

VALTER CELESTINO CONTESSOTO

**EFEITO DE ELEMENTOS NÃO PROCESSÁVEIS (Si, Mg, Al, P) E
DREGS NA DRENABILIDADE DA LAMA DE CAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2011

VALTER CELESTINO CONTESSOTO

**EFEITO DE ELEMENTOS NÃO PROCESSÁVEIS (Si, Mg, Al, P) E
DREGS NA DRENABILIDADE DA LAMA DE CAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título *Magister Scientiae*.

APROVADA: 31 de Maio de 2011

Prof. Alfredo Mokfienski

Prof. José Lívio Gomide

Prof. Cláudio Mudado Silva
(Orientador)

*“Dedico este trabalho à minha família, aos
Técnicos que realizaram as análises e em especial
a minha querida mãe Joana que esta viva no meu
coração e nos das pessoas que a amam...”*

AGRADECIMENTOS

À Fibria[®], empresa brasileira com forte presença no mercado global de produtos florestais, por possibilitar a participação nas aulas presenciais.

Ao Eng. Fúlvio Medina pelo apoio na realização das etapas deste projeto.

Aos profissionais Eng. Alessandra Foresti e Técnico Claudinei Amaro do Centro de Tecnologia da Fibria[®] - Jacareí pela realização das análises usadas no estudo.

Aos professores que proporcionaram aprendizagem e em especial aqueles que orientaram o estudo.

À todos que contribuíram para o resultado final deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	v
ABSTRACT	vii
1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 OBJETIVO	3
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS	3
3.1 Plano Experimental	3
3.2 Preparação das amostras	5
3.3 Procedimento experimental	6
3.4 Análise estatística	7
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	7
4.1 Caracterização da Lama	7
4.2 Efeito dos contaminantes Si, Mg, Al e P no sólido da lama de cal: modelos propostos para o resultado de sólidos	8
4.3 Efeito dos contaminantes Si, Mg, Al e P no tempo de drenagem da lama de cal: modelos propostos para o resultado de drenagem	12
4.4 Efeito dos dregs na drenabilidade da lama de cal	17
4.5 Considerações finais.....	18
5.0 CONCLUSÕES	19
6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	20

RESUMO

CONTESSOTO, Valter Celestino, Universidade Federal de Viçosa, maio de 2011. **Efeito de elementos não processáveis (Si, Mg, Al, P) e dregs na drenabilidade da lama de cal.** Orientador: Cláudio Mudado Silva. Coorientadores: Rubens Chaves de Oliveira e Ann Honor Mounteer

O presente trabalho estudou os efeitos dos elementos silício, magnésio, alumínio, fósforo e contaminantes dregs e ajustou equações de regressão que descrevem individualmente o seu impacto no desempenho de drenabilidade da camada de lama de cal. Para tanto foram realizados experimentos utilizando uma amostra pontual como base de lama de cal na qual foram misturados os elementos objetos do estudo. O dregs foi obtido nos tanques de dregs da Fibria® - Jacareí. Dregs são impurezas sólidas constituídas por carbonatos de cálcio e sódio, carvão da combustão incompleta da Caldeira de Recuperação, sílica, sulfetos de metais e outros sais provenientes da madeira. O alumínio foi obtido a partir do sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$); o magnésio a partir do sulfato de magnésio (MgSO_4); o silício do silicato de sódio (Na_2SiO_3) e o fósforo foi obtido a partir do fosfato dissódico (Na_2HPO_4). A variação em concentrações de 0,15% a 0,75% de silício foi suficiente para reduzir em 6% o valor de sólidos secos na lama de cal e aumentar o tempo de filtração da solução em mais de duas vezes. Concentrações de magnésio entre 0,27% a 0,87% reduziram o valor de sólidos secos em 8% e aumentou em 5 vezes o tempo de filtração. A presença de 0,3% de alumínio gerou pequeno aumento na drenabilidade da lama, mas valores acima de 0,3% foram suficientes para causar grande perda de drenabilidade. Já o fósforo em concentrações baixa de 0,01% aumentou o tempo de drenabilidade em 0,5 vez, mas após este valor o aumento do tempo de filtração ficou inferior a 10%. A presença de dregs na lama ocasionou uma coloração verde intenso, embora em concentrações superiores a 10% não causaram impacto significativo de perda de sólidos. Com os dados obtidos foi possível ajustar equações de regressão com coeficientes de determinação (R^2) sempre superiores a 80,7%. A presença de dregs não gerou diferença significativa na drenabilidade da lama, o elemento fósforo gerou uma perda inicial na drenabilidade, mas relativamente pequena quando comparado com os efeitos observados pelos elementos Al, Si e Mg. O elemento alumínio causou perda de drenabilidade da lama de cal apenas em concentrações acima de 0,6%; os elementos silício e magnésio, em função das suas características de reação com a água, tiveram um

efeito negativo mais significativo na drenabilidade da lama de cal. As equações ajustadas possibilitaram estimar o aumento de consumo de combustível em função das concentrações dos elementos, indicando grande perda com o silício e magnésio.

ABSTRACT

CONTESSOTO, Valter Celestino, Universidade Federal de Viçosa, May, 2011. **Effect of not process elements (Si, Mg, Al, P) and the dregs on the drainability of lime mud.** Advisor: Cláudio Mudado Silva. Co-Advisors: Rubens Chaves de Oliveira and Ann Honor Munteer

This work studied the effects of the elements silicon, magnesium, aluminum, phosphorus and dregs contaminants and adjust the regression equations that describe its impact on individual performance drainability layer of lime mud. For this experiments were performed using a sample base of lime mud in which the elements objects of study were mixed. The dregs in the tanks was obtained from the dregs Fibria® - Jacareí. Dregs are solid impurities consisting of sodium and calcium carbonates, coal combustion Incomplete Recovery Boiler, silica, metal sulfides and other salts from the wood. The aluminum was obtained from aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$); magnesium from magnesium sulphate (MgSO_4), the silicon from sodium silicate (Na_2SiO_3) and phosphorus was obtained from the disodium phosphate (Na_2HPO_4). The variation in concentrations of 0.15% to 0.75% silicon was sufficient to reduce the value at 6% dry solids in the mud and lime to increase the filtering time of the solution in more than two times. Magnesium concentrations between 0.27% to 0.87% reduced the amount of dry solid in 8% and increased by five times the filtering time. The presence of 0.3% aluminum drainability generated little increase in sludge, but values above 0.3% were enough to cause great loss of drainability. Since the low phosphorus concentrations of 0.01% increased by 0.5 times drainability time, but after this value the increase in filtration time was less than 10%. The presence of dregs in the mud caused an intense green coloration, although at concentrations higher than 10% did not cause significant impact of loss of solids. With the data obtained it was possible to fit regression equations with coefficients of determination (R^2) always exceeded 80.7%. The presence of dregs generated no significant difference in drainability mud, the element phosphorus caused an initial loss in drainability but relatively small when compared with the observed effects of the elements Al, Si and Mg. The element aluminum drainability caused loss of lime mud only at concentrations above 0.6%, the elements silicon and magnesium, depending on the characteristics of reaction with water, had a significant negative effect on most of the lime mud drainability. With the adjusted model was possible to measure the increase in fuel consumption,

depending on the concentration of components, and indicates great loss with the silicon and magnesium.

