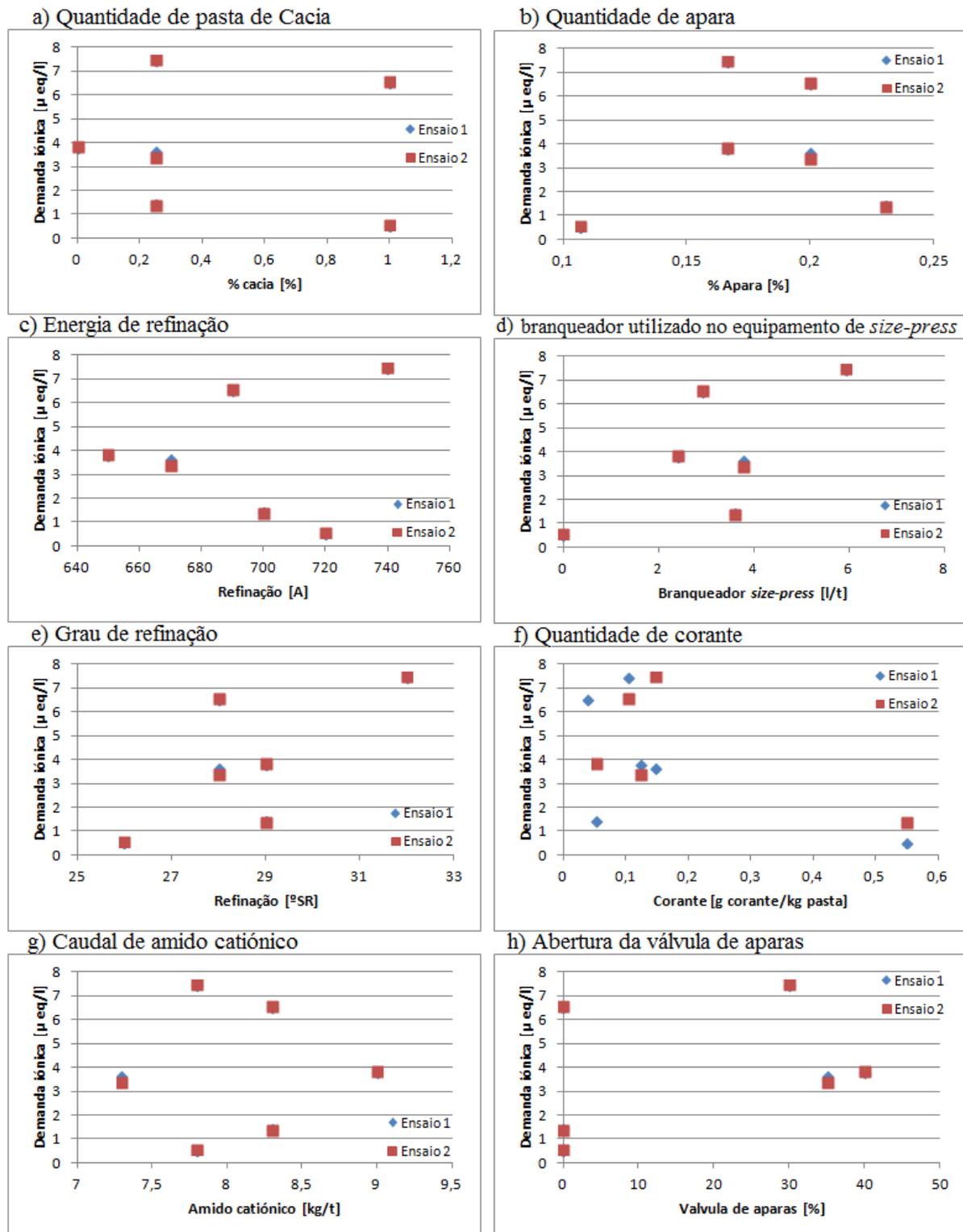


Figura 41 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem F.

