



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química

Área de Concentração
Sistemas de Processos Químicos e Informática



BALANÇO DE ELEMENTOS NÃO PROCESSÁVEIS EM UMA FÁBRICA DE CELULOSE

Autor: Ronald Laauser Emunds

Orientador: Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo

Co-Orientador: Prof. Dr. Marcelo Cardoso

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – SP
Julho/2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Em87b Emunds, Ronald Laauser
 Balanço de elementos não processáveis em uma fábrica
 de celulose / Ronald Laauser Emunds. --Campinas, SP: [s.n.],
 2010.

 Orientadores: José Vicente Hallak d'Angelo, Marcelo
 Cardoso.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Polpação alcalina por sulfato. 2. Balanço. I. d'Angelo,
 José Vicente Hallak. II. Cardoso, Marcelo. III. Universidade
 Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.
 IV. Título.

Título em Inglês: Non process elements balance in a pulp mill

Palavras-chave em Inglês: Alkaline sulfate pulping, Balance

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Danyella de Oliveira Perissotto, Roger Josef Zemp

Data da defesa: 14/07/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

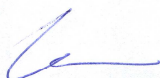
“Balanço de Elementos Não Processáveis em uma Fábrica de Celulose”

Autor: Ronald Laauser Emunds

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 14 de julho de 2010 pela
banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:



Dr.ª Danyella Oliveira Perissotto
Consórcio Paulista de Papel e Celulose - CONPACEL

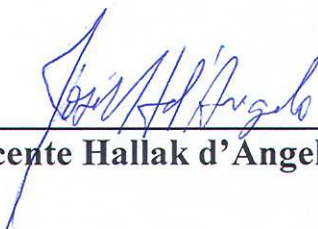


Prof. Dr. Roger Josef Zemp
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo - Orientador
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

**Este exemplar corresponde à versão final da
Dissertação de Mestrado em Engenharia Química
defendida por Ronald Laauser Emunds e aprovada
pela banca examinadora em 14 de julho de 2010.**

A handwritten signature in blue ink, reading "José Vicente Hallak d'Angelo", is written over a horizontal line.

Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo – FEQ/UNICAMP

À minha esposa Joseane
pela paciência e pelo apoio dado durante
a execução deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família por me ensinar que a disciplina e a retidão de caráter são valores essenciais para o crescimento de qualquer ser humano.

Em especial, agradeço ao meu orientador, Prof. José Vicente Hallak d'Angelo, pelos ensinamentos fornecidos, pelo apoio e pela amizade e também ao Prof. Marcelo Cardoso, co-orientador desse trabalho.

Agradeço também aos meus ex-colegas da Conpacel que tanto me auxiliaram na elaboração deste trabalho.

Resumo

Elementos não processáveis são definidos como sendo elementos cujos compostos não participam ativamente das diversas etapas do processo, porém seu acúmulo traz como consequência inúmeros distúrbios operacionais, tendo em vista a formação de compostos indesejáveis. O aumento das pressões ambientais sobre a indústria de um modo geral, fez com que a mesma iniciasse esforços no sentido de promover a diminuição das emissões de seus efluentes hídricos e gasosos, bem como a diminuição da captação de água, o que acarretou em acúmulo de elementos não processáveis. Este trabalho tem como objetivo estabelecer um balanço dos principais elementos não processáveis de uma fábrica de celulose avaliando o impacto dos resultados no processo. Análises para determinação da concentração dos elementos foram realizadas, além da validação do balanço elaborado mediante a comparação do mesmo com dados operacionais de processo. Verifica-se que a madeira utilizada na fabricação de celulose é a maior fonte destes elementos ao processo.

PALAVRAS-CHAVE: Elementos não processáveis; processo Kraft; ciclo de recuperação; balanço.

Abstract

Non process elements are defined as the elements bonded to chemical compounds that do not actively participate on pulp production process steps, but the increasing concentration of these elements can cause many operational problems due to the formation of undesirable chemical compounds. The environmental stress from the society has forced industries to make efforts in order to close their process, minimizing effluent discharge and water consumption, causing the non process elements concentration to build up. The main objective of this work is to make a non process elements mass balance on a pulp mill evaluating the extension of the non process elements concentration build up on the process. Chemical analysis were done to determine the non process elements concentrations in different points of the process done and mass balance data were confirmed with data taken from the process. The results have shown that wood is the main source of non process elements.

KEY-WORDS: non process elements, kraft process, recovery cycle, balance.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XI
NOMENCLATURA	XII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 - INTRODUÇÃO	1
1.2 - JUSTIFICATIVA	1
1.3 - OBJETIVOS DO TRABALHO	4
1.4 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
CAPÍTULO 2 – DESCRIÇÃO DO PROCESSO KRAFT.....	8
2.1 – DESCRIÇÃO GERAL DO PROCESSO	8
2.1 - CONPACEL	14
2.1.1 - LINHA DE FIBRAS	15
2.1.2 - CICLO DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA	15
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 - ELEMENTOS NÃO PROCESSÁVEIS.....	18
3.2. INCRUSTAÇÕES EM EQUIPAMENTOS	20
3.3 - DIMINUIÇÃO DA REATIVIDADE DA CAL E FORMAÇÃO DE COLAGENS NO INTERIOR DO FORNO DE CAL	28
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1. IDENTIFICAÇÃO DO PROBLEMA.....	30
4.2. COLETA DE AMOSTRAS E LEVANTAMENTO DE DADOS DO PROCESSO.....	31
4.2.1 <i>Medidas experimentais</i>	32
4.3. BALANÇO DE MASSA	34
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1 – CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS NÃO PROCESSÁVEIS.....	46
5.2 - ANÁLISE DOS RESULTADOS FRENTE A LIMITES ENCONTRADOS NA LITERATURA	57
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
ANEXOS	66

Lista de Figuras

FIGURA 2.1: DIAGRAMA DE BLOCOS REPRESENTANDO O PROCESSO KRAFT DE FABRICAÇÃO DE CELULOSE. .	8
FIGURA 2.2: EVAPORADOR DE FILME ASCENDENTE (GRACE, 1989).	11
FIGURA 2.3: EVAPORADOR DE FILME DESCENDENTE (GRACE, 1989).	11
FIGURA 2.4: EVAPORAÇÃO DE MÚLTIPLO EFEITO (GRACE, 1989).	12
FIGURA 3.1 – INTERSECÇÃO ENTRE A LINHA DE CONCENTRAÇÃO DE ÁLCALI DO LICOR VERDE COM A SOLUBILIDADE DA PIRSSONITA (FREDERICK, KRISHAN E AYERS,1990).	26
FIGURA 4.1: DIAGRAMA DE BLOCOS DO VOLUME DE CONTROLE SOBRE O QUAL O ACÚMULO DE NPES FOI ESTUDADO.	34
FIGURA 5.1: BALANÇO DE MASSA PARA A CORRENTE DE LICOR PRETO FRACO.	53
FIGURA 5.2: BALANÇO DE MASSA PARA A CORRENTE DE LAMA DE CAL.	53

Lista de Tabelas

TABELA 1.1 – MAIORES PRODUTORES MUNDIAIS DE CELULOSE E PAPEL EM 2008.	2
TABELA 3.1: ELEMENTOS NÃO PROCESSÁVEIS (NPES), FONTES DE ENTRADA E OS PRINCIPAIS PROBLEMAS OCACIONADOS PELO ACÚMULO DESTES NO PROCESSO “KRAFT”	19
TABELA 4.1 – DESCRIÇÃO DAS CORRENTES DO PROCESSO.....	35
TABELA 5.1: CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO EM MG/KG NAS AMOSTRAS COLETADAS.....	47
TABELA 5.2: CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO EM MG/KG NAS AMOSTRAS COLETADAS.	47
TABELA 5.3: CONCENTRAÇÃO DE SILÍCIO EM MG/KG NAS AMOSTRAS COLETADAS.	48
TABELA 5.4: CONCENTRAÇÃO DE CÁLCIO EM MG/KG NAS AMOSTRAS COLETADAS.	48
TABELA 5.5: CONCENTRAÇÃO DE POTÁSSIO EM MG/KG NAS AMOSTRAS COLETADAS.	49
TABELA 5.6: CONCENTRAÇÃO DE MAGNÉSIO EM MG/KG NAS AMOSTRAS COLETADAS	49
TABELA 5.7: CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS EM CORRENTES QUE FORAM ANALISADAS APENAS UMA VEZ (MG/KG).	50
TABELA 5.8: DADOS DE ENTRADA PARA O BALANÇO DE MASSA.....	51
TABELA 5.9: VAZÕES MÁSSICAS (KG/H) DOS NPES NA MADEIRA DE ALIMENTAÇÃO AO DIGESTOR.....	51
TABELA 5.10: VAZÕES MÁSSICAS (KG/H) DOS NPES NO LICOR BRANCO DE ALIMENTAÇÃO AO DIGESTOR....	51
TABELA 5.11: VAZÕES MÁSSICAS (KG/H) DOS NPES NO LICOR PRETO FRACO PARA EVAPORAÇÃO.	52
TABELA 5.12: VAZÕES MÁSSICAS (KG/H) DOS NPES NO LICOR VERDE CLARIFICADO.	52
TABELA 5.13: VAZÕES MÁSSICAS (KG/H) DOS NPES NA LAMA DE CAL DE ALIMENTAÇÃO AO FORNO.	52
TABELA 5.14: DIFERENÇA DE CONCENTRAÇÃO DOS NPES ENTRE AS AMOSTRAS ANALISADAS DE LICOR PRETO FRACO PARA A EVAPORAÇÃO E OS VALORES OBTIDOS POR BALANÇO PARA A MESMA CORRENTE. .	54
TABELA 5.15: DIFERENÇA DE CONCENTRAÇÃO DOS NPES ENTRE AS AMOSTRAS ANALISADAS DE LICOR VERDE CLARIFICADO E OS VALORES OBTIDOS POR BALANÇO PARA A MESMA CORRENTE.	54
TABELA 5.16: DIFERENÇA DE CONCENTRAÇÃO DOS NPES ENTRE AS AMOSTRAS ANALISADAS DE LAMA DE CAL E OS VALORES OBTIDOS POR BALANÇO PARA A MESMA CORRENTE.	55
TABELA 5.17: MÉDIA DAS DIFERENÇAS PARA CADA ELEMENTO ANALISADO NAS CORRENTES VERIFICADAS.	56
TABELA 5.18: CONCENTRAÇÃO DE CÁLCIO TOTAL EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE SÓLIDOS SECOS.....	57
TABELA 5.19: CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO EM % NA CAL REQUEIMADA.	58
TABELA 5.20: CONCENTRAÇÃO DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MGO) EM % NA CAL REQUEIMADA.	59
TABELA 5.21: CONCENTRAÇÃO DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO (SiO ₂) EM % NA CAL REQUEIMADA.....	59
TABELA 5.22: CONCENTRAÇÃO DE POTÁSSIO EM % COM BASE NA QUANTIDADE DE SÓLIDOS SECOS NO LICOR PRETO FRACO ENVIADO PARA A PLANTA DE EVAPORAÇÃO.	59

NOMENCLATURA

AE_{LB}	concentração de álcali efetivo do licor branco ($\text{kg Na}_2\text{O} / \text{m}^3$);
AT	concentração de álcali total ($\text{kg Na}_2\text{O} / \text{m}^3$)
CA_{dg}	carga de álcali ao digestor ($\text{kg Na}_2\text{O}/\text{t}$)
CA_{dl}	carga de álcali ao digestor ($\text{kg Na}_2\text{O}/\text{t}$)
Cal_R	taxa de cal requeimada (t/h)
Cal_T	taxa de cal total (t/h)
Cal_v	taxa de cal virgem (t/h)
$C_{CRA/CRB}$	taxa de cinzas presentes no licor para queima (t/h)
C_{CRC}	taxa de cinzas presentes no licor para queima (t/h)
C_{EVAP}	taxa de condensado gerado na Evaporação (t/h)
C_{lav}	taxa de condensado para lavagem da polpa (t/h)
CRA	caldeira de recuperação A (aplica-se para CRB e CRC)
Cz	percentual de cinzas presente no licor preto “as fire” em relação ao total de sólidos secos (7%)
k	quantidade de licor preto utilizada na diluição do digestor = $0,6 \text{ m}^3$ de licor/ t
Ext_d	taxa de extração do digestor (t/h);
LB_d	taxa de licor branco alimentado ao digestor (t/h)
LB_{dl}	taxa de licor branco para deslignificação (t/h)
LB_{lama}	taxa de licor branco com lama (t/h)
LC	taxa de lama de cal (t/h)
$LPaf_{CRA+CRB}$	soma da quantidade de licor “as fire” para queima na CRA e CRB (tss/dia)
$LPaf_{CRC}$	taxa de licor preto “as fire” para a queima na CRC (t/h)
LP_{dil}	taxa de licor preto fraco para diluição no digestor (t/h)
LP_{EVAP}	taxa de licor preto para evaporação (t/h)
$LPv_{CRA/CRB}$	taxa de licor preto virgem para a queima na CRA/CRB (t/h)
LPv_{CRC}	taxa de licor preto virgem para a queima na CRC (t/h)
LV_B	taxa de licor verde bruto (t/h)
LV_C	taxa de licor verde clarificado (t/h)

M_{CaO}	massa molar do óxido de cálcio;
M_{CaCO_3}	massa molar do carbonato de cálcio;
M_d	taxa de madeira para alimentação do digestor (t/h)
P_{cel}	taxa de produção de celulose (t/h)
Q_{dregs}	vazão de dregs (t/h)
Q_{grits}	vazão de grits (t/h)
R_d	ritmo de digestor (t/dia)
R_{ndc}	rendimento do cozimento (%)
S_{LPC}	teor de sólidos secos no licor preto concentrado (%)
$S_{LPC-CRC}$	teor de sólidos secos no licor preto concentrado para a queima na CRC(%)
S_{LPf}	teor de sólidos secos no licor preto fraco (%)
UM	umidade da madeira (%)
α	quantidade de fundido produzida com base na quantidade de sólidos secos totais (0,44)
β	consumo específico de cal por tonelada de celulose (0,245)
φ	consumo específico de condensado por tonelada de celulose (3,80)
ρ_{LB}	massa específica do licor branco (t/m ³)
ρ_{LP}	massa específica do licor preto = 1,07 t/m ³

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 - Introdução

A indústria brasileira de celulose e papel tem alcançado posição de destaque cada vez maior na economia nacional, fazendo com que o Brasil figure entre os principais países produtores destas *commodities*. Este fato é facilmente justificado, quando comparamos as condições de produção das indústrias de celulose e papel instaladas no Brasil com as condições de produção das indústrias instaladas em outros países, principalmente no hemisfério norte. Os menores custos de produção, bem como a maior produtividade obtida no plantio da matéria-prima, fruto de incessantes pesquisas de melhoramento genético das espécies utilizadas na produção de celulose (eucalipto), são dois dos principais fatores responsáveis por este crescente avanço do setor.

No entanto, ao mesmo tempo em que o setor ganha posições de destaque, enfrenta crescentes desafios referentes à necessidade de redução dos impactos ambientais decorrentes de suas atividades. Os órgãos governamentais, bem como a sociedade civil, têm exercido papel cada vez maior no sentido de regular tanto as emissões hídricas e atmosféricas, quanto a captação de recursos hídricos das indústrias deste setor.

Cabe à comunidade científica papel fundamental neste cenário, uma vez que deve sempre trabalhar em busca de alternativas que possibilitem conjugar o desenvolvimento da indústria, com as necessidades de preservação do meio ambiente.

É neste contexto, que serão apresentados a seguir a justificativa e os objetivos deste trabalho.

1.2 - Justificativa

A indústria de celulose e papel se constitui em um setor de relevante importância para a economia brasileira. A Tabela 01 mostra que o Brasil figura como o quarto maior produtor global de celulose, com produção consolidada de

aproximadamente 12,7 milhões de toneladas em 2008, e o décimo primeiro maior produtor mundial de papel, com produção consolidada de aproximadamente 9,4 milhões de toneladas no mesmo período **(Bracelpa, 2010)**.

O Brasil também figura como primeiro produtor mundial de celulose de eucalipto, seguido pelo Chile e Uruguai.

Nos últimos dez anos, a produção de celulose no Brasil tem aumentado no ritmo médio de 6% ao ano, enquanto que a produção de papel tem apresentado crescimento médio de 3% ao ano.

Trata-se de setor que vem continuamente contribuindo positivamente no saldo da balança comercial do país. Em 2008, a diferença entre exportações e importações apresentou superávit de US\$ 4,1 bilhões, o que representa um crescimento de 23,2% em relação a 2007, devido ao aumento das exportações de celulose. Este resultado corresponde a 16,7% do saldo da balança comercial brasileira **(Bracelpa, 2010)**.

Além disso, o setor emprega atualmente quase 600 mil pessoas, cujas posições estão divididas em 68 mil empregos diretos na indústria, 47 mil empregos diretos nas florestas e 500 mil empregos indiretos. **(Bracelpa, 2010)**

Tabela 1.1 – Maiores produtores mundiais de celulose e papel em 2008.

Celulose		Papel	
País	Produção (10 ³ t)	País	Produção (10 ³ t)
1. EUA	51.479	1. EUA	79.952
2. China	21.477	2. China	79.800
3. Canadá	20.299	3. Japão	30.617
4. Brasil	12.697	4. Alemanha	22.842
5. Suécia	12.071	5. Canadá	15.756
6. Finlândia	11.720	6. Finlândia	13.126
7. Japão	10.670	7. Suécia	11.663
8. Rússia	7.430	8. Coreia do Sul	10.610
9. Indonésia	6.435	9. Itália	9.481
10. Chile	4.985	10. França	9.418
11. Índia	3.662	11. Brasil	9.409
12. Alemanha	2.902	12. Indonésia	9.203
13. Demais	26.591	13. Demais	89.035
Total Mundo	192.418	Total Mundo	390.912

Fonte: RISI (2009).

A celulose brasileira é exportada para a Europa (52%), Ásia e Oceania (27%), América do Norte (20%), América Latina (1%). O papel, por sua vez, é exportado para América Latina (61%), Europa (15%), América do Norte (12%), Ásia/ Oceania (7%) e África (5%).

Não obstante a todos os avanços do setor verificados até o momento, constata-se que o mesmo ainda apresenta potencial muito grande de crescimento no Brasil, justificado, como mencionado anteriormente, pela alta produtividade aliada ao menor custo de produção. Com relação à produção de eucalipto especificamente, podem ser destacados dois aspectos fundamentais para a existência deste potencial de crescimento. O primeiro está relacionado ao tempo de crescimento do eucalipto no Brasil, que atualmente é de seis a sete anos, contra trinta e cinco anos nos países do hemisfério norte. Além disso, o Brasil apresenta alta produtividade em plantio de eucalipto, obtendo valores de 41 m³/ha.ano, enquanto que em países como Suécia e Finlândia, a produtividade se encontra em 6 m³/ha.ano e 4 m³/ha.ano respectivamente. Cabe destacar que o Brasil apresenta o maior potencial de produtividade de eucalipto do mundo, da ordem de 70 m³/ha.ano, seguido pelo Uruguai (35 m³/ha.ano), Indonésia (30 m³/ha.ano) e Chile (30 m³/ha.ano). **(Bracelpa, 2010)**

O consumo de papel está intimamente ligado a fatores sociais da população, tal como o acesso a educação. Ao analisarmos o mercado doméstico de papel, é possível constatar que o mesmo também apresenta vasto potencial de crescimento, visto que o atual “consumo aparente per capita” brasileiro no ano de 2008 foi de 44,6 kg/habitante/ano, enquanto que o consumo na Argentina, país colocado logo acima do Brasil foi de 59,5 kg/habitante/ano no mesmo período. O “consumo aparente per capita” é definido como sendo o consumo per capita da quantidade de papel produzida no país, somadas as importações e descontadas as exportações. Apenas a título de comparação, a fim de demonstrar a potencialidade do mercado interno, cita-se o caso da Finlândia, que é líder no “consumo aparente per capita” de papel, e apresentou valor de 341,7 kg/habitante/ano em 2008. **(Bracelpa, 2010).**

Além dos dados expostos, a relevância do setor na economia nacional também é verificada através dos seguintes dados **(Bracelpa, 2010)**:

- O setor no Brasil é composto por 220 empresas, localizadas em 450 municípios, em 17 estados nas 5 regiões;
- Faturamento de R\$ 28,4 bilhões em 2008;
- Obtenção de US\$ 5,8 bilhões com exportações em 2008;
- R\$ 2,2 bilhões em impostos pagos em 2008;
- US\$ 12 bilhões em investimentos nos últimos 10 anos.

