Eucalyptus Online Book & Newsletter

ABTCP
Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel

Celsius Degree / Grau Celsius

Os Eucaliptos e os Elementos Não Processuais na Fabricação de Celulose Kraft

Celso Foelkel

www.celso-foelkel.com.br
www.eucalyptus.com.br
www.abtcp.org.br

Setembro 2011

Agradecimentos

As florestas plantadas ajudam a conservar nossos solos, quando bem manejadas e gerenciadas. Nossas fábricas de celulose kraft também poderiam ter papel ambiental relevante pela restituição ao solo dos elementos minerais não processuais.

Esse capítulo atual é uma consequência de dois capítulos anteriores já publicados: o primeiro, em que escrevi sobre os minerais e nutrientes para as florestas de eucalipto; e o outro, sobre ecoeficiência para a redução do consumo de água e geração de efluentes em fábricas de celulose kraft de

eucalipto. Ambos são muito relacionados e levam a um fato muito conhecido na indústria de celulose, que é o acúmulo de elementos minerais nos processos fabris, conduzindo a uma série de problemas operacionais. Esses tenderão a se agravar em função do fechamento dos circuitos para mínimo consumo de água nas fábricas. Ao perderem menos contaminantes através das emissões líquidas, aéreas e pelos resíduos sólidos, esses elementos minerais tenderão a se concentrar internamente nas fábricas. O resultado é um aumento de problemas para os que operaram e gerenciam as mesmas.

Minha intenção com esse capítulo foi focar o assunto com uma visão de ecoeficiência, tentando entender as limitações, as restrições, as dificuldades, os desafios, as acomodações e até mesmo as procrastinações para que um tema tão importante como esse possa se desenvolver em velocidades mais rápidas. Por toda a imensidão de abordagens que pode ser dada a esse assunto, procurei me dedicar mais sobre conceitos que considero relevantes e ao mesmo tempo, disponibilizar uma ampla literatura para que os interessados possam ler e aprender muito sobre isso.

A busca contínua de melhores práticas e tecnologias em nossas fábricas de celulose kraft branqueada de eucalipto em relação à redução de suas emissões poluentes resultará na necessidade de se extraírem os contaminantes processuais através de formas inovadoras. O que fazer com esses contaminantes retirados ainda é uma incógnita, mas como bom agrônomo que sou, defendo a máxima: "ao solo, devemos devolver o que dele foi retirado". Algo mais ou menos de acordo com a filosofia "back to the origin". Para que isso aconteça, há ainda que se investir muito em pesquisas e em se assumirem compromissos fortes por parte dos gestores e técnicos setoriais.

Quero nesse momento agradecer a alguns autores aos quais aprendi a admirar ao ler seus artigos para aperfeiçoar meu aprendizado antes de lhes escrever esse texto. Minha gratidão e reconhecimento, pelo que publicaram e/ou ajudaram a desenvolver conhecimentos sobre o tema, aos competentes amigos Augusto Fernandes Milanez, Honghi Tran, Ronald Laauser Emunds, Marcelo Cardoso, Éder Domingos Oliveira, Márcio Dorácio Mendes; Érica Moreira; Altair Zólio, André Freddo, Ann Mounteer, Cláudia Gonçalves, Roberto Villarroel, Vera Maria Sacon, Song Won Park, Keijo Salmenoja, Esa Vakkilainen; Per Ulmgren, Daniel Moreira Saturnino, Cláudio Mudado Silva e tantos outros mais.

A todos vocês leitores, agradeço mais uma vez toda a atenção e o imenso apoio. Todos vocês nos têm ajudado - e muito - a fazer do **Eucalyptus Online Book** algo muito útil para os técnicos e interessados por esse nosso setor de celulose e papel.

A todos, um abraço fraterno e um enorme muito obrigado.

Celso Foelkel

==========

Os Eucaliptos e os Elementos Não Processuais na Fabricação de Celulose Kraft

CONTEÚDO DO CAPÍTULO

- A MADEIRA E SEU CONTEÚDO DE ELEMENTOS MINERAIS NUTRIENTES
- DEFININDO ELEMENTOS NÃO PROCESSUAIS (NPE's - "NON-PROCESS ELEMENTS")
- AS NOVAS ROTAS TECNOLÓGICAS DO PROCESSO KRAFT E O IMPACTO NA GESTÃO DOS NPE'S
- PROBLEMAS GERAIS CAUSADOS PELOS NPE's
- UM BREVE RELATO SOBRE OS PRINCIPAIS ELEMENTOS NÃO PROCESSUAIS NAS FÁBRICAS KRAFT
- OS ELEMENTOS NÃO PROCESSUAIS NO SISTEMA E CICLO DO CÁLCIO
- OS ELEMENTOS NÃO PROCESSUAIS NO SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DO LICOR PRETO
- ACERCA DA ACUMULAÇÃO E DO ENRIQUECIMENTO EM CLORETO E POTÁSSIO NO SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DO LICOR PRETO

- OS ELEMENTOS NÃO PROCESSUAIS NA LINHA DE FIBRAS
- FORMAS MAIS USUAIS DE SE COMBATER OS ELEMENTOS NÃO PROCESSUAIS NAS FÁBRICAS DE CELULOSE KRAFT
- PURIFICAÇÃO DAS CINZAS DA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO
- RECOMENDANDO AÇÕES DE PREVENÇÃO, CORREÇÃO E DESENVOLVIMENTO
- CONSIDERAÇÕES FINAIS
- REFERÊNCIAS DA LITERATURA E SUGESTÕES PARA LEITURA

A água e os sais minerais das madeiras estão e estarão sempre presentes nas nossas fábricas de celulose e de papel...

Nossa obrigação, e também compromisso, frente à Gestão para a Sustentabilidade, é encontrar maneiras seguras para se produzir celulose branqueada com processos que permitam destinar os elementos minerais nutrientes que entraram na fábrica com a madeira para uma mais ecoeficiente utilização na Natureza.

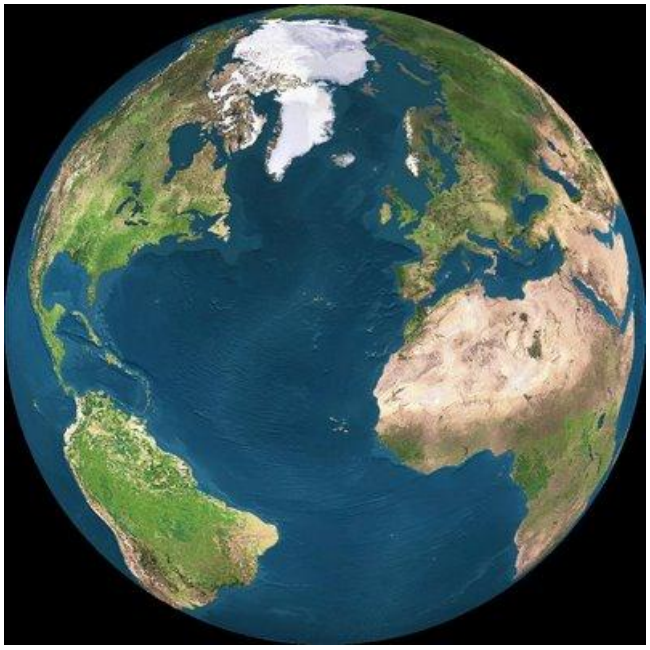
"Ao solo, o que é do solo" - não seria o mais lógico, natural e racional?

==========

Os Eucaliptos e os Elementos Não Processuais na Fabricação de Celulose Kraft

Celso Foelkel
www.celso-foelkel.com.br
www.eucalyptus.com.br
www.abtcp.org.br

A MADEIRA E SEU CONTEÚDO DE ELEMENTOS MINERAIS NUTRIENTES



A vida e o verde do planeta Terra dependem dos elementos minerais

A vida de natureza orgânica surgiu no planeta Terra a partir de uma base mineral pré-existente. Portanto, nada mais natural que os elementos minerais tomassem funções ativas para o surgimento e manutenção da vida orgânica, seja animal ou vegetal. É exatamente por essa razão que elementos minerais são considerados vitais, tanto para as plantas como para os animais. Eles tomam parte em inúmeras reações metabólicas dos seres vivos, seja como catalisadores, seja na própria formação e estrutura das células, etc. São, por isso mesmo, considerados nutrientes (ou comida) para os seres vivos. Nas plantas, sua falta limitaria ou inibiria o crescimento; por

outro lado, a sua abundância excessiva pode ser tolerada ou não pelos seres vivos. Em muitas situações, o excesso de um determinado nutriente no solo pode acarretar inicialmente um consumo de luxo (excesso de utilização do mesmo) e depois, uma fitotoxicidade.

As plantas são muito sábias dentro de seus mecanismos de absorção de nutrientes, elementos minerais ou íons do solo. Na maioria dos casos, a absorção é ativa, ou seja, a planta controla a entrada desses íons através da parede celular e da concentração osmótica em suas raízes, em processos seletivos de absorção. Dessa forma, os vegetais até mesmo podem aceitar um ligeiro excesso de nutrientes, mas definitivamente são precavidos para não absorver acima de certos limites, pois sabem muito bem que o excesso pode lhes ser problemático e tóxico. Da mesma forma que é problemática a falta desses elementos nutritivos.

Na vida real, exceto em condições muito excepcionais, os ambientes onde crescem as plantas apresentam quantidades limitadas de elementos minerais nutritivos. Existe, portanto, uma competição pelos nutrientes entre as plantas, sejam elas árvores, arbustos e até mesmo ervas daninhas. Em algumas situações típicas, como o caso de solos próximos ao mar, existe a possibilidade de excesso de íons cloreto e sódio nos solos. Nessas situações, as plantas podem acumular mais desses elementos em seus tecidos, mas isso ocorre dentro de certos limites. Há momentos, em que o excesso é tão grande que as plantas "se intoxicam", passam a sofrer de fitotoxicidade e procuram se desfazer desses elementos em excesso de alguma maneira. Isso pode acontecer pela perda de folhas, de casca, de ramos, etc. Tudo isso objetivando jogar fora excessos e restringir a transpiração de água, que é o principal vetor de entrada de água e de seiva mineral nas plantas.

As plantas, entre as quais as árvores dos eucaliptos, são muito dependentes de elementos minerais nutritivos. Na falta deles, o crescimento florestal, as propriedades dos produtos e os rendimentos das florestas serão prejudicados. É por essa razão que a fertilização das plantas de eucalipto nas plantações de florestas é considerada algo vital, desde a fase de viveiro até os primeiros meses de vida da nova floresta plantada.

As árvores de eucalipto acumulam elementos minerais em praticamente todas suas partes vegetativas: folhas, galhos, cascas, raízes e madeiras. Conforme o compartimento arbóreo, teremos a predominância de um ou de outro tipo de elemento mineral armazenado. Nas folhas, existe alta concentração de nitrogênio; nas cascas e na madeira de cálcio, potássio e cloretos; etc.

A árvore consome nutrientes do solo para seu metabolismo e os armazena na madeira, casca, raízes, galhos, folhas, etc...

A casca das árvores é muito rica em elementos minerais. Isso se deve a dois objetivos que as plantas possuem: promover a resistência da casca para torna-la rígida e protetora do lenho e também para tornar a mesma menos apetitosa e mais áspera para minimizar danos por predadores (insetos e herbívoros).

Os teores de elementos minerais nas árvores dos eucaliptos dependem de uma série de fatores, entre os quais destacamos:

- Espécie vegetal: existem espécies que são bem mais ricas em elementos minerais em seus componentes arbóreos que outras, como são os casos dos *Eucalyptus dunnii* e *E.globulus*, dentre os eucaliptos mais comercialmente plantados no Brasil.

- Clone: existe hoje uma tendência de se selecionarem clones com altas **eficiências nutricionais**, ou seja, que produzem mais peso de madeira por unidade de peso dos principais nutrientes, tais como nitrogênio (N), potássio (K), cálcio (Ca) e fósforo (P), presentes na constituição da madeira.

- Idade: em árvores de idades mais avançadas tendemos a encontrar maiores concentrações de elementos minerais, já que essas árvores procuram acumular extrativos e substâncias de reserva (resinas, minerais, etc.) em seus elementos anatômicos que possuem essa função de reserva ou de proteção (parênquimas, tiloses em vasos, etc.).

- Genética: conforme o potencial genético de cada indivíduo, ele tende a demandar mais ou menos nutrientes para seu metabolismo e reservas.

- Ritmo de crescimento: em geral, quanto maior o ritmo de crescimento e o rendimento florestal de uma árvore, mais eficiente ela é em termos de consumo e uso de nutrientes (maior eficiência nutricional). Isso significa que ela produz mais madeira a partir de uma mesma quantidade unitária do elemento mineral nutritivo.

- Eficiência nutricional: existem variedades, clones e espécies com diferentes potenciais de eficiência no uso dos nutrientes para formação de massa celular.

- Disponibilidade dos nutrientes no solo: a riqueza dos solos colabora (até certos pontos limites) para que as plantas absorvam e se enriqueçam em elementos minerais em seus diversos compartimentos vegetais.

- Disponibilidade e absorção de água pelos vegetais: a água é o veículo de transporte dos elementos minerais para o interior das árvores, apesar dessa absorção ser em parte seletiva e não tão somente passiva. Na falta de água, a absorção de íons dissolvidos é restringida, da mesma forma que o crescimento das plantas. A concentração osmótica no interior das células tende a aumentar.

Os elementos minerais em sua maior parte podem ser separados pela queima da biomassa florestal, resultando em cinzas. O material acinzentado/esbranquiçado que sobra após a queima da fração orgânica da madeira é denominado de cinzas. Ele corresponde a cerca de 0,2 a 1,1% do peso seco da madeira original; ou entre 2 a 10% do peso seco da casca original das árvores do eucalipto. Percebe-se desses valores que a casca é muitíssimo mais rica em elementos minerais do que a madeira. Quando a casca é removida da floresta junto com as toras de madeira do tronco, estaremos exportando significativas quantidades de minerais que as árvores removeram dos solos florestais.

Por outro lado, como a casca está presente em proporções variáveis nos cavacos de madeira utilizados no processamento kraft para obtenção de celulose para papel, essa casca contaminante é definitivamente indesejável e inapropriada. Quanto maior for o teor de casca junto à madeira, maiores serão os efeitos indesejados na acumulação de elementos minerais no processamento industrial da celulose kraft.

As cinzas da biomassa vegetal em geral possuem esses elementos minerais na forma de óxidos e carbonatos. Entretanto, as cinzas são pobres

em nitrogênio, apesar de esse elemento ser bastante abundante na madeira e na casca. Isso se deve ao fato do nitrogênio ser perdido para o ar residual de combustão como óxidos de nitrogênio durante a queima da biomassa vegetal.

Os elementos minerais representam entre 50 a 65% do peso seco das cinzas, seja no caso das madeiras ou cascas dos eucaliptos. Os restantes são óxidos e carbonatos. Dentre os inúmeros elementos minerais das cinzas, os mais abundantes são: potássio, cálcio e cloreto. Somente esses três elementos juntos representam entre 50 a 70% do total dos elementos minerais das cinzas.

Casca e cavacos de madeira de eucalipto – fontes principais de entrada de minerais nas fábricas de celulose

Imaginem amigos, para a produção de celulose kraft branqueada de eucalipto se consomem entre 3 a 3,6 metros cúbicos de madeira sólida (cerca de 1,8 toneladas absolutamente secas). Portanto, entram na fábrica cerca de 3 a 6,5 quilogramas só de elementos minerais apenas na composição da madeira. Isso equivale a 5 a 10 kg de cinzas totais. Além disso, temos as cinzas e elementos minerais que entram junto com a casca contaminante, que são bastante expressivos como veremos mais adiante.

Apesar de essas quantidades parecerem pequenas, os elementos minerais das árvores têm-se tornado cada vez mais problemáticos para as operações industriais de conversão de madeira a celulose kraft. As fábricas de celulose e papel conhecem muito bem esses problemas, pois são inúmeras as ocorrências de situações indesejáveis que resultam do acúmulo desses elementos ao longo do processo industrial de produção. Esse será basicamente o tema central desse capítulo do Eucalyptus Online Book. Trata-se ainda de uma continuação do que já foi discutido em alguns dos capítulos dessa série de nosso livro virtual, ou seja:

Capítulo 01: Casca da árvore do eucalipto: Aspectos morfológicos, fisiológicos, florestais, ecológicos e industriais, visando à produção de celulose e papel.

Capítulo 02: Minerais e nutrientes das árvores dos eucaliptos: Aspectos ambientais, fisiológicos, silviculturais e industriais acerca dos elementos inorgânicos presentes nas árvores.

Capítulo 23: Utilização dos conceitos da ecoeficiência na gestão do consumo de água e da geração de efluentes hídricos no processo de fabricação de celulose kraft de eucalipto.

Nesses capítulos, discorremos sobre os minerais nas madeiras e nas cascas dos eucaliptos, dentre outras temáticas abordadas. Também discutimos sobre em como as tendências tecnológicas atuais de fechamento de circuitos agravarão a problemática dos elementos minerais nas fábricas. No capítulo presente, falaremos sobre as inúmeras interferências causadas pelos elementos minerais no processo de fabricação de celulose kraft branqueada de eucalipto. Entretanto, não escreveremos sobre como a presença desses elementos minerais afetam as propriedades físicas e

mecânicas das celuloses e dos papéis: isso será tema de outro capítulo, a ser escrito mais tarde. Antes de falarmos sobre problemas e consequências, é importante que conheçam mais sobre as quantidades desses elementos minerais nas madeiras e cascas dos eucaliptos. Isso já foi visto nos dois primeiros capítulos mencionados, mas reforçaremos com uma reapresentação, pela importância que consideramos ter isso para esse presente capítulo.

Faixas mais usuais de elementos minerais em madeiras de eucaliptos (base peso absolutamente seco)

	Faixa de Amplitude	Valores mais frequentes
Teor de Cinzas	0,2 a 1,1 %	0,3 a 0,6 %
Elementos minerais, em ppm		
N	600 - 2.500	1.200 – 1.500
P	50 - 300	150 - 200
K	500 – 1.500	600 – 1.300
Ca	400 – 2.000	400 - 900
Mg	100 - 500	130 - 300
Fe	5 - 90	10 - 30
Al	20 - 150	30 - 70
Si	15 - 150	15 - 80
Cl^-	150 – 1.500	250 - 600
Na	80 - 600	120 - 400
Mn	15 - 100	12 - 50
Cu	1 - 8	1 - 5
Ni	0,3 - 10	4 - 5
Co	10 - 40	15 - 20
Zn	1,5 - 8	2 - 6
Pb	3 - 10	2 - 5
Ba	2 - 30	10 - 15
Mo	1,5 - 10	2 - 4
Cr	15 - 40	15 - 25
Cd	1 - 5	2 - 3
Ti	0,2 – 0,5	0,2 – 0,3
V	0,2 – 0,8	0,3 – 0,5
Proporção de elementos minerais tais quais nas cinzas da madeira (exceto N)		50 - 65%

Ingressos diários típicos de minerais via madeira em uma fábrica de celulose kraft branqueada de eucalipto (em gramas por adt celulose – "air dry ton")

Elementos ou Cinzas	Ingresso de elementos minerais nutritivos na composição estrutural dos cavacos de madeira em uma fábrica de celulose kraft branqueada (em gramas por adt celulose - "air dry ton")
Cinzas	5.000 a 10.000
Elementos minerais nas cinzas da madeira (exceto N)	3.000 a 6.500
N	2.000 – 2.800
P	250 - 350
K	1.050 – 2.300
Ca	700 – 1.600
Mg	230 - 550
Fe	15 - 55
Al	50 - 125
Si	25 - 150
Cl^-	450 – 1.100
Na	200 - 700
Mn	20 - 90
Cu	1,5 - 10
Ni	7 - 10
Co	25 - 35
Zn	3,5 - 11
Pb	3,5 - 10
Ba	15 - 25
Mo	3,5 - 7
Cr	25 - 45
Cd	3,5 – 5,5
Ti	0,4 – 0,6
V	0,6 – 1,0

Madeira suja – cavacos contaminados com terra e casca – a perversa lógica para aumento dos NPE's nas fábricas

Faixas mais usuais de elementos minerais em cascas de eucaliptos (base peso absolutamente seco)

	Faixa de Amplitude	Valores mais frequentes
Teor de Cinzas	2 a 10 %	3 a 8%
Elementos minerais, em ppm		
N	1.200 - 2.500	1.400 – 1.800
P	250 - 500	300 - 400
K	1.500 – 7.000	2.500 – 5.500
Ca	6.000 – 25.000	8.000 – 15.000
Mg	1.200 – 3.000	1.500 – 2.800
Fe	90 - 180	120 - 150
Al	50 - 100	60 - 70
Si	20 - 50	30 - 40
Cl^-	150 – 600	250 - 450
Na	300 - 600	400 - 500
Mn	500 – 1.200	900 – 1.100
Cu	15 - 25	18 - 22
Ba	20 - 70	40 - 60
S	100 - 250	130 - 160
B	8 - 15	10 - 12
Proporção de elementos minerais tais quais nas cinzas da casca (exceto N)		50 - 65%

==========

DEFININDO ELEMENTOS NÃO PROCESSUAIS (NPE's - "NON-PROCESS ELEMENTS")

Madeira, casca e terra são fontes de NPE's nas fábricas de celulose kraft

Definem-se Elementos Não Processuais (NPE's) na produção de celulose kraft a todos os elementos minerais que entram na fábrica de celulose e que não possuem função operacional em termos de polpação, branqueamento e recuperação do licor, sendo, portanto elementos sem utilização prática no processamento industrial.

Apesar de o cálcio ser elemento vital no ciclo de recuperação do cálcio (caustificação e forno de cal), o cálcio que entra com a madeira é considerado excedente e inadequado para a fábrica. Por essa razão, todas as quantidades de cálcio que entram na fábrica com a madeira, casca, água e alguns insumos químicos (além das fontes de reposição de cálcio na recuperação) são consideradas como sendo NPE's. Assim, o cálcio que usualmente traz problemas fora do ciclo do cálcio no sistema de recuperação é também classificado como elemento não processual; está clara a razão dessa classificação para o cálcio?

Definitiva e claramente, a maior fonte de elementos não processuais nas fábricas de celulose são os cavacos de madeira, sendo que esses NPE's são na verdade os nutrientes presentes na composição da madeira e de suas contaminações com casca. Além disso, a madeira alimentada nas fábricas

traz outras contaminações como folhas, galhos, terra, areia, água, etc. Tudo isso serve para colocar mais desses elementos para dentro das fábricas.

Os elementos não processuais acabam se concentrando (ou acumulando) no processo industrial, frente aos processos cada vez mais fechados das fábricas (mínimas perdas). Eles são causas diretas de uns cem números de problemas nas fábricas, dentre os quais citamos como principais:

- Perdas de produção devido a paradas para limpezas, manutenções, etc.;
- Perdas de qualidade dos produtos finais e intermediários do processamento;
- Aumento de consumos de produtos químicos e de energia;
- Incrustações e depósitos seríssimos, em geral em linhas, telas, peneiras, caixas de vácuo, etc.;
- Perdas na capacidade operacional de importantes setores da fábrica, como caldeira de recuperação kraft, forno de cal, digestor, branqueamento, etc.;
- Carga morta a ser manuseada, estocada e gerenciada em licores, lama de cal, cal virgem queimada, etc., etc.

Apesar da madeira e de suas contaminações serem as principais fontes desses elementos nas fábricas, existem outras fontes importantes, tais como:

- Água industrial de processo;

- Produtos químicos comprados para reposição de perdas do processo ou para "make up" de químicos - (cal, carbonato de cálcio, sulfato de sódio);

- Produtos químicos usados diretamente no processo industrial (soda cáustica, antraquinona, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, silicatos, etc.);

- Aditivos de forma geral (antiespumantes, anti-incrustantes, anti-"pitch", etc.);

- Reciclagens internas de efluentes e filtrados para inúmeros fins entre os quais para lavagem de toras e de polpas, de pátios e canaletas, de tanques, etc.;

- Queima de resíduos na caldeira de recuperação (por exemplo: lodo biológico do tratamento de efluentes e gases não condensáveis concentrados);

- Queima de resíduos no forno de cal (por exemplo: serragem de madeira e gases não condensáveis concentrados);

- Combustíveis (por exemplo: óleo combustível utilizado na caldeira de recuperação e forno de cal);

- Degradação do material construtivo e de equipamentos das fábricas (corrosão, abrasão, erosão, etc.);

- Sulfato ácido gerado como resíduo do processo de fabricação de dióxido de cloro e usado como fonte de reposição de sódio e de enxofre em muitas fábricas;

- Etc.

Até recentemente, os NPE's eram quase que exclusivamente associados à madeira que entrava nas fábricas para ser convertida em celulose. Atualmente, esse conceito evoluiu e ganhou maior amplitude, pois com o fechamento dos circuitos das fábricas, todo lixo químico que entra pelas portas do processo pode-se acumular no mesmo. Como as portas de saída de resíduos são cada vez mais escassas e controladas, esses elementos considerados como lixos ("chemical trashes") também se acumulam e se concentram nos fluxos de licores e filtrados.

Quando os NPE's atingem níveis de concentrações críticos (em geral próximos aos pontos de solubilização, volatilização, fusão ou cristalização, etc.), eles podem trazer graves, e às vezes inimagináveis, problemas para as

operações das fábricas. Afetam diretamente as operações, a produtividade, a produção final vendável, as qualidades e os custos de produção.

Perda de cinzas - portanto de NPE's - via chaminés de gases de exaustão das caldeiras de recuperação são coisas do passado – assim espero eu!!

Os NPE's são empiricamente divididos em grupos, conforme sua abundância ou em sua solubilidade em soluções alcalinas. A classificação mais usual é com base na sua solubilidade em soluções aquosas a altos pH's:

- Elementos altamente solúveis em condições alcalinas e que por essa razão podem-se acumular até mesmo indefinidamente nos processos: potássio (K) e cloreto (Cl^-).

- Elementos parcialmente solúveis em pH's alcalinos, mas que se podem precipitar nessas condições quando atingem níveis críticos de concentrações: alumínio (Al), silício (Si), bário (Ba) e fósforo (P).

- Elementos insolúveis em condições alcalinas e que por isso podem ser precipitados como cristais ou sólidos amorfos e removidos por filtração, decantação ou centrifugação. O ponto mais comum para essa remoção é a purificação do licor verde e pela remoção dos resíduos conhecidos como "dregs" e "grits", no setor de caustificação da fábrica. Exemplo: cálcio (Ca), magnésio (Mg), ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu), cádmio (Cd), etc.

Os NPE's são também separados e identificados conforme o ponto onde se acumulam:

- No sistema de licores (branco, verde e preto): K, Cl^-, Si, Al;

- No sistema do ciclo do cálcio: Mg, Al, P, Mn, Fe, Si, etc.

Outra forma de se classificar os NPE's é quanto à sua abundância nos sistemas industriais de celulose kraft. Essa abundância é resultante de duas coisas: quantidades de entrada e fatores de acumulação em algumas partes do processo fabril. São definidos três classes de NPE's por essa maneira:

- Microelementos não processuais: Ca, K, Cl^-, Si, P, Mg, Mn e enxofre (S);
- Microelementos não processuais: Cu, Fe, Al, Ba;
- Elementos-traços: Cromo (Cr), Níquel (Ni), Cobalto (Co), Titânio (Ti), Molibdênio (Mo), Vanádio (V), Boro (B).

Finalmente, uma quarta forma de se classificar os NPE's é quanto à sua capacidade de acumulação:

- Alta acumulação: K, Al, Si, Cl^-;
- Baixa acumulação e fácil remoção: Ca, Mg, P, Mn.