À semelhança do que acontece na caixa de chegada da mesa de formação inferior, também as águas drenadas da mesa de formação inferior (ponto de amostragem G) não revelaram qualquer tendência, pelo que as representações gráficas efetuadas com os dados recolhidos das amostras aí retiradas encontram-se nas Figuras 42 e 43.

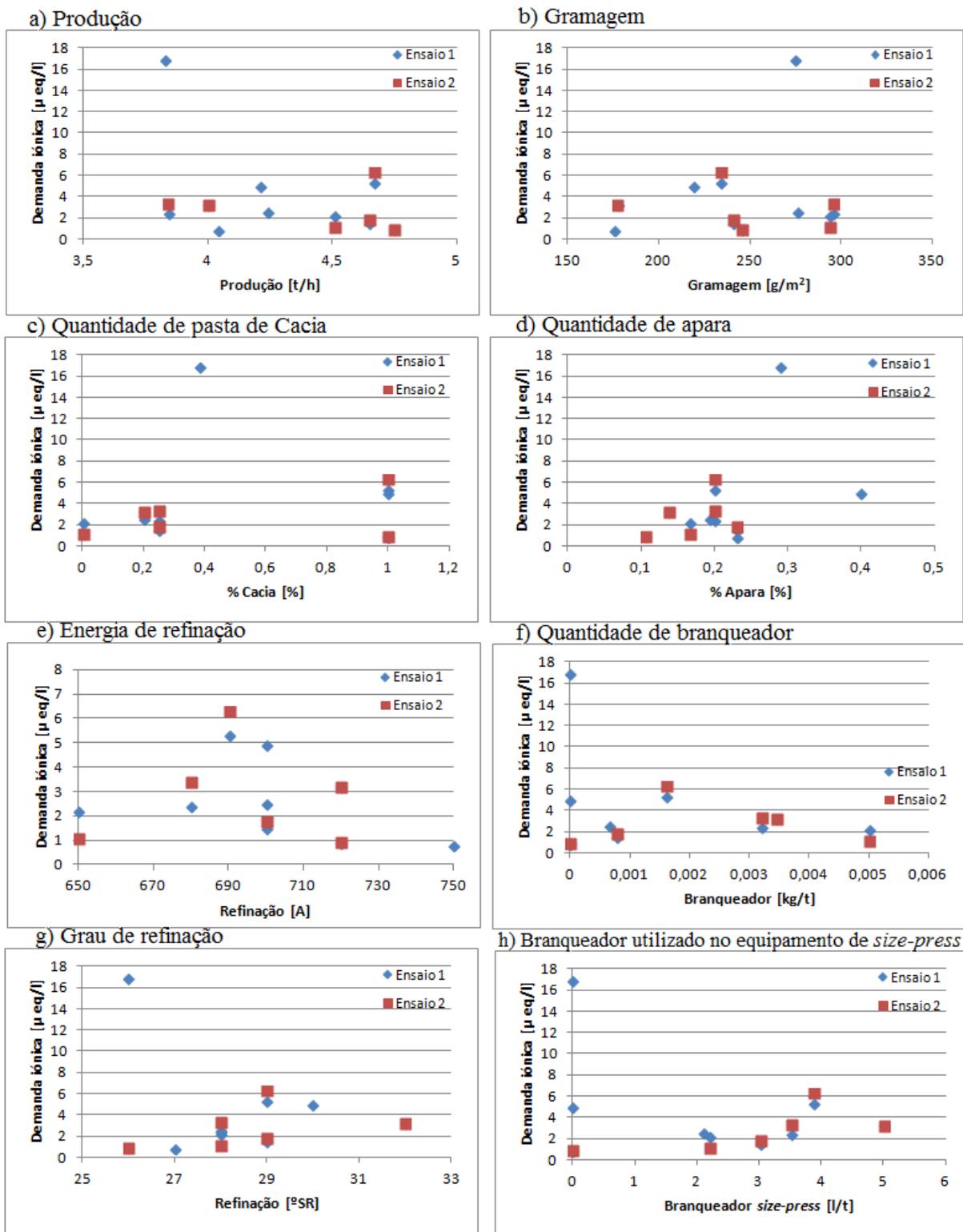


Figura 42 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem G.