As perspectivas de investimento para o setor nos próximos anos representam volumes de capital da ordem de US\$ 13 bilhões que serão utilizados na construção de novas fábricas e no aumento de produção das fábricas existentes.

A necessidade de aliar o crescimento do setor com a redução dos impactos ambientais inerentes à atividade, como a utilização de recursos hídricos, faz com que seja necessário um desenvolvimento constante de tecnologias capazes de fazer frente a este desafio. Caracteriza-se como fruto desta demanda, a necessidade de avaliarmos as conseqüências acarretadas ao processo pela redução dos impactos ambientais.

Considerando este contexto, são apresentados a seguir os objetivos deste trabalho.

1.3 - Objetivos do trabalho

A indústria de celulose é grande consumidora de água, elemento essencial para o processamento de madeira e meio de transporte da polpa celulósica (bombeamento) entre os diversos estágios do processo. O volume e as características dos efluentes gerados pelas indústrias de celulose variam e dependem do processo de fabricação, do tipo de madeira e dos equipamentos utilizados. **(Simons, 1994 citado por Del Grande, 2004)**

Resulta do emprego intensivo de água, a necessidade de captação de um volume elevado deste recurso, bem como a conseqüente devolução do mesmo ao meio ambiente sob a forma de efluente industrial.

Nos últimos anos, novas tecnologias têm sido empregadas no sentido de reduzir a quantidade de água utilizada no processo. Estas novas tecnologias têm

se constituído basicamente de novos equipamentos e de otimizações de processo que visam basicamente à redução de perdas e descartes oriundos de suas mais diversas correntes.

No entanto, essa redução, traz consigo um efeito colateral importante ao processo de produção de celulose, que se traduz basicamente no acúmulo de elementos não processáveis, os quais são elementos presentes nos compostos que não participam das distintas etapas dos processos, porém cujo acúmulo acarreta os mais diversos distúrbios operacionais, podendo inclusive comprometer a integridade e a continuidade operacional das unidades industriais (**Emunds, 2004**).

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o impacto do acúmulo dos elementos não processáveis em algumas etapas específicas da produção de celulose, por meio de um balanço de massa das correntes de processo, apresentando alternativas para a redução dos referidos impactos.

A seguir, serão apresentados os objetivos específicos deste trabalho.

1.4 - Objetivos específicos

O processo de produção de celulose é dividido em dois processos distintos. O primeiro se relaciona à produção de celulose em si e compreende a etapa de cozimento da madeira no digestor, visando a separação da polpa celulósica dos demais constituintes da madeira, deslignificação, lavagem e branqueamento da polpa celulósica. O segundo processo compreende o ciclo de recuperação química, que tem por finalidade recuperar os compostos químicos que são utilizados na etapa de cozimento.

As etapas mais susceptíveis de sofrerem os impactos decorrentes do acúmulo dos elementos não processáveis são as etapas que constituem o ciclo de recuperação química do processo de produção de celulose.

O processo Kraft de recuperação química recupera e recicla mais de 98% dos compostos utilizados na produção de celulose, porém aproximadamente 20% destes compostos permanecem inertes consumindo energia desnecessariamente, reduzindo a capacidade dos equipamentos e causando a formação de

incrustações que comprometem a operação contínua dos mesmos. **(Chandra e Empie, 2007)**.

O primeiro objetivo específico deste trabalho é realizar um balanço dos elementos não processáveis em algumas etapas do processo de recuperação química (evaporação, caustificação e forno de cal) a fim de determinar o grau de acúmulo destes elementos e avaliar os impactos decorrentes deste acúmulo. Também será feita uma avaliação da quantidade de elementos não processáveis afluentes à etapa de cozimento a fim de relacionar o impacto que a carga destes elementos está trazendo com as informações operacionais referentes à continuidade operacional desta etapa do processo. A inclusão do cozimento da madeira como etapa a ser avaliada justifica-se por ser esta a etapa inicial de todo o processo de produção de celulose e por receber o principal insumo responsável pela admissão destes elementos ao processo (madeira).

O segundo objetivo específico é verificar a situação do processo frente a limites teóricos encontrados na literatura.

Ao final deste trabalho, pretende-se propor alternativas para a redução da quantidade circulante de elementos não processáveis.

Serão utilizadas para a realização dos balanços e simulações, planilhas eletrônicas do programa *Excel*. Este programa foi escolhido como ferramenta de trabalho, tendo em vista se constituir em programa de fácil utilização no ambiente industrial.

Para a realização do estudo a que se propõe este trabalho, foram utilizados dados do Conpacel (Consórcio Paulista de Papel e Celulose), localizada no município de Limeira, interior de São Paulo a 40 km de Campinas.

Após descrever sobre a importância da indústria de celulose para a economia brasileira, bem como os objetivos deste trabalho, será feita, no próximo capítulo, uma descrição do processo *Kraft* de produção de celulose e da fábrica que foi utilizada como cenário para o desenvolvimento do presente trabalho.

No capítulo três será apresentada uma revisão bibliográfica a respeito dos elementos não processáveis, bem como dos impactos decorrentes do acúmulo destes elementos.

No capítulo quatro, serão descritos os materiais e a metodologia empregada na realização deste trabalho.

No capítulo cinco, serão apresentados os resultados obtidos e serão feitas discussões sobre estes resultados.

No capítulo seis, serão apresentadas as conclusões deste trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 – DESCRIÇÃO DO PROCESSO KRAFT

2.1 – Descrição geral do processo

Na Figura 2.1 é apresentado um diagrama de blocos com a intenção de representar em linhas gerais o processo Kraft de fabricação de celulose.

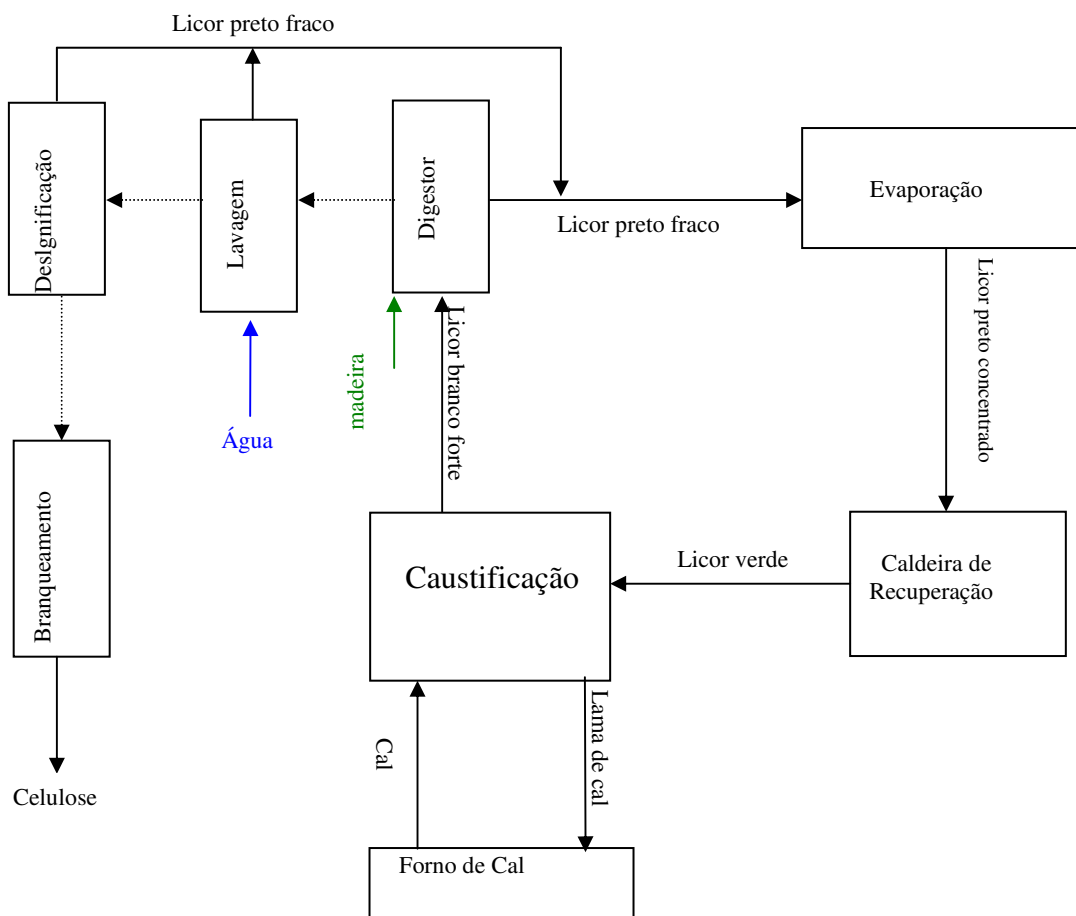


Figura 2.1: Diagrama de blocos representando o processo Kraft de fabricação de celulose.

O processo Kraft de fabricação de celulose pode ser dividido em duas unidades principais: a unidade referente à produção da polpa celulósica e a unidade de recuperação dos reagentes químicos que são utilizados no cozimento da madeira realizado no digestor.

A produção de celulose inicia-se quando pequenos pedaços de madeira, denominados cavacos, são admitidos em um equipamento conhecido como

digestor. A função do digestor é prover a separação das fibras de celulose dos demais extrativos da madeira, tais como lignina e hemicelulose, mediante o contato dos cavacos com vapor e uma solução alcalina constituída de água, soda cáustica e sulfeto de sódio, denominada de licor branco forte, sob condições de alta temperatura e pressão.

Após a separação das fibras de celulose dos demais constituintes da madeira, a polpa celulósica é enviada para a etapa de lavagem, que pode ser realizada em prensas ou filtros de tambor rotativo a vácuo e tem por objetivo retirar o conteúdo de álcali residual da polpa a fim de recuperá-lo posteriormente na etapa de recuperação química.

Na seqüência, a polpa lavada é enviada para a etapa de deslignificação com oxigênio, que tem a finalidade de remover a lignina residual presente na polpa antes desta ser admitida no branqueamento. O fundamento da deslignificação se baseia na degradação da lignina por radicais livres formados a partir da reação entre o oxigênio e os grupos fenólicos presentes na lignina que são dissociados quando da existência de altas temperaturas e condições alcalinas. A etapa de deslignificação tem como vantagem a possibilidade de envio da lignina residual para a etapa de recuperação química, além de acarretar em menor consumo de reagentes químicos na etapa de branqueamento da polpa, tendo em vista a lignina ser um agente cromóforo.

A polpa deslignificada é enviada para o branqueamento, onde são removidos os demais agentes cromóforos através do emprego de alvejantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e dióxido de cloro (ClO_2). O branqueamento também pode ser definido como um tratamento físico-químico dado à polpa com o objetivo de melhorar algumas de suas propriedades, tais como alvura, limpeza e pureza química. Tanto a escolha dos reagentes químicos a serem empregados, quanto a seqüência de emprego dos mesmos poderá variar de fábrica para fábrica. Fatores como custo operacional, custo de investimento, qualidade final da polpa entre outros, são determinantes na seqüência de branqueamento a ser empregada. Após a etapa de branqueamento, a polpa está pronta para ser enviada para a fabricação de papel.

O ciclo de recuperação química no processo de polpação Kraft tem por finalidade, assim como o próprio nome já indica, recuperar os reagentes químicos ativos utilizados no cozimento.

O ciclo de recuperação química começa com o envio do licor preto fraco extraído do digestor e das etapas de lavagem e deslignificação da polpa para a planta de evaporação. O licor preto é composto basicamente por água, matéria orgânica e matéria inorgânica. A matéria orgânica é constituída de lignina e extrativos da madeira, enquanto que a matéria inorgânica, por sua vez, é representada por uma carga de álcali residual constituída basicamente de hidróxido de sódio (NaOH), sulfato de sódio (Na₂SO₄) e sulfeto de sódio (Na₂S).

Nesta etapa, denomina-se este licor de licor preto fraco, tendo em vista sua grande quantidade de água (80 – 85% em massa) comparada aos demais constituintes. Dá-se o nome genérico de sólidos secos, à quantidade da lignina e demais compostos inorgânicos da madeira presentes no licor.

A planta de evaporação tem por finalidade extrair boa parte do conteúdo de água presente no licor, tornando-o apto à queima na caldeira de recuperação. O licor preto, após esta etapa, apresenta teor de sólidos secos na ordem de 65 a 75% (35 a 25% de água em massa) e é denominado de licor preto forte. A água extraída nesta etapa do processo é utilizada na lavagem da polpa de celulose e o licor preto forte é então enviado para a queima em caldeira de recuperação. A concentração final de sólidos secos do licor dependerá da capacidade de queima da caldeira de recuperação utilizada no ciclo de recuperação de cada fábrica.

A planta de evaporação é constituída por um conjunto de evaporadores que podem ser de placas ou casco e tubos, sendo que os evaporadores casco e tubos podem ser de filme ascendente (*“rising film”*) ou de filme descendente (*“falling film”*). Em ambos os casos, vapor de baixa pressão ou evaporado é admitido no lado do casco, enquanto que licor flui através dos tubos. As Figuras 2.2 e 2.3 mostram respectivamente um evaporador de filme ascendente e um evaporador de filme descendente.

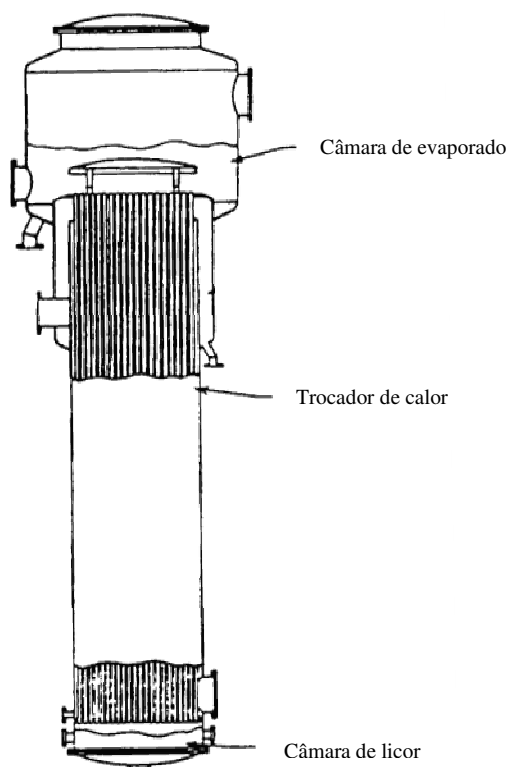


Figura 2.2: Evaporador de filme ascendente (Grace, 1989).

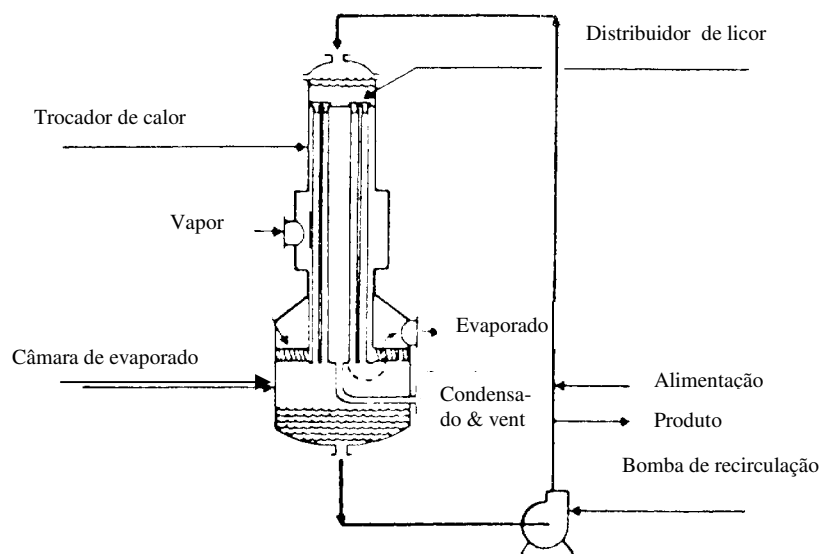


Figura 2.3: Evaporador de filme descendente (Grace, 1989).

O licor preto é concentrado em plantas de evaporação de múltiplo efeito, onde os evaporadores são conectados de tal forma que o vapor proveniente de um efeito é utilizado como meio de aquecimento no efeito seguinte. Por efeito,

define-se um ou mais evaporadores recebendo a mesma fonte de energia (vapor vivo ou evaporado) e descartando energia para um ponto comum. A Figura 2.4 mostra um exemplo de planta de evaporação de múltiplo efeito. Os efeitos são numerados de acordo com o fluxo de vapor (fonte de calor) através da planta. O segundo efeito é aquecido pelo vapor gerado no primeiro efeito e assim sucessivamente. Normalmente, as plantas atuais são constituídas por cinco ou seis efeitos, sendo que o licor pode ser concentrado até 75% de sólidos secos.

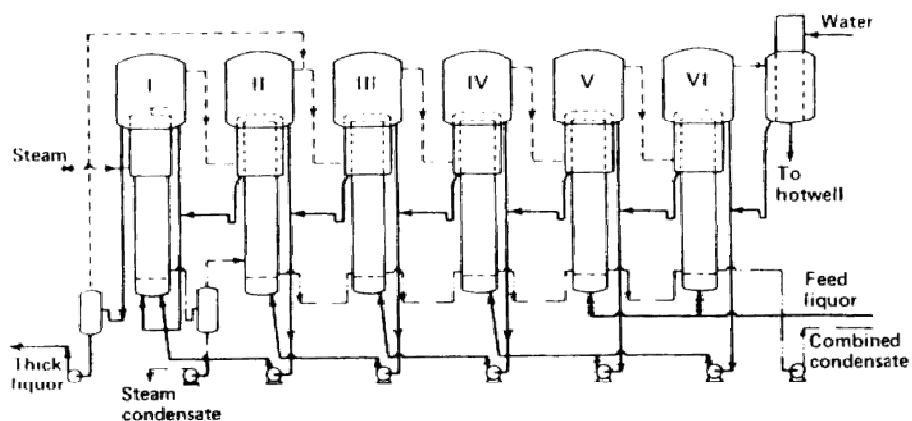
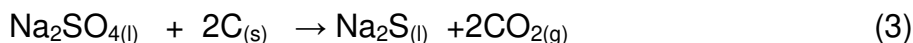
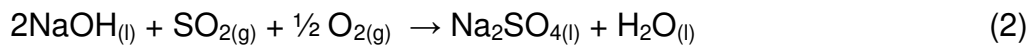
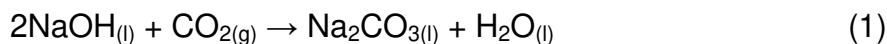


Figura 2.4: Evaporação de múltiplo efeito (Grace, 1989).

A caldeira de recuperação leva este nome por ter as funções de reator químico e gerador de vapor. O licor preto concentrado é admitido na caldeira para a queima e sua parte orgânica é queimada, sendo o calor resultante desta combustão utilizado para a produção de vapor, que por sua vez é utilizado na geração de energia da fábrica. A parte inorgânica do licor preto constituirá uma camada de material fundente no fundo da fornalha conhecido como “*smelt*”. Esta camada é de vital importância para o processo, pois é nela que ocorre a primeira parte da recuperação química dos reagentes utilizados no cozimento. Essa recuperação se dá através da redução de sulfato de sódio presente no licor, ou formado nas condições de combustão da fornalha, para sulfeto de sódio, além da formação de carbonato de sódio (Na_2CO_3), este último utilizado na produção de hidróxido de sódio na etapa posterior de caustificação.

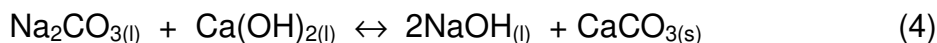
A formação de carbonato de sódio e a redução do sulfato de sódio ocorrem através das reações apresentadas a seguir:



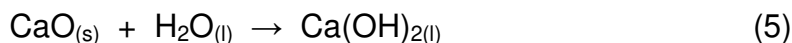
O “smelt” escorre do fundo da fornalha da caldeira para um tanque denominado tanque de dissolução onde será dissolvido em contato com água e licor branco fraco, formando assim o licor verde. Denomina-se licor branco fraco uma solução com baixa concentração de álcali resultante da lavagem do material em suspensão no licor verde ou da lavagem da lama de cal, etapas que serão mencionadas mais à frente. O licor verde é constituído basicamente de água, carbonato de sódio e sulfeto de sódio e é enviado para a planta de caustificação que tem por objetivo produzir licor branco forte para ser enviado ao digestor.