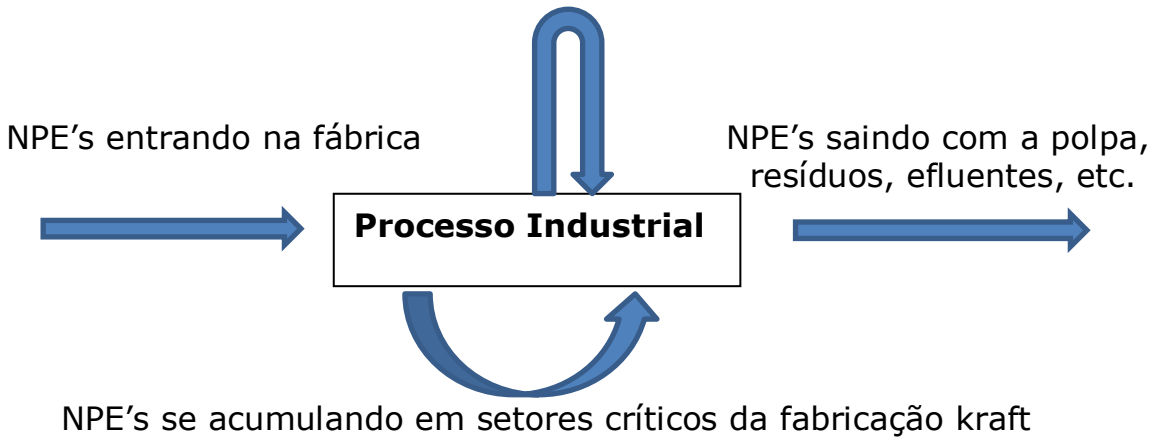
A grande questão nos dias de hoje, em praticamente todas as fábricas de celulose kraft, sejam de polpa branca ou não branqueada, com quaisquer que sejam as matérias-primas fibrosas, consiste em se ter mecanismos de eliminação e de prevenção contra a ação prejudicial dos elementos não processuais. Exatamente por essa razão, há necessidade de se medir frequentemente esses NPE's e sua acumulação nos processos industriais. Os balanços de materiais são considerados ferramentas importantes para se detectarem os momentos de perigo ao processo. Os balanços de massa, as identificações dos fluxos e dos pontos de concentração vão oportunizar estabelecerem-se simulações, otimizações e programas de prevenção e de limpezas/purgas nos processos. Além disso, é possível se identificar com clareza os pontos de acumulação e de enriquecimento desses elementos, o que favorece as ações preventivas e corretivas de manutenção/operação a tempo de evitar ocorrências generalizadas de incrustações, entupimentos, acidentes, etc.

Atualmente, não há como se gerenciar uma fábrica moderna de celulose kraft sem se preocupar com as respostas a questões como:

- Como entram os NPE's na fábrica?
- Como eles saem da fábrica?

- Quais os elementos mais críticos para nossa fábrica?
- Onde eles se acumulam no processo?
- Quais os pontos mais sensíveis e problemáticos a serem gerenciados?
- Quais as concentrações críticas e em cada ponto?
- Quais as condições críticas que favorecem esses problemas (pH's, temperaturas, concentrações, consistências, etc.);
- Quais os comportamentos de cada um dos NPE's críticos? Isso é válido para: química, reologia, interações com as fibras celulósicas, interações com os componentes dos licores e filtrados, com a suspensão ou massa fibrosa, etc.
- Quais os processos de competição e interação que acontecem entre os distintos NPE's?
- Como eliminar os NPE's do processo?
- Como prevenir suas ações prejudiciais?
- Como minimizar a entrada, presença, concentração e acumulação processual dos mesmos?
- Etc.

<u>Essa é a vida real dos dias de hoje:</u>



==========

AS NOVAS ROTAS TECNOLÓGICAS DO PROCESSO KRAFT E O IMPACTO NA GESTÃO DOS NPE'S

As interações Fábricas/Florestas são cada vez mais vitais

As novas gerações de fábricas de celulose kraft são fortemente orientadas para reduções nos consumos de água e energia e para minimizações nas gerações de efluentes e de perdas de resíduos como emissões aéreas, poluições diversas, etc. Há uma busca contínua para redução dos impactos ambientais das fábricas kraft, para máximas ecoeficiências e mínimas gerações de poluentes.

Entretanto, não existe até o momento, a fábrica de celulose kraft branqueada com emissão poluente zero, seja na forma de efluentes líquidos, poluentes aéreos ou de resíduos sólidos. O que se tem notado é um deslocamento do que até recentemente saia como poluição hídrica ou aérea para a forma de resíduos sólidos. Esses são menos impactantes e mais fáceis de serem retirados, processados, reciclados, dispostos em aterros e gerenciados.

O fechamento dos circuitos das fábricas kraft foi gradualmente aumentando os problemas das mesmas com relação aos NPE's, visto que isso favorece a sua acumulação nos processos industriais. Outra consequência dessa acumulação foi a necessidade de serem desenvolvidos outros produtos químicos para combater e/ou minimizar esses problemas, tais como: quelantes, sequestrantes, eliminadores de cristais, produtos anti-incrustantes, antiespumantes, etc. Com isso tudo, a complexidade química aumentou no mesmo nível que aumentaram as concentrações e as dificuldades para se resolverem esses problemas.

Outro fator que agregou enorme complexidade e potencializou esses problemas tem sido recirculações e reusos internos de efluentes setoriais, filtrados, concentrados da evaporação, etc. Até mesmo certos resíduos sólidos e gasosos vêm sendo reintroduzidos nos sistemas para sua

eliminação, como é o caso do lodo biológico e dos GNC's (Gases Não Condensáveis), sendo queimados na caldeira de recuperação ou no forno de cal.

A fabricação de celulose kraft branqueada que até a poucas décadas utilizava entre 50 a 150 metros cúbicos de água por tonelada de celulose produzida, hoje consegue fazer isso com cerca de 25 a 35. Existe intensa reciclagem de filtrados internos, condensados da evaporação, até mesmo de efluentes tratados ou semi-tratados. Águas servidas são usadas para lavagem de toras, polpa, lama de cal, "dregs"/"grits", etc., etc. Também as diluições e acertos de consistência são hoje feitos em inúmeras situações com águas recuperadas. Isso tem sido fantástico para a ecoeficiência dos processos, mas tem ocasionado novos desafios a serem solucionados.

Em curtíssimos prazos, as fábricas de celulose modernas e estado-da-arte deverão fechar ainda mais seus circuitos de águas e suas perdas através de emissões atmosféricas. Isso é absolutamente necessário frente aos conflitivos usos pela água e pelas demandas por ar mais limpo na atmosfera. Colaborarão para intensificar isso as convenções internacionais frente às mudanças climáticas, biodiversidade, consumo consciente, etc.

As expectativas são de fábricas com menos de 15 m³ de geração de efluentes por tonelada de celulose branqueada produzida, em menos de uma década em relação ao momento presente.

A solução tecnológica que vem sendo praticada é a remoção dos NPE's nos seus pontos de acumulação no processo. São as conhecidas tecnologias

tipo “kidney”, ou ainda chamadas de “rins purificadores”. O objetivo é se encontrar os pontos de acumulação de determinados NPE’s no processo e se remover os mesmos setorialmente através de engenhocas criativas ou até mesmo de formas tradicionais de remoção que podem ser modernizadas e aperfeiçoadas (exemplo: a filtração do licor verde para eliminação dos “dregs”). Isso tem originado uma busca frenética para novos rins e até certo ponto com inúmeros casos de sucessos.

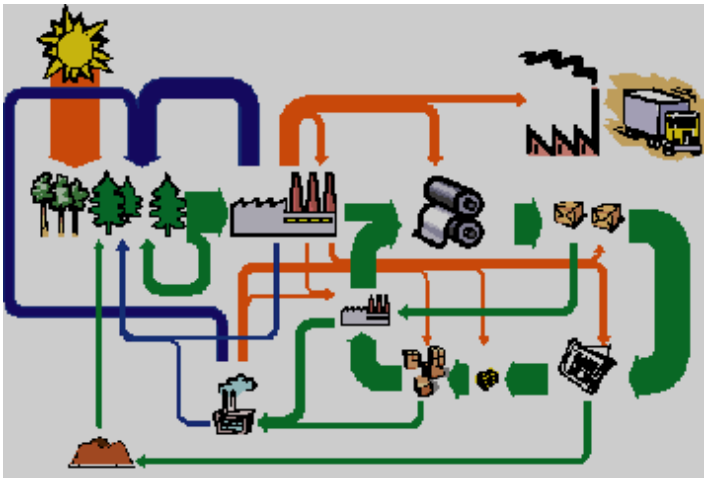
O próximo desafio (já em curso) será encontrar utilizações industriais, agrícolas, florestais ou mesmo domésticas para os resíduos eliminados por esses “kidneys”. Para mim, nada mais lógico e desejável que os nutrientes das florestas, que passaram a receber o nome pomposo de “Elementos Não Processuais”, retornem para as florestas ou solos agrícolas. Ou então que possam dar origem a novos produtos e matérias-primas em outras cadeias produtivas. Eles certamente merecem essa oportunidade, pois serem jogados fora como lixo ou poluição é algo injusto e perverso para esses elementos.

Cinzas de NPE’s e solos – complementos naturais e ambientalmente corretos

==========

PROBLEMAS GERAIS CAUSADOS PELOS NPE's

Os trabalhos científicos publicados até hoje sobre os NPE's no processo kraft reportam que quase 70% dos elementos estranhos e indesejáveis às operações das fábricas de celulose provêm da madeira. Já vimos, mas vale a pena repetir, que os NPE's são causadores de problemas geralmente associados a incrustações, depósitos, corrosão, entupimentos, perdas de produção, aumento do consumo de insumos químicos e de energia, causam dificuldades operacionais (reduzem a eficiência operacional) e elevam custos de produção. Isso sem nos esquecermos de que correspondem a uma carga morta e sem uso no processo, que precisa ser aquecida, movimentada, estocada e gerenciada.

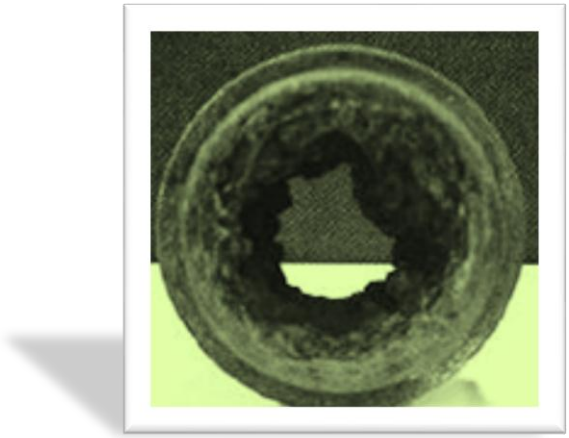


Ciclos internos em fechamento de circuitos: Warnqvist, 1999

Vamos a seguir descrever com alguma brevidade alguns dos principais problemas causados pelos NPE's, já que eles terão destaque maior em outras seções desse capítulo.

Praticamente, todos os problemas derivados dos NPE's nas operações industriais caem dentro dos seguintes grupos principais de situações indesejáveis:

- Incrustações e depósitos



Esses problemas ocorrem tanto na linha de fibras (digestores, lavadores, torres, difusores) como no sistema de recuperação do licor (evaporadores, caldeiras, forno de cal). São também comuns as incrustações em trocadores de calor, ciclones, caixas de vácuo, chuveiros, feltros, etc. As principais incrustações na linha de fibras são as de carbonato de cálcio, sulfato de bário, oxalato de cálcio, fosfato de cálcio e/ou magnésio, bem como as de silicato de alumínio, aluminato de sódio, etc.

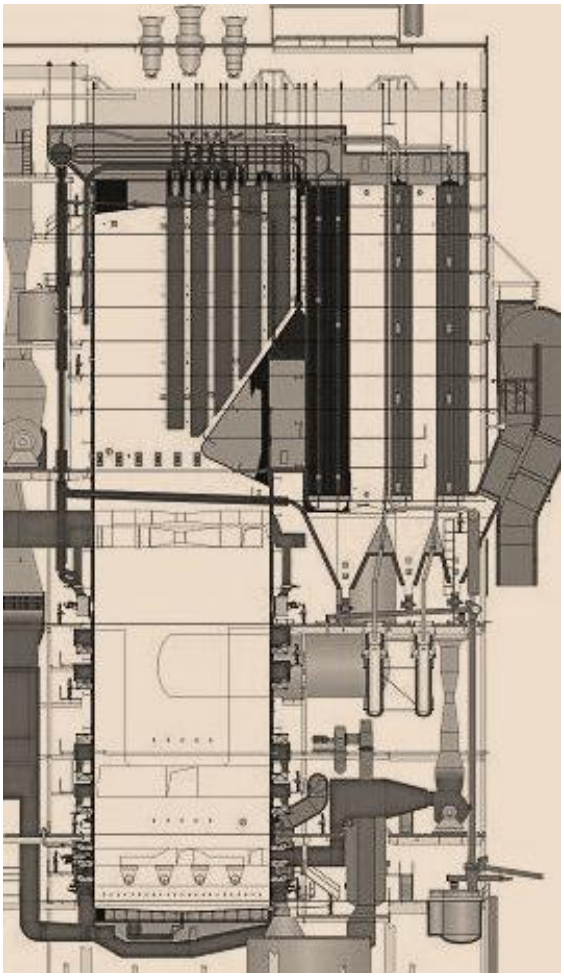
Em geral, as incrustações se formam a partir de soluções superconcentradas ou saturadas, que sofrem algum tipo de choque de temperatura ou de pH, o que causa uma desestabilização da solução e promove-se a deposição de material nas formas cristalinas e/ou amorfas.

As incrustações e deposições carregam junto aos elementos minerais, uma série de outros compostos como lignina, carboidratos caramelizados, resinas, tenso-ativos, etc. Enfim, uma situação típica de lixo químico que pode ser sólido e rígido ou pegajoso e pastoso. Há para todos os gostos, preferências e aparências.

No sistema de recuperação do licor, os depósitos mais comuns ocorrem no interior das caldeiras e são de sais de potássio e de cloretos. Esses sais formam misturas eutéticas com outros sais e entopem a caldeira devido ao menor ponto de fusão das cinzas depositadas.

Misturas eutéticas são misturas de dois ou mais compostos químicos sólidos (como se fosse uma liga) nas quais o ponto de fusão (ou cristalização) é o mais baixo de todos os constituintes e todos eles se cristalizam ou se fundem simultaneamente.

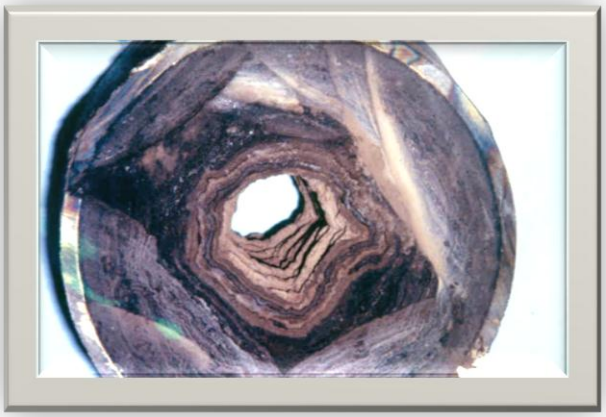
Essas cinzas se melam e depois se solidificam em pedras que atrapalham os fluxos de gases e as trocas térmicas. Com isso, reduzem-se as eficiências, rendimentos e produtividade do sistema de recuperação do licor preto.



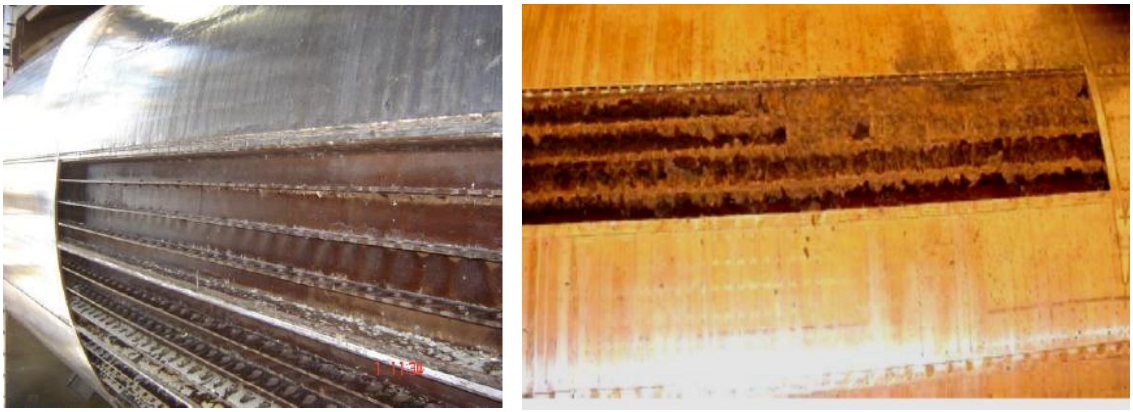
Caldeira de recuperação kraft é palco de inúmeros depósitos químicos em sua parte interna

Existem ainda depósitos químicos nos sistemas de licores, sendo os mais comuns os de sulfato de cálcio e de pirssonita [$Na^2CO^3.CaCO^3.2H^2O$]

no sistema do licor verde. Na evaporação do licor preto são comuns os depósitos de alumino-silicatos, muito difíceis de serem removidos.



Tubo obstruído por incrustações químicas precipitadas



Depósitos de $CaCO^3$ em filtro lavador de polpa (Meirelis e colaboradores, s/d)

Toda incrustação em fase líquida ocorre quando a solução vai-se saturando em um determinado sal (orgânico ou inorgânico) até que seja ultrapassado o limite de solubilidade do composto em determinadas condições de temperatura ou pH. Muitas vezes, esse limite não foi ainda atingido, mas a solução se resfria abruptamente e a nova situação favorece o depósito, pois a nova temperatura resulta em menor ponto de solubilidade para esse sal. É comum que a solubilidade dos sais seja afetada com a temperatura. A maioria dos sais necessita de menores temperaturas para se precipitar em uma determinada concentração na solução. Entretanto, há situações em que ocorre o oposto disso. É o caso do carbonato de cálcio, que apresenta solubilidade reversa em relação à temperatura. Isso ocorre quando a solubilidade decresce com o aumento de temperatura.

Outra situação comum é o sal estar solubilizado em uma determinada condição de pH e vir a se precipitar quando o pH se altera por uma lavagem de polpa ou troca de filtrado. Enfim, as mudanças bruscas de temperatura e de pH colaboram para que os sais de soluções em concentrações próximas aos seus limites de solubilidade venham a se precipitar.

- Contaminações do sistema e dos produtos com sujeiras processuais

Os NPE's se aglutinam com resinas, ácidos graxos, lignina, açúcares e outros compostos, formando complexas misturas de aspecto escuro, feio, sujo, com certa pegajosidade. Contaminam por isso mesmo as polpas, licores, feltros, telas, peneiras, etc. Causam perda de qualidade da celulose branqueada, aumentam a demanda química em insumos para cozimento e branqueamento, causam aumento da reversão de alvura das polpas finais, etc. Além disso, dificultam as operações e reduzem a eficiência operacional. Os conhecidos sabões de cálcio sujam praticamente todo o sistema da linha de fibras, prejudicando a qualidade do produto e exigindo frequentes paradas para limpeza de equipamentos.

- Consumos adicionais de insumos químicos e de energia

Os elementos não processuais consomem insumos químicos por reações diretas com eles, além de exigirem sobre-dosagens dos mesmos para minimizar seus efeitos perversos devido às sujeiras que causam. Isso é comum tanto no cozimento como principalmente no branqueamento da polpa. Os NPE's escurecem a polpa e aumentam o "carry-over" ou arraste de materiais, os quais consumirão mais insumos químicos e energia. Como exemplo: material orgânico de lignina arrastado com a polpa pelas dificuldades em se lavar a mesma devido às peneiras parcialmente entupidas por incrustações de NPE's.

- Carga mineral morta

É incrível a quantidade de inertes que acompanham a cal, a lama de cal, a cinza da caldeira de recuperação, os licores branco, verde e preto, etc.

O teor de cal útil ou efetiva da cal queimada raramente ultrapassa 90-95%, enquanto a atividade do licor branco dificilmente supera 83%.

- Corrosão de equipamentos

As necessidades de constantes limpezas químicas e mecânicas, bem como a própria agressão química dos sais de NPE's afetam a vida útil dos equipamentos. Também se deve recordar que as camadas de incrustações que se formam sobre ou no interior das tubulações de troca térmica reduzem as trocas, ficando um lado superaquecido e outro funcionando como um isolamento. Essas diferenças térmicas fragilizam os metais dos sistemas envolvidos.

Os gases que arrastam partículas sólidas de NPE's também possuem poder abrasivo sobre a superfície dos tubos e equipamentos com os quais tomam contato. Esse desgaste é tanto maior quanto maior a carga morta existente de NPE's.

Inadequados níveis de limpeza potencializam as ações negativas dos NPE's (além de envergonhar e deixar constrangidos os funcionários das fábricas)

Derivadas dessas 5 situações básicas causadas pelos NPE's, temos as seguintes consequências mais graves para a fábrica de celulose:

- Maiores custos de produção;

- Maiores custos de manutenção;
- Maiores perdas de produção e de produtividade;
- Maiores consumos de reagentes químicos e demais insumos, inclusive de insumos energéticos;
- Menores eficiências operacionais;
- Necessidade de paradas constantes para limpezas, purgas, etc.;
- Maiores níveis de desclassificação de produtos acabados;
- Menores vidas úteis de inúmeros equipamentos;
- Reduções na eficiência térmica e energética de equipamentos de combustão, de troca térmica, de geração de energia elétrica, etc.;
- Desespero constante dos técnicos;
- Insônia frequente dos gestores e dos donos do capital;
- Etc.

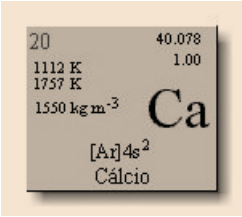
Linha de evaporação do licor preto também sofre ação importante dos NPE's

==========

UM BREVE RELATO SOBRE OS PRINCIPAIS ELEMENTOS NÃO PROCESSUAIS NAS FÁBRICAS KRAFT

NPE's ocorrem por todas as partes da fábrica de celulose kraft

Fonte dos desenhos adaptados sobre os elementos da tabela periódica nessa seção: Tabela Periódica. Softciências. Departamento de Física. Universidade de Coimbra. (Acesso em 09.2011)

- 

Cálcio

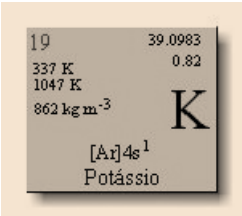
O cálcio é um dos elementos não processuais mais frequentes e abundantes, exatamente por sua riqueza na madeira e na casca das árvores dos eucaliptos (valores mais usuais de 400 a 900 ppm na madeira e de 8.000 a 15.000 na casca). O teor de cálcio na casca da árvore do eucalipto é tão significativo que uma contaminação de casca de 0,5% base peso seco dos cavacos pode corresponder a cerca de 5 a 10% do cálcio total que entra na fábrica de celulose via cavacos de madeira para o digestor.

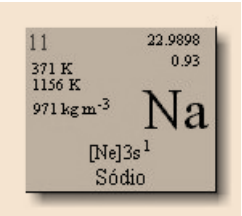
Outra fonte importante do cálcio ao processo kraft é a dureza da água industrial. Com os elevados consumos unitários de água na fabricação de celulose e de papel, essa entrada de cálcio não é desprezível em situações em que a dureza da água de processo é maior do que o adequado.

Outra fonte de cálcio para a linha de fibras é o residual de cálcio insolúvel que não se consegue remover totalmente por decantação ou filtração do licor branco. Esse cálcio acaba entrando na linha de fibras e no circuito de recuperação do licor preto. Um licor branco típico possui entre 30 a 100 ppm de cálcio solúvel e entre 70 a 100 ppm de cálcio na forma de $CaCO^3$ resultado da insuficiente limpeza do licor branco. Esse cálcio pode também se converter em problemas no digestor, difusor, lavadores e tanques de estocagem de licor branco. Também podem ser causa de problemas com incrustações no branqueamento, quer de minerais, como de "pitch". Entretanto, no digestor kraft, a principal fonte de cálcio não é o cálcio arrastado com o licor branco do processo de produção de licor, mas sim o cálcio presente na constituição dos cavacos de madeira e de suas contaminações com casca.

O cálcio, por ser insolúvel em condições alcalinas, acaba se precipitando como $CaCO^3$; $CaSO^4$; CaC^2O^4 (oxalato), etc. Por essa razão, sua remoção não é difícil no sistema de purificação dos licores branco e verde e no recolhimento do "dregs"/"grits". O cálcio raramente se enriquece na fábrica kraft porque ele pode ser facilmente filtrado, decantado e removido junto com os "dregs" e "grits". Todas as fábricas de celulose kraft se valem de uma pré-camada de lama de cal para facilitar a filtração desse resíduo conhecido como "dregs" e "grits". Com isso, existe uma purga contínua de lama de cal através dessa etapa de filtração desse resíduo.

As fibras de celulose possuem alta afinidade com o cátion do cálcio, tendo a capacidade de retê-lo com facilidade devido às suas cargas eletronegativas. Por outro lado, esses íons de cálcio das fibras podem ser facilmente lavados por soluções ácidas. Nos estágios ácidos do branqueamento, existe uma espécie de troca iônica entre as fibras que retêm os cátions de cálcio e o íon H^+ dos ácidos do branqueamento.

- 

Potássio em relação ao 

Sódio

A maior fonte de potássio nas fábricas kraft é a madeira (teores mais usuais entre 600 a 1.300 ppm) e as contaminações dos cavacos com a casca (valores mais usuais entre 2.500 a 5.500 ppm). Entretanto, o

potássio também entra nas fábricas via cal virgem comprada para reposição de cálcio (200 a 500 ppm) e pela soda cáustica de "make up" (100 a 300 ppm).

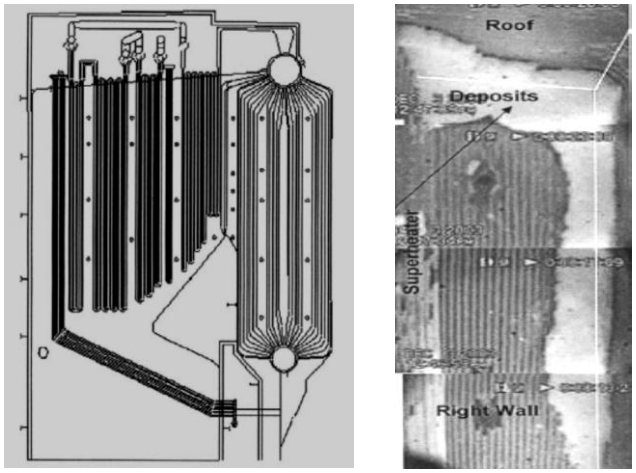
O potássio é um elemento químico muito parecido com seu irmão sódio. Como ele é altamente solúvel nas condições em que ocorre o processo kraft, esse íon acaba se concentrando a um ponto tal que a alcalinidade ativa do licor branco pode ter alta proporção de KOH e de K^2S. Existem inúmeros trabalhos científicos mostrando que o licor branco kraft possui concentração de 40 a 60 gramas de potássio por kg seco de licor, enquanto a concentração de sódio está entre 250 a 350 gramas/kg seco. Caso convertamos essas concentrações em concentrações molares, ficaremos com 1,1 a 1,5 moles-grama de potássio por kg seco de licor e entre 10,9 a 15,2 moles-grama de sódio/kg seco de licor. Cada mole de potássio ou de sódio pode estar ligado a uma hidroxila. Entretanto, são necessários dois moles de cada um deles para se ligarem aos ânions S^{2-} e $(CO^3)^{2-}$. Como os pesos moleculares do KOH e do K^2S são maiores do que os respectivos compostos de sódio teremos uma alta carga de compostos de potássio no licor branco. A molécula do KOH pesa quase que o dobro da molécula de NaOH, o que diminui sua efetividade como carga alcalina sobre a madeira em relação à soda cáustica.