1 INTRODUÇÃO

A recuperação química do licor de cozimento é fator preponderante no processo de polpação Kraft. Na recuperação química do licor, a calcinação, ou seja, a transformação da lama de cal (CaCO_3) em óxido de cálcio CaO é realizada no forno de cal. Um fator relevante para o bom desempenho do processo se relaciona com a qualidade da lama de cal enviada ao forno. Dentre as características da lama de cal, a drenabilidade da camada de lama de cal tem sido um dos fatores mais importantes para o bom desempenho do processo.

A baixa drenabilidade da lama de cal pode causar problemas tais como a limitação de produção do forno, o aumento de combustível e conseqüentemente o aumento de emissões atmosféricas (RIBEIRO *et al.*, 2008).

A presença de elementos tais como silício, o magnésio, o alumínio, o fósforo e impurezas tais como os dregs podem alterar a drenabilidade da lama de cal (TRAN, 2007). A presença do elemento silício se destaca por conferir à lama uma maior capacidade de retenção de água que por sua vez não pode ser facilmente removida mecanicamente através dos equipamentos convencionais de filtro a vácuo. Tal efeito se deve provavelmente a formação de hidratos de silicato de cálcio ($x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ou CSH) que tem características similares a géis (TRAN, 2007). Pouco se sabe dos efeitos dos demais elementos presentes na lama de cal na sua drenabilidade. Em condições extremas, o desaguamento da lama somente se torna possível com o uso de energia calorífica proveniente, por exemplo, dos gases do forno de cal. Por exemplo, em um estudo de caso, Ribeiro *et al.*, 2008, observaram um aumento de 8% no consumo de óleo combustível em função da queda de 10% no valor de sólidos na lama (RIBEIRO *et al.*, 2008).

Modelos matemáticos que correlacionam à presença de elementos presentes na lama de cal com a sua capacidade de drenabilidade não são normalmente estudados, item evidenciado pela dificuldade de se encontrar literaturas sobre o assunto. Não obstante, o efeito da presença de compostos como SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 foram apresentados em gráficos e suas correlações estudadas (ARPALAHTI, 1999).

Não foi encontrado na literatura um procedimento padrão para se obter valores de drenabilidade da lama de cal. As empresas detentoras de tecnologia de filtração utilizam metodologias e equipamentos próprios para determinação da drenabilidade. No

presente trabalho utilizou-se material e metodologia adotadas por tais empresas, embora não sejam métodos padronizados.

A sílica por conter os chamados grupos silanóis é altamente reativa com grande capacidade de hidratação. A água de hidratação bloqueia os grupos silanóis, e só é retirada com a ação de uma fonte de energia térmica (Prado e Faria, 2005). Por esta característica é esperada uma perda significativa na drenabilidade pela presença da sílica.

O magnésio na forma de óxido de magnésio (MgO) reage rapidamente com água gerando uma camada de hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂) na superfície das partículas (Salomão *et al.*, 2006). A presença de água que reage com o magnésio somente é retirada por aquecimento no forno de cal, impactando no resultado da drenabilidade. Em estudo realizado (RIBEIRO *et al.*, 2008) não foi encontrada correlação do magnésio com a drenabilidade, embora esta perda seja reconhecida com base na experiência de profissionais do setor.

O alumínio e o fósforo foram escolhidos para objeto deste estudo por sua presença habitual na lama de cal, embora não exista expectativas que estes elementos causem fortes impactos na drenabilidade em concentrações comumente encontradas nos filtros de lama das indústrias de celulose (RIBEIRO *et al.*, 2008).

Existe, difundido entre os técnicos especialista do setor, um consenso de que a presença de impurezas de dregs seja responsável pela coloração verde na lama e que causam um impacto negativo na filtrabilidade da lama. Em estudo realizado (RIBEIRO *et al.*, 2008) foi sinalizado o alto teor de dregs como fator de geração de baixo teores de sólidos na lama. Um dos fatores que poderia causar esta baixa filtrabilidade dos dregs seria o tamanho das partículas, normalmente inferiores a 30 µm (PINTO, 2005).

O desenvolvimento de modelos estatísticos que descrevam o comportamento da presença de certos elementos na drenabilidade da cal pode se tornar uma importante ferramenta para os operadores e especialistas de plantas de caustificação de fábricas de celulose Kraft.

A ferramenta será capaz de auxiliar na tomada de decisão de manter em operação um filtro de licor verde que esta gerando o dobro de sólidos (em função de furo na tela) ou esperar o momento de redução da planta sem perda de produção de

celulose. Esta ferramenta pode também auxiliar na compra de cal de mercado, ou seja, impor parâmetros de qualidade que podem interferir no processo.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da presença do silício, magnésio, alumínio, fósforo e impurezas de dregs no desempenho de drenabilidade da camada de lama de cal e propor modelos estatísticos que representem o impacto destes contaminantes e que possam ser utilizadas como nova ferramenta aos operadores de plantas, capaz de melhorar a previsibilidade de impactos negativos ao processo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Plano Experimental

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Análises da empresa Fibria[®] no período de Agosto de 2009 a Julho de 2010. Estudou-se o efeito de cada elemento Si, Mg, Al, P e contaminantes de dregs na drenabilidade da lama de cal. Coletou-se lama de cal nos filtros rotativos a vácuo da empresa Fibria[®] - Jacareí e realizou-se a caracterização medindo-se os valores de concentração de Si, Mg e Al (estes elementos vêm em pequena parte pelo licor verde clarificado e em grande parte pela cal de mercado). Posteriormente, adicionou-se na lama de cal distintas quantidades dos elementos, Si, Mg, Al, P e dregs para se obter as curvas desejadas. As lamas com as devidas misturas foram submetidas a um processo de filtração, conforme procedimento analítico adotado por algumas empresas do ramo de celulose com base na informação dos fornecedores dos filtros do processo de caustificação. Determinou-se a quantidade de sólidos secos nas amostras para determinar o comportamento da drenabilidade das amostras.

A Tabela 1 mostra o plano experimental com a concentração dos elementos que serão testadas.