O licor verde enviado a partir do tanque de dissolução é denominado licor verde bruto, pois carrega uma grande quantidade de material suspenso inerte que deve ser removido antes do licor ser utilizado na caustificação. Este material inerte, também conhecido como “dregs”, pode ser separado do licor verde por decantação ou por filtração e após a separação é lavado para a remoção de sua carga de álcali residual e é descartado do processo. O licor verde cujo material inerte foi removido é denominado de licor verde clarificado.

Denomina-se caustificação a reação de produção de hidróxido de sódio e carbonato de cálcio a partir de carbonato de sódio presente no licor verde e hidróxido de cálcio.



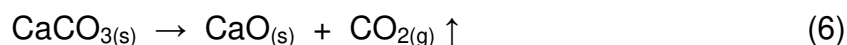
O hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) necessário é fornecido através da reação entre óxido de cálcio (CaO) e a água presente no licor verde.



As pedras de cal que não reagiram no apagador em contato com o licor verde, são descartadas do processo e constituem um material denominado de

“grits”. Tanto os “grits”, como os “dregs”, caracterizam-se por serem os resíduos da planta de caustificação e o descarte destes materiais constitui os principais pontos de purga dos Elementos Não Processáveis (NPEs) do processo de recuperação química.

O carbonato de cálcio (CaCO_3), também denominado de lama de cal, é um subproduto da reação de caustificação que é separado do licor branco, lavado para remoção de sua quantidade de álcali presente e posteriormente enviado para calcinação em um forno rotativo, a fim de que possa ser convertido novamente em óxido de cálcio.



A solução alcalina constituída de hidróxido de sódio (produzida na caustificação), sulfeto de sódio, carbonato de sódio residual da reação de caustificação e água é denominada licor branco forte e é enviada para a etapa de cozimento onde será utilizada para a separação das fibras celulósicas dos demais extrativos da madeira.

2.1 - Conpacel

Será feita a seguir uma descrição sucinta do processo de produção de celulose da Conpacel, enfocando o ciclo de recuperação química e a linha de fibras.

A fábrica da Conpacel (Consórcio Paulista de Papel e Celulose), que pertence aos grupos Fíbria e Suzano Papel e Celulose S/A, está localizada em Limeira, interior de São Paulo e possui capacidade produtiva anual de 630 mil toneladas de celulose e 330 mil toneladas de papel.

2.1.1 - Linha de fibras

O cozimento dos cavacos é efetuado em um digestor contínuo com capacidade para 2000 toneladas por dia em sua descarga. Na seqüência, a polpa extraída do digestor é enviada para a etapa de lavagem e posteriormente para a etapa de deslignificação com oxigênio.

Após a lavagem, a polpa é enviada para a etapa de branqueamento, que é constituída de uma seqüência ECF (*elementar chlorine free*), isto é, uma seqüência que não utiliza de cloro elementar para o branqueamento da celulose. O primeiro estágio do branqueamento caracteriza-se pela aplicação de dióxido de cloro a quente, que tem por objetivo reduzir o número kappa da polpa através da remoção dos ácidos hexenurônicos. O termo número kappa é utilizado para definir o grau de deslignificação da celulose. Na seqüência, a polpa é enviada para o estágio de extração com oxigênio e peróxido de hidrogênio (OP), seguido do estágio com o dióxido de cloro (D), que constitui o último estágio.

2.1.2 - Ciclo de recuperação química

O ciclo de recuperação química se inicia com as plantas de evaporação. Na Conpacel há duas plantas de evaporação que perfazem uma capacidade total de 470 toneladas de água evaporada por hora.

A primeira planta de evaporação é constituída por cinco efeitos tipo “rising film” (de fluxo ascendente), com capacidade de evaporar aproximadamente 160 toneladas de água por hora. Nesta planta, o licor preto é concentrado de 14% para algo em torno de 42% de sólidos secos. Após passar por esta planta de evaporação, o licor preto é concentrado em um concentrador tipo casco-tubo de recirculação forçada com capacidade de evaporação de 25 toneladas de água por hora, fazendo com que o teor de sólidos secos finais do licor se situe em torno de 64%.

A segunda planta de evaporação, incorporada ao processo com a expansão da fábrica em 2002, possui capacidade de evaporar 310 toneladas de água por hora e é constituída de seis efeitos tipo “falling film” (fluxo descendente), sendo

que o primeiro efeito é constituído em quatro corpos de evaporação para a concentração do licor preto até 72% de sólidos secos. Por corpo de evaporação define-se o trocador de calor, enquanto que efeito de evaporação é definido como um corpo ou conjunto de corpos que recebem a mesma fonte térmica (vapor vivo ou evaporado) e que após a troca de calor com licor preto, enviam o evaporado para o mesmo ponto (efeito subsequente).

O licor preto concentrado a 64% é queimado em duas caldeiras de recuperação química de fabricação Gottaverken, cujas capacidades individuais nominais de queima se situam em 350 toneladas de sólidos secos por dia, embora cada caldeira queime atualmente aproximadamente 520 toneladas de sólidos secos por dia, produzindo aproximadamente 70 toneladas de vapor por hora.

O licor preto concentrado a 72% é queimado em uma caldeira de recuperação com capacidade de queimar aproximadamente 1700 toneladas de sólidos secos por dia, produzindo cerca de 180 toneladas de vapor por hora.

O licor verde produzido a partir da dissolução da matéria inorgânica do licor preto, é enviado para a planta de caustificação. O licor verde produzido nas três caldeiras de recuperação é reunido em um tanque de homogeneização e daí distribuído para três clarificadores de licor verde. Estes equipamentos têm por finalidade a separação e remoção do material em suspensão presente no licor verde (“dregs”).

O licor verde clarificado é distribuído em dois apagadores e daí para duas linhas de caustificação. A função dos apagadores é promover a mistura entre o licor verde clarificado e a cal de modo a dar início na reação de caustificação e por consequência a produção de licor branco. Após os apagadores, o licor segue para os reatores de caustificação. Uma das linhas é dotada de dois reatores e a outra linha é dotada de três reatores. Ambas possuem capacidade hidráulica de aproximadamente 110 m³/h.

A passagem do licor branco pelos reatores dispostos em série provê tempo de residência suficiente para que a reação atinja grau de conversão da ordem de 83%.

As duas linhas de caustificação convergem para um filtro a disco pressurizado, onde o carbonato de cálcio, subproduto da reação de caustificação,

é separado do licor branco. A partir deste ponto, o licor branco filtrado é enviado para a etapa de cozimento, enquanto que o carbonato de cálcio será lavado e terá seu teor seco aumentado de 35% para 70% em um filtro a vácuo de tambor rotativo para posteriormente ser enviado para o forno de cal, onde será calcinado e convertido novamente em óxido de cálcio (CaO).

O forno de cal do Conpacel teve seu “start up” em 2002 e possui capacidade de produção de 460 toneladas de cal por dia.

Este relato sobre o Conpacel evidencia a atualização tecnológica por que passou a fábrica nos últimos anos, decorrente da expansão colocada em marcha entre os anos de 2002 e 2003. O fato de a fábrica possuir equipamentos modernos e adequadamente dimensionados para uma nova realidade de produção traz como consequência um natural fechamento do processo, onde menores volumes de efluentes hídricos e resíduos sólidos são descartados. Se por um lado este fato acarreta em uma vantagem sob o ponto de vista ambiental, por outro constitui um cenário muito favorável para o acúmulo dos elementos não processáveis, como será visto a seguir.

Será apresentada no próximo capítulo, uma revisão bibliográfica a respeito dos elementos não processáveis, bem como o impacto causado pelo acúmulo dos mesmos nas diferentes etapas e equipamentos que constituem o processo *Kraft* de produção de celulose.

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Elementos não processáveis

Segundo Emunds *et.al* (2006), os elementos não processáveis, do inglês “non process elements (NPE)” são definidos como sendo os elementos químicos cujos compostos não são necessários nas distintas etapas de produção de celulose, porém cujo acúmulo pode ocasionar os mais diversos distúrbios operacionais que podem até mesmo vir a comprometer a continuidade operacional das diversas plantas que constituem uma fábrica produtora de celulose.

Estes distúrbios operacionais compreendem basicamente a redução da capacidade dos equipamentos por formação de incrustações ou desenvolvimento de processos corrosivos.

De acordo com Gu *et al.* (2004), as condições de processo e de operação da fábrica têm papel significativo na determinação de como os metais são distribuídos e purgados do processo.

São considerados elementos não processáveis: potássio, cloro sob a forma de íon cloreto, magnésio, manganês, bário, ferro, silício, alumínio, cobre, fósforo, cromo, zinco e cálcio. Quanto ao cálcio, embora seja elemento presente nos compostos das áreas de caustificação e calcinação do carbonato de cálcio, é inerte nas demais partes do processo podendo causar sérios problemas operacionais.

Emunds *et. al* (2006) apresentam a Tabela 3 com os principais elementos não processáveis presentes no processo “Kraft”, suas respectivas fontes e os principais problemas operacionais causados pelo acúmulo dos mesmos.

Tabela 3.1: Elementos não processáveis (NPEs), fontes de entrada e os principais problemas ocasionados pelo acúmulo destes no processo “Kraft”.

Elemento	Símbolo	Fonte	Problemas Operacionais
Alumínio	Al	Madeira, cal virgem e água	Formação de incrustações - Principalmente em plantas de evaporação.
Cálcio	Ca	Madeira e água	Formação de incrustações - Plantas de evaporação e digestores.
Cloro (sob a forma de íon cloreto)	Cl	Madeira, soda cáustica	Corrosão em equipamentos de uma maneira geral e depósitos em caldeiras de recuperação.
Fósforo	P	Madeira	Redução da concentração de cal útil na cal calcinada.
Magnésio	Mg	Madeira, cal virgem, água e sulfato de magnésio	Entupimento de filtros de licor branco e lama de cal; redução da reatividade da cal produzida no forno de cal.
Potássio	K	Madeira	Formação de depósitos em caldeiras de recuperação e anéis em fornos de cal.
Silício	Si	Madeira, cal virgem e areia	Incrustações na planta de evaporação e redução da reatividade da cal produzida no forno de cal.

As informações constantes na Tabela 3.1 mostram que os principais agentes incorporadores de NPEs no processo são pela ordem: madeira, água e produtos químicos utilizados nas diversas etapas do processo. Quanto à madeira, os fatores que influenciarão a quantidade e quais NPEs serão incorporados ao processo são: gênero (coníferas ou folhosas), localização geográfica da plantação, tipo de solo em que a árvore é plantada e os adubos e corretivos de solo utilizados durante o plantio.

O impacto causado pela água está relacionado com a fonte onde a mesma é coletada. Há rios que possuem naturalmente concentrações maiores de um ou outro elemento que poderão sofrer oscilações dependendo do regime de chuvas onde o rio estiver localizado.

Segundo Keitaanniemi e Virkola (1982), citado por Emunds *et. al.* (2006), o entendimento do comportamento dos NPEs tem como pré-requisito a divisão da unidade de produção de celulose em dois ciclos: ciclo sódio e ciclo cálcio.

O ciclo sódio compreende praticamente a fábrica inteira e é constituído pelos processos onde o elemento sódio participa como reagente ativo.

O ciclo cálcio compreende os processos de calcinação do carbonato de cálcio (CaCO_3) e o processo de caustificação, sendo este último a interface entre os dois ciclos. O sódio torna-se elemento não processável quando admitido no ciclo cálcio e o cálcio quando admitido no ciclo sódio.

Keitaanniemi e Virkola (1982), citado por Emunds (2006), definiram a probabilidade dos elementos não processáveis de se acumularem no ciclo sódio em função da solubilidade de seus compostos:

$$\text{K} > \text{Cl} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Si} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{Ca}$$

Também foi apresentada pelos mesmos autores, a probabilidade dos elementos não processáveis de se acumularem no ciclo cálcio:

$$\text{Mg} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Si} > \text{Na} > \text{K} > \text{S} > \text{Cl}$$

Entre os principais problemas operacionais causados pelo acúmulo dos elementos não processáveis e que serão objeto de estudo deste trabalho, tem-se: (i) incrustações em equipamentos, (ii) diminuição da reatividade da cal e (iii) formação de colagens no interior do forno de cal.

A formação de depósitos nas caldeiras de recuperação constitui outro problema, porém não será objeto de estudo deste trabalho.

3.2. Incrustações em equipamentos

A incrustação geralmente ocorre através da deposição de sais de cálcio ou aluminossilicatos sobre a superfície de equipamentos ou tubulações. A deposição destes sais ocorre quando o limite de solubilidade destes compostos é excedido. A solubilidade dos sais é função da composição destes e da temperatura.

A alta supersaturação nas vizinhanças da superfície de um metal tem sido reconhecida como a causa raiz dos problemas de incrustação. Chandler (1964), citado por Shi (2002), relaciona a formação da incrustação ao fluxo de calor, supersaturação, a natureza da superfície e ao número de Reynolds.

O mecanismo de início da incrustação ocorre basicamente por deposição onde núcleos ou pequenos cristais formados se aderem às superfícies. O transporte dos núcleos ou cristais depende do tamanho da partícula, densidade da partícula, velocidade e viscosidade do fluido.

Nas plantas de evaporação, há a ocorrência de incrustações decorrentes da deposição de sais solúveis em soluções aquosas, como os sais de sódio, e sais insolúveis contendo cálcio, sílica e alumínio.

A deposição de cálcio se dá principalmente através da deposição do carbonato de cálcio (CaCO_3), que possui baixa solubilidade no licor preto.

Segundo Severtson *et. al.* (1999), a concentração de cálcio nos cavacos de madeira, a alta alcalinidade do licor e a alta concentração do ânion carbonato no licor são responsáveis pela baixa solubilidade do carbonato de cálcio no licor preto. Segundo Rudie (2000), a madeira pode conter 1000 ppm de cálcio ou até mesmo quantidades maiores, sendo que a concentração na casca é de 5 a 10 vezes maior do que na madeira. O mesmo autor ainda cita que dependendo da eficiência de clarificação do licor branco, este fluido pode responder entre 5% a 50% do cálcio presente no digestor.

Markham e Bryce (1980), citam a taxa de extração de cálcio da madeira como fator importante na formação de carbonato de cálcio. A taxa de extração de cálcio, por sua vez, é influenciada pelo tamanho do cavaco. Quanto menor o cavaco, maior a taxa de extração, tendo em vista o maior contato com o licor branco. Os mesmos autores também afirmam que, para uma mesma temperatura, a localização da incrustação em um digestor será influenciada pela taxa de extração de cálcio e pela concentração de íons carbonato, pois quanto maiores estas duas variáveis, mais cedo ocorre a precipitação.

Guo e Severtson (2001), também citam as altas temperaturas do licor como um dos principais fatores para a formação de depósitos de carbonato de cálcio, tendo em vista a solubilidade deste composto ser inversamente proporcional ao aumento de temperatura.

Segundo Jemaa *et. al.* (1999), o aumento de 3,1 °C de temperatura do licor proveniente de folhosas (hardwood), dobra a taxa de deposição dos sais de cálcio.

De acordo com Verril *et. al.* (2003), fábricas que utilizam novas tecnologias de polpação, onde há a promoção de um primeiro contato com o licor preto a uma temperatura de 105 °C em vasos de impregnação, geram licor preto com nível maior de cálcio ligados a compostos orgânicos. Segundo os autores, um estudo recente mostra que a tendência a incrustação deste tipo de licor é quatro vezes maior do que em licores de polpação tradicional.

Para De Martini e Frederick Jr. (2008), o cálcio proveniente da madeira pode estar ligado a compostos orgânicos e é liberado à medida que a temperatura do licor aumenta durante o processo de evaporação. Os fatores primários que afetam a incrustação por cálcio são: o teor de cálcio solúvel (ligado a compostos orgânicos) e a temperatura do licor preto. A incrustação por cálcio se torna severa quando a temperatura do licor alcança 130 °C.

Magnusson *et. al.* (1998) observaram precipitação de cálcio em licor preto em temperaturas na faixa de 110 °C a 130 °C.

Segundo Verril *et. al.* (2003) o nível mínimo de cálcio solúvel para a formação de incrustações é de aproximadamente 200 ppm em base a sólidos secos.

De Martini *et al.* (2007), afirmam que a liberação de cálcio ligado a compostos orgânicos e a conseqüente formação de carbonato de cálcio é fortemente influenciada pela presença do íon carbonato no licor preto. Os autores conduziram um experimento onde mediram a capacidade de ligação entre cálcio e lignina (expressa em mol de Ca por grama de lignina), à medida que adicionavam cloreto de sódio (NaCl), carbonato de sódio (Na₂CO₃) e oxalato de sódio (NaC₂O₄) em uma solução contendo 5 g/L de lignina. Foi observado que a adição de carbonato de sódio e oxalato de sódio reduziu dramaticamente a capacidade de ligação entre cálcio e lignina, tendo em vista a competição entre lignina, carbonato e oxalato por cálcio. No licor preto, cálcio se ligará preferencialmente ao ânion carbonato devido à maior concentração deste.

Entre as formas para a redução da deposição de cálcio, há a aplicação de programas de tratamento químico. Segundo Severtson (1999), os programas que visam a redução da deposição de CaCO₃ através da aplicação de produtos

químicos, compreendem a utilização de um dos três tipos de produtos: inibidores de precipitação, dispersante ou modificadores de cristais.

Para que possamos entender o mecanismo de atuação de cada um dos três produtos, é necessária uma explanação acerca da formação das incrustações.

A formação das incrustações segue duas etapas: nucleação e aglomeração.

A nucleação é a etapa onde cristais são formados e é função do grau de supersaturação e temperatura.

A supersaturação (S) é definida como um desvio do equilíbrio termodinâmico e pode ser expressa como a razão entre a concentração de soluto C_i e a concentração de equilíbrio C_i^*

$$S = C_i/C_i^* \quad (3.1)$$

O número de novos cristais formados por unidade de volume por unidade de tempo é definido como taxa de nucleação.

Segundo Shi (2002), o crescimento do cristal requer que o soluto seja transportado para a superfície do cristal por difusão ou convecção e então seja orientado dentro do retículo cristalino (incorporado aos sítios ativos de crescimento).

Para Hartel (1986), citado por Shi (2002), a aglomeração é a unificação de partículas por pontes cristalinas crescendo entre dois ou mais cristais. Depende da dinâmica do fluido, densidade da suspensão e taxa de crescimento dos cristais.

Segundo Severtson (1999), os inibidores de precipitação bloqueiam os sítios ativos do cristal através da deposição de impurezas nos mesmos. Geralmente estes produtos contêm grupos funcionais aniônicos como fosfatos inorgânicos que são utilizados como inibidores do crescimento do carbonato de cálcio.

Os dispersantes interrompem a etapa de aglomeração entre os cristais através da inserção de repulsões eletrostáticas. Neste caso, os dispersantes são

adsorvidos pelos cristais, aumentando o caráter iônico dos mesmos criando cargas repulsivas interpartículas.

Os modificadores de cristais alteram a forma geométrica do cristal em crescimento através da alteração da taxa de crescimento das faces do cristal, que se dá pela alteração das propriedades de suas superfícies. A formação de um cristal mais irregular resultará em um cristal com menor área de contato com o depósito, tornando o cristal mais vulnerável de ser retirado da superfície do depósito pelo fluxo do processo. Shevchenko *et. al.* (2008) cita o poliacrilato de sódio como exemplo de modificador do cristal da burqueita.

Uma forma de controle de deposição de carbonato de cálcio é através da redução da carga inerte do ciclo de recuperação. As duas maneiras mais significativas para alcançar este objetivo são através do aumento de eficiência de caustificação e aumento da eficiência de redução da caldeira de recuperação, sendo a primeira alternativa diretamente relacionada com a deposição de carbonato de cálcio. De acordo com Grace e Tran (2009), a manutenção da eficiência de caustificação entre 82% e 84% seria a melhor maneira de evitar uma quantidade grande de carbonato de sódio circulando no sistema.

Segundo Chandra e Empie (2007), o ciclo de recuperação recicla mais de 98% dos compostos inorgânicos utilizados na produção de celulose, porém aproximadamente 20% destes compostos não são convertidos em hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S).

A redução da temperatura do vapor nos efeitos suscetíveis a este tipo de incrustação nos evaporadores constitui outra medida para reduzir a taxa de incrustação de cálcio. Segundo DeMartini e Verril (2005), a incrustação por cálcio pode ser gerenciada se a pressão do vapor vivo for mantida abaixo de 2,0 – 2,5 bar ou a temperatura do vapor for mantida entre 130 – 140 °C.

