



**Andreia Patrícia  
de Jesus Migueis**

**Estudo de NPE na recuperação química do  
processo kraft da Celbi**



**Andreia Patrícia  
de Jesus Migueis**

**Estudo de NPE na recuperação química do  
processo kraft da Celbi**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Dra. Maria Inês Purcell de Portugal Branco, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Engenheiro Nuno Alexandre da Silva Simões, Responsável do Departamento de Licores e Energia da Celulose Beira Industrial, S. A.

## **o júri**

Presidente

**Prof. Doutor Carlos Manuel Santos da Silva**  
professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Dmitry Victorovich Evtugin**  
professor associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco**  
professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Eng. Nuno Alexandre da Silva Simões**  
responsável do Departamento de Licores e Energia da Celulose Beira Industrial, S.A.

## **Agradecimentos**

Ao longo de todo o meu percurso académico, foram várias as pessoas que colaboraram comigo, às quais quero deixar os meus agradecimentos.

Começo por agradecer todo o apoio que me foi dado no desenvolvimento deste trabalho pelos meus orientadores Doutora Inês Portugal e Engenheiro Nuno Simões, que sempre se mostraram disponíveis face a todas as minhas dúvidas.

À Celbi, em especial ao Engenheiro Carlos Vanzeller, por me ter dado a oportunidade de realizar este trabalho. À Dra. Marta Lopes, à Raquel Cerejo e à Paula Sousa que me orientaram ao nível laboratorial.

Ao Doutor Avelino Freitas, agradeço a disponibilidade e acompanhamento prestados com todo o processo de aprendizagem com o simulador WinGEMS.

Gostaria também de agradecer aos meus colegas de curso: Cristiano Ramos, Nuno Costa, Luís Pereira, Felix Carreira e as minhas companheiras de sempre: Sara Ribeiro e Sara Silva por todos os bons e maus momentos que partilhamos ao longo destes anos.

Aos meus amigos (as): Ana Cerca, Sofia Maia, Gonçalo Pereira e em especial ao Hugo Carvalho pelo suporte que têm sido.

E por último, mas talvez o mais importante, aos meus pais, irmão, tia e avós por estarem sempre ao meu lado.

## palavras-chave

Elementos Não Processuais (NPE), Processo Kraft, Recuperação de Químicos, Simulação WinGEMS, *Eucalyptus globulus*.

## Resumo

Com o projeto C09, que consistiu em implementar e desenvolver novas abordagens para redução do consumo de água, a Celbi teve necessidade de atualizar o balanço mássico aos elementos não processuais (NPE) na unidade de recuperação de químicos. Assim, este trabalho teve como principal objetivo a identificação e a quantificação dos NPE existentes na área da caustificação e do forno da cal. Para tal, foram recolhidas amostras em várias correntes do processo e principais pontos de acumulação ou purga.

As amostras foram processadas por digestão ácida oxidante e, posteriormente, analisadas por espectrofotometria de absorção atómica (os catiões cálcio, ferro, manganês e magnésio), por fotometria de chama (os catiões potássio e sódio), por colorimetria (o ião fósforo) e por cromatografia iónica (os cloretos). Foram realizados balanços mássicos aos NPE, em estado estacionário, em cada área/equipamento identificada no ciclo de recuperação de químicos.

No âmbito deste trabalho os NPE identificados como mais relevantes no processo de recuperação são os catiões cálcio, ferro, manganês, magnésio, potássio e sódio e os iões cloreto e fósforo. As principais consequências de acumulação destes elementos são: i) corrosão e formação de incrustações nos equipamentos; ii) formação de depósitos de cloretos/potássio nas caldeiras de recuperação; iii) diminuição da reactividade da cal e iv) formação de colagens de sódio/potássio no interior do forno da cal.

Grande parte dos NPE presentes no ciclo de recuperação química entra no processo com a madeira e, em menor escala com a água e com os produtos químicos. Foram realizadas simulações no WinGEMS que nos permitiram concluir que ao utilizar água desmineralizada, resultante de um condensado da evaporação do licor negro, podemos diminuir a quantidade do catião sódio que se perde na lavagem dos *dregs*. A implementação destas medidas requer um estudo económico detalhado.

**Keywords**

Kraft Process, Non Process Elements-NPE, Chemical Recovery, Simulation WinGEMS, *Eucalyptus globulus*.

**Abstract**

Throughout the C09 project, which was meant to implement and develop new approaches to reduce water consumption, Celbi had the need to update the mass balance for Non-Process Elements (NPE) in the chemical recovery unit. Thus this work aimed to identify and quantify the NPE in the areas of caustification and lime kiln. In order to do so, several samples were collected on numerous streams of the procedure and main points of accumulation or purge.

Samples were processed through oxidizing acid digestion and, subsequently analysed by atomic absorption spectrophotometry (calcium, iron, manganese, and magnesium cations), by flame photometry (sodium and potassium cations), by colorimetry (phosphorus anion) and ion chromatography (chlorides). Mass balances were realized on the NPE, in a stationary state, on each identified area/equipment in chemical recovery cycle.

Within this work, the NPE identified as the most relevant on the recovery process are the ions of calcium, chloride, iron, phosphorus, manganese, magnesium, potassium and sodium. The main consequences of accumulation of these elements are: i) fouling and corrosion on the equipment, ii) formation of chloride/potassium deposits on the recovery boiler, iii) decrease in the reactivity of the lime and iv) formation of sodium or potassium rings within the lime kiln.

Most of the NPE present in the chemical recovery cycle are brought along with wood and to a lesser extent with water and chemical products. WinGEMS simulations were performed which allowed us to conclude that using demineralised water of a condensate resulting from evaporation of the black liquor can diminish the amount of In is lost in the washing of dregs. The implementation of these measures requires an higher detailed economical study.

## Índice de Figuras

Figura 1- Diagrama geral representativo do processo de fabrico de pasta kraft da Celbi .....	5
Figura 2- Esquema representativo do departamento de licores e energia (DLE) .....	6
Figura 3- Evolução do consumo de água anuais por tonelada de pasta seca ao ar ( $m^3/Tpsa$ ) na Celbi.....	9
Figura 4- Ciclo do licor branco e ciclo da cal do circuito de recuperação química.....	12
Figura 5 - Pontos de amostragem considerados.....	15
Figura 6 - Balanço global ao ciclo de recuperação de químicos (identificação das correntes de entrada e saída de acordo com a numeração da Figura 5). .....	27
Figura 7 - Balanço global ao clarificador de licor verde. ....	30
Figura 8 - Balanço global ao filtro de licor verde .....	31
Figura 9 - Comparação da eficiência de remoção do clarificador e do filtro de licor verde ...	33
Figura 10 - Balanço global ao filtro de resíduos ( <i>dregs</i> ) .....	33
Figura 11 - Balanço global ao apagador .....	35
Figura 12 - Balanço global ao filtro de licor branco.....	36
Figura 13 - Balanço global ao filtro de lamas de carbonato. ....	37
Figura 14 - Balanço global ao forno de cal.....	39
Figura 15 - Diagrama representativo da área da caustificação e forno da cal no WinGEMS .	41
Figura 16 - Comparação entre os valores de sódio obtidos nas análises elementares e os obtidos através do simulador, em alguns dos pontos considerados. ....	42
Figura 17 - Sódio que entra no forno de cal (%) em função da temperatura da água do filtro de lamas de carbonato (°C) .....	42
Figura 18 - Na perdido, Na recuperado e Na para o forno em função do caudal de água desmineralizada.....	43
Figura 19 - Na perdido, Na recuperado e Na para o forno em função do caudal de água do rio Mondego. ....	43

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Principais elementos não processuais e consequências da sua acumulação no processo kraft.....	11
Tabela 2 - Identificação dos pontos de amostragem.....	16
Tabela 3 - Dados necessários na espectrofotometria de absorção atômica - AAS .....	17
Tabela 4 -Curvas de calibração utilizadas na fotometria de chama. ....	18
Tabela 5 - Curvas de calibração utilizadas na cromatografia iônica. ....	18
Tabela 6 – Curva de calibração utilizada na colorimeria.....	19
Tabela 7 - Concentrações de NPE em análises de anos anteriores (Celbi 2007/2008).....	21
Tabela 8 - Concentrações dos NPE nos pontos considerados na primeira amostragem (09/10/2012).....	22
Tabela 9 - Concentrações dos NPE nos pontos considerados na segunda amostragem (média de dois valores). ....	24
Tabela 10 - Balanços parciais aos NPE no circuito de recuperação de químicos (kg/Tpsa)...	27
Tabela 11 - Balanços parciais aos NPE no clarificador de licor verde (kg/Tpsa) .....	30
Tabela 12 - Balanços parciais aos NPE no filtro de licor verde (kg/Tpsa).....	32
Tabela 13 - Balanços parciais aos NPE no filtro de resíduos ( <i>dregs</i> ).....	34
Tabela 14 - Balanços parciais aos NPE no apagador (kg/Tpsa) .....	35
Tabela 15 - Balanços parciais aos NPE no filtro de licor branco (kg/Tpsa).....	36
Tabela 16 - Balanços parciais aos NPE no filtro de lamas de carbonato (kg/Tpsa).....	38
Tabela 17 - Balanços parciais aos NPE no forno de cal (kg/Tpsa).....	39

## Índice

Lista de Abreviaturas .....	x
Enquadramento e motivação .....	1
Capítulo 1: Processo industrial da Celbi .....	3
1.1 Produção de pasta de papel kraft .....	3
1.2 Ciclo de recuperação química.....	4
1.3 Tratamento de efluentes, aterro controlado e compostagem .....	8
Capítulo 2: Elementos não processuais (NPE) .....	9
Capítulo 3: Metodologia experimental .....	15
3.1 Amostragem única.....	15
3.2 Amostragem composta .....	16
3.3 Análise de NPE nas amostras .....	17
Capítulo 4: Análise e discussão de resultados .....	21
4.1. Resultados experimentais .....	21
4.2 Resultados da 2ª amostragem .....	23
Capítulo 5: Balanços materiais aos NPE .....	27
5.1 Área I: Clarificador de licor verde.....	29
5.2 Área II: Filtro de licor verde.....	31
5.3 Área III: Filtro de resíduos ( <i>dregs</i> ).....	32
5.4: Área IV: Apagador/ classificador .....	34
5.5 Área V: Filtro de licor branco.....	36
5.6 Área VI: Filtro de lamas de carbonato (LC).....	37
5.7 Área VII: Forno de cal.....	38
5.8. Simulação do processo de recuperação (WinGEMS).....	40
Capítulo 6: Conclusões e proposta de trabalho futuro .....	45
Bibliografia .....	47
Anexo A: Preparação das amostras.....	51
Digestão ácida oxidante das amostras .....	51

## Lista de Abreviaturas

ACR	Aterro controlado de resíduos
a.s	Amostra seca
DLE	Departamento de licores e energia
ECF	Livre de cloro elementar (do inglês <i>Elemental chlorine free</i> )
ER	Eficiência de remoção (%)
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
LV	Licor verde
LB	Licor branco
LC	Lamas de carbonato
NPE	Elemento não processual (do inglês <i>Non process element</i> )
TE	Tolerância de erro (%)
Tpsa	Tonelada de pasta seca ao ar
$W_i$	Caudal mássico da corrente $i$ (Ton/h)
$W_{in}$	Somatório do caudal das correntes de entrada
$W_{out}$	Somatório do caudal das correntes de saída

## Enquadramento e motivação

A Celulose Beira Industrial (Celbi) S.A. foi instalada em Portugal, em 1965, pela associação da empresa sueca Billerud-AB com um dos maiores grupos industriais portugueses da época, a Companhia de União Fabril (CUF) [1]. No ano de 2007, a Celbi foi integrada no grupo Altri SGPS, S.A. [2]. Este grupo é formado por três fábricas nacionais de produção de pasta – a Celbi, a Caima e a Celtejo, que exportam cerca de 90% da sua produção para o mercado europeu. Para além destas fábricas, o grupo Altri gere cerca de 84 mil hectares de floresta certificada – a Altri Florestal, representando um dos principais ativos do grupo [2].

A Celbi é reconhecidamente a maior produtora europeia de pasta de eucalipto branqueada sem cloro elementar (ECF, do inglês *elemental chlorine free*), do tipo *Bleached Eucalyptus Kraft Pulp* [3]. O projeto de expansão Celbi – C09, permitiu duplicar a capacidade de produção de cerca de 300 mil toneladas de pasta/ano (em 2007) para valores atuais na ordem de 600 mil toneladas/ano. Este projeto consistiu na modernização e no aumento de capacidade da linha de produção de pasta, bem como na melhoria do processo de recuperação de químicos [2, 3]. Este investimento posicionou a Celbi entre as empresas mais competitivas e sustentáveis à escala mundial, tanto a nível ambiental (cumprindo todas as alíneas das normas e legislações) como a nível processual, utilizando as melhores técnicas disponíveis atualmente [4].

O Sistema de Gestão Ambiental da Celbi está em conformidade com os requisitos da Norma ISO 14001 e com os requisitos do Regulamento do Sistema Comunitário de Ecogestão e Auditoria [5]. Assim, a Celbi está constantemente em evolução para reduzir e limitar o seu impacto ambiental, aspeto bastante importante já que se trata de uma indústria que origina grandes quantidades de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões gasosas prejudiciais ao meio ambiente. Além disso, o processo de produção de pasta utiliza grandes quantidades de água o que limita o desenvolvimento sustentável que a empresa tanto tem procurado ao longo do tempo [1, 5].

Em termos ambientais os resíduos devem ser geridos adequadamente, pela implementação de técnicas de prevenção ou de tratamento, dando especial atenção aos resíduos mais nocivos ou àqueles que são produzidos em maior quantidade. Uma gestão

adequada dos resíduos permite a redução de custos e além disso transmite uma boa imagem da empresa, quer para as comunidades vizinhas, quer para a opinião pública. Esta gestão é possível através de práticas ambientalmente conhecidas como a regra dos 3 R's: Reduzir, Reutilizar e Reciclar. Neste sentido, quando a produção de um resíduo não pode ser evitada é indispensável reutilizar, reciclar ou tratar esse mesmo resíduo.

Com o objetivo de reduzir os consumos de água nas fábricas de pasta de papel, têm-se vindo a implementar medidas de reciclagem e reutilização das correntes processuais (fecho de circuitos). Estas medidas exigem um controlo bastante rigoroso dos NPE (do inglês *Non-process-elements*): é importante identificar a sua origem, bem como eventuais pontos de acumulação e de purgagem. Estes elementos, embora presentes em toda a linha de produção da pasta acumulam-se, maioritariamente, no ciclo de recuperação química de onde são posteriormente removidos ou tratados.

Com a implementação do projeto C09, a Celbi teve necessidade de atualizar o balanço mássico aos NPE na “nova” recuperação química, sendo esta a motivação para a realização desta dissertação. O trabalho está estruturado em seis capítulos, começando-se por explicar sucintamente o processo de produção de pasta de papel na Celbi (capítulo 1) e, de seguida, identificam-se os principais NPE bem como os principais efeitos quando acumulados no processo (capítulo 2). No capítulo 3 descreve-se a metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho e, no capítulo 4, analisam-se e discutem-se os resultados das análises quantitativas dos NPE em amostras recolhidas em pontos criteriosamente identificados do processo. No capítulo 5 apresentam-se os balanços de massa aos NPE nos principais equipamentos e procede-se à discussão dos resultados. Para finalizar, no capítulo 6, apresentam-se algumas conclusões e propostas de continuidade do trabalho desenvolvido.

## **Capítulo 1: Processo industrial da Celbi**

### **1.1 Produção de pasta de papel kraft**

A Celbi produz pasta de papel pelo processo ao sulfato, também designado processo kraft (que significa “forte” na língua alemã [6]), representado na Figura 1. Este processo é o mais implementado para a produção de pasta de papel, quer a nível nacional quer a nível mundial, por apresentar vantagens face a outros processos, nomeadamente: ciclos de cozimento mais curtos, produtos com maior resistência físico-mecânica, versatilidade quanto ao tipo de madeira utilizada como matéria-prima, capacidade de recuperar grande parte dos produtos químicos utilizados no cozimento, obtenção de pasta com elevados níveis de brancura [7].

A matéria-prima, madeira de *Eucalyptus globulus* sob a forma de rolaria, é descascada e destrocada em aparas, armazenadas a céu aberto (parque exterior) até à sua utilização. As aparas são submetidas a um processo de crivagem, enviadas para a linha de produção da pasta, para um impregnador vertical, onde se procede à impregnação com licor branco (é essencialmente constituído por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na<sub>2</sub>S)) [8]. As aparas impregnadas são transferidas para um digestor contínuo onde decorre o processo de cozimento, ou seja a dissolução da lenhina - substância responsável pela agregação das fibras, obtendo-se a chamada pasta crua [1].

Após o cozimento, a pasta crua é enviada para o circuito de branqueamento. Neste circuito a primeira etapa consiste numa lavagem para remoção de produtos orgânicos e inorgânicos resultantes do cozimento da pasta. Posteriormente a pasta é submetida a operações de crivagem, para remoção de partículas mal cozidas ou outras impurezas, e submetida a deslenhificação com oxigénio (pré-branqueamento). A pasta semi-branqueada resultante contém ainda compostos residuais, resultantes da decomposição da lenhina, que lhe conferem uma tonalidade castanha. O branqueamento propriamente dito é efetuado em quatro estágios de tratamento químico, em meio ácido e em meio alcalino, com lavagens intercalares, e pode ser representado pela sequência: D<sub>0</sub>(PO)D<sub>1</sub>P, onde D<sub>0</sub> e D<sub>1</sub> representam estágios de branqueamento com dióxido de cloro e P representa estágios de branqueamento com peróxido de hidrogénio (onde PO designa um estágio P com adição de oxigénio). A pasta resultante apresenta-se sob a

forma de uma suspensão espessa, de cor branca, que deve ser submetida a uma série de operações até atingir a forma final de expedição.

