



**Maria Goreti
Fernandes Martins**

**Modelação da Circulação dos NPE's na Produção de
Pastas Celulósicas**



**Maria Goreti
Fernandes Martins**

**Modelação da Circulação dos NPE's na Produção de
Pastas Celulósicas**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Dr. Dmitry Evtuyugin, Professor Associado com Agregação e da Dra. Maria Inês Purcell de Portugal Branco, Professora Auxiliar ambos do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à memória do meu pai e da minha avó.

o júri

presidente

Prof. Doutor Carlos Pascoal Neto
professor catedrático 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. António Fernando dos Santos Prates
responsável do Departamento Laboratório e Ambiente da Companhia de Celulose do Caima, S.A

agradecimentos

Ao longo da realização desta tese, foram várias as pessoas que colaboraram comigo, às quais quero deixar os meus sinceros agradecimentos.

Assim começo por agradecer todo o apoio e compreensão que me foi dado pelos meus orientadores Doutora Inês Portugal e Doutor Dmitry Evtugin, que sempre se mostraram disponíveis e atenciosos face às minhas dúvidas.

Ao Eng^o António Prates, da Companhia de Celulose do Caima, o muito obrigado pelo fornecimento de dados usados neste trabalho, assim como pela visita à empresa, que permitiu assim o conhecimento mais pormenorizado do processo de produção de pastas.

Ao Doutor Avelino Freitas, agradeço a disponibilidade e acompanhamento prestados na realização da simulação com o Aspen Plus.

Gostaria de agradecer também à minha família e aos meus amigos, pelo suporte que foram ao longo de todos estes anos, pois sem eles nada disto teria sido possível.

palavras-chave

Elementos não Processuais, Cozimento ao Sulfito Ácido, Pasta e Papel

resumo

O principal objectivo deste trabalho consistiu na identificação e quantificação dos elementos não processuais (NPE's) existentes no cozimento e no ciclo de recuperação de químicos da fábrica Caima, que emprega o processo ao sulfito ácido à base de magnésio para a transformação da madeira de *Eucalyptus globulus* em pasta para papel. Este trabalho incidiu na realização de balanços de massa aos NPE's de modo a identificar os pontos de purga e/ou de acumulação. As amostras recolhidas de matéria-prima, pasta e filtrado ao longo da linha de produção, foram analisadas por ICP-MS para determinar o conteúdo de magnésio, de potássio, de cálcio, de sódio e de silício.

Os resultados obtidos mostram que os NPE's entram no processo principalmente com a madeira, mas também em menor escala com a água e com os produtos químicos. Verifica-se também que grande parte dos NPE's presentes no processo de cozimento saem com o licor grosso através de um eficiente processo de lavagem da pasta crua, confirmando-se assim que os NPE's são mantidos principalmente dentro do ciclo de cozimento e recuperação de químicos, não afectando significativamente o processo de branqueamento de pastas. Verifica-se também que uma parte dos NPE's é separada na recuperação química através da lavagem das cinzas e da purga do decantador e que outra parte entra novamente no processo de cozimento juntamente com o ácido de cozimento. Com a realização dos balanços de massa em estado estacionário, verifica-se que os NPE's mais relevantes nas secções analisadas são o magnésio, o cálcio e o potássio, que entram principalmente com as aparas de madeira e com o ácido de cozimento.

keywords

Non-Process Elements, Acid Sulphite Pulping, Pulp and paper

abstract

The aim of this work was the identification and quantification of non-process elements (NPE's) existing in the cooking and chemical recovery cycle in a magnesium acid sulphite pulping mill – Caima, that transforms *Eucalyptus globulus* wood in pulp for paper production.

In a first stage raw materials, process water, pulp and filtrate samples were collected along the production line and analysed by ICP-MS to determine the contents of magnesium, potassium, calcium, sodium and silicon.

In a second stage mass balances of the principal NPE's were carried out to identify the points of purging and/or accumulation.

The results show that NPE's enter the process mainly with the wood but also in a smaller extent with fresh-water and chemicals. The NPE's are kept mainly within the cooking and chemicals recovery cycle and do not affect significantly the pulp bleaching process. This is due to the efficient pulp washing process that enables the removal of a large portion of NPE's with the spent liquor.

In the chemical recovery cycle a part of NPE's are removed with the acid tank purge and by washing the boiler ashes. Another part is recycled to the cooking process together with the cooking acid.

The main conclusion of the performed steady state mass balances is that the most relevant NPE's in the analyzed sections are magnesium, calcium and potassium, which enter the process mainly with wood. To avoid accumulation of these NPE's further studies concerning the composition of recovery boiler scales are needed.

Índice

PARTE I INTRODUÇÃO.....	1
Importância da Indústria Papeleira.....	3
1 Madeira – Fonte de Pasta	4
1.1 Morfologia da madeira.....	4
1.2 Composição química da madeira	5
1.2.1 Celulose	5
1.2.2 Hemiceluloses.....	8
1.2.3 Lenhina.....	8
1.2.4 Extractáveis	10
2 Processo de produção da pasta de papel.....	11
2.1 Preparação da madeira	11
2.2 Cozimento.....	12
2.2.1 Processo kraft	13
2.2.2 Processo ao sulfito	16
2.2.2.1 Descrição geral do processo ao sulfito ácido	19
2.2.2.2 Reacções dos componentes da madeira no processo de cozimento	21
2.2.2.3 Recuperação dos produtos químicos do cozimento.....	23
2.3 Branqueamento da pasta.....	25
3 Fontes de elementos não processuais (NPE's) e seus efeitos nos processos de cozimento	28
4 Simulação na Indústria de Pasta e Papel.....	33
4.1 Simuladores.....	35
4.1.1 Aspen Plus	37
PARTE II RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5 Procedimento Experimental.....	39
5.1 Método de recolha e análise das amostras.....	39
6 Análise e discussão dos resultados.....	43
6.1 Resultados experimentais.....	43
6.2 Balanços de massa aos NPE's	45
6.3 Secção I – Cozimento, Crivagem, Lavagem e Evaporação	47
6.3.1 Simulação da concentração do ácido de cozimento.....	53
6.4 Secção II – Caldeira de recuperação.....	55
6.4.1 Simulação na caldeira de recuperação	57
6.5 Secção III – Lavador de cinzas, Scrubber e decantador de ácido	61
7 Conclusões e proposta de trabalho futuro	65
Bibliografia	67
Anexos.....	71
Anexo A: Tabelas auxiliares.	71

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura da madeira. _____	4
Figura 2: Estrutura molecular da celulose. _____	6
Figura 3: Célula unitária da celulose cristalina. _____	7
Figura 4: Precursores básicos na formação da molécula de lenhina. _____	9
Figura 5: Preparação da madeira. _____	12
Figura 6: Recuperação e reconversão dos produtos químicos no processo kraft. _____	15
Figura 7: Processo de produção de pasta crua. _____	20
Figura 8: Reacção de sulfonação da lenhina. _____	22
Figura 9: Reacção de condensação da lenhina. _____	23
Figura 10: Processo de recuperação de químicos. _____	24
Figura 11: Processo de branqueamento para uma sequência TCF. _____	27
Figura 12: Metodologia a aplicar numa simulação em estado estacionário. _____	34
Figura 13: Diagrama do processo de produção de pasta e do ciclo de recuperação de químicos. _____	40
Figura 14: Diagrama do processo de produção de pasta e do ciclo de recuperação com indicação das 3 secções definidas para efeitos de realização dos balanços de massa. _____	46
Figura 15: Fluxograma para a Secção I: cozimento, crivagem dos nós, lavagem da pasta e da evaporação. _____	47
Figura 16: Resumo do balanço da Secção I: a) sódio, b) magnésio, c) silício, d) potássio, e) cálcio. _____	52
Figura 17: Diagrama da caldeira de recuperação. _____	55
Figura 18: Representação esquemática de uma caldeira de recuperação. _____	59
Figura 19: Diagrama da lavagem das cinzas, torre de absorção e de cantador de ácido. _____	61
Figura 20: Resumo do balanço da Secção III: a) sódio, b) magnésio, c) silício, d) potássio, e) cálcio. _____	64

Índice de Tabelas

Tabela 1: Tipos de tratamentos e rendimentos para a produção da pasta crua. _____	13
Tabela 2: Processos químicos de produção de pasta. _____	13
Tabela 3: Condições e métodos do processo ao sulfito. _____	16
Tabela 4: Comparação entre as diferentes bases usadas no processo ao sulfito. _____	18
Tabela 5: Principais elementos não processuais existentes no processo e as suas consequências. _____	29
Tabela 6: Simuladores mais comercializados para os processos de engenharia. _____	36
Tabela 7: Pontos de amostragem ao longo do circuito. _____	41
Tabela 8: Teor de matéria seca e de cinzas para as respectivas amostras. _____	43
Tabela 9: Teor de SO ₂ nas suas várias formas, assim como a percentagem de MgO e o pH. _____	43
Tabela 10: Análise elementar (ICP-MS) dos principais NPE's presentes nas amostras recolhidas, resultados expressos em mg de elemento por grama de cinza. _____	43
Tabela 11: Análise elementar dos NPE's presentes no ácido de cozimento, resultado expressos em µg por litro de ácido. _____	44
Tabela 12: Caudais mássicos das diversas correntes para a secção do Cozimento, lavagem, etc. _____	49
Tabela 13: Resultados do balanço de massa efectuado aos principais elementos para esta secção. _____	50
Tabela 14: Composição dos elementos Na, Mg, K e Ca no ácido de cozimento assumindo um aumento de +10 e +20% devido à incerteza associada ao método de análise elementar por ICP-MS. _____	54
Tabela 15: Resultados do balanço de massa efectuado aos principais elementos para esta secção. _____	54
Tabela 16: Composição dos elementos Na, Mg, K e Ca no ácido de cozimento assumindo uma diminuição de -10 e -20% devido à incerteza associada ao método de análise elementar por ICP-MS. _____	55
Tabela 17: Resultados do balanço de massa efectuado aos principais elementos para esta secção. _____	55
Tabela 18: Determinação da variação de cada elemento na caldeira de recuperação. _____	56
Tabela 19: Determinação da variação de cada elemento nesta secção. _____	56
Tabela 20: Determinação da variação de cada elemento nesta secção. _____	57

Modelação da Circulação de NPE's na Produção de Pasta Celulósica

Tabela 21: Com posição química da fracção sólida do licor grosso. _____	58
Tabela 22: Análise elementar dos lenhosulfonatos. _____	58
Tabela 23: Composição dos açúcares. _____	58
Tabela 24: Dados necessário à determinação do caudal de cinzas da corrente número 12. _____	61
Tabela 25: Determinação da variação de cada elemento nesta secção. _____	62

Lista de abreviaturas

<i>C_s</i>	Consistência da pasta
<i>DP</i>	Grau médio de polimerização
<i>ECF</i>	Livre de cloro elementar
<i>ETAR</i>	Estação de tratamentos de água residuais
<i>FD</i>	Factor de diluição
<i>ICP-MS</i>	Espectrofotometria de Massa com Fonte de Plasma de Acoplamento Indutivo
<i>MIM</i>	Fábrica com impacto mínimo
<i>NPE's</i>	Elementos não processuais
<i>Tad</i>	Toneladas de pasta seca
<i>TCF</i>	Totalmente livre de cloro
<i>Tod</i>	Toneladas de pasta absolutamente seca
<i>W_{cinzas,i}</i>	Caudal de cinzas para o composto i
<i>W_i</i>	Caudal da corrente i
<i>Y_i</i>	Composição elementar (ICP-MS) do elemento i

Parte I Introdução

A água é um dos elementos mais importantes para a vida humana mas, apesar de ser a substância mais abundante do nosso planeta, nos últimos anos têm surgido alertas para uma possível escassez das reservas de água doce num futuro próximo. Nas indústrias de pasta e de papel, a água é um recurso essencial no processo de produção, tornando estas indústrias grandes consumidoras de água e geradoras de efluentes. Estas indústrias sofrem portanto fortes pressões legislativas e ambientais e exigências económicas crescentes.

No sentido de permitir um desenvolvimento sustentável o Homem tem vindo a desenvolver práticas que permitem a protecção e a conservação da Natureza. A redução dos consumos de água é um exemplo de tais práticas e passa essencialmente pela sua reutilização ou reciclagem. O fecho dos circuitos internos das fábricas é uma solução, que permite diminuir os consumos de água bem como os caudais de efluentes a serem tratados. Contudo, o fecho dos circuitos numa fábrica de pasta para papel além de exigir um controlo rigoroso do processo também requer uma gestão eficaz dos elementos não processuais (NPE's – *Non Process Elements*). Sabe-se que estes elementos entram no processo principalmente com a madeira e, em menor escala, com a água e com os produtos químicos [1]. Para além da determinação da origem, também o destino destes elementos ao longo do processo deve ser monitorizado. Geralmente os NPE's concentram-se principalmente no ciclo de cozimento, sendo removidos em parte no circuito de recuperação de químicos. Dependendo da sua solubilidade em água e na fixação sobre a pasta, os NPE's que entram no processo de branqueamento saem com os efluentes de branqueamento ou com a pasta.

Neste trabalho pretende-se identificar e quantificar os elementos não processuais presentes no processo de produção de pastas celulósicas pelo método ao sulfito ácido. A escassez de estudos referentes ao processo ao sulfito, juntamente com a necessidade da fábrica Caima compreender estes fenómenos justifica a oportunidade desta dissertação que pretende fazer uma síntese dos dados recolhidos no âmbito do projecto “Biorefinaria: elementos não processuais no circuito de recuperação” desenvolvido em parceria pela Universidade de Aveiro e pela Caima – Indústria de Celulose, no período de Janeiro 2006-Dezembro 2007. No âmbito deste projecto foram realizadas 3 amostragens das correntes de pasta e de filtrados na fábrica Caima, que usa o processo

de cozimento ao sulfito ácido à base de magnésio para a transformação da madeira de *Eucalyptus globulus* em pasta para papel. O trabalho de recolha e análise química foi realizado no âmbito do projecto “Biorefinaria” pelos bolsеiros Sandra Magina, Tiago Quinta e Lídia Pouseiro. Este trabalho incide na realização de balanços massa aos NPE's existentes no cozimento e no ciclo de recuperação para identificar os pontos de purga e/ou de acumulação.

Esta dissertação está dividida em duas partes. A primeira parte consiste numa introdução onde se destacam os seguintes capítulos: 1) a madeira como fonte de pasta incluindo uma abordagem sobre a morfologia da madeira e a sua composição química, 2) os processos de produção de pasta com destaque para o processo ao sulfito ácido, 3) as fontes de elementos não processuais e os seus efeitos no processo de produção de pasta ao sulfito ácido, 4) a utilização de simuladores processuais na indústria da pasta e do papel. Na segunda parte apresentam-se os resultados experimentais e sua modelação; no capítulo 5 apresenta-se um diagrama detalhado do processo, com a identificação dos pontos de amostragem, e uma breve descrição das metodologias de amostragem e análise dos NPE's, no capítulo 6 apresentam-se os resultados experimentais e a análise e discussão dos resultados obtidos através de balanços de massa aos NPE's, incluindo a simulação da caldeira de recuperação com o programa Aspen Plus. Finalmente termina-se com o capítulo 7 de conclusões e propostas de trabalho futuro.

Importância da Indústria Papeleira

A designação “indústria papeleira” é dada ao conjunto de processos relacionados com a produção de pasta e papel. Na realidade, a actividade desta indústria expande-se a quase todo o ciclo de vida dos produtos de papel, estando envolvida desde a produção de matérias-primas até ao tratamento dos produtos no fim de vida através da reciclagem. Está-se, portanto, perante um tipo de indústria de características únicas no panorama industrial português e mundial.

A importância da floresta e do sector florestal em Portugal é inquestionável devido à extensão territorial ocupada, à relevância das funções económicas, ambientais, sociais e culturais associadas e ainda devido à natureza da indústria transformadora que, baseada num recurso natural e renovável, assegura a existência de produtos recicláveis e reutilizáveis gerando emprego e riqueza. A floresta ocupa 38% do território de Portugal continental, apresentando diferentes taxas de arborização nas várias regiões do País, sendo que o pinheiro bravo, o eucalipto e o sobreiro são as espécies com maior importância [2].

As matérias-primas mais utilizadas no fabrico de pasta celulósica são essencialmente madeiras de resinosas e folhosas, sendo a espécie mais utilizada em Portugal o *Eucalyptus globulus*. Apesar da relevância económica nacional deste sector, o conhecimento desta espécie era até há bem poucos anos bastante escasso [3]. Sabe-se actualmente que, do ponto de vista processual, o *Eucalyptus globulus* necessita de condições menos drásticas de cozimento e branqueamento quando comparado com madeiras de folhosas da mesma espécie, levando a rendimentos de produção superiores [3].

Portugal é actualmente o segundo maior produtor mundial de pasta kraft branqueada a partir da espécie *Eucalyptus globulus*, desempenhando igualmente uma posição importante no comércio Europeu de papel para impressão escrita. O sucesso desta actividade deve-se essencialmente às excelentes características papeleiras das fibras celulósicas desta espécie e à qualidade dos papéis a partir delas produzidos. Portugal é, assim, um dos países da *União Europeia* onde o sector florestal assume uma grande importância no PIB [3].

1 Madeira – Fonte de Pasta

A maioria das fibras celulósicas utilizadas na produção de papéis de impressão e escrita têm origem em madeiras de folhosas ou resinosas cuja morfologia e composição química será descrita neste capítulo. Este conhecimento é importante porque a madeira, em particular a madeira proveniente de folhosas, apresenta elevada variabilidade de composição e estrutura, afectando significativamente o seu comportamento durante a transformação industrial em pasta celulósica.

As espécies de eucalipto, designadamente, *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis* são as principais fontes de fibra curta na Península Ibérica e na América Latina, enquanto que no norte da Europa a espécie folhosa mais utilizada é a *Bétula*. Nos últimos anos espécies de *Acacia* ganharam igualmente importância como fontes de fibra celulósica na Ásia [4]. Outras fontes, tais como o algodão e o linho, que são constituídos quase por 100% de celulose, também podem ser usadas para produzir pequenas quantidades de papel de melhor qualidade [5]. A celulose não se limita ao reino vegetal, pode também ser produzida por algumas bactérias, fungos e algas, embora estas fibras não tenham uso comercial para a produção de pasta [6].

1.1 Morfologia da madeira

A madeira é composta por fibras ocas, possuindo uma parede celular constituída por celulose, hemiceluloses e lenhina. Estas fibras variam na sua forma de acordo com as suas funções: proporcionar resistência mecânica à árvore, desempenhar funções de transporte de líquidos e de armazenamento de nutrientes. Consoante o tipo de tecido que a constitui, a madeira pode ser dividida em seis partes distintas: a medula, o cerne, o borne, o câmbio, a casca interna e externa, Figura 1.

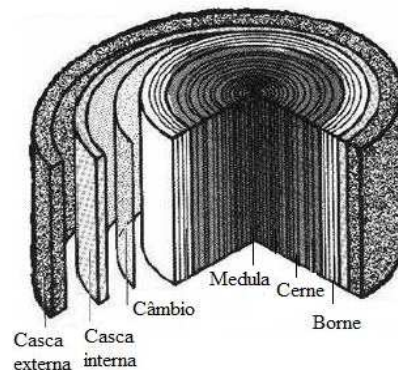


Figura 1: Estrutura da madeira (adaptado de [7]).

A medula localiza-se na parte central da árvore e apresenta-se como uma banda escura no centro do caule ou ramos, representando os tecidos formados durante o primeiro ano de crescimento. O xilema ou madeira é composto pelo cerne, parte interna geralmente de cor mais escura, e pelo borne, parte mais externa e de cor mais clara. O processo de divisão celular que dá origem ao crescimento da árvore tem lugar na zona cambial formando-se anéis de crescimento dependendo da estação do ano. Esta zona é composta por uma fina camada de células vivas, células meristemáticas, situada entre o xilema e a casca [7].

Tanto as madeiras de resinosas como as de folhosas podem ser usadas na produção de pasta celulósica, no entanto, estas apresentam morfologias muito distintas. As madeiras de resinosas são compostas por traqueídeos, normalmente designados por fibras (90-95%), raios de parênquima radial e de traqueídeos radiais (5-10%) e parênquima longitudinal (1-5%). Já as madeiras de folhosas são constituídas por células libriiformes e traqueídeos (40-70%), vasos (20-30%), raios de parênquima radial (5-10%) e por parênquima longitudinal (5%). Os traqueídeos têm a função de suporte mecânico e de condução dos nutrientes, as células de parênquima de armazenamento dos nutrientes e os vasos a função de transporte de fluidos [7].

1.2 Composição química da madeira

A composição química da madeira não pode ser definida com precisão para uma dada espécie de árvore, pois esta varia com a parte da árvore (raiz, tronco, ou ramos) tipo de madeira, localização geográfica, idade, clima e condições do solo. Existem dois grandes componentes macromoleculares presentes na madeira: a lenhina (18-35%) e os polissacarídeos (65-75%). Materiais de baixo peso molecular, tradicionalmente designados extractáveis, bem como, componentes inorgânicos (cinzas) estão também presentes na madeira em menor quantidade (4-10%) [8].

1.2.1 Celulose

A celulose desempenha um importante papel no ciclo do dióxido de carbono na terra. O primeiro passo na sua formação é a reacção de fotossíntese: a partir de água e dióxido de carbono produz-se glucose que é transportada pela seiva até ao tecido cambial. A celulose [7] é o principal componente estrutural da parede celular,

localizando-se predominantemente na parede celular secundária, sendo também o principal componente estrutural do papel.

A estrutura da celulose pode ser analisada através do conhecimento das suas propriedades a nível: i) molecular, analisando a composição química, a presença de grupos funcionais, a massa molecular e as interações intra- e inter-moleculares; ii) e a nível supra-molecular, através do estudo da agregação das cadeias de moléculas, da estrutura cristalina e das fibrilas elementares, que dão origem a microfibrilas [9].

A celulose é caracterizada por ser um homopolissacarídeo linear constituído por unidades de β -D-glucopiranosose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$, Figura 2. O grau médio de polimerização (DP) da celulose na madeira é de cerca de 5000-10000, enquanto que nas pastas celulósicas é da ordem de 1000-3000 devido à degradação durante os processos de isolamento [3]. Cada unidade de β -D-glucopiranosose é composta por grupos hidroxilo nas posições C(2), C(3) e C(6). Para além destes, a cadeia de celulose possui mais dois grupos hidroxilo terminais com propriedades diferentes: o hidroxilo do C(1) que é um aldeído com propriedades redutoras e o grupo hidroxilo do C(4) na outra extremidade da cadeia que é um álcool e por isso é não redutor.