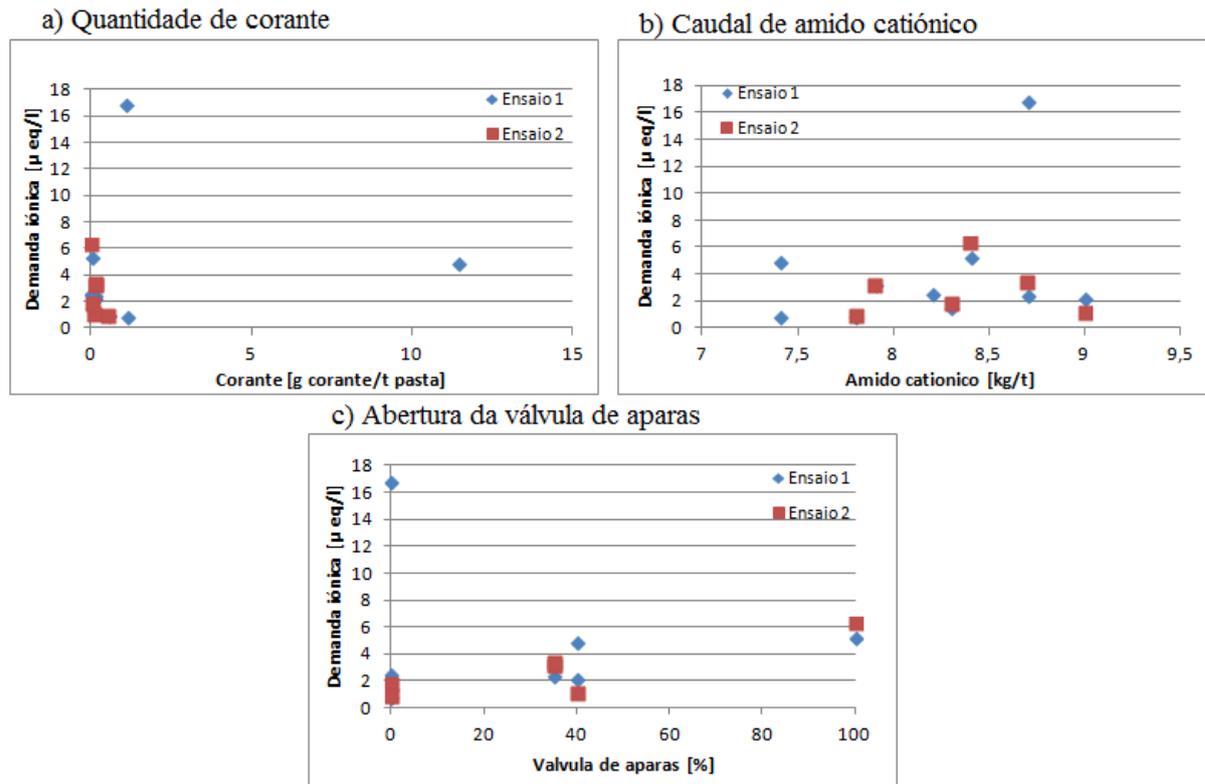


Figura 43 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem G.

O retorno do equipamento de *size-press* somente evidenciou uma tendência no seu caudal de branqueador. As representações dos valores da demanda catiónica obtidos em função dos restantes parâmetros encontram-se nas Figuras 44 e 45.