Assim, a pasta é depurada para remoção de partículas de sujidade e, posteriormente, lançada sobre uma tela dupla filtrante (em movimento) para a formação da folha. Grande parte da água é retirada nesta operação, por ação de vácuo. De seguida a pasta é prensada e seca num sistema compacto de secagem com ar quente (secador) atingindo cerca de 90% de secura. Após arrefecimento à temperatura ambiente, aproximadamente, as folhas de pasta são cortadas (em folhas de 85 x 70 cm<sup>2</sup>) e empilhadas em fardos (ca. de 250 kg). No final da linha os fardos são pesados e classificados de acordo com a qualidade da pasta e armazenados [8].

Em resumo, no processo kraft alcalino utilizado na Celbi separa-se a celulose da lenhina, presente na madeira do eucalipto, com o auxílio de uma solução aquosa essencialmente constituída por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na<sub>2</sub>S), denominada por licor branco [9]. De modo a otimizar o processo de fabrico, existe um ciclo de recuperação de químicos, que será apresentado detalhadamente no subcapítulo 1.2.

## **1.2 Ciclo de recuperação química**

A Celbi possui um departamento de licores e energia (DLE), constituído por cinco grandes instalações responsáveis pela recuperação e tratamento de químicos bem como pela produção de energia. Na Figura 2 apresenta-se um esquema representativo das instalações do DLE, nomeadamente: Evaporação, Caldeira de Recuperação, Caustificação, Forno da Cal e Desmineralização e Produção de vapor e energia elétrica. De modo a enquadrar o presente trabalho, e devido à sua elevada complexidade, o processo de recuperação será analisado agora detalhadamente.

## DIAGRAMA DO PROCESSO INDUSTRIAL

### PROCESSO KRAFT /SULFATO

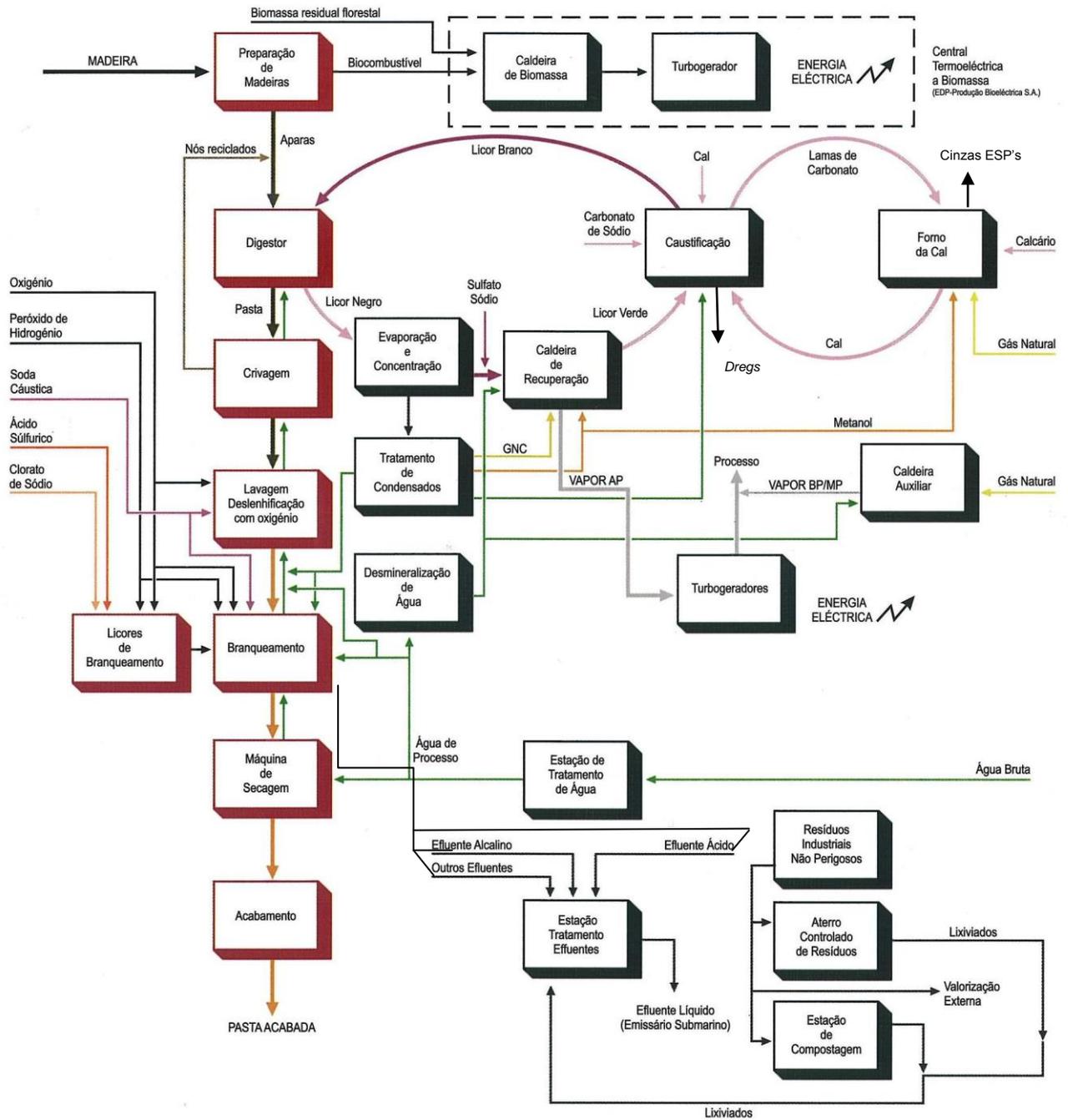


Figura 1- Diagrama geral representativo do processo de fabrico de pasta kraft da Celbi

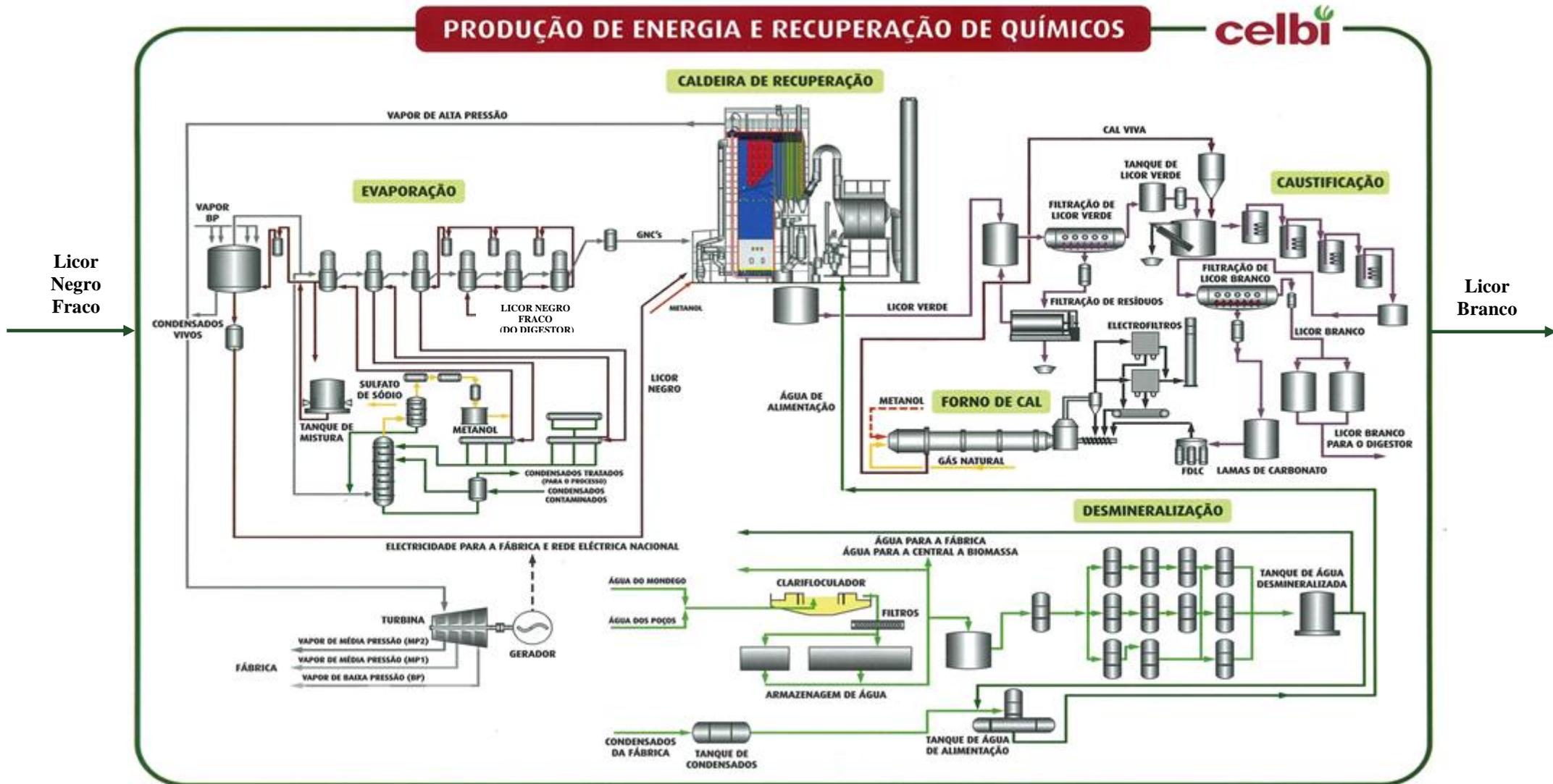


Figura 2- Esquema representativo do departamento de licores e energia (DLE)

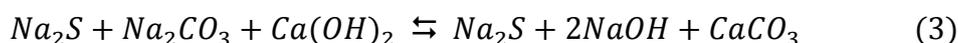
O processo de recuperação inicia-se com a extração do licor resultante do cozimento das aparas, denominado licor negro devido à sua cor escura. Este licor contém os compostos inorgânicos provenientes do licor branco e compostos orgânicos, nomeadamente lenhina, removidos da celulose na etapa do cozimento. O licor negro é submetido a um processo de evaporação, para elevar o teor de sólidos desde aproximadamente 17% para 75% ou mais. O licor negro concentrado é alimentado à caldeira de recuperação para queima dos compostos orgânicos, gerando-se vapor de alta pressão que é utilizado na produção de energia elétrica em quantidade suficiente para satisfazer as necessidades da fábrica [8, 9]. As reações que ocorrem na caldeira de recuperação podem ser representadas simplificadaamente pela Eq. 1:



onde os principais gases de combustão são  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$  e  $CO$ .

Ainda na caldeira de recuperação, os compostos inorgânicos fundidos originam o *smelt* essencialmente formado por carbonato e sulfureto de sódio [8]. O *smelt* é dissolvido com licor branco “fraco”, proveniente da caustificação, e filtrados provenientes do filtro de resíduos e do filtro das lamas de carbonato (LC). O licor resultante, designado licor verde (LV) devido à sua coloração, é essencialmente constituído por carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ) (~66 %) e por sulfureto de sódio ( $Na_2S$ ) (~19%) [9]. Antes da sua utilização, o LV é processado em sedimentadores (clarificadores), para remoção dos resíduos (*dregs*) e por um filtro de LV para remover eventuais resíduos ainda existentes. Os resíduos são lavados (no filtro de resíduos) e descarregados no aterro controlado de resíduos (ACR).

O LV filtrado segue para a caustificação que tem início no apagador quando a cal viva, constituída essencialmente por óxido de cálcio ou cal ( $CaO$ ), é adicionada ao LV, sendo representada pelas equações 2 e 3.



A mistura resultante da Eq. 3 passa por um filtro de licor branco (LB) que separa as lamas de carbonato (LC) ( $\text{CaCO}_3$  em suspensão) dos restantes produtos. O  $\text{Na}_2\text{S}$  e o  $\text{NaOH}$  são enviados para os tanques de LB que por sua vez alimentam o digestor (etapa de cozimento). As LC que ficam retidas no filtro de LB são lavadas e filtradas (filtro de lamas de carbonato) dando origem ao LB “fraco” (filtrado que será reutilizado na dissolução do *smelt*) e a sólidos desidratados, que são alimentados ao forno de alta temperatura para serem transformados em cal viva (que será reutilizada no apagador), pela reação de calcinação (Eq. 4).



### 1.3 Tratamento de efluentes, aterro controlado e compostagem

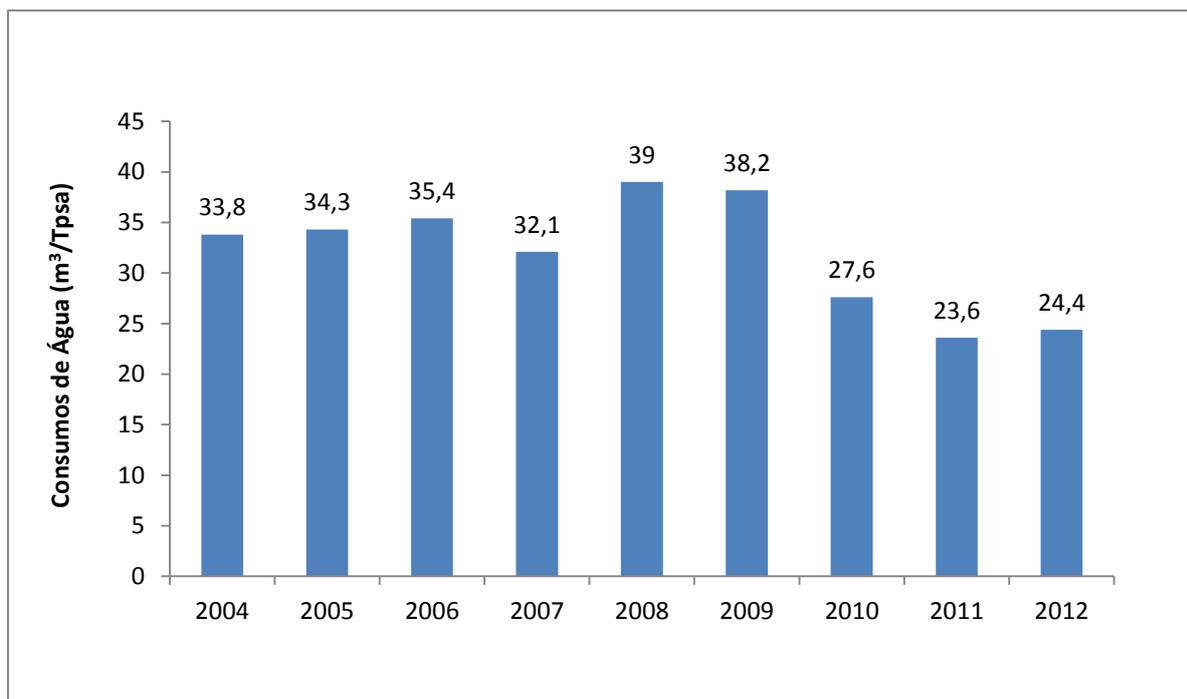
A Celbi dispõe de uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR), de um aterro controlado de resíduos (ACR) e de uma estação de compostagem, para gestão integrada dos resíduos.

A ETAR tem como objetivo remover os poluentes dos efluentes aquosos e águas residuais para reutilização ou descarga sem causar qualquer dano ecológico. Na fábrica são gerados três tipos de efluentes: efluentes do processo (filtrado ácido, filtrado alcalino e efluente da preparação de madeiras), efluente sanitário e águas pluviais. Todos os tipos de efluentes passam por um tratamento primário para sedimentação dos sólidos suspensos que ocorre nos sedimentadores. A fração sólida, contendo fibras é enviada para o fabrico de papel e de cartão e a fração líquida é enviada para o tratamento secundário [1].

Os resíduos inorgânicos processuais produzidos pela fábrica têm como destino o ACR [1]. Os resíduos orgânicos (resíduos da preparação de madeiras, lamas da ETAR e resíduos fibrosos) sofrem compostagem. O que resulta desta decomposição não é mais do que um produto estabilizado, higienizado, rico em nutrientes e substâncias húmidas que se assemelha a um solo enriquecido [10].

## **Capítulo 2: Elementos não processuais (NPE)**

As indústrias produtoras de pasta celulósica para papel são grandes consumidoras de água e, conseqüentemente produtoras de efluentes aquosos. A preocupação destas indústrias com o impacto ambiental do processo tem aumentado ao longo das últimas décadas, devido às fortes pressões a que são sujeitas por parte da comunidade. Assim, com o objetivo de responder às questões ambientais, sociais, económicas e legais, as empresas papelarias têm vindo a desenvolver e a implementar novas tecnologias com vista à redução do consumo de água e à diminuição do caudal de efluentes a tratar. Estas soluções passam pela maximização da reutilização das correntes processuais aquosas, como por exemplo, as águas utilizadas nos filtros e a água de selagem das bombas de vácuo [11]. Com a implementação do projeto C09, a Celbi reduziu em cerca de 30% o consumo anual de água como é apresentado na Figura 3.