TABELA 1 – Plano Experimental com as concentrações testadas

Análise	Si (%)	Mg (%)	Al (%)	P(%)	Dregs (%)
1	0,15	0,27	0,09	0,00	0,20
2	0,23	0,34	0,13	0,01	3,00
3	0,27	0,57	0,20	1,35	5,00
4	0,39	0,60	0,26	5,11	10,00
5	0,75	0,71	0,73	9,34	
6	0,77	0,91	0,89		

A Figura 1 apresenta um fluxograma com o esquema da origem dos elementos objetos do estudo, as referências usadas têm como base a realidade da Fibria[®] de Jacareí. Em destaque no fluxograma temos o ponto de coleta das amostras após o filtro de lama, os elementos adicionados e os pontos onde entram no processo, no fluxograma não foram simbolizadas as entradas dos elementos Si, Mg, Al e P oriundos da madeira, mas estes elementos estarão presentes no Dregs. Em Jacareí observamos como principais fontes de contaminante a cal virgem e o retorno ao processo de lama estocada.

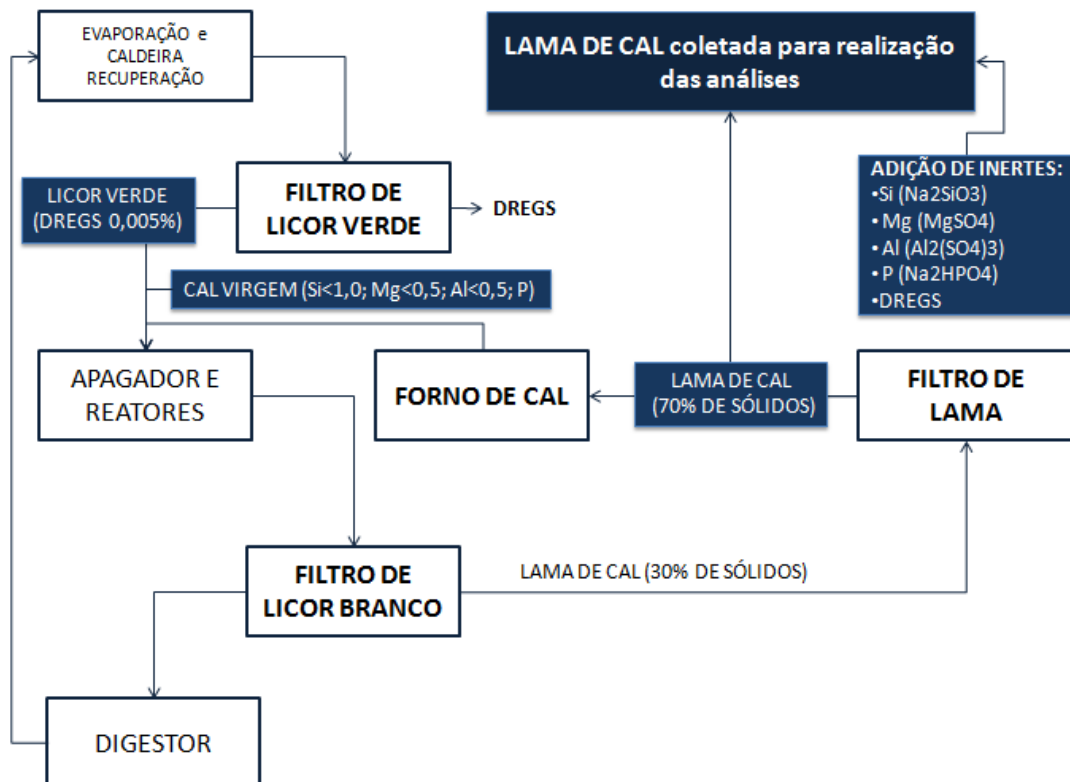


FIGURA 1: Fluxograma do processo de preparação de amostras

3.2 Preparação das amostras

A lama foi coletada em coleta única de 30 kg na correia de alimentação do filtro de lama.

Para inserção dos elementos Si, Mg, Al e P na lama de cal foram usados os seguintes produtos pela ordem, Na_2SiO_3 - silicato de sódio que é estável em soluções neutras e alcalinas, MgSO_4 - sulfato de magnésio cuja fórmula é $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - sulfato de alumínio, sua fórmula completa é deca-hidratada, Na_2HPO_4 - fosfato dissódico é um sal na forma de pó branco altamente higroscópico e solúvel em água e seu ponto de fusão é de 240°C .

Para a preparação das amostras com contaminante dregs foi coletada lama de cal em coleta única de 30 kg na correia de alimentação do filtro de lama.

Para o dregs, que foi utilizado como contaminante, foram realizadas várias coletas no mesmo dia, na bomba de envio de dregs para os filtros de dregs, as amostras foram secadas em estufa e misturadas para uso em todas as análises realizadas com dregs.

Para realizar a medição do tempo de filtração que é o principal indicador do comportamento da drenabilidade da lama de cal foi utilizado o equipamento da Figura 2 montado conforme modelo já utilizado em outras empresas do ramo de celulose. O equipamento consiste de uma câmara com um cilindro escalonado acoplado na parte superior. No cilindro existe uma marca de início e final de medição do tempo de drenagem, e possui entrada superior para adição da suspensão a ser filtrada e na base possibilita a colocação de papel filtro. O cilindro possui uma altura de 21cm e um volume de 400ml, as marcas de início e final de drenagem dividem o cilindro em 3 partes de 7 cm.

A câmara também possui instalado um vacuômetro, um bocal com válvula para acoplamento da bomba de vácuo, uma saída de drenagem com válvula e uma saída de descarte com plug.

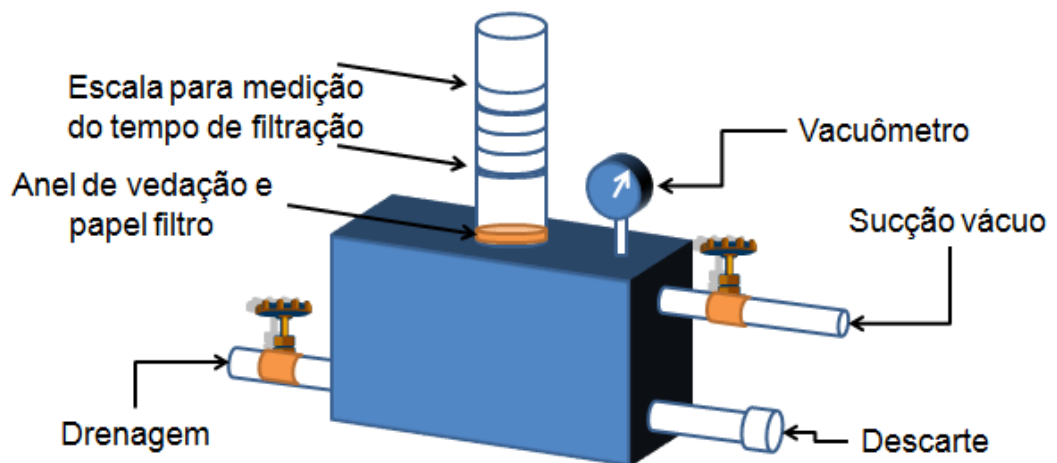


FIGURA 2: Equipamento usado para realização da filtração

Após a filtração foram realizadas as análises de sólidos secos e medidas as concentrações dos elementos utilizando absorção atômica e cromatografia de íons.