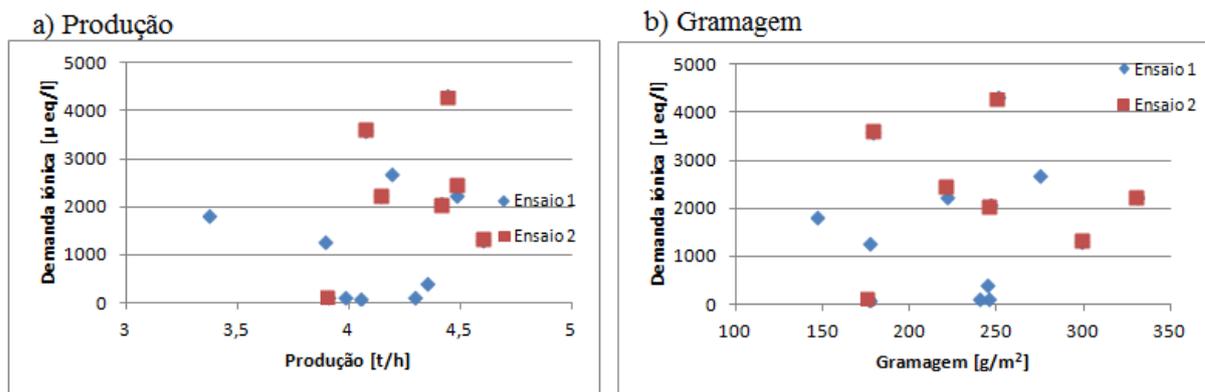


Figura 44 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem H.