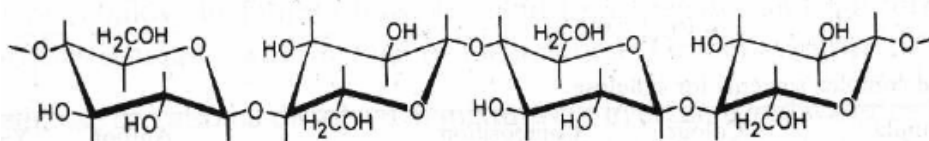


Figura 2: Estrutura molecular da celulose [7].

A sua forma característica linear favorece com que os grupos hidroxilo de cadeias poliméricas adjacentes estabeleçam pontes de hidrogénio intra-moleculares, entre grupos hidroxilos da mesma cadeia, e inter-moleculares, com grupos hidroxilo de cadeias diferentes, fazendo com que as cadeias de celulose se organizem em diferentes níveis hierárquicos estruturais.

A presença dos três grupos hidroxilo nas posições C(2), C(3) e C(6) em cada unidade de β -D-glucopiranosose é responsável pela estrutura de uma fibrila elementar, constituindo o primeiro nível de organização supra-molecular das fibras de celulose [3] [8]. A agregação de cadeias de fibrilas elementares organiza-se em microfibrilas, separadas por zonas constituídas por celulose amorfa ou paracristalina (que possui um grau de organização intermédio entre celulose cristalina e amorfa), bem como por hemiceluloses. As microfibrilas, por sua vez, organizam-se em microfibrilas, separadas

por uma matriz de lenhina e hemiceluloses. Globalmente, na celulose é possível distinguir zonas cristalinas que se alternam com zonas amorfas, sendo que a proporção de celulose cristalina presente na parede celular das fibras de madeira situa-se entre 60-70%.

A estrutura cristalina da celulose tem sido caracterizada por difracção de raio-X e por métodos baseados na absorção da radiação infravermelha polarizada [3]. A celulose cristalina pode apresentar diferentes polimorfos, estando identificados pelo menos quatro formas diferentes (celulose I – IV).

- o **Celulose I:** Nas madeiras a célula nativa de celulose é descrita por uma célula unitária composta por quatro unidades de β -D-glucopiranosose, Figura 3. A unidade de repetição na aresta b é a celobiose e todas as unidades de β -D-glucopiranosose estão em conformidade deslocadas 180° em relação às vizinhas para ter uma estrutura linear. A orientação das cadeias de celulose nativa é ainda um objecto de estudo, no entanto foi estabelecido que todas as cadeias de celulose nativa estão orientadas na mesma direcção, ou seja, são paralelas, não havendo formação de pontes de hidrogénio entre as cadeias de celulose adjacentes, apenas forças van der Waals [7].

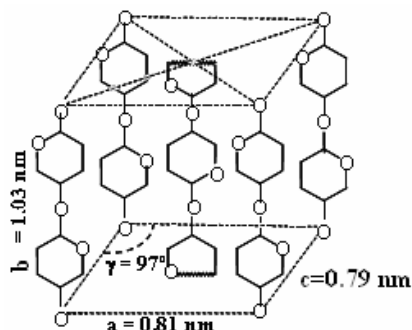


Figura 3: Célula unitária da celulose cristalina [7].

A celulose pode adoptar outras estruturas cristalinas com alteração das dimensões dos eixos e dos ângulos entre elas, dependendo dos tratamentos químicos que lhe são aplicados

- o **Celulose II:** A celulose I pode ser convertida em celulose II por precipitação com solventes apropriados após a dissolução da celulose I, ou quando sujeita a soluções fortemente alcalinas (14-18% de NaOH ou KOH, por ex.). Trata-se de uma forma regenerada da celulose I em que as cadeias têm uma orientação anti-paralela. Neste polimorfo existe uma maior facilidade em formar pontes de hidrogénio inter-moleculares, devido à disposição das cadeias na célula unitária comparada com a da

celulose I, levando a que seja termodinamicamente mais estável pelo que não pode ser reconvertido a celulose I [7].

- o **Celulose III e IV** são estruturas produzidas quando a celulose I e II são submetidos a certos tratamentos químicos e aquecimento.

1.2.2 Hemiceluloses

Ao contrário da celulose que é um homopolissacarídeo, as hemiceluloses são heteropolissacarídeos ramificados de baixo peso molecular tipicamente com um grau de polimerização da ordem de 100-200. A D-glucose, D-manose, D-galactose, D-xilose, L-arabinose, ácido D-galacurónico, ácido 4-O-metil-D-glucurónico, ácido D-galacturónico e pequenas quantidades de L-ramnose e L-fucose são os principais monómeros constituintes das hemiceluloses [7]. Devido à estrutura ramificada de natureza amorfa e ao baixo peso molecular as hemiceluloses são solúveis em soluções alcalinas a temperaturas elevadas, tornando-se muito mais sensíveis à degradação química do que a celulose. As hemiceluloses estão intimamente ligadas à celulose sendo um componente estrutural da planta.

As hemiceluloses representam 20-30% do peso seco da madeira, contudo, a sua natureza e abundância relativa difere com o tipo de madeira. Nas resinosas predominam as galactoglucomananas (15-20%) e as arabinoglucuronoxilanas (15-10%) enquanto que nas folhosas a fracção de hemiceluloses é constituída essencialmente por glucuronoxilanas (15-20%) e uma pequena quantidade de glucomananas (1-4%) [3]. As galactoglucomananas são polímeros ramificados em que a cadeia principal é composta por unidades de manose e glucose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$ e a cadeia lateral é composta por unidades de galactose, unidas por ligações $\alpha(1\rightarrow6)$, acetiladas nas posições O(2) e O(3). As glucuronoxilanas são polímeros constituídos por unidades de xilopirranose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$, estando algumas destas unidades acetiladas nas posições O(2) e O(3), possuindo ramificações do tipo ácido α -D-metilglucurónico unidas por ligações $\alpha(1\rightarrow4)$.

1.2.3 Lenhina

A lenhina representa 17-33% do peso seco da madeira e é um dos componentes integrantes dos tecidos das plantas, além das hemiceluloses e da celulose, sendo o

segundo componente orgânico mais abundante no reino vegetal. A lenhina é responsável pela estrutura coesa entre as fibras de madeira servindo como agente endurecedor das fibras, bem como, barreira à degradação enzimática da parede celular. A sua formação, lenhificação, ocorre à medida que se dá o crescimento da madeira. A lenhina está presente em concentrações superiores na lamela média e em concentrações inferiores na parede secundária, no entanto, devido à espessura da parede celular 70% da lenhina está presente na parede secundária [7] [10].

A lenhina é um composto polimérico, amorfo e altamente ramificado, constituído por unidades de fenilpropano. São três os monómeros precursores envolvidos na biossíntese da lenhina: o álcool p-cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico, Figura 5, todos derivados do álcool cinamílico. Estes derivados do álcool cinamílico, na forma de radicais fenoxilo e suas formas de ressonância, reagem entre si aleatoriamente através de mecanismos de polimerização radicalar e/ou iónica, dando origem à estrutura macromolecular da lenhina.

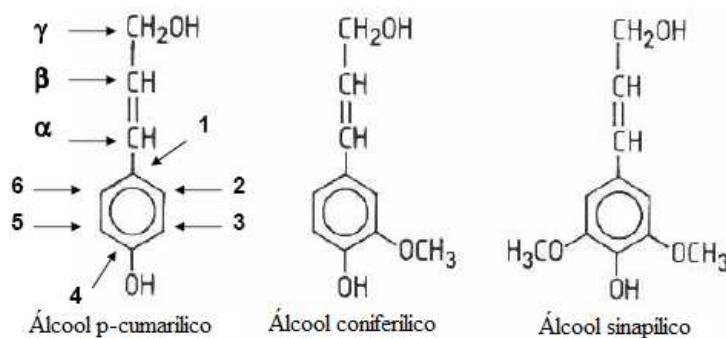


Figura 4: Precursores básicos na formação da molécula de lenhina [11].

Devido ao seu elevado conteúdo aromático, a lenhina apresenta cor acastanhada e é quimicamente diferente dependendo das espécies de árvores e do local de crescimento. No caso das madeiras de resinosas, a lenhina é essencialmente composta por unidades de álcool coniferílico, originando lenhinas construídas maioritariamente por unidades de guaiacilpropano (G). Já para as madeiras folhosas a polimerização entre os precursores ocorre com predomínio do álcool sinapílico, sobre o coniferílico, levando à formação de lenhinas com proporções variáveis de unidades derivadas do guaiacilpropano (G) e do siringilpropano (S). Em ambas as madeiras aparecem quantidades minoritárias de unidades de p-hidroxifenilpropano (H), provenientes do álcool p-cumarílico [3] [11].

A madeira de *Eucalyptus globulus* possui uma lenhina do tipo S/G, incluindo uma

pequena fracção de unidades H, com proporções molar H:G:S de 2-3:12-16:82-86 [3]. A elevada proporção de unidades S é confirmada pelo alto teor de grupos metoxilo.

1.2.4 Extractáveis

Os componentes extractáveis não contribuem para a estrutura da parede celular e representam 4-10% do peso seco das espécies de madeira que crescem em climas temperados [7]. Estes podem ser divididos em três grupos: compostos terpénicos, compostos fenólicos e lípidos. Muitos destes extractáveis funcionam como intermediários no metabolismo da árvore, como reservas energéticas ou como parte do mecanismo de defesa das árvores contra o ataque microbiano, contribuindo assim para as propriedades da madeira, tais como, a cor, o odor e a resistência à deterioração. A solubilidade dos extractáveis em vários solventes é uma medida do conteúdo dos componentes extractáveis, sendo a maioria solúvel em solventes neutros. Nenhum solvente é capaz de remover todo o material extractável, podendo estes provocar problemas de processamento com algumas espécies de madeira.

2 Processo de produção da pasta de papel

Todos os processos utilizados no fabrico de pastas visam objectivos idênticos [3]:

- i) Libertar as fibras de celulose da lenhina envolvente sem as afectar, maximizando o rendimento em fibras úteis – processo de deslenhificação ou cozimento;
- ii) Branquear as fibras pela remoção e/ou descoloração da lenhina residual e outras estruturas cromóforas.

O comportamento das diferentes espécies nos processos de deslenhificação e de branqueamento depende essencialmente da sua composição química e morfologia. Assim, o conhecimento da composição e estrutura química dos componentes da madeira, bem como das suas transformações durante os processos de produção de pasta é crucial para a definição e optimização das condições processuais, redução de custos de produção e do impacto ambiental, bem como para o aumento da qualidade do produto final [3]. A prática industrial mostra, por exemplo, que diferentes folhosas requerem diferentes condições processuais no cozimento e no branqueamento para se atingir, respectivamente, o mesmo grau de deslenhificação e de brancura. Em particular, o *Eucalyptus globulus* é conhecido pela sua facilidade de cozimento e de branqueamento.

2.1 Preparação da madeira

Depois das árvores serem cortadas em toros com dimensões bem definidas, consoante a unidade fabril, o tipo de matéria-prima e a finalidade do produto pretendido, os toros são levados para a fábrica através de transporte marítimo, ferroviário ou rodoviário. Após a entrada na fábrica, determina-se o volume de sólidos, o peso, a massa específica e a humidade da madeira.

A remoção da casca ou descascamento é o passo preliminar comum a todos os processos de produção de pasta e tem como função “soltar” a casca dos toros, sendo a casca utilizada posteriormente como fonte de energia na central de biomassa [3]. A razão para a sua remoção deve-se ao facto de ser um material altamente colorido e não fibroso, e a sua presença contribuir para o aumento de compostos inorgânicos indesejados. Os toros com casca passam, então, por um descascador onde lhes é removida a casca num processo a seco, produzindo uma casca com elevado poder calorífico (combustível para a geração de vapor e energia eléctrica), ou num processo

húmido, o que acelera o processo de descascamento, porém o subproduto produzido tem menor poder calorífico requerendo um passo de secagem antes da combustão na central de biomassa.

Os toros são depois lavados e destroçados originando aparas ou estilhas com dimensões uniformes, Figura 5, permitindo uma exposição mais rápida e uniforme da madeira ao contacto com os produtos químicos e com o vapor no processo de cozimento. A última etapa do processo de preparação da madeira é a crivagem, que tem como objectivo evitar o aparecimento de aparas com dimensões inadequadas nas etapas seguintes. As aparas são condicionadas em pilhas para posteriormente serem encaminhadas ao digestor.

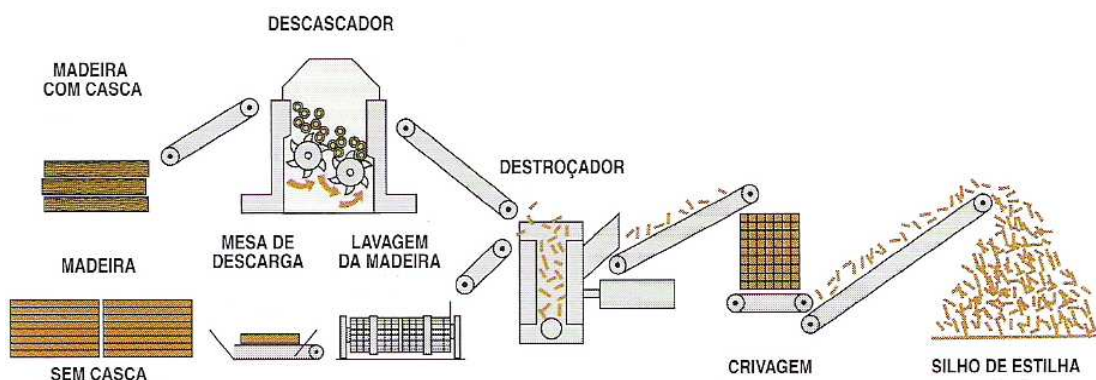


Figura 5: Preparação da madeira (adaptado do diagrama da Caima).

2.2 Cozimento

O principal objectivo do processo de cozimento consiste na remoção da lenhina da madeira e na individualização das fibras para posterior utilização no fabrico de papel. A libertação das fibras pode ser realizada tanto química como mecanicamente ou através da combinação destes dois tipos de tratamentos, Tabela 1. Para efectuar a separação das fibras os processos químicos necessitam da acção de produtos químicos, enquanto que os mecânicos recorrem à acção física. Na prática, através de processos químicos é possível remover grande parte da lenhina, no entanto, também é degradada e dissolvida alguma quantidade de hemiceluloses e de celulose fazendo com que o rendimento em pasta seja menor relativamente aos métodos mecânicos. Os inconvenientes dos processos mecânicos são os elevados custos energéticos necessários para efectuar a separação das fibras.

Tabela 1: Tipos de tratamentos e rendimentos para a produção da pasta crua [7].

Tipo pasta	Rendimento (%)
Química	35-60
Semiquímica	70-85
Químico-mecânica	85-95
Mecânicas	93-97

No processo químico-mecânico [3] são aplicados produtos químicos sobre as aparas, previamente ao processo mecânico convencional, de modo a reduzir a madeira a uma suspensão de fibras em água. Já nos processos semiquímicos as aparas são submetidas a um tratamento químico, mais intenso do que no processo químico-mecânico mas menor do que nas pastas químicas.

Tal como foi referido anteriormente, o objectivo dos processos de cozimento é a degradação e dissolução da lenhina libertando-se as fibras da estrutura da madeira. Este processo pode ser facilitado com a ajuda de produtos químicos para suavizar, reduzir ou eliminar a quantidade de lenhina presente, podendo ser classificados com base nas diferentes formas de alcançar este objectivo, em processos alcalinos, neutros ou ácidos [12]. Praticamente todos os processos químicos de produção de pasta à escala mundial ainda são baseados nos processos ao sulfito e ao sulfato (kraft), Tabela 2. Destes o último predomina a nível nacional bem como a nível mundial, devido à resistência da pasta obtida bem como ao eficiente ciclo de recuperação de químicos [13].

Tabela 2: Processos químicos de produção de pasta [3].

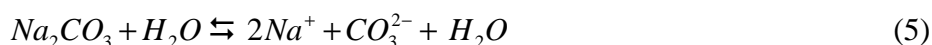
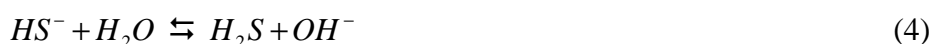
	Kraft	Sulfito
Reagentes	NaOH, Na ₂ S	H ₂ SO ₄ , M(HSO ₃) M: Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺
Tempo de cozimento (h)	2-4	3-7
pH do licor	12-14	1-5
Temperatura de cozimento (°C)	150-170	130-170

2.2.1 Processo kraft

Actualmente o processo kraft ou sulfato é o processo alcalino mais aplicado na produção de pasta para papel, substituindo quase por completo o processo de soda, devido à sua superior deslenhificação, resultando numa pasta de maior qualidade. Tem como vantagens poder ser aplicável a qualquer tipo de espécie de madeira, produzir uma pasta resistente e apresentar um eficiente ciclo de recuperação de energia e produtos

químicos. O licor de cozimento para cada lote de aparas é obtido principalmente a partir dos produtos químicos recuperados do cozimento anterior [14]. A pasta obtida por este processo contém teores de lenhina elevados, conferindo uma cor mais escura à pasta, necessitando de condições de branqueamento mais drásticas que degradam as fibras celulósicas e levam a uma redução do rendimento. As variáveis mais importantes no processo kraft são: a qualidade das aparas, as propriedades do licor branco e variáveis de controlo do cozimento tais como o tempo, a temperatura e a velocidade de difusão do licor de cozimento na madeira [12].

Antes de se iniciar a impregnação das aparas com o licor de cozimento estas são normalmente pré-vaporizadas, para retirar o ar do seu interior e substituí-lo por vapor, facilitando assim a penetração do licor. O digestor é então preenchido com licor de cozimento quente (80°C-100°C) para submergir as aparas. Depois da impregnação estar completa [15], dá-se início à etapa de cozimento aquecendo o conteúdo do digestor até à temperatura máxima de 160°C-170°C, quer com vapor directo quer por aquecimento indirecto, por circulação do licor do digestor através de um permutador de calor. A temperatura de cozimento é mantida até que o grau de deslenhificação desejado seja atingido. No processo kraft o licor de cozimento (licor branco) é uma solução fortemente alcalina (pH~14), em que as espécies activas são OH⁻ e HS⁻ contendo também pequenas quantidades de Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₂S₂O₃, NaCl e CaCO₃ dissolvidas, provenientes sobretudo do processo de recuperação [14]. Os seguintes equilíbrios prevalecem no licor branco [15]:



Comparando o processo kraft com o processo à base de soda, a presença da espécie activa HS⁻ acelera a velocidade de deslenhificação devido a ser um agente nucleofílico mais forte que OH⁻ estabilizando a celulose, obtendo-se pastas com menores danos nas fibras e, conseqüentemente, fibras mais resistentes [7].

Após o cozimento, o conteúdo do digestor é descarregado no tanque de descompressão (*blow tank*) onde se dá a desintegração das aparas obtendo-se a pasta crua. De seguida, Figura 6, a pasta resultante é lavada, para remover os produtos

químicos e as substâncias de madeira dissolvidas, branqueada e seca, sendo a pasta armazenada em fardos até ser transportada para a fábrica de papel.

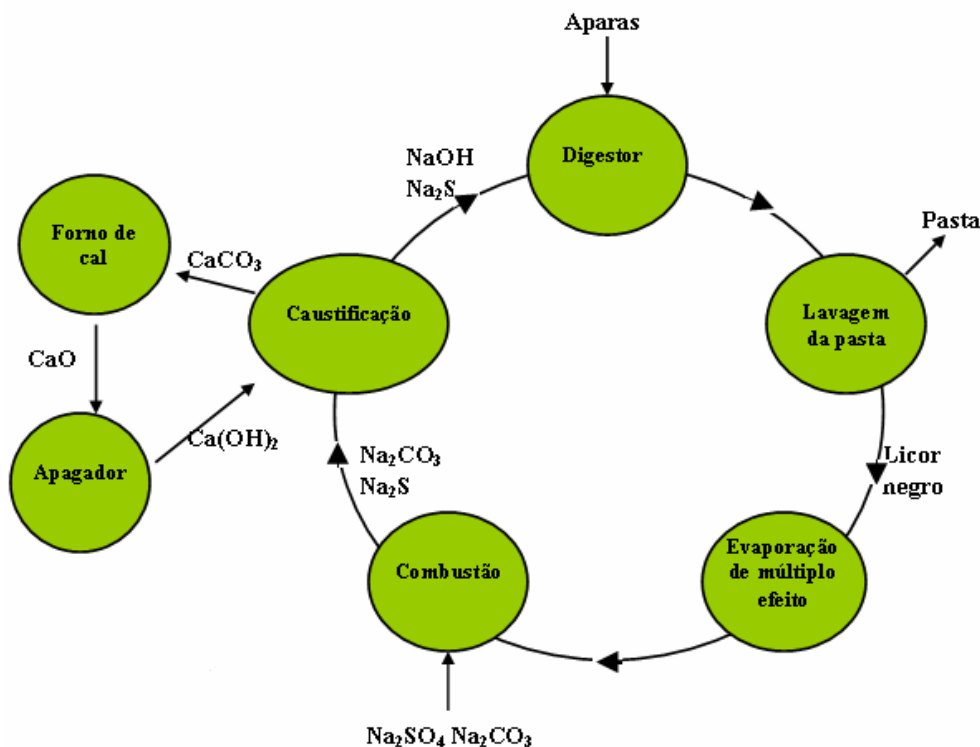


Figura 6: Recuperação e reconversão dos produtos químicos no processo kraft (adaptado de [7]).

O licor resultante do processo de cozimento é designado por licor negro e é composto pelos constituintes da madeira, que foram degradados e dissolvidos, e por sais inorgânicos. Os elevados custos dos produtos químicos impulsionaram o desenvolvimento de uma tecnologia para a sua recuperação, em combinação com o processo de geração de energia, representada esquematicamente na Figura 6. O licor negro resultante do cozimento kraft, com um teor de sólidos de cerca de 14% a 18%, é concentrado numa sequência de evaporadores até um teor de sólidos de 60-70%, sendo de seguida queimado numa caldeira de recuperação [16], onde a partir do calor produzido se gera vapor e energia. A massa fundida formada após a combustão, o *smelt*, contendo essencialmente carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfureto de sódio (Na_2S), é dissolvida em água dando origem ao licor verde [14]. Este segue para a fase de caustificação onde é tratado com hidróxido de cálcio para converter o carbonato de sódio em hidróxido de sódio através das equações seguintes:



Esta etapa de caustificação tem como função converter o licor verde em licor branco, uma solução aquosa de NaOH e Na₂S, e simultaneamente produzir uma lama de carbonato de cálcio para posterior calcinação no forno de cal e reutilização como óxido de cálcio.