**Figura 3-** Evolução do consumo de água anuais por tonelada de pasta seca ao ar (m<sup>3</sup>/Tpsa) na Celbi.

O conceito da fábrica de pasta e papel de impacto mínimo, frequentemente associado à ideia de “descarga zero de efluentes”, é um conceito bastante mais abrangente e tem por base os seguintes princípios de sustentabilidade:

- Maximizar a produção e a qualidade da pasta tentando que o produto seja facilmente reciclável;
- Minimizar os consumos de água e, conseqüentemente, reduzir o caudal de efluentes a enviar para a estação de tratamento de efluentes;
- Minimizar os resíduos sólidos, líquidos e gasosos;
- Criar valor sustentável para os acionistas e seus clientes e para toda a comunidade regional e nacional, em geral [12] [13].

As soluções para minimização dos consumos de água e descarga de efluentes passam pela reutilização das correntes internas (aquosas) ou seja pelo fecho dos circuitos, o que pode causar problemas de acumulação dos elementos não processuais (NPE). Os NPE, elementos químicos que entram inevitavelmente na fábrica com as matérias-primas mas são dispensáveis ao processo de produção de pasta e recuperação de químicos, têm tendência a acumular-se com o aumento do fecho dos circuitos [14, 15]. A sua acumulação tem diversas implicações no processo podendo comprometer a continuidade de operação como se sistematiza na Tabela 1 [11].

Genericamente, as principais conseqüências da acumulação de NPE são: i) promovem a formação de incrustações e a corrosão nos equipamentos e tubagens; ii) aumentam o consumo de produtos químicos e de energia (carga morta em algumas correntes processuais) e, iii) nalguns casos diminuem a qualidade da pasta. Assim, identificar a origem dos NPE e os pontos de acumulação no processo, através de balanços de massa detalhados, torna-se fulcral para prevenir as conseqüências nefastas identificadas anteriormente (Tabela 1) [16].

De um modo geral, os NPE presentes no processo kraft têm origem na madeira que alimenta os digestores (cerca de 60%), nos produtos químicos utilizados (ca.35%), na água do processo (ca. de 5%) e uma pequena parte está associada à degradação dos equipamentos [11, 17].

**Tabela 1** - Principais elementos não processuais e consequências da sua acumulação no processo kraft [11, 15]

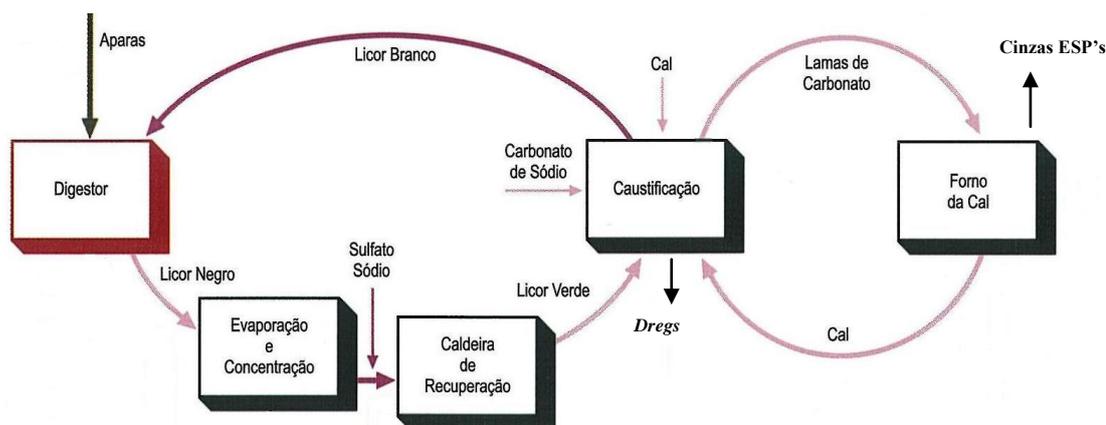
<b>Elementos Não Processuais (NPE)</b>	<b>Consequências</b>
Manganês (Mn), Ferro (Fe), Cobre (Cu), Cobalto (Co)	Promovem a decomposição do peróxido de hidrogénio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), aumentando o consumo de produtos químicos e diminuindo a qualidade da pasta branqueada.
Sódio (Na), Potássio (K), Cloretos (Cl), Cromo (Cr)	Promovem a corrosão dos equipamentos e tubulações, diminuindo o seu tempo de vida e podendo contaminar o produto.
Cálcio (Ca), Alumínio (Al), Silício (Si), Bário (Ba), Magnésio (Mg), Manganês (Mn)	Promovem a formação de incrustações – principalmente na caldeira de recuperação e evaporadores, diminuindo o tempo de operação entre paragens.
Cádmio (Cd), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Arsénio (As), Mercúrio (Hg), Zinco (Zn), Cromo (Cr)	Causam problemas ambientais devido à elevada toxicidade dos metais pesados.
Magnésio (Mg), Silício (Si)	Causam problemas na filtração das lamas de cal pois formam compostos gelatinosos que levam ao entupimento da tela do filtro.
Fósforo (P), Magnésio (Mg), Alumínio (Al), Silício (Si)	Aumentam a quantidade de sólidos suspensos no ciclo de cal e aumentam o risco de corrosão nos equipamentos.
Fósforo (P), Azoto (N)	Promovem o crescimento microbiológico nos efluentes e, conseqüentemente há formação de lodo.

Os elementos associados à madeira são difíceis de controlar pois dependem de vários fatores, tais como: a quantidade de nutrientes existentes nos solos, a localização geográfica da plantação, o transporte da madeira e a idade da árvore [11, 14]. O fator mais relevante é o solo, que contribui com quantidades significativas de alumínio, bário, silício, ferro, cálcio, manganês e magnésio [17]. Os elementos, como o alumínio, ferro e silício que provêm do transporte da madeira, são parcialmente removidos na lavagem dos toros. Contudo, os elementos que fazem parte da composição da madeira mantêm a sua concentração inalterada [18].

Os produtos químicos utilizados no processo de recuperação, tais como carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), cal (CaO), calcário (CaCO<sub>3</sub>) ou agentes flocculantes, também representam uma fonte significativa de sódio, cálcio, magnésio, fósforo e silício [18]. No entanto, estes NPE podem ser (facilmente) controlados utilizando produtos com elevado grau de pureza ou técnicas com alta capacidade de retenção de iões, como por exemplo a osmose inversa [11].

A água utilizada no processo da Celbi, proveniente do rio Mondego, é também uma fonte de NPE nomeadamente ferro, sílcio, cálcio, sódio, cloretos e potássio [18]. Os tratamentos efetuados à entrada da água no processo, como arejamento, coagulação e sedimentação, eliminam alguns destes NPE, como o ferro e a sílcio.

Com o objetivo de perceber a eficiência dos equipamentos na remoção dos NPE, o circuito de recuperação química pode ser subdividido em dois ciclos, apresentados na Figura 4, descritos sumariamente:



**Figura 4-** Ciclo do licor branco e ciclo da cal do circuito de recuperação química.

- O ciclo do licor branco inicia-se com a evaporação do licor negro concentrado, proveniente do digestor, passa pela caldeira de recuperação, onde é transformado em LV e este alimenta a caustificação, onde é transformado em LB que alimenta o digestor. Neste ciclo (onde o sódio é um elemento activo), os NPE mais problemáticos são o potássio, os cloretos e o ferro. O potássio e os cloretos são bastante prejudiciais na caldeira de recuperação pois quando associados reduzem a temperatura de fusão das cinzas, aumentando a probabilidade de formação de incrustações e reduzem o tempo de operação entre as lavagens. O ferro é prejudicial pois forma hidróxido férrico e este é insolúvel no LV. Se forem encontradas quantidades significativas de ferro no ciclo de cal é sinal de uma má clarificação do LV.

- O ciclo da cal, inicia-se na caustificação, que resulta na formação de cal que é alimentada ao forno da cal, e retorna à caustificação. Trata-se de um circuito mais fechado que o ciclo de LB, sendo o processo de caustificação o elo de ligação entre os dois ciclos [18]. Neste ciclo (onde o cálcio é um elemento ativo), os NPE que causam maior impacto

são: o fósforo, o magnésio, o silício, o sódio e o potássio [18, 19]. O magnésio é prejudicial pois forma hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) e este tem características gelatinosas que podem vir a dificultar a filtração das lamas de carbonato [15]. O fósforo é prejudicial porque diminui a concentração de cal disponível para o forno [15, 18]. O sódio e o potássio são prejudiciais pois formam colagens no interior do forno em função do baixo ponto de fusão dos carbonatos de sódio e de potássio [20].

Os *dregs* (resíduos do LV) são um dos principais pontos de purga dos NPE, como iremos verificar no capítulo 4. Neste ponto, os elementos cálcio, magnésio, ferro e manganês são facilmente removidos, pois os compostos que os contêm possuem um coeficiente de solubilidade baixo no LV [21, 22]. A sedimentação dos *dregs* é tanto maior quanto maior as concentrações de magnésio e de cálcio no licor verde [23].

No âmbito deste trabalho, os NPE mais relevantes no processo de recuperação de químicos são: o cálcio, os cloretos, o ferro, o fósforo, o magnésio, o manganês, o potássio e o sódio. As principais causas de acumulação destes elementos na área de recuperação de químicos são: i) corrosão e formação de incrustações nos equipamentos, ii) formação de depósitos nas caldeiras de recuperação devido à acumulação de Cl e de K [24], iii) diminuição da reatividade da cal devido à presença de Mg e de P [18] e iv) formação de colagens no interior do forno da cal devido à presença de K e de Na [20]. A acumulação de NPE pode danificar os equipamentos, por isso, torna-se bastante importante identificá-los, quantificá-los e tentar removê-los ao longo do processo.



### Capítulo 3: Metodologia experimental

Neste capítulo descreve-se a metodologia utilizada que consistiu, numa primeira etapa, em definir a área do processo na qual incidiria o estudo de NPE. Foi estipulado, pelos responsáveis do departamento de licores e energia da Celbi, que o balanço aos NPE iria ser efetuado à área de recuperação de químicos, mais precisamente na área da caustificação e do forno da cal. As amostragens foram realizadas apenas quando o processo se encontrava estável, isto é, sem paragens, arranques ou grandes oscilações na produção diária de pasta.

#### 3.1 Amostragem única

Numa primeira abordagem ao problema optou-se por uma amostragem única, em 13 pontos da área de caustificação e do forno de cal, identificados pelos números 2, 4 a 14 e 16 na Figura 5 e na Tabela 2. Em cada um destes pontos, recolheu-se uma única alíquota, no dia 9 de Outubro de 2012, entre as 14 e as 16 horas.

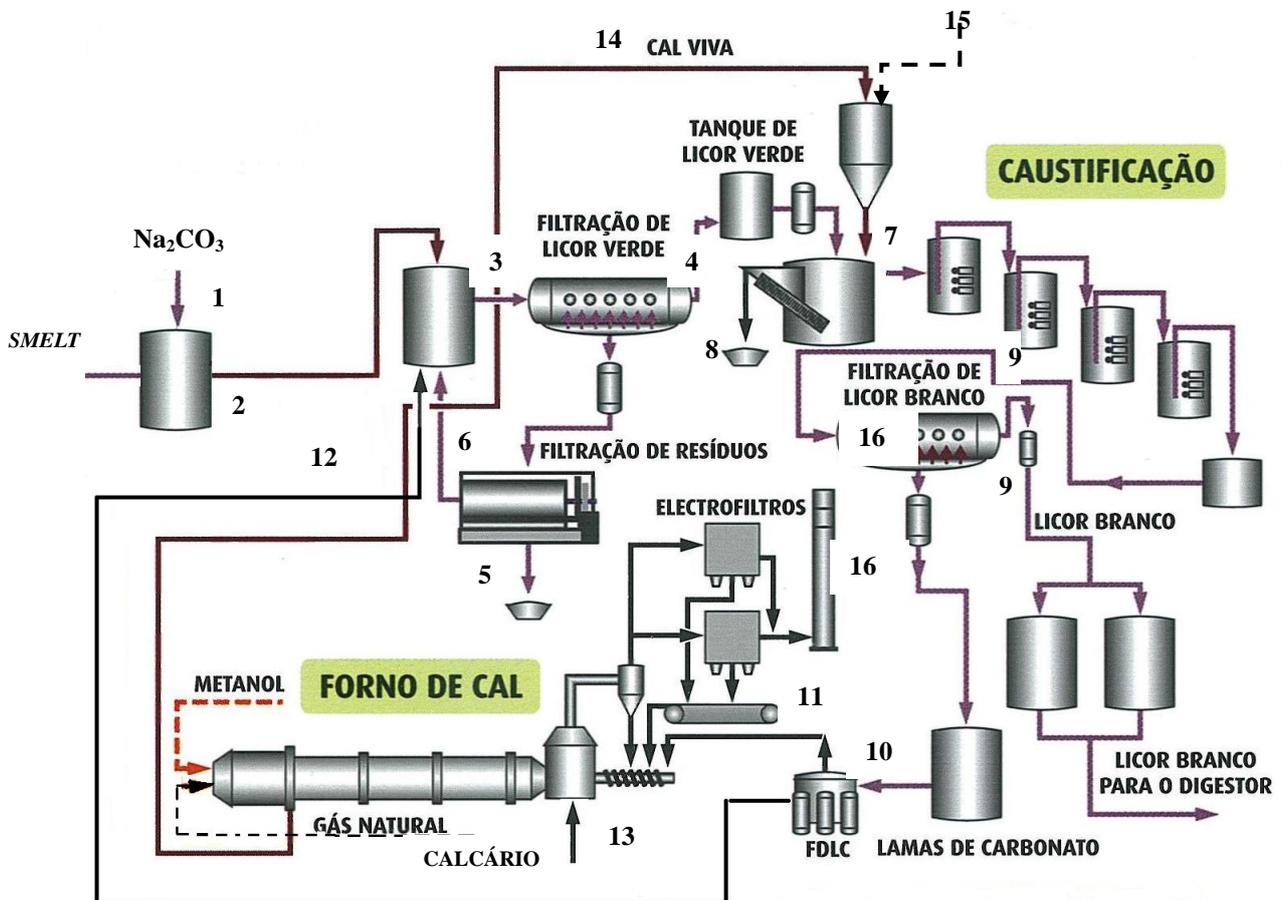


Figura 5 - Pontos de amostragem considerados

**Tabela 2** - Identificação dos pontos de amostragem

Nº	Nome
1	Carbonato de sódio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
2	Saída do tanque de estabilização
3	Entrada do filtro de licor verde
4	Saída do filtro de licor verde
5	<i>Dregs</i> (resíduos do licor verde)
6	Filtrado do filtro de <i>dregs</i>
7	Leite de cal à saída do apagador
8	<i>Grits</i> (resíduos apagador)
9	Licor branco à saída do filtro de licor branco
10	Lamas de carbonato à entrada do filtro de lamas de carbonato
11	Lamas de carbonato à saída do filtro de lamas de carbonato
12	Filtrado do filtro de lamas de carbonato
13	Calcário do exterior
14	Cal do forno
15	Cal do exterior
16	Cinzas do electrofiltro 1 + electrofiltro 2

**Primeira amostragem** (9 de Outubro de 2012): pontos de amostragem: 2,4 a 14, 16.

**Segunda amostragem** (semana de 19 a 24 de Novembro de 2012): pontos de amostragem: 1 a 16.

As amostras foram processadas e analisadas para quantificação dos NPE nomeadamente: cálcio, cloretos, ferro, fósforo, magnésio, manganês, potássio e sódio. A escolha destes elementos teve por base os impactos nos equipamentos nas diversas etapas do processo de recuperação da fábrica, como explicado na introdução (capítulo 2). Os resultados das concentrações dos NPE nesta primeira amostragem são apresentados e discutidos no capítulo 4 (Tabela 8).

### 3.2 Amostragem composta

Após análise dos resultados da primeira amostragem identificaram-se mais três pontos essenciais para a realização dos balanços de massa, nomeadamente os pontos 1 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 3

(LV à entrada do filtro de LV) e 15 (cal do exterior) identificados na Figura 5, pontos 1-16 e na Tabela 2. Em cada ponto de amostragem, foram feitas três recolhas, entre o dia 19 e o dia 24 de Novembro de 2012, uma a cada dois dias, de modo a obter uma amostra composta representativa de uma semana de operação. A amostra 15 – cal do exterior foi analisada, mas no intervalo de tempo do processo de recolha não estava a ser consumida, por isso os resultados apresentados das análises desta amostra são meramente informativos. As concentrações de NPE obtidas para esta segunda amostragem serão apresentadas e discutidas no capítulo 4.

### 3.3 Análise de NPE nas amostras

As análises foram efetuadas nos laboratórios da Celbi, em duplicado, após digestão ácida oxidante para garantir a degradação total de matéria orgânica existente e solubilização dos analitos. Adotou-se o método de digestão EPA 3050 à base de  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (ver descrição detalhada no anexo A) por se ter confirmado boa recuperação dos analitos (através de ensaios de fortificação com padrão [25]).