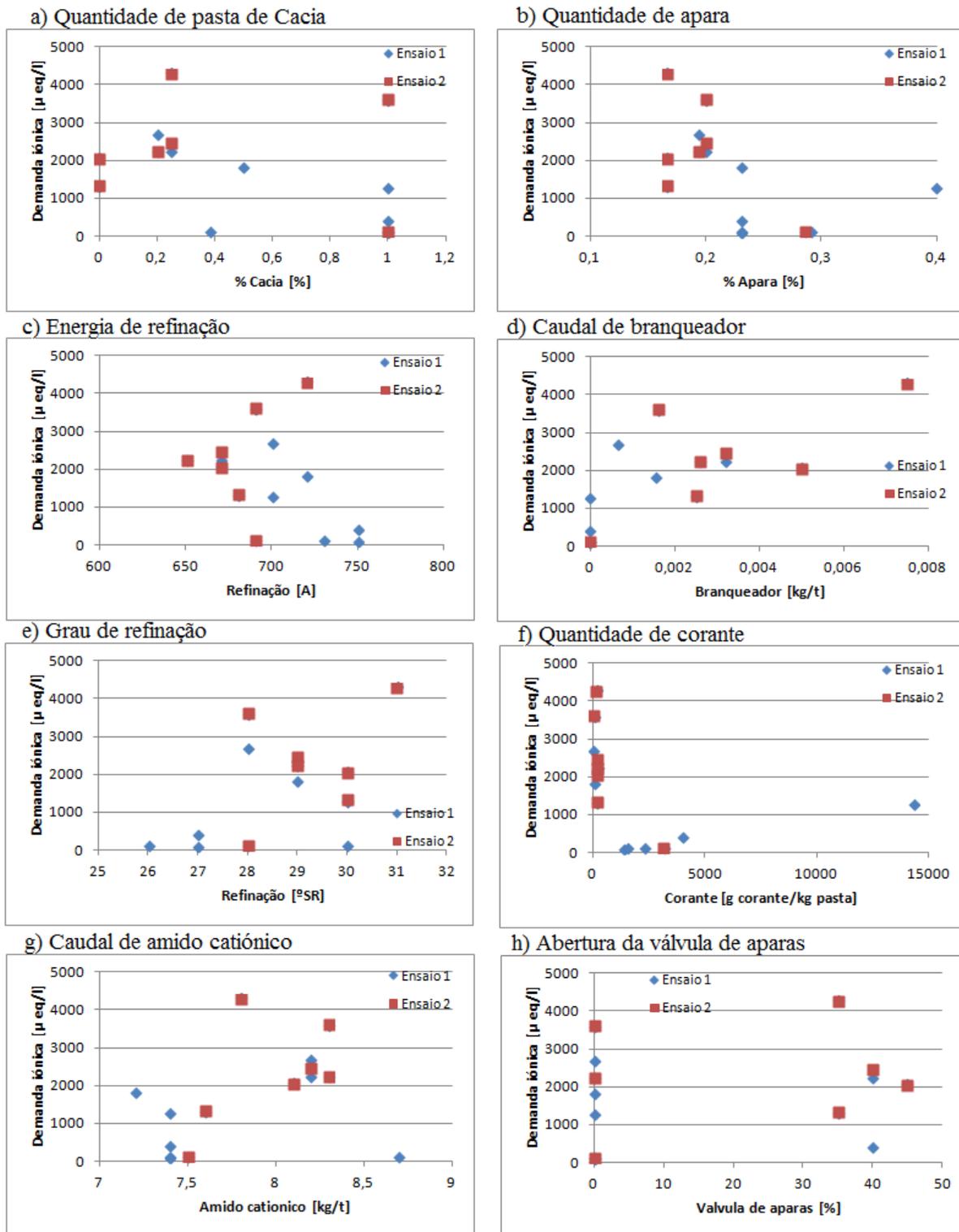


Figura 45 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem H.

Na água recolhida à entrada da estação de tratamento de águas (ETA) foi possível observar algumas tendências. Contudo, houve parâmetros onde tal não foi possível e que estão apresentados na Figura 46.