2.2.2 Processo ao sulfito

O processo de cozimento ao sulfito ácido [17], por vezes referido como bissulfito ácido, foi e continua a ser amplamente utilizado para a produção de pastas de alta qualidade, representando actualmente 10% da produção de pastas celulósicas a nível nacional. As principais razões para a utilização do processo ao sulfito são: o elevado rendimento, os baixos custos dos produtos químicos utilizados no cozimento comparados com os processos alcalinos, e a elevada brancura da pasta crua permitindo assim que as pastas possam ser usadas com poucos estágios de branqueamento. No entanto, apresenta como desvantagens o facto de ser adequado para apenas um número limitado de espécies de madeira e a pasta produzida ser relativamente mais fraca comparativamente com a pasta obtida pelo processo kraft [18].

As condições necessárias para efectuar o cozimento ao sulfito variam de acordo com o tipo de espécie de madeira, o grau de deslenhificação desejado e a velocidade de difusão dos produtos químicos na madeira. O nome do processo ao sulfito deriva da utilização da solução de bissulfito em soluções de base de cálcio, magnésio, sódio ou amónio, no processo de deslenhificação. Existem várias modificações do método ao sulfito que são designadas de acordo com o pH do licor de cozimento, Tabela 3.

Tabela 3: Condições e métodos do processo ao sulfito (adaptado de [7]).

Método	pH	Bases alternativas	Reagentes activos	T _{máx.} (°C)	t _{máx.} (h)	Rendimento em pasta (%)
Sulfito ácido	1-2	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻ , H ⁺	125-145	3-7	45-55
Bissulfito	3-5	Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻ , H ⁺	150-170	1-3	50-65
Sulfito neutro (NSSC)	6-9	Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻	160-180	0,25-3	75-90
Sulfito alcalino	9-13	Na ⁺	SO ₃ ²⁻ , HO ⁻	160-180	3-5	45-60

A composição do licor de cozimento no processo ao sulfito é geralmente expressa em termos da quantidade de SO₂ total, livre e combinado [17] [18], podendo as relações ser expressas em percentagem da seguinte forma:

SO₂ total: Pode ser determinado por uma titulação com iodeto de potássio e é expresso em percentagem de SO₂. Contabiliza as espécies M₂SO₃ + H₂SO₃ + SO₂ onde M designa as bases Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ ou NH₄⁺.

SO₂ livre: Representa o SO₂ realmente livre e metade do SO₂ combinado na forma de bissulfito: H₂SO₃ + SO₂. É determinado por titulação com NaOH, e mede todo o ácido sulfuroso mais metade do bissulfito. É expresso em % de SO₂.

SO₂ combinado: É dado pela diferença entre o SO₂ total e o SO₂ livre, M₂SO₃, sendo também expresso em % de SO₂.

SO₂ verdadeiramente livre: Representa o SO₂ em excesso da quantidade requerida para formar o bissulfito e é dado pela diferença entre o SO₂ livre e o SO₂ combinado.

Os factores mais importantes a considerar na escolha da base do processo ao sulfito, dependem do rendimento, da qualidade das pastas e da eficiência do processo, assim como da eficiência da penetração do licor nas aparas e da recuperação de químicos [19]. O processo ao sulfito ácido usando a base de cálcio foi um processo dominante até ao ano de 1950. Apesar de ter como vantagens o baixo custo e a grande disponibilidade do carbonato de cálcio (CaCO₃), tem inúmeras desvantagens em relação a outras alternativas, destacando-se as seguintes [5] [18]:

1. O facto do cálcio ser solúvel apenas a pH baixo (1,5) introduz dificuldades durante a preparação do licor de cozimento;
2. A recuperação química é complexa tornando-se pouco rentável. Os principais produtos inorgânicos da combustão, sulfato e sulfito de cálcio, não permitem a recuperação prática tanto da base como do enxofre.

Devido a estas desvantagens, a aplicação da base de cálcio foi substituída por bases de magnésio, sódio ou amónio que contornaram muitas destas dificuldades, permitindo aumentar a proporção de SO₂ combinado no licor de cozimento. Assim a preparação do licor de cozimento com estas bases tornou-se mais fácil para os processos ao sulfito ácido, bissulfito, sulfito neutro (*NSSC – Neutral Sulfite Semi-Chemical*) ou sulfito alcalino, oferecendo uma maior versatilidade operacional de pH que não é possível

obter com o cálcio. No cozimento ao sulfito ácido, qualquer pH dentro da gama de 1 a 2 pode ser alcançado controlando a razão entre o SO₂ livre e o SO₂ combinado, para uma elevada percentagem de SO₂ livre. Já o processo bissulfito é realizado a pH entre 3 e 5 e o ácido de cozimento contém, predominantemente iões bissulfito (HSO_3^-) e para os processos com pH superior predomina o ião sulfito (SO_3^{2-}) [13].

A base de sódio pode ser aplicada em qualquer gama de pH no processo ao sulfito, podendo-se usar tanto NaOH ou NaCl como Na₂CO₃ para formar o ácido de cozimento. Esta base tem várias vantagens que compensam as desvantagens económicas, destacando-se [19]:

1. O facto do sódio ser facilmente solúvel em toda a gama de pH apresentando assim uma grande versatilidade;
2. A eficácia no cozimento, facilitando o processo de branqueamento da pasta.

Para além do custo, a base de magnésio tem significativas vantagens no cozimento ao sulfito devido à sua natureza química, permitindo obter uma pasta de elevada qualidade, tornando-se uma das bases mais aplicadas.

A base de amónio é muito semelhante à de sódio, devido à grande solubilidade dos sais de amónio em água, fazendo com que a concentração de SO₂ combinado no ácido de cozimento possa ser mais baixa, fazendo com que o tempo de cozimento seja menor e o rendimento superior. No entanto, a pasta não branqueada tem uma cor um pouco mais escura do que com a base de magnésio.

A Tabela 4 apresenta sumariamente as principais características das quatro bases mais utilizadas no processo ao sulfito.

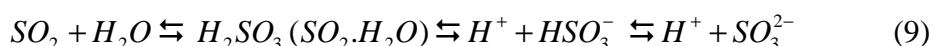
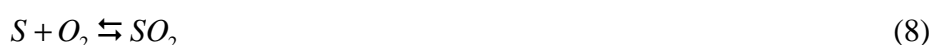
Tabela 4: Comparação entre as diferentes bases usadas no processo ao sulfito [18].

	Cálcio	Magnésio	Sódio	Amónio
Velocidade de deslenhificação	Baixa	Razoável	Elevada	Elevada
Gama de aplicabilidade de pH	<2	<5	1-14	1-14
Rejeitados formados	Alguns	Alguns	Poucos	Poucos
Recuperação e regeneração de químicos				
Base	Não	Sim	Sim	Não
SO ₂	Não	Sim	Sim	Sim

As pastas obtidas pelo processo ao sulfito ácido são claras sendo por isso pastas que podem ser facilmente branqueadas, no entanto, este processo requer elevado tempo de cozimento. No caso da empresa em estudo no âmbito deste trabalho é usada a base de magnésio, sendo de seguida descrito o processo de cozimento aplicado a este caso.

2.2.2.1 Descrição geral do processo ao sulfito ácido

O ácido de cozimento (licor) do processo ao sulfito ácido é composto por uma mistura de ácido sulfuroso livre (H_2SO_3) e ácido sulfuroso combinado na forma de ião bissulfito (HSO_3^-). De modo a obter uma produção económica e uma pasta com qualidade, no processo ao sulfito ácido é necessário um controlo rigoroso na preparação desta solução, na quantidade e na composição desejada [13]. A preparação do ácido de cozimento começa pela obtenção do dióxido de enxofre (SO_2) que é feita pela oxidação do enxofre elementar (S), dissolvido em água, produzindo-se H_2SO_3 :



A reacção (8) é exotérmica, ocorrendo a temperaturas relativamente elevadas (1100°C), devendo o caudal de ar ser muito bem controlado de modo a prevenir a transformação de SO_2 em SO_3 que provoca a corrosão dos equipamentos.

Para minimizar os custos do processo é necessário a implementação de um ciclo de recuperação e reconversão de químicos, tal como acontece no processo kraft. Assim, a preparação do ácido de cozimento é efectuada recorrendo ao ácido de cozimento recuperado do cozimento anterior. Este ácido, proveniente da torre de absorção, é composto por SO_2 combinado, com um teor superior ao teor de SO_2 livre, assim como $Mg(OH)_2$ que ainda não reagiu, outros compostos inertes provenientes do MgO e ainda outros elementos presentes na madeira, tais como, silício, cálcio, ferro, cobre, alumínio e manganês [20]. Antes da sua reutilização o ácido é enviado para o clarificador de ácido (decantador), onde se procede à remoção dos elementos em suspensão, e de seguida é enviado para as torres de reforço onde é fortificado com SO_2 . O licor de cozimento assim obtido é uma solução fortemente ácida, pH 1-2, com um excesso de SO_2 livre em solução:



Tal como se descreveu anteriormente para o processo kraft, a fase inicial do processo ao sulfito também envolve uma primeira etapa de descasque e corte dos toros de madeira.

As aparas obtidas são introduzidas no digestor descontínuo por gravidade e sob vácuo, para proporcionar o seu melhor empacotamento. De seguida são pré-vaporizadas, para retirar o ar do seu interior e substituí-lo por vapor facilitando assim a penetração uniforme do ácido de cozimento durante a fase de impregnação. O ácido de cozimento é adicionado ao digestor dando-se início ao processo de cozimento com uma fase de impregnação, Figura 7, que envolve a penetração e a difusão dos produtos químicos do licor de cozimento nas cavidades da madeira, sendo uma boa impregnação um pré-requisito para um bom cozimento [7].

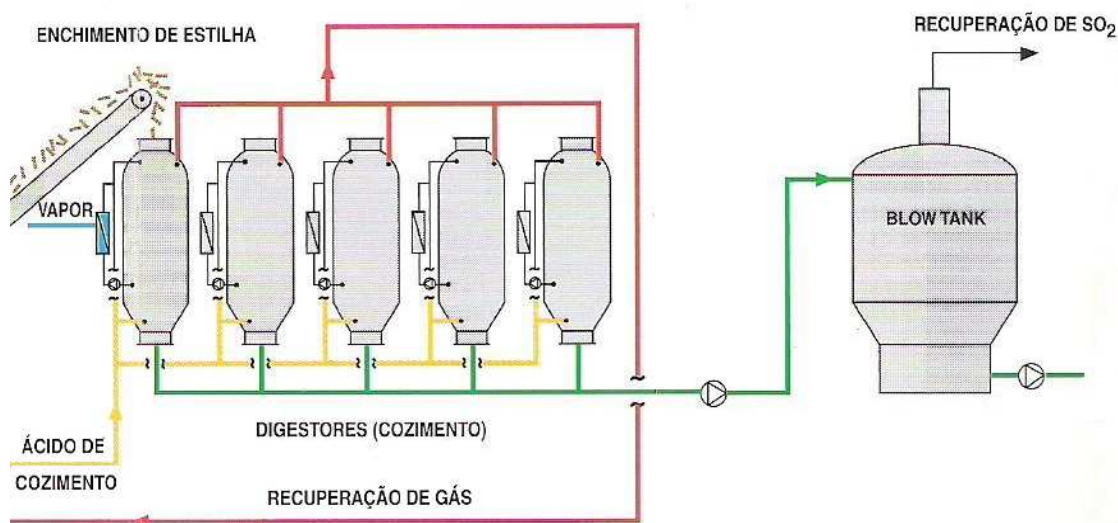


Figura 7: Processo de produção de pasta crua (adaptado do diagrama da Caima).

O conteúdo do digestor é aquecido, num sistema de circulação com vapor quente, até à temperatura de 125-140°C, controlando-se a pressão do gás no topo do digestor com uma válvula de alívio automática. À medida que a temperatura e a pressão aumentam o ácido é rapidamente absorvido pelas aparas. A utilização de temperaturas máximas relativamente baixas (130-140°C) e um longo tempo de cozimento (3-7h) são típicos do processo ao sulfito ácido e destinam-se a evitar reacções indesejáveis de policondensação da lenhina. O tempo de cozimento é normalmente definido em função do grau de deslenhificação desejado. Quando faltam 1 a 1,5 horas para o final do cozimento o aquecimento é interrompido e a pressão é gradualmente reduzida recuperando-se o gás rico em SO₂ libertado para uso em cozimentos posteriores.

A suspensão de pasta proveniente do digestor é então descarregada para o tanque de descompressão (*Blow tank*), dando-se a separação das fibras. A pasta crua resultante

passa por dois crivos, de modo a serem removidos os nós e os incozidos, e enviada para as etapas seguintes de lavagem, branqueamento e secagem [15]. O licor fino obtido da lavagem da pasta crua é enviado para a unidade de recuperação dos produtos químicos. Geralmente, o processo ao sulfito ácido produz uma pasta facilmente branqueável, sendo possível produzir uma pasta com uma elevada brancura com dois ou três estágios de branqueamento.

As variáveis que mais afectam o processo de cozimento [15] são sobretudo: as aparas de madeira (tipo de espécie de madeira, qualidade das aparas, dimensões das aparas), o ácido de cozimento (escolha da base, razão entre SO_2 livre/ SO_2 combinado) e o controlo do cozimento (temperatura e tempo de cozimento, pressão). O cozimento ao sulfito é sensível ao tipo de espécie de madeira a ser processada; espécies com baixo teor em extractáveis são as únicas espécies que podem ser usadas com segurança no cozimento ao sulfito ácido, devido à fraca capacidade que este processo apresenta para dissolver extractáveis. A espessura e o comprimento das aparas também são factores decisivos para a obtenção de uma pasta com qualidade, mas a variável mais importante no processo ao sulfito é o valor de pH. A escolha da base (Ca, Mg, Na, e NH_4) depende do método ao sulfito que se pretende aplicar como já foi referido, Tabela 3.

2.2.2.2 Reacções dos componentes da madeira no processo de cozimento

A madeira sofre alterações significativas logo que se inicia o contacto com o ácido de cozimento, durante a impregnação, aumentando à medida que a temperatura aumenta. Em simultâneo com a dissolução da lenhina também são removidos alguns polissacarídeos da madeira durante o cozimento. A lenhina, presente em toda a parede celular encontra-se em maior concentração na lamela média (70-82%) e decresce em direcção ao lúmen [15], enquanto a celulose se encontra em maior concentração na parede secundária S_2 . Como já foi referido anteriormente, o objectivo dos processos de cozimento é remover a lenhina presente na parede celular, libertando assim as fibras com o menor possível de danos. As principais reacções que ocorrem durante o processo de cozimento são [13]:

1. A combinação do bissulfito livre com a lenhina produzindo ácido lenhosulfónico relativamente insolúvel;
2. Devido à presença da base, ocorre a formação de sais lenhosulfonatos que são mais solúveis;

3. Transformação da lenhina em fragmentos moleculares mais pequenos e mais solúveis devido às reacções de hidrólise ácida;
4. Hidrólise das hemiceluloses e sua transformação em açúcares solúveis.

Estas reacções são desejáveis, excepto a hidrólise das hemiceluloses que resulta numa redução do rendimento.

Reacções da lenhina

Quando as aparas de madeira são impregnadas no licor de cozimento dá-se um conjunto complexo de reacções, que provocam alterações químicas e físicas, levando à libertação da lenhina das fibras celulósicas da madeira. Embora a lenhina no seu estado natural seja insolúvel em água, quando é convertida a lenhosulfonatos adquire outras propriedades, sem grandes alterações na sua estrutura nem na sua massa molecular, tornando-se solúvel em água. Um critério fundamental para o sucesso da dissolução da lenhina é que pelo menos um terço de todos os grupos fenilpropano estejam sulfonados.

A reacção responsável pela deslenhificação no cozimento ao sulfito ácido é a sulfonação. Durante o cozimento o carbono na posição α da unidade de fenilpropano, Figura 8, pode reagir com iões bissulfito ou sulfito, bem como com o dióxido de enxofre, dando origem à clivagem da ligação α -O-R e à sua sulfonação [17]. Sob condições ácidas o carbono α assume a natureza de um carbocatião e reage imediatamente com o ião bissulfito em solução, resultando numa extensa sulfonação, Figura 8.

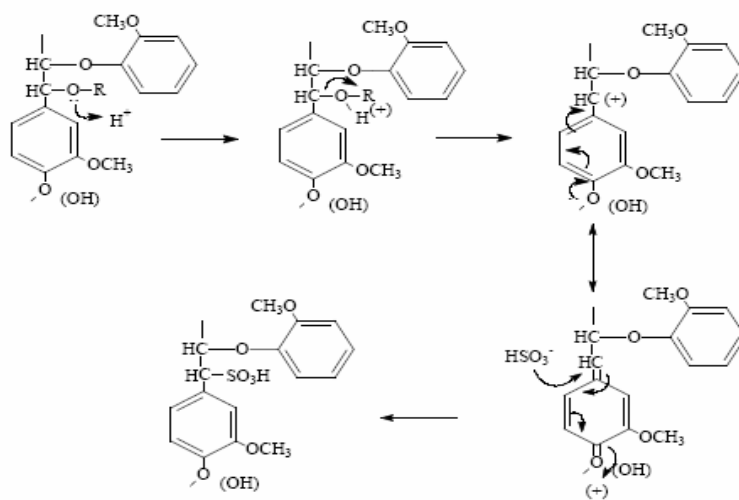


Figura 8: Reacção de sulfonação da lenhina [7].

As reacções de condensação competem com a sulfonação, resultando na formação de ligações *c-c* entre as estruturas da lenhina, Figura 9, provocando um aumento do peso molecular dos lenhosulfonatos. Estas ligações são resistentes à hidrólise ácida inibindo ou retardando o progresso da despolimerização da lenhina, o que as torna indesejáveis.

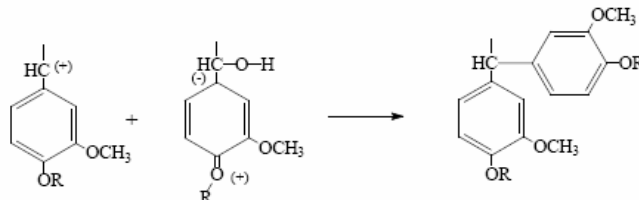


Figura 9: Reacção de condensação da lenhina [7].

Reacções dos polissacarídeos

Não é possível evitar a despolimerização dos polissacarídeos da madeira durante o cozimento ao sulfito ácido devido às reacções de hidrólise das ligações glicosídicas que ocorrem mais facilmente nas hemiceluloses, devido à natureza amorfa, do que na celulose. A estrutura cristalina da celulose protege-a da despolimerização, sendo que apenas uma pequena parte da celulose é dissolvida, não afectando significativamente o rendimento [7]. Com o progresso da hidrólise as hemiceluloses são gradualmente hidrolisadas a monossacarídeos que se dissolvem no licor de cozimento.

2.2.2.3 Recuperação dos produtos químicos do cozimento

O circuito de recuperação de químicos e energia tornou-se obrigatório para todos os processos de cozimento e tem como finalidade recuperar os reagentes de cozimento, de modo a tornar os processos economicamente viáveis. Além dos aspectos económicos, a combustão das substâncias orgânicas é vantajosa do ponto de vista ambiental, devido à eliminação de grande parte dos efluentes com potencial poluidor e sua transformação em vapor e energia. A recuperação química no processo ao sulfito envolve 6 passos [21]:

1. Lavagem da pasta;
2. Concentração do licor fino;
3. Queima do licor grosso;
4. Recuperação da energia libertada na combustão do licor;
5. Regeneração dos produtos químicos do cozimento;
6. Recuperação de subprodutos.

Para além dos sólidos orgânicos resultantes da degradação e dissolução da madeira, o licor fino contém uma grande diversidade de compostos inorgânicos. Uma parte do licor fino [21] pode ser usada para o fabrico de subprodutos, tais como, etanol, proteínas, levedura, baunilha e lenhosulfonatos, e o restante licor é evaporado e incinerado numa caldeira de recuperação, Figura 10.

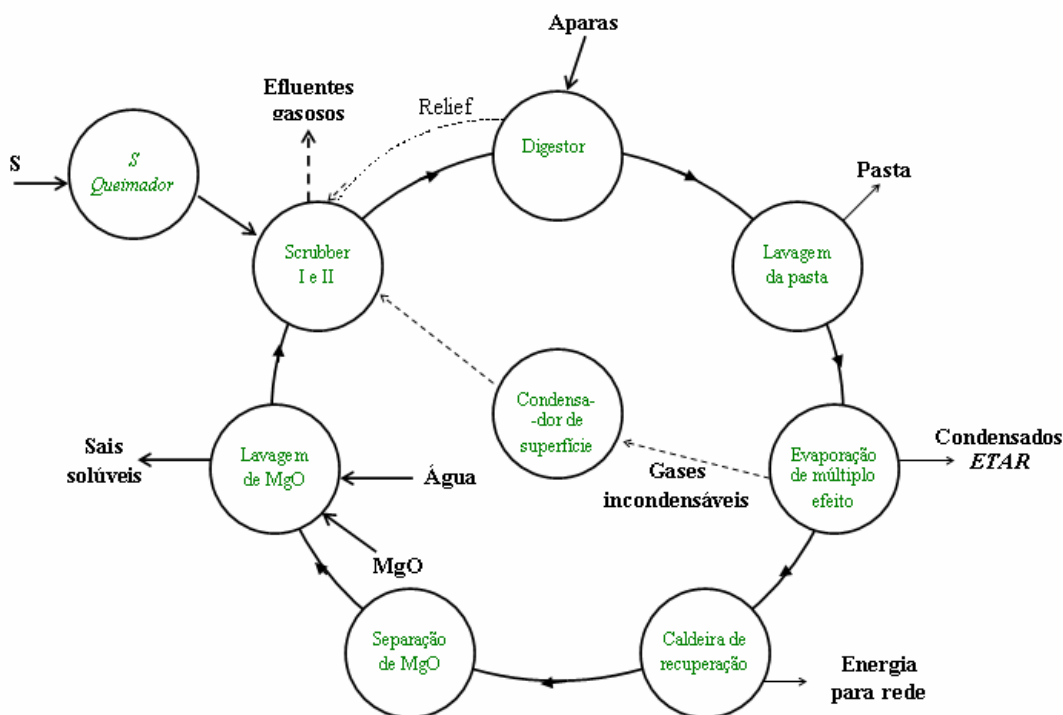
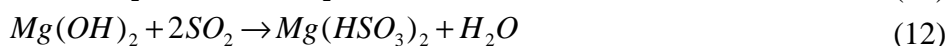


Figura 10: Processo de recuperação de químicos [18].