3.3 Procedimento experimental

O seguinte procedimento experimental foi realizado.

i) Foi montado o equipamento de filtrabilidade e colocado papel de filtro quantitativo, regulado o vácuo para (0,5 bar) através da válvula com o descarte e a drenagem fechados.

ii) Foi pesada uma quantidade de lama suficiente para formar camada de espessura de 20 mm na superfície do filtro após a drenagem.

iii) Foi adicionado 300 mL de água em temperatura ambiente, e uma quantidade de composto que fornecesse a porcentagem desejada do elemento a ser estudado.

iv) Agitou-se a mistura e adicionou-se ao cilindro do sistema. A filtração iniciou-se automaticamente pela ação do vácuo. Aguardou-se que o nível do fluido chegasse à primeira marca (início de medição da drenagem) e acionou-se o cronômetro, parou-se o cronômetro quando atingiu a segunda marca (final de medição da drenagem), anotou-se este tempo como de drenagem.

v) Aguardou-se o final da filtração e acionou-se novamente o cronômetro por mais 3 minutos, este tempo padrão tem por objetivo garantir a máxima drenagem da lama. Após esta etapa a amostra esta pronta para realização das análises conforme os seguintes padrões: para determinação dos sólidos seco da lama foi utilizada a “Norma SCAN - N23:78” e para a determinação da Si, Mg, Al e P foi utilizada a espectrometria de absorção atômica com chama, método “FAAS” (GERLACH e SCHWEITEZER, 1929).

3.4 Análise estatística

Para o estudo do efeito do contaminante dregs utilizou-se o delineamento experimental inteiramente casualizado (DIC) com no mínimo três repetições, variando de acordo com o parâmetro analisado. Para testar a hipótese de igualdade das médias dos tratamentos utilizou-se a análise de variância com o teste F ao nível de 5% de probabilidade. Para o estudo do efeito da Si, Mg, Al foi obtido apenas uma observação para cada nível destas variáveis. Utilizou-se análise de regressão e as equações ajustadas foram escolhidas com base no coeficiente de determinação R^2 .

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da Lama

A Tabela 2 apresenta os resultados da caracterização da lama de cal sem adição de inertes e dregs utilizados neste estudo (teste em branco).

TABELA 2: Caracterização da lama e dregs (teste em branco)

Amostra	Si (%)	Mg (%)	Al (%)	P (%)
Lama para análises com Dregs	nd	0,45	0,05	
Lama para análises com Si, Mg, Al e P	0,15	0,27	0,46	nd
Dregs usado como contaminante	0,22	5,60	0,92	

Observa-se que as concentrações estão muito próximas dos valores normalmente encontrados na lama da Fibria® - Jacareí sendo valor < 1% para sílica e menor que 0,5% para o Mg e Al, porém não era esperado valor de Si não detectável, tal fato pode estar relacionado ao período de aproximadamente três meses com baixa adição (aproximadamente 2% do ciclo de cal) de cal de make-up (conforme manual do projeto P2000 da Fibria® - Jacareí). Em estudo de RIBEIRO *et al.*, 2008 foram observados períodos com valores de Si de 0,28%. O fato de se trabalhar com uma lama base (referência) com baixa porcentagem do elemento em estudo, auxilia na obtenção dos resultados uma vez que reduz a interferência facilitando a observação dos impactos de cada contaminante durante as análises. O valor de concentração de Mg encontrada nos dregs está acima do esperado (CARVALHO, 2002), porém este fato não gerou interferência nos ensaios.

4.2 Efeito dos contaminantes Si, Mg, Al e P no sólido da lama de cal

Os resultados de sólidos da lama de cal com distintas concentrações de Si, Mg, Al e P são apresentados na Tabela 3.

TABELA 3: Resultado de sólidos na lama com diferentes elementos

Análise	Si (%)	Sólidos (%)	Mg (%)	Sólidos (%)	Al (%)	Sólidos (%)	P(%)	Sólidos (%)
1	0,15	71,24	0,27	72,46	0,09	72,46	0,00	68,78
2	0,23	69,03	0,34	72,43	0,13	70,93	0,01	68,31
3	0,27	66,90	0,57	71,62	0,20	71,28	1,35	68,18
4	0,39	66,52	0,60	66,73	0,26	71,86	5,11	66,52
5	0,75	65,17	0,71	68,07	0,73	66,63	9,34	65,71
6	0,77	65,02	0,91	64,66	0,89	48,88		

4.2.1. Modelo proposto para o resultado de sólidos em função do Silício

A Figura 3 apresenta o comportamento da curva resposta a variação de Silício.