Frederick e Grace (1977), citados por DeMartini e Verril (2005) afirmam ser possível reduzir a tendência de incrustação por cálcio aquecendo o licor entre 10 – 20 °C acima da máxima temperatura alcançada na evaporação e mantendo o licor em um tanque de estocagem nesta temperatura por aproximadamente 10 a 20 minutos. Trata-se do conceito de desativação térmica, onde há a formação de carbonato de cálcio que permanece no seio do licor, não precipitando. Enerberg

et. al. (2000), sugerem a desativação térmica do licor preto com evaporado do 1º efeito da evaporação, evitando-se assim a utilização de vapor vivo, tornando o tratamento menos oneroso. Segundo Haas (1989), a desativação térmica dos íons cálcio pode reduzir em até cinquenta por cento a taxa de deposição do carbonato de cálcio em aquecedores e tubulações de licor.

Lindgren *et.al* (2002), sugerem a lixiviação dos cavacos com uma solução diluída de ácido sulfúrico como forma de reduzir a quantidade de cálcio a ser admitida no processo. Os autores conduziram um experimento em que cavacos de pinho foram lixiviados com um solução ácida com pH 2,1 à 80°C durante 4 horas. Tal experimento resultou na redução da concentração de cálcio, manganês e magnésio em até 70%. Este experimento também resultou na redução da concentração de potássio em 75%.

A deposição do carbonato de cálcio também pode ocorrer através da formação e posterior deposição da pirssonita, um sal duplo de carbonato de cálcio e carbonato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A deposição de pirssonita é encontrada predominantemente em linhas de licor verde e tanques de dissolução. Para DeMartini e Frederick Jr. (2008), as três variáveis relevantes para a incrustação da pirssonita são: concentração total de sódio, concentração de carbonato e temperatura.

Segundo Jemaa *et. al.* (1999), a formação da pirssonita se efetiva em temperaturas acima de 35 °C em soluções que contenham alta concentração de carbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de cálcio (CaCO_3) ou outra fonte de íons cálcio.

Para Frederick, Krishnan e Ayers (1990), a solubilidade da pirssonita no licor verde decresce com a diminuição da temperatura do licor, com o aumento da concentração de hidróxido de sódio e de sais de sódio com sulfato e sulfeto de sódio.

A Figura 3.1 apresentada por Frederick, Krishan e Ayers (1990), estima a concentração máxima de álcali total que uma fábrica pode operar sem riscos de deposição de pirssonita. A intersecção entre a linha de operação da fábrica e a linha de solubilidade da pirssonita a 95 °C é definida como o ponto de saturação do álcali total, isto é, ponto acima do qual haverá deposição de pirssonita. Os

mesmos autores sugerem que o álcali total máximo de trabalho da fábrica seja de 96% do álcali de saturação.

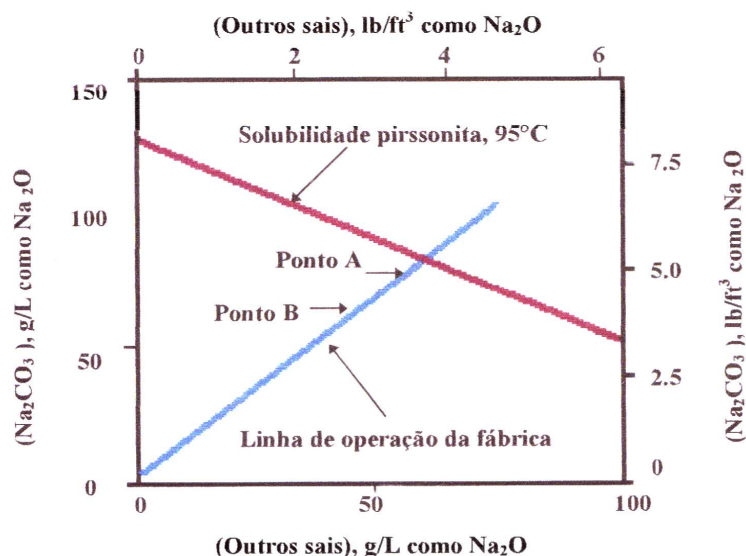


Figura 3.1 – Intersecção entre a linha de concentração de álcali do licor verde com a solubilidade da pirssonita (Frederick, Krishan e Ayers, 1990).

DeMartini e Frederick (2008) sugerem que uma outra maneira de minimizar a formação de depósitos de pirssonita é manter a concentração de sólidos suspensos no licor branco fraco em torno de 150 – 300 ppm. Isto se deve ao fato de que as partículas suspensas de lama de cal oferecem superfície para que a pirssonita seja depositada em solução e não sobre superfícies de tubulações e tanques.

Outra fonte de incrustações no ciclo de recuperação são os compostos de aluminossilicatos. Estes compostos ocorrem quando há aumento da concentração de alumínio ou silício no ciclo de recuperação. São pouco solúveis em licores alcalinos, podendo precipitar tanto em licor preto, como em licor verde ou licor branco.

Os aluminossilicatos de sódio ($\text{NaAlSiO}_4 \cdot 1/3\text{NaX}$, $\text{X} = \text{CO}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , OH^-) estão presentes em incrustações nos evaporadores.

A solubilidade destes compostos depende da concentração de íons hidroxila, da concentração de sódio e da concentração de outros compostos inorgânicos. Segundo Park e Englezos (2001), a solubilidade do alumínio e do silício aumenta com o aumento da concentração de íons hidroxila e com a concentração de sódio, porém diminui com a presença de magnésio.

Taylor e Bossons (2006) identificaram dois compostos de aluminossilicatos: kaolinita [$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2(\text{OH})_4$] e gehlinita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Segundo os autores, a kaolinita pode precipitar em licores branco ou verde com altas concentrações de sílica e pH menor que 9,0. Já a gehlinita pode ser formada através do aquecimento da kaolinita em temperaturas acima de 1000 °C na presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Por esta razão, é provável que a gehlinita seja formada no forno de cal a partir da kaolinita presente na lama de cal.

Taylor e MacGuffie (2006), identificaram compostos contendo alumínio nos dregs como sendo pargasita [$\text{NaCa}_2\text{Mg}_3\text{Fe}^{+2}\text{Si}_6\text{Al}_3\text{O}_{22}(\text{OH})_2$] e vermiculita [$\text{Mg}_{1,8}\text{Fe}^{+2}_{0,9}\text{Al}_{4,3}\text{SiO}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. Os compostos contendo sílica foram identificados pelos mesmos autores como sendo diopsida ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), além de pargasita e vermiculita.

Segundo Taylor e MacGuffie (2006), como todos os compostos possuem magnésio em sua composição, é provável que o aumento da concentração de magnésio resultaria no aumento da formação de compostos de sílica e alumínio no clarificador. Para Milanez (2007), a relação Mg/Al ideal no licor verde é de 4:1 em massa.

Wannenmacher *et. al.* (1998) sugerem que a adição de sulfato de magnésio (MgSO_4) ou carbonato de magnésio (MgCO_3) na razão de 5:1 em massa de Mg/Si no licor verde bruto, pode reduzir os níveis de sílica em dez vezes e alumínio vinte vezes.

Jemaa *et. al.* (2000) sugerem que a redução de pH do licor preto para 10,5 possa remover entre 83 e 88% de silício.

Taylor (2006) também sugere a adição de magnésio no tanque de dissolução para reduzir a concentração de alumínio no licor verde clarificado.

3.3 - Diminuição da reatividade da cal e formação de colagens no interior do forno de cal

Segundo Potgieter *et. al.* (2003), os elementos não processáveis que causam maior impacto no processo de calcinação do carbonato de cálcio são: fósforo, magnésio, silício, sódio e potássio.

Para Gu e Edwards (2004), o fósforo existe na cal na forma de fosfato de cálcio $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$. Para estes autores, 1,12% de fósforo responde por uma perda de 5,6% na disponibilidade da cal. A única maneira de reduzir a concentração de fósforo é através da purga da lama de cal.

Quanto ao magnésio, ainda para Gu e Edwards (2004), 1,58% deste elemento na forma de óxido de magnésio, causa uma perda de 2,63% na disponibilidade da cal, uma vez que a fusão deste composto na superfície da pedra de cal diminui a porosidade da mesma. Outro impacto do magnésio está em dificultar a filtração da lama de cal, tendo em vista o hidróxido de magnésio apresentar característica gelatinosa, o que prejudica a operação do filtro de lama.

Compostos a base de silício, tais como SiO_2 , também diminuem a reatividade da cal, pelo mesmo motivo de fundirem-se na superfície das pedras de cal diminuindo a porosidade das mesmas.

Milanez (2007) cita que a concentração máxima de silício na cal é da ordem de 4,0% em massa de SiO_2 , uma vez que a cal é a principal fonte de silício no processo.

O aumento da concentração de sódio e potássio está relacionado à formação de colagens no forno de cal, o que limita a capacidade do equipamento. Os carbonatos de sódio e potássio, por possuírem baixo ponto de fusão, apresentam efeito adesivo a cal, favorecendo a formação de colagens no forno de cal. Para Milanez (2007), valores acima de 2,0% de MgO na cal não são recomendados.

Com relação ao potássio, Milanez (2007) cita que a concentração recomendada de potássio no licor preto é entre 1% e 3% dos sólidos do licor preto.

Um dos principais pontos de purga de elementos não processáveis é através dos “dregs”. Segundo Ellis e Empie (2003), os elementos cálcio,

magnésio, ferro e manganês são facilmente removidos, tendo em vista a baixa solubilidade destes elementos no licor verde. Estes mesmos autores estudaram a influência dos elementos não processáveis na sedimentação na filtrabilidade dos “dregs”. Segundo o estudo, elevados níveis de magnésio e cálcio no licor verde aumentam a sedimentação dos “dregs”, enquanto que altas concentrações de ferro acarretam em efeito contrário. Ainda segundo o mesmo estudo, altas concentrações de ferro e silício reduziram a permeabilidade da camada de “dregs”, aumentando a resistência à filtração deste material.

A descrição sobre os elementos não processáveis e sobre os impactos decorrentes do acúmulo dos mesmos feita neste capítulo, mostram a importância do monitoramento da concentração destes elementos no processo, uma vez que este acompanhamento pode evitar a ocorrência de tais impactos, ou ao menos ajudar a explicar alterações de processo decorrentes do surgimento de tais impactos.

No próximo capítulo, serão descritos os materiais e métodos utilizados na realização deste trabalho.

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo tem por finalidade descrever os materiais, bem como a metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho. Este capítulo está dividido basicamente em: identificação do problema, levantamento dos dados do processo e balanço de massa.

4.1. Identificação do problema

A partir do momento em que as indústrias de um modo geral começaram a trabalhar em fechamentos de circuitos, tendo em vista pressões ambientais cada vez maiores no que diz respeito à captação de recursos hídricos e lançamento de efluentes, um estudo referente ao impacto que o fechamento de circuito traria para o processo ganhou importância. Neste contexto, destaca-se o estudo sobre o acúmulo de elementos não processáveis.

Um estudo mais aprofundado sobre este tema ainda não havia sido realizado na Conpacel, embora o monitoramento de alguns NPEs em certas etapas do processo de recuperação química já tivesse sido feito no passado (Emunds, 2004).

A primeira etapa deste trabalho consistiu na determinação do volume de controle sobre o qual o estudo seria realizado. De comum acordo com a Gerência da área de Recuperação Química da Conpacel, ficou estabelecido que o trabalho abrangeeria um estudo do impacto do acúmulo de NPEs na área de recuperação, tendo como destaque as áreas de Evaporação, Caustificação e Forno de Cal. As caldeiras de recuperação não foram consideradas, uma vez que, segundo a percepção da Gerência e dos demais profissionais da área de Recuperação Química, estes equipamentos não estavam sofrendo impacto relevante que pudesse afetar a continuidade operacional da área. Por impacto relevante, entende-se uma deposição severa de material particulado sobre os tubos do superaquecedor e banco de geração das caldeiras obrigando a freqüentes paradas destes equipamentos para remoção deste material depositado.

O conhecimento do processo de recuperação química foi adquirido ao longo de mais de dez anos de experiência na área, enquanto que o conhecimento referente ao processo da Conpacel especificamente, foi adquirido ao longo de sete anos de trabalho como Engenheiro de Produção da área de Recuperação Química desta empresa.

4.2. Coleta de amostras e levantamento de dados do processo

Uma vez estabelecido o volume de controle sobre o qual o trabalho seria desenvolvido, um estudo para a identificação das principais linhas e pontos de amostragem foi conduzido com o apoio tanto dos profissionais da área de Recuperação Química, quanto dos profissionais da área de Produção de Celulose.

Foi estabelecido que os pontos de amostragem compreenderiam de forma global as entradas e saídas de cada etapa do processo de recuperação química. Logo, os seguintes pontos de amostragem foram escolhidos:

- Madeira de alimentação ao digestor;
- Licor branco de alimentação ao digestor (estes dois não são entradas da recuperação química);
- Licor preto fraco de alimentação à Evaporação;
- Licor preto concentrado “as fire” para a queima nas caldeiras de recuperação A e B. Por licor “as fire” definimos licor proveniente da evaporação, misturado com cinzas resultantes da queima do licor na caldeira;
- Licor preto concentrado “as fire” para a queima na caldeira de recuperação C;
- Licor verde clarificado;
- Dregs;
- Cal requeimada;
- Grits;
- Lama de cal

Algumas amostras foram coletadas apenas uma vez, tendo em vista a menor influência que exercem no processo:

- Cal virgem;
- Cinzas das caldeiras de recuperação A, B e C;
- Condensado gerado na Evaporação.

Foram então coletadas seis amostras de cada ponto escolhido. Das seis amostras coletadas, quatro foram coletadas em dias diferentes e duas no mesmo dia. As amostras foram coletadas em dias em que o processo se encontrava estável, isto é, sem paradas, partidas ou grandes oscilações no ritmo de produção.

Com relação aos dados de processo, nos dias em que as amostras foram coletadas, foram coletados também dados médios diários de ritmo de digestor, rendimento do cozimento, umidade da madeira, carga de álcali ao digestor e carga de álcali à deslignificação. Os dados foram coletados através do sistema computacional denominado *Uniformance*, utilizado na Conpacel e foram utilizados como dados de entrada do balanço de massa desenvolvido. Através do sistema *Uniformance*, é possível consultar dados de processo em qualquer intervalo de tempo.

4.2.1 Medidas experimentais

Como citado no item anterior, as amostras foram coletadas em diversos pontos do processo em dias diferentes, com exceção de duas amostras que foram coletadas no mesmo dia. As amostras coletadas foram isoladas, isto é, não foram amostras compostas resultantes da coleta de várias amostras coletadas durante o dia. No entanto, entre todas as amostras coletadas, optou-se por coletar duas amostras no mesmo dia, com intervalo de quinze minutos entre as duas coletas, para verificarmos a variabilidade dos resultados. Não foi realizado nenhum tratamento prévio das amostras encaminhadas para análise.

A opção por coletar duas amostras no mesmo dia, teve origem na falta de reprodutibilidade de alguns resultados. Como todos os demais lotes de amostras foram coletados em dias diferentes, embora sempre respeitando algumas premissas básicas, tais como a estabilidade da fábrica, a não proximidade com paradas do processo e ritmos de produção semelhantes, foi levantada a dúvida se a falta de reprodutibilidade era decorrente de alguma variação no processo

analítico ou se era decorrente de alguma alteração do processo que escapava à nossa observação. Logo, foi solicitada à equipe da Conpacel a coleta de dois lotes de amostras com um curto espaço de tempo entre as duas coletas, a fim de que a variável referente às alterações de processo fosse isolada. As duas coletas foram feitas com intervalo de aproximadamente 20 minutos entre uma e outra.

Os elementos não processáveis escolhidos para análise foram: alumínio, potássio, magnésio, cálcio, silício e fósforo. Estes elementos foram escolhidos em função dos impactos operacionais oferecidos nas diversas etapas do processo de recuperação. Cabe salientar, que o elemento cálcio não foi analisado nas amostras de lama de cal, cal requeimada e grits, uma vez que não trata-se de um NPE nestas correntes.

Todas as amostras foram encaminhadas para a Central Analítica do Instituto de Química da USP em São Paulo para determinação da concentração dos elementos não processáveis através de método ICP-AES (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado). O equipamento utilizado para estas análises é da marca SPECTRO, modelo Gênese SOP.

As amostras sólidas (madeira, lama de cal, cal virgem e cal requeimada) foram tratadas com ácido nítrico para a determinação da concentração de alumínio, fósforo, potássio, cálcio e magnésio. Para a determinação da concentração de silício, as amostras foram previamente tratadas com ácido fluorídrico.

A Central Analítica forneceu dois resultados de cada amostra. Logo, uma média de cada amostra foi calculada e considerada como sendo o resultado da amostra.

A metodologia ICP-AES foi escolhida, pois fornece maior flexibilidade quanto à faixa de concentração do elemento a ser determinado, isto é, pode determinar tanto baixas, quanto altas concentrações do elemento em uma amostra, diferentemente da metodologia de espectrofotometria de absorção atômica, cuja aplicabilidade é restrita a baixas concentrações.

4.3. Balanço de massa

Na seqüência, é apresentado o fluxograma de processo sobre o qual o balanço de massa foi desenvolvido.

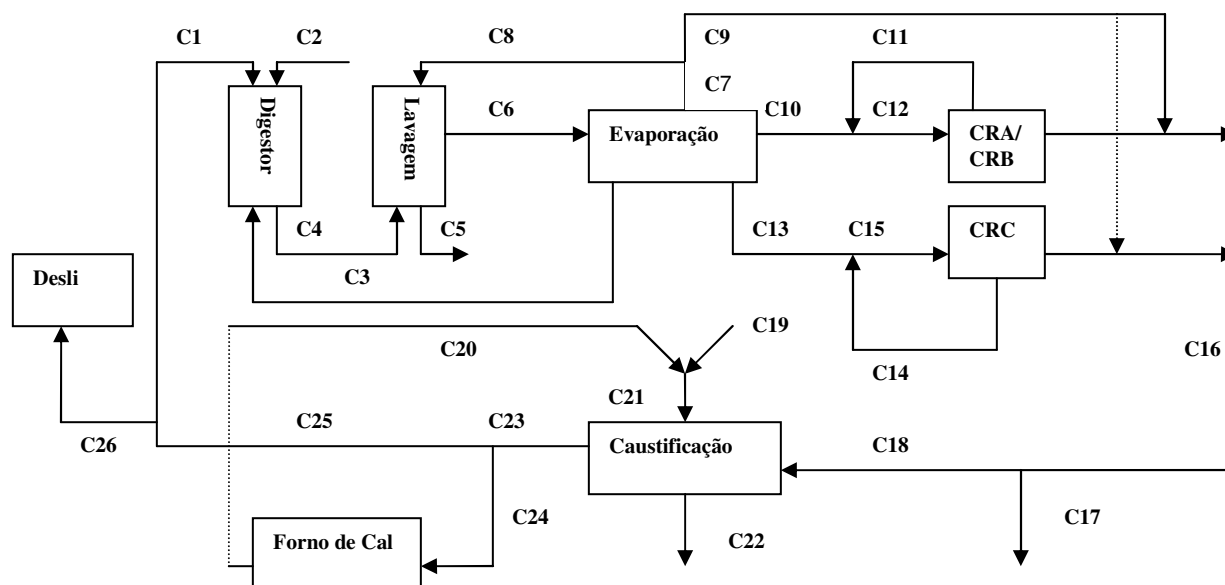


Figura 4.1: Diagrama de blocos do volume de controle sobre o qual o acúmulo de NPEs foi estudado.

O balanço de massa foi desenvolvido em planilha Excel, considerando todas as entradas e saídas do processo mostrado na Figura 4.1 e na Tabela 4.1 são apresentadas as descrições e cada corrente de processo. Trata-se de um processo contínuo em regime permanente. A realização do balanço de massa não exigiu a utilização da ferramenta *Solver*, ou qualquer outra ferramenta de otimização.

Como será visto adiante, a corrente de reciclo no digestor (diluição) é determinada em função do ritmo de produção do digestor ($0,6 \text{ m}^3/\text{ton}$ celulose).

A corrente de celulose que sai da etapa de lavagem foi considerada sendo a quantidade de celulose produzida, definida pelo ritmo do digestor.

A corrente de condensado gerado na evaporação, nada mais é do que a água evaporada do licor preto. A corrente de condensado é dividida em outras duas: condensado utilizado na lavagem da celulose ($3,8 \text{ m}^3/\text{tonelada}$ de celulose) e condensado utilizado na diluição do “smelt” da caldeira de recuperação.

Tabela 4.1 – Descrição das correntes do processo.