Em resumo, como o que vale na atividade e na sulfidez do licor branco são na realidade os teores de hidroxila e de sulfeto presentes, conclui-se que cerca de 10% do álcali ativo do licor branco kraft estaria representado pelos compostos de potássio e não somente do sódio. Por essa razão, o uso de compostos de potássio na digestão da madeira já ocorre de forma disfarçada nos processos industriais.

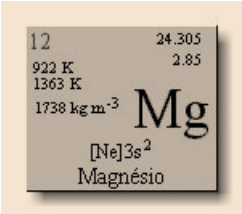
Frente a esse fato, estudamos em 1980 a viabilidade de se produzir polpa celulósica a partir de processos contendo praticamente o elemento potássio como formador do álcali ativo. Foram ainda estudadas misturas dos dois elementos irmãos: potássio e sódio. Os resultados mostraram a viabilidade técnica do processo potassa cáustica em relação ao processo kraft com o uso do sódio e potássio conjuntamente. Portanto, o potássio apresenta importante papel inclusive na deslignificação da madeira do eucalipto em praticamente todas as fábricas de celulose kraft. Isso porque não há como evitar que a presença do potássio seja alta e efetiva em função de seus altos teores na madeira e casca dos eucaliptos.

Os grandes problemas causados pelo elemento não processual potássio não estão no sistema da digestão kraft, onde ele tem até mesmo um papel favorável; mas sim na recuperação do licor preto kraft. No sistema de recuperação, as presenças do potássio e do cloreto reduzem o ponto de

fusão e de solidificação/cristalização das cinzas que se incrustam no interior da caldeira de recuperação. Com isso, colaboram para o aumento da formação de depósitos em tubos dos superaquecedores, tubos e balões da bancada, economizadores, etc. Esses depósitos, que chegam a se tornarem pedras sólidas e difíceis de serem removidas, dificultam o trânsito dos gases no interior da caldeira de recuperação e também prejudicam as trocas térmicas. A eficiência térmica da caldeira e o rendimento são prejudicados significativamente. Quanto maior o teor de potássio nessas cinzas, piores serão esses transtornos operacionais.



Depósitos internos em caldeiras de recuperação kraft – a grande malvadeza dos elementos potássio e cloreto (Villarroel, Gonçalves, Tran, 2005)

- 

Magnésio

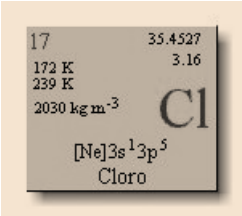
As principais fontes de entrada de magnésio ocorrem via cavacos de madeira (teores mais usuais entre 130 a 300 ppm) e contaminações com casca (variação usual entre 1.500 a 2.800 ppm). Outras fontes importantes são: cal virgem comprada, sulfato de sódio de reposição de perdas e água industrial (dureza). São aplicadas aqui muitas das considerações feitas quando das discussões sobre o elemento cálcio.

O magnésio pode também entrar no processo como matéria-prima química, na forma de agente estabilizante e protetor nos branqueamentos que se valem de etapas de ozonização, peroxidação e deslignificação com oxigênio. Nessas situações, costuma-se adicionar entre 1 a 2 kg de $MgSO_4$

por tonelada de polpa seca ao ar em alguma etapa do branqueamento da celulose.

O elemento magnésio é relativamente fácil de ser removido do sistema kraft, tanto pela remoção eficiente do resíduo “dregs”/”grits”, como pela lavagem ácida da polpa.

O maior problema ocasionado pelo magnésio está na formação de um composto relativamente gelatinoso e difícil de ser filtrado, que é o $Mg(OH)^2$. Esse composto prejudica a lavagem da lama de cal, o que a enriquece de outros elementos não processuais e de alcalinidade, sulfidez e umidade. Essa má lavagem e o inferior desaguamento da lama de cal prejudicam as emissões de enxofre reduzido total nos gases da chaminé do forno de cal. Também afetam muito significativamente a eficiência térmica do sistema de produção de cal, já que a lama de cal não consegue ser muito bem desaguada e secada nos secadores especiais para essa etapa, antes da calcinação até cal queimada. Também colaboram para um maior e inadequado teor de inertes na lama e na cal queimada.

- 

Cloreto

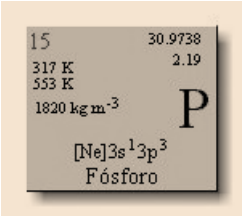
O cloreto é um íon aniônico extremamente solúvel em condições alcalinas, o que lhe confere uma enorme capacidade de se acumular no sistema da recuperação do licor preto. Definitivamente, não existem maneiras de se remover cloretos por decantação, centrifugação ou filtração, já que eles estão em fase líquida nos licores. Entretanto, existem formas de remoção de cloretos a partir das cinzas dos precipitadores eletrostáticos da caldeira de recuperação do licor preto. Essas cinzas são muito ricas em cloretos, devido tanto às taxas de acumulação como de enriquecimento das mesmas em cloretos. Veremos mais adiante o que essas taxas significam e como são calculadas.

As grandes entradas de cloretos costumam ser: madeira, casca, água tratada, “make up” de soda cáustica. Entretanto, existem outros pontos novos e importantes de entradas de cloretos nos sistemas: recuperação do sulfato ácido de sódio gerado na planta de dióxido de cloro; lavagem de

polpa com filtrados ácidos do branqueamento e fechamento de circuitos envolvendo esses filtrados. Também a lavagem das toras de madeira com filtrados ácidos e efluentes colaboram para essa entrada de cloretos no processo kraft. Finalmente, e igualmente importante, pode-se citar a queima de lodo biológico na caldeira de recuperação kraft numa forma de eliminação desse resíduo.

Existem diversos comentários de autores que reforçam a necessidade de remoção de cloretos, pelas inúmeras perversidades causadas por eles, principalmente por sua ação nas deposições internas das caldeiras de recuperação. Existem citações que quando em grandes concentrações (acima de 40 g/L), os cloretos podem inclusive prejudicar a etapa de polpação kraft. Isso é muito difícil de ser atingido, mesmo em fábricas muito fechadas e localizadas à beira-mar.

Finalmente, e igualmente importante: é reconhecido o papel corrosivo do íon cloreto, desgastando equipamentos e reduzindo a vida útil dos mesmos.

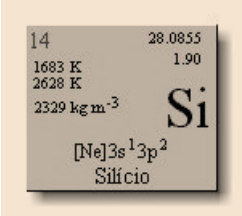
- 

Fósforo

As principais fontes de fósforo nas fábricas kraft são: madeira (teores mais usuais de 150 a 200 ppm) e casca contaminando os cavacos (valores mais frequentes entre 300 a 400 ppm).

O fósforo acumula-se no ciclo do cálcio como fosfato de cálcio e prejudica a qualidade da cal queimada produzida no forno de cal. Isso acaba forçando a purga de cal do sistema, seja através da remoção de lama de cal, ou de cal queimada para venda a terceiros. Com isso, deve-se repor por cal comprada (ou calcário) de excelentes purezas em NPE's.

Sua remoção não é difícil, podendo ser feita pelas purgas mencionadas e através de eficiente remoção dos "dregs"/"grits".

- 

Silício

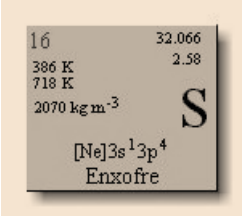
O silício ingressa nas fábricas como constituinte estrutural da madeira e casca dos eucaliptos e também com as contaminações de areia que as toras trazem aderidas a elas. Também ocorrem entradas de silício através de:

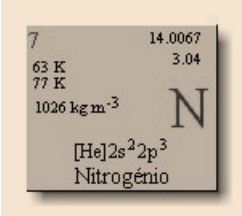
- Águas de processo;
- Cal ou calcário comprados para reposição das perdas de cálcio do sistema;
- Uso de silicatos como agentes estabilizadores e protetores do estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio.

O silício participa do processo kraft na forma de silicatos parcialmente solúveis nas condições alcalinas. Causam incrustações problemáticas principalmente em evaporadores e trocadores de calor. Como são difíceis de ser removidos, a sugestão dos especialistas vem sendo para evitar ao máximo as suas entradas no processo. A boa lavagem das toras, a eficiente compra de cal ou calcário e a redução nas contaminações de casca nos cavacos são algumas das medidas sugeridas.

O silício se concentra como carga morta na lama de cal, podendo atingir valores de 3 a 5% do peso seco dessa lama. Deve-se portanto ter muita cautela na compra de cal ou calcário de "make up", evitando teores acima de 0,5% de sílica nos mesmos.

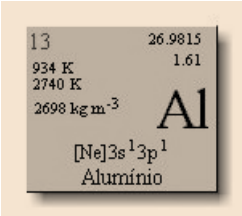
Em condições especiais, o silício pode-se precipitar como silicatos insolúveis em condições alcalinas, o que permite sua remoção via "dregs/"grits" (ou pela filtração do licor verde). Na presença de excesso de cal na caustificação do licor verde, o silício se precipita como silicato de cálcio. Esse silicato acaba sendo removido junto aos "grits", podendo esse mecanismo de remoção ser adotado pelas fábricas, sem maiores problemas.

- 

Enxofre e 

Nitrogênio

Ambos são abundantes nas madeiras, cascas, combustíveis e em outros insumos comprados. Entretanto, não são causadores de problemas. Primeiro, o enxofre é um elemento processual desejado pela tecnologia kraft. Segundo, ambos se perdem com relativa facilidade através dos gases de combustão. O enxofre se perde como óxidos de enxofre e enxofre total reduzido e o nitrogênio como óxidos de nitrogênio e também como amônia.

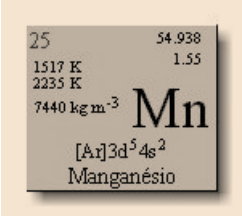
- 

Alumínio

As maiores entradas de alumínio nas fábricas kraft ocorrem pela água industrial (devido ao tratamento com sulfato de alumínio como floculante) e pela cal ou calcário comprados para reposições de cálcio ao sistema da cal. Esse NPE prejudica em especial o teor de inertes e a cal útil e reatividade da cal virgem queimada pelo forno de cal.

O alumínio forma sais parcialmente solúveis nas condições alcalinas kraft. Entretanto, pode ser precipitado com $MgSO^4$ no tanque de dissolução de "smelt", na saída do fundente da caldeira de recuperação. A seguir, esse precipitado pode ser recolhido pelo sistema de filtração do licor verde e pela lavagem e filtração dos "dregs".

O alumínio pode ainda se concentrar na cal queimada e lama de cal, sendo assim removido por purgas dos mesmos. Também sai junto aos "grits" em função de sobrar como inerte no apagamento da cal queimada.

- 

Manganês

O manganês é um elemento problemático que ocorre em relativa abundância nas madeiras (teores mais frequentes entre 12 a 15 ppm) e principalmente nas cascas (teores mais usuais entre 900 a 1.100 ppm) dos eucaliptos. Também pode ser contaminante importante da cal ou do calcário comprados para "make up".

O manganês é um elemento considerado como um metal de transição que possui efeitos importantes na tecnologia kraft.

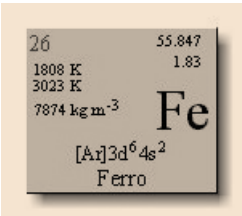
Afeta principalmente três situações importantes no processo kraft:

- branqueamento da celulose: afeta o degradação de compostos oxidativos de oxigênio, como ozônio e peróxido de hidrogênio. Causa aumento da reversão de alvura e colabora para aumento do consumo de reagentes químicos branqueadores. Seus teores, quando altos, são críticos em branqueamentos ECF ("Elemental Chlorine Free") e TCF ("Total Chlorine Free).

- qualidade da celulose: catalisa reações de despolimerização das moléculas de celulose e prejudica a viscosidade e as resistências da polpa branqueada.

- qualidade da lama de cal: acumula-se no sistema do cálcio e prejudica a lavagem da lama, bem como a qualidade da cal virgem.

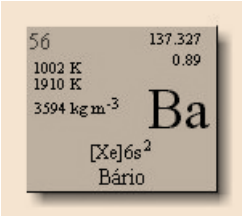
Na linha de fibras, combate-se o manganês por quelação ou pela lavagem ácida da polpa. No sistema de recuperação do licor, devem ser criadas condições para uma efetiva filtração do licor verde para favorecer a saída do manganês precipitado via sistema de "dregs"/"grits".

- 

Ferro

O ferro tem atuação muito similar ao manganês, pois são irmãos em termos periódicos. Entretanto, pode ser um grande problema em fábricas antigas e em avançados estágios de corrosão. Em fabricação de polpas para dissolução ("dissolving grade pulps") ou de polpas branqueadas por sequências TCF, o ferro é um veneno difícil de ser digerido e eliminado. Causa problemas em especial na linha de fibras – da mesma forma que o manganês.

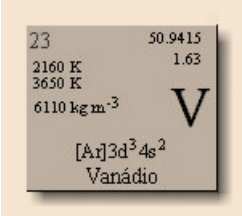
Sua eliminação preferencial deve ser pela filtração do licor verde e pela lavagem ácida da polpa. Seus altos teores podem demandar excessivo uso de quelantes, quando se quiser assim tratá-lo. Na lavagem ácida, deve-se evitar o uso de ácidos ricos em concentrações de ferro, como costuma ser o caso de ácidos sulfúrico e clorídrico de aplicações industriais inferiores. Curiosamente, essa obviedade nem sempre é entendida pelos setores que compram ácidos e materiais nas empresas.

- 

Bário

As principais fontes de bário são: madeira (entre 10 a 15 ppm), casca (entre 40 a 60 ppm) e cal/calcário comprados para reposição de cálcio (entre 40 a 60 ppm de bário nesses insumos de "make up").

O pior dos problemas causados pelo bário vem sendo a sua precipitação como sulfato de bário em condições de excesso de íons sulfato $(SO^4)^{2-}$. Esse sulfato tem como origem o ácido sulfúrico utilizado em operações de acertos de pH's e o sulfato de sódio do licor. A precipitação demanda condições adequadas de pH, ocorrendo tão logo a polpa encontre-se em condições ácidas no branqueamento. Entretanto, veremos mais adiante que existem faixas de pH que são mais seguras para se trabalhar. Algum bário se precipita no sistema de licores, em condições mais altas de pH, mas onde ocorre excesso de íons sulfato. Esse sulfato precipitado pode ser removido junto aos "dregs".

- 

Vanádio

As principais fontes de vanádio são: óleo combustível e cal virgem comprada. Isso quando a cal for produzida pela queima com óleo combustível rico em vanádio. Nas caldeiras de recuperação se torna um problema quando a fábrica trabalhar com baixos teores de sólidos secos no licor preto aos bicos, o que exige uma carga com um combustível auxiliar (e esse for óleo combustível).

O vanádio é solúvel no licor alcalino e se incrusta junto aos sais de potássio e cloreto nas tubulações internas da caldeira de recuperação. Ali, colabora para catalisar reações de formação de trióxido de enxofre (SO^3) e de ácido sulfúrico. Com isso, ele acelera os processos corrosivos no interior das caldeiras de recuperação.

- **Níquel, Cobre, Cromo, Cobalto, Chumbo**

Esses NPE's entram nos processos de fabricação de celulose pela madeira, casca, cal e calcário e pela degradação de ligas e materiais metálicos das fábricas.

Como eles se precipitam facilmente em condições alcalinas, são removidos pela filtração do licor verde e junto aos "dregs".

- **Boro, Titânio, Cádmio, Molibdênio, Mercúrio**

São considerados NPE's pouco problemáticos, exceto em algumas situações de branqueamentos TCF ou ECF-Light. Não interferem muito no processo kraft já que são encontrados em baixas concentrações nas matérias-primas e também são removidos como sólidos pelo sistema de filtração de licores e pela retirada de "dregs" e "grits".

Cal queimada – uma das principais causas de acumulação e de problemas decorrentes dos elementos não processuais

==========

OS ELEMENTOS NÃO PROCESSUAIS NO SISTEMA E CICLO DO CÁLCIO

Lama de cal e "dregs"/"grits": portas de saída de NPE's

O ciclo do cálcio no processo kraft envolve operações como a caustificação do licor verde para a formação da soda cáustica e a calcinação da lama de cal ($CaCO^3$) para obtenção da cal virgem ou cal queimada (CaO). Tecnologicamente, são operações simples e hoje bastante conhecidas e otimizadas. Logo, são bastante conhecidas maneiras como melhorar suas eficiências e quais são as principais dificuldades operacionais. Entretanto, nos últimos anos, o ciclo do cálcio passou a encontrar-se com novos problemas e desafios, conforme passaram a ocorrer maiores fechamentos dos circuitos de águas nas fábricas. Com o reuso de diversos filtrados, efluentes setoriais e condensados, alguns elementos não processuais que não causavam problemas no setor, passaram a ter uma magnitude maior e a merecer novas atenções. Elementos que eram eliminados anteriormente com efluentes setoriais começaram a se concentrar na área fabril da recuperação do cálcio e caustificação do licor verde. Dentre esses elementos problemas temos os seguintes: magnésio, alumínio, silício, fósforo e potássio. As condições do ciclo do cálcio favorecem o enriquecimento da lama e da cal nos quatro primeiros, enquanto o potássio enriqueceu-se e acumulou-se em todo o sistema de licores em função de sua alta solubilidade em condições alcalinas.

A consequência mais usual para essa acumulação e concentração está associada à lavagem e desaguamento da lama de cal, operações que são dificultadas. Com a lama de cal mal lavada e desaguada, o forno de cal padece mais, pois terá maior consumo de energia para secagem da lama e

calcinação de inertes. Logo, o enriquecimento da lama e da cal queimada com inertes é outra das nefastas consequências que tem sido observada. Os inertes diminuem a atividade e a reatividade da cal (teor de cal útil e velocidade de reação da cal virgem com água na operação de apagamento da cal).

A remoção desse material contaminante no sistema do cálcio não é tão simples, por essa razão recomendam-se medidas preventivas tais como:

- Prevenção na compra de matérias-primas: através da especificação e controle para as compras de matérias-primas de reposição de cálcio.

- Prevenção e monitoramento dos filtrados reciclados e reaproveitados: através da avaliação de seus contaminantes em NPE's.

- Purgas de lama de cal ou de cal queimada: podem ocorrer tanto na forma de lama úmida como de lama seca, ou de cal queimada seca. Essas purgas não devem ser entendidas como descartes de resíduos para aterros industriais, mas sim como de venda de subprodutos a base cálcio para os mercados locais. É relativamente fácil o desenvolvimento de mercados para a lama de cal como corretivo de solo para a agricultura e da cal queimada para a produção de argamassas para a construção civil.

Os dois elementos não processuais mais famosos no ciclo do cálcio são o magnésio e o fósforo. O magnésio já é muito mencionado e conhecido de todos os operadores, pois ele causa problemas sérios para a lavagem e filtração da lama de cal. A formação do $Mg(OH)^2$ acelera os problemas de entupimento dos filtros de lavagem e adensamento da lama de cal, reduzindo a remoção dos sais de sódio e potássio, ambos indesejáveis para a queima da cal. Também ocorre efeito ambiental grave, pois a má lavagem dos compostos de enxofre presentes residualmente na lama vai colaborar para aumento das emissões de odor pelo forno de cal. Com um maior teor de umidade e de contaminantes, o forno de cal terá maior consumo de combustíveis e dará origem a uma cal de pior qualidade. Na verdade, um problema puxa outro na nossa longa rede de causas e consequências.

Já o fósforo se enriquece no ciclo do cálcio na forma de fosfato de cálcio. Seu papel nefasto é o de prejudicar a percentagem de cal útil na cal queimada. Relatam os entendidos que a cada 1% de fósforo na cal perde-se cerca de 5% de cal útil. Isso porque a relação molar entre P e $Ca^3(PO^4)^2$ é 62:310 ou então 1:5.

Por outro lado, o potássio e seu irmão sódio afetam as operações do forno devido aos pontos de fusão de seus dois carbonatos (K^2CO^3 e Na^2CO^3) serem mais baixos do que o do $CaCO^3$. Com isso, os dois compostos acabam melando dentro do forno de cal e favorecem a agregação de partículas de carbonato de cálcio a esse material fundido. Isso resultará como problema final na formação dos conhecidos anéis de materiais incrustados dentro do forno de cal. Por essa razão, limita-se a alcalinidade residual na lama de cal em valores que devem ser bem mais baixos que 0,5% como Na^2O. Mais uma vez fica reforçada a necessidade de uma boa lavagem da lama de cal.

Alumínio e silício são parcialmente solúveis nas condições alcalinas e formam compostos inertes que prejudicam a reatividade, efetividade e atividade da cal queimada.

O alumínio pode ser removido em parte através da adição de sulfato de magnésio no tanque de dissolução de "smelt". As condições ali são favoráveis para a formação de um sal mineral complexo denominado hidrotalcita, que se precipita e é separado junto aos "dregs". A fórmula da hidrotalcita é relatada como sendo a de um sal complexo de alumínio e magnésio e igual a $[Mg^6. Al^2(CO^3).(OH)^{16}.4H^2O)]$. Vejam fotos desse mineral complexo em: http://www.mindat.org/gallery.php?min=1987.

Em todos os casos mencionados de NPE's no ciclo do cálcio, recomenda-se o monitoramento frequente e responsável. Com isso, podem-se programar melhor as remoções de materiais sem prejudicar tanto a economia das operações. Além das purgas rigorosamente programadas e da melhoria da lavagem da lama de cal, são ainda importantes para o setor: aperfeiçoar a eficiência da decantação e filtração dos licores verde e branco e melhorar a lavagem dos "grits" e dos "dregs". Com isso, estaremos eliminando NPE's e ao mesmo tempo retendo sódio e compostos de enxofre no sistema.

==========

OS ELEMENTOS NÃO PROCESSUAIS NO SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DO LICOR PRETO

As acumulações dos elementos K e Cl^- no sistema de recuperação do licor preto são inevitáveis frente às características desses íons e pela tecnologia atualmente disponível para esse setor. Não há como impedir que esses íons se dissolvam de suas fontes ao processo e se acumulem no mesmo. Como o ciclo kraft é bastante fechado e procura reter seus constituintes por razões técnicas, ambientais e econômicas, esses íons se acumulam nesse sistema como consequência óbvia.

As características que eles conferem às cinzas e ao fundido da caldeira de recuperação fazem com que seus sais se volatilizem com maior facilidade da camada de "smelt". Essa neblina de sais de cloreto de sódio e de potássio sobe para a parte superior da caldeira e lá se condensa e se aglomera com outros sais, formando depósitos nas tubulações da parte interna dessa caldeira.

A localização, quantidade e dificuldades de remoção desses depósitos dependem de diversos fatores, tais como:

- Proporções e relações de Cl^- e K nas cinzas da caldeira;
- Perfil térmico da caldeira de recuperação;

- Desenho e arranjo dos tubos;
- Efetividade dos sopradores de fuligem;
- Velocidade dos fluxos de gases;
- Teor de umidade do licor preto sendo queimado;
- Sulfidez do licor preto aos bicos;
- Efetividade do sistema de remoção e/ou purga de sais de NPE's das cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação;
- Etc.

As características desses depósitos são muito variáveis, justamente porque eles se formam seguindo rotas e condições variáveis de operações. Podem ser brancos, densos, duros, rígidos e até sinterizados; ou então são acinzentados, moles, porosos e até friáveis.

As principais causas para formação desses depósitos são as mais baixas temperaturas de volatilização e de fusão dos sais de potássio e cloreto (KCl e NaCl). Em função dessas diferenças de temperatura, esses sais se volatilizam (ou se vaporizam) da camada de "smelt" em função das condições de altas temperaturas ali reinantes. Esses "vapores" sobem arrastados pelos gases de combustão e se condensam conforme a temperatura baixa em direção ao topo e saída da caldeira. Quando encontram condições adequadas, condensam-se e formam uma fase líquida. Se a temperatura de fusão (ou de solidificação/cristalização) fosse alta, eles estariam em fase sólida como pós ou partículas, mas como esses sais possuem baixas temperaturas de fusão/solidificação, eles ficam em fase líquida em alturas da caldeira como as dos superaquecedores, bancadas, balões, etc. As cinzas eutéticas formadas com os outros sais mantêm essas mais baixas temperaturas de fusão de cristalização.

Essa fase líquida quando abundante tende a escorrer pelos tubos e a não se pegar. O problema é que outras partículas sólidas de outros sais (carbonato e sulfato de sódio, por exemplo) estão também sendo arrastadas e se aderem a essa fase líquida, formando uma meleca pegajosa que se vai adensando em fase sólida. O resultado final é que dar-se-á origem a um depósito difícil de ser removido, que tende a crescer e a entupir a caldeira. Esses depósitos dificultam a passagem e trânsito dos gases no interior da caldeira, dificultam as trocas de calor e quando se desprendem e caem,

podem causar furos e acidentes nos tubos internos da fornalha da caldeira. Além disso, aumentam a corrosão e abrasão dos tubos.

Por melhor que sejam os sistemas de sopragem e limpeza da parte interior da caldeira, é difícil se remover esses depósitos, em função dessa fase pegajosa que resulta pelos menores pontos de fusão dos sais de K e Cl^-. Esse material depositado inclusive pode sofrer uma espécie de sinterização, o que o torna extremamente difícil de ser soprado e mesmo lavado com água na lavagem interna da caldeira. Em realidade, a sinterização consiste em uma densificação dos depósitos causada pelas altas temperaturas e condições favoráveis para propiciar essa densificação.

Além desses depósitos chamados de depósitos de condensação, temos outros tipos de depósitos mais fáceis de serem removidos, que são os depósitos de fase sólida de particulados de carbonato e sulfato de sódio. Esses depósitos se aderem em função da umidade dos gases. Quanto menor for o teor de sólidos do licor sendo queimado, maior a umidade dos gases de exaustão e maior a tendência dessas partículas sólidas se depositarem. Esses depósitos de arraste e deposição a seco são mais fáceis de serem removidos pois não há formação de uma fase líquida pegajosa. A constituição dos mesmos é preferencialmente de Na^2CO^3; Na^2SO^4; NaOH, Na^2S, mas ainda se encontram sais de K e Cl^-. Se as condições e relações desses sais de K e Cl^- forem significativas, essas cinzas se melam também (pelo abaixamento de seus pontos de fusão/cristalização) e passam a atuar da mesma forma que já mencionado, agregando partículas e se adensando até a solidificação.

Os maiores problemas estão justamente na presença dos sais de potássio e nos cloretos presentes nas cinzas. As cinzas contendo os sais de cloreto de potássio e sódio possuem temperaturas de fusão entre 520 a 625ºC, conforme a concentração desses dois elementos (K e Cl^-). Quando ocorre fase líquida devido a essas temperaturas mais baixas de fusão, passa a ocorrer a pegajosidade e estarão criadas as condições para a maior deposição de cinzas sólidas e formação de pedras no interior da caldeira. Esses depósitos podem crescer indefinidamente até se soltarem e caírem, podendo causar acidentes graves, como furos em tubulações. A pegajosidade inicial é a raiz do problema, exatamente por dar origem ao depósito e a seu crescimento.