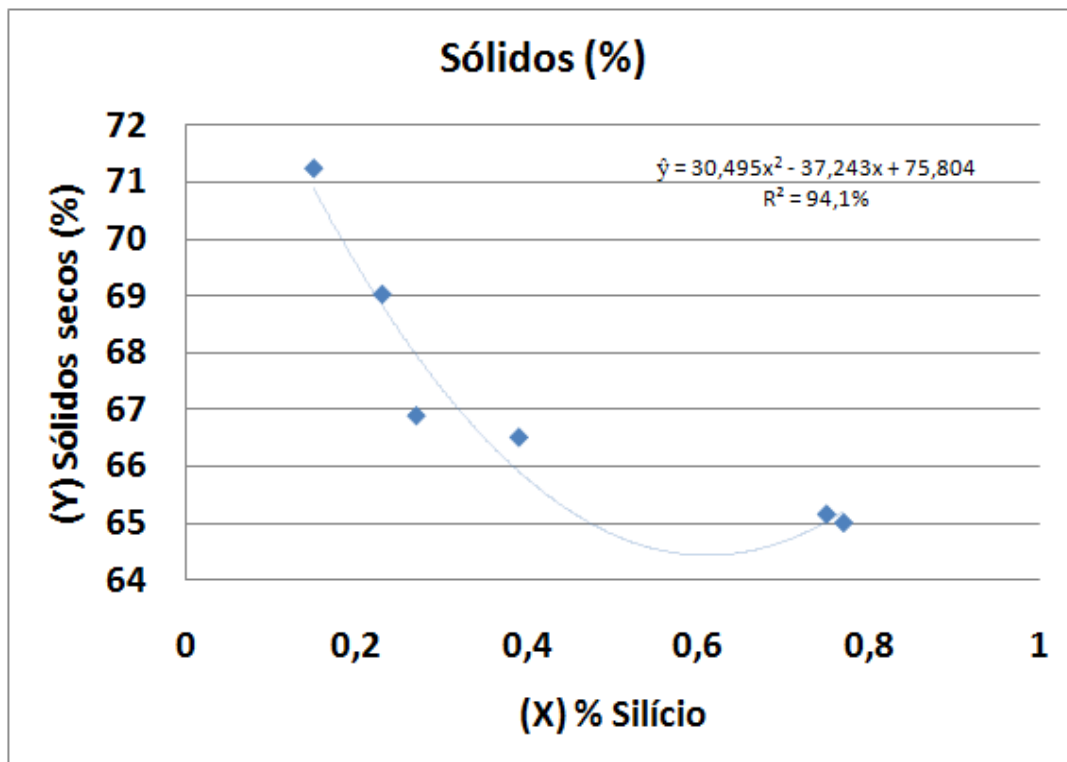


FIGURA 3: Sólidos na Lama(%) em função do Si(%)

A Equação 1 representa um modelo proposto para o efeito do Si, utilizando o resultado das 6 análises a resposta com polinômio de 2º ordem apesar de excelente R^2 , pois explica 94,1% da variação do sólido, apresenta a estabilização da tendência de queda de sólidos a partir do valor de Si=0,61%, com os 3 últimos valores próximos a 65% de sólidos, na prática esta estabilização não é esperada (ARPALAHTI, 1999).

Equação 1:

$$\text{Sól. na Lama(\%)} = 30,495 * ((\%)\text{Si})^2 - 37,243 * (\%)\text{Si} + 75,804$$

$$R^2 = 94,1\%$$

4.2.2 Modelo proposto para o resultado de sólidos em função do Mg

A Figura 4 apresenta o comportamento da curva resposta à variação de Mg.

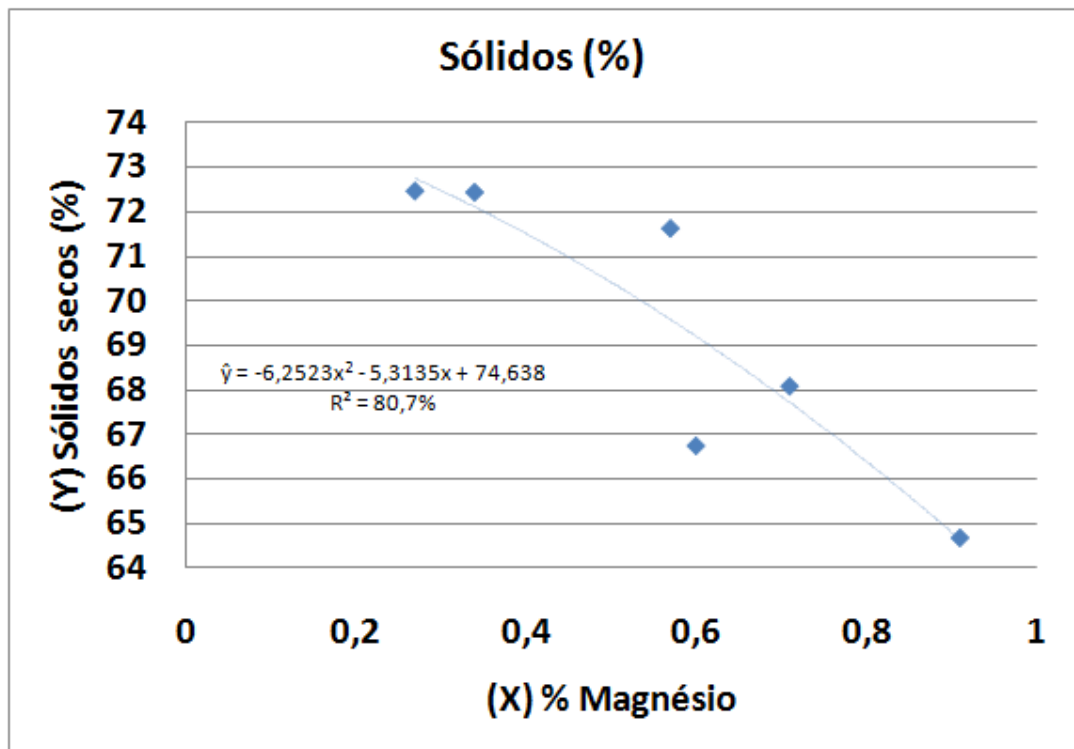


FIGURA 4: Sólidos na Lama(%) em função do Mg(%)

A Equação 2 representa um modelo proposto para o efeito do Mg, utilizando o resultado das 6 análises a resposta com polinômio de 2º ordem com R^2 que explica 80,7% da variação do sólido apresenta tendência de queda em todo intervalo estudado. O efeito de queda dos sólidos era esperado pela característica de reação do Mg com a água (SALOMÃO et al., 2006), mas o resultado confronta os dados para Mg encontrados no estudo de RIBEIRO et al.,2008, onde não houve correlação.

Equação 2:

$$\text{Sólidos na Lama(\%)} = -6,252 * ((\%)Mg)^2 - 5,313 * (\%)Mg + 74,638$$

$$R^2 = 80,7\%$$

4.2.3 Modelo proposto para o resultado de sólidos em função do Al

A Figura 5 apresenta o comportamento da curva resposta a variação de Al.