Nº da corrente	Descrição
C1	Licor branco para digestor
C2	Madeira
C3	Licor preto fraco para diluição
C4	Extração (licor + celulose)
C5	Celulose
C6	Licor preto fraco para a Evaporação
C7	Condensado gerado na Evaporação
C8	Condensado para Lavagem
C9	Condensado para diluição do smelt
C10	Licor preto concentrado virgem para a queima nas caldeiras A e B
C11	Cinza resultante da queima de licor nas caldeiras A e B
C12	Licor preto concentrado “as fire” para a queima nas caldeiras A e B
C13	Licor preto concentrado virgem para a queima na caldeira C
C14	Cinza resultante da queima de licor na caldeira C
C15	Licor preto concentrado “as fire” para a queima na caldeira C
C16	Licor verde bruto
C17	Dregs
C18	Licor verde clarificado
C19	Cal virgem
C20	Cal requeimada
C21	Cal virgem + Cal requeimada
C22	Grits
C23	Licor branco + lama de cal
C24	Lama de cal
C25	Licor branco
C26	Licor branco para designificação

A corrente de licor preto virgem, isto é, licor concentrado na evaporação, foi determinada conhecendo-se a quantidade de licor preto queimada nas caldeiras de recuperação e a quantidade de cinzas misturada a este licor. Como a quantidade de cinzas é 7% da quantidade de sólidos secos, tem-se que a corrente de licor preto virgem será 93% da corrente de licor preto queimado nas caldeiras de recuperação.

A quantidade total de cal a ser utilizada no processo é função do ritmo de produção do digestor. Considera-se que para cada tonelada de celulose produzida, são necessários 245 kg de cal.

A quantidade de cal requeimada é obtida considerando-se a estequiometria da conversão do carbonato de cálcio (lama de cal) em óxido de cálcio, ou seja, a corrente de cal requeimada é obtida através da multiplicação da corrente de lama

de cal por 0,56. Também foi adotado um fator adimensional que leva em conta a conversão do carbonato de cálcio em óxido de cálcio e perdas de material pela chaminé do forno de cal. Este fator foi arbitrado como sendo 0,77. Também foi utilizada a seguinte condição: se o produto entre a quantidade de lama de cal, o fator estequiométrico (0,56) e o fator adimensional (0,77) for maior que a quantidade de cal necessária ao processo, considera-se o valor da quantidade de cal necessária ao processo, caso contrário, considera-se o resultado do produto em questão. Para a adoção desta condição, foi adotada a função SE do Excel.

A cal virgem será utilizada no processo somente se a quantidade de cal requeimada for menor que a quantidade de cal necessária ao processo. Para este caso também foi adotada a função SE do Excel.

Para o desenvolvimento de balanço de massa, os seguintes dados de entrada foram considerados:

- Ritmo de digestor (t/dia)
- Carga de álcali ao digestor (kg AT/t cel)
- Carga de álcali à deslignificação (kg AT/t cel)
- Rendimento do cozimento (%)
- Umidade da madeira (%)
- Teor de sólidos do licor preto fraco para a Evaporação (%)
- Teor de sólidos do licor preto concentrado para a queima na Caldeira de Recuperação C (%)
- Teor de sólidos do licor preto concentrado para a queima nas Caldeiras de Recuperação A/B (%)
- Queima diária de licor na CRA + CRB (“as fire”) (toneladas de sólidos secos/dia)
- Álcali total do licor branco (kg $\text{Na}_2\text{O}/\text{m}^3$)
- Vazão de dregs purgada do processo (t/h)

Como será visto mais adiante, os dados do processo apresentado na Figura 4.1 são utilizados em algumas equações para a determinação de importantes variáveis do balanço de massa.

Também foram consideradas algumas condições iniciais, quais sejam:

1. Utilização de $0,6 \text{ m}^3$ de licor preto fraco/t celulose para a diluição no digestor;
2. Teor de cinzas no licor preto “as fire” de 7% em massa com relação a quantidade total de sólidos secos;
3. Quantidade de cal consumida na caustificação 245 kg/ton celulose;
4. Quantidade de condensado utilizado na lavagem da polpa: $3,8 \text{ m}^3/\text{t}$ celulose;
5. Massa específica do licor branco igual $1,02 \text{ t/m}^3$;
6. Massa específica do licor preto fraco igual a $1,07 \text{ t/m}^3$;
7. Quantidade de fundido produzida igual a 44% dos sólidos secos totais queimados.

As condições 1 e 4 foram obtidas através de informações provenientes dos profissionais da área de Produção de Celulose da Conpacel. As condições 2 e 3, caracterizam-se por serem valores utilizados pelos profissionais da área de Recuperação Química da Conpacel, uma vez que tratam-se de referências utilizadas para o dimensionamento de equipamentos (caldeiras de recuperação e fornos de cal). As condições 5 e 6 foram obtidas através de determinação experimental. A condição 7 foi obtida a partir de dados da literatura (Fiaschi *et.al*, 1985).

O procedimento para a determinação experimental da densidade dos licores branco e preto consistiu basicamente em pesar uma amostra de um litro dos dois licores, volume este medido em balões volumétricos. Ambos os licores foram pesados na temperatura que se encontram no processo, isto é, $95 \text{ }^\circ\text{C}$.

No desenvolvimento do balanço de massa, foram feitas algumas simplificações:

1. As duas plantas de Evaporação da Conpacel foram tratadas com uma planta única, com capacidade igual à soma das capacidades de cada uma das plantas;
2. A diluição do smelt é feita diretamente com condensado originado na planta de Evaporação e não com licor branco fraco originado da lavagem da lama de cal;

3. Não foi considerada a etapa de lavagem da lama de cal, uma vez que a amostra de lama foi coletada após o filtro, onde a mesma já foi previamente lavada.

4. Não foi considerada a admissão de nenhum insumo ao processo, com exceção da cal virgem.

5. Como já mencionado, tendo em vista a pequena influência que exercem no balanço total, optou-se por analisar as amostras de cinzas das caldeiras de recuperação, bem como a amostra de condensado gerado na evaporação apenas uma vez.

6. Não foram consideradas perdas pelas chaminés das caldeiras de recuperação.

Foram desenvolvidas as seguintes equações para o balanço de massa:

- Produção de celulose (t/h):

$$P_{cel} = \frac{Rd}{24} \quad (4.1)$$

na qual

P_{cel} : produção de celulose (t/h);

Rd : ritmo de digestor (t/dia)

- Madeira para alimentação do digestor (t/h):

$$M_d = \frac{P_{cel}}{\left(\frac{R_{ndc}}{100}\right)} \div \left(1 - \frac{UM}{100}\right) \quad (4.2)$$

na qual

M_d = madeira para alimentação do digestor (t/h)

P_{cel} : produção de celulose (t/h);

R_{ndc} : rendimento do cozimento (%);

UM : umidade da madeira (%)

- Licor branco para alimentação do digestor (t/h):

$$LB_d = \left(\frac{CA_d \times P_{cel}}{AE_{LB}} \right) \times \rho_{LB} \quad (4.3)$$

na qual

LB_d : licor branco para alimentação do digestor (t/h);

CA_{dg} : carga de álcali ao digestor (kg Na_2O/t);

P_{cel} : produção de celulose (t/h);

AE_{LB} : álcali efetivo do licor branco (kg Na_2O /m^3);

ρ_{LB} : massa específica do licor branco = 1,02 t/m³

- Licor branco para deslignificação (t/h):

$$LB_{dl} = \left(\frac{CA_{dl} \times P_{cel}}{AE_{LB}} \right) \times \rho_{LB} \quad (4.4)$$

na qual

LB_{dl} : licor branco para deslignificação (t/h);

CA_{dl} : carga de álcali ao digestor (kg Na_2O/t);

P_{cel} : produção de celulose (t/h);

AE_{LB} : álcali efetivo do licor branco (kg Na_2O /m^3);

ρ_{LB} : massa específica do licor branco = 1,02 t/m³

- Licor preto fraco para diluição no digestor (t/h):

$$LP_{dil} = P_{cel} \times \rho_{LP} \times k \quad (4.5)$$

na qual

LP_{dil} : licor preto fraco para diluição no digestor (t/h);

P_{cel} : produção de celulose (t/h);

ρ_{LP} : massa específica do licor preto = 1,07 t/m³

k : quantidade de licor preto utilizada na diluição do digestor = 0,6 m³/t

- Extração do digestor (celulose + licor preto) (t/h):

$$Ext_d = M_d + LB_d + LP_{dil} \quad (4.6)$$

Ext_d : extração do digestor (t/h);

M_d : madeira para alimentação do digestor (t/h);

LB_d : licor branco para o digestor (t/h);

LP_{dil} : licor preto para diluição no digestor (t/h)

- Condensado para lavagem da polpa (t/h):

$$C_{lav} = P_{cel} \times \varphi \quad (4.7)$$

na qual

C_{lav} : condensado para lavagem da polpa (t/h);

P_{cel} : produção de celulose (t/h);

φ : consumo específico de condensado por tonelada de celulose (3,80)

- Licor preto fraco para Evaporação (t/h):

$$LP_{EVAP} = Ext_d + C_{lav} + P_{cel} - LP_{dil} \quad (4.8)$$

LP_{EVAP} : licor preto para evaporação (t/h);

Ext_d : extração do digestor (t/h);

C_{lav} : condensado para lavagem da polpa (t/h);

P_{cel} : produção de celulose (t/h);

LP_{dil} : licor preto para diluição no digestor (t/h)

- Licor preto virgem para a queima na CRA/CRB (t/h):

$$LP_{V_{CRA/CRB}} = \frac{\frac{LP_{af_{CRA+CRB}}}{24} \times \left(\frac{1}{1 + \frac{C_z}{100}} \right)}{\frac{S_{LPC}}{100}} \quad (4.9)$$

$LP_{V_{CRA/CRB}}$: licor preto virgem para a queima na CRA/CRB (t/h);

$LP_{af_{CRA+CRB}}$: soma da quantidade de licor “as fire” para queima na CRA e CRB (tss/dia)

C_z : percentual de cinzas presente no licor preto “as fire” em relação ao total de sólidos secos (7%)

S_{LPC} : teor de sólidos secos no licor preto concentrado (%)

- Quantidade de cinzas no licor preto para a queima na CRA/CRB (t/h):

$$C_{CRA/CRB} = \frac{\frac{LP_{af_{CRA+CRB}}}{24}}{S_{LPC}} - LP_{V_{CRA/CRB}} \quad (4.10)$$

na qual

$C_{CRA/CRB}$: quantidade de cinzas presente no licor para queima (t/h);

$LP_{af_{CRA+CRB}}$: soma da quantidade de licor “as fire” para queima na CRA e CRB (tss/dia)

$LP_{V_{CRA/CRB}}$: licor preto virgem para a queima na CRA/CRB (t/h);

S_{LPC} : teor de sólidos secos no licor preto concentrado (%)

- Licor preto virgem para a queima na CRC (t/h):

$$LP_{V_{CRC}} = \frac{\left(LP_{EVAP} \times \frac{S_{LPf}}{100} \right) - \left(LP_{V_{CRA/CRB}} \times \frac{S_{LPCCRC}}{100} \right)}{\frac{S_{LPCCRC}}{100}} \quad (4.11)$$

na qual

$LP_{V_{CRC}}$: licor preto virgem para a queima na CRC (t/h);

LP_{EVAP} : licor preto para evaporação (t/h);

S_{LPf} : teor de sólidos secos no licor preto fraco (%);

$LP_{V_{CRA/CRB}}$: licor preto virgem para a queima na CRA/CRB (t/h);

S_{LPCCRC} : teor de sólidos secos no licor preto concentrado para a queima na CRC(%);

- Licor preto “as fire” para a queima na CRC (t/h):

$$LPaf_{CRC} = LPv_{CRC}(1 + Cz) \quad (4.12)$$

na qual

$LPaf_{CRC}$: licor preto “as fire” para a queima na CRC (t/h);

LPv_{CRC} : licor preto virgem para a queima na CRC (t/h);

Cz : percentual de cinzas presente no licor preto “as fire” em relação ao total de sólidos secos (7%)

- Quantidade de cinzas no licor preto concentrado para a queima na CRC (t/h):

$$C_{CRC} = LPaf_{CRC} - LPv_{CRC} \quad (4.13)$$

na qual

C_{CRC} = quantidade de cinzas presente no licor para queima (t/h);

$LPaf_{CRC}$: licor preto “as fire” para a queima na CRC (t/h);

LPv_{CRC} : licor preto virgem para a queima na CRC (t/h)

- Condensado gerado na evaporação (t/h):

$$C_{EVAP} = LP_{EVAP} - LPv_{CRA/CRB} - LPv_{CRC} \quad (4.14)$$

na qual

C_{EVAP} : condensado gerado na Evaporação (t/h);

LP_{EVAP} : licor preto para evaporação (t/h);

$LPv_{CRA/CRB}$: licor preto virgem para a queima na CRA/CRB (t/h);

LPv_{CRC} : licor preto virgem para a queima na CRC (t/h);

- Licor verde bruto (t/h):

$$LV_B = C_{EVAP} - C_{lav} + \alpha \times \left(\frac{LPaf_{CRA/CRB}}{24} + LPaf_{CRC} \times \frac{S_{LPCCRC}}{100} \right) \quad (4.15)$$

na qual

LV_B : licor verde bruto (t/h);

C_{EVAP} : condensado gerado na Evaporação (t/h);

C_{lav} : condensado para lavagem da polpa (t/h);

α : quantidade de fundido produzida com base na quantidade de sólidos secos totais (0,44);

$LPaf_{CRA+CRB}$: soma da quantidade de licor “as fire” para queima na CRA e CRB (tss/dia);

$LPaf_{CRC}$: licor preto “as fire” para a queima na CRC (t/h);

S_{LPCCRC} : teor de sólidos secos no licor preto concentrado para a queima na CRC(%);

- Licor verde clarificado (t/h):

$$LV_C = LV_B - Q_{dregs} \quad (4.16)$$

na qual

LV_C : licor verde clarificado (t/h);

LV_B : licor verde bruto (t/h);

Q_{dregs} : vazão de dregs (t/h);

- Cal total (t/h):

$$Cal_T = P_{cel} \times \beta \quad (4.17)$$

onde:

Cal_T : cal total (ton/h);

P_{cel} : produção de celulose (ton/h);

β : consumo específico de cal por tonelada de celulose (0,245)

- Licor branco com lama (t/h):

$$LB_{lama} = LV_c + Cal_T - Q_{grijs} \quad (4.18)$$

na qual

LB_{lama} : licor branco com lama (t/h);

LV_c : licor verde clarificado (t/h);

Cal_T : cal total (t/h);

Q_{grits} : vazão de grits (t/h);

- Lama de cal (t/h):

$$LC = LB_{lama} - LB_d - LB_{dl} \quad (4.19)$$

na qual

LC : lama de cal (t/h);

LB_{lama} : licor branco com lama (t/h);

LB_d : licor branco para alimentação do digestor (t/h);

LB_{dl} : licor branco para deslignificação (t/h);

- Cal requeimada (t/h):

$$Cal_R = LC \frac{M_{CaO}}{M_{CaCO_3}} \delta \quad (4.20)$$

na qual

Cal_R : cal requeimada (t/h);

LC : lama de cal (t/h);

M_{CaO} : massa molar do óxido de cálcio (g/mol);

M_{CaCO_3} : massa molar do carbonato de cálcio (g/mol);

δ : fator adimensional que leva em conta a conversão da reação e perdas pela chaminé do forno de cal (0,77).

Para o desenvolvimento do balanço de massa, as vazões encontradas pela aplicação das equações acima descritas foram multiplicadas pela concentração dos elementos processáveis obtidas através das análises de laboratório. Esta multiplicação fornece a quantidade de elemento processável que passa em cada corrente durante um determinado intervalo de tempo (1 hora).

A corrente de extração do digestor, composta por celulose e licor preto fraco, foi obtida por balanço das correntes de madeira, licor branco e licor preto fraco para diluição.

A quantidade de celulose extraída do estágio de lavagem para o branqueamento foi considerada como sendo a produção do digestor dividida por 24 horas. Não foram feitas análises de elementos não processáveis na celulose e nem mesmo foi feito um balanço para determinar a quantidade de elementos carregados pela polpa, uma vez que tal questão não constituía objeto de interesse deste trabalho. Estas informações seriam interessantes caso um dos objetivos deste trabalho fosse realizar um balanço de elementos não processáveis no branqueamento.

A concentração de elementos não processáveis no licor preto concentrado virgem foi obtida subtraindo-se a concentração de elementos presentes nas cinzas da concentração presente no licor preto “as fire”. O confronto entre a concentração dos elementos obtida desta maneira, com a concentração dos elementos no licor preto concentrado proveniente da Evaporação constitui um dos pontos de verificação da consistência do balanço, como será explicado no próximo capítulo.

A concentração dos elementos presentes no licor verde bruto foi obtida através de balanço entre o licor preto “as fire” queimado nas caldeiras e o condensado utilizado para a diluição do “smelt”.

A corrente de licor branco com lama oriunda da caustificação é resultado do balanço entre as correntes de licor verde clarificado, cal total e grits.

Como citado anteriormente, para cada dia em que as amostras foram coletadas, o balanço de massa foi rodado com dados médios de ritmo de digestor, rendimento do cozimento, umidade da madeira, carga de álcali ao digestor e carga de álcali à designificação referentes a estes dias. Os demais dados de entrada foram considerados como constantes.

No próximo capítulo, serão apresentados os resultados obtidos a partir da metodologia aqui descrita, bem como discussões a respeito destes resultados.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Concentrações dos elementos não processáveis

Para a realização deste trabalho foram analisadas as concentrações de alumínio, cálcio, fósforo, magnésio, potássio e silício em diferentes correntes do processo. A escolha destes elementos foi feita em função do impacto que o acúmulo dos mesmos pode oferecer ao processo. No caso do alumínio e do silício, a formação de aluminossilicatos, responsáveis por incrustações, tanto na evaporação, como no sistema de licor verde e digestor. O silício também, juntamente com o potássio, é responsável pela formação de colagens no forno de cal. O cálcio também apresenta potencial de formação de incrustações, principalmente na planta de evaporação e digestor a partir da formação de carbonato de cálcio. O magnésio está relacionado à formação de hidróxido de magnésio, composto que dificulta a filtração da lama de cal, tendo em vista sua característica gelatinosa. O magnésio também reduz a disponibilidade de cal útil, tendo em vista o óxido de magnésio aderir na superfície da pedra de cal, reduzindo sua porosidade. O fósforo reduz o percentual de cal útil na cal requeimada, tendo em vista a formação de fosfato de cálcio.

Com exceção das amostras nº 5 e nº 6, as demais foram coletadas em dias diferentes. As amostras nº 5 e nº 6 foram coletadas no mesmo dia com quinze minutos de intervalo entre as coletas, para que fosse possível estudar a variabilidade da metodologia de análise empregada para a determinação dos NPEs, como descrito no capítulo anterior.

Os resultados da concentração dos NPE's estudados são apresentados nas Tabelas 5.1 a 5.6. A concentração de cálcio não foi analisada nas amostras de lama de cal, cal requeimada, cal virgem e grits, uma vez que não se caracteriza como NPE nestas amostras.

Tabela 5.1: Concentração de fósforo em mg/kg nas amostras coletadas.

Ponto de amostragem no processo	Amostra					
	1	2	3	4	5	6
Madeira	42,10	26,87	3,19	34,10	24,48	12,10
Licor branco	24,69	19,26	6,29	15,25	8,56	8,28
Licor preto fraco para Evaporação	17,76	8,72	6,92	16,07	9,67	10,3
Licor preto concentrado “as fire” para queima na CRA/CRB	47,40	47,74	36,75	47,75	44,26	41,00
Licor preto concentrado “as fire” para queima na CRC	56,60	57,36	40,33	55,34	44,94	47,52
Licor verde clarificado	24,00	33,14	25,64	113,31	26,91	26,69
Lama de cal	2300,00	3500,00	1500,00	-	626,19	632,58
Cal requeimada	8600,00	8200,00	3600,00	-	3950,00	3900,00
Grits	4100,00	2900,00	3600,00	3530,00	170,02	116,70
Dregs	122,67	88,78	1500,00	-	261,70	263,67

Tabela 5.2: Concentração de alumínio em mg/kg nas amostras coletadas.