Apesar desse nosso atual capítulo não estar dedicado a explicar em como se limpar a caldeira desses depósitos, ao se conhecer o mecanismo de suas formações e causas, pode-se trabalhar em mecanismos de prevenção e

até mesmo de purificação dos mesmos (remoção parcial e seletiva dos íons de K e Cl^-).

Toda a teoria desse tipo de deposição tem sido muito estudada e muito dela se originou dos conhecimentos de nosso competente amigo Dr. Honghi Tran e de seus estudantes e pares acadêmicos na Universidade de Toronto, no Canadá. Basicamente, a teoria de formação desses depósitos é a seguinte:

- As concentrações de K e Cl^- aumentam no licor preto em função da acumulação desses elementos no sistema kraft de licores;

- Os sais de potássio e cloretos (NaCl e KCl) possuem temperaturas de volatilização e de completa fusão mais baixas que os demais sais presentes nas cinzas;

- Quanto maiores forem as concentrações de K e Cl^- nessas cinzas, menores serão suas temperaturas de volatilização e de fusão;

- Em função dessas características, os sais NaCl e KCl se volatilizam tanto da camada de "smelt", como das gotículas de licor em combustão ainda em queda em direção à camada de "smelt";

- Esses sais volatilizados sobem junto com os gases até encontrarem temperaturas que favoreçam a sua condensação para fase líquida;

- As primeiras condensações ocorrem na seção inferior dos superaquecedores. A fase líquida inicialmente formada tende a escorrer e a não se grudar nos tubos. Entretanto, junto aos gases de exaustão sobem também partículas sólidas (carvõezinhos e sulfato e carbonato de sódio). Essas partículas começam a se grudar na fase líquida, aumentando a deposição até que se formem pedras maiores devido às condições favoráveis a isso (redução das temperaturas interiores do depósito, pelas dificuldades de transferência de calor nos mesmos).

- Em condições de temperaturas mais baixas (ou no interior dos depósitos, ou em regiões mais distantes da caldeira) teremos fase sólida petrificada a incrustar e a dificultar as operações de combustão e recuperação na caldeira.

- As pedras formadas por esse processo de condensação, arraste e deposição de partículas estarão mais ricas em K e Cl^- do que o próprio licor preto sendo queimado. Isso porque a volatilização dos sais de K e Cl^- favorece esse enriquecimento nas cinzas e em seus depósitos.

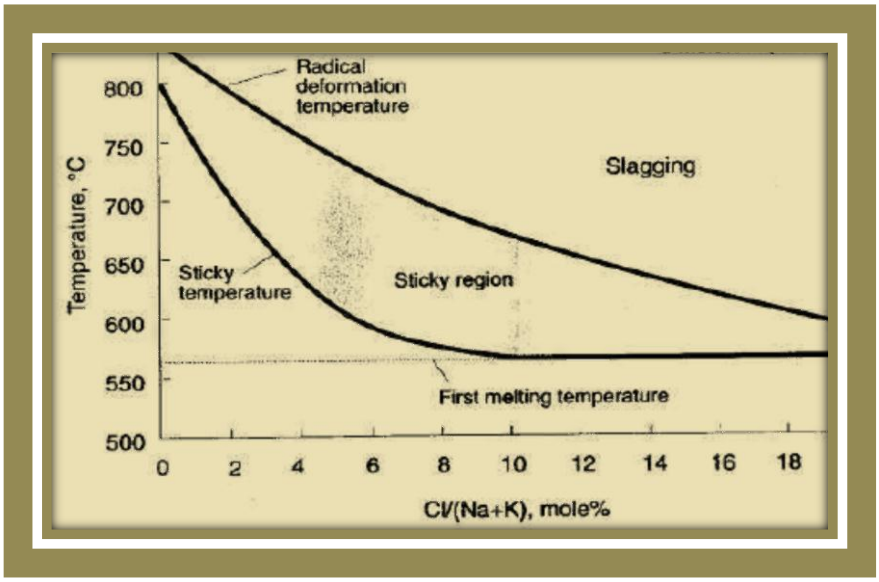
- Já as incrustações formadas apenas pelo arraste de partículas sólidas (não envolvendo fase líquida condensada) possuem teores de K e Cl^- mais baixos e constituição química similar à do "smelt" sendo queimado.

- A formação dos depósitos de condensação depende fundamentalmente da presença e quantidade da fase líquida, causa raiz desse tipo de depósito. Se não ocorrer fase líquida não teremos formação desse tipo de depósitos de condensação, só teremos depósitos de arraste de partículas sólidas.

- A fase líquida que aqui se está tratando não é de água e sim de sais fundidos de NaCl e KCl, bem como de cinzas mistas fundidas devido à maior concentração de K e Cl^-.

- Em pontos de mais altas temperaturas (parte de baixo da fornalha) não teremos fase líquida, apenas partículas sólidas de alto ponto de fusão e sais de K e Cl^- volatilizados.

A teoria define de forma mais abrangente algumas temperaturas críticas para que essa deposição pelo processo de condensação ocorra. Essas temperaturas estão apresentadas de maneira decrescente, da maior para a menor:



Fonte: Tran, (1990); Emunds, Mendes, Cardoso, (s/d)

1. <u>Temperatura de volatilização dos sais</u>. Ela varia conforme o tipo de sais, sendo mais baixas para o KCl e NaCl; logo, esses sais se

volatilizam da camada do "smelt" fundente na parte inferior da fornalha da caldeira de recuperação.

2. Temperatura de condensação dos compostos volatilizados. É a temperatura onde os voláteis de NaCl e KCl começam a se condensar sobre partes internas da caldeira de recuperação. Em condições de temperaturas altas, a fase líquida escorre e não permanece sobre os tubos. Entretanto, ela é causa raiz para a deposição de outras partículas sólidas que estão transitando com os gases de exaustão.

3. Temperatura de fluidez ("radical deformation temperature"). É a temperatura onde temos cerca de 70% de fase líquida nos depósitos, sendo que a fase líquida é basicamente constituída de KCl e NaCl e também porque a mistura eutética de cinzas igualmente se funde. Acima dessa temperatura as cinzas acabam se desgarrando dos tubos, pois a fase líquida abundante favorece o escorregamento de qualquer partícula sólida que venha a se grudar nela. Abaixo dessa temperatura, a pegajosidade aumenta, tanto pela adesão de novas partículas sólidas, como pela solidificação de alguns sais em função da mais baixa temperatura.

4. Temperatura de pegajosidade ou de aderência ("sticky temperature"). É a temperatura onde temos cerca de 15% de fase líquida. Essa cinza e depósito têm característica melada e pegajosa, o que é altamente favorável para o crescimento do depósito.

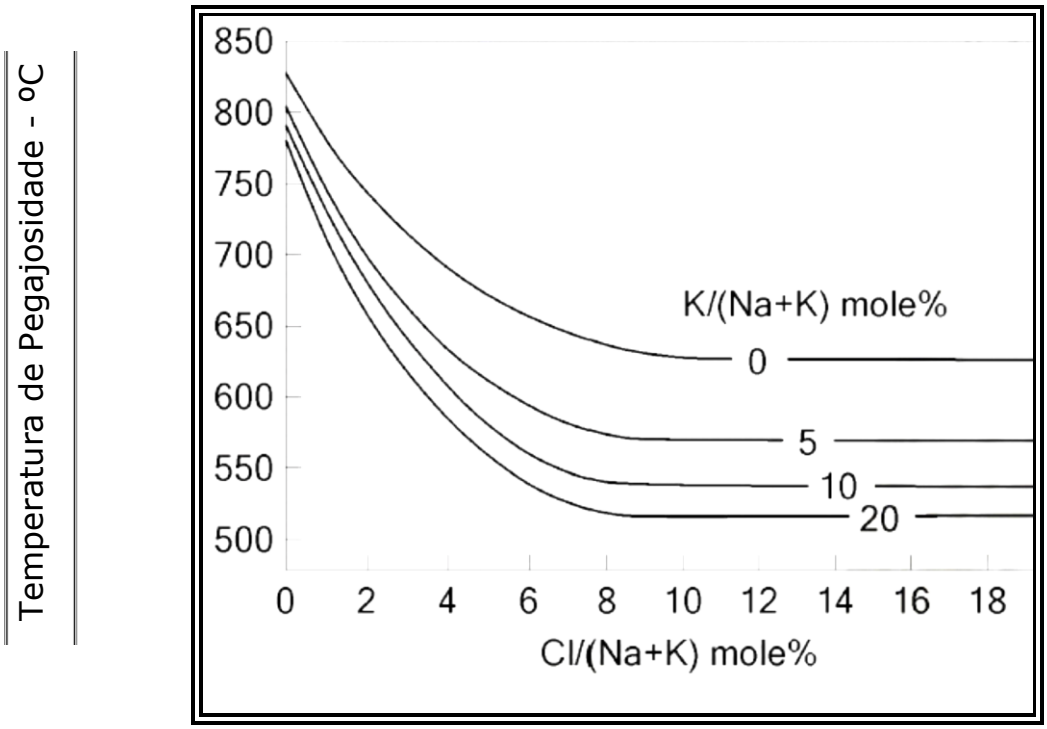
5. Temperatura de fusão ou de solidificação. Abaixo desse ponto, a cinza passará para a fase sólida. Quanto mais nos afastamos em direção à saída da caldeira, menores são as temperaturas. Por exemplo, na altura dos economizadores, a temperatura já deve estar abaixo do ponto de fusão ou cristalização/solidificação, logo só teremos fase sólida.

De acordo com os especialistas do setor, as temperaturas mais críticas para o crescimento dos depósitos estão entre as temperaturas de fluidez e de pegajosidade. Isso corresponde a temperaturas entre 550 a 800ºC, dependendo basicamente dos teores de potássio e cloreto nas cinzas. Por outro lado, como as caldeiras são diferentes, essas temperaturas podem acontecer em diferentes posições no interior das mesmas.

O crescimento dos depósitos ocorre quando a temperatura dos gases de exaustão for superior à temperatura de aderência ou pegajosidade e menor do que a temperatura de fluidez, ou seja, na região entre uma e outra.

Quanto mais altos os teores desses dois elementos não processuais, mais baixo se tornam essas duas temperaturas críticas e mais distantes da fornalha estarão sendo depositadas as pedras de cinzas. Essas temperaturas podem ser reduzidas em até 200 a 250ºC conforme o teor de cloretos sobe de 0 a 5% (base molar entre Cl^-/Na+K).

O efeito do potássio é menos pronunciado do que o do cloreto, Atribui-se a ele uma redução de cerca de aproximadamente 60ºC nessas temperaturas. Quando o teor de potássio é menor que 1,5% (K/Na+K) esse efeito é pouco significativo. Entretanto, quando a relação Cl^-/Na+K fica superior a 5%, o teor de potássio fica mais acentuado, principalmente na redução da temperatura de pegajosidade.



Relações entre K, Na e Cl^- que afetam as temperaturas críticas de fusão das cinzas (Wearing & Pereira, s/d)

Mais adiante nesse capítulo explicaremos com mais detalhes como calcular essas relações molares. No momento atual nossa meta é clarificar como se formam esses depósitos para vocês entenderem melhor o processo todo.

Os depósitos internos das caldeiras de recuperação kraft são mistos de diversos sais em diferentes estágios de cristalização ou amorfismo. Alguns são devidos ao simples depósito de partículas sólidas sendo arrastadas pelos

gases, outros são formados pelo famigerado processo de condensação. Nas regiões de altas temperaturas da caldeira predominam os depósitos de partículas sólidas arrastadas. Nessas situações, as temperaturas acima de 850ºC são altas demais para que haja condensação e aderência pelo processo de deposição mais problemático. Por outro lado, a partir da região dos superaquecedores em direção aos economizadores, já temos condições para que ocorram esses depósitos mistos de condensação e deposição de sólidos arrastados.

A química do fenômeno de deposição por condensação é ainda influenciada pela sulfidez do licor. Isso porque o enxofre presente no licor se converterá em íons sulfato, o que aumentará a proporção entre sulfato e carbonato. Quando a sulfidez de trabalho na fábrica for mais baixa, aumenta a relação de carbonato de sódio da cinza. Esse carbonato de sódio tem a capacidade de reagir com o HCl (ácido clorídrico) formado e presente nos gases de exaustão da caldeira. Forma-se disso o NaCl que regressará às cinzas ao invés do íon cloreto sair como poluição aérea ácida pela chaminé. Isso permitirá o ainda maior enriquecimento das cinzas em cloretos. Por outro lado, diminuirá a corrosão dos precipitadores eletrostáticos devido aos gases ácidos de ácido clorídrico que foram convertidos em sal de cozinha: uma espécie de uma mão lava a outra, mas a sujeira química ficará sempre em algum lugar...

As reações que explicam a formação do HCl (e sua maior perda pelas fumaças da fábrica) com o aumento da sulfidez são as seguintes:

$$2\ NaCl + SO^2 + \frac{1}{2}\ O^2 + H^20 \longrightarrow Na^2SO^4 + 2\ HCl$$

$$2\ KCl + SO^2 + \frac{1}{2}\ O^2 + H^20 \longrightarrow K^2SO^4 + 2\ HCl$$

Entretanto, existem limitações para esse aumento da sulfidez, já que o aumento da mesma para valores acima de 35% começa a trazer problemas de emissões de odor, mesmo para caldeiras e fornos de última geração.

Apesar dessa apregoada vantagem da sulfidez para eliminar cloretos vias gases de exaustão, isso é uma poluição a mais da fábrica. Além disso, se o ajuste da sulfidez for feito através o uso do sulfato de sódio ácido e obtido como resíduo da planta química geradora de dióxido de cloro, podemos estar trocando cloretos para a atmosfera por cloretos no resíduo de "make-up". Ou seja, nada a ganhar em termos desse elemento. Por isso, atenção, a teoria precisa ser avaliada com os dados práticos antes de se sair fazendo o que talvez não seja recomendado.

As recomendações para minimização dos problemas de deposição de cinzas e de formação de pedras no interior das caldeiras de recuperação kraft variam muito e dependem de uma avaliação particular de cada situação. Entretanto, existem algumas recomendações gerais, muito válidas para os técnicos refletirem sobre elas:

- Promover constante limpeza do interior das caldeiras pelo uso dos sopradores de fuligem e também pela lavagem com água da mesma, em situações programadas;

- Controlar a queima do licor, otimizando-a;

- Controlar a qualidade do licor preto;

- Controlar, otimizar e monitorar quantidades, fluxos, distribuição, temperaturas e velocidades dos gases de combustão;

- Medir, monitorar e simular o perfil térmico do interior da caldeira (em toda sua extensão - desde a camada de "smelt" até a saída dos gases na chaminé);

- Evitar o arraste de partículas pelos gases;

- Minimizar as condições que favoreçam depósitos de condensação na região dos balões e bancada, ajustando temperaturas e composição química das cinzas para prevenir isso.

Os depósitos estão muito associados a:

- Sobrecarga da caldeira;

- Temperatura dos gases de combustão e de exaustão;

- Distribuição dos gases de combustão;

- Temperatura da fornalha;

- Temperatura da camada de "smelt";

- Excesso do ar de combustão;

- Instabilidades na alimentação do licor;

- Qualidade do licor preto: teor de sólidos, temperatura, viscosidade, sulfidez, etc.;

- Teor de potássio e cloretos no licor preto;
- Espaçamento entre os tubos no interior da caldeira;
- Desenho e projeto de engenharia da caldeira;
- Desalinhamentos em tubulações internas;
- Etc.

As perdas de álcali (como sódio) em um sistema moderno de recuperação kraft estão abaixo de 3% ao dia. Grande parte dessa perda ocorre via polpa (perda alcalina), "dregs" e "grits" e perdas de particulados pelas chaminés da caldeira de recuperação e tanque de dissolução de "smelt".

==========

ACERCA DA ACUMULAÇÃO E DO ENRIQUECIMENTO EM CLORETO E POTÁSSIO NO SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DO LICOR PRETO

Depósitos sendo formados sobre corpo de prova em caldeira de recuperação
Fonte da foto: University of Toronto website. Experimentos do Dr. Honghi Tran

A razão principal para toda a enorme problemática da seção anterior está exatamente no acúmulo dos íons cloreto e potássio no sistema de recuperação do licor preto. Esses íons são bastante solúveis nos licores kraft e por essa razão saem apenas parcialmente da fábrica. Em geral, são parcialmente eliminados através dos filtrados e efluentes do branqueamento, das perdas alcalinas da polpa não-branqueada, das perdas de condensados

da evaporação, das cinzas volantes da caldeira de recuperação e forno de cal, das perdas de resíduos sólidos da caustificação e da própria polpa vendida (íons adsorvidos). Apesar de todos esses pontos de saída, cerca de 20 a 40% do potássio que entra na fábrica, especialmente com os cavacos de madeira, vai-se acumular no sistema de licor preto. Já no caso do cloreto, o problema é ainda maior pela introdução cada vez mais frequente de cloretos pelas lavagens das polpas com filtrados do branqueamento. Outra fonte importante de cloretos para o sistema consiste no uso do sulfato ácido gerado como resíduo da planta química de produção de dióxido de cloro. Além disso, temos, como já vimos, outras entradas importantes para o sistema de recuperação do licor: seja via soda cáustica comprada, seja pela combustão do lodo biológico na caldeira de recuperação kraft.

Com todas essas portas de entrada e poucas saídas, o teor de cloretos no licor preto kraft concentrado de eucalipto atinge em geral valores entre 1 a 4,5%, base sólidos secos do licor. Os teores de potássio variam entre 1,5 a 3,5% base seca. Licores preto kraft em geral possuem entre 35 a 40% de material inorgânico e o restante de matéria orgânica que foi dissolvida da madeira.

As concentrações de potássio e de cloretos são maiores no licor preto que no "smelt" da fornalha da caldeira. Isso se deve à volatilização desses elementos para o topo da caldeira, como já vimos anteriormente. Eles acabam depois se acumulando nas cinzas recolhidas no precipitador eletrostático, fenômeno que se conhece usualmente como enriquecimento das cinzas nesses elementos. Portanto, temos uma concentração crescente de cloreto e potássio no sentido "smelt", licor preto concentrado e cinzas do precipitador.

O teor de cloretos varia entre 2 a 10% nas cinzas recolhidas pelos precipitadores da caldeira de recuperação, enquanto o de potássio entre 2,5 a 8%. As cinzas apresentam entre 25 a 35% de sódio em sua composição base seca, enquanto o teor de sulfato é de 40 a 65% e o de carbonato entre 1 a 10%.

<u>Fator ou taxa de enriquecimento das cinzas</u>: calcula-se o fator de enriquecimento das cinzas pela simples divisão entre o teor do elemento das cinzas pelo teor do mesmo elemento no licor preto concentrado antes de receber o reciclo de cinzas.

Por exemplo: se o teor de cloretos em uma cinza recolhida pelo precipitador da caldeira for de 7% e no licor preto concentrado for 3,3%, o fator de enriquecimento do cloreto será de 2,1 do licor para as cinzas.

As cinzas e os licores kraft obtidos em fábricas de celulose de eucalipto são muito mais ricas em potássio do que as fábricas baseadas em madeiras de coníferas. Isso se deve ao alto teor de potássio da madeira do eucalipto em relação às de coníferas.

O enriquecimento das cinzas depende de alguns fatores tais como: temperaturas da fornalha e da camada de "smelt"; sulfidez do licor; teor de sólidos secos do licor sendo queimado; carga da caldeira; desenho tecnológico da caldeira; constituição química do licor preto; etc.

Quando se trabalha com menores teores de sólidos secos no licor, ou com maiores temperaturas da camada de fundente ou com sobrecarga na alimentação da caldeira, teremos maior taxa de enriquecimento das cinzas em cloretos e em potássio.

De uma maneira geral, os fatores de enriquecimento das cinzas variam entre 2 a 4 para cloretos e de 2 a 3 para o potássio. Entretanto, isso depende muito das particularidades de cada situação (do processo e de como ele é operado).

Onde purgar as cinzas? – um problema que já tem solução sem purgação...

As saídas de potássio e de cloretos são limitadas e essas formas de se perder os mesmos são insuficientes para evitar a acumulação dos mesmos no sistema licor. Em função disso, muitas empresas realizam purgas programadas de cinzas, o que pode ser tremendamente desaconselhável e problemático em função de:

- As purgas costumam ser feitas para os efluentes hídricos, aumentando a salinidade do mesmo, criando impacto ambiental relevante e prejudicando a qualidade da colônia de microrganismos que é usada para tratar biologicamente o efluente geral;

- Purgas de cinzas levam consigo relevantes quantidades de sulfato e de sódio, além dos cloretos e do potássio que se deseja eliminar. Isso origina perdas econômicas significativas em função da necessidade de se repor as perdas dos elementos processuais sódio e enxofre.

As purgas, quando forem feitas nas fábricas, precisam ser muito bem programadas, monitoradas e realizadas de forma contínua e não intermitente. Isso quando forem feitas por envio aos efluentes (procedimento inadequado que precisa ser revisto e eliminado). Em caso de se ter que purgar cinzas, o melhor é se fazer por retirada de cinzas sólidas, como um subproduto sólido e seco. Muitas empresas removem entre 2 a 5% das cinzas por dia, procurando dar uma rotação de cerca de 15 a 40 dias para renovação completa do álcali ativo no sistema de recuperação (levando em conta que uma parte das cinzas se perde pela chaminé na forma de particulados).

Toda purga ou purificação das cinzas deve ser feita através do acompanhamento dos teores de potássio e cloretos na cinza remanescente. Devem ser estabelecidos pontos de ótimos momentos para purgar cinzas, assim como para reposição de sódio e de enxofre ao sistema.

Purgas devem ser feitas, por exemplo, quando as relações molares K/Na+K ou Cl^-/Na+K forem altas, acima de 5% por exemplo.

Seja um exemplo como a seguir:

Teor de potássio nas cinzas = 6% base peso seco

Teor de sódio nas cinzas = 30% base peso seco

Teor de cloretos nas cinzas = 8% base peso seco

Mol sódio = 23

Mol potássio = 39

Mol cloreto = 35,5

Relação molar K/Na+K = 100. [6:39/(30:23)+(6:39)] = 10,55%

Relação molar $Cl^-/Na+K$ = 100. [8:35,5//(30:23)+(6:39)] = 15,46%

Nesse caso, recomenda-se fortemente uma purificação ou uma purga controlada até que se baixem essas relações para valores entre 2 a 3% nos teores de potássio e cloretos, base peso seco. Existem métodos mais modernos de abaixamento desses contaminantes, como veremos em outra seção desse capítulo.

Existem diversos procedimentos e medições que são utilizadas para acompanhar a acumulação dos elementos não processuais nas cinzas da caldeira de recuperação. As unidades de medição mais comuns são:

- Teor do elemento não processual nas cinzas e reportado em percentual ou em partes por milhão (ppm) base peso seco do material;
- Quantidade unitária do elemento não processual em quilogramas por celulose seca ao ar de polpa produzida;
- Fração molar, levando-se em conta algumas relações chaves, tais como:

$$Cl^-/Na$$

$$K/Na$$

$$Cl^-/(Na+K)$$

$$K/(Na+K)$$

Para todas essas relações molares, interessam valores baixos, menores que 2 ou 3%, conforme a situação. Quando essas relações forem acima disso, pode-se ou purgar ou purificar as cinzas, procurando reduzir os valores para inferiores a 2 a 3%, novamente.

Já para outra relação, aquela entre Cl^-/K, também interessa baixar a proporção de cloretos, pois esse elemento é mais crítico do que o potássio em suas perversidades no sistema de deposição de incrustações internamente nas caldeiras kraft de recuperação.

As cinzas apresentam relações molares percentuais que variam entre 3 a 10% para as relações $Cl^-/(Na+K)$ e $K/(Na+K)$. Já os depósitos, esses são bem mais concentrados, mostrando valores entre 10 a 20% para essas mesmas relações molares percentuais. Por outro lado, os licores pretos mostram valores bem menores, pois existe, como já vimos, uma relação de enriquecimento forte das cinzas nesses elementos não processuais. Essas duas relações chave variam para os licores pretos kraft de eucalipto entre 2

a 5%, mas isso depende muito das condições típicas de cada fábrica, seja em tecnologias, como nas suas madeiras.

As relações molares $Cl^-/(Na+K)$ e $K/(Na+K)$ dependem muito da qualidade da madeira, da presença ou não de casca, da qualidade da água de processo, da qualidade da cal ou calcário de reposição de cálcio, das perdas de álcali da fábrica e das condições tecnológicas de projeto e das operações industriais.

Sabe-se que quanto maior for a proporção de cloretos e de potássio no licor preto, maiores serão as acumulações nas cinzas e nos depósitos incrustados dentro da caldeira. Quanto maiores forem essas relações $Cl^-/(Na+K)$ e $K/(Na+K)$, menores serão as temperaturas de fluidez e de pegajosidade das cinzas. Isso significa agravamento dos problemas de incrustações internas de pedras nas caldeira.

Alguns exemplos de variações dessas temperaturas a um percentual fixo de potássio:

Para 0% $Cl^-/(Na+K)$ – Temperatura de pegajosidade = 800ºC

Temperatura de fluidez = 840ºC

Para 4% $Cl^-/(Na+K)$ – Temperatura de pegajosidade = 620ºC

Temperatura de fluidez = 740ºC

Para 8% $Cl^-/(Na+K)$ – Temperatura de pegajosidade = 580ºC

Temperatura de fluidez = 690ºC

As relações molares entre $Cl^-/(Na+K)$ e $K/(Na+K)$ costumam ser as formas mais usuais para se monitorar a acumulação e o enriquecimento do processo nesses dois NPE's.

Costuma-se então calcular essa relação para inúmeros pontos do processo:

- Madeira;
- Casca;
- Licor preto fraco;
- Licor preto forte ou concentrado;
- "Smelt";
- Cinzas do precipitador eletrostático;
- Depósitos retirados em limpezas da caldeira;
- Lama de cal;

- Cal queimada;
- Cal comprada;
- Calcário comprado;
- Licor branco;
- Licor verde.

Os cálculos são muito simples, basta se terem as concentrações dos elementos base uma unidade fixa (peso seco ou por unidade de tonelada de celulose produzida).

Um exemplo de cálculo dessas relações para a madeira:

Uma madeira de eucalipto apresenta a seguinte composição química:

Teor de sódio = 100 ppm base seca;

Teor de potássio = 616 ppm base seca;

Teor de cloretos = 282 ppm base seca

Mol sódio = 23

Mol potássio = 39

Mol cloreto = 35,5

Relação K/(Na+K) = 100 [(616:39)/(100:23)+(616:39)]

Relação K/(Na+K) = 78,4%

Relação Cl^-/(Na+K) = 100 [(282:35,5)/(100:23)+(616:39)]

Relação Cl^-/(Na+K) = 39,4%

Um exemplo de cálculo dessas relações para o licor branco:

Um licor branco apresenta a seguinte composição com base em um balanço de massa da fábrica:

- Teor de sódio = 290 kg/adt polpa

- Teor de potássio = 15,7 kg/adt polpa
- Teor de cloretos = 5,62 kg/adt polpa

- Relação K/(Na+K) = 100 [(15,7:39)/(290:23)+(15,7:39)]
- Relação K/(Na+K) = 3,08%

- Relação Cl^-/(Na+K) = 100 [(5,62:35,5)/(290:23)+(15,7:39)]
- Relação Cl^-/(Na+K) = 1,23%

Taxa ou fator de acumulação do elemento não processual:

Um indicador bastante interessante de ser acompanhado nas fábricas kraft consiste na taxa ou fator de acumulação de um determinado elemento não processual no sistema de recuperação do licor. Existem diversas maneiras de se medir isso, mas a mais comum é através da seguinte relação:

Fator de acumulação = (Concentração do elemento no licor branco): (Concentração desse elemento na madeira)

Nesse caso, para equalizar a base de comparação, apresentam-se os resultados base em uma tonelada de celulose seca ao ar, que é a forma mais correta de se calcular essa acumulação.