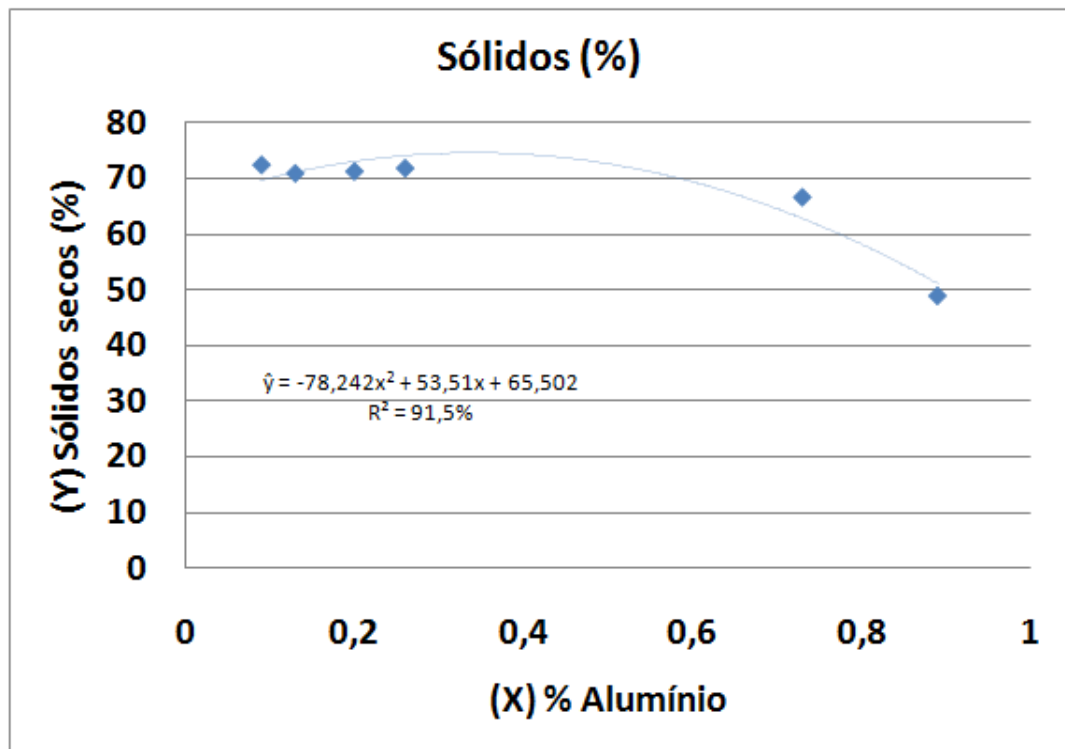


FIGURA 5: Sólidos na Lama(%) em função do Al(%)

A Equação 3 representa um modelo proposto para o efeito do Al, utilizando o resultado das 6 análises a resposta com polinômio de 2º ordem com R^2 que explica 91,5% da variação do sólido apresenta tendência de leve aumento inicial no valor de sólidos e queda acentuada a partir de 0,3% de Al no resto do intervalo estudado.

O efeito observado provavelmente esta relacionado com a característica de reação do alumínio com o magnésio formando inicialmente a hidrotalcita que têm fórmula molecular complexa sendo, $Mg_{(1-x)}Al_x(OH)_2(CO_3).(x/2)H_2O$, onde $0,10 < x < 0,34$, este composto tem melhor drenabilidade, após a saturação da reação com o magnésio a predominância de formação de hidróxido de alumínio leva a queda acentuada do valor de sólidos (observações relatadas durante teste de adição de alumínio para melhor filtrabilidade realizada em empresa do ramo de celulose com suporte do fornecedor de filtros).

Equação 3:

$$\text{Sólidos na Lama(\%)} = -78,242 * ((\%)Al)^2 + 53,510 * (\%)Al + 65,502$$

$$R^2 = 91,5\%$$

4.2.4 Modelo proposto para o resultado de sólidos função do P

A Figura 6 apresenta o comportamento da curva resposta a variação de P.

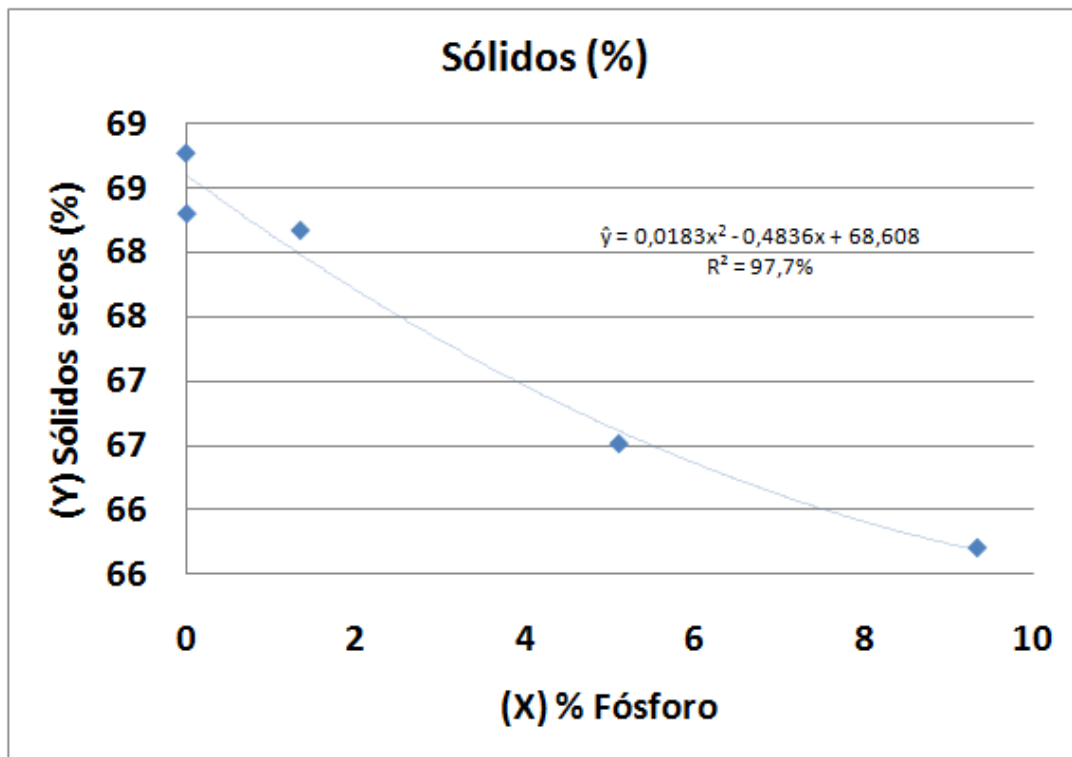


FIGURA 6: Sólidos na Lama (%) em função do P (%)

A Equação 4 representa um modelo proposto para o efeito do P, utilizando o resultado das 5 análises a resposta com polinômio de 2º ordem com R^2 que explica 97,7% da variação do sólido. Após o valor de 1,35% a curva mantém tendência de queda de sólidos, porém não são esperados valores tão altos de P em amostras de lama, utilizando como referência valores típicos da Fibria® - Jacareí e valores apresentados em estudo RIBEIRO et al., 2008.

Equação 4:

$$\text{Sólidos na Lama(\%)} = 0,018*((\%)P)^2 - 0,484*((\%)P) + 68,608$$
$$R^2 = 97,7\%$$

4.3 Efeito dos contaminantes Si, Mg, Al e P no tempo de drenagem da lama de cal

Os resultados de tempo de drenagem da lama de cal com distintas concentrações de Si, Mg, Al e P são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4: Resultado de tempo de drenagem com diferentes elementos

Análise	Si (%)	Tempo (s)	Mg (%)	Tempo (s)	Al (%)	Tempo (s)	P(%)	Tempo (s)
1	0,15	49	0,27	52	0,09	52	0,00	50
2	0,23	57	0,34	85	0,13	37	0,01	82
3	0,27	75	0,57	120	0,20	39	1,35	91
4	0,39	90	0,60	162	0,26	47	5,11	101
5	0,75	104	0,71	230	0,73	199	9,34	140
6	0,77	120	0,91	403	0,89	240		

4.3.1 Modelo proposto para o resultado de tempo de drenagem em função do Silício

A Figura 7 apresenta o comportamento da curva resposta do tempo de drenagem pela variação de Si.