Ponto de amostragem no processo	Amostra					
	1	2	3	4	5	6
Madeira	14,25	5,86	8,91	34,80	8,27	7,10
Licor branco	20,20	24,05	51,62	40,71	51,53	43,52
Licor preto fraco para Evaporação	9,48	33,94	25,69	13,46	16,94	11,94
Licor preto concentrado “as fire” para queima na CRA/CRB	36,83	53,20	95,78	74,83	59,02	47,18
Licor preto concentrado “as fire” para queima na CRC	42,54	50,61	111,11	84,23	48,12	49,36
Licor verde clarificado	14,06	23,43	43,31	96,02	29,94	27,45
Lama de cal	115,63	174,13	856,62	2350,00	97,64	111,23
Cal requeimada	406,35	412,83	1700,00	8450,00	810,60	782,26
Grits	4100,00	9500,00	4700,00	6100,00	323,86	256,41
Dregs	656,62	351,3	1600,00	-	1080,68	895,39

Tabela 5.3: Concentração de silício em mg/kg nas amostras coletadas.

Ponto de amostragem no processo	Amostra					
	1	2	3	4	5	6
Madeira	7,15	19,90	23,08	16,32	13,79	15,50
Licor branco	277,52	264,00	245,89	810,36	1333,18	1348,94
Licor preto fraco para Evaporação	76,58	88,95	83,63	630,96	375,88	354,06
Licor preto concentrado “as fire” para queima na CRA/CRB	337,09	476,33	347,82	3200,00	1472,4	1153,24
Licor preto concentrado “as fire” para queima na CRC	298,77	510,45	279,26	4400,00	1154,95	1187,30
Licor verde clarificado	123,62	205,65	104,80	1500,00	615,97	637,78
Lama de cal	173,60	371,04	872,82	95,92	71,68	52,43
Cal requemada	616,70	945,87	4700,00	-	578,5	548,12
Grits	200,00	-	-	-	255,49	273,93
Dregs	1100,00	588,80	4300,00	2000,00	1550,00	1600,00

Tabela 5.4: Concentração de cálcio em mg/kg nas amostras coletadas.

Ponto de amostragem no processo	Amostra					
	1	2	3	4	5	6
Madeira	408,60	260,40	255,60	456,31	210,82	328,79
Licor branco	73,51	0,001	6,85	19,98	10,76	4,90
Licor preto fraco para Evaporação	58,46	19,76	82,93	88,27	65,99	63,01
Licor preto concentrado “as fire” para queima na CRA/CRB	179,31	221,79	316,42	286,32	231,73	213,35
Licor preto concentrado “as fire” para queima na CRC	292,25	283,67	379,47	338,90	296,10	283,31
Licor verde clarificado	227,94	121,85	11,44	84,03	6,11	4,35
Dregs	21100	-	135200,00	134600,00	42550,00	47750,00

Tabela 5.5: Concentração de potássio em mg/kg nas amostras coletadas.

Ponto de amostragem no processo	Amostra					
	1	2	3	4	5	6
Madeira	459,20	199,73	157,70	417,76	424,38	264,59
Licor branco	10900,00	5500,00	14000,00	12000,00	11127,5	11035,55
Licor preto fraco para Evaporação	4100,00	484,44	5500,00	4750,00	3831,07	3786,24
Licor preto concentrado “as fire” para queima na CRA/CRB	19300,00	10400,00	19400,00	18550,00	22027,79	20908,16
Licor preto concentrado “as fire” para queima na CRC	5300,00	10300,00	20000,00	20025,00	20351,95	20361,58
Licor verde clarificado	6900,00	5300,00	10500,00	11900,00	10925,5	10757,46
Lama de cal	800,00	91,81	147,61	-	935,12	860,90
Cal requemada	1000,00	165,99	339,57	2650,00	223,49	204,23
Grits	542,39	3200,00	4600,00	2780,00	290,42	180,91
Dregs	7700,00	5500,00	4400,00	31500,00	5700,00	5500,00

Tabela 5.6: Concentração de magnésio em mg/kg nas amostras coletadas.

Ponto de amostragem no processo	Amostra					
	1	2	3	4	5	6
Madeira	0,10	50,02	47,21	45,76	67,10	101,39
Licor branco	1,33	0,001	0,002	0,72	0,94	0,68
Licor preto fraco para Evaporação	24,28	10,21	19,26	21,62	19,85	20,55
Licor preto concentrado “as fire” para queima na CRA/CRB	76,47	59,99	73,86	76,67	91,21	87,10
Licor preto concentrado “as fire” para queima na CRC	111,90	65,26	91,29	84,46	87,66	91,89
Licor verde clarificado	41,94	33,56	6,51	17,80	0,81	0,65
Lama de cal	2300,00	3100,00	3100,00	22350,00	1350,00	1450,00
Cal requemada	7400,00	7100,00	7500,00	81950,00	9850,00	9950,00
Grits	5100,00	4600,00	3400,00	4360,00	8150,00	8500,00
Dregs	4400,00	1800,00	5800,00	76100,00	6200,00	6150,00

A Tabela 5.7 mostra a concentração dos elementos em correntes que foram analisadas apenas uma vez, tendo em vista exercerem pouco impacto no processo e por isso contribuírem muito pouco na concentração total dos elementos não processáveis em questão.

Tabela 5.7: Concentração dos elementos em correntes analisadas apenas uma vez (mg/kg).

Corrente	Concentração dos elementos (mg/kg)					
	P	Al	Si	Ca	K	Mg
Cal virgem	323,25	495,34	778,61	-	1000,00	10500,00
Cinzas CRA/CRB	35,20	54,55	243,70	325,37	-	64,67
Cinzas CRC	27,12	41,83	206,98	216,51	-	48,15
Condensado	1,55	2,14	36,88	-	37,33	1,86

Embora em alguns casos os valores mostrados nas tabelas não apresentem reprodutibilidade, a coerência destes valores deverá ser testada mediante a inserção dos mesmos no balanço de massa desenvolvido. Sem este teste, não é possível afirmar se a falta de reprodutibilidade se deve a uma forte alteração do processo, a algum problema relativo à metodologia de análise empregada ou a qualquer outro fator.

O balanço de massa foi calculado considerando-se os dados operacionais fornecidos referentes aos dias em que as amostras foram coletadas. A Tabela 5.8 mostra os valores de entrada para cada dia em que as amostras foram coletadas.

No dia da coleta das amostras de nº 4, embora não estivesse sendo utilizado licor branco na deslignificação, foi considerado para efeitos de realização do balanço que a deslignificação utilizou licor branco com a mesma carga de álcali do dia da coleta das amostras de nº 3.

Com os resultados obtidos no balanço de massa, foram calculadas as vazões mássicas dos NPEs no processo. As Tabelas 5.9 a 5.13 apresentam a vazão mássica de NPEs em pontos de interesse do processo.

Tabela 5.8: Dados de entrada para o balanço de massa.

Dados de entrada	Unidade	Dia de coleta das amostras				
		1	2	3	4	5
Ritmo de digestor	t/dia	2150,0	2099,0	1889,0	1966,0	2182,0
Carga de álcali ao digestor	kg Na ₂ O/t	219,0	236,9	240,3	230,0	239,7
Carga de álcali à deslig.	kg Na ₂ O/t	24,3	24,6	23,8	23,8	27,0
Rendimento do cozimento	%	53,7	51,9	53,6	53,0	53,5
Umidade da madeira	%	29,8	30,4	30,2	35,1	37,2
Teor de sólidos no LP fraco para Evap B	%	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Teor de sólidos no LP concentrado para CRC	%	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0
Teor de sólidos no LP concentrado para CRA/CRB	%	64,0	64,0	64,0	64,0	64,0
Queima de licor “as fire” na CRA + CRB	Tss/dia	1040,0	1040,0	1040,0	1040,0	1040,0
Álcali efetivo do licor branco	kg Na ₂ O/m ³	96,0	96,0	96,0	96,0	96,0
Vazão de descarte de dregs	T/h	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Vazão de descarte de grits	T/h	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Tabela 5.9: Vazões mássicas (kg/h) dos NPEs na madeira de alimentação ao digestor.

Elementos	Amostras					
	1	2	3	4	5	6
P	10,00	6,51	0,67	8,12	6,62	3,27
Al	3,39	1,42	1,87	8,29	2,24	1,92
Si	1,70	4,82	4,86	3,89	3,73	4,19
Ca	97,10	63,05	53,77	108,67	57,05	88,97
K	109,12	48,36	33,18	99,49	114,84	71,60
Mg	0,02	12,11	9,93	10,90	18,16	27,44

Tabela 5.10: Vazões mássicas (kg/h) dos NPEs no licor branco de alimentação ao digestor.

Elementos	Amostras					
	1	2	3	4	5	6
P	5,15	4,24	1,26	3,05	1,98	1,92
Al	4,21	5,29	10,37	8,15	11,93	10,08
Si	57,85	58,12	49,41	162,22	308,69	312,34
Ca	15,32	0,00	1,38	4,00	2,49	1,13
K	2272,10	1210,76	2813,40	2402,21	2576,55	2555,26
Mg	0,28	0,00	0,00	0,14	0,22	0,16

Tabela 5.11: Vazões mássicas (kg/h) dos NPEs no licor preto fraco para Evaporação.

Elementos	Amostras					
	1	2	3	4	5	6
P	12,38	6,17	4,37	10,73	7,32	7,79
Al	6,61	24,00	16,23	8,99	12,82	9,04
Si	53,37	62,90	52,83	421,29	284,43	267,92
Ca	40,74	13,97	52,39	58,94	49,94	47,68
K	2857,37	342,57	3474,45	3171,58	2899,03	2865,11
Mg	16,92	7,22	12,17	14,44	15,02	15,55

Tabela 5.12: Vazões mássicas (kg/h) dos NPEs no licor verde clarificado.

Elementos	Amostras					
	1	2	3	4	5	6
P	5,89	8,68	5,92	28,26	7,84	7,77
Al	3,45	6,14	10,00	23,95	8,72	7,99
Si	30,31	53,88	24,20	374,15	179,35	185,70
Ca	55,90	31,93	2,64	20,96	1,78	1,27
K	1692,07	1388,70	2424,74	2968,26	3181,20	3132,27
Mg	10,28	8,79	1,50	4,44	0,24	0,19

Tabela 5.13: Vazões mássicas (kg/h) dos NPEs na lama de cal de alimentação ao forno.

Elementos	Amostras					
	1	2	3	4	5	6
P	77,27	134,57	41,03	715,38	33,70	34,04
Al	3,88	6,70	23,43	109,52	5,25	5,99
Si	5,83	14,27	23,87	4,47	3,86	2,82
K	26,88	3,53	4,04	680,42	50,33	46,33
Mg	77,27	119,19	84,79	1041,61	72,65	78,04

O balanço de massa foi desenvolvido de modo a possibilitar a realização de verificações quanto à coerência dos resultados. Basicamente a verificação consiste na comparação entre os resultados das concentrações de NPE obtidos com a análise da amostra e as concentrações de NPE obtidos através do balanço de massa para a mesma corrente. As verificações foram feitas com relação à amostra de licor preto que alimenta a Evaporação, licor verde clarificado e lama de cal.

No caso do licor preto que alimenta a Evaporação, a amostra desta corrente é comparada considerando-se o seguinte balanço:

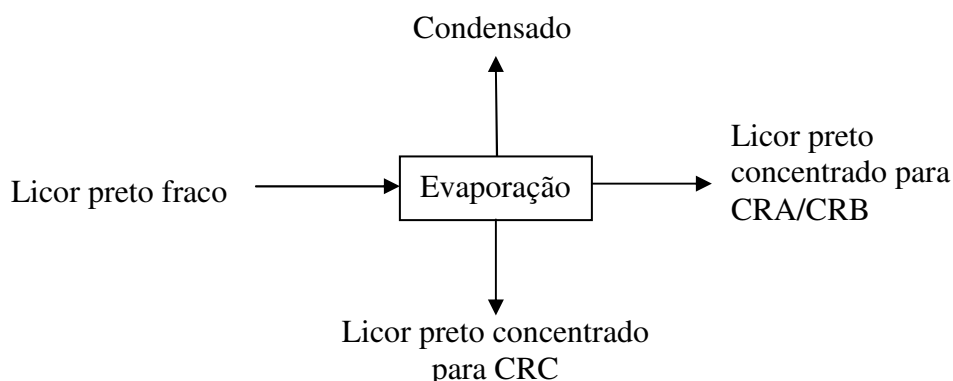


Figura 5.1: Balanço de massa para a corrente de licor preto fraco.

Logo, a corrente de Licor preto fraco é dada por:

$$\text{Licor preto fraco} = \text{Licor preto concentrado para CRA/CB} + \text{Licor preto concentrado para a CRC} + \text{Condensado} \quad (5.1)$$

Para o caso do licor verde, a amostra analisada é comparada com a corrente obtida através do seguinte balanço:

$$\text{Licor verde clarificado} = \text{Licor verde bruto} - \text{Dregs} \quad (5.2)$$

Para o caso da lama de cal, temos:

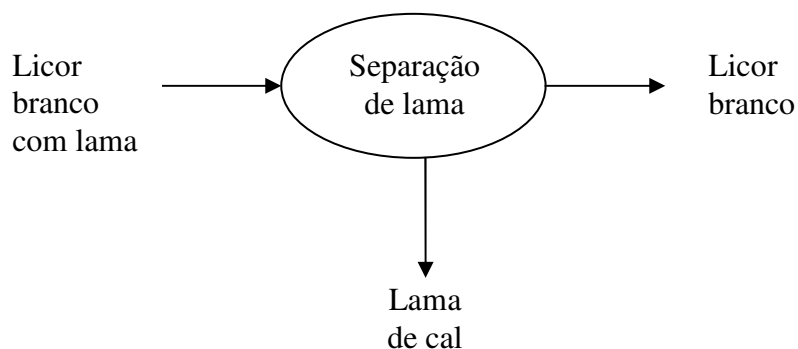


Figura 5.2: Balanço de massa para a corrente de lama de cal.

$$\text{Lama de cal} = \text{Licor branco com lama} - \text{licor branco} \quad (5.3)$$

Cada verificação fornece como resultado uma diferença que dá uma idéia quanto à coerência dos resultados das análises. As Tabelas 5.14, 5.15 e 5.16 mostram os valores destas diferenças para os elementos em todas as amostras analisadas de licor preto para evaporação, licor verde clarificado e lama de cal. Os valores mostrados nas tabelas 5.14, 5.15 e 5.16 foram calculados tomando-se a diferença entre os resultados analíticos e os valores de balanço, ambos expressos em kg/h, e dividindo-se esta diferença pelo valor do resultado da análise, também expressa em kg/h.

Tabela 5.14: Diferença de concentração (em %) dos NPEs entre as amostras analisadas de licor preto fraco para a Evaporação e os valores obtidos por balanço para a mesma corrente.

Elementos	Amostras					
	1	2	3	4	5	6
P	21,8	60,9	49,9	14,7	21,8	15,5
Al	14,9	59,6	5,1	55,4	18,6	8,2
Si	34,1	66,8	21,6	58,6	9,6	437,3
Ca	1,7	205,3	0,9	15,2	3,9	5,2
K	66,3	163,3	34,0	25,4	2,0	0,6
Mg	2,7	59,1	11,4	3,9	13,8	11,4

Tabela 5.15: Diferença de concentração (em %) dos NPEs entre as amostras analisadas de licor verde clarificado e os valores obtidos por balanço para a mesma corrente.

Elementos	Amostras					
	1	2	3	4	5	6
P	57,3	10,4	42,3	113,4	5,1	7,0
Al	76,9	43,8	37,1	155,0	6,9	2,0
Si	96,0	74,6	94,2	75,1	36,0	668,2
Ca	98,4	43,2	-	-	-	-
K	9,9	30,8	28,06	7,1	23,6	23,2
Mg	16,6	10,0	32,4	-	-	-

Tabela 5.16: Diferença de concentração (em %) dos NPEs entre as amostras analisadas de lama de cal e os valores obtidos por balanço para a mesma corrente.

Elementos	Amostras					
	1	2	3	4	5	6
P	5,4	0,9	2,9	132,4	176,8	171,1
Al	96,1	241,3	44,7	75,7	144,5	128,7
Si	436,2	866,9	39,0	-	-	-
K	-	-	-	46,3	533,5	533,2
Mg	139,8	41,1	90,8	57,5	179,5	162,2

Muitos dos maiores valores encontrados nas Tabelas 5.14, 5.15 e 5.16, coincidem com a falta de reprodutibilidade dos resultados analíticos mostrados nas Tabelas 5.1 a 5.6. A falta de reprodutibilidade, quando não verificada na própria corrente, pode ser observada na corrente adjacente a montante ou a jusante. A falta de reprodutibilidade dos resultados, por sua vez, poderia estar relacionada também a algum problema verificado durante a coleta de amostras. No entanto, embora os pontos onde as amostras foram coletadas tenham sido os mesmos, o que já reduz muito a possibilidade de erro durante as coletas, cabe considerar que o volume de controle sobre o qual este trabalho foi desenvolvido é muito grande, o que por si só cria uma dificuldade, pois uma amostra coletada em um ponto pode ter concentrações de NPEs diferentes na etapa subsequente se os tempos do processo não forem respeitados. Além disso, o processo é constituído de elementos que fornecem interferência à coleta, tais como tanques de estocagem, que também podem contribuir para diferenças de concentrações de NPEs entre uma etapa e outra do processo.

Por outro lado, observa-se que principalmente no caso do licor preto fraco, há uma coerência acentuada entre o balanço e os resultados de análises, visto que há diferenças menores que 10% entre estes valores.

A Tabela 5.17 mostra a média das diferenças, entre valores analisados e obtidos por balanço, para cada elemento nas três correntes verificadas.

Tabela 5.17: Média das diferenças (em %) para cada elemento analisado nas correntes.

Elemento	Correntes de processo		
	Licor preto fraco	Licor verde clarificado	Lama de cal
P	30,8	39,2	81,6
Al	27,0	53,6	121,8
Si	104,7	174,0	447,4
Ca	38,7	-	-
K	48,6	20,5	371,0
Mg	17,0	-	111,8

A Tabela 5.17 mostra que, com exceção do potássio, todos os demais elementos apresentaram menores diferenças médias entre as análises e os valores obtidos por balanço nas amostras de licor preto fraco, seguido de licor verde clarificado e, com exceção do magnésio, lama de cal.

No caso do licor verde clarificado, as diferenças podem ser explicadas pelas simplificações feitas no balanço. Temos que esta corrente é função do licor verde bruto e do dregs. O licor verde bruto, por sua vez, é considerado como sendo a soma das correntes de condensado gerado na planta de evaporação e do material fundido proveniente das caldeiras de recuperação. Uma diferença reside no fato que o condensado gerado na evaporação é utilizado para a lavagem da lama de cal e dos dregs. Após a lavagem destes materiais, o condensado torna-se licor branco fraco, tendo em vista o aumento de sua carga de álcali, que é enviado para a dissolução do material fundido proveniente das caldeiras. Portanto, o licor verde não é constituído diretamente com condensado originado na planta de evaporação e sim pelo licor branco fraco. Outro aspecto que deve ser destacado é que para o cálculo da quantidade de material fundido gerado nas caldeiras, foi utilizada uma referência de valor típico encontrada na literatura (Fiachi, et. al, 1985) que é 44% dos sólidos secos totais queimados, o que também pode acarretar em erro no balanço.

Com relação a lama de cal, há duas possíveis explicações para o fato desta corrente ter apresentado as maiores diferenças. A primeira está relacionada à preparação da amostra para análise no ICP. Para que uma amostra seja analisada mediante esta metodologia, a amostra deve estar em solução, do contrário deverá ser solubilizada em ácido clorídrico ou fluorídrico, dependendo do elemento a ser analisado. Trata-se, neste caso, de uma etapa a mais de manuseio da amostra, o

que poderia acarretar em um erro analítico maior. A outra explicação está relacionada a uma simplificação feita no balanço. A amostra de lama de cal analisada foi coletada na esteira de alimentação ao forno de cal, isto é, trata-se de uma amostra cuja lama foi lavada em duas etapas: no filtro de licor branco a disco pressurizado e no filtro à vácuo de tambor rotativo. No processo de lavagem, há o deslocamento de NPEs da lama de cal para o condensado, que se tornará licor branco fraco. No caso do balanço, estas etapas de lavagem não foram consideradas.

Não obstante à falta de coerência de alguns resultados, algumas considerações gerais podem ser feitas sobre a concentração dos NPEs e o potencial de impacto apresentado por estes valores de concentração.

5.2 - Análise dos resultados frente a limites encontrados na literatura

Este tópico tem por objetivo relacionar as concentrações dos NPEs em algumas correntes do processo com limites encontrados na literatura.

Cálcio

Como citado no capítulo 3, segundo Verril, et. al (2003), a concentração mínima de cálcio solúvel para ocorrência de incrustações seria de 200 ppm com base em sólidos secos.