Exemplo prático:

Calcular o fator de acumulação do cloreto no sistema de recuperação do licor em uma fábrica que possui os seguintes dados técnicos base uma tonelada de celulose branqueada seca ao ar ("air dry ton"):

- Teor de cloreto no licor branco = 9,66 kg Cl^-/ adt celulose branqueada
- Teor de cloreto na madeira = 0,63 kg Cl^-/ adt celulose branqueada
- Fator de acumulação = 9,66 : 0,63 = 15,3

Outro exemplo prático:

O consumo de licor branco por adt polpa é de 2,5 m³ e sua concentração em potássio é de 4.500 ppm base peso (4,5 kg K/t licor branco). A densidade do

licor branco é de 1,08 toneladas/metro cúbico. A madeira utilizada no cozimento possui 600 ppm de potássio base madeira absolutamente seca (0,6 kg K/tas madeira) e o consumo específico de madeira é de 1,8 tas/adt celulose branqueada.

Qual o fator de acumulação do potássio nessas condições?

Solução do problema:

- Peso do licor branco/adt celulose = 2,5 x 1,08 = 2,7 t licor/adt celulose

- Peso do potássio no licor branco consumido para uma tonelada de polpa = 2,7 t licor branco/adt celulose x 4,5 kg K/t licor branco = 12,15 kg K/adt celulose

- Peso do potássio na madeira consumida por tonelada de polpa = 1,8 tas madeira/adt celulose x 0,6 kg K/tas madeira = 1,08 kg K/adt celulose

- Fator de acumulação = 12,15 / 1,08 = 11,25

==========

OS ELEMENTOS NÃO PROCESSUAIS NA LINHA DE FIBRAS

Para fins de delimitação de volume de controle, vamos considerar que a linha de fibras se inicie na polpação da madeira e que termine na folha de celulose pronta e seca, em fardos para ser comercializada. Existe uma enormidade de situações que podem ser encontradas na linha de fibras em relação aos problemas e malvadezas dos elementos não processuais. Também existem inúmeras situações onde temos variações abruptas de temperaturas, consistências, pH's, tratamentos oxidativos, etc.

Para complicar ainda mais a nossa equação, temos o fato de as fibras celulósicas apresentarem carga elétrica negativa, atuando como resinas catiônicas. Como as fibras são eletronegativas devido às presenças de grupos carboxílicos e fenólicos em sua constituição, elas têm a capacidade de reter e adsorver cátions presentes na suspensão fibrosa.

A química dos elementos não processuais na linha de fibras é bastante complexa em função de:

- Inúmeros compostos presentes, sejam processuais, não processuais, aditivos, residuais de lignina, etc., etc.;
- Reciclagem e reuso de filtrados e condensados para lavagem de polpa, acerto de consistências, diluições, etc., etc.;
- Utilização de inúmeros aditivos químicos, sejam de natureza orgânica, inorgânica, coloidal, salina, etc., etc.;

- Diversidade de fluxos e de concentrações para tudo o que relatamos;

- Diversidade e variações rápidas de temperaturas, pH's, salinidade, concentrações, etc., etc.;

- Utilização de cargas minerais, colas, e muitas coisas mais na fabricação do papel, onde inclusive se aumentam as cargas das fibras e os finos pela refinação da massa fibrosa;

- Enriquecimento das águas de processo com uma mistura complexa de compostos os mais variados em comportamento, composição, estrutura química, etc., etc.;

- Formação de um "lixo químico" que permanece contaminando as suspensões e as águas de processo;

- Etc.

Os elementos não processuais costumam se colocar nessa complexidade físico-química das seguintes maneiras: adsorvidos nas fibras, em solução nas águas de processo, em suspensão nas águas de processo, em incrustações ao longo do processo (deposições cristalinas e/ou amorfas; sólidas ou pegajosas; etc.), etc..

Com o aumento do grau de fechamento de circuitos de águas nas fábricas de celulose, diversos problemas passaram a surgir pelo enriquecimento das águas de processo nesses NPE's. Esses elementos vão-se concentrando no processo até concentrações muito próximas aos seus limites de solubilidades, para as condições onde estão habitando. Quaisquer mudanças bruscas nas condições processuais podem favorecer que esses elementos mudem de estado e comecem a fazer suas perversas malvadezas ao processo. Perdem-se: produção, eficiência operacional, produtividade, qualidade; aumentam os custos e por final, perde-se até a paciência.

Além dos potenciais problemas de incrustações ao longo de toda a linha de fibras, temos também os problemas causados à própria celulose que está sendo produzida. Os problemas relacionados à polpa estão relatados de forma objetiva logo a seguir:

- Ataque dos carboidratos da polpa devido ações catalíticas resultantes das ações de metais de transição na forma iônica, dentre outros íons (Mn, Mo, Fe, Co, Cr, Cu, Cd, etc.);

- Redução da viscosidade da celulose a ser vendida;

- Dificuldades para atingimento da alvura devido maior necessidade de químicos ou por aumento da reversão da mesma;

- Decomposição de reagentes químicos usados para oxidar e branquear a polpa;

- Contaminações da polpa com sujeiras acumuladas no sistema e que se liberam na forma de pintas, cristais, etc.

Além desses inconvenientes à polpa e às operações das linhas de fibra, ainda temos danos aos próprios equipamentos dessas linhas de fibras, resultantes de corrosão, abrasão, entupimentos, etc.

Na linha de fibras, os problemas mais usuais relacionados aos NPE's são as incrustações, que podem ocorrer tanto no digestor (paredes e peneiras de licor), como na lavagem da polpa (em posições variadas em difusores, filtros e prensas lavadoras) e principalmente no branqueamento da celulose (torres, misturadores, lavadores de polpa). Também são comuns na parte úmida da máquina de formar e secar a folha de celulose (e no caso do papel, também). Na máquina, costumam ocorrer na caixa de entrada, caixas de vácuo, telas e feltros, prensas úmidas, cilindros secadores, etc.

As formas de se minimizar o efeito problemático das incrustações é através do monitoramento e prevenção do atingimento das concentrações críticas dos íons mais perigosos, dentre os quais o cálcio e o bário. Praticamente todas as fábricas de celulose kraft já tiveram suas experiências com incrustações desses elementos não processuais na linha de fibras. Essas incrustações podem ser cristalinas e amorfas, podem ser simples (de apenas um composto) ou complexas (mistura de diversos elementos e compostos). Enfim, existem para todos os gostos, desejos e sabores.

O cálcio normalmente se precipita como $CaCO^3$ (carbonato); $CaSO^4$ (sulfato) e CaC^2O^4 (oxalato). Já a precipitação do bário ocorre mais no branqueamento como sulfato de bário ($BaSO^4$). Ocasionalmente, temos a precipitação de algum sal de magnésio, mas essa ocorrência é menos comum. O magnésio, em alguns casos, pode ser depositado na forma de filmes sobre superfícies metálicas. Como se costuma usar com alguma frequência o sulfato de magnésio como agente estabilizador/protetor no branqueamento da celulose, deve-se monitorar o acúmulo desse NPE em casos em que isso venha a ocorrer.

Deve-se levar em conta que o cálcio é potencialmente o maior responsável pelas incrustações na linha de fibras da fábrica de celulose kraft,

pois ele pode ser perverso em inúmeros casos e situações. Inclusive, no digestor, existem diversas citações de ocorrências de precipitações de cristais de $CaCO^3$ atrapalhando as circulações de licores, tanto para digestores contínuos como para aqueles em bateladas. Algumas empresas se previnem, usando compostos químicos modificadores de cristais para impedir a precipitação cristalina do $CaCO^3$, de difícil remoção.

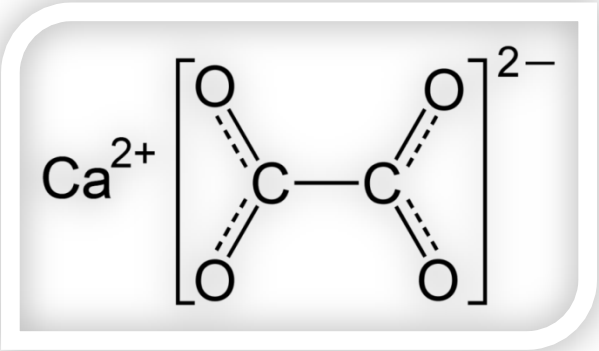
No branqueamento, o cálcio se precipita como carbonato, fosfato, oxalato e sulfato. Seus pontos mais frequentes de problemas são os filtros e prensas lavadoras de polpa, chuveiros, peneiras, telas, caixas de vácuo, depuradores, curvas de tubulações, misturadores, etc.

O branqueamento da celulose é uma das áreas mais atrativas para os NPE's se tornarem agressivos em função das constantes variações de pH, consistência e temperatura a que se submete a suspensão de polpa. A melhor forma de minimizar esses problemas é prevenindo a entrada do cálcio e do magnésio ao branqueamento. Isso pode ser conseguido através de uma eficiente lavagem da polpa na seção de pré-branqueamento (para mínimas perdas alcalinas com a polpa) e depois por uma lavagem ácida (que pode ser feita em uma estágio ácido cativo para remoção de ácidos hexenurônicos ou em um estágio a quente de dioxidação, muitas vezes referenciado como Dhot). Também se devem monitorar as concentrações dos principais cátions-problemas nos filtrados do branqueamento, promovendo-se aberturas do sistema para purgas quando eles se concentram de forma perigosa.

Em caso de recirculações de filtrados, esse cuidado deve ser ainda maior, procurando selecionar muito bem os pontos de recirculações e os momentos de purgas da água enriquecida em NPE's. Um dos possíveis usos para filtrados alcalinos contaminados do branqueamento é para a lavagem de "dregs", já que nessas condições são favorecidas as remoções de sais precipitáveis em condições alcalinas. Entretanto, a água que foi usada para lavar e filtrar os "dregs" deve ser reintroduzida ao processo com cautela, pois ela pode ser rica em NPE's.

Apesar da polpa kraft reter muitos íons catiônicos (cálcio, bário, manganês, magnésio), ela os solta com relativa facilidade, da mesma forma como os captura por sorção. Essa facilidade de troca iônica das fibras costuma ser utilizada como forma de retirada de íons de NPE's do sistema. É comum na etapa final de branqueamento se lavar a polpa não com uma solução ácida, mas sim com uma solução de mediana alcalinidade. Com isso, a polpa se transforma em uma armadilha fibrosa ("fiber trapping for metals") para a captura de alguns desses íons metálicos, levando-os consigo para fora

da fábrica. O problema maior é saber se o cliente dessa polpa de mercado vai se sentir contente com isso. Acredito que não, mas essa é outra história para ser contada em outra ocasião.



Oxalato de cálcio
Composto-problema formado a partir de um elemento não processual

Uma das mais problemáticas formas de precipitação do cálcio é como oxalato. São cristais difíceis de serem removidos. Deve-se prevenir que se formem, essa é a melhor maneira de se combater os mesmos.

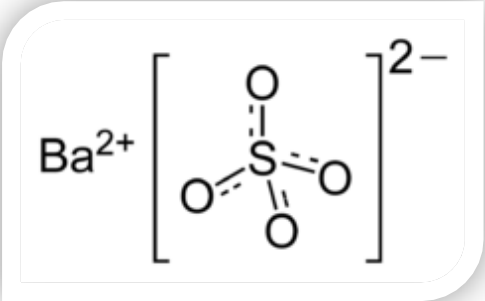
O ácido oxálico existe na madeira de forma natural (entre 0,2 a 0,6 kg/tonelada de madeira seca). Também ocorre na casca das árvores em quantidades bem maiores (15 a 30 kg/tonelada seca de casca). Acontece que esse ácido também se forma por reações químicas de oxidação da lignina e das hemiceluloses, seja na polpação ou no branqueamento.

Como a casca é muito rica em oxalatos, deve-se procurar minimizar a contaminação dos cavacos por residuais da mesma. Também se devem minimizar as perdas alcalinas e os arrastes de matéria orgânica com a polpa que sai da linha marrom (perdas de DQO com a polpa não-branqueada – Demanda Química de Oxigênio).

O íon oxalato é gerado de acordo a várias rotas de formação, tanto nos estágios oxidativos do branqueamento, como inclusive em tanques de estocagem onde a polpa for mantida armazenada por mais longos períodos de tempo, mas em altas temperaturas (coisas muito comuns na seção de branqueamento).

Os maiores riscos para precipitação de oxalato de cálcio estão em faixas de pH de 4 a 8. Abaixo de 4 a solubilidade do oxalato de cálcio é maior

e as condições de precipitação são menos frequentes. Já em pH's acima de 8, o oxalato vai competir com o carbonato pelo íon cálcio. Isso favorece a precipitação muitas vezes de incrustações complexas contendo os dois compostos de cálcio em sua composição. Reconhecem os autores que os oxalatos se precipitam mais usualmente em branqueamentos contendo compostos oxidantes de oxigênio (ozônio, peróxido de hidrogênio e mesmo oxigênio). Portanto, as incrustações de oxalato aumentaram bastante quando o branqueamento migrou para sequências ECF, TCF e ECF-Light.



Sulfato de bário
Outro composto-problema formado a partir de um elemento não processual

São comuns as ocorrências de precipitações de sulfato de bário na linha de fibras. Esse bário existente nas fábricas de celulose provem quase que exclusivamente da madeira e da casca das árvores. Em sua rota de dissolução, o bário se converte em $BaCO^3$ na polpação e permanece no licor. Parte do bário se agarra às fibras nas armadilhas causadas pela eletronegatividade das mesmas. Em condições alcalinas, o bário não oferece maiores riscos. Entretanto, todos os íons de bário que entrarem no branqueamento vão encontrar situações favoráveis à sua precipitação como $BaSO^4$. Isso pode ocorrer desde que existam suficientes íons sulfato na suspensão de polpa. Esse sulfato pode ser originado do arraste de perda alcalina pela polpa ou também pelo uso de ácido sulfúrico no branqueamento (para acertos de pH e para a etapa ácida de destruição de ácidos hexenurônicos). Também a entrada de compostos de enxofre reduzido são indesejáveis, pois nas condições oxidantes do branqueamento, esses compostos podem-se converter em sulfato.

Quando passamos a ter problemas de precipitação de sulfato de bário ou temos problemas na lavagem da polpa no pré-branqueamento ou estamos com uso demasiado de ácido sulfúrico no branqueamento. As

soluções iniciais são simples: lavar melhor a polpa antes do branqueamento e trocar o ácido sulfúrico por ácido clorídrico para atuação mais segura no branqueamento. Entretanto, se a perda alcalina na polpa for elevada (por má lavagem devido às sobrecargas no sistema), não adiante trocar o ácido no branqueamento – o sulfato estará disponível para precipitar-se com o bário independentemente de qual seja o ácido.

As concentrações e teores de bário em geral são muito pequenos nos sistemas, da mesma forma como são pequenas as demandas de íons sulfato para a precipitação. Entretanto, a precipitação de sulfato de bário é uma das mais indesejáveis na linha de fibras. O precipitado de bário é muito pouco solúvel, difícil de ser removido mecânica ou quimicamente. É terrível para peneiras de lavadores e depuradores, telas de filtros, trocadores de calor, etc. A remoção do precipitado incrustado costuma associar tratamentos mecânicos com jatos fortes de água, lavagem ácida e uso de quelantes.

A recomendação técnica para minimizar os problemas do bário é para se trabalhar os estágios ácidos do branqueamento com pH's acima de 2,8 para tentar empurrar o cátion bário para adsorção pelas fibras. Em pH's abaixo de 2,5 o risco de incrustações é enorme. Em função disso, recomenda-se monitorar as concentrações do bário nos filtrados dos estágios ácidos do branqueamento e evitar oferecer choques bruscos de temperaturas tanto à suspensão de polpa como aos filtrados.

Sabemos que os pH's abaixo de 2,5 definitivamente removem o bário adsorvido nas fibras. O que angustia é saber se existirá ou não suficiente íon sulfato para que ocorra a concentração e a precipitação subsequente. Desde que o bário livre encontre quantidades adequadas de sulfato ele pode atingir rapidamente seu limite de solubilidade e se precipitar. A lavagem ácida, que é uma vantagem para o cálcio, pode ser uma desvantagem para o caso do bário. Se for feita essa lavagem ácida, o filtrado deve ser imediatamente removido e descartado.

Completando a maré de desgraças dos NPE's na linha de fibras, temos os efeitos perversos dos metais de transição sobre os estágios do branqueamento em que se utilizam de ozônio, peróxido de hidrogênio e oxigênio como reagentes oxidantes. Já vimos que esses metais prejudicam os reagentes químicos do branqueamento e catalisam reações de degradação das moléculas da celulose e das hemiceluloses. Os resultados vocês já conhecem: perda de viscosidade, perda de resistências do papel, perda de alvura da polpa, aumento da reversão de alvura, etc. Em situações como essas, a presença de metais alcalino-terrosos como magnésio e cálcio pode

ser positiva e prevenir em parte alguns desses problemas causados pelos metais de transição.

A inativação ou remoção dos metais de transição pode ser feita por: quelação, lavagem ácida e purgas ou purificação de filtrados contaminados. Existem inúmeros coquetéis de produtos disponíveis no mercado com fins de remediação para esses males. Entretanto, não de deve tratar qualquer problema com esses remédios se não se conhecer e diagnosticar muito bem as causas e suas raízes. Senão, estaremos dosando produtos que vão aumentar ainda mais o lixo químico na suspensão de polpa e nos filtrados.

==========

FORMAS MAIS USUAIS DE SE COMBATER OS ELEMENTOS NÃO PROCESSUAIS NAS FÁBRICAS DE CELULOSE KRAFT

Eficiente remoção de "dregs" e "grits"
Um tratamento "kidney" ainda pouco otimizado no setor

Já existe hoje uma consciência entre os desenvolvedores de tecnologias para o setor de celulose e papel de que se deva colocar esforços inovativos na temática de prevenção e eliminação dos problemas causados pelos elementos não processuais. Com as demandas ambientais crescentes e com a própria conscientização do empresariado para que as fábricas

desperdicem menos água, energia e matérias-primas, estaremos em futuro não distante com níveis de resíduos e de efluentes bem menores que os atuais. Por outro lado, as árvores continuarão precisando de nutrientes para seu crescimento, mesmo que os melhoristas e geneticistas consigam fazer das mesmas máquinas biológicas mais eficientes no uso desses insumos nutritivos. Em resumo, as entradas de NPE's nas fábricas continuarão a ocorrer e os pontos de saída dos mesmos serão cada vez mais limitados e restringidos.

Onde devem ser colocados os esforços em inovação tecnológica para minimizar, combater e prevenir os efeitos nocivos dos NPE's nas fábricas do futuro e do presente também? Vou procurar colocar nessa seção minhas percepções e conhecimentos de forma que o resultado possa ser de entendimento fácil por vocês leitores.

Considero que existem hoje as seguintes alternativas tecnológicas disponíveis para a gestão dos elementos não processuais nas fábricas de celulose kraft:

- Produção de florestas de eucalipto com árvores que possuam menores teores de nutrientes em suas madeiras;

- Limpeza dos cavacos de madeira, seja através de menores contaminações com terra e casca, seja por um tratamento de lixiviação ácida de metais;

- Redução de contaminações de outros insumos com elementos não processuais (reduzir entradas comprando insumos mais puros e melhor especificados);

- Melhoria no sistema de remoção de "dregs"/"grits" e de purificação dos licores verde e branco, frente ao fato dessas serem importantes saídas de NPE's ainda pouco otimizadas nas fábricas atuais;

- Purgas de resíduos ricos em NPE's (filtrados, resíduos sólidos, cinzas de precipitador eletrostático, etc.);

- Utilização de tratamentos setoriais específicos conhecidos como "kidneys" para remoção de NPE's nos pontos de acumulação dos mesmos;

- Purificação das cinzas da caldeira de recuperação para remoção controlada de cloretos e potássio.

Vamos a seguir colocar algumas considerações sobre cada uma dessas alternativas:

Produção de florestas de eucalipto com árvores que possuam menores teores de nutrientes em suas madeiras

Esse objetivo já vem sendo perseguido em diversos programas de melhoramento florestal para o eucalipto, Denomina-se a isso de melhoria da eficiência nutricional das florestas plantadas de eucalipto. Através dessa técnica, objetiva-se a produção de árvores que consumam menos nutrientes para fabricar mais madeira. Não estamos nos referindo apenas aos nutrientes que ciclam nas florestas, mas aos nutrientes totais em todo seu balanço material, em especial aos nutrientes exportados na estrutura da madeira. Dessa forma e em última análise, estamos falando em florestas que produzam mais madeira, onde essas madeiras possuam menores teores de nutrientes em sua composição química.

Ainda não há uma clara noção do grau de herdabilidade desses parâmetros, mas já se sabe que algumas espécies ou clones são muito mais eficientes na utilização dos nutrientes do que outras/outros. Também existe uma interessante correlação positiva entre rendimento florestal e eficiência nutricional. Isso significa que árvores mais produtivas tendem a gastar menos nutrientes para fabricar essa madeira (maior eficiência nutricional).

Limpeza dos cavacos de madeira, seja através de menores contaminações com terra e casca, seja por um tratamento de lixiviação ácida de metais

Cavacos mais limpos em elementos não processuais podem ser obtidos conforme duas linhas de trabalho.

A primeira seria se colocar mais esforços para se ter cavacos mais limpos e com menores contaminações em casca e terra, bem como detritos florestais, etc. Para isso há necessidade de melhores tecnologias de colheita, descascamento das toras e na limpeza dos cavacos na preparação dos mesmos. Há também que se trabalhar na melhoria das práticas e cuidados operacionais.

A segunda linha de ações nesse sentido já se traduz em uma nova e interessante tecnologia em pleno processo de desenvolvimento. Apesar de trazer algum tipo de complicação para sua adoção, os resultados até hoje obtidos são animadores. Trata-se da purificação dos cavacos de madeira por um pré-tratamento ao cozimento denominado de lixiviação ácida dos cavacos ("acid leaching of woodchips"). Como a maioria dos íons da madeira estão ligados e adsorvidos por grupamentos fenólicos e carboxílicos (da mesma

forma como ocorre para as fibras da polpa), uma eficiente lavagem ácida dos cavacos pode eliminar parte substancial dos mesmos. A ideia surgiu a partir dos resultados impressionantes que se conseguiram para a lavagem ácida cativa das polpas em etapas de pré-branqueamento.

Inúmeras pesquisas em diversas partes do mundo já comprovaram a eficiência e a eficácia dessa técnica de lavagem e purificação dos cavacos. Os diversos autores relatam benefícios evidentes não apenas na remoção de frações importantes de diversos dos elementos não processuais, como são relatados outros ganhos inesperados.

Observem a seguir o que se tem de consenso sobre as vantagens da lixiviação ácida dos cavacos em etapa de pré-tratamento à polpação kraft:

- Altas remoções de diversos elementos não processuais: K (até 90% de remoção); Mg (até 80%); Mn (até 60%); Cl^- (até 65%); Ca (até 50%); Cu (até 40%); Fe (até 10%), etc.

- Deslignificação e polpação mais rápida, pois a acidificação fragiliza e enfraquece a matriz carboidratos/lignina da madeira;

- Menor consumo de álcali ativo e/ou efetivo;

- Ligeiramente maiores níveis de alvura e viscosidade para a polpa não-branqueada;

- Maior facilidade de branqueamento em sequências ECF e TCF, com menores consumos de reagentes oxidantes e de soda cáustica;

- Perda pequena de rendimentos na polpação e no branqueamento;

Cavacos lixiviados em meio ácido (Moreira e colaboradores, 2006)

A lixiviação ácida consiste em um tratamento ácido dos cavacos (preferencialmente bastante úmidos) em baixa condição de pH (entre 2 a 2,5), em temperaturas mornas (60 a 80ºC), por tempos de retenção entre 1 a 2 horas e com alta relação água ácida e madeira (6:1 a 10:1). Existem relatos de temperaturas mais baixas (ambiente) e de mais longos períodos de tempo (10 a 24 horas), com adequadas eficiências.

A remoção dos elementos não processuais é favorecida pelo baixo pH, altas temperaturas e suficientes tempos de retenção. As dimensões dos cavacos e seu nível de contaminação com cascas também devem ser otimizados. Por outro lado, a temperatura não deve ultrapassar 80ºC sob pena de se degradar moléculas de hemiceluloses por hidrólise ácida. Dessa forma, deve-se ter muita atenção sobre a degradação de hemiceluloses e sobre a perda de rendimento nessa etapa ácida.

Quando a etapa é bem executada, a perda de matéria seca nessa lixiviação ácida está entre 0,7 a 1,5%, mas essa redução é compensada pela mais fácil polpação e deslignificação que vem a seguir. Praticamente todos os autores relatam com entusiasmo que o rendimento final do processo kraft não é afetado quando se adotar uma lixiviação ácida dos cavacos, realizada com tecnologia e cuidados adequados.

Alguns elementos não processuais são mais facilmente removidos, tais como K, Mg, Cl^-, Mn. Já o cálcio e o ferro exigem ações mais enérgicas (em termos de temperaturas, pH e tempo de retenção).

Essa tecnologia ainda é bastante empírica e em fase pré-competitiva. Caso venhamos a conhecer melhor onde e como estão esses elementos nas madeiras, poderemos otimizar ainda mais essa remoção. Alguns elementos como o cálcio costumam-se apresentar em parte na forma de cristais de oxalato de cálcio nos parênquimas e em bolsas de extrativos. Por isso são mais difíceis de serem solubilizados, extraídos ou removidos.

Resumidamente, procuramos colocar alguns dados obtidos por alguns pesquisadores do setor:

- Consumo de ácido sulfúrico para abaixamento do pH: 3 a 3,5 kg H^2SO^4/tonelada absolutamente seca de madeira. Essa quantidade costuma ser baixa já que uma parte da acidez se deve à própria acidez natural da madeira, através de seus grupos acetilas e uronilas.

- Rendimento da lixiviação ácida: 98,5 a 99,3%.

- Rendimentos globais de produção de celulose (da madeira à polpa branqueada): sem prejuízos ou ganhos pela ação da lixiviação.

- Muito maior facilidade de branqueamento das polpas obtidas de cavacos lixiviados, com significativas reduções nos consumos de

reagentes: 10 a 20% a menos de dióxido de cloro; 50 a 75% a menos de peróxido de hidrogênio; 20 a 30% a menos de soda cáustica.

- Maior viscosidade da polpa branqueada (cerca de 15% a maior) pela menor agressão do branqueamento mais facilitado.

Como a tecnologia ainda está em fase experimental e de desenvolvimento de protótipos, faltam dados industriais mais conclusivos sobre custos, rendimentos, e inclusive sobre destinos para essa água ácida residual da lixiviação dos cavacos. É bem possível que ela possa ser reciclada algumas vezes para a mesma finalidade. Entretanto, o seu enriquecimento em NPE's é inevitável. Talvez ela possa ser concentrada e utilizada como fertilizante mineral, o que seria uma interessante alternativa ambientalmente muito correta. Resta saber sua economicidade. Enfim, dados técnicos promissores existem, faltam as confirmações industriais.