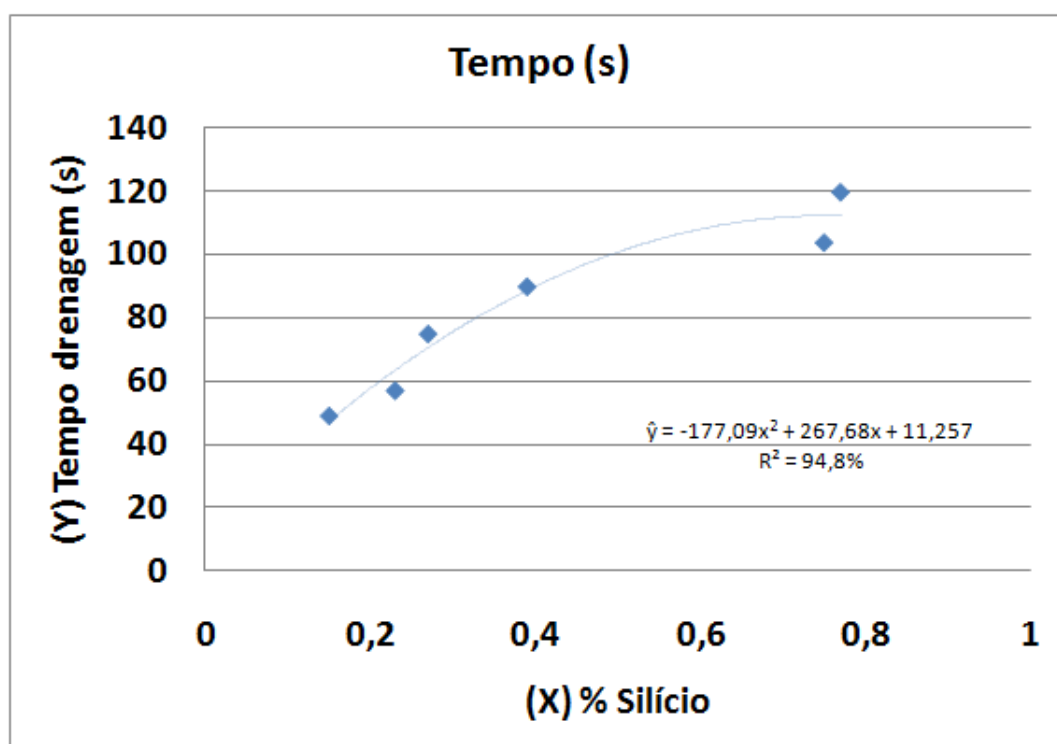


FIGURA 7: Tempo de Drenagem (s) em função do Si (%)

A Equação 5 representa um modelo proposto para o efeito do Si no tempo de drenagem da lama, utilizando o resultado de 6 análises, a resposta com polinômio de 2º ordem mostra que o R^2 explica 94,8% da variação do tempo de drenagem e observa-se acréscimo significativa em todo intervalo estudado.

Equação 5:

$$\text{Tempo de Drenagem}(\%) = -177,09 * ((\%)\text{Si})^2 + 267,68 * (\%)\text{Si} + 11,257$$
$$R^2 = 94,8\%$$

4.3.2 Modelo proposto para o resultado de tempo de drenagem em função do Mg

A Figura 8 apresenta o comportamento da curva resposta do tempo de drenagem pela variação de Mg.

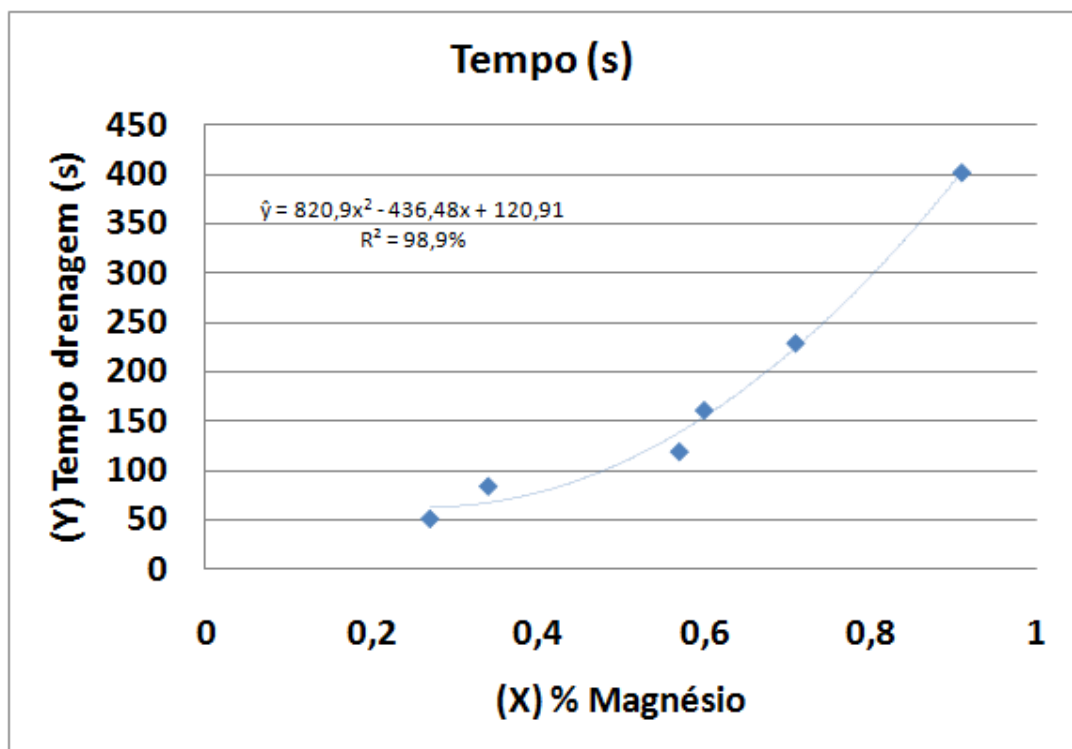


FIGURA 8: Tempo de Drenagem (s) em função do Mg (%)

A Equação 6 representa um modelo proposto para o efeito do Mg no tempo de drenagem da lama, utilizando o resultado de 6 análises, a resposta com polinômio de 2º ordem mostra que o R^2 explica 98,9% da variação do tempo de drenagem e observa-se que a perda de drenabilidade é significativa em todo intervalo estudado.