A Tabela 5.18 mostra a concentração de cálcio total com base nos sólidos secos do licor preto fraco enviado para a evaporação.

Tabela 5.18: Concentração de cálcio total em função da quantidade de sólidos secos.

Amostra	1	2	3	4	5	6
kg Ca total /tss	0,365	0,123	0,518	0,552	0,412	0,394

O exame da Tabela 5.18 sugere que seja feito um acompanhamento da concentração de cálcio no licor preto de forma mais detalhada, tendo em vista os altos valores de todos os resultados, com exceção da amostra 2. A primeira

sugestão seria a determinação da concentração de cálcio solúvel nas amostras de licor, visto que acima mostra a relação para cálcio total.

Segundo informações da Conpacel, a planta de Evaporação está sendo hidrojetada duas vezes ao ano, o que demonstra que a planta não tem sido cenário de uma incrustação severa. No entanto, é prática corrente da Conpacel a utilização de um inibidor no digestor para evitar incrustações formadas a partir de compostos de cálcio, o que justificaria os resultados da Tabela 5.18.

Se comparadas as condições operacionais da Evaporação com as condições do digestor, tem-se que a princípio, o digestor seria mais suscetível à formação de incrustações do que a Evaporação, tendo em vista o regime hidráulico no digestor ser mais lento.

Um trabalho para relacionar a concentração de cálcio com a procedência da madeira seria interessante, visto a madeira ser a principal fonte de cálcio para o processo.

Fósforo:

Segundo Gu e Edwards (2004), 1% de fósforo como tal na cal poderia reduzir a concentração de cal útil em 5%. A Tabela 5.19 mostra as concentrações de fósforo na cal requeimada expressas em %.

Tabela 5.19: Concentração de fósforo em % na cal requeimada.

Amostra	1	2	3	4	5	6
% de P na cal	0,86	0,82	0,36	8,19	0,40	0,39

Com exceção do resultado correspondente à amostra 4, os demais resultados não sugerem a necessidade de alguma ação específica para a redução de fósforo na cal.

Magnésio:

De acordo com Milanez (2007), a concentração máxima de óxido de magnésio (MgO) na cal a fim de que a formação de colagens fosse evitada seria de 2,0%. Para Gu e Edwards (2004), 1,58% de MgO na cal reduziria em 2,63% a concentração de cal útil.

A Tabela 5.20 mostra a concentração de MgO na cal expressa em %.

Tabela 5.20: Concentração de óxido de magnésio (MgO) em % na cal requeimada.

Amostra	1	2	3	4	5	6
% de MgO na cal	1,22	1,18	1,24	13,58	-	-

Novamente, com exceção do resultado correspondente à amostra nº4, os demais resultados sugerem que não há necessidade de nenhuma ação para redução do magnésio na cal.

Silício:

Para Milanez (2007), a concentração máxima de óxido de silício (SiO_2) a fim de evitar a formação de colagens no forno de cal seria de 4,0%. A Tabela 5.21 mostra a concentração de SiO_2 na cal requeimada expressa em %.

Tabela 5.21: Concentração de óxido de magnésio (SiO_2) em % na cal requeimada.

Amostra	1	2	3	4	5	6
% de SiO_2 na cal	0,13	0,20	1,00	2,39	-	-

Os resultados mostrados na tabela 24 estão abaixo do limite de SiO_2 encontrado na literatura. Além disso, segundo informações da equipe da área de Recuperação da Conpacel, o forno de cal não tem sido cenário de colagens. Logo, não há a necessidade de nenhuma ação para a redução da concentração de silício na cal.

Potássio:

De acordo com Milanez (2007), a concentração de potássio recomendada seria de 1% a 3% com base em sólidos secos do licor preto. A Tabela 25 mostra a concentração de potássio com base na quantidade de sólidos secos no licor preto fraco enviado a Evaporação.

Tabela 5.22: Concentração de potássio em % com base na quantidade de sólidos secos no licor preto fraco enviado para a planta de Evaporação.

Amostra	1	2	3	4	5	6
% de K	2,56	0,30	3,44	2,97	2,39	2,37

Os resultados mostrados na Tabela 5.22 estão muito próximos ao limite citado por Milanez (2007), o que está de acordo com as altas concentrações de potássio verificadas nas correntes constituintes do ciclo sódio. No entanto, segundo informações da equipe da área de Recuperação Química da Conpacel, nem a caldeira de Recuperação, nem o forno de cal estariam sofrendo distúrbios decorrentes da alta concentração de potássio no processo. Não obstante a estes dois fatos, um maior acompanhamento da concentração de potássio no processo seria interessante, pois caso a concentração deste elemento aumente, o aparecimento de alguns distúrbios no forno de cal ou nas caldeiras de recuperação poderiam estar relacionado a isto. Também seria interessante um acompanhamento da concentração de sódio e cloreto no licor preto para a queima nas caldeiras de recuperação visando relacionar a concentração destes três elementos (sódio, cloreto e potássio) com possíveis formações de depósitos no supraaquecedor e banco de geração das caldeiras.

Caso, no futuro, se verifique que a alta concentração de potássio pode estar relacionada aos distúrbios operacionais citados acima, seja na caldeira de recuperação, seja no forno de cal, uma ação para a redução da concentração deste elemento deverá ser executada. Normalmente, tendo em vista a alta solubilidade do potássio nos licores alcalinos, o único ponto eficaz de descarte deste elemento é através da purga de parte das cinzas da caldeira de recuperação para a estação de tratamento de efluentes. No entanto, um balanço criterioso deverá ser executado, pois a purga das cinzas da caldeira de recuperação implica na necessidade de reposição de sódio e enxofre no processo, o que pode onerar muito o custo do processo.

No próximo capítulo será feita uma análise global deste trabalho. Serão apresentadas algumas conclusões, discussões e críticas à metodologia empregada, além de sugestões para a continuação deste trabalho.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista as crescentes pressões da sociedade para que as indústrias diminuam os impactos ambientais decorrentes de suas atividades, trabalhos que tenham como objetivo o estudo das conseqüências advindas destas reduções para o processo são cada vez mais necessários.

Foi com este intuito que este trabalho procurou fazer um diagnóstico referente à concentração dos elementos não processáveis em parte do processo de produção de celulose *Kraft*, utilizando-se como cenário a fábrica de celulose e papel da Conpacel. Para isto, várias amostras foram coletadas ao longo do tempo, para que a concentração dos elementos não processáveis fosse determinada através de análises laboratoriais, e um balanço de massa foi elaborado, adotando-se como volume de controle as etapas de cozimento, lavagem de polpa e o processo de recuperação química. Na seqüência, os resultados obtidos foram comparados com dados disponíveis na literatura, além de serem analisados frente à realidade operacional do Conpacel.

Todas as amostras foram enviadas para análise na Central Analítica da USP. A escolha deste laboratório para a execução de todas as análises justifica-se tendo em vista a existência de um histórico de análises já realizadas em parceria com este laboratório. Caso qualquer outro laboratório fosse escolhido no decorrer do trabalho, a repetibilidade dos resultados poderia ser influenciada.

Considerando-se os resultados obtidos, constitui-se ponto de atenção a concentração de cálcio no processo, tendo em vista esta variável encontrar-se acima do limite proposto em literatura. Corrobora com este fato, a necessidade da aplicação contínua de um anti-incrustante no digestor.

Conforme já citado no capítulo anterior, um mapeamento da concentração de cálcio em madeiras das diversas procedências que atualmente alimentam o processo seria interessante para que este impacto no futuro pudesse ser diminuído.

A concentração dos demais elementos deve continuar sendo monitorada, porém os resultados expostos neste trabalho não indicam necessidade de nenhuma ação imediata visando à redução da concentração destes elementos.

Cabe também destacar algumas dificuldades que foram encontradas durante a execução deste trabalho. Neste caso, ressaltamos as dificuldades relativas à amostragem e a falta de reprodutibilidade de alguns resultados.

A dificuldade relativa à amostragem é inerente ao tamanho do processo em questão. As grandes distâncias entre os pontos de amostragem, bem como a existência de tanques intermediários entre os mesmos, faz com que as amostras coletadas não apresentem uma boa correspondência entre si. Este fato é evidenciado quando tomamos como exemplo as amostras de lama de cal e cal requeimada.

Com relação à reprodutibilidade dos resultados, acreditamos que esta questão esteja associada à condição da amostra em si, pois como foi visto anteriormente, a amostra de lama de cal foi a que apresentou maior erro, conseqüência provável da necessidade de maior tratamento da amostra para ser analisada pelo ICP.

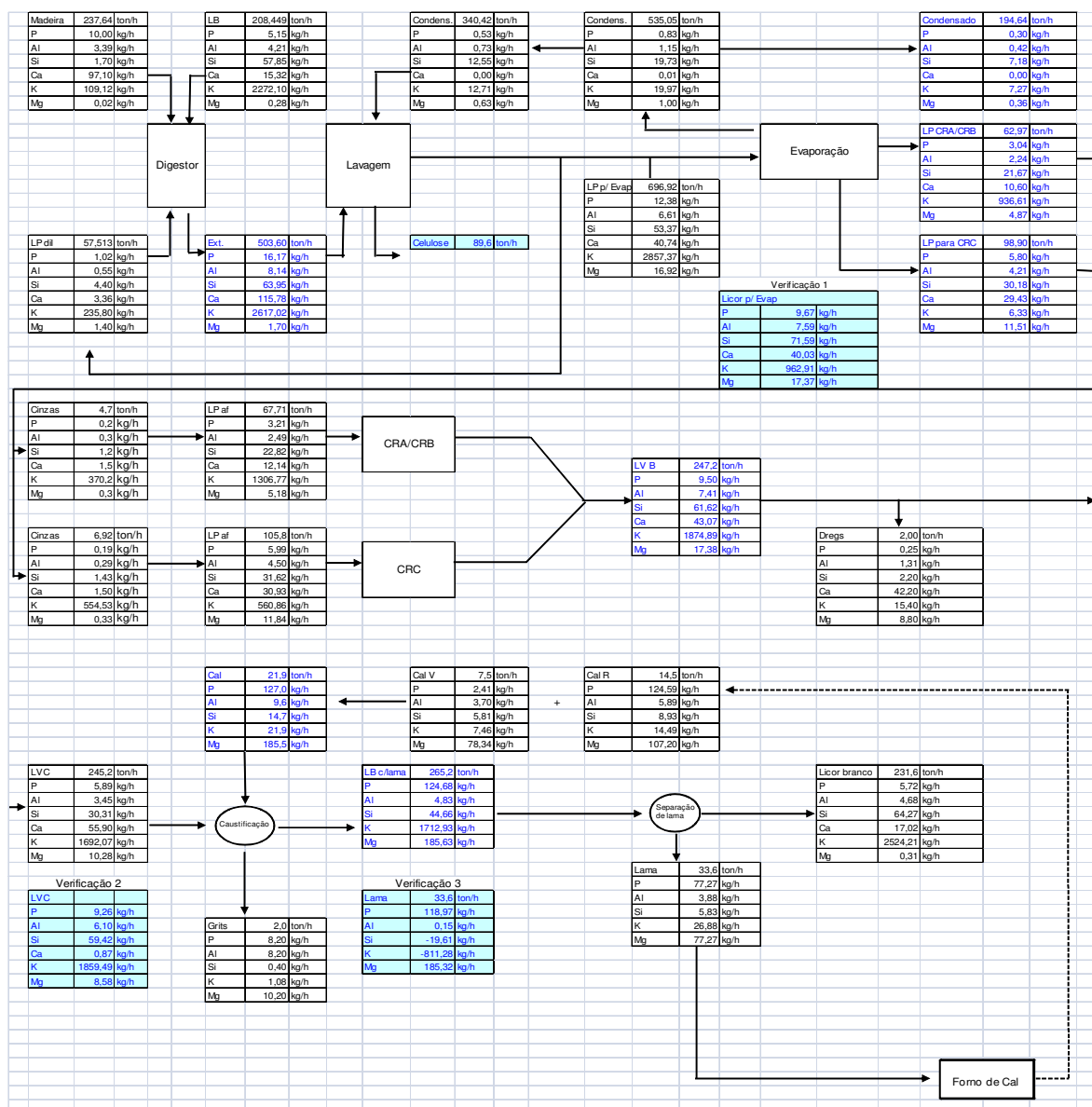
Como sugestão de trabalho futuro, além do contínuo monitoramento dos elementos não processáveis e mapeamento do teor de cálcio na madeira que alimenta o processo, destacamos a necessidade de estudo de alternativas para o tratamento da madeira para a redução de seu teor de cálcio antes de ser incorporada ao processo. Este estudo teria de ser confrontado com os custos atuais da aplicação do anti-incrustante utilizado no digestor. Basicamente duas frentes de estudo se abrem: a lixiviação da madeira com ácido e o tratamento térmico do licor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bracelpa; “**Associação Brasileira de Celulose e Papel**”; Relatório Estatístico 2008/2009, www.bracelpa.com.br, acessado em 14.01.10 as 11hs10min.
2. Bracelpa; “**Associação Brasileira de Celulose e Papel**”; Desempenho do Setor e Projeções - Dezembro de 2009, www.bracelpa.com.br, acessado em 14.01.10 as 11hs20min.
3. Chandra, Yusup; Empie, H. Jeff, “**Impact of deadload reduction in the kraft chemical recovery system**”; Tappi Journal; Junho 2007
4. De Martini, Nikolai; Frederick Jr., William J.; “**Review of sodium salt scaling in the liquid streams of the chemical recovery cycle of kraft pulp mills**”; Tappi Engineering, Pulping and Environmental Conference, 2008
5. De Martini, Nikolai; *et. al.*; “**Impact of ionic strenght and carbonate on calcium carbonate precipitation: implications for black liquor evaporators**”; International Chemical Recovery Conference, Québec, Canadá, 2007
6. De Martini, N. D., and Verrill, C. L., “**Evaporator Fouling Mitigation - Case Studies**,” paper 34-2 at 2005 TAPPI Engineering, Pulping, and Environmental Conference, Philadelphia, PA, CD-ROM Preprints, Tappi Press, Atlanta, GA (2005).
7. Del Grande, Maria Helena; “**Racionalização do uso de água na indústria de celulose – O caso da Bahia Pulp**”; Dissertação apresentada ao curso de Mestrado Profissional à Escola Politécnica, Universidade federal da Bahia, 2004
8. Ellis, Murray J.; Empie, Jeff; “**Towards kraft mill closure: influence of non-process elements on green liquor dregs settling and filterability**”; Appita Journal; Novembro 2003.
9. Emunds, Ronald Laauser; “**Estudo sobre elementos não processuais no processo de produção de celulose kraft**”; Monografia apresentada á Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Especialista em Celulose e Papel, 2004.
10. Emunds, Ronald L.; Cardoso, Marcelo; Mendes, Márcio D.; “**Elementos não processáveis na unidade de recuperação química de produção de celulose Kraft**”; Revista O Papel, v. 67, n. 8, p. 53-69, 2006.
11. Eneberg, H; *et. al.*; “**Method of inhibiting scaling in black liquor evaporators**”; United States Patent, Patent number 6.090.240, Julho 2000.

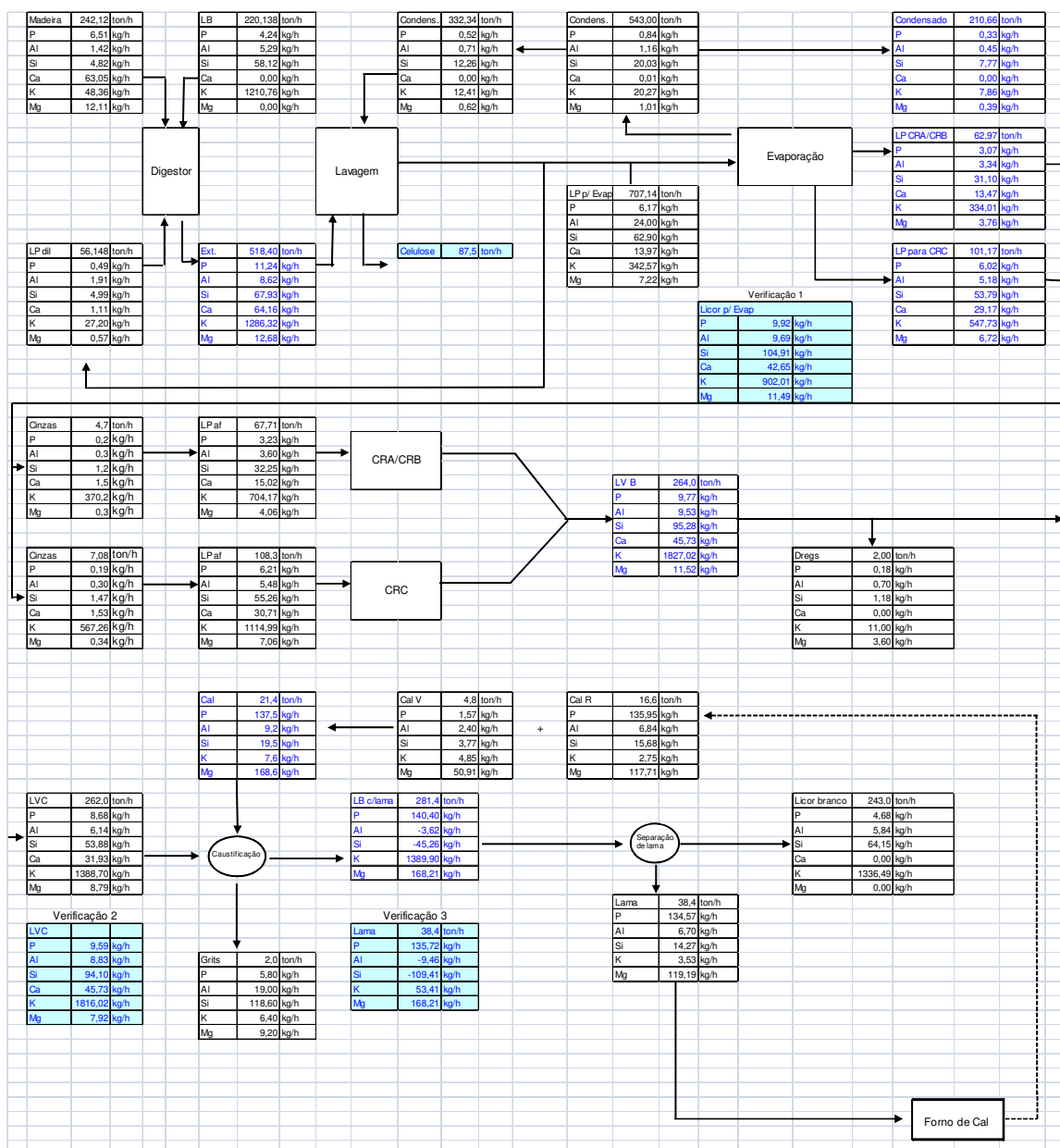
12. Fiaschi, Adriano A. et.al.; **“Conservação de energia na indústria de celulose e papel”**; Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, IPT, 1985 pg. 397.
13. Frederick, W.; Krishan, R.; Ayers, R.; **“Pirssonite deposits in green liquor processing”**; Tappi Journal, Fevereiro 1990.
14. Grace, Thomas M.; **“ Alkaline pulping”**; Pulp and Paper Manufacture, vol.5; Joint Textbook Comitee of the Paper Industry, 1989
15. Grace, Thomas M.; Tran, H.; **“ The effect of dead load chemicals in kraft pulping and recovery system”**; Tappi Journal; Julho 2009.
16. Gu, Yongxiang; Malmberg, Barry; Edwards, Lou; **“Prediction of metals distribution in mill processes, Part 1: Metals equilibrium model”**; Tappi Journal, Janeiro 2004
17. Gu, Yongxiang; Edwards, Lou; **“Prediction of metals distribution in mill processes, Part 3: NPE management in kraft chemical recovery”**; Tappi Journal, Março 2004
18. Guo, Jihui; Severtson, Steven, **“Influence of organic additives on calcium carbonate precipitation and scaling”**, Tappi 2001 Pulping Conference
19. Haas, M. E.; **“Thermal deactivation reduces scaling rate in Kamyr digesters”**; Tappi Journal; Fevereiro 1980.
20. Jemaa, N.; et. al.; **“Non-process elements in the Kraft cycle, part I: Sources, levels and process effects”** ; Pulp and Paper Canada; 1999;
21. Jemaa, N.; et. al.; **“Non-process elements in the Kraft cycle, part II: Control and removal options”** ; Pulp and Paper Canada; 2000;
22. Lindgren, Karin; et. al.; **“Effects of the use of an NPE chip kidney in a closed bleach plant”**; TAPPI International Pulp Bleaching Conference, 2002.
23. Magnusson *et. al.*; **“Calcium supersaturation and evaporators scaling”**; International Chemical Recovery Conference, Flórida, EUA, 1998
24. Markham, L. D.; Bryce, J.R.G.; **“Formation of calcium carbonate scale in a continuous digester”**; Tappi, Abril 1980.
25. Milanez, Augusto Fernandes; **“Caracterização da concentração de íons nos sistemas de produção industrial de celulose e recuperação química”**; Revista O Papel, Agosto 2007.
26. Potgieter, JH; Potgieter SS; Waal, D. de ; **“An empirical study of factors influencing lime slaking – Part II: Lime constituents and water composition”**; Water SA; vol. 29; N° 2; Abril 2003: Disponível em <http://www.wrc.org.za/publications/watersa/2003/april/vol29no2.asp>; Acesso em 25 set. 2004

27. Rudie, Alan; “ **Calcium in pulping and bleaching**”; Tappi Journal; Dezembro 2000.
28. Severtson, Steven J.; Duggirala, Prasad; Carter, Phillip W.; Reed, Peter D.; “**Mechanism and chemical control of CaCO₃ scaling in the kraft process**”, Tappi Journal, Junho 1999
29. Shevechenko, Sergey M.; *et. al.*; “**Method of monitoring and inhibiting scale deposition in pulp mill evaporators and concentrators**”; United States Patent Publication; Novembro 2008
30. Shi, Bing; “**Crystallization of solutes that lead to scale formation in black liquor evaporation**”; Tese apresentada para a obtenção do título de Phd em Engenharia Química pelo Georgia Institute of Technology, Abril de 2002
31. Taylor, K.; “**Effect of non-process elements on kraft mill efficiency**”; PAPTAC Western Branch Technical mini-Conference, Prince George, BC, Setembro de 2006.
32. Taylor, K.; Bossons, D.; “**Investigation of green lime mud at harmac mill**”; Pulp and Paper Canada 2006
33. Taylor, K.; McGuffie, Ben; “ **Investigation of non-process element chemistry at Elk Falls mil – Green liquor clarifier and lime cycle**”; Paptac Conference, Parksville, BC, Abril 2006.
34. Verril, Christopher L.; *et. al.*; “**Heating black liquor by partial oxidation with controlled cavitation as a means to reduce evaporator fouling**”; Fall Technical Conference, 2003
35. Wannenmacher, P.N.; *et. al.*; “**The solubility of aluminosilicates in kraft green and white liquors**”; International Chemical Recovery Conference, 1998.