Uma grande parte do licor de cozimento é recuperado pela drenagem das aparas e/ou da pasta, quer directamente a partir do digestor (*relief*) quer através do tanque de descompressão. A pasta de seguida é lavada e o licor diluído é recuperado. Para uma boa combustão o licor é concentrado numa sequência de evaporadores, até um teor de sólido de 50-65% [7], recuperando-se ao longo do processo gases ricos em SO_2 ; o vapor que sai de um efeito é usado como fonte de calor para o efeito seguinte.

No caso do processo ao sulfito usando a base de magnésio, há um ciclo de recuperação bem desenvolvido, iniciando-se com a combustão do licor grosso e na separação das cinzas. Nesta fase pretende-se que a combustão das substâncias orgânicas seja feita de uma forma completa, de modo a que não restem resíduos, aproveitando-se o calor gerado por este processo. Os compostos de magnésio e enxofre contidos no licor são recuperados sob a forma de MgO e SO_2 , sendo que 90-98% do magnésio é convertido em óxido de magnésio e o restante é essencialmente sulfato de magnésio

[18]. A corrente de ar introduzida na caldeira deve ser cuidadosamente controlada para evitar um excesso de oxigénio, de modo a prevenir a oxidação do sulfito a sulfato. A temperatura também deve ser controlada de modo a que os gases que saem da câmara de combustão estejam aproximadamente 1300°C, garantindo assim que as cinzas estão livres de carbono. As cinzas, maioritariamente compostas por MgO, são captadas pelo electro-filtro [21] e de seguida transferidas para um tanque onde se procede à sua lavagem de modo a remover os NPE's, evitando-se assim a sua acumulação ao longo do sistema. Eventuais perdas de magnésio são compensadas com um *make-up* de MgO. O MgO de seguida é hidrolisado formando Mg(OH)₂ que é introduzido no *scrubber* absorvendo SO₂ gerando Mg(HSO₃)₂.



2.3 Branqueamento da pasta

O branqueamento é um processo químico com o objectivo de branquear as pastas cruas, através da degradação ou remoção selectiva de estruturas cromóforas preservando os polissacarídeos, ou seja, com este processo pretende-se eliminar essencialmente a lenhina residual, produtos de degradação de polissacarídeos, resíduos de casca e compostos inorgânicos, que conferem cor às pastas químicas e mecânicas.

A designação das várias etapas do branqueamento, estágios, está associada aos agentes químicos oxidantes utilizados; estes podem ser o cloro (estágio C), o hidróxido de sódio (estágio E), o hipoclorito de sódio (estágio H), o dióxido de cloro (estágio D), os peróxidos de hidrogénio (estágio P), o oxigénio (estágio O) e o ozono (estágio Z) [22].

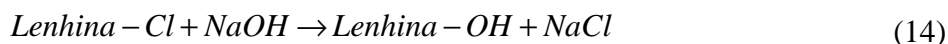
Estágio C: O cloro em água é hidrolisado em várias formas, dependendo do pH, sendo o equilíbrio representado pela equação:



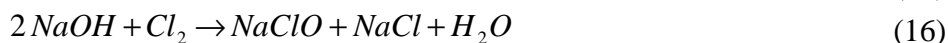
O cloro não é selectivo para a lenhina, podendo ocorrer a degradação de polissacarídeos através da sua utilização [21]. O cloro reage com a lenhina por substituição de um átomo de hidrogénio por um átomo de cloro, por oxidação da lenhina e em menor extensão por adição do cloro à ligação dupla C=C. A lenhina não é removida em

elevado grau neste estágio sendo necessário a combinação com um estágio de extracção alcalina.

Estágio E: A extracção alcalina utiliza uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) para remover a lenhina solubilizada no estágio C ou H, estando presente numa ou em mais fases nas sequências de branqueamento. A remoção da lenhina também pode ser melhorada através da adição de oxidantes tais como o oxigénio e/ou o peróxido de hidrogénio [15].



Estágio H: Este estágio de branqueamento utiliza uma solução aquosa de hipoclorito de sódio (NaClO) ou cálcio (Ca(ClO)₂), formados pelas seguintes reacções:



Neste estágio é adicionado um excesso de base, para que o pH seja elevado e assim garantir que o hipoclorito (OCl⁻) é a espécie activa fazendo com que a lenhina seja continuamente extraída. O ião hipoclorito é um oxidante forte que quebra as ligações C-C da estrutura da lenhina, sendo mais selectivo que o cloro molecular, mas menos selectivo do que dióxido de cloro. Consequentemente, o hipoclorito tem vindo a ser substituído pelo dióxido de cloro [21].

Estágio D: Uma solução de dióxido de cloro (ClO₂) em água é o agente activo neste estágio e é obtida pelo tratamento de uma solução aquosa de clorato de sódio com dióxido de enxofre [21], segundo a reacção:



O dióxido de cloro é um oxidante electrófilo, atacando predominantemente anéis aromáticos fenólicos com grupos hidroxilo livres. Tem uma elevada selectividade para a lenhina, sendo muito útil para o branqueamento nas últimas etapas onde a lenhina está presente em baixa concentração.

Estágio P: O branqueamento com peróxido de hidrogénio (H₂O₂) não é muito comum em pastas químicas [15]. O ião nucleófilo de peróxido de hidrogénio (HO₂⁻) é um oxidante que reage principalmente com grupos carbonilo, destruindo assim as espécies

cromóforas; não é suficiente para provocar a deslenhificação pelo que o peróxido é apenas um agente complementar a outros agentes de branqueamento.

Estágio O: O oxigénio (O_2) [3] é usado como oxidante nas sequências de branqueamento em muitas fábricas de pasta, permitindo “estender” a deslenhificação iniciada no processo de cozimento. A chave para a utilização de O_2 foi a descoberta de que pequenas quantidades de magnésio devem estar presentes para proteger os polissacarídeos da extensa degradação. Uma das principais motivações para a utilização deste estágio é permitir a substituição das sequências CE ou CEH, produzindo uma menor carga de resíduos tóxicos.

Estágio Z: Outro oxidante que pode ser utilizado no processo de branqueamento é o ozono (O_3) que é um oxidante muito forte, atacando tanto os anéis aromáticos como as ligações duplas nas cadeias laterais, resultando numa efectiva deslenhificação.

De modo a obter uma maior brancura das pastas é utilizada uma combinação de reagentes em vários estágios. Actualmente, no processo kraft o branqueamento é predominantemente realizado por tratamento da pasta em várias etapas de oxidação com dióxido de cloro em meio ácido, processo ECF – *Elemental Chlorine Free*, alternando com etapas de extracção com uma solução aquosa de NaOH, podendo ser descrito por uma sequência de operações do tipo DEDED. As sequências do tipo ECF têm custos baixos e são caracterizadas pela alta eficiência do dióxido de cloro. As sequências totalmente livres de cloro (TCF – *Totally Chlorine Free*), são uma alternativa ambientalmente preferível ao branqueamento com cloro ou Cl_2O (ECF). No processo ao sulfito usam-se sequências TCF, sendo possível branquear as fibras em apenas dois estágios de branqueamento, sendo o primeiro E(O)P e o segundo EP, Figura 11.

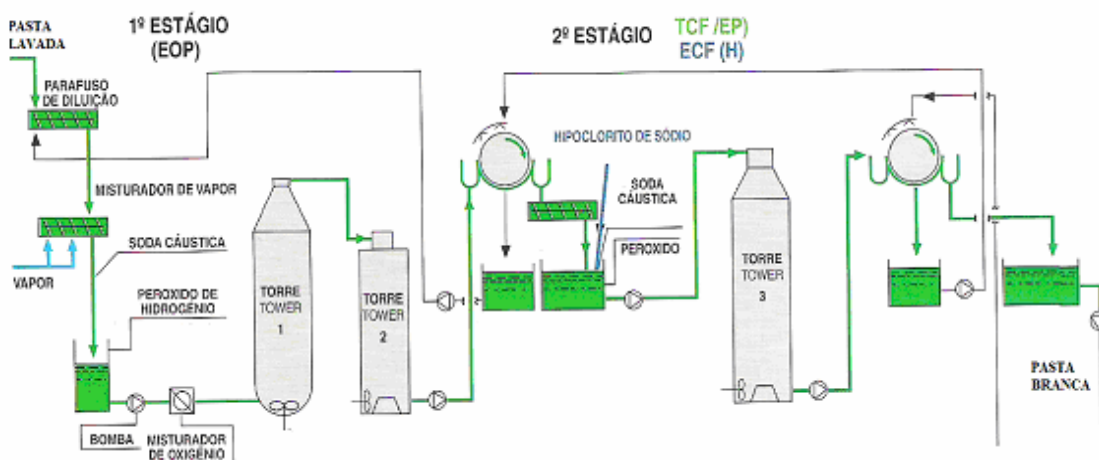


Figura 11: Processo de branqueamento para uma sequência TCF (adaptado do diagrama da Caima).

3 Fontes de elementos não processuais (NPE's) e seus efeitos nos processos de cozimento

Apesar do papel ser um recurso essencial para a humanidade, nos últimos anos as indústrias de pasta e papel têm sofrido fortes pressões económicas e ambientais devido a serem grandes consumidoras de água e geradoras de efluentes. As indústrias têm respondido a estas pressões com soluções que vão desde o simples controlo dos efluentes a programas de prevenção da poluição, a fim de minimizar os impactos das suas actividades sobre o meio ambiente [23].

O conceito de fábrica com impacto mínimo possível (MIM – *minimum-impact mill*) insere-se nesta estratégia. MIM não significa zero descargas de efluentes mas sim uma fábrica cujos efluentes têm um impacto nulo ou mínimo sobre o meio ambiente. As fábricas com MIM prevêm uma utilização óptima das matérias-primas, a redução das emissões atmosféricas, da água usada e dos resíduos produzidos, bem como a produção de electricidade. Numa fábrica de pasta e papel o conceito MIM traduz-se [24], [25]:

- Numa redução significativa do consumo de água, reduzindo consequentemente o caudal de efluentes a enviar para a estação de tratamento, levando à conservação de uma fonte limitada que é a água;
- Na maximização do rendimento das matérias-primas, produzindo papel de elevada qualidade e que seja facilmente reciclável;
- Na maximização da produção energética a partir da biomassa;
- Na minimização dos desperdícios, do consumo de energia e das emissões para a atmosfera.

Nas últimas décadas os esforços desenvolvidos, para reduzir o consumo de água e o fluxo de efluentes, sem diminuir a eficiência do processo, têm-se baseado na reciclagem e reutilização de diversas correntes de água, o que tem causado problemas de acumulação de elementos não processuais (NPE's) para além dos limites admissíveis nos circuitos de cozimento, branqueamento e recuperação de químicos [26] [27]. A realização de estudos que permitam identificar e quantificar os NPE's no processo de produção de pastas celulósicas pelo método ao sulfito são relativamente escassos comparados com os que existem para o processo kraft. Uma melhor compreensão dos processos envolvidos na produção de pasta e papel, combinada com a aplicação das novas tecnologias e a utilização de computadores para prever as alterações no processo,

está a proporcionar as bases para uma transição bem sucedida para fechar os circuitos das fábricas. Para o processo kraft já foram publicados muitos artigos sugerindo formas de investigação e identificação de necessidades para atingir esta meta, [26] a [32]. Relativamente ao processo ao sulfito ainda existe um longo caminho a percorrer nesse sentido [1].

Na Tabela 5 apresentam-se os principais NPE's bem como os efeitos nefastos da sua acumulação verificados no processo kraft.

Tabela 5: Principais elementos não processuais existentes no processo e as suas consequências [30].

Elementos não processuais (NPEs)	Consequências
Manganês (Mn), Ferro (Fe), Cobre (Cu), Cobalto (Co)	Decomposição do peróxido de hidrogénio (H ₂ O ₂), provocando o aumento do consumo de produtos químicos e diminuição da qualidade da pasta.
Potássio (K), Crómio (Cr), cloro (Cl) Cálcio (Ca), Alumínio (Al), Silício (Si), Bário (Ba), Manganês (Mn), Magnésio (Mg)	Corrosão dos equipamentos e tubulações Incrustações – principalmente na caldeira de recuperação, evaporadores e lavadores
Cádmio (Cd), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Arsénio (As), Mercúrio (Hg), Zinco (Zn), Crómio (Cr)	Problemas ambientais – elevada toxicidade devido ao facto de serem metais pesados; aumento do nível de inertes
Fósforo (P), Nitrogénio (N)	Problemas ambientais, crescimento microbológico (nutrientes)

Os NPE's são elementos químicos presentes no processo de produção de pasta celulósica mas que não desempenham um papel crucial no circuito de cozimento, branqueamento ou recuperação de químicos. Nos sistemas de “fábrica aberta” a presença de NPE's não era tão importante, uma vez que são retirados naturalmente do processo com o produto, efluentes de branqueamento e com o licor fino. Já nos sistemas de “fábrica fechada” a presença dos NPE's provoca acumulações nos circuitos da fábrica trazendo uma série de efeitos adversos sobre o processo [27] [30]. As principais consequências da acumulação dos NPE's (Tabela 5) verificam-se a nível operacional, diminuindo a eficiência do processo, aumentando o consumo de produtos químicos, causando corrosão e formação de incrustações nos equipamentos o que aumenta a frequência de entupimento de tubagens e consequentemente aumenta o tempo de paragem da fábrica. Além disso, também diminui a qualidade da pasta. Assim torna-se indispensável estudar a origem dos NPE's, bem como as consequências da sua

acumulação no processo. A monitorização adequada dos NPE's, a minimização das entradas no sistema e a realização de purgas, são ferramentas indispensáveis para diminuir os seus efeitos no processo [28] [29].

No processo kraft sabe-se que a maior parte dos NPE's presentes na produção de pasta de papel são introduzidos com as aparas que alimentam os digestores (60%), com os produtos químicos utilizados durante o processo (35%), com a água da rede utilizada no processo (5%) e uma pequena parte está associada à degradação dos equipamentos [30]. O destino destes elementos depende da combinação de diversos factores, incluindo a concentração dos compostos orgânicos e inorgânicos nas correntes do processo e a química desses NPE's [31].

A madeira contém pequenas quantidades de componentes inorgânicos, raramente superiores a 1% do peso seco da madeira, designados por cinzas, que provêm principalmente de uma variedade de sais depositados nas paredes celulares e no lúmen. Estes depósitos são essencialmente compostos por metais tais como carbonatos, silicatos, oxalatos e fosfatos, sendo o componente metálico mais abundante o cálcio seguido do potássio e do magnésio [7]. Estes elementos, presentes nas aparas de madeira em concentrações superiores a 50 ppm são classificados como macro-elementos; nesta classe incluem-se ainda Na, S, e P. Elementos presentes em concentrações inferiores a 50 ppm, como por exemplo Cu, Mn, Fe e Al, são designados micro-elementos. Além destes a madeira contém outros elementos tais como o Cr, Ni, Co, Ti, Mo, Ba e o V normalmente presentes em quantidades inferiores a 5 ppm.

Uma outra fonte de NPE's é a casca da madeira, podendo conter 2-5% de sólidos relativamente ao peso seco da casca. Enquanto que os elementos provenientes da casca podem ser eliminados do processo, pela utilização de toros sem casca, os elementos presentes na madeira são difíceis de controlar, dependendo do tipo de matéria-prima, da proveniência geográfica da madeira e da quantidade de nutrientes presentes no solo [30].

Os NPE's associados aos reagentes e à água são mais fáceis de serem controlados, podendo ser reduzidos através da utilização de reagentes químicos com elevado índice de pureza ou a utilização de técnicas com elevada capacidade de retenção de iões [30].

No processo kraft os NPE's mais importantes são: o cálcio (Ca), introduzido maioritariamente com as aparas de madeira e, em menor quantidade, através da água da rede fabril; o sódio (Na) e o potássio (K), introduzidos no processo com a madeira e

com os químicos utilizados, constituem uma parte importante das cinzas; o magnésio (Mg) e o silício (Si), que também são introduzidos essencialmente com as aparas de madeira [29].

Praticamente todos os processos químicos de produção de pasta à escala mundial ainda são baseados nos processos ao sulfito e ao sulfato (kraft), sendo que destes o último predomina a nível nacional bem como a nível mundial. Deste modo, a análise dos NPE's no processo ao sulfito continua a ser um tema pouco abordado. Destaca-se o trabalho de análise do processo e dos elementos não processuais numa fábrica de pastas celulósicas à base de bissulfito de magnésio realizado por Patt *et al* [1]. Neste artigo analisou-se o fluxo dos NPE's ao longo da linha de produção, tendo-se realizado amostragens de matéria-prima, pasta e filtrado numa fábrica alemã que usa o processo bissulfito de magnésio para a transformação da madeira de faia. Foram recolhidas amostras em 20 pontos de amostragem e mediram-se as concentrações dos elementos manganês, ferro, cobre, alumínio, potássio, magnésio, sódio e enxofre por ICP. No momento da amostragem a produção era de 455 toneladas de pasta branqueada por dia, para um consumo de 1000 toneladas de madeira.

Este artigo demonstrou que é possível realizar balanços de massa coerentes para os elementos inorgânicos, descrevendo-se seguidamente as principais conclusões para os diversos elementos em estudo [1].

A quantidade de magnésio que entra no processo é cerca de 3,7 kg/Ton pasta, em que as aparas de madeira de faia contribuem com apenas 2,3% e a água da rede com 1,2%, sendo que a maior fonte deste elemento advém do ácido de cozimento (96,6%), devido a esta fábrica usar a base de magnésio na preparação do ácido de cozimento. Grande parte do magnésio é separada da pasta e recuperada com o licor grosso (96,3%), verificando-se a presença de apenas 285 g/Ton de pasta produzida. O potássio e o cálcio são os elementos presentes em maior quantidade nas aparas de madeira de faia, cerca de 2,4 kg/Ton pasta e 1,7 kg/Ton pasta, respectivamente. Devido aos sais que o potássio forma terem uma boa solubilidade é facilmente extraído das fibras através das diversas etapas de lavagem e recuperá-lo com o licor grosso. A água da rede usada nesta unidade fabril contribui de uma forma significativa para a presença do cálcio no processo (1,5 kg/Ton pasta), assim como o ácido de cozimento (1,6 kg/Ton pasta). Cerca de 91% do cálcio e 86% do potássio são separados da pasta e recuperados com o licor grosso. Relativamente ao manganês, este entra essencialmente com o ácido de cozimento (1,2 kg/ton pasta) e com a madeira de faia (423 g/ton pasta) e, em menor quantidade com a

água. É um dos elementos presentes em grande quantidade no ácido de cozimento, sendo possível removê-lo eficazmente da pasta através das diversas etapas de lavagem e recuperá-lo com o licor grosso, como acontece com os restantes elementos. No branqueamento e nos efluentes o manganês está presente em quantidades relativamente pequenas. Para o elemento cobre foi desprezável a sua análise, uma vez que a sua concentração nos diversos pontos de amostragem mostrou-se pouco significativa. Relativamente ao ferro e ao alumínio também não se verificam quantidades significativas destes ao longo do processo de cozimento e branqueamento.

É de referir que neste artigo não foram analisados os efeitos da presença dos NPE's no ciclo de recuperação de químicos. No âmbito deste trabalho os elementos não processuais mais relevantes no processo ao sulfito ácido e que interessam eliminar do circuito são: o sódio, o potássio, o magnésio, o cálcio e o silício.

4 Simulação na Indústria de Pasta e Papel

A simulação, uma actividade fundamental nos processos de engenharia, consiste na concepção de um modelo matemático para descrever um sistema operacional e na utilização desse modelo para conduzir experiências quer para efeitos de compreensão do comportamento do sistema perante diversos cenários quer para avaliação de estratégias alternativas para o desenvolvimento ou funcionamento do sistema [33]. É importante ter em mente que um modelo de simulação é apenas uma aproximação da realidade, com um determinado nível de precisão [34].

Existem 4 níveis principais a aplicar para a resolução de um problema de simulação [33], Figura 12:

- 1) *Definição* – Conversão do diagrama de processo num diagrama de simulação; identificação das operações unitárias e dos componentes químicos existentes no processo.
- 2) *Introdução de dados* – Desenho do diagrama de fluxos, especificando caudais, composições e outras variáveis associadas às correntes de entrada no processo; selecção do modelo termodinâmico a aplicar para o cálculo das propriedades termodinâmicas; definição da sequência computacional.
- 3) *Execução* – A simulação é bem sucedida quando os critérios de convergência estão cumpridos, tanto ao nível do diagrama de fluxos como das diversas unidades que o compõem.
- 4) *Resultados* – A simulação do problema conduz a um grande número de resultados, em que os mais importantes são os relatórios das correntes e das unidades que dão informação acerca dos balanços de massa e energia efectuados. O outro tipo de informação a reter são os gráficos e tabelas com as propriedades físicas dos diversos componentes.

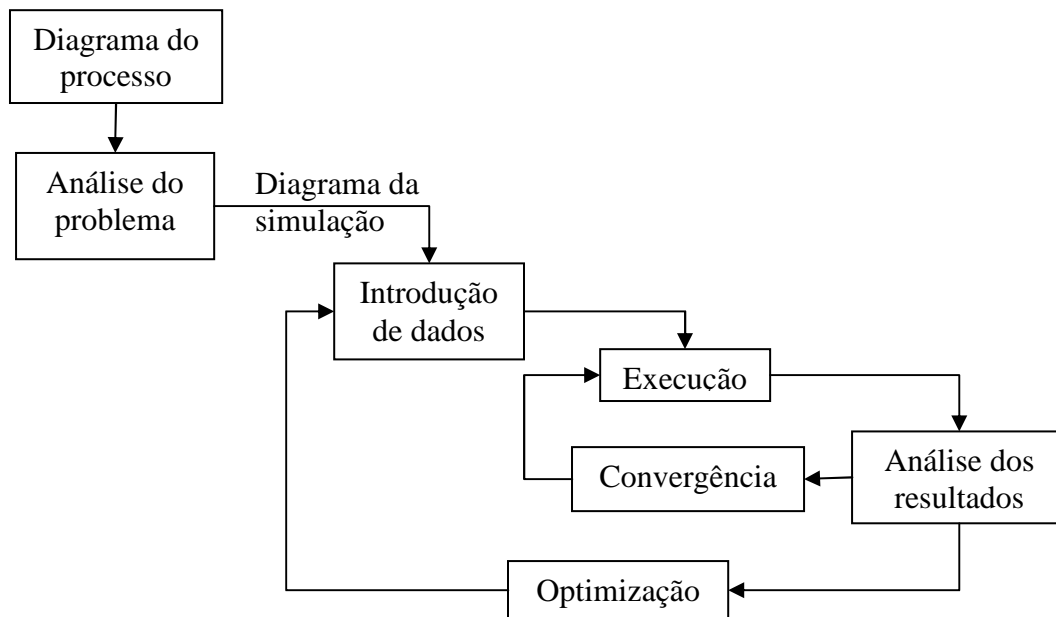


Figura 12: Metodologia a aplicar numa simulação em estado estacionário [33].