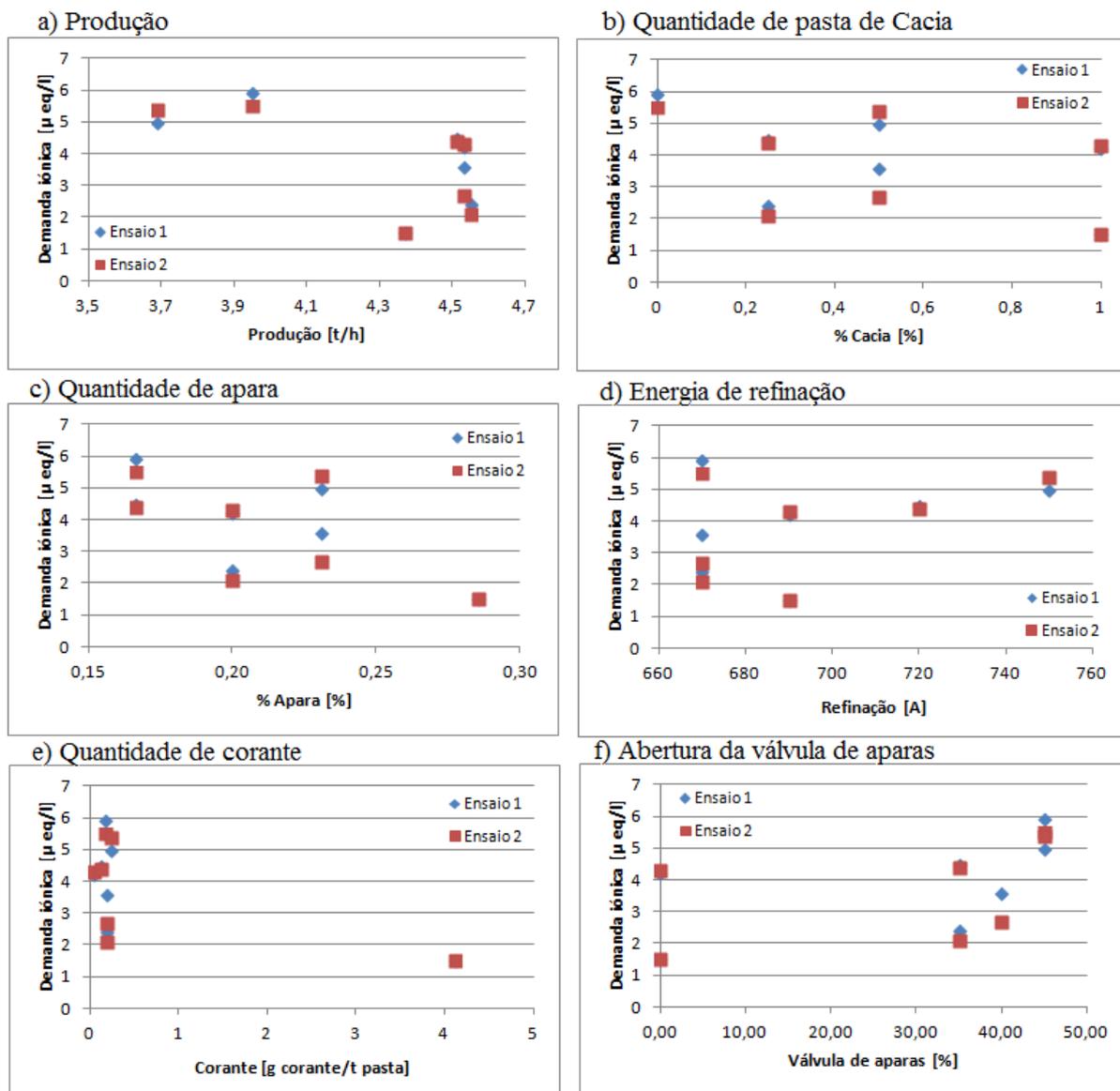


Figura 46 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem I.

Por fim, as amostra recolhidas no tanque de diluição de carbonato de cálcio têm as suas representações gráficas nas Figuras 47 e 48.