A2 – Balanço de massa com o lote de amostras nº2

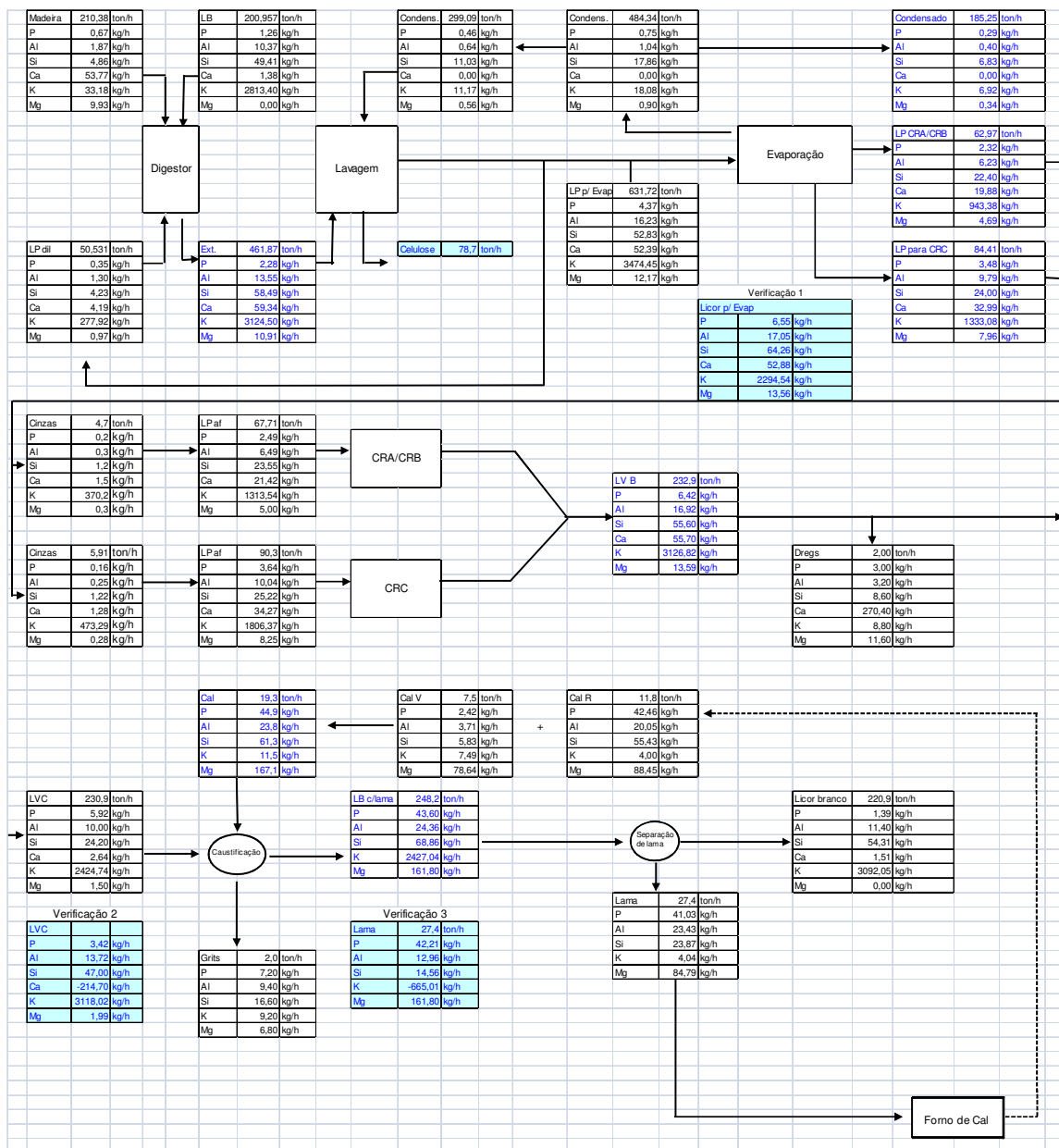
[illegible]



A3 – Balanço de massa com o lote de amostras n°3

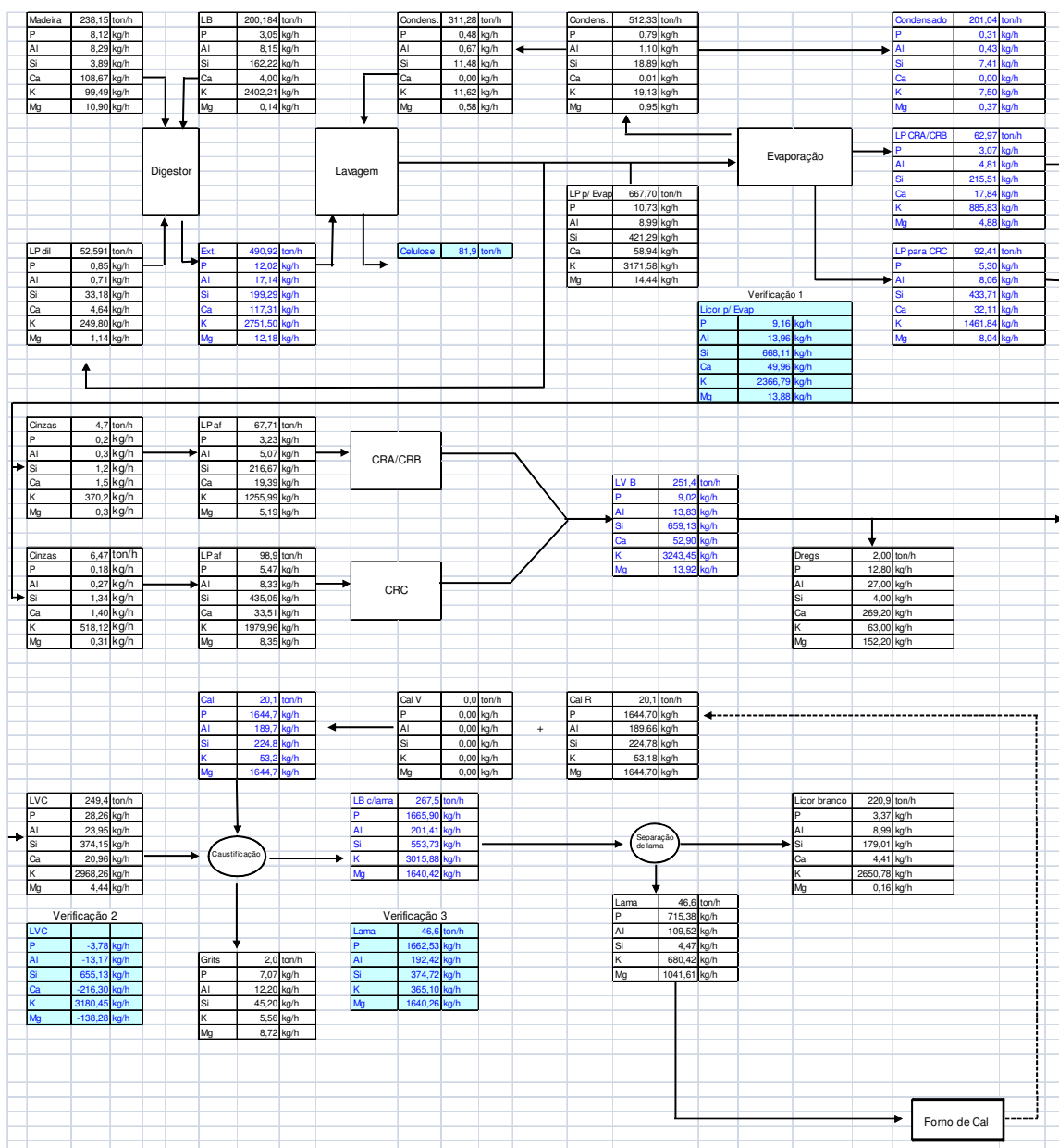
Dados de entrada					
Ritmo de digestor	1889	ton/dia			
Carga de álcali ao digestor	240,3	kg Na ₂ O/ton cel			
Carga de álcali a designificação	23,8	kg Na ₂ O/ton cel			
Rendimento do cozimento	53,6	%			
Umidade da madeira	30,2	%			
Teor de sólidos do licor preto fraco Evap B	16	%			
Teor de sólidos do licor preto concentrado para CRC	72	%			
Teor de sólidos do licor preto concentrado para CRA e CRB	64	%			
Queima de licor na CRA + CRB (as fired)	1040	tss/d			
Alcali efetivo do licor branco	96,0	kg Na ₂ O/m3			
Vazão de dregs	2	ton/h			
Produção de material fundido da caldeira	0,44	/tss			
Grits	2,0	ton/h			
Madeira para o digestor	210,4	ton/h			
Licor branco para o digestor	201,0	ton/h			
Licor branco para deslignificação	19,9	ton/h			
Licor preto para diluição	47,2	m3/h	0,6 m3/Adt		
Licor preto para diluição	50,5	ton/h			
Extração do digestor (celulose + LP)	461,9	ton/h			
Licor preto para evaporação	631,7	ton/h			
Licor para queima na CRA/CRB (virgem)	63,0	ton/h			
Licor para queima na CRA/CRB (as fired)	67,7	ton/h			
Cinzas CRA/CRB	4,7	ton/h			
Licor para queima na CRC (virgem)	84,4	ton/h			
Licor para queima na CRC (as fired)	90,3	ton/h			
Cinzas CRC	5,9	ton/h			
Condensado gerado na Evaporação	484,3	ton/h			
Licor verde bruto	232,9	ton/h			
Licor verde clarificado	230,9	ton/h			
Cal total	19,3	ton/h			
Licor branco com lama	248,2	ton/h			
Lama de cal	27,4	ton/h			
Cal virgem	7,5	ton/h			
Cal requemada	11,8	ton/h			
Condensado para lavagem	299,092	ton/h	3,8 m3/Adt		
Grits	2,0	ton/h			

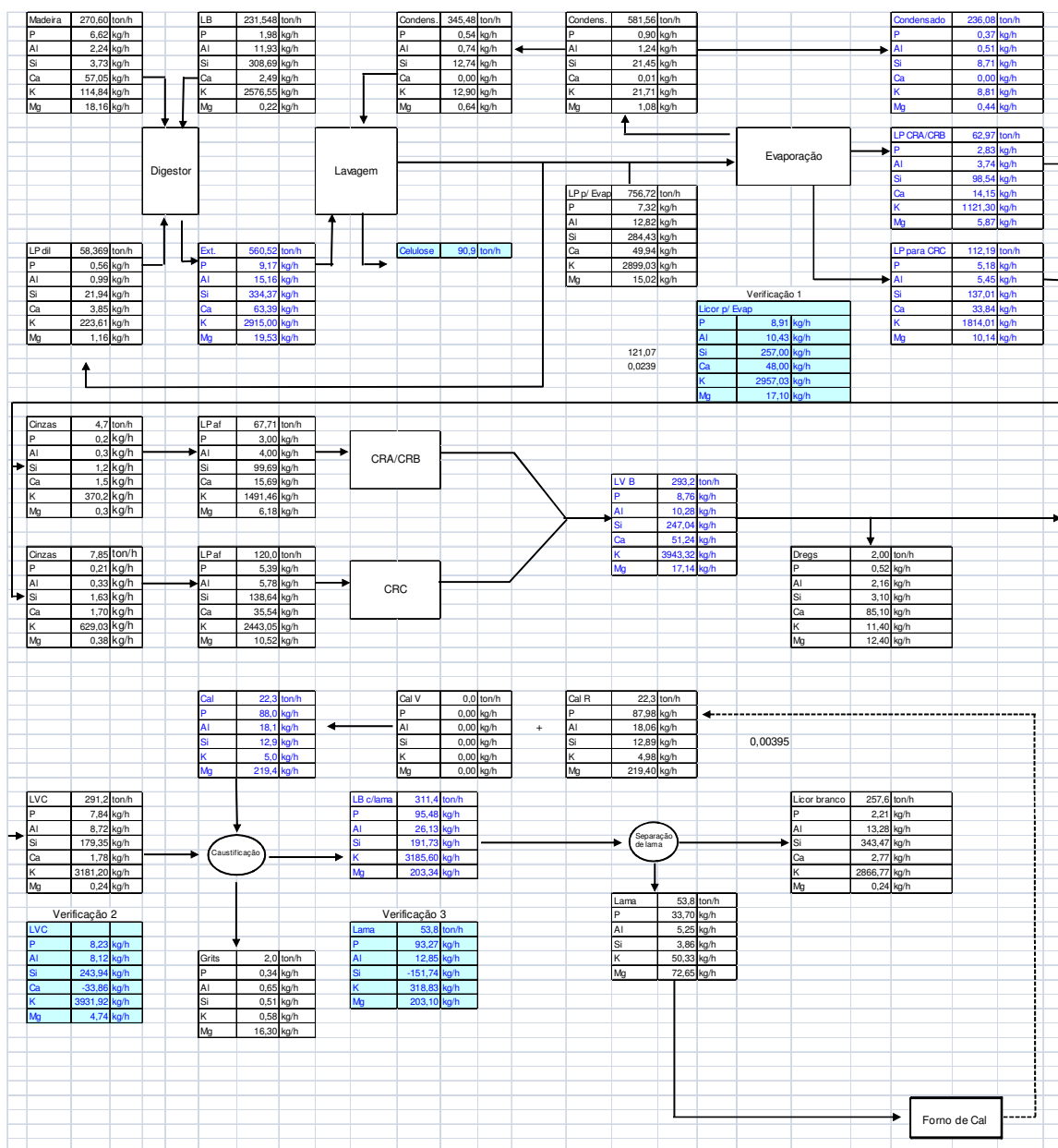
	P (mg/kg)	Al (mg/kg)	Si (mg/kg)	Ca (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)
Madeira	3,19	8,91	23,08	255,60	157,70	47,21
Licor branco	6,29	51,62	245,89	6,85	14000,00	0,002
LP para EVAP	6,92	25,69	83,63	82,93	5500,00	19,26
LP af CRA/CRB	36,75	95,78	347,82	316,42	19400,00	73,86
LP af CRC	40,33	111,11	279,26	379,47	20000,00	91,29
LV clarif.	25,64	43,31	104,8	11,44	10500,00	6,51
Lama de cal	1500,00	856,62	872,82		147,61	3100,00
Cal req	3600	1700	4700,00		339,57	7500
Cal virgem	323,25	495,34	778,61		1000,00	10500,00
Grits	3600,00	4700,00	8300,00		4600,00	3400,00
Dregs	1500,00	1600,00	4300,00	135200,00	4400,00	5800,00
Condensado	1,55	2,14	36,88	0,01	37,33	1,86
Cinzas CRA	35,20	54,55	243,70	325,37	78100,00	64,67
Cinzas CRC	27,12	41,83	206,98	216,51	80100,00	48,15



A4 – Balanço de massa com o lote de amostras n°4

	Dados de entrada		
Ritmo de digestor	1966 ton/dia		
Carga de álcali ao digestor	230 kg Na ₂ O/ton cel		
Carga de álcali a designificação	23,8 kg Na ₂ O/ton cel		
Rendimento do cozimento	53,0 %		
Umidade da madeira	35,1 %		
Teor de sólidos do licor preto fraco Evap B	16 %		
Teor de sólidos do licor preto concentrado para CRC	72 %		
Teor de sólidos do licor preto concentrado para CRA e CRB	84 %		
Queima de licor na CRA + CRB (as fired)	1040 tss/d		
Álcali efetivo do licor branco	96,0 kg Na ₂ O/m³		
Vazão de dregs	2 ton/h		
Produção de material fundido da caldeira	0,44 /tss		
Grits	2,0 ton/h		
Madeira para o digestor	238,2 ton/h		
Licor branco para o digestor	200,2 ton/h		
Licor branco para designificação	20,7 ton/h		
Licor preto para diluição	49,2 m³/h	0,6 m³/Adt	
Licor preto para diluição	52,6 ton/h		
Extração do digestor (celulose + LP)	490,9 ton/h		
Licor preto para evaporação	667,7 ton/h		
Licor para queima na CRA/CRB (virgem)	63,0 ton/h		
Licor para queima na CRA/CRB (as fired)	67,7 ton/h		
Cinzas CRA/CRB	4,7 ton/h		
Licor para queima na CRC (virgem)	92,4 ton/h		
Licor para queima na CRC (as fired)	98,9 ton/h		
Cinzas CRC	6,5 ton/h		
Condensado gerado na Evaporação	512,3 ton/h		
Licor verde bruto	251,4 ton/h		
Licor verde clarificado	249,4 ton/h		
Cal total	20,1 ton/h		
Licor branco com lama	267,5 ton/h		
Lama de cal	46,6 ton/h		
Cal virgem	0,0 ton/h		
Cal requemada	20,1 ton/h		
Condensado para lavagem	311,283 ton/h	3,8 m³/Adt	
Grits	2,0 ton/h		
P(mg/kg)	Al(mg/kg)	Si(mg/kg)	Ca(mg/kg)
K(mg/kg)	Mg(mg/kg)		
Madeira	34,1	34,8	16,32
	456,31	417,76	45,76
Licor branco	15,25	40,71	810,36
	19,98	12000,00	0,72
LP para EVAP	16,07	13,46	630,96
	88,27	4750,00	21,62
LP af CRA/CRB	47,75	74,83	3200
	286,32	18550,00	76,67
LP af CRC	55,34	84,23	4400
	338,9	20025,00	84,46
LV clarif.	113,31	96,02	1500
	84,03	11900,00	17,8
Lama de cal	15350,00	2350,00	95,92
		14600,00	22350,00
Cal req	81950	9450	11200,00
		2650,00	81950
Cal virgem	323,25	495,34	779,61
		1000,00	10500,00
Grits	3533,00	6100,00	22600,00
		2780,00	4360,00
Dregs	6400,00	13500,00	2000,00
	134600,00	31500,00	76100,00
Condensado	1,55	2,14	36,88
	0,01	37,33	1,86
Cinzas CRA	35,20	54,55	243,70
	325,37	78100,00	64,67
Cinzas CRC	27,12	41,83	206,98
	216,51	80100,00	48,15





A6 – Balanço de massa com o lote de amostras nº6

[illegible]