Na indústria de pasta e papel a simulação é utilizada em quatro níveis típicos: sector florestal (regional, nacional e internacional), corporativos, na fábrica e no processo. Numa fábrica de pasta e papel a simulação pode ser utilizada para os seguintes fins [34]:

1. Selecção de equipamentos, no planeamento da capacidade do processo e também no planeamento da capacidade de armazenamento;
2. Globalmente a optimização da fábrica pode ser feita utilizando modelos económicos. Os processos de controlo também podem ser obtidos utilizando modelos de simulação, por exemplo, a determinação de concentrações para determinados elementos químicos do processo e na optimização da energia, etc. Especialmente no fecho dos circuitos das fábricas, podem ser feitos estudos dos efeitos da acumulação dos diferentes elementos químicos na recirculação das correntes.

Neste trabalho o principal interesse é direccionado para a fábrica e em particular para o processo de recuperação mais precisamente para a caldeira de recuperação de químicos.

4.1 Simuladores

Para a construção de um modelo matemático é necessário a aplicação de uma ferramenta computacional. A folha de cálculo apresenta-se como sendo a aplicação de software mais acessível, permitindo com grande facilidade e rapidez implementar os modelos. Devido à sua grande versatilidade, torna-se quase sempre a primeira escolha, no entanto, também apresentam riscos e limitações, sobretudo quando aplicadas a modelos mais complexos onde é preciso tratar grandes volumes de dados. Deste modo, para a elaboração de um modelo de maior complexidade é imprescindível a utilização de um simulador de processos comercial. Na Tabela 6, apresenta-se uma compilação dos principais softwares comercializados. Tanto o GEMS como MASSBAL foram desenvolvidos especialmente para a indústria de pasta e papel e permitem efectuar balanços de massa e de energia com grande facilidade. O simulador GEMS também foi integrado nas grandes indústrias de pasta e papel, como um sistema protótipo das caldeiras de recuperação e dos evaporadores de múltiplo-efeito [34].

Actualmente já existem programas desenvolvidos específicos para as caldeiras de recuperação de fábricas de pasta kraft. Para o caso do processo ao sulfito é mais uma vez de salientar a dificuldade que existe em encontrar este tipo de informação. O *Åbo Advisor* trata-se de um programa baseado no Windows que tem como função prever uma grande variedade de fenómenos que ocorrem nas caldeiras de recuperação de químicos. Este programa foi desenvolvido pela Universidade de Åbo, e como todos os programas de simulação, o *Åbo Advisor* oferece a possibilidade de melhorar o desempenho das caldeiras, de modo a aumentar o seu tempo de vida e rendimento, bem como diminuir os problemas ambientais. Os dados necessários introduzir, para a realização dos cálculos são apenas alguns parâmetros do funcionamento da caldeira e a composição do licor grosso [35].

A principal actividade da simulação nos processos de engenharia é a construção de fluxogramas. Este termo é geralmente usado no contexto específico de programas computacionais para resolver balanços de massa e de energia, no estado estacionário, assim como a realização de estimativas de custos para um processo químico [34]. Actualmente os fluxogramas são usados na concepção de novos processos, na optimização de tecnologias existentes, na gestão de operações e controle de processos, e ainda em investigação e desenvolvimento.

Tabela 6: Simuladores mais comercializados para os processos de engenharia.

Fornecedor	Software	Aplicações
Aspen Tech Cambridge-MA/USA	Aspen Plus Aspen Dynamics	Fluxograma, dimensionamento, custos. Simulação em estado dinâmico.
Chemstations [36] [37] Houston-USA	ChemCad	Realização de cálculos para aumentar a produtividade; Maximizar a produtividade projectando novos processos e equipamentos mais eficientes; Redução de custos através da optimização dos processos e equipamentos existentes; Avaliação do impacto ambiental de processos novos ou já existentes.
Hyprotech Calgary-Canada	Hysys MASSBAL	Combina simulação no estado estacionário com simulação no estado dinâmico É utilizado mundialmente para a resolução de problemas diversos, nomeadamente na indústria de pasta e papel, tendo como base a realização de balanços de massa e energia.
Prosim [38] Toulouse-France	ProSim	É um software poderoso para construção de Fluxogramas, de fácil utilização e com uma elevada eficácia.
Simulation Science [39] Los Angeles-USA	Pro II	É um simulador de estado estacionário, que realiza rigorosos balanços de massa e energia para uma vasta gama de processos; Pode ser aplicado para projectar novos processos ou avaliar configurações alternativas dos processos já existentes; Modernização e renovação das instalações existentes e também avaliar e cumprir regulamentação ambiental;
WinSim [40] Houston-USA	Design II	É um simulador para processos em estado estacionário que pode ser aplicado em Fluxograma e em dimensionamento.
Imperial College [41] London-UK	g PROMS	Simulação em dinâmico; Dispõe de uma elevada capacidade para a modelação de processos complexos nomeadamente a concepção e optimização de operações.
Universidade de Idaho [34]	GEMS	É um simulador com o propósito geral da resolução de balanços de massa e de energia. Para além do módulo do estado estacionário este simulador tem também o módulo de estado dinâmico.

A arquitectura de um fluxograma é determinada pela estratégia de cálculo usada, tendo sido nos últimos anos desenvolvidas três abordagens [33]:

1. Sequencial-modular – Os cálculos são efectuados de unidade em unidade seguindo as sequências de cálculo, ou seja, simula uma operação unitária de cada vez; um processo com recirculação pode ser decomposto numa ou em diversas sequências de cálculo. As vantagens desta estratégia são sobretudo a fácil programação e o fácil controlo de convergência, tanto ao nível das unidades como do fluxograma. No entanto, tem dificuldades em tratar sequências muito complexas e não se adequa à simulação de sistemas dinâmicos com recirculação.
2. Equação-orientada – A solução do problema é obtida pela resolução simultânea de todas as equações do modelo. Esta estratégia é vantajosa para sistemas com recirculação mas tem como inconveniente a maior dificuldade em programar a simulação.
3. Simultânea-modular – A estratégia de resolução passa pela combinação das duas abordagens anteriores, em que, são simuladas todas as operações unitárias de uma só vez.

Neste trabalho ir-se-á utilizar o simulador de processos Aspen Plus, que será descrito em maior pormenor seguidamente.

4.1.1 Aspen Plus

O Aspen Plus é uma ferramenta útil para simular cenários para uma ampla variedade de tarefas de engenharia química. Este simulador permite executar tarefas simples como descrever propriedades termodinâmicas de uma mistura de etanol/água, ou tão complexo como prever o comportamento de uma unidade petroquímica de larga escala. Os engenheiros estão constantemente a ser chamados para prever o comportamento dos sistemas, e em particular os engenheiros químicos, devem ser capazes de prever as acções de espécies químicas. Os processos de simulação com Aspen Plus, permitem assim, prever o comportamento de um processo usando conhecimentos básicos da engenharia, tais como balanços de massa e de energia.

Devido ao elevado rigor deste simulador é possível simular o comportamento real de um processo. Deste modo, o Aspen Plus pode ajudar a melhorar o desenho de um

projecto e a aumentar a rentabilidade das instalações já existentes. Com o Aspen Plus é possível alterar as especificações interactivamente, tais como configuração dos diagramas de fluxo, condições de funcionamento, composições e analisar alternativas processuais [42] [43]. Um processo pode ser traduzido num modelo de simulação do Aspen Plus executando os seguintes passos [42]:

1. Definir o fluxograma do processo:
 - Definir o funcionamento das unidades do processo.
 - Definir as correntes das diferentes unidades do processo.
 - Seleccionar o modelo a partir da biblioteca de modelos do Aspen Plus para descrever cada unidade de operação.
2. Especificar os componentes químicos no processo. Estes componentes podem estar nas bases de dados do Aspen Plus ou pode ser necessário defini-los.
3. Especificar os modelos termodinâmicos que representam as propriedades físicas dos componentes e das misturas do processo.
4. Especificar os caudais dos componentes e condições termodinâmicas (por exemplo, temperatura e pressão) das correntes de alimentação.

Parte II Resultados e discussão

5 Procedimento Experimental

Neste trabalho pretende-se identificar e quantificar os elementos não processuais, e realizar os respectivos balanços de massa, na fábrica Caima, que emprega o processo de cozimento ao sulfito ácido à base de magnésio para transformar a madeira de *Eucalyptus globulus* em pasta de papel. O trabalho de recolha e análise das correntes de pasta e filtrado foi realizado no âmbito do projecto “Biorefinaria: elementos não processuais no circuito de recuperação” pelos bolsеiros Sandra Magina, Tiago Quinta e Lídia Pouseiro. No momento das amostragens a produção de pasta branca era aproximadamente 317,62 Tad/dia para um consumo de madeira de 971,78 Ton/dia.

5.1 Método de recolha e análise das amostras

Para se estudarem os NPE's existentes ao longo da linha de produção da fábrica Caima, foram realizadas amostragens das principais correntes industriais, tendo-se recolhido amostras em 11 pontos fundamentais da fábrica (Figura 13). Em cada ponto de amostragem foram feitas três colheitas, uma em cada turno (00-8h;8-16h;16-24h), preparando-se de seguida uma amostra composta para cada um dos pontos de amostragem. Ao longo do projecto Biorefinaria foram realizadas três amostragens em estado estacionário; duas antes de uma paragem da fábrica, nos meses de Setembro e Outubro de 2006; uma depois do arranque da fábrica, em Novembro de 2006 [20]. No âmbito deste trabalho foram tratados os dados recolhidos na amostragem de Setembro de 2006, visto aquele período ser o mais representativo dos problemas existentes na fábrica.

No diagrama da fábrica, Figura 13, identificam-se as operações unitárias, as correntes processuais e os pontos de amostragem da unidade industrial Caima, e na Tabela 7 identifica-se o tipo de amostra recolhida e as análises efectuadas para cada ponto de amostragem.

Modelação da Circulação de NPE's na Produção de Pasta Celulósica

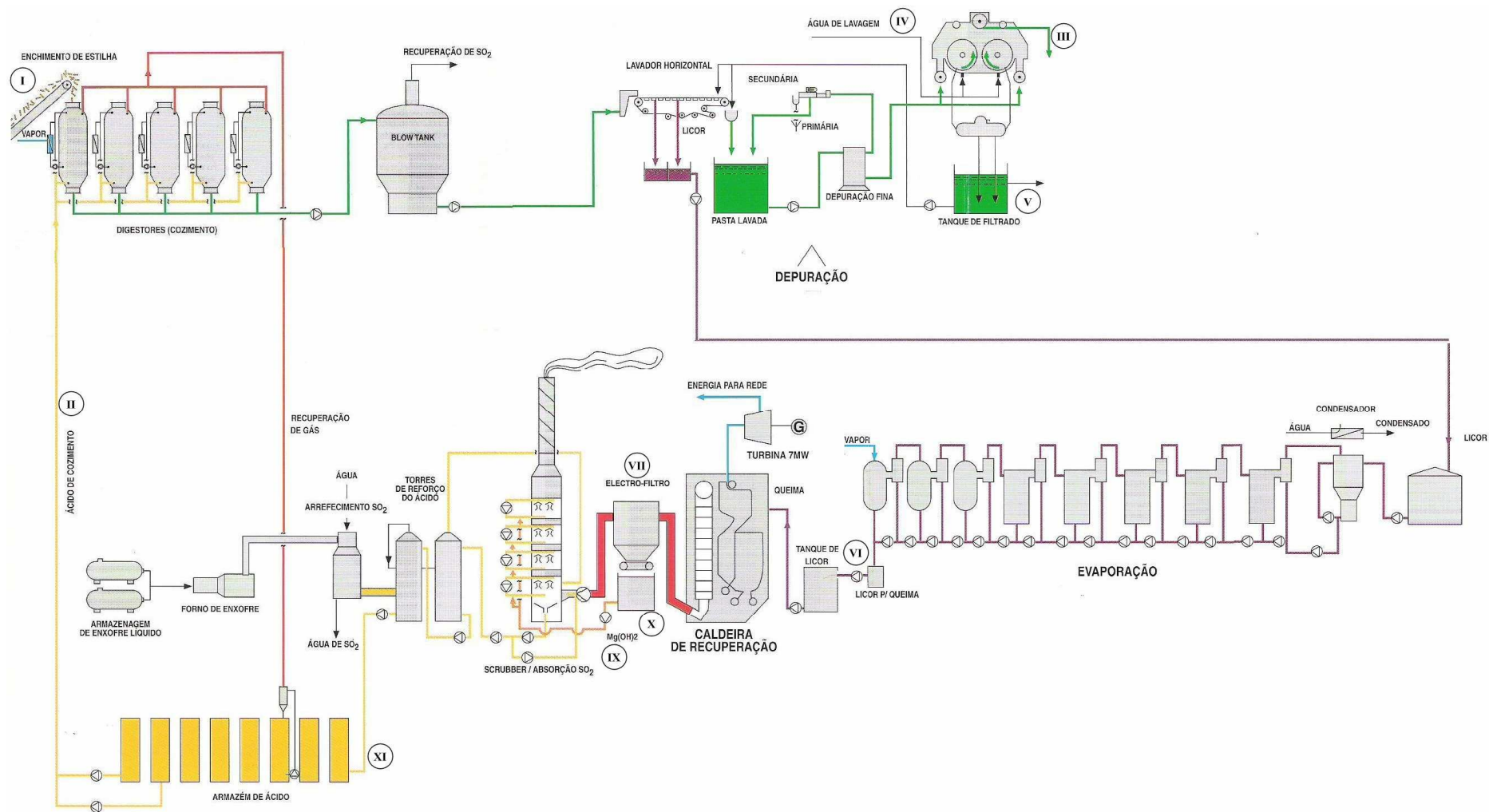


Figura 13: Diagrama do processo de produção de pasta e do ciclo de recuperação de químicos (adaptado do diagrama da Caima).

Tabela 7: Pontos de amostragem ao longo do circuito [20].

Pontos de amostragem	Localização	Amostra recolhida	Análises efectuadas
I	Parque de madeiras	Aparas	1, 2
II	Ácido do tanque 5	Ácido de cozimento	1, 3
III	Prensa DPA	Pasta à saída prensa	1, 2
IV	Prensa DPA	Água de lavagem da DPA	1
V	Prensa DPA	Água de <i>overflow</i> do tanque de filtrado	1
VI	Saída dos Evaporadores	Licor grosso	1, 2
VII	Electro-filtro	Cinzas	1
VIII		Água da rede fabril	1
IX	Entrada da torre de absorção de SO ₂	Água de Mg(OH) ₂ *	1, 2
X	Tanque após electro-filtro	Água de lavagem de cinzas	1
XI	Decantador de ácido (clarificador)	Ácido de cozimento	1, 2

1) Análise elementar por ICP-MS; realizada no Laboratório Central de Análises da UA

2) Teor de matéria seca e teor de cinzas; determinado nos laboratórios do Caima

3) SO₂ Total, SO₂ combinado, SO₂ livre; determinado nos laboratórios do Caima

* "MgO depois de ser hidrolisado"

A *amostra I*, refere-se às aparas recolhidas no parque de madeira da fábrica Caima, que foram reduzidas a serradura de modo a facilitar a sua análise. A *amostra II*, recolhida nos tanques de armazenamento do ácido, é representativa do ácido de cozimento alimentado ao digestor. Já a *amostra III* refere-se à pasta que sai da prensa DPA, que tem como destino o processo de branqueamento. As *amostras IV* e *V* dizem respeito à água de lavagem da pasta e ao excesso de efluentes no tanque de filtrado, respectivamente. Este excesso gera-se devido à diferença dos factores de diluição na prensa DPA e no lavador horizontal, e tem como destino a estação de tratamentos de água residuais (ETAR) da fábrica.

O licor fino que sai do lavador horizontal, resultante da lavagem da pasta crua, vai para o processo de evaporação dando origem ao licor grosso, *amostra VI*, que é alimentado à caldeira de recuperação (circuito de recuperação de químicos), sendo que a *amostra VII* corresponde às cinzas captadas pelo electro-filtro, resultantes da queima do licor grosso na caldeira. Estas cinzas são lavadas e de seguida hidrolisadas convertendo o MgO em Mg(OH)₂, *amostra IX*, que é enviado para o *scrubber* absorvendo SO₂ gerando o Mg(HSO₃)₂. A *amostra X* refere-se à água que sai do tanque de lavagem das

cinzas e é enviada para a ETAR. O último ponto de amostragem, *amostra XI*, diz respeito à purga do decantador de ácido de cozimento que se encontra após a torre de absorção de SO₂.

A *amostra VIII* refere-se à água da rede utilizada na unidade fabril.

Algumas amostras foram analisadas de imediato nos laboratórios da Caima, para determinação do teor de matéria seca e cinzas. O teor de matéria seca foi determinado por pesagem, até peso constante, após secagem numa estufa a 105±2°C. O teor de cinzas foi determinado por pesagem após queima numa mufla a 525±25°C (teor a 525°C) e a 800°C (teor a 800°C). Estes resultados são apresentados na Tabela 8.

Para o ácido de cozimento determinou-se o teor de SO₂ nas suas várias formas. A quantidade de SO₂ livre e total foi determinado por titulação com NaOH e KI, respectivamente. O SO₂ combinado foi determinado pela diferença entre o SO₂ total e o SO₂ livre, tal com se referiu na descrição do processo ao sulfito (capítulo 2.2.2). Estes resultados são apresentados na Tabela 9. A análise elementar foi realizada, para todas as amostras, por ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro.

6 Análise e discussão dos resultados

6.1 Resultados experimentais

Na Tabela 8 apresentam-se os resultados obtidos para o teor de matéria seca e de cinzas, a 525°C e a 800°C. Na Tabela 9 apresentam-se os resultados referentes ao teor de SO₂ nas suas várias formas presente no ácido de cozimento. Na Tabela 10 e na Tabela 11 apresentam-se os resultados da análise elementar para os elementos presentes em maior concentração nos diversos pontos de amostragem.

Tabela 8: Teor de matéria seca e de cinzas para as respectivas amostras [20].

	Aparas (I)	Pasta DPA (III)	Licor grosso (VI)	Água de Mg(OH)₂ (IX)	Decantador de ácido (XI)
Teor seco a 105°C (%)	68,7	32,2	59,7	99,5	99,3
Teor cinzas a 525°C (%)	2,10	0,390	10,4	73,3	73,1
Teor cinzas a 800°C (%)	1,70	0,350	10,6	71,9	64,4

Nota: Ao longo deste trabalho todos os valores a negrito referem-se a dados que foram fornecidos, já os valores com formatação normal são os resultados obtidos após tratamento.

Tabela 9: Teor de SO₂ nas suas várias formas, assim como a percentagem de MgO e o pH [20].

Ácido de cozimento (II)	SO₂ (%)			MgO (%)	pH
	Total	Livre	Combinado		
	7,34	5,46	1,88	1,18	1,60

Tabela 10: Análise elementar (ICP-MS) dos principais NPE's presentes nas amostras recolhidas, resultados expressos em mg de elemento por grama de cinza.

Amostra	Na (mg/g)	Mg (mg/g)	Si (mg/g)	K (mg/g)	Ca (mg/g)
Aparas (I)	7,90	28,5	22,4	62,0	258
Pasta (III)	34,5	158	13,6	8,60	134
Água lavagem DPA (IV)	46,6	15,1	44,8	4,28	41,8
Água de overflow (V)	61,8	240	8,76	18,7	37,4
Licor grosso (VI)	5,90	336	2,40	23,8	15,4
Cinzas electro-filtro (VII)	10,0	451	6,30	44,5	31,6
Água da rede (VIII)	47,1	14,6	3,83	5,23	41,1
Água de Mg(OH) ₂ (IX)	4,00	460	4,70	12,7	27,8
Água lavagem cinzas (X)	45,4	71,9	8,42	6,99	22,7

Nota: Os valores destacados referem-se aos mais importantes de cada amostra.

Tabela 11: Análise elementar dos NPE's presentes no ácido de cozimento, resultado expressos em µg por litro de ácido [44].

Amostra	Na (µg/l)	Mg (µg/l)	K (µg/l)	Ca (µg/l)
Ácido de cozimento (II)	$1,16 \times 10^5$	$1,27 \times 10^7$	$3,35 \times 10^5$	$3,09 \times 10^5$
Decantador de ácido (XI)	$1,15 \times 10^5$	$1,22 \times 10^7$	--	--

O ácido de cozimento recolhido no tanque de armazenamento, *amostra II*, é maioritariamente constituído por magnésio (93,6%), seguido do potássio (2,5%) e do cálcio (2,3%), contendo ainda uma quantidade pouco relevante de sódio (0,9%). Já a *amostra XI*, correspondente à purga do decantador de ácido, é constituída essencialmente por magnésio (98,9%) e uma pequena quantidade de sódio. Estas duas amostras continham na sua composição vestígios de ácido sulfúrico, o que limitou a sensibilidade do equipamento em relação a estes elementos (Na, Mg, K e Ca). Além disso, as amostras de ácido foram analisadas por ICP-MS sem separação das fracções solúvel e insolúvel, o que gera um factor de incerteza porque a fracção solúvel é toda contabilizada enquanto que a fracção insolúvel pode ser sub-contabilizada. Deste modo, estes valores não podem ser assumidos como valores exactos mas sim como uma estimativa, pelo que para estes elementos assume-se uma incerteza entre 10 a 20% [44].