Os métodos analíticos e procedimentos, seguidamente descritos foram seleccionados consoante os NPE. Assim,

- O cálcio, ferro, magnésio e manganês foram determinados por espectrofotometria de absorção atómica-AAS com um equipamento *Perkin Elmer – modelo 1100*, usando lâmpadas de cátodo-oco adequadas para cada elemento e uma chama de ar/acetileno. A calibração é automática (coeficientes de correlação superiores a 0,999) e os padrões usados são apresentados na Tabela 3. Para aumentar a sensibilidade do método adicionou-se uma quantidade precisa de solução aquosa de cloreto de lantânio às amostras e aos padrões, pois o catião  $\text{La}^+$  forma um composto estável com o oxalato do que os catiões  $\text{Ca}^+$  e  $\text{Mg}^+$ , permitindo que estes sejam detetados e analisados com boa sensibilidade [26, 27].

**Tabela 3** - Dados necessários na espectrofotometria de absorção atómica - AAS

Elementos	Padrões (mg/L)	Comprimento de Onda (nm)	Corrente da lâmpada (mA)
Cálcio – Ca	2,5;5,0;7,5;10,0	422,7	20
Ferro – Fe	0,25;0,50;0,75;1,00	248,3	20
Magnésio – Mg	0,25;0,50;0,75;1,00	285,2	4
Manganês – Mn	0,25;0,50;0,75;1,00	279,5	20

- O potássio e o sódio foram determinados por fotometria de chama num equipamento *Sherwood 410*. Nesta técnica a amostra é vaporizada e excitada devido à energia calorífica da chama e os iões, átomos ou moléculas gasosas, quando excitados térmica ou eletricamente, emitem uma radiação característica na zona do visível que é detectada medindo-se a absorvância num comprimento de onda característico. As curvas de calibração são apresentadas na Tabela 4, onde A designa absorvância e C designa a concentração do catião, expressa em mg/dm<sup>3</sup>.

**Tabela 4** -Curvas de calibração utilizadas na fotometria de chama.

Gama de concentração (mg NPE/ dm <sup>3</sup> )	Curva de calibração para sódio e potássio
0-10 (Na)	$A = 0,982 \times C + 0,377$ <i>Correlação = 0,9991</i>
10-100 (Na)	$A = 4 \times 10^{-6} \times C^3 - 0,005 \times C^2 + 1,378 \times C + 7,017$ <i>Correlação = 0,9998</i>
0-10 (K)	$A = 1,00 \times C$ <i>Correlação = 1,000</i>
10-100 (K)	$A = 3 \times 10^{-5} \times C^3 - 0,011 \times C^2 + 1,711 \times C + 1,206$ <i>Correlação = 1,000</i>

- Os cloretos foram determinados por cromatografia iónica, num equipamento *Dionex Dx-120*, usando uma resina aniónica. Na Tabela 5 apresentam-se as curvas de calibração utilizadas (Absorvância em função da Concentração). Note-se que na primeira amostragem procedeu-se à digestão ácida oxidante das amostras, com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mas na segunda amostragem optou-se apenas por filtrar as amostras após a recolha, acertar o pH e injetar no cromatografo (para prevenir a libertação de sulfuretos que interfere com a análise de cloretos).

**Tabela 5** - Curvas de calibração utilizadas na cromatografia iónica.

Gama de concentração (mg Cl /dm <sup>3</sup> )	Curva de calibração para cloretos
10-40	$A = 1,114 \times e^{-0,005} \times C + 2,853$ <i>Correlação = 0,999</i>
12,5-50	$A = 1,145 \times e^{-0,005} \times C + 2,175$ <i>Correlação = 0,999</i>

- O fósforo total foi determinado por colorimetria, num espectrofotómetro *Shimadzu UV-2100*, seguindo a Norma Internacional ISO 6878:2004 – “*Water quality – Determination of phosphorus – Ammonium molybdate spectrometric method*”. Utilizou-se um comprimento de onda de 880 nm, correspondente ao máximo da banda de absorção deste elemento, atingindo o máximo de sensibilidade do método. Lendo o valor de absorvância de cada amostra, calculou-se a concentração de fósforo existente nessa amostra (mg P/L). Os padrões usados, bem como a recta de calibração em vigor são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6** – Curva de calibração utilizada na colorimetria

Concentração dos padrões (mg P/ dm <sup>3</sup> )	Curva de calibração para fósforo
0,08	$A = 0,736 \times C + 0,0011$ <i>Correlação = 0,999</i>
0,8	



## **Capítulo 4: Análise e discussão de resultados**

### **4.1. Resultados experimentais**

Nas Tabela 7 e 8 apresentam-se os resultados de concentração dos NPE obtidos no histórico da fábrica, antes da implemetação do projeto C09, e os resultados experimentais obtidos na primeira amostragem realizada no ambito deste trabalho. Comparando estes resultados verifica-se concordância dos valores de concentração dos vários NPE. Isto é, os resultados agora obtidos são da mesma ordem de grandeza, ainda que a recuperação de químicos possua novos equipamentos, de maior dimensão e tecnologia mais avançada. Como exemplo podemos tomar os resultados para o licor branco à saída do filtro (amostra 9):

- No histórico: 96 g Na/ dm<sup>3</sup>, 4,0 g K/ dm<sup>3</sup>, 2,5 g Cl/ dm<sup>3</sup> e 10,0 mg P/ dm<sup>3</sup> (ver Tabela 7).

- Neste trabalho: 98 g Na/ dm<sup>3</sup>, 4,2 g K/ dm<sup>3</sup>, 2,15 g Cl/ dm<sup>3</sup> e 9,5 mg P/ dm<sup>3</sup> (ver Tabela 8).

**Tabela 7** - Concentrações de NPE em análises de anos anteriores (Celbi 2007/2008)

<b>Amostras sólidas (Concentração, g NPE/kg a.s.)</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>K</b>	<b>Cl</b>	<b>P</b>
10 - Lamas de carbonato à entrada do FLC	-	1,9	-	0,09	0,04	-	0,45	5,3
11 - Lamas de carbonato à saída do FLC	9,3	1,7	-	0,06	0,04	-	0,10	5,2
14 - Cal do forno	10	3,4	-	0,13	0,09	-	0,09	6,6
<b>Amostras líquidas (Concentração, mg NPE/ dm<sup>3</sup>)</b>								
2 – Saída do tanque de estabilização	-	110		5,4	28	-	-	67
4 – Saída do FLV	-	<2,0		0,25	0,57	-	-	73
9 – Licor branco à saída do FLB	96x10 <sup>3</sup>		12	-	1,7	4,0x10 <sup>3</sup>	2,5x10 <sup>3</sup>	10

Estudo de NPE na recuperação química do processo kraft da Celbi

**Tabela 8** - Concentrações dos NPE nos pontos considerados na primeira amostragem (09/10/2012)

<b>Amostras sólidas (Concentração, g NPE/kg a.s.)</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>K</b>	<b>Cl</b>	<b>P</b>
5 - <i>Dregs</i>	12,7	10,9	355	1,12	276	0,22	5457	3,29
7 - Leite de cal à saída do apagador	74,8	0,33	4,03	0,30	0,51	2,65	2032	0,41
8 - <i>Grits</i>	7,40	1,46	36,0	0,22	1,01	0,27	3857	0,24
10 - Lamas de carbonato à entrada do FLC	5,51	1,18	13,0	0,11	0,76	0,15	1156	1,36
11 - Lamas de carbonato à saída do FLC	5,95	2,46	289	0,16	0,87	0,09	3361	2,95
13 - Calcário do exterior	0,88	1,49	38,3	0,50	1,10	0,16	3857	
14 - Cal do forno	11,0	6,00	649	0,45	1,20	0,12	3865	6,28
16 - Cinzas do ESP1 + ESP2	7,88	3,64	374	0,20	1,22	0,14	3924	4,01
<b>Amostras líquidas (Concentração, mg NPE/ dm<sup>3</sup>)</b>								
2 - Saída do tq. Estabilização LV	102E+03	162	1040	13,6	58,0	5700	2173	70,7
4 - Saída do FLV	96,5E+03	1,20	20,0	3,80	16,0	5500	534	64,8
6 - Filtrado do filtro <i>dregs</i>	30,4E+03	1,80	100	3,80	21,4	940	66,2	27,5
9 - LB à saída do FLB	98,0E+03	1,80	60,0	6,20	88,0	4200	2148	9,51
12 - Filtrado do FLC	210	1,40	320	4,40	104	12	85,2	0,19

Os balanços materiais aos NPE para esta 1ª amostragem não foram realizados porque o objetivo desta foi proporcionar a familiarização com o processo e com os procedimentos analíticos do laboratório da Celbi. Adicionalmente pretendiam-se comparar os valores das concentrações de NPE nos pontos considerados com o histórico do processo, e concluir se os métodos analíticos eram adequados para as gamas de concentração.

#### 4.2 Resultados da 2ª amostragem

Na Tabela 9 apresentam-se os resultados obtidos para o teor de matéria seca (em %) das amostras sólidas (secagem a  $105 \pm 1$  °C) e os resultados das concentrações para cada NPE. Note-se que esta amostragem corresponde a recolhas feitas em três dias distintos da semana de 19 a 24 de Novembro de 2012. As amostras foram colhidas, armazenadas em local seco, misturadas em igual proporção, e foi feita a análise da mistura.

Analisando as amostras provenientes do exterior verifica-se que o carbonato de sódio, *amostra 1*, possui uma pureza de 99,6% e que o calcário, *amostra 13*, tem uma pureza de 99,2%.

No processo kraft de produção de pasta de papel, o carbonato de sódio existente no *smelt* reage com a cal, dando origem a hidróxido de sódio e a carbonato de cálcio. Assim, o esperado é que as amostras recolhidas até à caustificação (ciclo do licor branco) contenham maioritariamente o elemento sódio na sua composição, uma vez que este é um elemento ativo neste ciclo. Analisando as amostras de LV, *amostras 2, 3 e 4*, o sódio apresenta-se com teores de 79,3%, 88,0% e 94,9% (% m/m), respetivamente. Seguem-se os cloretos com 17,6%, 8,6% e 9,6% e o potássio com 2,8%, 3,4% e 4,2% (% m/m) respetivamente. Verifica-se que a concentração de cloretos diminui com a clarificação do LV (17,6% para 8,6%). No filtrado resultante do filtro de LV, *amostra 6*, os elementos representativos são o sódio (87,9%), os cloretos (7,7%) e o potássio (3,2%). Nos *dregs*, *amostra 5*, era esperado que estes possuíssem na sua composição cálcio, ferro, magnésio e manganês como já foi referido anteriormente no capítulo 2. O elemento presente em maior quantidade nos *dregs* é o cálcio (89,3%), seguindo-se o sódio (4,7%) e o magnésio (4,0%). No leite de cal, à saída do apagador (*amostra 7*), os elementos mais representativos são o sódio (58,8%) e o cálcio (34,8%).

Estudo de NPE na recuperação química do processo kraft da Celbi

**Tabela 9** - Concentrações dos NPE nos pontos considerados na segunda amostragem (média de dois valores).

<b>Amostras sólidas (Concentração, g NPE/kg a.s.)</b>	<b>Secura (%)</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>K</b>	<b>Cl</b>	<b>P</b>
1 - Carbonato de sódio	99,9	400	0,03	0,37	0,06	0,04	0,06	1,24	0,01
5 - <i>Dregs</i>	64,5	16,8	14,4	320	1,69	2,30	0,24	0,27	2,75
7 - Leite de cal à saída do apagador	48,5	78,5	0,31	46,4	0,06	0,10	3,91	3,37	0,87
8 - <i>Grits</i>	90,4	10,5	2,14	366	1,54	0,12	0,39	0,18	0,96
10 - Lamas de carbonato à entrada do FLC	29,7	5,74	2,92	375	0,15	0,37	0,17	0,43	4,02
11 - Lamas de carbonato à saída do FLC	80,2	5,59	3,41	371	0,15	0,20	0,08	0,09	4,46
13 - Calcário do exterior	99,9	0,33	1,46	377	0,70	0,15	0,16	0,08	0,03
14 - Cal do forno	99,8	8,64	5,09	190	0,63	0,16	0,07	0,08	6,38
15 - Cal do exterior	99,9	0,37	7,89	202	1,22	0,18	0,15	0,08	0,04
16 - Cinzas do ESP1 + ESP2	92,2	6,73	3,20	145	1,00	0,15	0,08	0,08	4,08
<b>Amostras Líquidas (Concentração, mg NPE/ dm<sup>3</sup>)</b>									
2 - Saída do tq. Estabilização LV	-	1,1×10 <sup>5</sup>	131	72,5	14,4	69,0	3,9×10 <sup>3</sup>	2,5×10 <sup>4</sup>	61,6
3 - Entrada do FLV	-	1,04×10 <sup>5</sup>	17,7	35,9	7,10	9,30	4,0×10 <sup>3</sup>	1,0×10 <sup>4</sup>	62,7
4 - Saída do FLV	-	8,6×10 <sup>4</sup>	0,90	16,2	1,95	6,70	3,8×10 <sup>3</sup>	8,7×10 <sup>3</sup>	63,9
6 - Filtrado do filtro <i>dregs</i>	-	5,7×10 <sup>4</sup>	31,0	580	1,90	68,0	2,1×10 <sup>3</sup>	5,0×10 <sup>3</sup>	60,3
9 - LB à saída do FLB	-	9,3×10 <sup>4</sup>	1,40	19,9	9,00	10,8	3,9×10 <sup>3</sup>	9,8×10 <sup>3</sup>	10,9
12 - Filtrado do FLC	-	2,5×10 <sup>3</sup>	2,10	19,8	2,00	13,5	106	35,0	0,18

É também esperado que as amostras recolhidas da caustificação ao forno da cal (amostras 8, 10 a 16) tenham predominantemente o elemento cálcio na sua composição. Nos *grits*, *amostra 8*, o elemento predominante é o cálcio (95,8%) assim como nas amostras 10, 11, 13, 14, 15 e 16 pois estamos no ciclo da cal (Figura 4). No entanto há que ter em conta que as LC (*amostras 10 e 11*) possuem 1,5% de sódio e 1,0% de fósforo e que a cal do forno, *amostra 14*, possui 3,7% de magnésio. Estes elementos são prejudiciais neste ciclo e devem ser eliminados do processo: o fósforo, porque diminui a concentração de cal disponível ao formar compostos como o fosfato tricálcico ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) e hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ) durante o processo de calcinação [28]; o sódio porque se relaciona com a aderência das lamas de cal às paredes do forno obstruindo a passagem do fluxo de lama [20]; o magnésio porque dificulta a filtração das lamas de cal, pois o hidróxido de magnésio apresenta uma característica gelatinosa que leva ao entupimento da tela do filtro de lamas de carbonato [15, 24].

Comparando as LC que entram no forno (*amostra 11*) com a cal produzida (*amostra 14*) e tendo em conta a reação de calcinação (Eq. 4), era de esperar que 55% de cada um destes elementos ficasse contido na cal produzida. No entanto, a quantidade destes elementos na cal produzida é menor. Este facto leva-nos a crer que a restante quantidade destes elementos ficou retida no forno em incrustações, uma vez que no intervalo de tempo da recolha das amostras não houve despejo de cinzas dos electrofiltros (*amostra 16*).

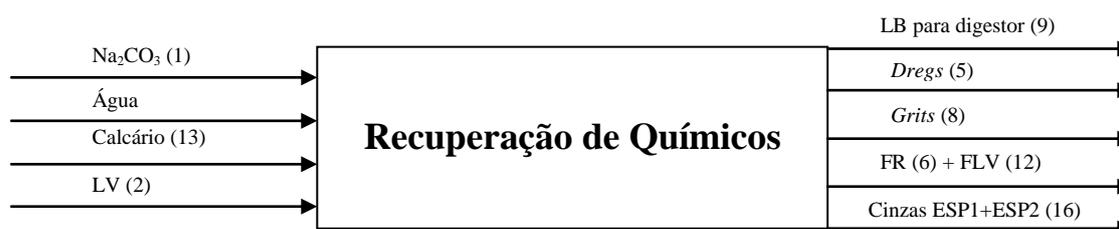
No LB, *amostra 9*, o elemento presente em maior quantidade é o sódio (87,1%), seguido dos cloretos (9,2%) e do potássio (3,7%). O elemento predominante no filtrado do filtro de LC, *amostra 12*, é o sódio (93,3%) seguido do potássio (4,9%) como era de esperar, pois os compostos que contêm estes elementos são bastantes solúveis.

No capítulo seguinte, com a realização do balanço de massa aos NPE estas e outras questões serão discutidas em maior profundidade.



## Capítulo 5: Balanços materiais aos NPE

De modo a facilitar o estudo da acumulação dos NPE, começou-se por considerar o processo de recuperação de químicos como um todo, Figura 6, e converteram-se as concentrações dos NPE de mg/dm<sup>3</sup> ou de g/kg amostra seca para kg/Tpsa (Ton pasta seca ao ar). A produção diária média dos três dias considerados foi de 1935 Tpsa/dia. Os cálculos tiveram como base de cálculo 1 hora de operação.



**Figura 6** - Balanço global ao ciclo de recuperação de químicos (identificação das correntes de entrada e saída de acordo com a numeração da Figura 5).