Redução de contaminações de outros insumos com elementos não processuais (reduzir entradas de NPE's comprando insumos mais puros e melhor especificados)

Além da madeira do eucalipto e da casca e terra que contaminam os cavacos, as outras principais entradas de NPE's na fábrica kraft são as seguintes: água industrial, cal queimada e calcário comprado para reposição de cálcio, soda cáustica comprada, óleo combustível e aditivos/reagentes químicos.

A água industrial costuma ser produzida pela própria fábrica. É claro que sua qualidade depende não apenas da tecnologia de tratamento, mas também da fonte de água (rio, poço, lago, etc.). Acredito também, que em breve futuro, muita da água das fábricas será água recuperada e até mesmo tratada por formas sofisticadas de purificação (osmose reversa, ultrafiltração, nanofiltração, etc.).

Já em relação às matérias-primas compradas (cal queimada, calcário, soda cáustica, aditivos, etc.) cabe às empresas definir com rigor as especificações e o controle sobre elas. Mesmo que sejam mais caras quando mais puras, a redução de riscos e perdas deve ser uma vantagem para elas. Aqui se aplica muito o velho ditado popular que diz que o barato sai caro. Não adianta se pagar menos por um insumo ruim se ele for trazer com ele inúmeros problemas operacionais subsequentes.

Melhoria no sistema de remoção de "dregs"/"grits" e de purificação dos licores verde e branco

Até hoje, os resíduos conhecidos como "dregs" e "grits" são entendidos como resíduos industriais e as pessoas das fábricas pouca atenção dão a eles. As remoções são feitas sem especificações de qualidade e de performances – inexplicável isso! Parece que os técnicos querem se livrar dos mesmos, descartando-os para aterro industrial ou usando-os para algum tipo de reciclagem nas florestas ou agricultura. Tenho visto muito pouco esforço para melhorar essa operação para remoção mais ecoeficiente dos "dregs" e "grits".

Na verdade, ao se falar em remoção ecoeficiente dos "dregs' deveríamos estar falando em uma melhor purificação/filtração do licor verde. Já para os "grits" seria uma melhor limpeza e remoção de impurezas do hidróxido de cálcio formado no apagamento da cal queimada ou cal virgem.

Quanto mais eficientes formos em ambos os casos, melhor estaremos beneficiando a fábrica, pois estaremos otimizando a retirada de inúmeros NPE's que deixam o sistema por essas rotas de saída. Diversos elementos não processuais são eliminados via "dregs", visto que muitos NPE's estão na forma de sólidos precipitados suspensos no licor verde. A filtração e purificação do licor verde é um dos mais fáceis e importantes rins de nosso processo kraft. Por ai saem elementos como Al, Mg, Mn, Fe, Co, P, Si, Ca, etc.

Além disso, os 'dregs" se assemelham muito a um carvão ativo, com alta capacidade de adsorção de íons. Estamos ainda distantes de usar todo o potencial que eles podem oferecer para a indústria de celulose.

Também a correta separação e lavagem dos "grits" deve ser buscada, pois os "grits" permitem separar uma grande quantidade de inertes da cal virgem, que se concentra como NPE's. Os "grits" são também portas de saída do silício, um elemento não processual que pode ser precipitado na operação do apagamento da cal por uma adição de ligeiro excesso de CaO.

A filtração do licor branco ajuda na retirada de elementos insolúveis nas condições de extrema alcalinidade, como é o caso do cálcio, magnésio, etc.

Em resumo, nossas fábricas precisam estar mais comprometidas nas operações e tecnologias da área de caustificação e forno de cal.

Purgas de resíduos ricos em NPE's

Purga de resíduos sólidos em fábrica de polpa kraft

As purgas, sangrias ou "bleeding" dos elementos não processuais podem ser feitas pela retirada de filtrados ou de resíduos sólidos onde eles estejam concentrados. Dentre as purgas mais comuns estão as de lama de cal, cal queimada, cinzas da caldeira de recuperação e filtrados ácidos do branqueamento da celulose.

Toda purga de resíduos deve ser feita criteriosamente e devem ser buscadas utilizações para os mesmos em alguma operação de reciclagem interna ou externa à fábrica. Esses resíduos podem ser convertidos em subprodutos expressivos, em função das quantidades que saem diariamente dos processos. Também merecem ser especificados e controlados e não apenas serem dispostos como lixos a eliminar.

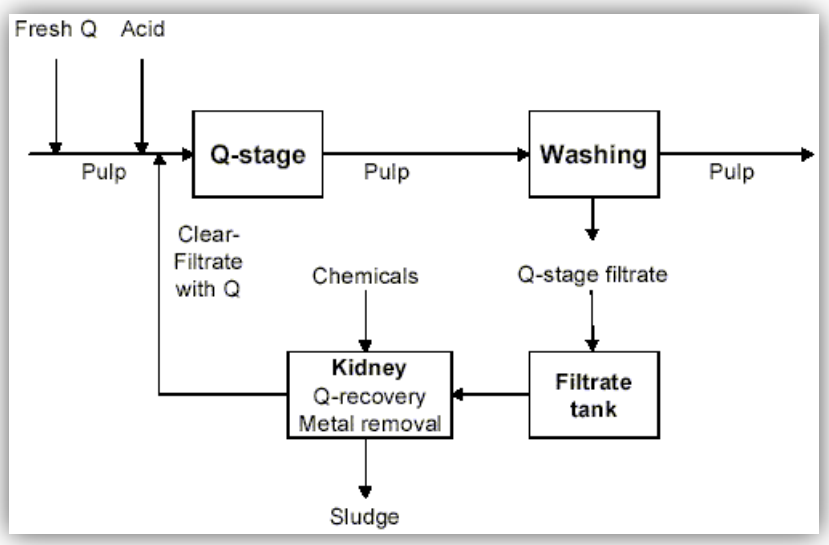
Um descarte importante nas fábricas é a remoção dos filtrados ácidos do branqueamento. Eles costumam ser ricos em elementos minerais que são lavados das polpas. Caso haja interesse em recuperar a água desses filtrados para reuso, é importante uma criteriosa avaliação de onde e como fazer isso.

Outro ponto de saída dos NPE's é a perda alcalina que acompanha a polpa não-branqueada que é enviada ao branqueamento. Certamente, não há interesse algum do fabricante de celulose em aumentar essa perda alcalina só para se livrar de alguns NPE's. Além disso, toda perda alcalina acabará lavada no primeiro estágio ácido do branqueamento e irá direto para os efluentes.

Uma parte dos NPE's é purgada do sistema através da própria celulose vendida, adsorvidos que vão junto às fibras celulósicas. Não é um mecanismo muito procurado, visto que pode afetar o desempenho da celulose nos clientes e o que menos queremos são aborrecimentos com os clientes, não é mesmo?

Utilização de tratamentos setoriais específicos conhecidos como "kidneys" para remoção de NPE's nos pontos de acumulação dos mesmos

"Kidneys" ou rins são mecanismos tecnológicos de captura, inativação ou retirada de NPE's do sistema kraft de fabricação de celulose. Podemos ter rins químicos (aditivos inibidores ou eliminadores) ou rins mecânicos (equipamentos de purificação tipo filtros, membranas, centrífugas, etc.). Os rins visam a não apenas remover/inativar, mas também evitar a perda dos valiosos elementos processuais (Na, S, CO^3, SO^4).



Descrição de um "kidney" no branqueamento da celulose pelo BREF 2001
(http://natura.minenv.gr/batelv/Docs/Kraft_ET.PDF)

Dentre os distintos tipos de "kidneys" podemos citar os seguintes:

- Identificação de filtrados ou condensados que seja bastante contaminados e ricos em NPE's e purificação dos mesmos com membranas ou sistemas de evaporação/concentração. Com isso,

obtém-se um líquido concentrado e sujo em NPE's e outro líquido limpíssimo e isento de contaminantes. O líquido concentrado pode ser eventualmente utilizado como fertilizante florestal, mas deve ser estudado muito bem antes de se sair aplicando-o. Isso em função de poder conter organoclorados e outros compostos tóxicos igualmente concentrados.

- Lavagem ácida da polpa não branqueada: pode ser feita em etapa ácida cativa ou em um estágio ácido oxidativo inicial do branqueamento.

- Precipitação de NPE's em pontos selecionados do sistema para posterior remoção desses sólidos via filtração ou centrifugação. São os casos já relatados: a) precipitação do silício pela adição de excesso de cal virgem no apagamento da cal; b) precipitação de um sal complexo de alumínio e magnésio no tanque de dissolução de "smelt".

- Utilização de quelantes e sequestrantes em locais selecionados do processo para inativação química de alguns NPE's, como por exemplo, dos metais de transição.

- Uso de centrífugas para auxiliar na separação de sólidos suspensos de NPE's em licores e filtrados.

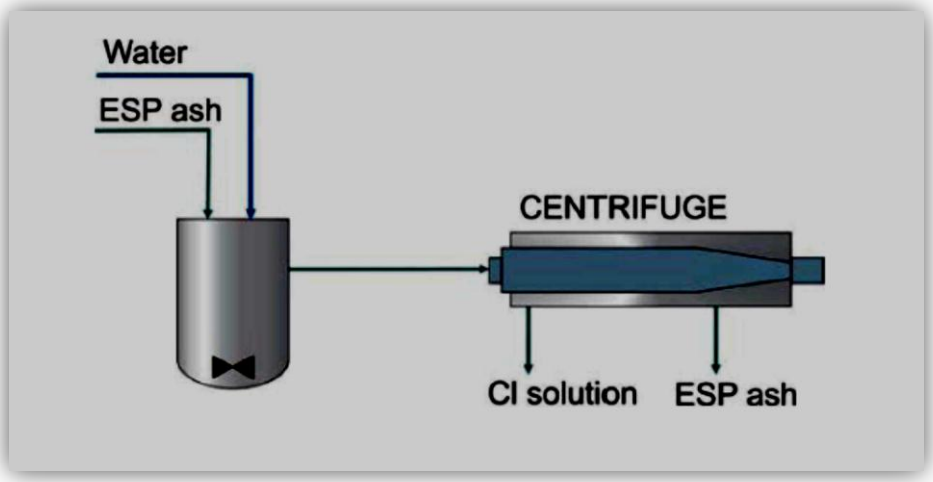
- Adequações tecnológicas e melhoria da filtração dos licores verde e branco na área de caustificação.

- Utilização do conceito de "trapping of metal ions by fibers", ou ainda relatado como armadilha fibrosa para os íons metálicos de NPE's. Consiste em oferecer condições de processo para que as cargas negativas das fibras celulósicas sejam ocupadas por cátions minerais que são por elas adsorvidos.

- Purificação das cinzas da caldeira de recuperação para eliminação de cloretos e potássio. Esse tema, pela sua importância, merecerá uma seção dedicada nesse capítulo, logo a seguir.

==========

PURIFICAÇÃO DAS CINZAS DA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO



Lixiviação das cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação
(Fonte: Berg, Jaakkola, Honkanen, s/d)

O forte enriquecimento das cinzas da caldeira de recuperação em cloretos e potássio tem permitido grandes avanços tecnológicos em mecanismos simples e eficazes para a remoção dos mesmos através do tratamento dessas cinzas. Com isso, não apenas se removem frações significativas desses indesejáveis NPE's, mas também se preservam elementos processuais valiosos como sódio, sulfato e carbonato.

As cinzas são muito ricas em sódio, sulfato, potássio e cloreto. A composição química das mesmas varia caso a caso, mas em geral situa-se nas faixas a seguir:

- Sulfatos = 40 a 65%
- Sódio = 25 a 35%
- Cloretos = 2 a 10%
- Potássio = 2,5 a 8%
- Carbonatos = 1 a 10%
- Outros = 0,5 a 1%

Existem diversos modelos tecnológicos desenvolvidos para remoção de cloretos e potássio das cinzas. A mais simples e menos ecoeficiente seria a simples purga de uma parte das cinzas contaminadas e substituição por um sulfato de sódio comprado e pobre em cloretos e potássio. Algumas empresas usam soda cáustica e enxofre como reposição, enfim, há muita diversidade nisso tudo. Descartar cinzas é fácil, mas é economicamente inadequado e ambientalmente inapropriado. Frente às demandas por sustentabilidade e ecoeficiência nas fábricas, foram desenvolvidas diversas tecnologias em anos recentes.

Primeiro de tudo temos que entender que essa purificação não é total: nem toda cinza é tratada e nem todo cloreto e potássio são removidos. Há muitos estudos que permitem escolher as relações mais aconselhadas para boa performance operacional com base em avaliações tipo as relações molares $Cl^-/(Na+K)$ e $K/(Na+K)$.

A seleção do tipo de tecnologia a ser usada para essa purificação depende de alguns fatores, tais como:

- Teores de cloretos e de potássio nos insumos (madeira, cal comprada, calcário, etc.);
- Capacidade de produção da fábrica;
- Composição das cinzas e do licor preto;
- Fator de acumulação desses dois NPE's no sistema do licor preto;
- Fator de enriquecimento das cinzas nesses dois NPE's;
- Teores objetivados de cloretos e de potássio nas cinzas e no licor preto concentrado para melhor eficiência no dia-a-dia operacional;
- Eficiência de remoção desses elementos pelo sistema tecnológico selecionado;
- Perda concomitante de outros elementos que sejam importantes ao processo (sódio, sulfato, carbonato e sulfeto);
- Aspectos ambientais relevantes (geração e destinação dos resíduos, consumo energético, etc.);
- Balanço material da fábrica em relação ao sódio e sulfato;
- Preços dos produtos de reposição;

- Custo das instalações e de operação da tecnologia de purificação.

Importante se recordar que não será preciso tratar toda a cinza, apenas uma fração deve ser purificada e retornada ao processo. Fazendo-se isso de forma contínua, só devemos garantir que estaremos retirando bem mais potássio e cloretos do que se estará acumulando de novo.

As tecnologias mais comuns para purificação das cinzes são as seguintes:

- Lixiviação das cinzas ("ash leaching")

Trata-se de uma lavagem controlada das cinzas se valendo de um filtrado do processo. Pode ser inclusive um filtrado do branqueamento. Baseia-se na diferença de solubilidade dos cloretos de sódio e potássio em relação aos sais sulfato e carbonato de sódio. Os cloretos são muito mais solúveis e rapidamente se dissolvem na água quente. Isso possibilita uma separação de um líquido rico em cloretos, potássio e algum sódio. O material não dissolvido (sulfato e carbonato de sódio) pode ser recuperado por filtração ou centrifugação.

As condições operacionais para essa lixiviação são: temperatura entre 50 a 70ºC e concentração de aproximadamente 30% de sólidos secos. A lixiviação das cinzas mostra rendimentos muito bons para remoção de cloretos e potássio (entre 70 a 90%), mas também causa perdas altas de sódio, sulfato e carbonato (entre 10 a 30%).

- Dissolução das cinzas e cristalização seletiva de sais

As cinzas são inicialmente dissolvidas em água quente. O calor da água vem da própria temperatura aquecida das cinzas recolhidas do precipitador eletrostático. A seguir, o líquido quente com concentração de aproximadamente 25 a 30% é filtrado para retirada de impurezas. Essas impurezas são: carbono parcialmente queimado e inertes que não se dissolvem. Em etapa seguinte, o líquido limpo passa a ser concentrado em um evaporador/cristalizador para remoção de água. O carbonato e o sulfato de sódio se cristalizam primeiro. Isso possibilita a separação de um líquido residual rico em potássio e cloretos, ainda que se perca algum sódio. Usam-

se meios especiais de filtração ou centrifugação para separação dos cristais do líquido residual.

A eficiência de remoção de potássio e cloretos é de aproximadamente 90 a 95%; por outro lado, a recuperação de sódio e sulfatos fica ao redor de 80 a 90%. O líquido contendo potássio e cloreto pode ser concentrado para utilização agrícola, já que o KCl é um interessante fertilizante na agricultura.

- Dissolução das cinzas e separação dos elementos por meio de troca iônica

Esse processo se baseia no uso de resinas anfotéricas que conseguem adsorver tanto cátions (potássio) como ânions (cloreto). As resinas podem ser regeneradas e reusadas na mesma função. Essa regeneração é feita com água, a qual sai enriquecida principalmente com cloretos.

O processo utiliza cinzas diluídas em água quente (50 a 60ºC), mas a temperatura é obtida da própria dissolução das cinzas quentes, recém-saídas do precipitador. A concentração deve ser de 25 a 30%, para estar ligeiramente abaixo do ponto de saturação e precipitação de alguns dos sais contidos no líquido.

A eficiência de remoção é bem superior para o cloreto (95%) do que para o potássio (5 a 15%). As perdas de sódio e sulfato são baixas (entre 5 a 10%). Por isso, o processo tem a vantagem de remover bastante cloreto e preserva muito bem o sódio e o sulfato. Entretanto, tem pouca ação sobre o potássio. Só se recomenda em situações onde o enriquecimento com potássio não seja grave. É o caso de fábricas de celulose que utilizam madeiras de coníferas, mais pobres em geral nesse elemento que as de madeiras de eucalipto.

==========

RECOMENDANDO AÇÕES DE PREVENÇÃO, CORREÇÃO E DESENVOLVIMENTO

Embora até o momento os NPE's estejam sendo vistos como problemas a serem combatidos nas fábricas de celulose e papel, temos que entender que eles se tornaram parte de nosso dia-a-dia operacional. Frente ao inevitável futuro onde os NPE's serão ainda mais concentrados e presentes nas nossas fábricas kraft, não vejo alternativas senão as seguintes:

- Mudar as tecnologias de produção;
- Mudar as matérias-primas;
- Procurar formas de nos aliarmos aos NPE's, tentando separar os mesmos e encontrar oportunidades comerciais para eles.

Também hoje, ao se olhar para o futuro, vamos enxergar processos de remoção de NPE's cada vez mais aperfeiçoados e eficientes. Estaremos muito provavelmente recolhendo esses valiosos nutrientes florestais em soluções concentradas, ou na forma de cinzas ou resíduos sólidos. Eles poderão estar relativamente puros (como espero para o caso do KCl), ou como misturas complexas (como os "dregs"/"grits").

Não tenho dúvidas que em futuro muito próximo teremos novas e inimagináveis novas tecnologias para reduzir o impacto dos NPE's na fabricação de celulose e papel. Ao mesmo tempo, deveremos ter tecnologias para conversão dos mesmos em subprodutos ou bens de produção extras para venda pelas empresas do setor. Acredito muito no uso agrícola e florestal desses resíduos, convertidos em fertilizantes nutritivos para o solo. Afinal, o KCL já é hoje um fertilizante consagrado e os "dregs" e "grits" Já são muito utilizados na agricultura como corretivos da acidez do solo e agentes retentores de íons (em função dos "dregs" atuarem praticamente como um carvão ativo).

Até que chegue esse momento de incorporar os NPE's na rede de valor do eucalipto, como produtos vendáveis e demandados pelos mercados, temos ainda muito a pesquisar, estudar e desenvolver. No momento presente, vejo a necessidade de novos posicionamentos e de mais estudos para permitir melhores aproveitamentos para esses elementos não processuais.

Frente aos desafios que temos pela frente, coloco a seguir uma série de recomendações que considero vitais para o melhor entendimento do papel e dos proveitos que poderemos ter a partir dos NPE's presentes na fabricação de celulose kraft branqueada de eucalipto.

Segue então minha listagem de recomendações, que espero entusiasmem nossos técnicos, pesquisadores e gestores de fábricas:

Recomendação técnica Nº 01: Identificar, quantificar, entender e compreender as rotas de acumulação e de entradas/saídas dos principais elementos não processuais na fabricação de celulose kraft.

Recomendação técnica Nº 02: Elaborar balanços mássicos para as diversas unidades da área fabril para cada um dos principais NPE's.

Recomendação técnica Nº 03: Reduzir as entradas de NPE's no processo fabril através ações mais efetivas em relação à limpeza da madeira e às especificações das matérias-primas químicas e dos combustíveis.

Recomendação técnica Nº 04: Melhorar o tratamento da água industrial para se trabalhar com água praticamente isenta de cloretos, cálcio, magnésio, alumínio, silício, etc.

Recomendação técnica Nº 05: Trabalhar com as maiores eficiências de redução e caustificação possíveis e máximos valores de cal útil na cal queimada para minimização dos inertes nos processos.

Recomendação técnica Nº 06: Melhorar os sistemas de filtração e clarificação dos licores verde e branco para remoção de sólidos suspensos ricos em elementos não processuais.

Recomendação técnica Nº 07: Desenvolver usos comerciais para materiais purgados do sistema, tanto por purgas programadas, como pelos materiais purgados pelos rins purificadores, todos ricos em NPE's.

Recomendação técnica Nº 08: Utilizar sistemas de purificação de cinzas e de filtrados e efluentes setoriais, permitindo assim reuso de insumos e remoção seletiva de NPE's.

Recomendação técnica Nº 09: Melhorar todas as lavagens realizadas em polpas, lama de cal, "dregs" e "grits", etc., buscando respeitar as condições operacionais para maiores eficiências em lavagem. Essa melhoria implica em obedecer a consistências, fluxos e qualidades dos líquidos de lavagem.

Recomendação técnica Nº 10: Monitorar e medir ("online", quando possível) as concentrações de NPE's em pontos críticos do sistema de fabricação kraft.

Recomendação técnica Nº 11: Minimizar os efeitos negativos dos choques de pH's, temperaturas, consistências, concentrações iônicas, etc. em todos os pontos onde esse desequilíbrio possa resultar em precipitações de coloides, cristais, filmes, etc.

Recomendação técnica Nº 12: Segregar filtrados, condensados e efluentes que tenham altas concentrações de NPE's definindo ações tecnológicas específicas para eles.

Recomendação técnica Nº 13: Simular e aperfeiçoar os fluxos de NPE's em áreas críticas da fábrica. Estabelecer programas de prevenção baseados nessas simulações.

Recomendação técnica Nº 14: Identificar e entender as rotas, papéis, interações e efeitos dos NPE's em sistemas complexos onde ocorram fibras celulósicas concomitantemente.

Recomendação técnica Nº 15: Identificar e entender as rotas, papéis, interações e efeitos dos NPE's em sistemas complexos como os de licores branco, verde e preto.

Recomendação técnica Nº 16: Desenvolver tratamentos "kidneys" específicos e setoriais em pontos onde se detectem acúmulos significativos de quaisquer dos NPE's.

Recomendação técnica Nº 17: Entender os sistemas críticos de precipitações de NPE's em função de concentrações, temperaturas, pH's, interações entre elementos, etc.

Recomendação técnica Nº 18: Desenvolver especificações internas de concentrações máximas permissíveis dos NPE's mais críticos para cada área do processo fabril (para as áreas onde se façam necessários mecanismos de controle).

Recomendação técnica Nº 19: Entender as causas de variabilidade do processo em termos das concentrações dos NPE's e trabalhar para minimizar essas variabilidades.

Recomendação técnica Nº 20: Desenvolver procedimentos padronizados e formas de expressão dos resultados que sejam dominadas e entendidas pelos técnicos e operadores.

Recomendação técnica Nº 21: Desenvolver amplo programa de pesquisas buscando a utilização agrícola e florestal para os NPE's. Com isso, estaremos fazendo válido o refrão: "devolver à terra o que da terra foi tomado". No nosso caso, seria devolver à floresta do eucalipto aquilo que ela exportou de nutrientes e que afortunadamente pode ser capturado como elementos não processuais nas fábricas de celulose kraft.

==========

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A indústria de celulose kraft a partir do eucalipto tem-se modernizado e atingido padrões excepcionais de eficiências operacional e ambiental. As novas rotas tecnológicas permitem antever maiores fechamentos de circuitos, mínimas perdas de resíduos e menores impactos ao meio ambiente, seja pela água, ar ou solo. Paralelamente a essas tendências, teremos acumulações maiores de elementos minerais nos processos industriais, visto que eles entram nas fábricas principalmente com as madeiras e têm suas portas de saída cada vez mais limitadas.

Acreditamos que os elementos não processuais em breve adquirirão um novo "status" na hierarquia das fábricas de celulose kraft, deixando a posição de elementos-problemas que hoje possuem para uma posição de matérias-primas para diversos subprodutos, especialmente alguns recomendados para a fertilização das florestas e de culturas agrícolas.

O momento tecnológico para isso acontecer está muito próximo, não deve passar de uma década para que tenhamos novos negócios florescendo na rede de valor do eucalipto. Contamos para isso com a capacidade criativa e inovativa de nossos técnicos e cientistas.

Sabemos que as tecnologias para nossas fábricas continuarão a ser vitais para nossos negócios. Entretanto, elas por si só não são garantias de sucesso. Elas dependerão das pessoas das fábricas e dos institutos de pesquisas, às quais sugiro manterem uma espécie de contínua obsessão em relação à melhoria contínua nos aspectos técnicos, ambientais, econômicos e sociais.

Sempre tive um enorme carinho e dedicação aos setores florestal e de celulose e papel, desde que iniciei neles em 1967. Também sempre acreditei que a inovação nos conceitos tecnológicos nos ajudará a melhorar muito na busca da sonhada sustentabilidade. Essa é uma das minhas maiores crenças e forças para continuar sonhando com e batalhando por um setor cada vez melhor, mais sustentável e mais justo.

Não tenho dúvidas que o setor brasileiro de celulose e papel almeja um futuro melhor, não apenas como negócio ou oportunidade econômica, mas como um negócio inserido dentro de uma matriz de alta Sustentabilidade para a Sociedade, para o Negócio e para a Natureza.

Por essa razão me esforcei muito para escrever mais um capítulo do **Eucalyptus Online Book** que possa ajudar esse meu setor de celulose e papel a atingir esse sonhado e desejado futuro melhor. Espero que o que escrevi nesse capítulo sobre **os eucaliptos e os elementos não processuais na fabricação de celulose kraft** possa ser muito útil a vocês e ao nosso setor, no Brasil ou fora dele.

Um abraço a todos e muito obrigado pela sua leitura e apoio

Celso Foelkel

Os elementos não processuais são riquezas das madeiras e das árvores que atrapalham a fabricação de celulose kraft, mas eles são extraídos dos solos e a eles deveriam retornar como nutrientes...

"Ao solo, o que é do solo – às florestas, o que delas foi extraído e exportado"

Divirtam-se e aprendam muito a seguir com nossa biblioteca de artigos e referências de literatura acerca dos elementos não processuais na fabricação de celulose kraft de eucalipto.

==========

REFERÊNCIAS DA LITERATURA E SUGESTÕES PARA LEITURA

Conservar os nutrientes e a fertilidade de nossos solos precisa ser uma das prioridades da Gestão pela Sustentabilidade do setor de celulose e papel...