O elemento presente em maior quantidade nas aparas de madeira, *amostra I*, é o cálcio (68,1%), seguido do potássio (16,4%) e do magnésio (7,5%), já a pasta, *amostra III*, contém maioritariamente magnésio (45,3%) e cálcio (38,4%). Comparando a composição destas duas amostras, verifica-se um enriquecimento da presença de magnésio na pasta, cerca de cinco vezes superior ao presente nas aparas, devido ao processo de cozimento em causa ser à base de magnésio. Verifica-se também, que a concentração do cálcio e do potássio diminuem de uma forma significativa na pasta com as etapas de lavagem, cerca de 48% e 86% respectivamente. Na água de lavagem da prensa DPA, *amostra IV*, os elementos presentes em maior quantidade são o sódio (30,5%), seguido do silício (29,5%) e do cálcio (27,4%) e na água de *overflow*, *amostra V*, os elementos mais representativos são o magnésio (65,4%) e o sódio (16,8%). Comparando estas duas amostras verifica-se que a passagem da pasta pela prensa DPA contribui para uma lavagem eficaz da pasta, fazendo diminuir de uma forma significativa a concentração do magnésio. O licor grosso, *amostra VI*, é composto essencialmente por magnésio (87,6%) e por potássio (6%), assim como as cinzas resultantes da sua queima, *amostra VII*, também contém essencialmente magnésio

(83%) e potássio (8%). Nas *amostras II e XI* continua-se a verificar também esta tendência do magnésio se apresentar como sendo o elemento dominante.

Comparando o processo kraft com o processo ao sulfito ácido é possível evidenciar algumas diferenças. No processo kraft o licor de cozimento é uma solução fortemente alcalina (pH~14), constituída essencialmente por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na₂S), como já foi referido anteriormente, enquanto que o licor de cozimento do processo ao sulfito ácido (pH~1-2) é composto por uma mistura de ácido sulfuroso livre (H₂SO₃) e ácido sulfuroso combinado na forma de ião bissulfito (HSO₃⁻). Devido à utilização da solução de bissulfito em soluções de base de cálcio, magnésio, sódio ou amónia, no processo de deslenhificação, sendo que na fábrica em estudo aplica-se a base de magnésio, faz com que este elemento esteja presente de uma forma mais significativa no processo ao sulfito que no processo kraft. Relativamente à pasta produzida pelo processo ao sulfito ácido, tal como foi referido acima, contém maioritariamente os elementos magnésio e cálcio; já no processo kraft, verifica-se a predominância do cálcio e do potássio na pasta [29], sendo que o magnésio se encontra em concentrações relativamente baixas. Para além das substâncias orgânicas resultantes da degradação e dissolução da madeira, o licor grosso contém uma grande diversidade de compostos inorgânicos. No caso do processo kraft a massa fundida formada após a combustão, o *smelt*, contém essencialmente carbonato de sódio (Na₂CO₃) e sulfureto de sódio (Na₂S), enquanto que no processo ao sulfito ácido após a combustão tem-se essencialmente MgO e SO₂, sendo que 90 a 98% do magnésio é convertido em óxido de magnésio e o restante é essencialmente sulfato de magnésio.

6.2 Balanços de massa aos NPE's

O diagrama da unidade fabril da companhia de celulose do Caima foi dividido em 3 secções, definidas em função das amostragens realizadas, para facilitar o estudo da presença de elementos não processuais (Figura 14):

- A **Secção I** inclui o digestor, o crivo de nós e incozidos (rejeitados), o lavador horizontal, a prensa DPA e a unidade de evaporação que transforma o licor fino em licor grosso (Figura 15);

Modelação da Circulação de NPE's na Produção de Pasta Celulósica

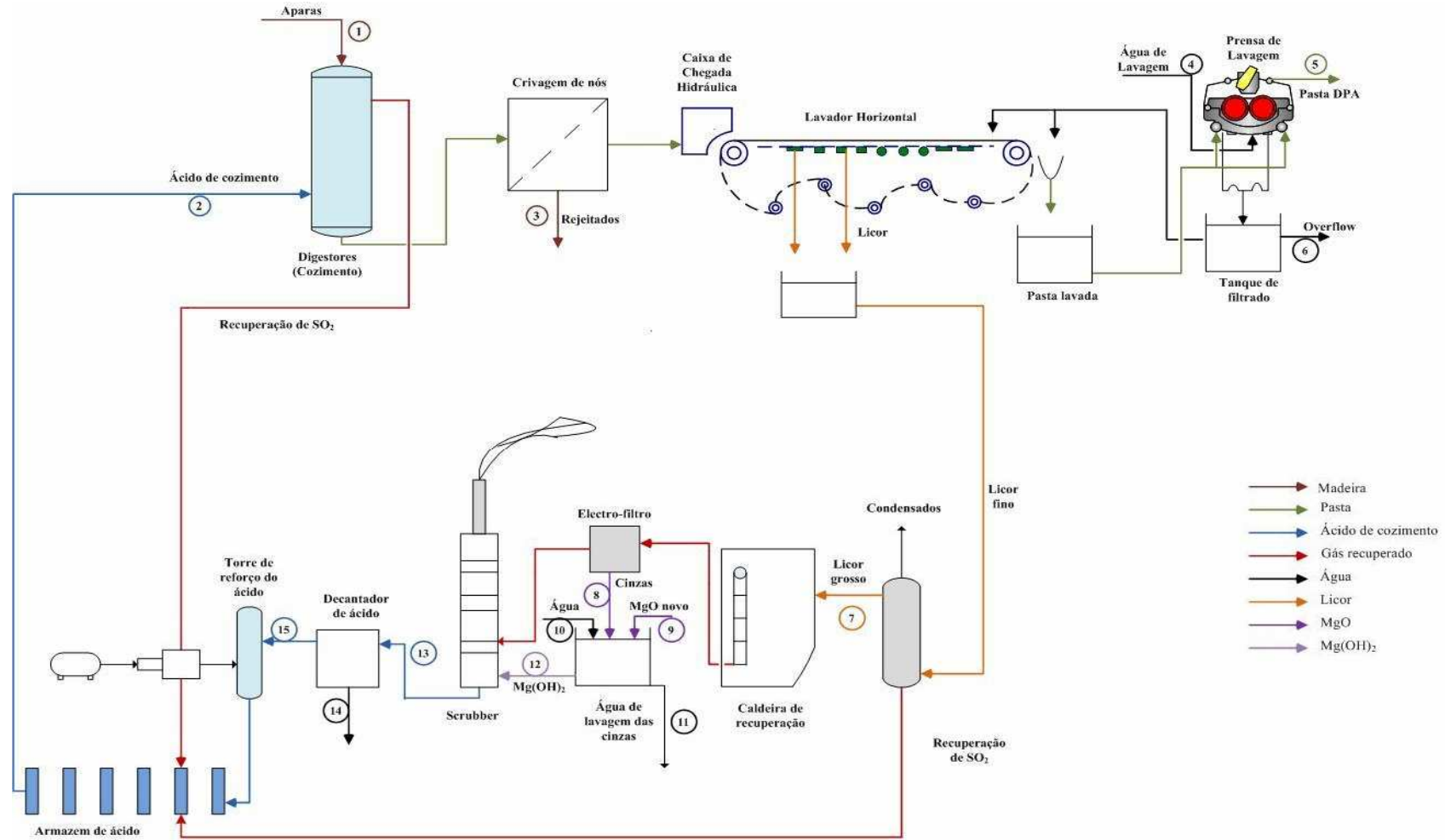


Figura 14: Diagrama do processo de produção de pasta e do ciclo de recuperação com indicação das 3 secções definidas para efeitos de realização dos balanços de massa.

- A **Secção II** inclui a caldeira de recuperação, onde se procede à queima do licor grosso, e o electro-filtro (Figura 18);
- A **Secção III** corresponde ao processo de produção de ácido de cozimento, compreendendo a torre de absorção de SO₂ e o decantador de ácido (Figura 19).

A estratégia aplicada neste trabalho consistiu em identificar as várias entradas e saídas de cada secção, realizando-se balanços de massa globais e parciais para cada elemento em estudo.

6.3 Secção I – Cozimento, Crivagem, Lavagem e Evaporação

Nesta primeira secção analisa-se o processo de produção de pasta, que inclui o cozimento da madeira, a crivagem da pasta crua e a sua lavagem, Figura 15. Este balanço também inclui uma parte do ciclo recuperação de químicos, a evaporação, porque o “licor fino” não foi analisado não podendo ser considerado uma corrente de entrada na segunda secção. Para os rejeitados da crivagem da pasta (não analisados) considerou-se a hipótese de a sua composição ser igual à das aparas de madeira.

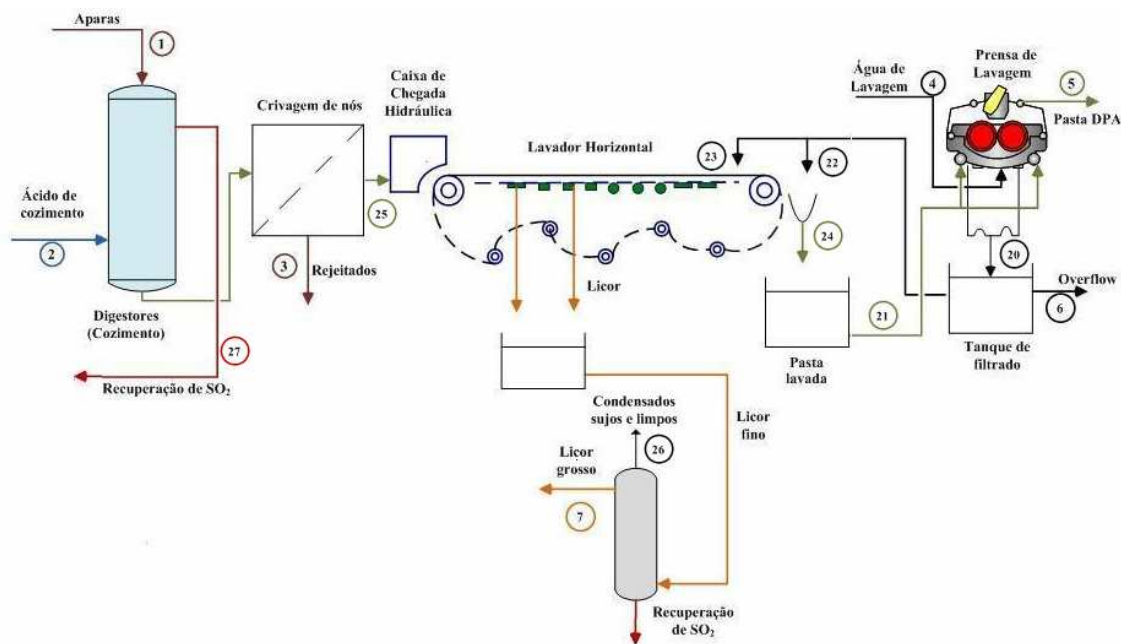


Figura 15: Fluxograma para a **Secção I:** cozimento, crivagem dos nós, lavagem da pasta e da evaporação.

Como base de cálculo usou-se 1 dia de operação. Sendo conhecidos os caudais das correntes 1, 2, 3, 4, 7, 26 (corresponde ao total de condensados dos evaporadores, que englobam os condensados sujos, limpos e ricos em SO₂, Tabela A.1) e com base na

produção diária da fábrica Caima (Tabela 12), calcularam-se os caudais das correntes 5, 6 e 27 (SO₂ recuperado do digestor) com base nos seguintes pressupostos:

- a) durante o processo de branqueamento são removidos aproximadamente 5% de lenhina da pasta; para um caudal de pasta diário de cerca de 317,6 Tad, temos que:

$$W_5 = 317,6 \times 1,05 = 333,5 \text{ Ton / dia}$$

- b) para o lavador horizontal o factor de diluição é de 2,04, a consistência da pasta à entrada é de 3,32% e à saída de 17,9%; para a prensa DPA o factor de diluição é de 4,27, a consistência da pasta à entrada é de 4,19% e à saída de 33,6%; uma tonelada de pasta acabada tem aproximadamente 10% (w/w) de humidade, obtendo-se um caudal de pasta seca de 285,7 Tod/dia.

O balanço global na prensa DPA é dado por:

$$W_4 + W_{21} = W_{20} + W_5 \quad (18)$$

Sabendo que a consistência é dada por:

$$Cs (\%) = \frac{W(\text{pasta sec } a, \text{Ton})}{W(\text{suspensão}, \text{Ton})} \times 100 \quad (19)$$

Substituindo na equação (18) resulta que:

$$W_{20} = W(\text{pasta sec } a) \left(\frac{1}{Cs,21} - \frac{1}{Cs,5} \right)$$

$$W_{20} = 7757 \text{ Ton / dia}$$

Estabelecendo o balanço global ao tanque de diluição, temos que:

$$W_{20} = W_6 + W_{22} + W_{23}$$

Com

$$W_{22} = W(\text{pasta sec } a) \left(\frac{1}{Cs,21} - \frac{1}{Cs,24} \right)$$

e

$$W_{23} = W(\text{pasta sec } a) \left(\frac{1}{Cs,24} - 1 \right) + W(\text{pasta sec } a) \times \frac{FD_{LH}}{0,9}$$

Vem que:

$$W_6 = 572,7 \text{Ton} / \text{dia}$$

O caudal de aparas utilizado diariamente é, em média, cerca de 971,8 toneladas, para um caudal ácido de cozimento de 1427 toneladas, o que dá origem a 333,5 toneladas de pasta crua lavada e a 1 tonelada de rejeitados, Tabela 12. Conhecido o caudal de cada corrente determinou-se o caudal de cinzas através do teor de cinzas a 525°C e do teor de matéria seca presente em cada ponto de amostragem, Tabela 8. Para a água de lavagem da pasta, usou-se o valor fornecido pela empresa para o teor de sólidos dissolvidos totais a 180°C (440,0 mg/l).

$$W_{cinzas,i} = W_i \times \text{Teor } sec\ o,i \times \text{Teor } cinzas,i \quad (20)$$

Para o caso das correntes de condensados e recuperação de SO₂ este cálculo não foi efectuado uma vez se assume que são correntes que não contêm na sua composição NPE's. De modo a fechar o balanço global das cinzas, salienta-se que o caudal de cinzas do ácido de cozimento corresponde apenas ao teor de óxido de magnésio nele presente, devido a não ter sido efectuada esta análise.

Tabela 12: Caudais mássicos das diversas correntes para a secção do Cozimento, lavagem, etc.

	Corrente	Amostra	W _i (Ton/dia)	W _{cinzas} (Ton/dia)
Entradas	1	Aparas (I)	971,8	14,0
	2	Ácido cozimento (II)	1427	16,8
	4	Água (VIII)	1786	0,786
Saídas	3	Rejeitados (I)	1,000	0,0144
	5	Pasta (III)	333,5	0,418
	6	Overflow DPA (V)	572,7	0,793
	7	Licor grosso (VI)	546,5	33,9
	26	Condensados	1918	--
	27	SO ₂ recuperado do digestor	812,3	--
Acumulação			0	-3,53

Para a lavagem da pasta é fornecido um caudal de água de 1786 toneladas que entram na prensa DPA, sendo parte do efluente gerado usado na lavagem da pasta no lavador horizontal e o restante (*overflow*) encaminhado para a ETAR da fábrica Caima, como já foi referido anteriormente. Todo o efluente resultante da lavagem da pasta do lavador horizontal, licor fino, é enviado para os evaporadores onde vai ser concentrado

de modo a facilitar a sua queima na caldeira de recuperação até um teor de sólidos cerca de 50-65%. Neste processo vão ser recolhidos condensados sujos e limpos, que têm como destino a ETAR e alguns gases ricos em SO₂ que vai dar entrada na torre de reforço de SO₂.

Através do caudal de cinzas existente em cada corrente e dos respectivos valores da análise elementar, foi possível determinar a quantidade de cada elemento presente em cada ponto de amostragem. O balanço a cada elemento em estudo é feito considerando:

$$\sum W_{\text{elemento,entra}} - \sum W_{\text{elemento,sai}} = \text{Variação} \quad (21)$$

Com base no diagrama de processo para esta secção, Figura 15, é possível escrever o balanço de massa, considerando as entradas e as saídas no processo de cozimento, na crivagem, na lavagem da pasta e na evaporação:

$$W_1 + W_2 + W_4 - W_3 - W_5 - W_6 - W_7 = \text{Variação} \quad (22)$$

Os resultados obtidos para os elementos em estudo: sódio, magnésio, silício, potássio e cálcio encontram-se na Tabela 13. Todos os valores foram convertidos de g_{elemento}/dia para g_{elemento}/Tad de modo a facilitar a análise.

Tabela 13: Resultados do balanço de massa efectuado aos principais elementos para esta secção.

	Corrente	W _{cinzas} (Ton/dia)	Na (g/Tad)	Mg (g/Tad)	Si (g/Tad)	K (g/Tad)	Ca (g/Tad)
Entradas	1	14	348	1257	988	2735	11380
	2	1325	484	52979	--	1397	1289
	4	0,78	115	37	11	11	103
Saídas	3	0,014	0,36	1,3	1,0	2,8	12
	5	0,42	45	208	18	11	176
	6	0,79	154	600	22	47	93
	7	34	631	35912	257	2544	1646
Acumulação			117	17553	702	1538	10845

Nota: O caudal apresentado nesta tabela para a corrente 2, refere-se ao caudal de ácido de cozimento e não ao caudal de cinzas, devido aos valores da análise elementar estarem expresso em µg por litro de ácido.

A quantidade de sódio que entra com a madeira e com o ácido de cozimento é relativamente baixa comparada com os restantes elementos. Analisando o resumo do balanço para o sódio, Figura 16 a), verifica-se que grande parte do sódio que entra nesta secção sai com o licor grosso, cerca de 76%, e que apenas 45 g/Tad sai com a pasta para

o processo de branqueamento, mostrando que as etapas de lavagem são fundamentais para a sua remoção. Verifica-se uma acumulação pouco significativa de sódio, cerca de 117 g/Tad.

O teor de magnésio que entra na secção I é cerca de 54,3 kg/Tad, em que as aparas de madeira contribuem com apenas 2,3% do total de magnésio que entra nesta secção, Figura 16 b). A maior fonte deste elemento advém do ácido de cozimento, representando cerca de 97,6%, que pode ser explicado devido à fábrica Caima, usar a base de magnésio na preparação do ácido de cozimento, como já foi referido anteriormente. Do total de magnésio que entra nesta secção 66,2% saem com o licor grosso e vão para a caldeira de recuperação de químicos. Relativamente ao excesso de água gerado proveniente da prensa DPA, são perdidos apenas 1,1% do total do magnésio que entra, visto estas águas terem como destino a ETAR o que não é significativo. A quantidade de magnésio que sai com a pasta para o branqueamento é muito pequena, cerca de 0,4% do total que entra nesta secção. Com a água usada na lavagem da pasta são introduzidas apenas 37 g/Tad. Os nós e os rejeitados contêm quantidades de magnésio relativamente pequenas. Com a realização do balanço de massa a este elemento verifica-se uma variação positiva de cerca de 17,5 kg/Tad, representando 32,3% do magnésio que entra nesta secção. Esta acumulação significativa de magnésio pode ser explicada devido à formação de incrustações, principalmente nos evaporadores. Um ponto que será importante explorar em trabalhos futuros é a recolha de amostras de incrustações, de modo a confirmar estes resultados.

Relativamente ao elemento silício não foi possível fechar este balanço nesta secção devido a não estar disponível a análise elementar correspondente ao ácido de cozimento, Figura 16 c). Tal como acontece com os restantes compostos inorgânicos, grande parte do silício sai com a lavagem da pasta entrando assim para a parte de recuperação. Mesmo sem o balanço de massa estar fechado verifica-se a existência de uma acumulação de silício nesta secção ≥ 702 g/Tad, o que não é muito significativa. A presença deste elemento é responsável também por incrustações (vidrados) nomeadamente nos evaporadores e na caldeira de recuperação.

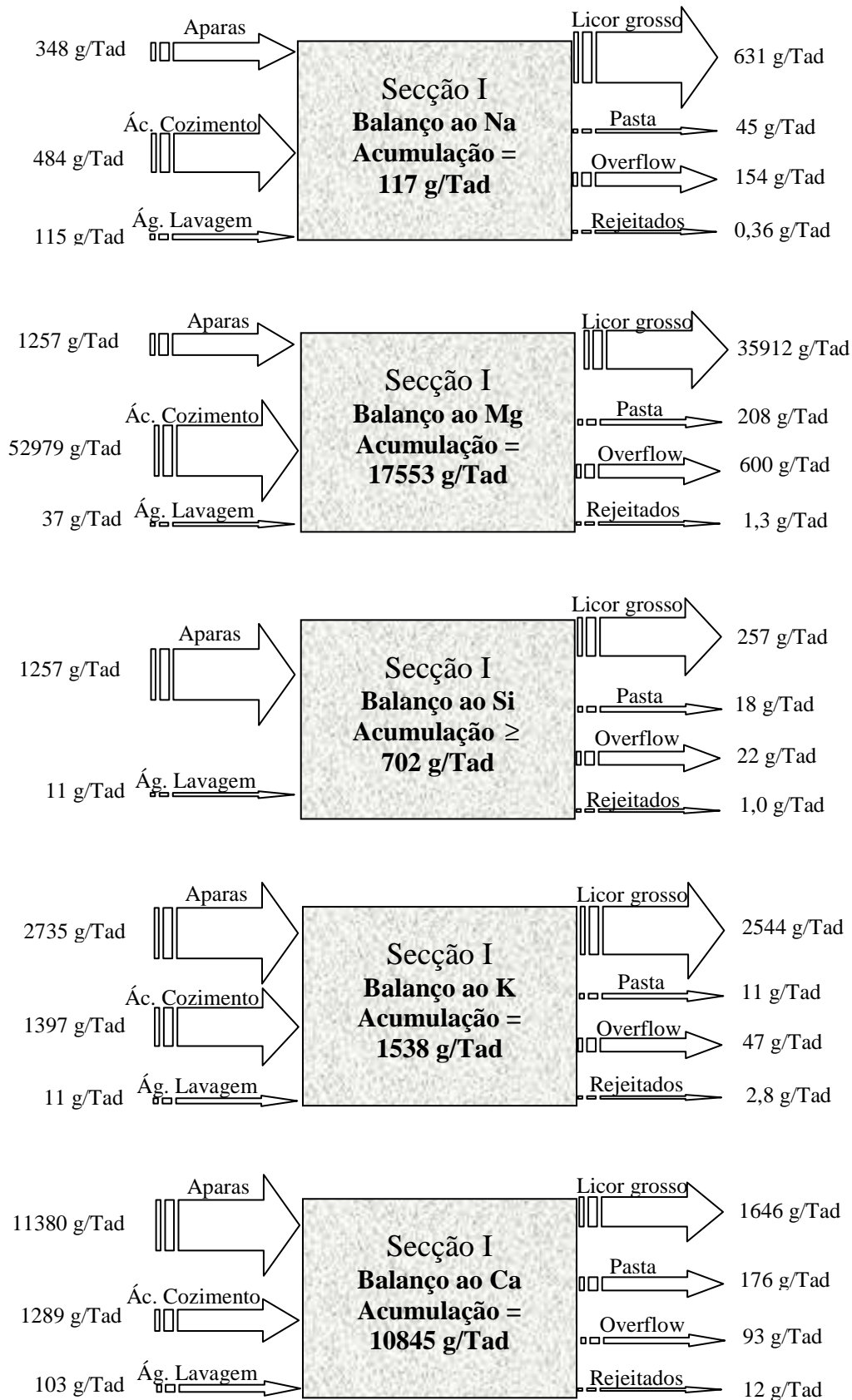


Figura 16: Resumo do balanço da Secção I: a) sódio, b) magnésio, c) silício, d) potássio, e) cálcio.