**Tabela 10** - Balanços parciais aos NPE no circuito de recuperação de químicos (kg/Tpsa).

	Correntes	W <sub>i</sub>	Na	Mg	Ca	Fe	Mn	K	Cl	P
		(Ton/h)	(kg/Tpsa)							
Entradas	1	5,87	29,1	0,03	0,03	4,5×10 <sup>-3</sup>	2,8×10 <sup>-3</sup>	4,3×10 <sup>-3</sup>	0,09	6,6×10 <sup>-4</sup>
	2	265	308	0,37	0,20	0,04	0,19	10,9	68,6	0,17
	13	1,5	6,2×10 <sup>-3</sup>	1,9×10 <sup>-3</sup>	7,02	0,01	2,8×10 <sup>-3</sup>	2,9×10 <sup>-3</sup>	1,5×10 <sup>-3</sup>	5,8×10 <sup>-4</sup>
	Água	132	20,6	3,26	8,15	0,08	-	-	29,4	-
Saídas	9	241	238	3,6×10 <sup>-3</sup>	0,05	0,02	0,03	10,0	25,0	0,03
	5	2,0	0,42	0,36	7,96	0,04	0,06	6,0×10 <sup>-3</sup>	6,7×10 <sup>-3</sup>	0,07
	8	0,1	0,013	2,7×10 <sup>-3</sup>	0,46	1,9×10 <sup>-3</sup>	1,5×10 <sup>-4</sup>	4,8×10 <sup>-4</sup>	2,3×10 <sup>-4</sup>	1,2×10 <sup>-3</sup>
	6	19,9	14,1	7,7×10 <sup>-3</sup>	0,14	5,0×10 <sup>-4</sup>	0,02	0,52	1,24	0,01
	12	143	4,4	3,7×10 <sup>-3</sup>	0,04	3,5×10 <sup>-3</sup>	0,02	3,71	17,4	3,2×10 <sup>-4</sup>
Variação (kg/Tpsa)		-1,63	101	3,29	6,75	0,07	0,07	-3,33	54,4	0,06
Variação (%)		0,24	28,2	89,8	43,8	52,0	35,8	23,4	55,5	35,0

O elemento com maior acumulação na área de recuperação de químicos da Celbi é o sódio, seguido dos cloretos e do cálcio. Estes valores eram esperados pois estes elementos são elementos ativos na recuperação de químicos. A variação destes elementos também pode ser explicada pela acumulação de cada elemento ser função da solubilidade dos compostos que os integram [20]. Se os compostos que existem maioritariamente na recuperação de químicos são sulfureto de sódio, carbonato de sódio e carbonato de cálcio, e estes possuem solubilidades (a 20°C) de 18,6 g/100 mL, de 30 g/100 mL e de  $1,4 \times 10^{-3}$  g/100mL respetivamente, então os elementos esperados com maior acumulação são o sódio e o cálcio.

A presença de cloretos só teria efeito como agente corrosivo em meio ácido ou na área da caldeira de recuperação que não é objeto de estudo neste trabalho. Uma vez que no circuito de recuperação estamos perante soluções alcalinas ( $\text{pH} > 11$ ) a presença de cloretos não apresenta efeitos significativos [29]. A presença dos restantes elementos nos vários equipamentos será analisada ao longo deste capítulo, com vista a compreender quais os mais prejudiciais no processo de recuperação, bem como quais são os que se acumulam em maior quantidade.

O processo de recuperação foi dividido em sete áreas, pois achou-se relevante saber qual a eficiência de remoção de cada equipamento, bem como identificar quais os equipamentos onde existem maiores acumulações de NPE. Em cada área, identificaram-se as correntes de entrada e de saída e realizou-se um balanço global aos sólidos e balanços parciais a cada NPE. As áreas definidas foram as seguintes:

- Área I: Clarificador de licor verde
- Área II: Filtro de licor verde
- Área III: Filtro de resíduos (*Dregs*)
- Área IV: Apagador/ classificador
- Área V: Filtro de licor branco
- Área VI: Filtro de lamas de carbonato
- Área VII: Forno de cal

Considerou-se que cada uma destas áreas funciona como um sistema fechado onde pode ser aplicada a “*Lei da conservação das massas*”, que pode ser enunciada por: “*Numa reação química que ocorre num sistema fechado, a massa total antes da reação é igual à massa total após a reação*” ou filosoficamente falando: “*Na natureza, nada de cria, nada se*

*perde, tudo se transforma*”[30]. Considerou-se ainda que cada equipamento (área) tem uma tolerância de erro (TE) até 3%, isto é, assume-se a variação entre os caudais de entrada e de saída de cada área até 3%. Este valor limite é definido pelos fornecedores dos equipamentos e é obtido por:

$$TE (\%) = \frac{W_{out} - W_{in}}{W_{out}} \times 100 \quad (5)$$

onde  $W_{in}$  representa o somatório do caudal das correntes de entrada e  $W_{out}$  representa o somatório do caudal das correntes de saída.

Sabendo os caudais de entrada e de saída de cada corrente (dados da fábrica) e os respetivos valores de concentração de NPE (resultantes deste trabalho, ver Tabela 5) determina-se a quantidade de cada elemento em todos os pontos de amostragem bem como a sua acumulação na área em estudo.

Em algumas áreas, considerou-se ainda a eficiência de remoção (ER) do equipamento, definida por:

$$ER (\%) = \frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \times 100 \quad (6)$$

### 5.1 Área I: Clarificador de licor verde

O clarificador de licor verde (LV) é um sedimentador para remoção de metais pesados, insolúveis no LV, tais como o ferro, o magnésio e o manganês [21]. São conhecidos os caudais de LV ( $W_2 = 265$  Ton/h) e de LV clarificado ( $W_3 = 246$  Ton/h), determinando-se o caudal de resíduos de licor verde ( $W_4$ ) (a enviar para o filtro de resíduos) através do balanço global, representado na Figura 7, a este equipamento ( $W_4 = 265 - 246 = 19$  Ton/h). Os balanços parciais a cada NPE apresentam-se na Tabela 11.

Note-se que não faz sentido ter em conta a TE, uma vez que uma das correntes de saída foi obtida por balanço global.

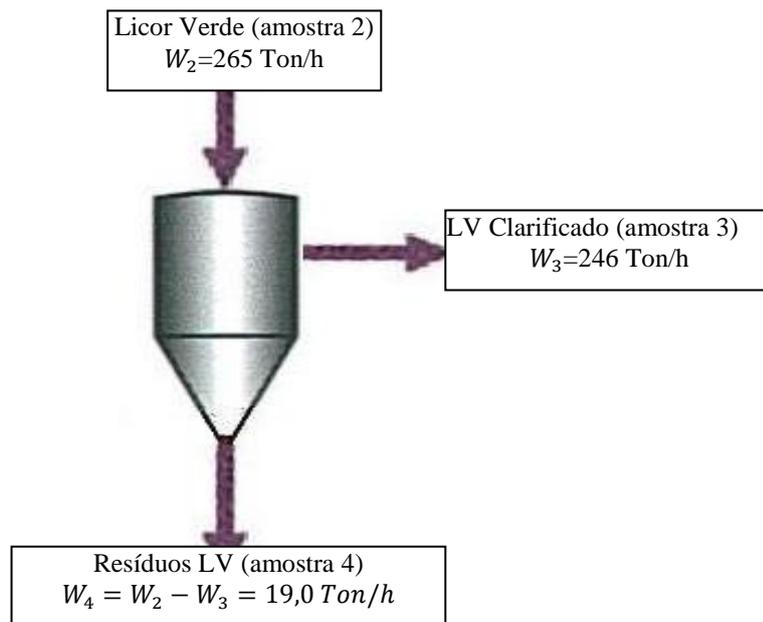


Figura 7 - Balanço global ao clarificador de licor verde.

Tabela 11 - Balanços parciais aos NPE no clarificador de licor verde (kg/Tpsa)

	Correntes	$W_i$	Na	Mg	Ca	Fe	Mn	K	Cl	P
		(Ton/h)	(kg/Tpsa)							
Entradas	<b>2</b>	<b>265</b>	308	0,36	0,20	0,04	0,19	10,9	68,6	0,17
Saídas	<b>3</b>	<b>246</b>	272	0,05	0,09	0,02	0,02	10,4	26,4	0,16
	<b>4</b>	19	18,5	$2,0 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	0,84	1,87	0,01
<b>Variação (kg/Tpsa)</b>		0	17,5	0,31	0,11	0,02	0,17	-0,34	40,3	0,00
<b>Variação (%)</b>		0	5,7	86,1	55	50	89,5	-3,1	58,7	0,0
<b>Eficiência de Remoção (%)</b>		-	-	87,3	51,9	51,7	86,7	-	-	-

*Nota:* a bold salientam-se os caudais conhecidos.

O sódio é um elemento ativo neste ciclo (ciclo do licor branco) e os compostos que têm o sódio na sua composição são bastante solúveis no licor verde, portanto é de esperar que se apresente em grandes quantidades nestas correntes e que apresente uma variação significativa (17,5 kg/Tpsa). Os cloretos também apresentam uma variação significativa, 40,3

kg/Tpsa, no entanto este elemento não é prejudicial na caustificação nem no forno da cal [29].

Os compostos onde está presente o potássio são bastante solúveis no LV fazendo com que este elemento esteja constantemente em reciclo, daí a variação negativa que apresenta (-0,34 kg/Tpsa). Quanto ao magnésio, manganês e ferro verificamos que são parcialmente removidos do LV pelo clarificador. Quanto ao fósforo, como apresenta uma variação nula conclui-se que não se acumula nos clarificadores de LV.

A variação de cálcio (0,11 kg/Tpsa) pode levar à formação de pirsonita (sal duplo de carbonato de cálcio e carbonato de sódio di-hidratado) que pode vir a depositar-se nos clarificadores de LV pois a solubilidade destes compostos no LV é baixa [31].

## 5.2 Área II: Filtro de licor verde

O filtro de LV é outra alternativa para remover NPE, tais como ferro, manganês e magnésio [32]. Na Figura 8 está representado o balanço global a este filtro e na Tabela 12 apresentam-se os balanços parciais aos NPE. Sendo conhecidos todos os caudais de entrada e de saída, efetuou-se o balanço de massa global ao filtro de LV e conclui-se que a tolerância de erro deste equipamento é de 0,30% (que é inferior ao limite de tolerância definido, < 3%).

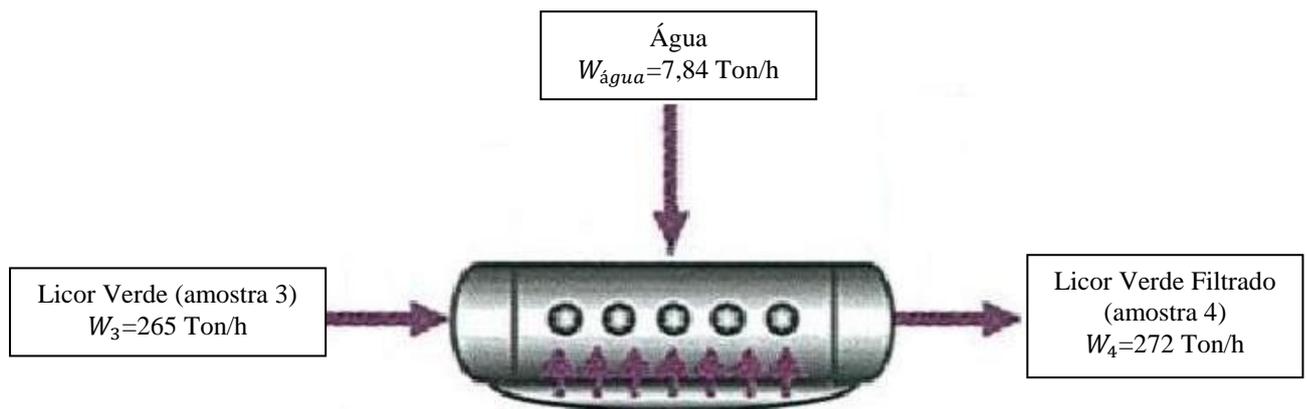


Figura 8 - Balanço global ao filtro de licor verde

**Tabela 12** - Balanços parciais aos NPE no filtro de licor verde (kg/Tpsa).

	Correntes	$W_i$	Na	Mg	Ca	Fe	Mn	K	Cl	P
		(Ton/h)	(kg/Tpsa)							
Entradas	<b>3</b>	<b>265</b>	292	0,05	0,10	0,02	0,03	11,1	28,4	0,18
	Água	<b>7,84</b>	1,2	0,20	0,49	$4,86 \times 10^{-3}$	-	-	1,75	-
Saídas	<b>4</b>	<b>272</b>	249	$3,0 \times 10^{-3}$	0,05	$6,0 \times 10^{-3}$	0,02	11,3	25,2	0,19
Variação (kg/Tpsa)		0,84	44,2	0,25	0,54	0,02	0,01	-0,20	4,95	-0,01
Variação (%)		0,31	15,1	94	91,5	80,5	33,3	-1,80	16,4	5,3
Eficiência de Remoção (%)		-	-	98,9	94,5	71,7	25,9	-	-	-

*Nota:* a bold salientam-se os caudais conhecidos

Tanto o clarificador como o filtro de LV têm como função remover os elementos insolúveis no licor verde. Como a tendência é de aumentar a capacidade de produção das fábricas, torna-se cada vez mais importante tentar substituir os grandes e dispendiosos clarificadores por sistemas de limpeza mais eficientes e mais compactos, como os filtros [33]. Comparando a eficiência de remoção dos dois equipamentos, Figura 9, conclui-se que o filtro de LV é mais eficiente do que o clarificador, apresentando maior eficiência de remoção dos elementos: magnésio, cálcio e ferro do LV. O manganês é praticamente todo removido nos clarificadores de LV, logo apresenta baixa eficiência de remoção no filtro. No entanto, se a fábrica só possuísse um destes equipamentos, seria mais relevante ter o filtro do que o clarificador.

### 5.3 Área III: Filtro de resíduos (*dregs*)

O filtro de resíduos (*dregs*) serve para remover NPE mas também tem a capacidade de recuperar sódio, elemento importante em todo o processo de produção (licor branco essencialmente constituído por sulfureto de sódio e por hidróxido de sódio). Nesta área são conhecidos os caudais de resíduo LV ( $W_4 = 19,8$  Ton/h), de água ( $W_{água} = 2,10$  Ton/h) e de *dregs* ( $W_5 = 2,01$  Ton/h), calculando o caudal de filtrado ( $W_6$ ) por balanço global ( $W_6 = 19,8 + 2,10 - 2,01 = 19,9$  Ton/h). Uma vez que o caudal de filtrado foi obtido através do

balanço global, Figura 10, a TE é 0%. Na Tabela 13 apresentam-se os balanços parciais a cada NPE.

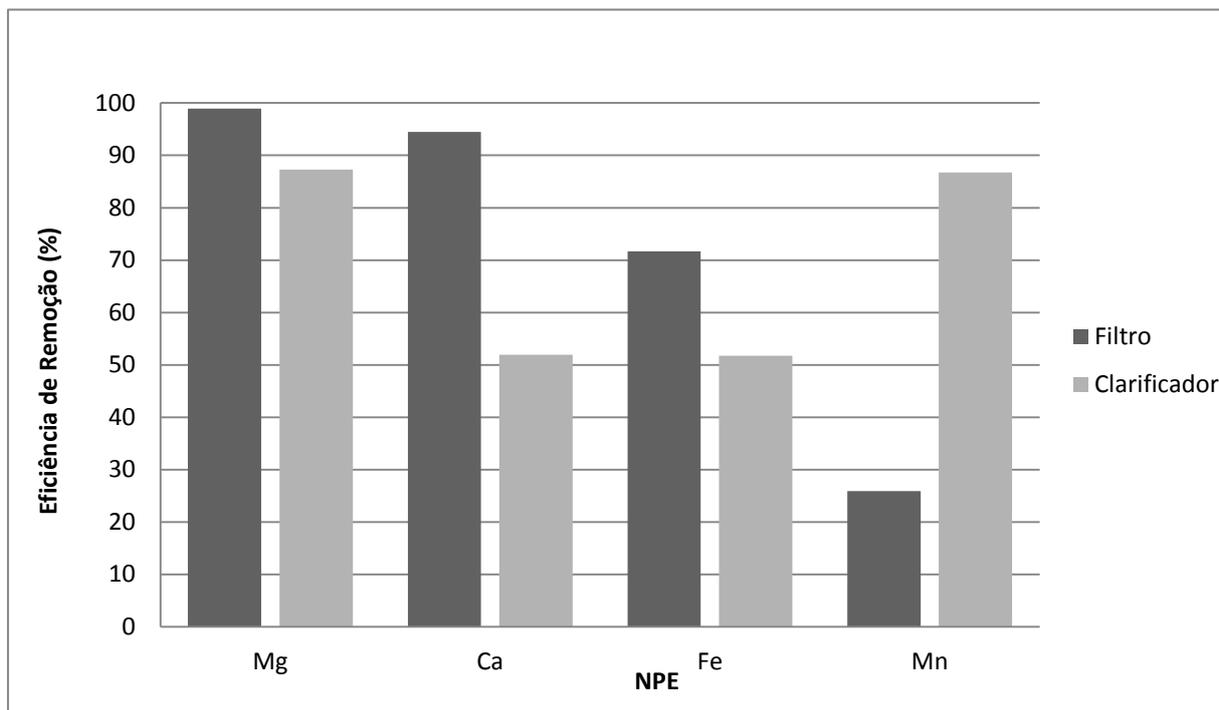


Figura 9 - Comparação da eficiência de remoção do clarificador e do filtro de licor verde