Segue para vocês uma ampla e diversificada **Biblioteca de Livre Acesso Público** com aproximadamente 170 artigos sobre os **elementos não processuais na fabricação de celulose kraft de eucalipto.**

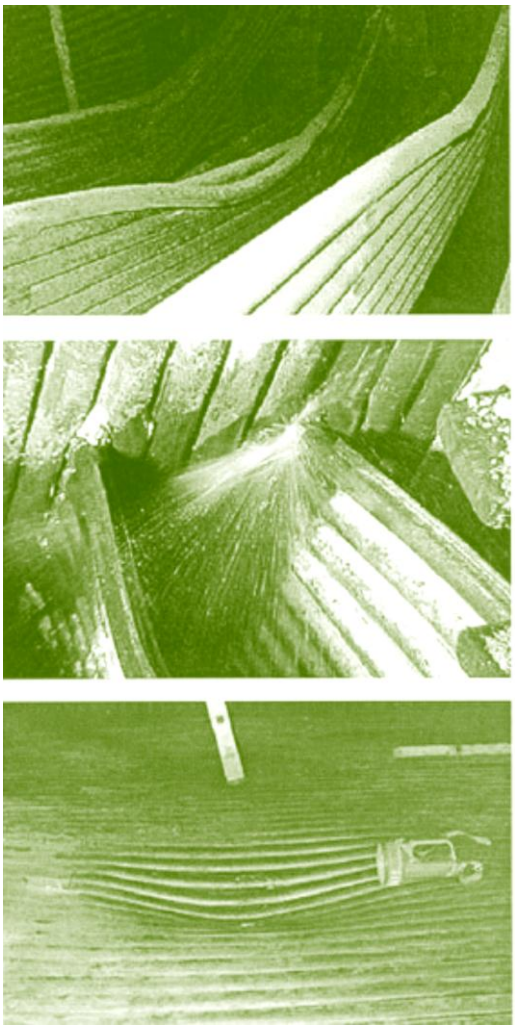
Uma fração importante desses artigos foi liberada para acesso público para os leitores do **Eucalyptus Online Book** e também para a sociedade tecnológica interessada nesse tema através de uma cortesia de nossa parceira ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, que objetiva com isso colaborar para que as partes interessadas da sociedade tenham à disposição um rico material para estudar e conhecer mais sobre esse assunto, que é de vital significância para a ecoeficiência e sustentabilidade do setor de celulose e papel.

Espero que essa seleção de artigos, palestras e websites possa ser muito útil a vocês.

Entretanto, é muito importante que vocês naveguem logo e façam os devidos "downloading" dos materiais de seu interesse nas nossas referências de euca-links. Muitas vezes, as instituições disponibilizam esses valiosos materiais por curto espaço de tempo; outras vezes, alteram o endereço de referência em seu website. De qualquer maneira, toda vez que ao tentarem

acessar um link referenciado por nós e ele não funcionar, sugiro que copiem o título do artigo ou evento e o coloquem entre aspas, para procurar o mesmo em um buscador de qualidade como Google, Bing, Yahoo, etc. Às vezes, a entidade que abriga a referência remodela seu website e os endereços de URL são modificados. Outras vezes, o material é retirado do website referenciado, mas pode eventualmente ser localizado em algum outro endereço, desde que buscado de forma correta.

Divirtam-se e acumulem conhecimentos para maior efetividade, eficácia e eficiência em sua vida profissional.



Problemas e danos causados por depósitos em caldeiras de recuperação resultantes do acúmulo de NPE's
(Foto: Villarroel, Gonçalves, Tran, 2005)

Energy and chemical recovery. H. Tran. University of Toronto. Pulp and Paper Centre. Acesso em 22.09.2011:
Disponível em:
http://www.pulpandpaper.utoronto.ca/Research/Kraft/index.html

Tabela Periódica. Softciências. Departamento de Física. Universidade de Coimbra. Acesso em 21.09.2011:
Disponível em:
http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/index-pt.html

Utilização dos conceitos da ecoeficiência na gestão do consumo de água e da geração de efluentes hídricos no processo de fabricação de celulose kraft de eucalipto. C. Foelkel. Eucalyptus Online Book. Capítulo 23. 145 pp. (2011)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT23_AguasEfluentes.pdf

Utilização dos conceitos da ecoeficiência na gestão das emissões atmosféricas do processo de fabricação de celulose kraft de eucalipto. C. Foelkel. Eucalyptus Online Book. Capítulo 22. 142 pp. (2011)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT22EmissoesAtmosfericas.pdf

Evaluation of sources and routes of non-process elements in a modern *Eucalyptus* kraft pulp mill. J. Doldán; O. Poukka; K. Salmenoja; M. Battegazzore; V. Fernandez; I. Eluén. O Papel 72(07): 47-52. (2011)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/01_2011_Sources%20of%20NPE%20in%20eucalyptus%20pulp%20mill.pdf
e
http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1311361876_eee3d3c9986f4336c02d0bf15708ed0a_962173423.pdf

Sustainability and environmental issues in the kraft pulp industry. C. Foelkel. V ICEP – International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. Apresentação em PowerPoint: 52 slides. (2011)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/Palestras/Sustainability%20and%20Environmental%20Issues_ICEP%202011_Final2.pdf

Critical overview of water consumption in the pulp and paper industry. C. Foelkel. Grau Celsius. Apresentação em PowerPoint: 25 slides. (2011)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/Palestras/Water%20in%20Pulp%20and%20Paper%20Industry.pdf

Um guia referencial sobre ecoeficiência energética para a indústria de papel e celulose kraft de eucalipto no Brasil. C. Foelkel. Eucalyptus Online Book. Capítulo 19. 140 pp. (2010)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT19_EcoeficienciaEnerg.pdf

Balanço de elementos não processáveis em uma fábrica de celulose. R.L. Emunds. Dissertação de Mestrado. UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas. 90 pp.(2010)
Disponível em:
http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000772900

Non-process element control in the liquor cycle through the use of an ash leaching system. M.E. Lindstrom; G.M. Wiley; G.W. Colson; P.W. Hart. TAPPI/PAPTAC International Chemical Recovery Conference. 31 pp. (2010)
Disponível em:
http://www.tappi.org/Downloads/Conference-Papers/2010/2010-TAPPIPAPTAC-International-Chemical-Recovery-Conf/10ICRC27.aspx

Experiences in various chloride removal technologies. R. Honkanen; J. Kaila. TAPPI/PAPTAC International Chemical Recovery Conference. 09 pp. (2010)
Disponível em:
http://www.tappi.org/Downloads/Conference-Papers/2010/2010-TAPPIPAPTAC-International-Chemical-Recovery-Conf/10ICRC63.aspx

Factors affecting chloride and potassium removal efficiency of a recovery boiler precipitator ash treatment system. C. Gonçalves; H. Tran; R. Shenassa. Pulp and Paper Canada. 07 pp. (2010)
Disponível em:
http://www.paptac.ca/index.php/en/component/docman/doc_download/986-factors-affecting-chloride-and-potassium-removal-efficiency-of-a-recovery-boiler.html

Water management in the pulp and paper industry. U. Gytel. PaperTech 2010. Índia. Apresentação em PowerPoint: 12 slides. (2010)
Disponível em:
http://www.greenbusinesscentre.org/papertech2010/Ms%20Ulla%20Gytel-Kemira/Ms%20Ulla%20Gytel-Kemira.pdf

Chemical balances of a modern *Eucalyptus* bleached kraft pulp mill. M.J. Pekkanen. XXI TECNICELPA/ VI CIADICYP Congress. 06 pp. (2010)
Disponível em:
http://riadicyp.org.ar/index.php?option=com_phocadownload&view=category&download=516%3Achemical-balances-of-a-modern-eucalyptus-bleached-kraft-pulp-mill&id=30%3Atrabajos-presentados&Itemid=100068&start=40&lang=pt

Method for treating liquid flows at a chemical pulp mill. J. Vehmaa; O. Pikka; P. Tervola. Andritz Oy. United States Patent Applications 20100224334 and 20100243184. (2010)
Disponível em:
http://www.freepatentsonline.com/20100224334.pdf
http://www.freepatentsonline.com/20100243184.pdf

Chloride removal from the kraft cycle at Mondi's Richards Bay mill. M. Sishi; S. Heal; A. Edwards; C. Olivier. eWisa paper. 06 pp. (2010)
Disponível em:
http://www.ewisa.co.za/literature/files/76_29%20Sishi.pdf

New advances in effective metals management. M. Elsey. TAPPSA National Conference. South Africa. Apresentação em PowerPoint: 34 slides. (2010)
Disponível em:
http://www.tappsa.co.za/pps/Michael%20Elsey.ppsx

Understanding and controlling the kraft liquor cycle using FT-NIR analysis. J. Porter; T. Trung; T. Sands. Eastern Canadian BLRBAC and PAPTAC Steam and Power Committee Meeting. Apresentação em PowerPoint: 28 slides. (2010)
Disponível em:
http://www.paptac.ca/ssp-members/Jack%20Porter%20-%20Kraft%20Liquor%20Cycle%20FT-NIR.pdf

Process optimization and salt cake alternatives. Chloride removal at Georgia Pacific Palatka mill. Georgia Pacific Corp. 16 pp. (2009)
Disponível em:
http://www.dep.state.fl.us/northeast/Current-Topics/pdf/GP/09-01-09FDEP%20Saltcake%20Alternatives.pdf

Understanding the kraft liquor cycle: a need for online measurement and control. J. Porter; T. Sands; T. Trung. TAPPI Engineering, Pulping & Environmental Conference. 12 pp. (2009)
Disponível em:
http://fitnir.com/pdf/34.1%20-%20Porter.pdf

Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. M. Cardoso; E.D. Oliveira; M.L. Passos. Fuel 88(4): 756–763. (2009)
Disponível resumo em:
http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236108003992

Deposit management for the bleach plant. S.M. Shevchenko; P.Y. Duggirala. TAPPI Engineering, Pulping, Environmental Conference. 36 pp. (2009)

Disponível em:
http://www.tappi.org/Downloads/Conference-Papers/2009/09EPE/09epe59.aspx

Avaliação da produtividade, conteúdo e eficiência de utilização de nutrientes em genótipos de *Eucalyptus* spp. no vale do Jequitinhonha, MG. G.E. Faria; N.F. Barros; V.L.P. Cunha; I.S. Martins; R.C.C. Martins. Ciência Florestal 18(3): 363-373. (2008)
Disponível em:
http://cascavel.ufsm.br/revistas/ojs-2.2.2/index.php/cienciaflorestal/article/viewFile/448/342

Ecoeficiência e produção mais limpa para a indústria de celulose e papel de eucalipto. C. Foelkel. Eucalyptus Online Book. Capítulo nº 09. 86 pp. (2008)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT09_ecoeficiencia.pdf

Eco-efficiency and cleaner production for the *Eucalyptus* pulp and paper industry. C. Foelkel. Eucalyptus Online Book. Chapter number 09. 86 pp. (2008)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/ENG09.pdf

Oportunidades para ecoeficácia, ecoeficiência e produção mais limpa na fabricação de celulose kraft de eucalipto. C. Foelkel. Eucalyptus Online Book. Capítulo nº 10. 92 pp. (2008)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT10_ecoeficiencia.pdf

Mil e uma maneiras de fazer sua fábrica de celulose e/ou de papel e sua floresta plantada mais ecoeficazes e mais ecoeficientes. C. Foelkel. Eucalyptus Online Book. Capítulo nº 12. 125 pp. (2008)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT12_P%2BL_final.pdf

Os eucaliptos e a conservação do solo. C. Foelkel. Eucalyptus Newsletter nº 14. (2008)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/newspt_abril08.html#quatorze

The *Eucalyptus* and the soil conservation. C. Foelkel. Eucalyptus Newsletter nº 14. (2008)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/newseng_14.html#quatorze

Removal of non-process elements in chemical recovery. A review of technologies. A.G. Kulkarni. IPPTA Journal 22(3): 133-118. (2008)
Disponível em:
http://doc-00-94-docsviewer.googleusercontent.com/viewer/securedownload/dsn1aovipa7l846lsfcf94nedj8q2p4u/2hc0f18aphkvfav2fta5bok32p4oj9vf/1313667900000/Ymw=/AGZ5hq8BgbJY1gwaOYx83cPOdNw6/QURHRUVTZ3FORW9LWmp3cGVUbE5YWmptakhtYU95V3ZvcC10RDJjMmhqRmFUX09ZYzdvT0NrV3VTZGppdGcwSHBfSUZpb0RqWUZRSk9uVmVmelNsRzJia0R5Z1F5QTJHR1JEbFk2UnlOcXgzUjFWc0tEYVdFXzI3QVBwaVN5dXd3ekhTU0dqVFk2bG0=?a=gp&filename=2010_Issue_3_IPPTA_Article_6.pdf&chan=EgAAABzi0i8SPbxIvG2OBGQbRzIAMb20LgGmd7nPi0HRdSv8&docid=5caf97e9bae44431ffd26014b8f83db4&sec=AHSqidbyeXeyQ8eN5KM4n7sa5iHT7LC4Lwy3V--G0iV5sEFgLsZrRzQE-ZFpo-QC50aVmmcqSF7r&nonce=5d2h7pignb39a&user=AGZ5hq8BgbJY1gwaOYx83cPOdNw6&hash=7esao7bbq8f8ajiu8uq8buu0c74547ek

Swedish pulp mill biorefineries. A vision of future possibilities. T. Berntsson; P. Axegard; B. Backlund; A. Samuelsson; N. Berglin; K. Lindgren; B. Palmberger. Swedish Energy Agency. 84 pp. (2008)
Disponível em:
http://www.investsweden.se/Global/Global/Downloads/Publications/Cleantech/Swedish-pulp-mill-biorefineries.pdf

Guia técnico ambiental da indústria de papel e celulose. Série P+L. ABTCP/CETESB. 50 pp. (2008)
Disponível em:
http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia/producao_limpa/documentos/papel.pdf

Progress towards "best-in-class": a summary of bleaching chemical consumption reduction and optimization. D.C. Pryke; K. Nylen. Pulp and Paper Canada 109(1): 43-46. (2008)
Disponível em:
http://www.pulpandpapercanada.com/paptac/PDFs/Jan08/PaperProperties3.pdf

Atributos físicos do solo em resposta à adição de efluente tratado de indústria de celulose. I.C.C. Almeida. Dissertação de Mestrado. UFV – Universidade Federal de Viçosa. 81 pp. (2008)
Disponível em:
http://www.tede.ufv.br/tedesimplificado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1844

Em busca da produção de papel sem água. M. Faleiros. O Papel 69(09): 07-14. (2008)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/09_2008_Em%20busca%20producao%20papel%20sem%20agua.pdf

Chloride and potassium removal efficiency of an ash leaching system. C. Gonçalves; H. Tran; S. Braz; F. Puig; R. Shenassa. Pulp and Paper Canada 109(3): 33 – 38. (2008)
Disponível em:
http://www.pulpandpapercanada.com/paptac/PDFs/Mar08/performanceevaluation.pdf

Effect of acid leaching of *Eucalyptus* wood on kraft pulping and pulp bleachability. E. Moreira; J.L. Colodette; J.L. Gomide; R.C. Oliveira; A.J. Regazzi; V. M. Sacon. Journal of Wood Chemistry and Technology 28(2): 137 – 152. (2008)
Disponível resumo em:
http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02773810802125073#preview

Minimização do consumo de água e de geração de efluentes aquosos. Estudos de casos. S.V. Marques. Dissertação de Mestrado. UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro. 241 pp. (2008)
Disponível em:
http://www.eq.ufrj.br/sipeq/download/consumo-de-agua-e-geracao-de-efluentes-aquosos.pdf

Avaliação da madeira de *Betula pendula*, *Eucalyptus globulus* e de híbrido de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* destinadas à produção de polpa celulósica kraft. F.A.S. Duarte. Dissertação de Mestrado. ESALQ/USP – Universidade de São Paulo. 107 pp. (2007)
Disponível em:
http://www.ipef.br/servicos/teses/arquivos/duarte,fas.pdf

Controle dos elementos não processáveis (NPEs) na planta de branqueamento. K.D. Oliveira; M. Cardoso; R. Nicolato. 40º Congresso Anual ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 28 slides. (2007)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/02_2007_Controle%20dos%20NPEs%20em%20planta%20%20branqueamento.pdf

Caracterização da concentração de íons nos sistemas de produção industrial de celulose e de recuperação química. (Characterization of ions concentration in industrial pulp production and chemical recovery systems). A.F. Milanez. O Papel (Agosto): 48 – 83. (2007)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/03_2007%20-%20Caracterizacao%20da%20concentracao%20de%20ions.pdf

Effluent treatment using evaporation and crystallization. C. Brechnell; M. Lilliott; A. Pavlik. ICheaP-8 & PRES'07 Conferences. 06 pp. (2007)
Disponível em:
http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/icheap8-pres07/icheap8webpapers/85%20Brecknell.pdf

Prediction of the solubility of recovery boiler precipitator ash. D.M. Saturnino; H. Tran. TAPPI Engineering, Pulping & Environmental Conference. 38 pp. (2007)
Disponível em:
http://www.tappi.org/content/events/07epe/papers/07epe73.pdf

Sistemas multiagentes para controle inteligente da caldeira de recuperação. I.R.H. Sosa. Dissertação de Mestrado. USP – Universidade de São Paulo. 177 pp. (2007)
Disponível em:
http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-08012008-110219/publico/Ivan_Herrera_Tese_de_Mestrado_Jun_2007.pdf

Effects of chloride, potassium and sulfate on the causticizing reaction in the kraft recovery process. S. Saeidi; H. Tran; V.G. Papangelakis. TAPPI Engineering, Pulping & Environmental Conference. 35 pp. (2007)
Disponível em:
http://www.tappi.org/content/events/07epe/papers/07EPE27.pdf

Effect of non-process elements on kraft mill efficiency. K. Taylor. PAPTAC Parksville Conference. 05 pp. (2007)
Disponível em:
http://www.industrialresearch.ca/images/Effect%20of%20Non-Process%20Elements%20on%20Kraft%20Mill%20Efficiency%20March%206_07.pdf

Modernas linhas de fibras de celulose kraft branqueada de eucaliptos. C. Foelkel. Eucalyptus Newsletter Nº 07. (2007)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/newspt_jan07.html#quatorze

Modern bleached kraft *Eucalyptus* pulp fiberlines. C. Foelkel. Eucalyptus Newsletter Nº 07. (2007)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/newseng_jan07.html#quatorze

As melhores tecnologias e práticas ambientalmente disponíveis para produção de polpa kraft branqueada de eucalipto. C. Foelkel. Eucalyptus Newsletter Nº 08. (2007)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/newspt_mar07.html#quatorze

Best available technologies and best environmental practices to the production of *Eucalyptus* bleached kraft pulps. C. Foelkel. Eucalyptus Newsletter Nº 08. (2007)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/newseng_mar07.html#quatorze

Melhores tecnologias disponíveis para fabricação de celulose de eucalipto. Uma continuação sobre esse tema. C. Foelkel. Eucalyptus Newsletter Nº 10. (2007)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/newspt_julho07.html#cinco

Best available techniques to the manufacture of *Eucalyptus* pulp (a continuation on this topic). C. Foelkel. Eucalyptus Newsletter Nº 10. (2007)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/newseng_july07.html#cinco

A fabricação de celulose kraft branqueada de eucalipto e o consumo de água. C. Foelkel. Eucalyptus Newsletter Nº 09. (2007)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/newspt_maio07.html#quatorze

The *Eucalyptus* bleached kraft pulp manufacturing and the water consumption. C. Foelkel. Eucalyptus Newsletter Nº 09. (2007)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/newseng_may07.html#quatorze

Fechando os circuitos para se reduzir ainda mais o consumo de água na fabricação de celulose kraft branqueada de eucalipto. C. Foelkel. Eucalyptus Newsletter Nº 10. (2007)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/newspt_julho07.html#quatorze

Closing water cycle for further reductions on water consumption in the manufacture of *Eucalyptus* bleached kraft pulp. C. Foelkel. Eucalyptus Newsletter Nº 10. (2007)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/newseng_july07.html#quatorze

Non-process elements mass balance improves recaust and lime kiln efficiency at Elk Falls mill. B. McGuffie; K. Taylor. PAPTAC Parkesville Conference. 07 pp. (2006)
Disponível em:
http://www.pulpandpapercanada.com/paptac/PDFs/Mar07/limekilns.pdf
e
http://www.industrialresearch.ca/images/McGuffie%20and%20Taylor%20NPE%20Mass%20Balance%20April%207_06.pdf

e
http://www.pulpandpapercanada.com/news/non-process-element-mass-balance-improves-recaust-and-lime-kiln-efficiency-at-elk-falls-mill/1000211585/

Investigation of non-process elements chemistry at Elk Falls mill – green liquor clarifier and lime cycle. K. Taylor; B. McGuffie. PAPTAC Parkesville Conference. 06 pp. (2006)
Disponível em:
http://www.industrialresearch.ca/images/Taylor%20and%20McGuffie%20Investigation%20of%20NPE%20Chemistry%20April%207_06.pdf

Modeling and minimization of barium sulfate scale. A.W. Rudie; P.W. Hart. FPL – Forest Products Laboratory. 11 pp. (2006)
Disponível em:
http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2006/fpl_2006_rudie004.pdf

Detecção de situações anormais em caldeiras de recuperação química. G.M. Almeida. Tese de Doutorado. USP – Universidade de São Paulo. 236 pp. (2006)
Disponível em:
http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-01122006-155750/publico/GustavoMatheusDeAlmeida.pdf

Estudo da lixiviação ácida para remoção de metais antes do cozimento kraft e seus efeitos no processo. E. Moreira; J.L. Colodette; J.L. Gomide; R.C. Oliveira; A.J. Regazzi; V.M. Sacon. 39º Congresso Anual ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 36 slides. (2006)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/05_2006_Lixiviacao%20cavacos.pdf

Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo kraft. E. Moreira. Dissertação de Mestrado. UFV- Universidade Federal de Viçosa. 127 pp. (2006)
Disponível em:
http://www.tede.ufv.br/tedesimplificado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=432

Short-column ion-exchange technologies for kraft pulp mill chemical cost reduction. J. Wearing; N. Jemaa; M. Paleologou; M. Sheedy. 39º Congresso Anual ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 25 slides. (2006)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/06_2006_Ion%20exchange%20technologies.pdf

Licor negro de eucalipto kraft de indústrias brasileiras: características químicas, físicas e seu processamento na unidade de recuperação. (Kraft black liquor of *Eucalyptus* from Brazilian mills: chemical

and physical characteristics and its processing in the recovery unit). M. Cardoso; E. D. Oliveira; M.L. Passos. O Papel 67(05): 57 – 70. (2006)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/04A_2006_Licor%20preto%20e%20suas%20caracteristicas.pdf
e
http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1311778255_84bd9042befaaa88976ba83e0f768c92_408361875.pdf

Avaliação da solubilidade dos sais presentes nas cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação em ensaios de lixiviação. (Evaluation of the solubility of the salt forming ashes from electrostatic precipitators during leaching assays). D. M. Saturnino; E. D. Oliveira; M. Cardoso. O Papel 67(02): 86 – 94. (2006)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/04B_2006_Avaliacao%20solubilidade%20cinzas.pdf
e
http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1311777658_47a0a060a017eb26ae28a1de225160b8_683550123.pdf

Uma análise da eficiência do processo de lixiviação das cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação para remoção de cloreto e potássio. (An analysis of efficiency of the leaching process of ashes from the electrostatic precipitator in the recovery boiler for chloride and potassium removal). D. M. Saturnino; E. D. Oliveira; M. Cardoso. O Papel 67(09): 74 – 86. (2006)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/04C_Lixiviacao%20cloreto%20e%20potassio%20das%20cinzas.pdf
e
http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1311963305_e2d3a77c379c84440905f8c7a245a62d_2105826639.pdf

Elementos não processáveis na unidade de recuperação química da produção de celulose kraft. (Non-process elements in the chemical kraft pulp production recovery unit). R.L. Emunds; M. Cardoso; M.D. Mendes. O Papel 67(08): 53 – 69. (2006)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/04_2006_NPEs.pdf
e
http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1311963172_9e40f916dfdd3874db119d539b1f2fb3_183999909.pdf

Nova tecnologia de branqueamento de celulose adaptada ao fechamento do circuito de água. M.M. Costa; J.L. Colodette; A. Landim; C.M. Silva; A.M.M.L. Carvalho. Revista Árvore 30(1): 129-139. (2006)
Disponível em:

http://www.scielo.br/pdf/rarv/v30n1/28517.pdf

Water cycle with zero discharge at Tumut pulp and paper mill – New South Wales – Australia. O. Szolosi. Vitória 2006. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 10 pp. (2006)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/15_2006_Tumut%20mill.pdf

Environmental improvement as a result of BAT implementation in pulp/paper industry. O. Sotolova. Vitória 2006. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 07 pp. (2006)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/21_2006_BAT%20implementation.pdf

Degree of closure of Swedish (Nordic) bleached kraft pulp mills, 1990 and 2000-2005. M. Puukko. Vitória 2006. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 12 pp. (2006)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/25_2006_Nordic%20mills%20degree%20closure.pdf

Application of ultrafiltration in the pulp and paper industry: metals removal and whitewater reuse. C.R. Oliveira; C.M.Silva; A.F. Milanez. Vitória 2006. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 13 pp. (2006)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/39_2006_Ultratiltration.pdf

Mineral scale management, Part III – Non-process elements in the paper industry. A.W. Rudie; P.W. Hart. Tappi Journal 5(8): 03 – 09. (2006)
Disponível em:
http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2006/fpl_2006_rudie002.pdf

Removal of metal ions from wood chips during acidic leaching. A. Saltberg. Tese de Ph.D. Chalmers University of Technology. (2006)
Disponível resumo em:
http://www.dissertations.se/dissertation/9407a87d03/

Non-process elements in the paper industry. A.W. Rudie; P.W. Hart. TAPPI Engineering, Pulping & Environmental Conference. 29 pp. (2005)
Disponível em:
http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED---05EPE63pdf.aspx

Interaction between metal ions and acid-base groups on kraft pulp surfaces. P. Ulmgren; R. Radeström. Innventia STFI Packforsk Report nº 132. 62 pp. (2005)
Disponível em:
http://www.innventia.com/upload/Reports%20(public)/STFI-Packforsk%20report%20132.pdf

Formation of calcium carbonate scale and control strategies in continuous digesters. P.Y. Duggirala. II ICEP – International Colloquium on *Eucalyptus* Pulp. 34 pp. (2005)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/icep02/prassad_duggirala.pdf

$CaCO_3$ scaling in cooking and evaporation at kraft mills: state of the art. P. Ulmgren. Innventia. STFI Packforsk Report nº 22. 73 pp. (2005)
Disponível em:
http://www.innventia.com/upload/Reports%20(public)/STFI-Packforsk%20report%2022.pdf

Metal ion distribution in a bleach plant: validation of chemical equilibrium calculations in WinGEMS. R. Wadsborn; R. Rådström; Å. Samuelsson. Innventia. STFI Packforsk Report nº 91. 39 pp. (2005)
Disponível em:
http://www.innventia.com/upload/Reports%20(public)/STFI-Packforsk%20report%2091.pdf

Scaling of manganese compounds in kraft mills: state of art. P. Ulmgren. Innventia. STFI Packforsk Report nº 70. 32 pp. (2005)
Disponível em:
http://www.innventia.com/upload/Reports%20(public)/STFI-Packforsk%20report%2070.pdf

Removal of non-process elements from hardwood chips prior to kraft cooking. F. Lundqvist; H. Brelid; A. Saltberg; G. Gellerstedt; P. Tomani. 59th Appita Conference. (2005)
Disponível em:
http://www.tappsa.co.za/archive3/Journal_papers/Diagnostic_of_brownstock_washi/diagnostic_of_brownstock_washi.html
e
http://search.informit.com.au/documentSummary;dn=342784493260136;res=IELHSS
(Resumo)

Minerais e nutrientes das árvores dos eucaliptos: Aspectos ambientais, fisiológicos, silviculturais e industriais acerca dos elementos inorgânicos presentes nas árvores. C. Foelkel. Eucalyptus Online Book. Capítulo 02. 133 pp. (2005)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/capitulo_minerais.pdf

Casca da árvore do eucalipto: Aspectos morfológicos, fisiológicos, florestais, ecológicos e industriais, visando à produção de celulose e papel. C. Foelkel. Eucalyptus Online Book. Capítulo 01. 109 pp. (2005)
Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/capitulo_casca.pdf

Parâmetros genéticos para caracteres de crescimento, de produção e tecnológicos da madeira em clones de *Eucalyptus* spp. A.L.T. Tolfo;

R.C. Paula; C.A.V. Bonine; A. Bassa; C.F. Valle. Scientia Forestalis 67: 101-110. (2005)
Disponível em:
http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr67/cap10.pdf

Experience of screen tube damage caused by falling deposits in kraft recovery boilers. R. Villarroel; C. Gonçalves; H. Tran. Pulp and Paper Canada 106(12): 93 – 96. (2005)
Disponível em:
http://www.pulpandpapercanada.com/paptac/pdfs/Dec05/kraftmills.pdf
e
http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED---ICR0435pdf.aspx (TAPPI ICR Conference - 09 pp.)