O potássio é um dos elementos inorgânicos presente em maior quantidade nas aparas de madeira, 2,7 kg/Tad, representado cerca de 66% do total de potássio que entra nesta secção, Figura 16 d). Relativamente ao ácido de cozimento, entram quantidades expressivamente mais baixas de potássio comparadas com o presente nas aparas, cerca de 33,7%. Estas duas correntes tornam-se assim as grandes responsáveis pela introdução deste elemento nesta secção do processo. A separação do potássio da pasta é relativamente eficaz, sendo que cada uma das etapas de lavagem contribui significativamente para a sua remoção, fazendo com que cerca de 61,4% do potássio que entra nesta secção saia com o licor grosso para o processo de recuperação, tal como acontece com os restantes elementos. Verifica-se que com a pasta sai apenas 11 g/ Tad, o que não é muito significativo. Com a realização do balanço de massa a este elemento verifica-se uma acumulação de aproximadamente 1,5 kg/Tad, que também é responsável pela formação de incrustações nas tubagens e nos equipamentos.

O cálcio é o elemento presente em maior quantidade nas aparas, representando cerca de 89% do total de cálcio que entra nesta secção, Figura 16 e). A quantidade introduzida com o ácido de cozimento proveniente do processo de recuperação de químicos é cerca de 1,3 kg/Tad e a água utilizada para a lavagem da pasta introduz apenas 103 g/Tad. Da quantidade total de cálcio que entra nesta secção apenas 12,9% sai com o licor grosso para a caldeira de recuperação de químicos e uma quantidade relativamente pequena segue com a pasta para o processo de branqueamento, representando apenas 1,4% do total que entra nesta secção. Os nós e os rejeitados contêm também quantidades relativamente pequenas de cálcio. Com a realização do balanço de massa a este elemento verifica-se uma variação positiva de cerca de 10,8 kg/Tad, que também pode ser explicado devido à formação de incrustações, neste caso nos lavadores e principalmente nos evaporadores.

6.3.1 Simulação da concentração do ácido de cozimento

Devido à incerteza associada à determinação da composição de Na, Mg, K e Ca, procede-se de seguida a uma simulação fazendo variar a concentração destes elementos em mais ou menos 10% e 20%. Na Tabela 14 apresentam-se as composições assumindo um aumento de 10% e 20% e na Tabela 15 apresentam-se os resultados da acumulação para cada um dos elementos para estes dois casos. Em anexo apresentam-se as tabelas (da Tabela A.2 à Tabela A.5) com os cálculos intermédios efectuados nesta simulação.

Modelação da Circulação de NPE's na Produção de Pasta Celulósica

Tabela 14: Composição dos elementos Na, Mg, K e Ca no ácido de cozimento assumindo um aumento de +10 e +20% devido à incerteza associada ao método de análise elementar por ICP-MS.

	Na (µg/l)	Mg (µg/l)	K (µg/l)	Ca (µg/l)
Ácido cozimento	$1,16 \times 10^5$	$1,27 \times 10^7$	$3,35 \times 10^5$	$3,09 \times 10^5$
Ácido cozimento +10%	$1,28 \times 10^5$	$1,40 \times 10^7$	$3,68 \times 10^5$	$3,40 \times 10^5$
Ácido cozimento +20%	$1,39 \times 10^5$	$1,52 \times 10^7$	$4,02 \times 10^5$	$3,71 \times 10^5$

Tabela 15: Resultados do balanço de massa efectuado aos principais elementos para esta secção.

	Na (g/Tad)	Mg (g/Tad)	K (g/Tad)	Ca (g/Tad)
Acumulação	117	17553	1538	10845
Acumulação +10%	165	22851	1678	10974
Acumulação +20%	214	28149	1818	11102

Analisando os resultados da Tabela 15 verificam-se alterações significativas no valor da acumulação para alguns elementos, concretamente:

- i) Para o sódio a acumulação aumenta de 117 g/Tad para 165 g/Tad e 214 g/Tad, representando uma variação de mais 41% e 82% respectivamente. Apesar do aumento ser elevado, continua a representar um valor pouco significativo para o processo.
- ii) Para o magnésio a acumulação passa de 17,5 kg/Tad para 22,8 kg/Tad e 28,1 kg/Tad, o que representa um aumento de 30,2% e 60,4%, respectivamente. Este acréscimo na acumulação faz com que a presença deste elemento seja cada vez mais importante controlar, devido aos problemas que advêm da sua presença.
- iii) Para o potássio a acumulação passa de 1,5 kg/Tad para 1,7 kg/Tad e 1,8 kg/Tad, representando uma variação de mais 9,1% e 18,2% respectivamente. A variação deste elemento torna-se assim pouco significativa para o processo.
- iv) Para o cálcio a acumulação passa de 10,8 kg/Tad para 10,9 kg/Tad e 11,1 kg/Tad, apresentando um aumento de 1,2% e 2,4%, respectivamente. Apesar dos valores de acumulação serem elevados, o acréscimo verificado com esta simulação não é muito significativo.

Na Tabela 16 e na Tabela 17 apresentam-se as composições e os resultados da acumulação para cada um dos elementos assumindo uma diminuição de 10% e 20%.

Tabela 16: Composição dos elementos Na, Mg, K e Ca no ácido de cozimento assumindo uma diminuição de -10 e -20% devido à incerteza associada ao método de análise elementar por ICP-MS.

	Na (µg/l)	Mg (µg/l)	K (µg/l)	Ca (µg/l)
Ácido cozimento	$1,16 \times 10^5$	$1,27 \times 10^7$	$3,35 \times 10^5$	$3,09 \times 10^5$
Ácido cozimento -10%	$1,04 \times 10^5$	$1,14 \times 10^7$	$3,01 \times 10^5$	$2,78 \times 10^5$
Ácido cozimento -20%	$9,28 \times 10^4$	$1,02 \times 10^7$	$2,68 \times 10^5$	$2,47 \times 10^5$

Tabela 17: Resultados do balanço de massa efectuado aos principais elementos para esta secção.

	Na (g/Tad)	Mg (g/Tad)	Si (g/Tad)	K (g/Tad)	Ca (g/Tad)
Acumulação	117	17553	702	1538	10845
Acumulação -10%	68	12255	702	1398	10716
Acumulação -20%	20	6957	702	1259	10587

Relativamente à simulação em que a incerteza associada está entre -10% a -20% em relação ao valor exacto, verifica-se um decréscimo do valor da acumulação da mesma ordem de grandeza do verificado na simulação anterior. Por exemplo, para o sódio verifica-se que o valor exacto da concentração deste elemento pode estar entre $1,04 \times 10^5 \mu\text{g/l}$ e $9,28 \times 10^4 \mu\text{g/l}$. Para estas concentrações, a acumulação passa de 117 g/Tad para estar entre 68 g/Tad e 20 g/Tad, representando uma diminuição do valor da acumulação de 41% e 82% respectivamente, fazendo com que o sódio seja um elemento cada vez menos significativo nesta secção.

6.4 Secção II – Caldeira de recuperação

A caldeira de recuperação tem como função queimar o licor grosso, obtido após o cozimento, Figura 17. Numa caldeira de recuperação é possível observar alguns acontecimentos importantes nomeadamente a evaporação da água presente no licor grosso e a combustão dos constituintes da madeira, que foram degradados e dissolvidos, durante o processo de cozimento.

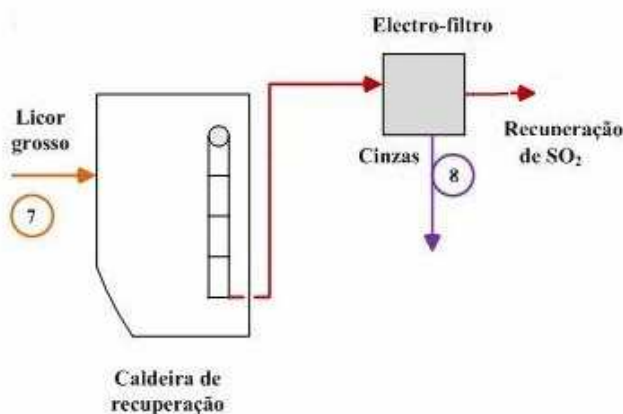


Figura 17: Diagrama da caldeira de recuperação.

Na primeira abordagem feita nesta secção, considerou-se que o caudal de cinzas que está presente no licor grosso é igual à quantidade de cinzas que são captadas pelo electro-filtro provenientes da caldeira recuperação. Os resultados obtidos para este balanço encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 18: Determinação da variação de cada elemento na caldeira de recuperação.

Corrente	W _{cinzas} (Ton/dia)	Na (g/Tad)	Mg (g/Tad)	Si (g/Tad)	K (g/Tad)	Ca (g/Tad)
7	34	631	35912	257	2544	1646
8	34	1069	48204	673	4756	3377
Variação		-438	-12291	-417	-2212	-1731

Analisando os resultados da variação, verifica-se que para todos os elementos existe geração, não estando tal facto previsto. Como já foi dito anteriormente a caldeira de recuperação é um ponto crítico da fábrica Caima, que implica a sua paragem periodicamente para limpeza, sendo portanto previsto que o balanço de massa dê uma variação positiva, traduzindo a acumulação destes elementos na caldeira.

De seguida realizou-se uma segunda abordagem em que se considerou que sendo o magnésio o elemento mais significativo, ou seja, o que entra em maior quantidade, a sua variação é nula, Tabela 19.

Tabela 19: Determinação da variação de cada elemento nesta secção.

Corrente	W _{cinzas} (Ton/dia)	Na (g/Tad)	Mg (g/Tad)	Si (g/Tad)	K (g/Tad)	Ca (g/Tad)
7	34	631	35912	257	2544	1646
8	25	796	35912	502	3543	2516
Variação		-166	0	-245	-1000	-870

Para este caso o caudal de cinzas captadas pelo electro-filtro passa a ser de 25 Ton/dia. Analisando os resultados obtidos verifica-se que todos os elementos, excepto o magnésio, ainda têm uma variação negativa, ou seja, ainda se continuava a gerar compostos inorgânicos no interior da caldeira.

Uma terceira abordagem foi feita, considerando-se que não existe variação de potássio na caldeira de recuperação, visto este ser o elemento presente em maior quantidade no licor grosso a seguir ao magnésio, Tabela 20.

Tabela 20: Determinação da variação de cada elemento nesta secção.

Corrente	W_{cinzas} (Ton/dia)	Na (g/Tad)	Mg (g/Tad)	Si (g/Tad)	K (g/Tad)	Ca (g/Tad)
7	34	631	35912	257	2544	1646
8	18	572	25781	360	2544	1806
Varição		59	10131	-104	0	-160

Para este balanço já se verifica a acumulação de sódio e de magnésio dentro da caldeira de recuperação, verificando-se no entanto para o silício e para o cálcio uma geração destes produtos.

Com base nos resultados obtidos desta simulação, verifica-se que o caudal de cinzas captado pelo electro-filtro é muito inferior ao caudal de cinzas presente no licor grosso, confirmando a acumulação de NPE's na caldeira de recuperação.

6.4.1 Simulação na caldeira de recuperação

As caldeiras de recuperação apresentam genericamente problemas operacionais, tais como emissões gasosas e depósitos nas superfícies de transferência de calor, os quais obrigam a paragens regulares para limpeza, como já foi referido anteriormente. A acumulação de NPE's pode resultar numa redução da taxa de transferência de calor, e eventual entupimento da caldeira assim como o aumento da corrosão. Os processos de corrosão são razoavelmente bem conhecidos nas diversas regiões das caldeiras. Contudo, não se pode prever com exactidão as taxas de corrosão em cada região, sendo necessário efectuar medições de amostras periódicas permitindo estabelecer taxas de corrosão médias e planear as manutenções com antecedência [45].

As influências causadas por mudanças das condições de trabalho dificilmente são estimadas com métodos simples, devido à elevada complexidade dos sistemas de recuperação. Estes problemas podem ser resolvidos através de simuladores. Também foi objectivo deste trabalho implementar um modelo matemático para a caldeira de recuperação e utilizá-lo no planeamento e na avaliação de melhorias no ciclo de recuperação. A ferramenta utilizada na implementação deste modelo de simulação foi o Aspen Plus para os processos em estado estacionário.

O licor grosso é uma suspensão constituída por água, componentes inorgânicos, lenhina e outros compostos orgânicos retirados da madeira durante o processo de cozimento. A composição exacta do licor grosso depende da espécie de madeira, do

rendimento e do tipo de cozimento aplicado, como já foi referido anteriormente. Para o caso da fábrica em estudo, o licor grosso é constituído por 56,8% de sólidos e por uma fracção líquida de cerca de 43,2% que é maioritariamente composta por água. A composição química da fracção sólida é apresentada na Tabela 21, podendo verificar-se que os lenhosulfonatos são a fracção dominante, seguida das cinzas.

Tabela 21: Com posição química da fracção sólida do licor grosso [46].

	Licor grosso (%)	Composição corrigida (%)
Cinzas (NPE's)	13,8	16,5
Lenhosulfonatos	32,9	28,1
Açúcares	9,1	11,2
Outros (Extractáveis, etc)	1,0	1,0
TOTAL (Teor de sólidos)	56,8	56,8

Uma vez que os lenhosulfonatos presentes no licor grosso não são puros, contendo compostos inorgânicos (8,2% de cinzas) e alguns açúcares (6,3%) [46], para efeitos de simulação a composição do licor grosso foi corrigida através da subtracção destes compostos, Tabela 21. A composição elementar dos lenhosulfonatos puros é apresentada na Tabela 22.

Tabela 22: Análise elementar dos lenhosulfonatos [46].

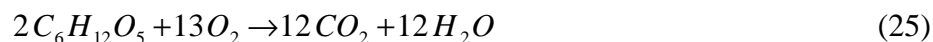
Lenhosulfonatos (%)	
C	45,0
H	6,70
S	8,51
O	39,8

Os açúcares são constituídos essencialmente por xilose ($C_5H_{10}O_5$), rhamnose ($C_6H_{12}O_5$), arabinose ($C_5H_{10}O_5$), mannose ($C_6H_{12}O_6$), galactose ($C_6H_{12}O_6$), fucose ($C_6H_{12}O_5$) e glucose ($C_6H_{12}O_6$). De modo a facilitar a definição destes compostos no Aspen Plus, estes foram agrupados nos três açúcares presentes em maior quantidade: $C_6H_{12}O_5$, $C_5H_{10}O_5$ e $C_6H_{12}O_6$, Tabela 23.

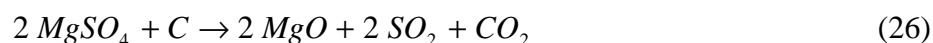
Tabela 23: Composição dos açúcares [46].

Composição (%)	
$C_6H_{12}O_5$	0,266
$C_5H_{10}O_5$	7,25
$C_6H_{12}O_6$	3,66

As reacções que ocorrem durante o processo de combustão destes três açúcares são dadas por:



Para as cinzas considera-se que os elementos magnésio, cálcio, potássio, silício e sódio são os mais significativos para o processo. Todos estes elementos entram sobre a forma de sais na caldeira, que na presença de calor e na presença de oxigénio dão origem aos óxidos correspondentes e á libertação de SO_2 . Para o caso do magnésio este pode entrar sobre a forma de $MgSO_4$, que de seguida é dividido quando a temperatura e o tempo de residência são suficientemente elevados, de acordo com a equação [13]:



A principal variável operacional numa caldeira de recuperação, Figura 18, é a quantidade de ar fornecido; tal como já foi referido anteriormente, a corrente de ar introduzida na caldeira deve ser cuidadosamente controlada para garantir a combustão completa das substâncias orgânicas contidas no licor grosso e permitir a separação e conversão integral dos compostos à base de magnésio e enxofre em MgO e SO_2 , respectivamente. Outras variáveis que também podem afectar a operação da caldeira são a composição, o teor de sólidos e a temperatura do licor grosso, assim como a pressão do pulverizador [13].

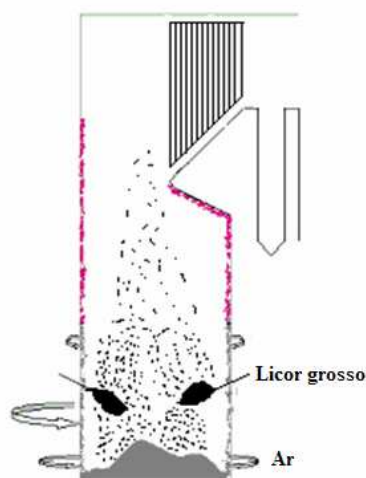


Figura 18: Representação esquemática de uma caldeira de recuperação [47].

Para o caso em estudo, injectam-se diariamente 546,5 toneladas de licor grosso na caldeira de recuperação, sob a forma de gotículas, a uma temperatura de cerca de 100°C. Alimenta-se ar aquecido a 600-700°C, sendo a temperatura de operação da caldeira de 1300°C.

De seguida apresentam-se os principais passos realizados na implementação do modelo de simulação usando o Aspen Plus:

1. Definição da caldeira como sendo um simples reactor, contendo duas correntes de entrada correspondente ao licor grosso e ao ar e uma de saída que representa todos os produtos resultantes da combustão.
2. Definição dos componentes do processo, recorrendo à base de dados presente nos Aspen Plus, identificando-se o tipo de composto assim como a sua fórmula molecular. Para os elementos que não se encontram presentes nesta base, como por exemplo os lenhosulfonatos, foi necessário defini-lo.
3. Definição das especificações das correntes de entrada, nomeadamente o caudal, a temperatura, a pressão assim como a composição de todos os componentes presentes nas correntes.
4. Definição das condições operacionais do reactor, nomeadamente a temperatura e a pressão.
5. Definição das propriedades, tendo sido escolhido como modelo ELEC-NRTL. Este software dispõe de uma base de equações termodinâmicas, devido às características específicas do licor grosso, a opção escolhida foi tratar o sistema como electrólitos.
6. Definição das reacções estequiométricas dos principais constituintes do licor grosso, nomeadamente dos açúcares, dos lenhosulfonatos e das cinzas.

O programa estava definido para efectuar balanços de massa e de energia, no entanto com os dados definidos e por falta de tempo, não foi possível concretizar este objectivo. Com a realização desta simulação pretendeu-se sobretudo dar início a um caminho que ainda se prevê ser longo, dado que existe muita falta de informação acerca dos processos de simulação sobretudo para o processo ao sulfito. Destaca-se o trabalho de modelação efectuado para uma unidade de absorção de SO₂ de uma fábrica que aplica o processo de cozimento bissulfito de magnésio, realizada por Steindl *et tal* [48].

6.5 Secção III – Lavador de cinzas, Scrubber e decantador de ácido

Como referido anteriormente a fracção sólida designada por cinzas, maioritariamente composta por óxido de magnésio, separado do caudal de gás proveniente da caldeira de recuperação, através do electro-filtro, vai ser encaminhada para uma série de tanques onde se procede à sua lavagem e à sua hidrólise dando origem ao $Mg(OH)_2$, que é de seguida introduzido no *scrubber* dando-se a absorção do SO_2 gerando-se assim o $Mg(HSO_3)_2$, Figura 19. Com esta etapa é possível extrair grande parte dos NPE's do sistema com a água de lavagem das cinzas. De seguida, o ácido de cozimento passa para o decantador de ácido onde se procede à sua purificação através de um processo de sedimentação, resultando em média diariamente um caudal ácido de cozimento de 1325 m^3 e $33,6\text{ m}^3$ de lamas (corrente 14) que têm como destino a ETAR da fábrica Caima.

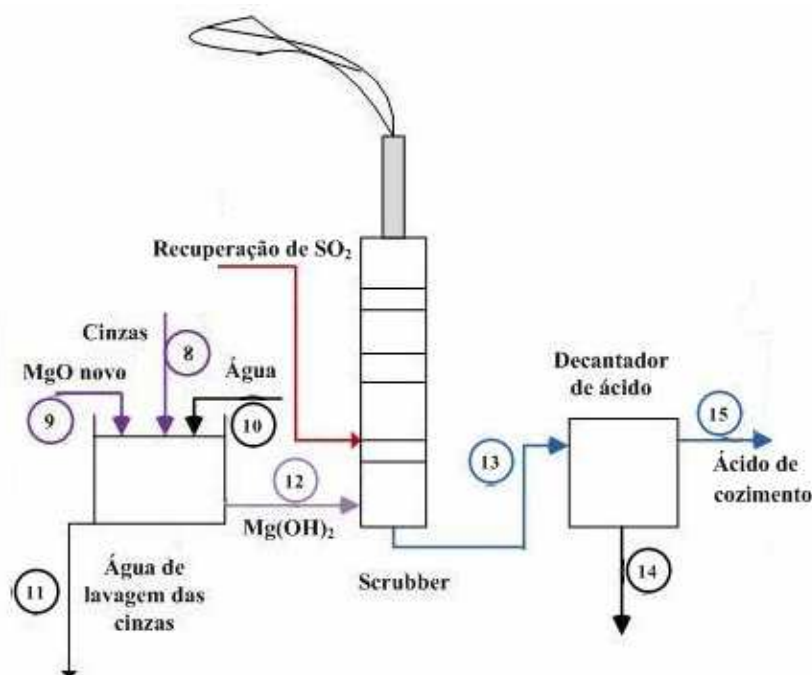


Figura 19: Diagrama da lavagem das cinzas, torre de absorção e de cantador de ácido.

Sendo conhecidos os caudais das correntes 14 e 15 (Tabela 24), assim como a composição elementar do magnésio (Tabela 11), determinou-se o caudal de cinzas presente na corrente 12, assumindo que não existe acumulação na torre de absorção.

Tabela 24: Dados necessário à determinação do caudal de cinzas da corrente número 12.