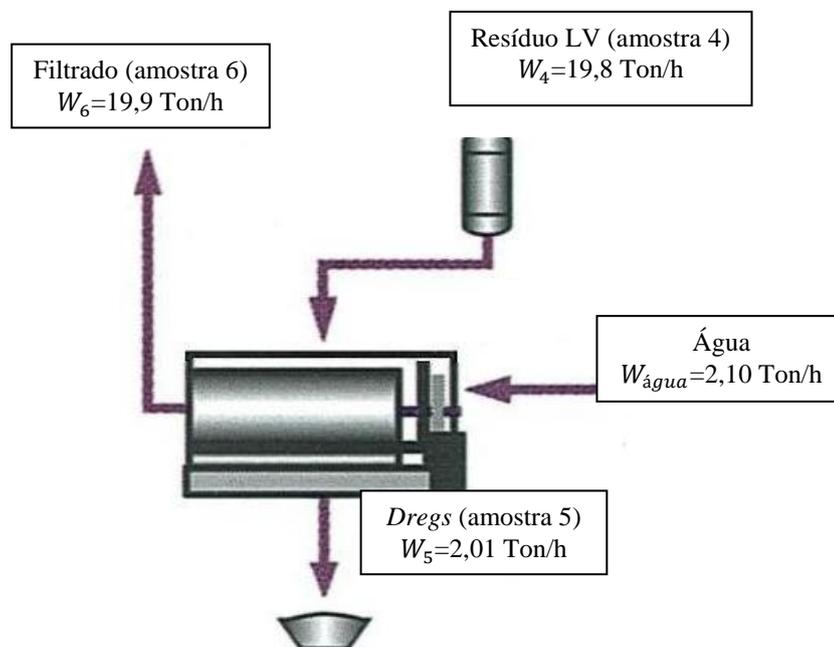


Figura 10 - Balanço global ao filtro de resíduos (dregs)

**Tabela 13** - Balanços parciais aos NPE no filtro de resíduos (*dregs*)

	Correntes	W <sub>i</sub>	Na	Mg	Ca	Fe	Mn	K	Cl	P
		(Ton/h)	(kg/Tpsa)							
Entradas	<b>4</b>	<b>19,8</b>	18,5	2,0×10 <sup>-4</sup>	3,4×10 <sup>-3</sup>	4,2×10 <sup>-4</sup>	1,4×10 <sup>-3</sup>	0,84	1,87	0,01
	Água	<b>2,09</b>	0,33	0,05	1,23	1,3×10 <sup>-3</sup>	-	-	0,47	-
Saídas	<b>5</b>	<b>2,01</b>	0,42	0,36	7,96	0,04	0,06	6,0×10 <sup>-3</sup>	6,7×10 <sup>-3</sup>	0,07
	<b>6</b>	<b>19,9</b>	14,1	7,7×10 <sup>-3</sup>	0,14	4,7×10 <sup>-4</sup>	0,02	0,52	1,24	0,01
Variação (kg/Tpsa)		0,00	4,31	-0,32	-6,87	-0,04	-0,08	0,31	1,09	-0,07
Variação (%)		0,0	22,9	-638	-557	-2325	-5714	36,9	46,6	-700

**Nota:** a bold salientam-se os caudais conhecidos.

A quantidade de sódio recuperada foi cerca de 75% (m/m). O potássio e os cloretos também são recuperados parcialmente no filtrado (62 % e 53 %, respetivamente). A variação negativa do cálcio (-6,87 kg/Tpsa) pode ser explicada pelo facto de as LC (CaCO<sub>3</sub>), utilizadas na pré-camada deste filtro, serem descartadas com os *dregs*, perdendo-se cálcio nesta corrente (7,96 kg/Tpsa). O ferro, o manganês e o fósforo têm variações bastante próximas de zero, ou seja, não existe acumulação destes elementos no filtro de resíduos (*dregs*).

Também se pode constatar que alguns NPE regressam ao processo na forma de filtrado (*amostra 6*), uma vez que o equipamento é bastante antigo e não possui uma elevada eficiência de remoção.

#### 5.4: Área IV: Apagador/ classificador

Este equipamento é um reator químico onde o LV reage com a cal, dando origem a cal hidratada (Ca(OH)<sub>2</sub>), que vai iniciar a reação de caustificação [34]. As partículas finas de cal ficam em suspensão com o fluxo, enquanto as partículas grandes (> 0,25 mm) se depositam no fundo e são removidas sob a forma de *grits*. Os *grits* são constituídos essencialmente por cal não calcinada, como se pode observar na Tabela 14 (*amostra 8*). Este tipo de remoção tem em conta o tamanho das partículas e não a composição química destas [35].

Na Figura 11 está representado o balanço de massa global ao apagador e conclui-se que a TE deste equipamento é de 0,5% que é inferior ao limite definido (3%). Sendo o apagador o elo de ligação entre o ciclo de licor branco e o ciclo da cal compreende-se assim a

variação negativa para o cálcio (-134 kg/Tpsa). É importante salientar que a cal do forno, *amostra 14*, traz de volta ao processo NPE como o magnésio (1,05 kg/Tpsa), o ferro (0,13 kg/Tpsa) e o fósforo (1,32 kg/Tpsa) e que estes elementos, nomeadamente o fósforo e o magnésio, são bastante prejudiciais neste ciclo (ciclo da cal).

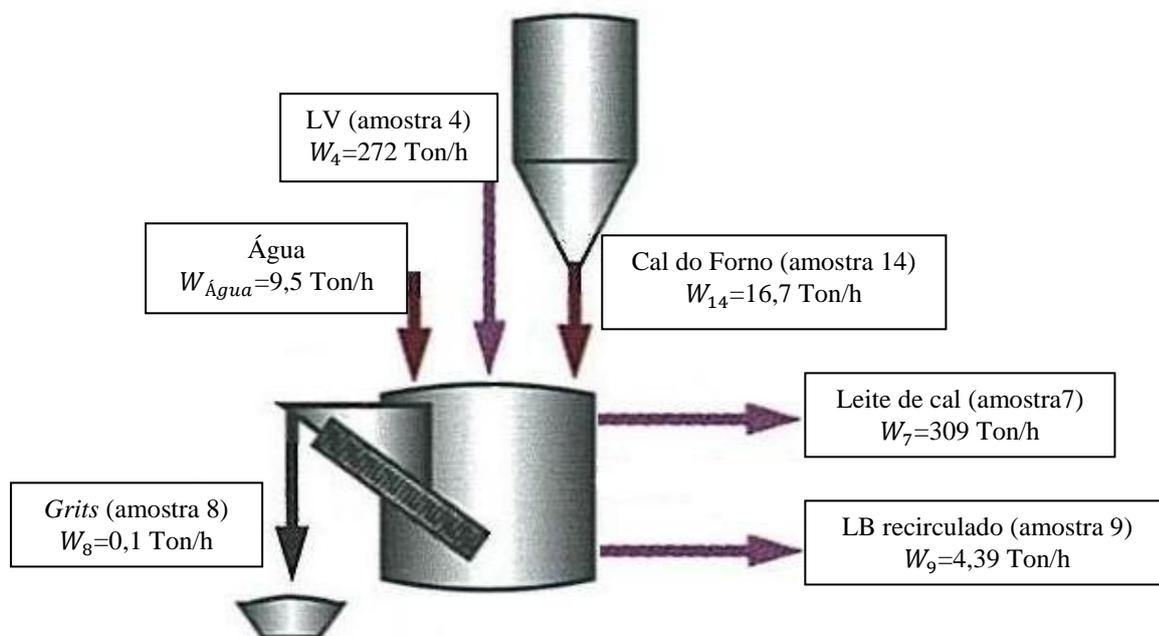


Figura 11 - Balanço global ao apagador

Tabela 14 - Balanços parciais aos NPE no apagador (kg/Tpsa)

	Correntes	W <sub>i</sub>	Na	Mg	Ca	Fe	Mn	K	Cl	P
		(Ton/h)	(kg/Tpsa)							
Entradas	<b>4</b>	<b>272</b>	249	$2,7 \times 10^{-3}$	0,05	$5,6 \times 10^{-3}$	0,02	11,3	25,2	0,18
	Água	<b>9,5</b>	1,48	0,23	0,59	$5,9 \times 10^{-3}$	-	-	2,11	-
	<b>14</b>	<b>16,7</b>	1,79	1,05	39,2	0,13	0,03	0,02	0,02	1,32
Saídas	<b>7</b>	<b>301</b>	293	1,16	173	0,24	0,36	14,6	12,6	3,26
	<b>8</b>	<b>0,1</b>	0,01	$2,7 \times 10^{-3}$	0,46	$1,9 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$
	<b>9</b>	<b>4,39</b>	4,33	$6,5 \times 10^{-5}$	$9,2 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	0,18	0,45	$5,1 \times 10^{-4}$
<b>Variação (kg/Tpsa)</b>		<b>-7,29</b>	<b>-36,4</b>	<b>0,12</b>	<b>-134</b>	<b>-0,09</b>	<b>-0,31</b>	<b>-3,1</b>	<b>15,2</b>	<b>-1,76</b>
<b>Variação (%)</b>		<b>-2,44</b>	<b>-14,4</b>	<b>9,4</b>	<b>-336</b>	<b>-63,6</b>	<b>-620</b>	<b>-27,4</b>	<b>55,6</b>	<b>-117</b>

**Nota:** a bold salientam-se os caudais conhecidos.

### 5.5 Área V: Filtro de licor branco

O filtro de LB, cujo princípio de funcionamento é igual ao do filtro de LV, e serve para recuperar o carbonato de cálcio que será, posteriormente, transformado em óxido de cálcio no forno de cal. A Figura 12 representa o balanço de massa global ao filtro de LB e pode-se constatar que a tolerância de erro deste equipamento é de 2,9% que é inferior ao limite (3%). Na Tabela 15 apresentam-se os balanços parciais a cada NPE.

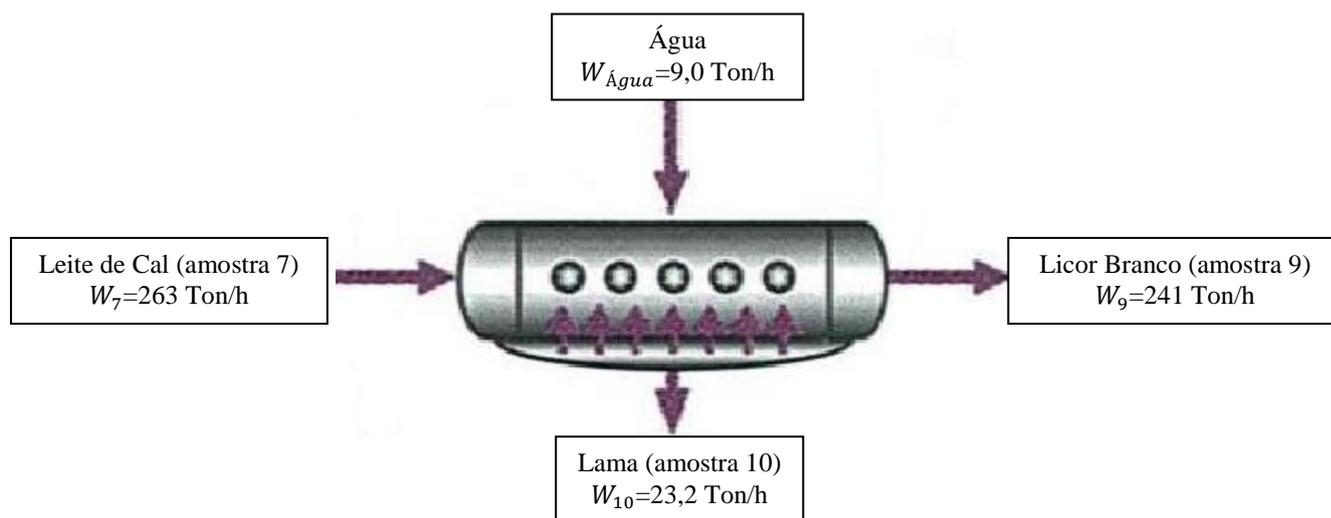


Figura 12 - Balanço global ao filtro de licor branco.

Tabela 15 - Balanços parciais aos NPE no filtro de licor branco (kg/Tpsa)

	Correntes	$W_i$	Na	Mg	Ca	Fe	Mn	K	Cl	P
		(Ton/h)	(kg/Tpsa)							
Entradas	7	<b>263</b>	256	1,01	151	0,20	0,32	12,8	11,0	2,85
	Água	<b>9,0</b>	1,41	0,22	0,56	$5,6 \times 10^{-3}$	-	-	2,01	-
Saídas	9	<b>241</b>	238	$3,6 \times 10^{-3}$	0,05	0,02	0,03	10,0	25,0	0,03
	10	<b>23,2</b>	1,65	0,84	108	0,04	0,11	0,05	0,12	1,16
Variação (kg/Tpsa)		7,8	17,8	0,39	43,5	0,15	0,18	2,75	-12,1	1,66
Variação (%)		2,9	6,9	31,7	28,7	72,9	56,3	21,5	-93,0	58,2
Eficiência de Remoção (%)				<b>99,6</b>	<b>99,9</b>	<b>90</b>	<b>90,6</b>			<b>98,9</b>

**Nota:** a bold salientam-se os caudais conhecidos.

O sódio segue na sua maioria com o LB para o cozimento, como era expectável, uma vez que o LB é essencialmente constituído por hidróxido de sódio e sulfureto de sódio. O cálcio, o ferro, o fósforo, o magnésio e o manganês seguem com as LC para o forno, como podemos verificar pela eficiência de remoção apresentada na Tabela 15. Pode-se concluir que o LB que vai para o cozimento está partitamente isento destes NPE prejudiciais ao cozimento (cálcio) e ao branqueamento (manganês). O cálcio em digestores contínuos, como é o caso, é normalmente solúvel após o cozimento e pode causar problemas na evaporação e o manganês prejudica a viscosidade da pasta pois catalisa a decomposição do peróxido de hidrogénio, usado no branqueamento [15, 17]. O potássio e os cloretos seguem com o LB para o cozimento enquanto que os restantes NPE seguem com as LC para o filtro de lamas de carbonato.

### 5.6 Área VI: Filtro de lamas de carbonato (LC)

Este filtro tem como principal função elevar a consistência das LC (de 35% para 75%), removendo a água e recuperando o sódio. As LC vão alimentar o forno de cal, onde vai ocorrer o processo de calcinação. O balanço global é apresentado na Figura 13 e os balanços parciais aos NPE serão apresentados na Tabela 16. São conhecidos os caudais de água ( $W_{\text{água}} = 89,0$  Ton/h), de LC à entrada do filtro ( $W_{10} = 25,4$  Ton/h) e de LC à saída do filtro ( $W_{11} = 28,9$  Ton/h), determinando-se o valor do caudal de filtrado do filtro de lamas de carbonato,  $W_{12}$ , por balanço global ( $W_{12} = 25,4 + 89,0 - 28,9 = 85,5$  Ton/h). Como o caudal de filtrado ( $W_{12}$ ) foi calculado por balanço global a TE é 0%.

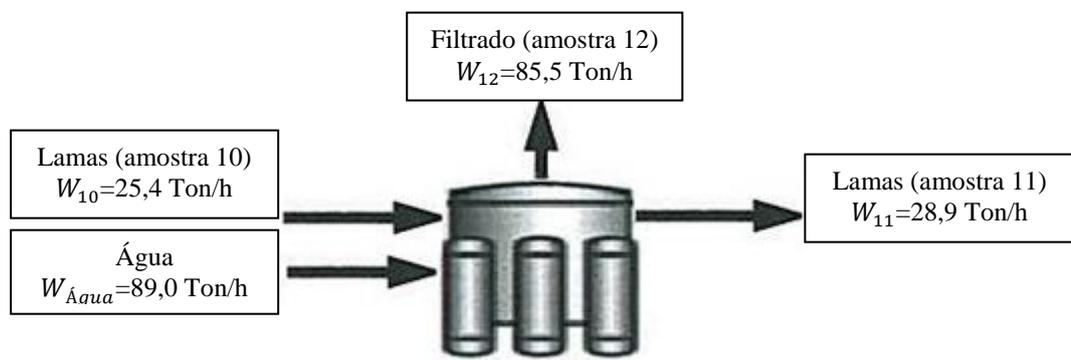


Figura 13 - Balanço global ao filtro de lamas de carbonato.

**Tabela 16** - Balanços parciais aos NPE no filtro de lamas de carbonato (kg/Tpsa).

	Correntes	W <sub>i</sub>	Na	Mg	Ca	Fe	Mn	K	Cl	P
		(Ton/h)	(kg/Tpsa)							
Entradas	<b>10</b>	<b>25,4</b>	1,81	0,92	118	0,05	0,12	0,05	0,14	1,27
	Água	<b>89,0</b>	0,01	2,2×10 <sup>-3</sup>	5,5×10 <sup>-3</sup>	5,5×10 <sup>-5</sup>	-	-	0,02	-
Saídas	<b>11</b>	<b>28,9</b>	2,00	1,22	133	0,05	0,07	0,03	0,03	1,60
	<b>12</b>	<b>85,5</b>	2,66	2,2×10 <sup>-3</sup>	0,02	2,1×10 <sup>-3</sup>	0,01	0,11	0,04	0,04
<b>Variação (kg/Tpsa)</b>		0	-2,84	-0,3	-15,0	0	0,04	-0,09	0,09	-0,37
<b>Variação (%)</b>		0	-15,6	-32,5	-12,7	0	33,3	-180	56,3	-29,1

**Nota:** a bold salientam-se os caudais conhecidos.

Tratando-se do ciclo de cal é de esperar que a quantidade de cálcio seja significativa. Apresenta-se uma concentração de cálcio mais elevada à saída do filtro pois as LC apresentam uma secura mais elevada, devido ao facto de a água ter sido removida das lamas de carbonato. Cerca de 58% do manganês segue com as LC para o forno. O magnésio, segue com as LC para o forno. Se assim não fosse, este elemento iria dificultar a filtração das lamas de carbonato pois forma hidróxido de magnésio que apresenta uma característica gelatinosa e leva ao entupimento da tela deste filtro [15, 24].