Chloride and potassium measurement and control in the pulping and chemical recovery cycle. TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Technical Information Paper TIP 0416-15. 20 pp. (2005)
Disponível em:
http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED---0108041615pdf.aspx

Different methods for the purge of chlorides and potassium from electrostatic precipitator dust in the kraft mill. U. Johansson. 04 pp. (2005)
Disponível em:
http://www.chemeng.lth.se/exjobb/051.pdf

Considerações sobre eficiência nutricional em *Eucalyptus.* M.L.P. Camargo; C.B. Moraes; E.S. Mori; I.A. Guerrini; E.J. Mello; S. Oda. Científica 32(2): 191-196. (2004)
Disponível em:
http://www.cientifica.org.br/index.php/cientifica/article/download/87/70

Chemical balance of non-process elements in five Finnish pulp mills. K. Salmenoja; V.A. Kivilinna; R.V. Backman; M.M. Hupa. TAPPI International Chemical Recovery Conference. 13 pp. (2004)
Disponível em:
http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED---ICR04102pdf.aspx
e
http://www.tappi.org/Bookstore/Technical-Papers/Conference-Papers/2004/ICR04/Chemical-Balance-of-Non-Process-Elements-in-Five-Finnish-Pulp-Mills-2004-International-Chemical-Rec.aspx

Chloride and potassium removal processes for kraft pulp mills: a technical review. H. Tran; P.F. Earl. TAPPI International Chemical Recovery Conference. 12 pp. (2004)
Disponível em:
http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED---ICR0438pdf.aspx

Removal of chloride in the kraft chemical recovery cycle of pulp mills using the ion-exchange process. L.M.G.A. Ferreira; L. Amaral; L. Machado. Industrial Engineering Chemical Research 43: 7121-7128. (2004)
Disponível em:
https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/10585/1/Removal%20of%20Chloride%20in%20the%20Kraft%20Chemical%20Recovery%20Cycle.pdf

Selective removal of chloride and potassium in kraft pulp mills. L.M. Ferreira; M. Soares; A.P. Egas; J.A. Castro. Tappi Journal 2(4): 21-25. (2003)
Disponível em:
http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED---03APR21pdf.aspx

Evolution of recovery boiler design. E. Vakkilainen. Colloquium on Black Liquor Combustion and Gasification. University of Utah. Apresentação em PowerPoint: 20 slides. (2003)
Disponível em:
http://www.eng.utah.edu/~whitty/blackliquor/colloquium2003/pdfs_color_slides/5.1.Vakkilainen-Evolution_of_RB_Designs.pdf

Sintering and structure development in alkali metal salt deposits formed in a kraft recovery boiler. J. Frederick; E. Vakkilainen. Colloquium on Black Liquor Combustion and Gasification. University of Utah. Apresentação em PowerPoint: 20 slides. (2003)
Disponível em:
http://www.eng.utah.edu/~whitty/blackliquor/colloquium2003/pdfs_color_slides/6.2.Frederick-Sintering_and_Structure_Development_in_Deposits.pdf

Combustion of effluent concentrates from pulp mills. M. Al-Wohoush. Tese de Doutorado. McGill University. 172 pp. (2003)
Disponível em:
http://digitool.library.mcgill.ca/webclient/StreamGate?folder_id=0&dvs=1313675468335~219

Fechamento de circuito: solução inteligente. O uso de membranas para reuso. H. Yamaguchi. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 46 slides. (2003)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/45_2003_Fechamento%20circuitos%20e%20membranas.pdf

Aplicação de ultrafiltração na reciclagem de água na indústria de celulose e papel. C.R. Oliveira. Dissertação de Mestrado. UFV – Universidade Federal de Viçosa. 89 pp. (2003)
Disponível em:
http://www.tede.ufv.br/tedesimplificado/tde_arquivos/4/TDE-2008-04-23T070557Z-1122/Publico/texto%20completo.pdf

A mill experience using acid and ozone stage for *Eucalyptus* pulp bleaching. A system closure vision. M.R. Silva; M.A.L. Peixoto; J.L. Colodette. 35º Congresso Anual ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 10 pp. (2002)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/07_2002_A%20Mill%20Experience%20using%20Acid%20and%20Ozone%20Stage%20for%20Eucalyptus%20Pulp.pdf

Uso de membranas no tratamento de efluentes para reuso. H. Yamaguchi. Seminário Fechamento de Circuitos. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 43 slides. (2002)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/47_2002_Tratamento%20Membranas.pdf

Energy consequences in a minimum effluent market kraft pulp mill. U. Wising; T. Brentsson; A. Asblad. Tappi Journal (November). 28 pp. (2002)
Disponível em:
http://www.tappi.org/content/journal/2002/tj/11nov02/wising_energy.pdf

Tratamento do efluente alcalino do branqueamento da polpa de celulose pelo processo de separação por membranas. K.M. Almeida. Dissertação de Mestrado. UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 139 pp. (2002)
Disponível em:
http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/2322/000368109.pdf?sequence=1

The effects of wood extractives on system closure. B. Sitholé; L. Allen. TAPPSA Journal (September). (2002)
Disponível em:
http://www.tappsa.co.za/archive/Journal_papers/The_effects_of_wood/the_effects_of_wood.html

Scale deposit problems in pulp and paper mills. B. Sitholé. TAPPSA African Pulp and Paper Week. (2002)
Disponível em:
http://www.tappsa.co.za/archive/APPW2002/Title/Scale_deposit_problems/scale_deposit_problems.html

Redução dos teores de íons cloreto e potássio na unidade de recuperação do licor negro de eucalipto. D.M. Saturnino; M. Cardoso; E.D. Oliveira; S.D.F. Rocha. O Papel (Setembro): 91-97. (2001)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/CloretoPotassio.pdf

Fibreline technology in the new millennium. A.P. Johnson. Pulp and Paper Canada. (2001)
Disponível em:

http://www.pulpandpapercanada.com/news/forecasts-fibreline-technology-in-the-new-millennium/1000111898/

Factors contributing to calcium oxalate scale at the Simpson Tacoma kraft mill. D.W. Reid; M.L. Hinck. TAPPI Pulping Conference. 11 pp. (2001)
Disponível em:
http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED---pulp0170pdf.aspx

Kraft (sulphate) pulping process. BREF 2001 Executive Summaries. (2001)
Disponível em:
http://natura.minenv.gr/batelv/Docs/Kraft_BAT.PDF (BAT's – Best Available Techniques)
http://natura.minenv.gr/batelv/Docs/Kraft_ET.PDF (Emerging techniques)
http://www.ineris.fr/ippc/sites/default/interactive/brefpap/bref_pap/english/bref_gb_kraft_emergente.htm (Emerging techniques)

BREF Pulp and Paper – Reference document on best available techniques in the pulp and paper industry. The European IPPC – Integrated Pollution Prevention and Control Bureau. 509 pp. (2001)
Disponível em:
ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/ppm_bref_1201.pdf (Versão de Dezembro 2001)
e
http://aida.ineris.fr/bref/brefpap/bref_pap/english/bref_cadres.htm (Outra alternativa para descarregar documento)
e
http://www.ippc-russia.org/public/cluster07/04_Pulp_and_paper.pdf (Outra alternativa para descarregar documento)
e
http://natura.minenv.gr/batelv/Docs/Paper_making_ET.PDF (Paper mill emerging technologies)

Análise da influência e do acúmulo dos elementos não processuais (NPEs) em sistemas de branqueamento totalmente livre de cloro (TCF): estudo de caso com fechamento de circuito. M.S. Rabelo; A.F. Morgado; J.M. Neves. 34º Congresso Anual ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 10 pp. (2001)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/52_2001_Acumulo%20elementos%20nao%20processuais.pdf

Adequação de metodologia amostral de madeira de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus globulus* para determinação do teor de cinzas. G.V. Cardoso; C.A.B. Rosa; A.F. Guarienti; C. Pedrazzi; M.C.H. Souza; S.M.B. Frizzo; C.E.B. Foelkel. 34º Congresso Anual de Celulose e Papel. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 08 pp. (2001)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/abtcp.%20para%20site%202001a.pdf

Effects of chemical composition on the removability of recovery boiler fireside deposits. X. Mao; H. Tran; D.E. Cormack. Tappi Journal 84(6). 12 pp. (2001)
Disponível em:
http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED---01JUN69pdf.aspx

A review of issues related to green liquor quality and approaches towards improved clarification. A. Shrinath; C. Buettner. 33º Congresso Anual ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 11 pp. (2000)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/08_2000_Issues%20Related%20to%20Green%20Liquor%20Quality.pdf

Depósitos de oxalato de cálcio em plantas de branqueamento. A experiência da VCP. A. Zolio; M.R. Silva; M.A.L. Peixoto. 33º Congresso Anual ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 09 pp. (2000)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/09_2000_Depositos%20de%20Oxalato%20de%20Calcio.pdf

Utilização do efluente da indústria de celulose e papel em irrigação. Uma revisão. A.A.P. Rezende; A.T. Matos; C.M. Silva. 33º Congresso Anual ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 13 pp. (2000)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/52A_2000_Utilizacao%20Efluente%20Irrigacao.pdf

Fechamento de circuito de água. N.R. Lima. Seminário Fechamento de Circuito. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 29 pp. (2000)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/56_2000_Fechamento%20Circuito%20Agua.pdf

Fly ash particle formation in recovery boilers. P. Mikkanen. VTT Publications 421. 71 pp. (2000)
Disponível em:
http://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/2000/P421.pdf

Influence of pulp bleaching on non-process elements. W. Wang; J.S. Hsieh; A.J. Ragauskas. TAPPI Pulping/Process & Product Quality Conference. 08 pp. (2000)
Disponível resumo em:

http://www.tappi.org/Bookstore/Technical-Papers/Conference-Papers/2000/PULP00/Influence-of-Pulp-Bleaching-on-Non-Process-Elements-2000-Pulping--Process--Product-Quality-Confer.aspx

Gerenciamento de metais: da floresta à polpa. Minerais, qualidade da madeira e novas tecnologias de produção de celulose. C. Foelkel. Seminário "Qualidade da Madeira como Fonte de Fibras para Produção de Celulose. Panorama e Estratégia". IPEF – Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. Apresentação em PowerPoint: 15 slides. (1999)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/Palestras/Minerais%20e%20fechamento%20de%20circuitos.pdf

Efeitos do acúmulo de NPE em plantas de branqueamento ECF parcialmente fechadas. C. Gonçalves; T. McDonough; J.M. Neves. 32º Congresso Anual ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 22 pp. (1999)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/10_1999_Acumulo%20De%20NPE%20Em%20Plantas%20De%20Branqueamento.pdf

O X-Filter em ação. O efeito no circuito da cal. K. Salovainen. O Papel (Março): 42-47. (1999)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/11_1999_%20O%20efeito%20no%20circuito%20da%20cal.pdf

Sustainable effluent-irrigated plantations. An Australian guideline. B.J. Myers; W.J. Bond; R.G. Benyon; R.A. Falkiner; P.J. Polglase; C.J. Smith; V.O. Snow; S. Theiveyanathan. CSIRO Forestry and Forest Products. 293 pp. (1999)
Disponível citação em:
http://www.csiro.au/resources/Effluent-Irrigation.html

Chloride and potassium in the kraft recovery cycle: a practical guide. Closed mill salt recovery. P.H. Pfromm. IPST – Institute of Paper Science and Technology. 11 pp. (1999)
Disponível em:
http://smartech.gatech.edu/jspui/bitstream/1853/947/1/F01706-4--1999-06.pdf

Closing in on the bleached kraft pulp mills. Bleached kraft pulp mills have made great progress in reducing pollutants, but there is some

way to go before they are truly minimum effluent mills. B. Warnqvist. Pulp and Paper International (October). (1999)
Disponível em:
http://www.risiinfo.com/db_area/archive/ppi_mag/1999/9910/ppi8.htm

Chloride removal from kraft liquors using ion exchange technology. C.J. Brown; A. Russer; M. Paleologou; R. Thompson; N. Jemaa. TAPPI Environmental Conference. 12 pp. (1998)
Disponível em:
http://www.eco-tec.com/techpapers/TP%20135%20TAPPI%20ENVIR.pdf

Ion-exchange technologies for the minimum effluent kraft mill. C.J. Brown; M. Sheedy; M, Paleologou; R. Thompson. CPPA Technical Section. Symposium on System Closure II. p. 26-30. (1998)
Disponível em:
http://www.eco-tec.com/techpapers/TP%20133%20CPPA%20REV3.pdf

Plugging prevention of recovery boiler by character improvement of the ash which used potassium removal equipment. M. Tateishi; Y. Arakawa; K. Tokunaga; T. Maeda. TAPPI International Chemical Recovery Conference. 17 pp. (1998)
Disponível em:
http://www.tappi.org/Downloads/Conference-Papers/ICR98581.aspx

Formation and control of bleach plant scale as a result of water minimization. R.J. Dexter; X.H. Wang. TAPPI Pulping Conference. 07 pp. (1998)

Disponível em:

http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED---pulp981341pdf.aspx

Behaviour of non-process elements in the kraft recovery system. B. Richardson; C. Forget; V. Uloth; R. Hogikyan; P. Lownertz; P. Gleadow. International Chemical Recovery Conference. 15 pp. (1998)

Disponível em:

http://www.tappi.org/Downloads/Conference-Papers/ICR981025.aspx

Towards closed-cycle kraft processing: mill balance for Tasman Pulp and Paper Co. Ltd. M. Ellis; P. Gleadow; M. Murnane. TAPPI International Chemical Recovery Conference. 14 pp. (1998)
Disponível em:
http://www.tappi.org/Downloads/Conference-Papers/ICR98117.aspx

Problems related to closure of hardwood pulp TCF bleaching. J. Fiskari; J. Gullichsen; T. Vuorinen. TAPPI Pulping Conference. 08 pp. (1998)
Disponível em:
http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED---pulp981157pdf.aspx

Elementos minerais em madeiras de eucaliptos e acácia negra e sua influência na indústria de celulose kraft branqueada. A. Freddo; C.E.B. Foelkel; S.M.B. Frizzo; M.C.M. Silva. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. (1998)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/1998.%20Elementos%20minerais%20Andr%E9.pdf
ou ainda em:
http://www.ufsm.br/cienciaflorestal/artigos/v9n1/art17v9n1.pdf
ou
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ciencia_florestal/elementos%20minerais%201999.pdf

Elementos minerais em madeiras de eucaliptos e acácia negra e sua influência na indústria de celulose kraft branqueada. A. Freddo. Dissertação de Mestrado. UFSM – Universidade Federal de Santa Maria. 85 pp. (1997)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ufsm/UFSM%20%20Andre%20Freddo.pdf

The build-up of phosphorus in a kraft pulp mill and the precipitation of calcium phosphate from green and white liquors. P. Ulmgren; R. Radeström. JPPS – Journal of Pulp and Paper Science 23(2): J52-J58 (1997)
Disponível resumo em:
http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=2583090

Minimum-impact mills: issues and challenges. P. Axegard; J. Carey; J. Folke; P. Gleadow; J. Gullichsen; D.C. Pryke; D.W. Reeve; B. Swan; S. Uloth. Minimum Effluent Mills Symposium. TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 13 pp. (1997)
Disponível em:
http://www.p2pays.org/ref/18/17842.pdf
http://www.tappi.org/content/pdf/member_groups/Pulp/97MinImpMillsAxegard.pdf

Effluent minimization – A little water goes long way. S. Chandra. Tappi Journal 80(12): 37-42. (1997)
Disponível em:
http://www.ambienteydesarrollo.com.ar/faq/Documentos/MinimizacionEfluente.pdf

An overview of various strategies for balancing salt cake, chloride and potassium levels in an ECF kraft mill. A.M. Minday; D.W. Reid; M.A. Burke; C.J. Brown. TAPPI Minimum Effluent Symposium. 05 pp. (1997)
Disponível em:
http://www.eco-tec.com/techpapers/TP%20131%20TAPPI%20MIM.pdf

Uma nova visão para fechamento de circuito. N.R. Lima. Seminário Internacional sobre Fechamento de Circuito. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 08 pp. (1997)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/60_1997_Nova%20Visao%20Fechamento%20Circuito.pdf

Fechamento de circuitos na indústria de celulose e papel. C.M. Silva. O Papel (Julho): 35-37. (1997)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/61_1997_Fechamento%20circuitos%20industria%20celulose.pdf

TCF system closure. The Kvaerner vision. M.M. Leite. International Bleaching Meeting - ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 10 pp. (1996)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/12_1996_TCF%20System%20Closure%20-%20The%20Kvaerner%20Vision.pdf

Fate of NPEs during evaporation of bleach plant effluents. D. Manolescu; E. Perkins; R.G. Jonasson; B. Fuhr. TAPPI Minimum Effluent Mills Symposium. 07 pp. (1996)
Disponível resumo em:
http://www.tappi.org/Bookstore/Technical-Papers/Conference-Papers/1996/MIN96/Fate-of-NPEs-During-Evaporation-of-Bleach-Plant-Effluents-1996-Minimum-Effluent-Mills-Symposium-Pro.aspx

Non-process elements in a bleached kraft pulp mill with increased system closure. P. Ulmgren. TAPPI Minimum Effluent Mills Symposium. 10 pp. (1996)
Disponível resumo em:
http://www.tappi.org/Hide/branded-links/Educational-Resource/Papers-and-Articles/Papers/MIN96/Non-Process-Elements-in-a-Bleached-Kraft-Pulp-Mill-with-Increased-System-Closure-1996-Minimum-Efflu.aspx

Ecologically balanced kraft pulp production - The chemical balance. I. Oskarsson; K.Näslund. TAPPI Minimum Effluent Mills Symposium. 06 pp. (1996)
Disponível resumo em:
http://www.tappi.org/Bookstore/Technical-Papers/Conference-Papers/1996/MIN96/Ecologically-Balanced-Kraft-Pulp-Production---The-Chemical-Balance-1996-Minimum-Effluent-Mills-Symp.aspx

Cluster rule impact on recovery boiler operations: chloride and potassium concentrations in the kraft liquor cycle. J.M. Jordan; P.S. Bryant. Tappi Journal (Dezembro): 108 – 116. (1996)

Disponível em:
http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED---96Dec108pdf.aspx

Aplicação de processos com membranas na indústria de polpa e papel. L.E.C. Lage; G.L. Sant'Anna Jr.; R. Nobrega. O Papel (Março): 25-29. (1996)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/62_1996_Processos%20com%20membranas.pdf

Perfil térmico e dos depósitos da caldeira de recuperação da Riocell: caracterização e previsão. J.W. Ventura; A.F. Lima. O Papel (Maio): 35 - 41. (1995)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/13_1995_depositos%20da%20caldeira%20de%20recuperacao%20da%20Riocell.pdf

Fechamento do circuito de efluentes do branqueamento. Um passo para a fábrica "fechada" ou fábrica com impacto "zero". M.M. Leite. O Papel (Janeiro): 39-43. (1995)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/65_1995_Fechamento%20efluentes%20branqueamento.pdf

Fechamento de circuito de águas numa fábrica de papel kraft e sua influência no processo. C. Gonçalves; J.M. Neves. O Papel (Novembro): 61-73. (1995)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/66_1995_Fechamento%20circuito%20aguas%20papel%20kraft.pdf

O conceito de fábrica de polpa kraft branqueada isenta de efluentes. Uma revisão. Parte I. A.H. Mounteer; J.L. Colodette; A.S.C.H. Brito. O Papel (Abril): 34-40. (1995)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/67_1995_Fabrica%20polpa%20kraft%20%20isenta%20efluentes%201.pdf

O conceito de fábrica de polpa kraft branqueada isenta de efluentes. Uma revisão. Parte II: Aspectos tecnológicos. A.H. Mounteer; J.L. Colodette; A.S.C.H. Brito. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 37 pp. (1995)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/68_1995_Fabrica%20polpa%20kraft%20%20isenta%20efluentes%202.pdf

New pulping technology and *Eucalyptus* wood: The role of soil fertility, plant nutrition and wood ion content. C. Foelkel. T.F. Assis. CRCTHF-IUFRO Conference "Eucalypt Plantations: Improving Fibre Yield and Quality". 04 pp. (1995)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/New%20pulping%20technology%20and%20Eucalyptus%20wood%20%20The%20role%20of%20soil%20fertility%20plant%20nutrition%20and%20wood%20ion%20content%20.pdf

Metals management in the fiberline. P.S. Bryant. IPST – Institute of Paper Science and Technology. IPST Technical Paper Series Number 599. 08 pp. (1995)
Disponível em:
http://smartech.gatech.edu/jspui/bitstream/1853/1918/1/tps-599.pdf

Balanço de metais e não metais numa fábrica de celulose kraft. Um conceito para circuito fechado. V.M. Sacon; J.W. Ventura; F. Heinrich. 28º Congresso Anual ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. p. 941-955. (1995)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/70_1995_Balanco%20metais%20e%20nao%20metais.pdf

Removal of chloride and potassium ions from the recovery boiler salt cake. T.S. Prakash; B.M. Moudgil. TAPPI Environmental Conference. 14 pp. (1995)
Disponível resumo em:
http://www.tappi.org/Bookstore/Technical-Papers/Conference-Papers/1995/ENV95/Removal-of-Chloride-and-Potassium-Ions-from-the-Recovery-Boiler-Salt-Cake-1995-Environmental-Confer.aspx

BFR – Bleach Filtrate Recycle: a new process toward bleach plant closure. G.E. Maples; R. Ambady; J.R. Caron; S.C. Stratton; R.E.V. Canovas. Tappi Journal 77(11): 71-80. (1994)
Disponível em:
http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED---94nov071pdf.aspx

On the form of nitrogen in wood and its fate during kraft pulping. P.J. Veverka; K.M. Nichols; R.R. Horton; T.N. Adams. IPST – Institute of Paper Science and Technology. 07 pp. (1993)
Disponível em:
http://smartech.gatech.edu/jspui/bitstream/1853/2092/1/tps-460.pdf

Disposição ao solo do efluente líquido da indústria de celulose. P.T.C. Louzada; M. Tedesco; C. Gianello; A.F. Lima. 24º Congresso Anual ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 16 pp. (1991)
Disponível em:

http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/77_1991_Disposicao%20solo%20efluente%20liquido.pdf

Processo potassa cáustica para produção de celulose de eucalipto. C.E.B. Foelkel; A.F. Milanez. O Papel (Agosto): 33-36. (1980)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/Processo%20potassa%20caustica%20para%20producao%20de%20celulose%20de%20eucalipto.pdf

Madeira do eucalipto: da floresta ao digestor. C.E.B. Foelkel. I Congresso Brasileiro sobre Qualidade da Madeira. IPEF/ABTCP. São Paulo. 27 pp. (1978)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Madeira%20do%20eucalipto_%20da%20floresta%20ao%20digestor.pdf
e
http://www.ipef.br/publicacoes/boletim_informativo/bolinf20.pdf

O sistema de cal em fábricas com fechamento de circuitos na indústria de celulose. A. Oliveira. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 05 pp. (Sem referência de data)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/86_Sistema%20de%20cal%20e%20fechamento%20circuitos.pdf

Fechamento de circuitos de águas na indústria de celulose. C.M. Silva. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 117 slides. (Sem referência de data)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/93_Fechamento%20de%20Circuitos%20Aguas%20Industria%20Celulose.pdf

Análise do ciclo de vida do papel. Revisão de uma importante ferramenta para controle e redução de impactos ambientais. J.C.A. Mieli; C.M. Silva; R.C. Oliveira. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 14 pp. (Sem referência de data)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/83_Analise%20do%20Ciclo%20de%20Vida%20do%20Papel.pdf

Aspectos econômicos e técnicos da queima de lodo biológico em caldeira de recuperação na Cenibra: uma experiência pioneira no Brasil. M.M. Costa; A.J. Gomes; F. Paoliello; A.B. Landim; J.L. Bissiati; E.C.

Bem; C.M. Silva. Congresso ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 10 pp. (Sem referência de data)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/06_QUEIMA_DE_LODO_BIOL%D3GICO_EM_CALDEIRA_DE_RECUPERA%C7%C3O.pdf

Progression towards minimizing mill effluent. D.R. Lazar; B.F. Griggs. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 08 pp. (Sem referência de data)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos_outros27.html

Management of non-process elements in *Eucalyptus* kraft pulp mills. K. Salmenoja; O. Poukka; M. Battegazorre. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 09 pp. (Sem referência de data)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/14_Management%20of%20non-process%20elements%20in%20eucalyptus%20kraft%20mills.pdf

Redução dos teores de íons cloreto e potássio na unidade de recuperação do licor negro de eucalipto. D.M. Saturnino; M. Cardoso; E.D. Oliveira. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 30 slides. (Sem referência de data)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/15_Reducao%20teor%20de%20cloretos%20na%20recuperacao.pdf

Pulp and paper. Waste minimization technology review. HPD. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 81 slides. (Sem referência de data)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/16_Waste%20minimization.pdf

Cl+K removal in a kraft mill. C.G. Berg; H. Jaakkola. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 09 pp. (Sem referência de data)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/17_CI%20_%20K%20removal%20in%20a%20kraft%20mill.pdf

Effects of non-process elements in the chemical recovery system of a kraft pulp mill and integrated pulp and paper mills originating from the incineration of biological sludge in the recovery boiler. J. Dahlbom. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 06 pp. (Sem referência de data)
Disponível em:

http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/18_Effects%20of%20Non%20Process%20Elements%20in%20the%20chemical%20recovery.pdf
e
http://www.tappsa.co.za/archive3/Journal_papers/Effects_of_non_process/effects_of_non_process.html

Estudo sobre elementos não processuais na produção de celulose kraft. R.L. Emunds; M.L.D. Mendes; M. Cardoso. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 25 slides. (Sem referência de data)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/19_ESTUDO%20SOBRE%20ELEMENTOS%20NAO%20PROCESSUAIS%20NA%20PRODUCAO%20%20DE%20CELULOSE%20KRAFT.pdf

Incrustações – Um problema real em fábricas de celulose. J.P. Meirelis; G.L. Maranesi; G. Souza; M. Machado; T. Frassão; V. Teixeira. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 30 slides. (Sem referência de data)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/20_Incrustacoes.pdf

Precipitator dust purification (PDP) for kraft pulp mill chloride reduction. J. Wearing; A. Pereira. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Apresentação em PowerPoint: 35 slides. (Sem referência de data)
Disponível em:
http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/21_Precipitator%20Dust%20purification%20for%20chloride%20reduction.pdf

The kraft chemical recovery process. H. Tran; E.K. Vakkilainen. TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 08 pp. (Sem referência de data)
Disponível em:
http://www.tappi.org/content/events/08kros/manuscripts/1-1.pdf

Boa sorte amigos e muito obrigado...

Até o próximo capítulo...

==========