Corrente	Amostra	W_i (m^3/dia)
14	Decantador de ácido (XI)	33,6
15	Ácido cozimento (II)	1325

$$W_{cinzas,12} = \frac{W_{14} \times Y_{Mg,14} + W_{15} \times Y_{Mg,15}}{Y_{Mg,12}} \quad (27)$$

$$W_{cinzas,12} = 37,5 \text{Ton} / \text{dia}$$

Relativamente à água da rede utilizada na fábrica Caima, o valor fornecido para o teor de sólidos dissolvidos totais é de 440,0 mg/l e o *Make-up* usado para compensar as perdas de magnésio é de cerca de 6 Ton/dia, Tabela 25. Estabelecendo o balanço global às cinzas nesta secção, é possível determinar o caudal de cinzas da corrente 11 (água de lavagem das cinzas):

$$W_{cinzas,11} = W_{cinzas,8} + W_{cinzas,9} + W_{cinzas,10} - W_{cinzas,12} \quad (28)$$

$$W_{cinzas,11} = 2,58 \text{Ton} / \text{dia}$$

Através do caudal de cinzas existente em cada corrente e dos respectivos valores da análise elementar, foi possível determinar a quantidade de cada elemento presente em cada ponto de amostragem. Com base no diagrama de processo para esta secção, Figura 19, escreveu-se o balanço de massa, considerando as entradas e as saídas no lavador de cinzas, *scrubber* e no decantador:

$$W_8 + W_9 + W_{10} - W_{11} - W_{14} - W_{15} = \text{Variação} \quad (29)$$

Tabela 25: Determinação da variação de cada elemento nesta secção.

	Corrente	W_{cinzas} (Ton/dia)	Na (g/Tad)	Mg (g/Tad)	Si (g/Tad)	K (g/Tad)	Ca (g/Tad)
Entradas	8	34	1069	48204	673	4756	3377
	9	6,0	--	18890	--	--	--
	10	0,11	16	5	1	2	14
Saídas	11	2,58	33	3738	38	103	226
	14	33,6	12	1291	--	--	--
	15	1325	484	52979	--	1397	1289
Variação			556	9091	636	3257	1876

A quantidade de sódio que entra nesta secção advém principalmente das cinzas, representando 98,5% do total de sódio que entra. Analisando o resumo do balanço para este elemento, Figura 20 a), verifica-se que grande parte do sódio presente nesta secção permanece no ácido de cozimento entrando novamente no processo, cerca de 44,6%. Tanto através do processo de lavagem das cinzas como através do decantador de ácido

não é removido uma quantidade significativa de sódio, verificando-se uma acumulação também pouco significativa deste elemento, cerca de 556 g/Tad.

O teor de magnésio que entra na secção III é de cerca 67,1 kg/Tad, em que as cinzas contribuem com 71,8% e o *make-up* com 28,1% do total de magnésio que entra nesta secção, Figura 20 b), saindo cerca de 78,9% com o ácido de cozimento. Relativamente à água de lavagem das cinzas e à purga do decantador de ácido são perdidos respectivamente 5,6% e 1,9% do total do magnésio que entra nesta secção. Com a realização do balanço de massa a este elemento verifica-se uma variação positiva de cerca de 9,1 kg/Tad, representando 13,5% do magnésio que entra nesta secção. Esta acumulação significativa de magnésio pode ser explicada devido à formação de incrustações.

Relativamente ao elemento silício não foi possível fechar este balanço nesta secção devido a não estar disponível a análise elementar correspondente ao ácido de cozimento e à purga do decantador, Figura 20 c). No entanto verifica-se que a quantidade de silício que entra com as cinzas é relativamente baixa, cerca de 673 g/Tad. Mesmo sem o balanço de massa estar fechado verifica-se a existência de uma acumulação pouco significativa de silício nesta secção (≤ 636 g/Tad).

O potássio é o segundo elemento inorgânico que aparece em maior quantidade juntamente com o magnésio nas cinzas, 4,8 kg/Tad, saindo cerca de 29,4% do potássio que entra nesta secção com o ácido de cozimento, tal como acontece com os restantes elementos Figura 20 d). Com a realização do balanço de massa a este elemento verifica-se uma acumulação de aproximadamente $\leq 3,2$ kg/Tad, visto não estar disponível a análise elementar correspondente à purga do decantador de ácido.

A quantidade de cálcio que entra nesta secção, 3,4 kg/Tad, provém essencialmente das cinzas, tal como acontece com os restantes elementos, Figura 20 e), saindo grande parte com o ácido de cozimento (1,3 kg/Tad). Com a realização do balanço de massa a este elemento verifica-se uma variação positiva de cerca de 1,8 kg/Tad, que pode ser explicado devido à formação de incrustações nas tubagens e nos equipamentos.

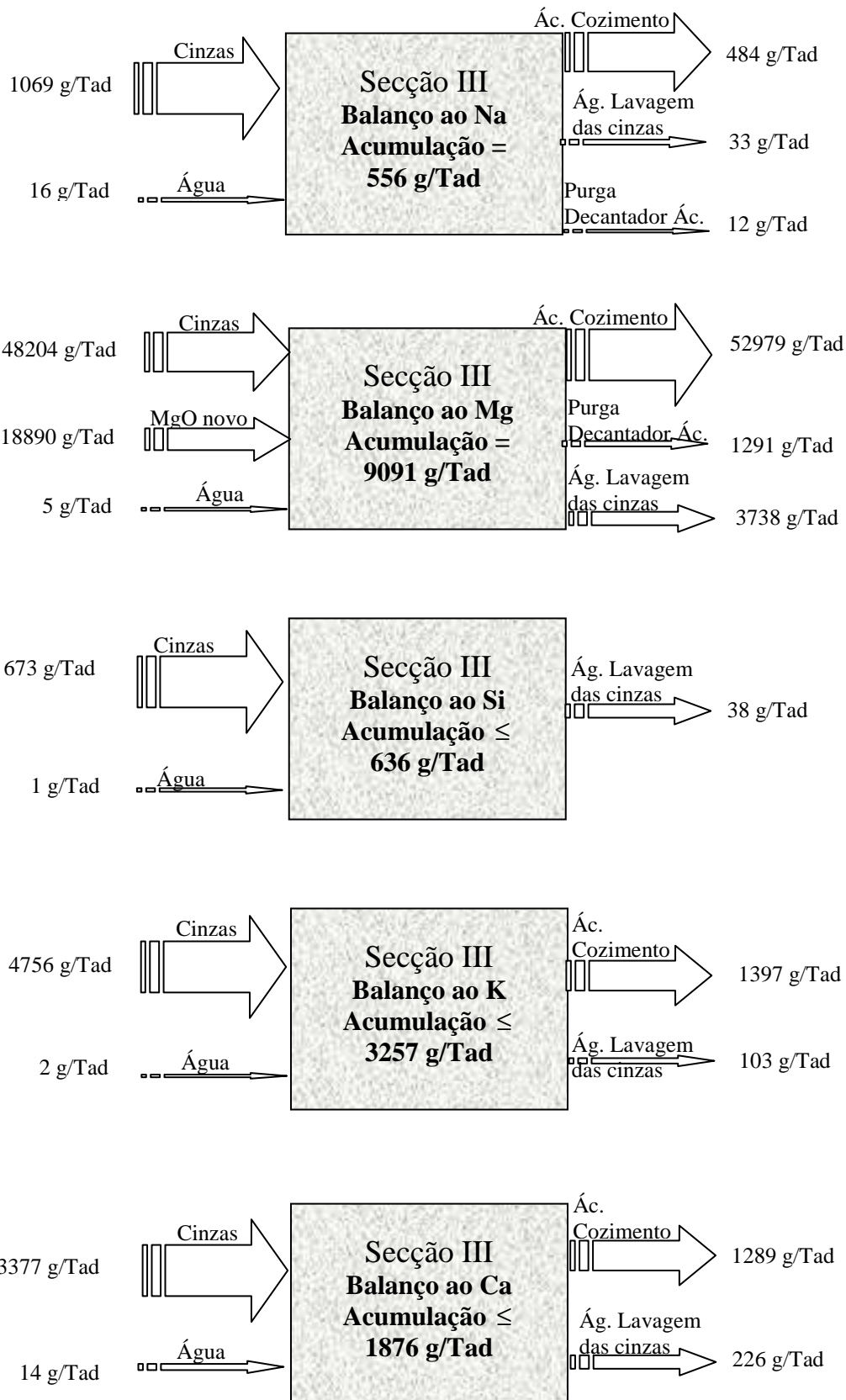


Figura 20: Resumo do balanço da Secção III: a) sódio, b) magnésio, c) silício, d) potássio, e) cálcio.

7 Conclusões e proposta de trabalho futuro

Com este trabalho pretendeu-se identificar e quantificar os NPE's existentes no cozimento e no ciclo de recuperação de químicos da fábrica Caima, que emprega o processo ao sulfito ácido à base de magnésio para a transformação da madeira de *Eucalyptus globulus* em pasta para papel. Este trabalho incidiu na realização de balanços de massa aos NPE's de modo a identificar os pontos de purga e/ou de acumulação.

Dos resultados alcançados para a secção I, que inclui o digestor, os crivos de nós e incozidos, o lavador horizontal, a prensa DPA e a unidade de evaporação, verificou-se que o elemento que se acumula em maior quantidade é o magnésio seguido do cálcio, representando cerca de 17,5 kg/Tad e 10,8 kg/Tad respectivamente. A presença do magnésio no processo é essencialmente devido ao ácido de cozimento, que contribui com cerca de 98% do total que entra, já o cálcio entra sobretudo com as aparas de madeira, cerca de 89%. Em relação ao potássio, este é o elemento inorgânico presente em maior quantidade nas aparas de madeira, 2,7 kg/Tad, representado cerca de 66% do total de potássio que entra nesta secção. Com a realização do balanço de massa a este elemento verifica-se uma acumulação de 1,5 kg/Tad. Tanto o sódio como o silício não estão presentes em quantidades muito relevantes nas diversas correntes desta secção, verificando-se que com a realização do balanço de massa a acumulação destes também é pouco significativa. Verifica-se que grande parte destes elementos saem com o licor grosso, para o processo de recuperação de químicos, fazendo com que a pasta contenha quantidades pouco significativas destes elementos, sendo uma lavagem eficaz um pré-requisito para que isto aconteça. Na realização deste balanço assumiu-se a hipótese que a composição dos rejeitados resultantes da crivagem é igual à das aparas de madeira, sendo importante em trabalhos futuros verificar a sua veracidade através da recolha de uma amostra. De modo a possibilitar uma análise mais detalhada nesta secção, também será relevante recolher informação em novos pontos de amostragem, nomeadamente do licor fino e da pasta crua antes da lavagem. Nesta secção também não foi possível introduzir no balanço a corrente *relief* por falta de informação, sendo também relevante em trabalhos futuros recolher uma amostra desta corrente.

Na secção II analisou-se o ponto mais crítico das fábricas de pasta e papel, a caldeira de recuperação. Com base nos resultados obtidos na simulação efectuada verificou-se que o caudal de cinzas captado pelo electro-filtro é muito inferior ao caudal

de cinzas presente no licor grosso, confirmando assim a presença de um ponto de acumulação com muita relevância.

Relativamente à secção III, correspondente ao processo de produção de ácido de cozimento, compreendendo o lavador de cinzas, o *scrubber* e o decantador de ácido, verificou-se que o elemento que se acumula em maior quantidade é o magnésio seguido do potássio, representando cerca de 9,1 kg/Tad e 3,3 kg/Tad respectivamente. Tal como acontece na secção I, tanto o sódio como o silício não estão presentes em quantidades muito relevantes nesta secção, verificando-se uma acumulação pouco significativa, 556 g/Tad e ≤ 636 g/Tad, respectivamente. A maior fonte dos NPE's nesta secção, são as cinzas, verificando-se que grande parte destes elementos saem com o ácido de cozimento, entrando novamente no processo com o cozimento seguinte.

Com este trabalho verifica-se que os NPE's mais relevantes são o magnésio, o cálcio e o potássio, sendo as principais consequências da acumulação verificadas a nível operacional, causando corrosão e formação de incrustações nos equipamentos o que aumenta a frequência de entupimento de tubagens e consequentemente aumenta o tempo de paragem da fábrica. Em trabalhos futuros será também relevante efectuar recolhas de amostras das incrustações formadas nestas secções de modo a possibilitar a confirmação dos resultados obtidos.

Bibliografia

- [1] Patt, R.; Kordsachia, O.; Knoblauch, J.; *Analysis of the Process and Non-process Elements in a Magnesium Bisulfite Mill*; *Das Papier* 53(5), 295-304 (1999).
- [2] CELPA, Ciclo produtivo – Caracterização da Floresta:
<http://www.celpa.pt/index.php?id=3> (consultado em 15/10/2007).
- [3] Neto, C. P.; Evtuguin, D.; V.1- Componentes Macromoleculares da Madeira In *Química de Polímeros*; Melo, J., Moreno, M., Burrows, H., Gil, M.; Imprensa da Universidade de Coimbra (2004).
- [4] Neto, C. P., Evtuguin, D., Pinto, P., Silvestre, A., Freire, C.; *Química da madeira de eucalyptus globulus: especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento*; *Pasta e Papel*, 32-43 (2005)
- [5] Hocking, M. B.; *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*; Academic Press; San Diego (1998).
- [6] Nevell, T. P., Zeronian, S. H.; *Cellulose Chemistry and its Applications*; Ellis Horwood Limited, Chichester (1985).
- [7] Sjöström, E.; *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*; 2ª Ed.; Academic Press; Orlando (1981).
- [8] Roweel, R.M.; *The Chemistry of Solid Wood*; American Chemical Society; Washington (1984).
- [9] Kennedy, J. F., Philips, Wedlock, D. J., Williams, P. A.; *Cellulose and its Derivatives: Chemistry, Biochemistry and Applications*; Ellis Horwood Limited, Chichester (1985).
- [10] Lewin, M., Goldstein I. S.; *Wood Structure and Composition*; Marcel Dekker, Inc., Nova Iorque (1991).
- [11] Budziak, C.R., Maia, C., Mangrich, A.; *Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira*; *QUIMICA NOVA*, 27(3) 399-403 (2004).
- [12] Gordy, J., E. Richmond; *Pulping Process*; United States Patent; US; No. Patent 4,259,147 (1981).

- [13] Smook, G.A.; *Handbook for Pulp and Paper technologists*; 2ª Ed.; Angus Wilde Publications; Vancouver (1992).
- [14] Steltenkamp, M. S.; *Kraft Pulping Process*; United States Patent; New York; No. Patent; 4,507,172 (1985).
- [15] Guillichsen, J., Paulapuro, H.; *Chemical Pulping in Papermaking Science and Technology*; TAPPI PRESS; USA (1999).
- [16] Pyatte, J. A., Wright, E. E.; *Kraft Pulping: A Compilation of Notes*; TAPPI PRESS; Filand (1993).
- [17] Leithem, P. C., McCleary, Wash; *Process for Acid Sulfite Digestion of Wood*; United States Patent; New York; No. Patent 4,295,929 (1981).
- [18] Casey, J. P.; *Pulp and Paper: Chemistry and chemical technology*; John Wiley & Sons; New York; 3ª Ed.; volume I (1979).
- [19] Ingruber, O. V., Kocurek, M. J., Wong, A.; *Pulping and Paper Manufacture: Sulfite Science & Technology*; 3ª Ed.; Published by the Technical Section Canadian Pulp and Paper Association; Canada (1983).
- [20] Pouseiro, L.; *Amostragem de correntes industriais e análise de elementos não processuais da produção de pasta ao sulfito ácido*; Relatório da disciplina de Seminário Industrial; Universidade de Aveiro (2006).
- [21] Biermann, C. J.; *Handbook of Pulping and Papermaking*; 2ª Ed.; Academic Press; California (1996).
- [22] Miyawaki, S., Kurosu, K., Ochi, T.; *Pulping Bleaching Process*; United States Patent Application Publication; US; No. Pub. 0246176 A1 (2007).
- [23] El- Halwagi, M. M.; *Pollution prevention through process integration* Clean Products and Processes, 5-19 (1998).
- [24] <http://aet.org> (consultado em 20/04/2008).
- [25] Axegard, P., Folke, J., Gullichsen, J., Reeve, D.; *Minimum-Impact Mill- Issues and Challenges*; In press, proceedings 1997 TAPPI International Environmental Conference (1997).

- [26] Parthasarathy, G.; Krishnagopalan, G; *Effluent Reduction and Control of Non-Process Elements Towards a Cleaner Kraft Pulp Mill*; Clean Products and Processes, 264-277 (1999).
- [27] Lovelady, E., El-Halwagi, M. Krishnagopalan, G. A.; *An Intregrated approach to the optimization of water usage and discharge in pulp and paper plants*; International Journal of Environment and Pollution (2005).
- [28] Brelid, H., Axegard, P.; *Removal of Inorganic Elements From Wood Chips*; United States Patent; US; No. Patent 7,303,649 (2007).
- [29] Jemaa, N., Thompson, R., Paleologou, M., Berry, R.M., *Inorganic Non-Process Elements in the kraft Recovery cycle: Sources, Levels, Process effects, and Options for removal*; 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Proceedings, P3.1-P3.6 (1997).
- [30] Rabelo, M., Morgado, A., Neves, J.; *Análise da influência e do acumulo dos elementos não processuais (NPE's) em sistemas de branqueamento totalmente livre de cloro (TCF): estudo de caso com fechamento do circuito*; 34º Congresso Anual de Celulose e Papel; Brasil (2001).
- [31] Salmenoja, K., Kivilinna, V.A., Hupa, M., Backman, R., *Chemical Balance of Non-Process Elements in Five Finish Pulp Mills*; International Chemical Recovery Conference; TAPPI (2004).
- [32] Taylor, K.; *Effect of Non-Process Elements on Kraft Mill Efficiency*; PAPTAC Parksville Conference (2007).
- [33] Dimian, A. C.; *Integrated Design and Simulation of Chemical Processes*; Elsevier; Amsterdam (2003).
- [34] Leiviskä, K.; *Simulation in Pulp and Paper Industry*; University of Oulu; Finlândia (1996).
- [35] <http://gtserv.lth.rwth-aachen.de/~cg/Software/ChemApp/IndexFrame.htm>
(consultado em 15/07/2008).
- [36] www.chemstations.net (consultado em 10/07/2008).
- [37] Chemstations - Chemcad version 6 User Guide.
- [38] www.prosim.net (consultado em 10/07/2008).

- [39] www.simsi.com (consultado em 10/07/2008).
- [40] www.winsim.com (consultado em 10/07/2008).
- [41] www.psenderprie.com (consultado em 10/07/2008).
- [42] Aspen Plus, version 10, volume 1, User Guide.
- [43] www.aspentech.com (consultado em 15/07/2008).
- [44] Quinta, T.; *Análise Elementar de Correntes Processuais da CAIMA – Industria de Celulose S.A.*; Relatório realizado no âmbito do projecto “ Biorefinaria: elementos não processuais no circuito de recuperação”; Universidade de Aveiro (2006).
- [45] Al-Hassan, S. J., Fonder, G. J., Singh, P. M., Salder, S. M., *Corrosion in Kraft Recovery Boilers – In Situ Characterization of Corrosion Environments*; Institute of Paper Science and Technology, Georgia (1999).
- [46] Marques, A., Evtuguin, D. V., Magina, S., Amado, F., Prates, A.; *Study on the chemical composition of sulphite spent liquor from acidic magnesium-based sulphite pulping of E. globulus*; Stockholm, Sweden, 316-319 (2008).
- [47] Fakhrai, R; *Black Liquor Combustion in Kraft Recovery Boilers – Numerical Modelling*; Tese de doutoramento; Royal Institute of Technology, Suécia (2002).
- [48] Steindl, M., Wolfinger, M. G., Friedl, A., Weber, H. K., Sixta, H., *Modeling of the Lenzing SO2 recovery process and validation with plant data*; Journal of Cleaner Production, 16(2), 208-214 (2008).

Anexos

Anexo A: Tabelas auxiliares.

Tabela A.1: Diferente tipo de condensados recolhidos nos evaporadores.

Total condensados (m ³)	Condensados limpos (m ³)	Condensados sujo (m ³)	Condensados ricos SO ₂ (m ³)
1918	1174,1	379,9	364,0

Tabela A.2: Resultados do balanço de massa efectuados aos principais elementos, para a secção I, assumindo um aumento de 10%.

	Corrente	W _{cinzas} (ton/dia)	Na (g/Tad)	Mg (g/Tad)	Si (g/Tad)	K (g/Tad)	Ca (g/Tad)
Entradas	1	14	348	1257	988	2735	11380
	2	1325	532	58277	0	1537	1418
	4	0,78	115	37	11	11	103
Saídas	3	0,014	0,36	1,3	1,0	2,8	12
	5	0,42	45	208	18	11	176
	6	0,79	154	600	22	47	93
	7	34	631	35912	257	2544	1646
Acumulação			165	22851	702	1678	10974

Tabela A.3: Resultados do balanço de massa efectuados aos principais elementos, para a secção I, assumindo um aumento de 20%.

	Corrente	W _{cinzas} (ton/dia)	Na (g/Tad)	Mg (g/Tad)	Si (g/Tad)	K (g/Tad)	Ca (g/Tad)
Entradas	1	14	348	1257	988	2735	11380
	2	1325	581	63575	0	1677	1547
	4	0,78	115	37	11	11	103
Saídas	3	0,014	0,36	1,3	1,0	2,8	12
	5	0,42	45	208	18	11	176
	6	0,79	154	600	22	47	93
	7	34	631	35912	257	2544	1646
Acumulação			214	28149	702	1818	11102

Tabela A.4: Resultados do balanço de massa efectuados aos principais elementos, para a secção I, assumindo uma diminuição de 10%.

	Corrente	W _{cinzas} (ton/dia)	Na (g/Tad)	Mg (g/Tad)	Si (g/Tad)	K (g/Tad)	Ca (g/Tad)
Entradas	1	14	348	1257	988	2735	11380
	2	1325	436	47682	0	1258	1160
	4	0,78	115	37	11	11	103
Saídas	3	0,014	0,36	1,3	1,0	2,8	12
	5	0,42	45	208	18	11	176
	6	0,79	154	600	22	47	93
	7	34	631	35912	257	2544	1646
Acumulação			68	12255	702	1398	10716

Modelação da Circulação de NPE's na Produção de Pasta Celulósica

Tabela A.5: Resultados do balanço de massa efectuados aos principais elementos, para a secção I, assumindo uma diminuição de 20%.

	Corrente	W_{cinzas} (ton/dia)	Na (g/Tad)	Mg (g/Tad)	Si (g/Tad)	K (g/Tad)	Ca (g/Tad)
Entradas	1	14	348	1257	988	2735	11380
	2	1325	387	42384	0	1118	1031
	4	0,78	115	37	11	11	103
Saídas	3	0,014	0,36	1,3	1,0	2,8	12
	5	0,42	45	208	18	11	176
	6	0,79	154	600	22	47	93
	7	34	631	35912	257	2544	1646
	Acumulação		20	6957	702	1259	10587