O sódio e o potássio seguem com o filtrado (*amostra 12*). No entanto há ainda uma quantidade significativa de sódio (2 kg/Tpsa) que segue com as lamas e que irá ter um impacto significativo no forno [20]. O fósforo também segue na sua totalidade para o forno, o que será bastante prejudicial, na medida em que este NPE é dos que causa maior impacto no processo de calcinação [18], como foi mencionado anteriormente (capítulo 4.2).

### 5.7 Área VII: Forno de cal

Neste equipamento, a uma temperatura de aproximadamente 650°C, ocorre um processo de calcinação (Eq. 3) que consiste em transformar carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) em cal (CaO) para ser utilizado novamente no processo de caustificação (Eq. 2 e Eq. 3). Sabendo as massas molares do carbonato de cálcio, da cal e do dióxido de carbono, foi possível calcular a quantidade de cal (CaO) produzida no forno, considerando que esta tem uma pureza de 98%, bem como a quantidade de CO<sub>2</sub> libertada (Eq. 7 e Eq. 8).

$$W_{14} = (W_{11} + W_{13}) \times 0,56 \times 0,98 = 30,4 \times 0,56 \times 0,98 = 16,7 \text{ Ton/h} \quad (7)$$

$$W_{CO_2} = (W_{11} + W_{13}) \times 0,44 = 30,4 \times 0,44 = 13,4 \text{ Ton/h} \quad (8)$$

Na Figura 14 é apresentado o balanço de massa global ao forno de cal a partir do qual podemos concluir que a TE (deste equipamento) é de 0,99% que é inferior ao limite estabelecido (3%). Na Tabela 17 apresentam-se os balanços parciais aos NPE.

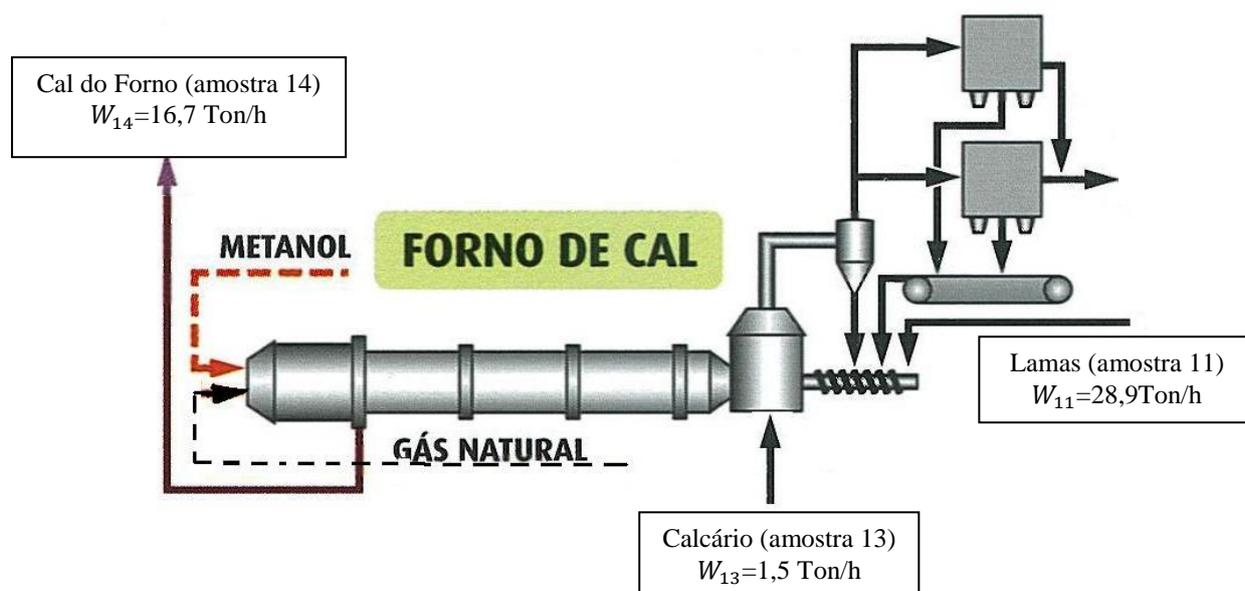


Figura 14 - Balanço global ao forno de cal.

Tabela 17 - Balanços parciais aos NPE no forno de cal (kg/Tpsa)

	Correntes	W <sub>i</sub>	Na	Mg	Ca	Fe	Mn	K	Cl	P
		(Ton/h)	kg/Tpsa							
Entradas	<b>11</b>	<b>28,9</b>	2,00	1,22	133	0,05	0,07	0,03	0,03	1,60
	<b>13</b>	<b>1,5</b>	6,2×10 <sup>-3</sup>	0,03	7,02	0,01	2,8×10 <sup>-3</sup>	2,9×10 <sup>-3</sup>	1,5×10 <sup>-3</sup>	5,8×10 <sup>-4</sup>
Saídas	<b>14</b>	<b>16,7</b>	1,10	0,69	76,8	0,04	0,04	0,02	0,02	0,88
	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>13,4</b>	-							
Variação (kg/Tpsa)		0,3	0,91	0,56	63,2	0,02	0,03	0,01	0,01	0,72
Variação (%)		1,0	45,4	44,8	45,1	33,3	41,2	30,4	31,7	45,0

Nota: a bold salientam-se os caudais conhecidos.

A variação de sódio (0,91 kg/Tpsa) leva-nos a crer que existe acumulação deste elemento no forno de cal. A quantidade de sódio presente nas LC à entrada do forno corresponde a 1,45% (m/m) (consultar Tabela5). Esta percentagem de sódio devia ser inferior a 0,7%, permitindo a granulação da cal sem que houvesse formação de colagens na superfície interna do forno (carbonato de sódio), impedindo a passagem do fluxo de lama [36].

O fósforo apresenta-se nas lammas de carbonato sob a forma de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ) que na sua maioria reage no interior do forno e forma fosfato tricálcico ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) [26]. Neste composto a cada 3 iões de cálcio, estão ligados 2 de fósforo, diminuindo assim a reatividade da cal, pois existem menos iões de cálcio disponíveis para a formação de cal ( $\text{CaO}$ ) [37]. Este elemento é um dos mais responsáveis pela carga morta existente no forno, uma vez que 1% (m/m) de fósforo presente na sua composição, equivale a 5% (m/m) de fosfato de cálcio [38]. A quantidade de fósforo presente na cal, após a reação de calcinação é de 0,88 kg/Tpsa, ou seja, 1,10% de fósforo que corresponde a 5,5% de perda de disponibilidade da cal [39]. Estes problemas levam à necessidade de interrupções constantes de operação para remoção destas incrustações/zonas mortas e, conseqüentemente prejuízo financeiro.

O ferro, manganês, o potássio e os cloretos não apresentam variações significativas no forno da cal. O magnésio apresenta uma variação de 0,56 kg/Tpsa, no entanto este elemento não é prejudicial aqui mas sim no filtro de lammas de carbonato.

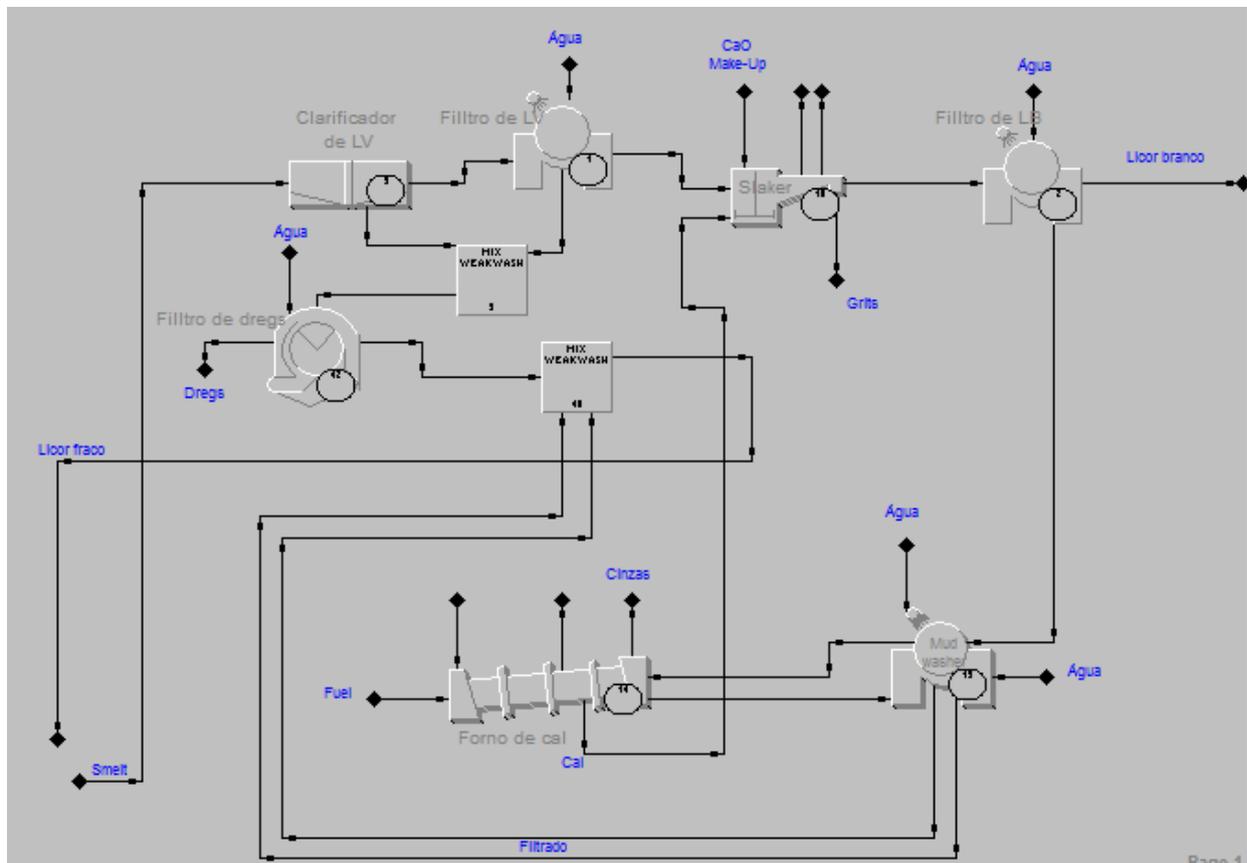
As colagens existentes no forno de cal foram enviadas para o Instituto de Investigação da Floresta e Papel (Raiz) que através da análise FTIR se confirmou a existência de carbonato de sódio nas incrustações mais superficiais, de carbonato de cálcio nas intermédias e de hidroxiapatita nas incrustações mais próximas da parede do forno [40]. Estes resultados são concordantes com os resultados experimentais obtidos (Tabela 17).

### **5.8. Simulação do processo de recuperação (WinGEMS)**

O WinGEMS é um simulador de processos usado na indústria papelreira para efetuar balanços de massa e de energia [41, 42]. Neste trabalho usou-se o módulo de simulação em estado estacionário para confrontar com os resultados obtidos para as concentrações de NPE na área de caustificação e forno de cal [43].

A primeira etapa foi desenhar um diagrama base representativo da área da caustificação e forno de cal, com todas as correntes (de entradas, saídas e correntes internas)

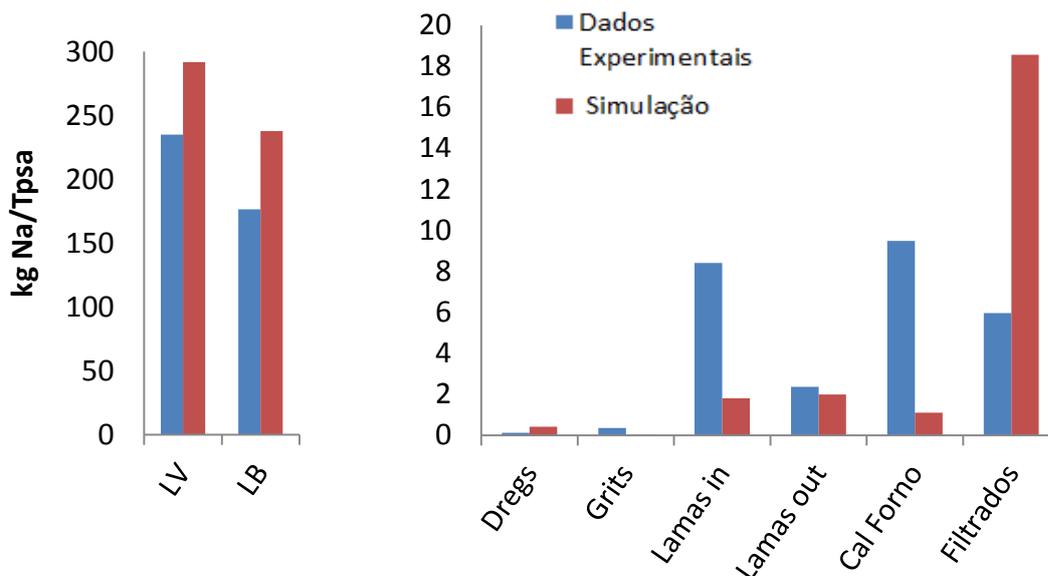
representadas na Figura 15. Especificaram-se os caudais, temperaturas e composições das correntes de entrada e os parâmetros dos equipamentos da Celbi, tais como a concentração de sólidos suspensos no clarificador de LV ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ), consistência dos *grits*, consistência das lamas que vão para o forno de cal e temperatura do forno de cal.



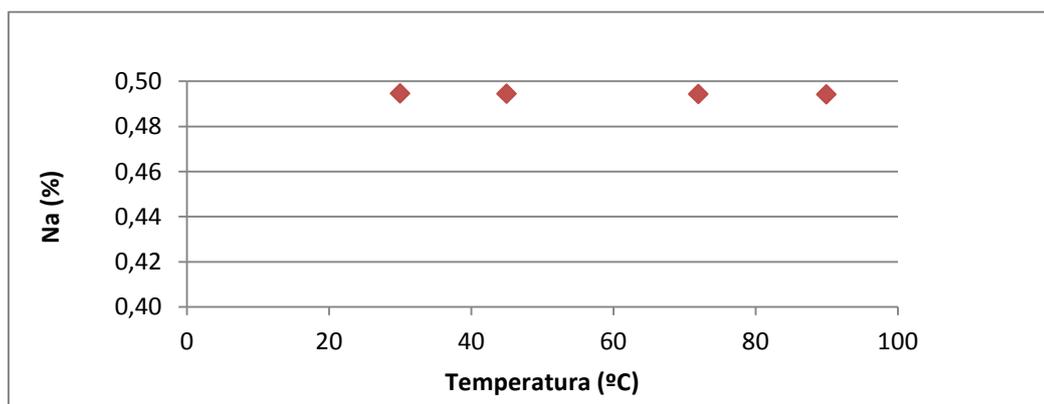
**Figura 15** - Diagrama representativo da área da caustificação e forno da cal no WinGEMS

A simulação do diagrama base, Figura 15, veio confirmar alguns dos valores obtidos para as concentrações de NPE nas amostras como se pode observar na Figura 16 para o caso do sódio. Escolheu-se o sódio como exemplo pois as tentativas de otimização ao processo iniciaram todas neste elemento.

A Figura 16 leva-nos a crer que existe alguma concordância entre os resultados experimentais obtidos e os resultados obtidos no simulador. Assim, usa-se o modelo desenvolvido no simulador WinGEMS para testar o efeito do aumento da temperatura da água que entra no filtro de LC. Na Figura 17 apresentam-se os resultados, expressos em percentagem de sódio que entra no forno da cal.



**Figura 16** - Comparação entre os valores de sódio obtidos nas análises elementares e os obtidos através do simulador, em alguns dos pontos considerados.



**Figura 17** - Sódio que entra no forno de cal (%) em função da temperatura da água do filtro de lamas de carbonato (°C)

Ao aumentar a temperatura da água que entra no filtro de LC verifica-se que a quantidade de sódio que vai para o forno permanece constante (diminui cerca de 0.0001%). Facilmente chegamos à conclusão que não é uma alternativa viável para a fábrica.

Simulou-se o efeito do caudal e pureza da água a usar no filtro de *dregs*, para quantificar as perdas de sódio na lavagem dos *dregs* e a recuperação de sódio sob a forma de filtrado. Na Figura 18 apresentam-se os resultados obtidos com água desmineralizada (condensado proveniente da evaporação, isento de NPE). Na Figura 19 apresentam-se os resultados obtidos com água do rio Mondego (contem NPE na sua composição – Tabela 9).