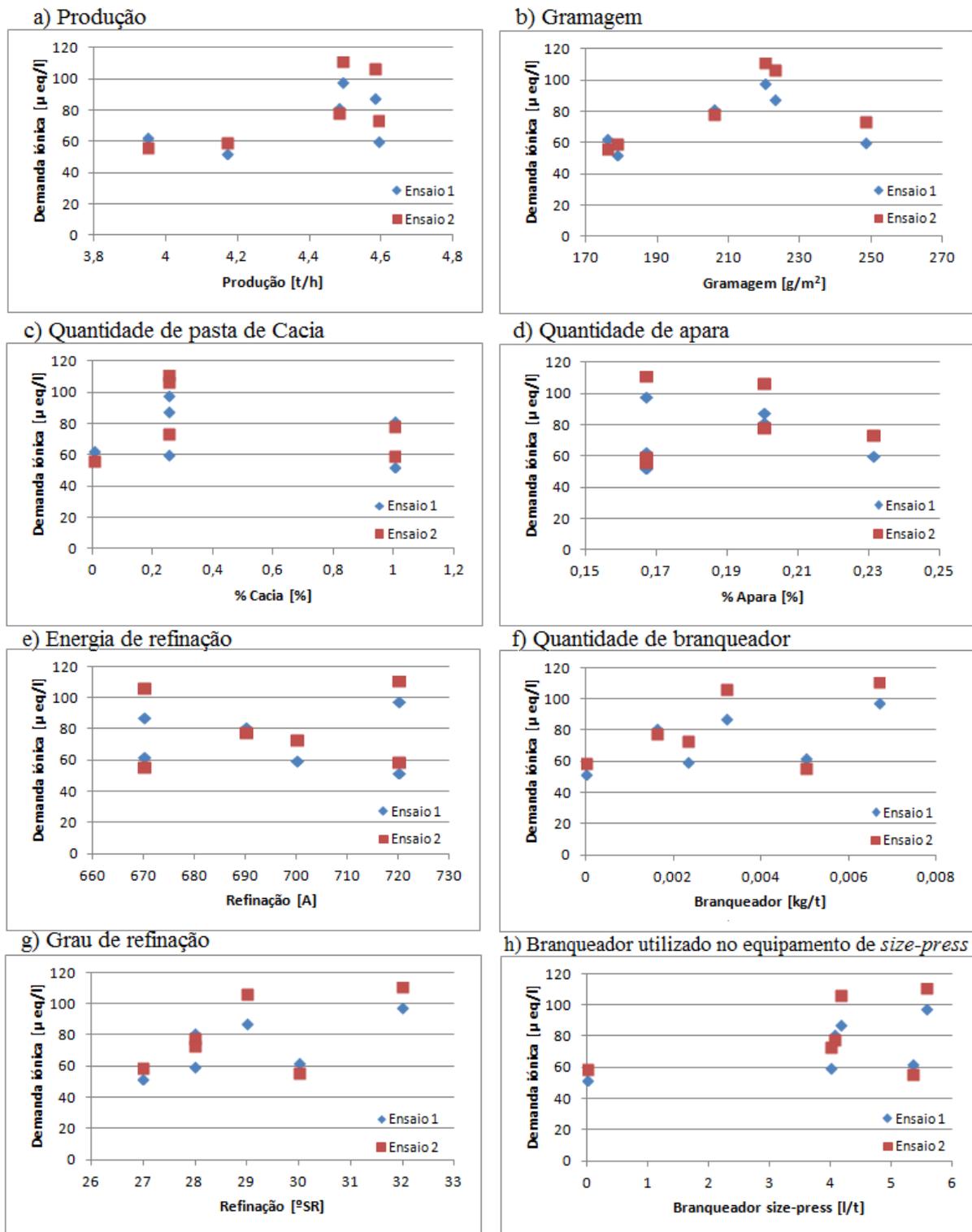


Figura 47 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem J.

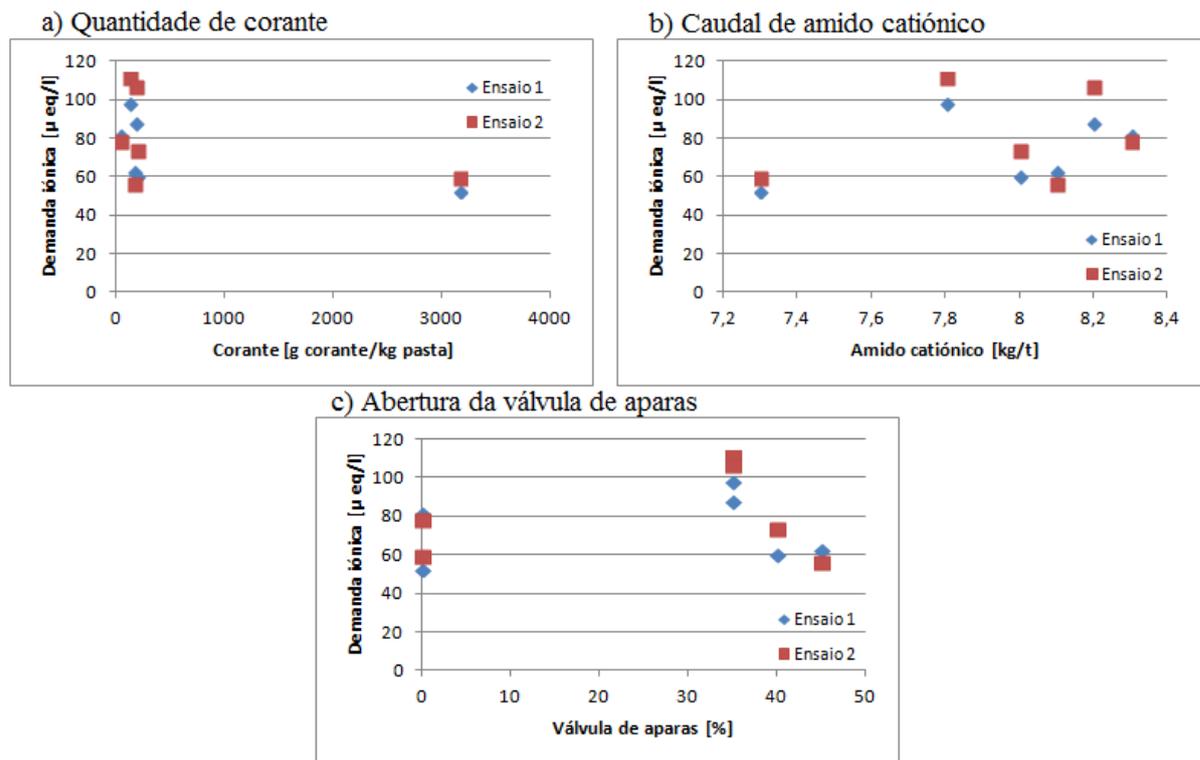


Figura 48 - Parâmetros que não revelaram tendências no ponto de amostragem J.