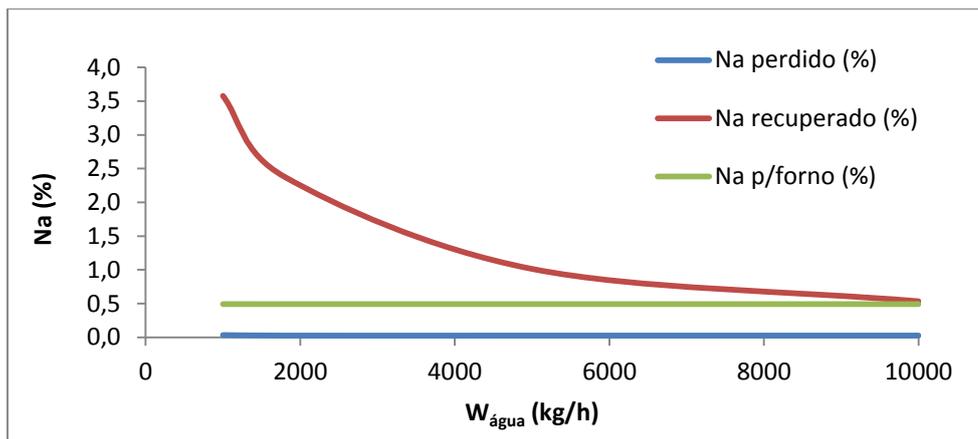


Figura 18 - Na perdido, Na recuperado e Na para o forno em função do caudal de água desmineralizada.

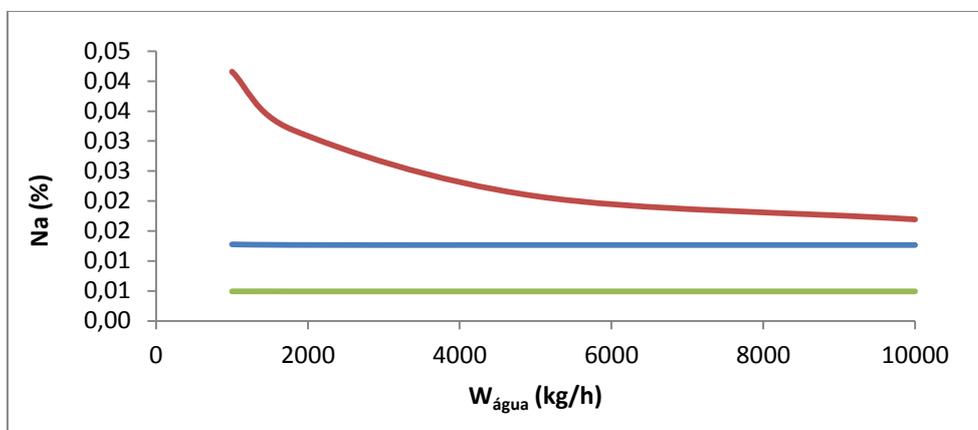


Figura 19 - Na perdido, Na recuperado e Na para o forno em função do caudal de água do rio Mondego.

Da análise das Figuras 18 e 19 verifica-se que a substituição da água do rio Mondego por água desmineralizada pode ser uma alternativa viável no que toca a quantidade de sódio perdida na lavagem dos resíduos, passando de 1,27% (Figura 19) de sódio perdido para 0,3% (Figura 18). No entanto, para ter certeza quanto à viabilidade desta simulação, deve ser feita uma análise económica.

Quanto ao aumento do caudal de água, este apresenta uma desvantagem no que diz respeito à quantidade de sódio recuperada como se pode verificar em ambas as figuras. A quantidade de sódio recuperada diminui com o aumento do caudal de água para a lavagem dos *dregs* (filtro de *dregs*).



## **Capítulo 6: Conclusões e proposta de trabalho futuro**

Este trabalho teve como objetivo identificar e quantificar os principais NPE presentes na caustificação e no forno de cal, do ciclo de recuperação de químicos da Celbi, que transforma a madeira de *Eucalyptus globulus* em pasta de papel. Após o projeto C09, onde se implementaram novas tecnologias com vista à redução dos consumos de água, a empresa teve necessidade de actualizar o balanço aos NPE na área da recuperação de químicos. Assim, através de balanços de massa aos NPE presentes em cada equipamento (área), identificaram-se os principais pontos de purga e de acumulação destes elementos.

Pelos balanços aos NPE no clarificador de licor verde (LV) (Área I), verificou-se que o elemento com maior acumulação é o sódio (cerca de 17,5 kg/Tpsa). Este elemento é essencial no processo de produção da pasta de papel, uma vez que o licor branco (LB), responsável pela dissolução da lenhina, é essencialmente constituído por hidróxido e sulfureto de sódio. Verifica-se também que os elementos: magnésio, manganês e ferro são parcialmente removidos do processo por sedimentação. No filtro de LV (Área II), o sódio é também o elemento com maior acumulação (cerca de 44,2 kg/Tpsa). Comparando estes dois equipamentos, verificou-se que o filtro de LV é mais eficiente na remoção de NPE como o magnésio, ferro e cálcio.

No filtro de resíduos (Área III), recupera-se cerca de 75% (m/m) de sódio. No entanto, como este equipamento é bastante antigo, não possui uma eficiência de remoção elevada, fazendo com que alguns NPE retornem ao processo com o filtrado. Nesta secção foram efetuadas algumas simulações com o objetivo de minimizar a quantidade de sódio que se perde com a lavagem dos *dregs*. Com base nas simulações efetuadas, verificou-se que ao substituir a água do rio Mondego por água desmineralizada, condensado produzido no ciclo de recuperação, a quantidade de sódio perdida diminui, representando uma alternativa viável para a empresa. Quanto à simulação do caudal de água, verificou-se que não é uma alternativa na medida em que a quantidade de sódio recuperada diminui com o aumento do caudal de água.

No apagador (Área IV), o LV reage com a cal do forno, produzindo cal hidratada. Aqui não existe acumulação de NPE. No entanto este equipamento é responsável por remover partículas grandes de cal não calcinada (*grits*).

Relativamente ao filtro de LB (Área V), conclui-se que o licor branco que segue para o cozimento está praticamente isento de NPE e que os NPE existentes seguem com as lamas de carbonato para o filtro LC.

No filtro de LC (Área VI) verifica-se que o sódio e o potássio seguem com o filtrado e entram novamente no processo. O fósforo e o sódio seguem para o forno com concentrações significativas (1,60 kg/Tpsa de fósforo e 2,0 kg/Tpsa de sódio), onde serão prejudiciais.

No forno de cal (Área VII), um dos equipamentos mais importantes da área abrangida por este trabalho, é onde ocorre maior acumulação de NPE, nomeadamente de sódio e de fósforo. A percentagem de sódio que entra no forno é de 1,45% (m/m) e deveria ser inferior a 0,7% para que não houvesse formação de colagens na sua superfície interna. A quantidade de fósforo presente na cal, após a reação de calcinação é 1,10% de fósforo que corresponde a 5,5% de perda de disponibilidade da cal. Estes problemas levam a paragens frequentes para limpeza do forno e, conseqüentemente, prejuízos financeiros.

Com este estudo, conclui-se que os NPE mais relevantes na área da caustificação e forno de cal são o sódio, o cálcio e o fósforo. As principais conseqüências de acumulação verificadas são formação de incrustações nos equipamentos, levando a um entupimento das tubagens e conseqüentemente, a fábrica tem de parar para remover essas incrustações. Conclui-se também que se perde uma quantidade significativa de sódio, através da lavagem dos resíduos (*dregs*), sendo este elemento crucial em todo o processo de produção. Em trabalhos futuros seria importante fazer o mesmo estudo para os elementos alumínio e sílcio, uma vez que estes também têm algum impacto na área escolhida para este trabalho. Uma vez que grande parte dos NPE têm origem na madeira que alimenta os digestores, talvez fosse importante efetuar um estudo dos NPE presentes na madeira, para que a quantidade de NPE que entra no processo seja controlada.

## Bibliografia

1. *Relatório de Sustentabilidade*; Celbi, 2008.
2. *Acerca da Altri*: [www.altri.pt/acercadaaltri](http://www.altri.pt/acercadaaltri); consultado em: 16 de Outubro de 2012.
3. *História da Celbi*: [www.celbi.pt](http://www.celbi.pt); consultado em: 16 de Outubro de 2012.
4. Martins, J., Marques, R.; *500 Maiores Empresas do Distrito de Coimbra*; Diário de Notícias, 2009.
5. *Declaração Ambiental*; Celbi, 2011.
6. Grace, T. M., Tran, H.; *The effect of dead load chemicals in the kraft pulping and recovery system*; TAPPI Journal, 92(6):18-24, 2009.
7. Tran, H., Vakkilainen, E. K.; *The Kraft Chemical Recovery Process*; TAPPI Short Course-St. Petersburg, 2008.
8. Lemos, J.V.Q., *Descrição Resumida do Processo de Fabrico*; Departamento de Sistemas de Gestão - Celbi, 2009.
9. Biermann, C. J.; *Handbook of Pulping and Papermaking*, 2. Ed. San Diego, CA: Academic Press, V. 1, 1996.
10. *Fibra Nova*; Celbi, Julho de 2011.
11. Rabelo, M. S.; *Análise da influência e do acúmulo dos elementos não processuais (NPE's) em sistemas de branqueamento totalmente livre de cloro (TCF): estudo de caso com fechamento de circuito*; 34º Congresso Anual de Celulose e Papel - São Paulo - Brasil, 2001 (acedido em <http://www.celuloseonline.com.br>)
12. Axegard, P., Carey, J., Folke, J., Gleadow, P., Gullichsen, J., Pryke, D., Reeve, D., Swan, B.; *Minimum-Impact Mill-Issues and Challenges*; TAPPI- Environmental Conference and Exhibit, Minneapolis - USA, 529-541, 1997.
13. Reeve, D.W.; *System closure, free enterprise and the environment*; Water Science and Technology, 40 (11-12): 5-10, 1999.
14. Doldán, J., Pukka, O., Salmenoja, K., Battegazzore, M., Fernandez, V., Eluen, I.; *Evaluation of sources and routes of non-process elements in a modern eucalyptus kraft pulp mill*, O papel, 72(7): 47-52, 2011.

15. Salmenoja, K., Poukka, O., Battegazzorre, M.; *Management of Non-Process Elements in Eucalyptus kraft pulp mills*; Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (sem data, acessado em: <http://www.celso-foelkel.com.br>).
16. Sacon, V., Ventura, J. W., Heinrich, F.; *Balanço de metais e não metais numa fábrica de celulose kraft. Um conceito para circuito fechado*; Congresso Anual de Celulose e Papel, São Paulo - Brasil, 941-955, 1995.
17. Salmenoja, K., Kivilianna, V., Hupa, M., Backman, R.; *Chemical Balance of Non-Process Elements in Five Finnish Pulp Mills*; TAPPI International Chemical Recovery Conference, Charleston S.C. – USA, 2004.
18. Potgieter, J. H., Potgieter, S. S., de Waal, D.; *An empirical study of factors influencing lime slaking. Part II: Lime constituents and water composition*, Water SA, 29 (2): 157-160, 2003.
19. Oliveira, A.; *O sistema de cal em fábricas com fechamento de circuitos na indústria de celulose*, Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, (sem data, acessado em: <http://www.celso-foelkel.com.br>).
20. Keitaanniemi, O., Virkola, N.; *Undesirable elements in causticizing systems*; TAPPI Journal, 65 (7): 89-92, 1982.
21. McGuffie, B., Taylor, K.; *Non-process element mass balance improves recaust and lime kiln efficiency at Elk Falls mill*; Pulp and Paper Canada, 108 (3): 34-40, 2007.
22. Richardson, B., Lownertz, P., Forget, C., Uloth, V., Gleadow, P., Hogikyan, R.; *Behaviour of Non-Process Elements in the kraft recovery system*; TAPPI - International Chemical Recovery Conference, Tampa – Finland, 1025-1039, 1980.
23. Ellis, M., Gleadow, P., Murnane, M.; *Towards closed-cycle kraft processing: Mill balance for Tasman Pulp and Paper Company Ltd*; TAPPI - International Chemical Recovery Conference, Tampa – Finland, 117-130, 1998.
24. Emunds, R., Cardoso, M., Mendes, M.; *Elementos não processáveis na unidade de recuperação química da produção de celulose kraft*; O papel, 67(8), 53-69, 2006.

25. Melo, L. C. A., Silva, C. A.; *Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos*; Química Nova, 31 (3): 556-561, 2008.
26. *Operator's Manual - Perkin Elmer, Model 1100: Atomic Absorption Spectrometer*, 1982.
27. Junior, A., Bidart, A., Casella, R.; *Aborção Atômica*. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (acedido em [http://www.ifrj.edu.br/webfm\\_send/545](http://www.ifrj.edu.br/webfm_send/545), em 20 Fevereiro de 2013).
28. Ulmgren, P., Radestrom, R.; *The build-up of phosphorus in a Kraft pulp mill and the precipitation of calcium phosphate from green and white liquors*; Journal of Pulp and Paper, 23 (2): J52-J58, 1997.
29. Keitaanniemi, O., Virkola, N. E.; *Amounts and behaviour of certain chemical elements in kraft pulp manufacture: result of a mill scale study*. Paperi ja Puu – Paper and Timber, 60(9): 507-522, 1978.
30. Couto, H.; *Ecolinguística: estudo das relações entre língua e o meio ambiente*; p.374, Editora Theasaurus, Brasília - Brasil, 2007.
31. Jemaa, N., Thompson, R., Paleologou, M., Berry, R. M.; *Non-process elements in the kraft cycle, Part I: Sources, levels and process effects*; Pulp & Paper Canada, 100 (9): 47-51, 1999.
32. Montanhese, M., Carvalho, M., Puig, F.; *Green liquor filtration at Aracruz cellulose Mill: causticizing and effluent close-up, pilot plant and practical results*; TAPPI International Chemical Recovery Conference, Tampa - Finland, 547-560, 1998.
33. Salovainen, K.; *O efeito no circuito da cal*; O papel, 60(3): 42-47, 1999.
34. Chandra, Y., Empie, H. J.; *Impact of deadload reduction in kraft chemical recovery system*; TAPPI Journal, 6 (6), 20-25, 2007.
35. Tran, H., Sanchez, D.; *Treatment of Lime Slaker Grit and Green Liquor Dregs - Current Practice*; TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference, Philadelphia (PA) - USA, 2005.
36. Dorris, G.M.; *Effects of Mud Washing and Calcining Temperature on Lime Properties*; Journal of Pulp and Paper Science, 29 (6): 185-189, 2003.

37. Taylor, K., Bossons, D.; *Investigation of green lime mud at Harmac mill*; Pulp & Paper Canada, 107 (3): 37-40, 2006.
38. Taylor, K., Mcguffie, B.; *Investigation of non-process element chemistry at Elk Falls mill - green liquor clarifier and lime cycle*; Pulp & Paper Canada, 108 (2): 27-30, 2007.
39. Gu, Y., Edwards, L.; *Prediction of metals distribution in mill processes, Part 3 of 3: NPE management in kraft chemical recovery*; TAPPI Journal, 3(3): 9-15, 2004.
40. *Análise de Resíduos do Forno de Cal - Celbi*, Relatório do Instituto de Investigação da Floresta e Papel, 2012.
41. *User's Manual – Dynamics Add-On for WinGEMS 5.3*; Metso Automation.
42. Lundqvist, P.; *Mass and energy balances over the lime kiln in a kraft pulp mill - Master Thesis*, Uppsala University, Stockholm – Suécia, 2009 (acedido em <http://uu.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2:461011>, 05/03/2013).
43. Litvay, C., Rudie, A., Hart, P.; *Use of Excel Ion Exchange Equilibrium Solver with WinGEMS to Model and Predict NPE Distribution*; TAPPI Fall Technical Conference: Engineering, Pulping and PCE & I, Chicago (IL) – USA, 2003.

## **Anexo A: Preparação das amostras**

### **Digestão ácida oxidante das amostras**

As amostras sofreram uma digestão ácida oxidante com base no método de digestão 3050 EPA SW com o seguinte procedimento experimental:

1. Pesa-se 0,5g de amostra (sólida) ou pipeta-se 5 mL de amostra (líquida) e transfere-se para um Erlenmeyer de 250 mL.
2. Adicionam-se 10 mL de HNO<sub>3</sub> (1:1), mistura-se e tapa-se com um vidro de relógio. Aquece-se a 95°C e refluxa-se 10 a 15 minutos sem deixar ferver.
3. Deixa-se arrefecer, adicionam-se 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado ( $\rho=1,4$ ), coloca-se o vidro de relógio e refluxa-se durante 30 minutos.
4. Repete-se o último passo para assegurar oxidação completa.
5. Utilizando um vidro de relógio, deixa-se evaporar a solução até ~ 5mL, sem fervura.
6. Deixa-se arrefecer e adicionam-se 2 mL de água (lavando o copo) e 3mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30%. Tapa-se com o vidro de relógio e aquece-se para iniciar a reação com peróxido.
7. Aquece-se até ao fim da efervescência e arrefece-se o copo.
8. Continua-se a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% em volumes de 1 mL com aquecimento até que a efervescência seja mínima ou o aspeto geral da amostra não mude, não adicionando mais do que 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
9. Adicionam-se 5 mL de HCl ( $\rho=1,19$ ) e 10 mL de água, tapa-se novamente e refluxa-se durante mais 15 minutos, sem deixar ferver.
10. Deixa-se arrefecer e dilui-se a 100 mL com água.