Equação 6:

$$\text{Tempo de Drenagem}(\%) = 820,9 * ((\%)Mg)^2 - 436,48 * (\%)Mg + 120,91$$
$$R^2 = 98,9\%$$

4.3.3 Modelo proposto para o resultado de tempo de drenagem em função do Al

A Figura 9 apresenta o comportamento da curva resposta do tempo de drenagem pela variação de Al.

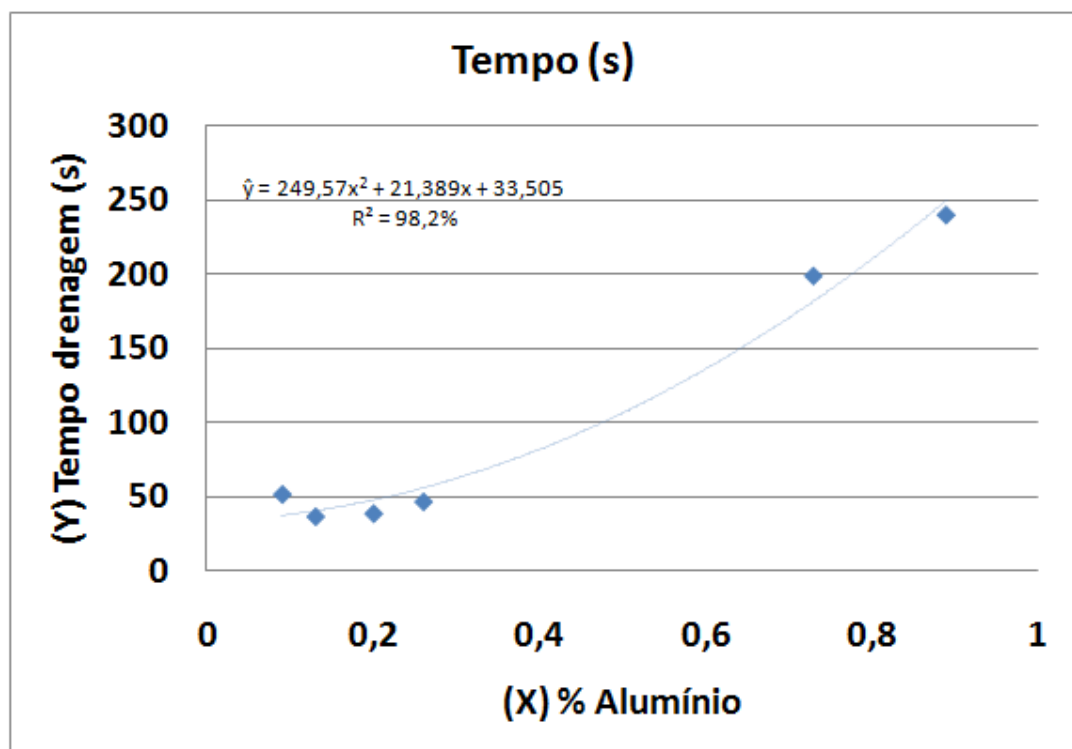


FIGURA 9: Tempo de Drenagem (s) em função do Al (%)

A Equação 7 representa um modelo proposto para o efeito do Al no tempo de drenagem da lama, utilizando o resultado de 6 análises, a resposta com polinômio de 2º ordem mostra que o R^2 explica 98,2% da variação do tempo de drenagem e observa-se novamente o mesmo efeito ocorrido na análise dos dados de sólidos, ou seja, os dados mostram pequena melhora da drenagem no intervalo até 0,3% de Al e após 0,3% perda significativa de drenabilidade.

Equação 7:

$$\text{Tempo de Drenagem}(\%) = 249,57 * ((\%)Al)^2 + 21,38 * (\%)Al + 33,505$$
$$R^2 = 98,2\%$$

4.3.4 Modelo proposto para o resultado de tempo de drenagem em função do P(%)

A Figura 10 apresenta o comportamento da curva resposta do tempo de drenagem pela variação de P(%).

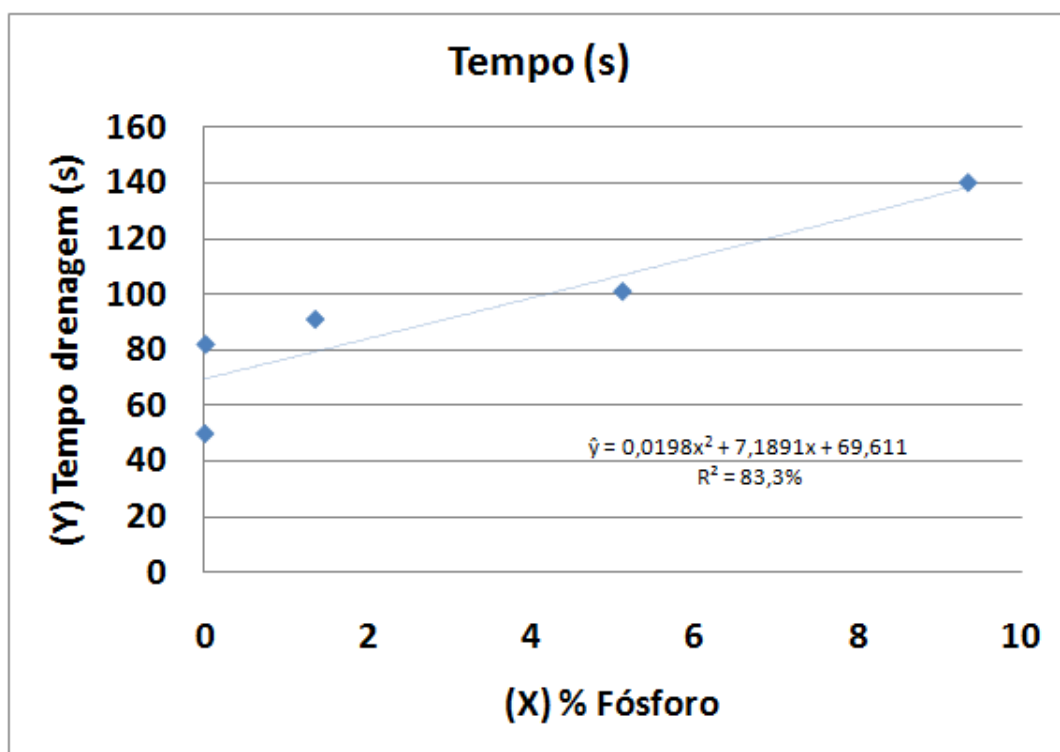


FIGURA 10: Tempo de Drenagem (s) em função do P (%)

A Equação 8 representa um modelo proposto para o efeito do P no tempo de drenagem da lama, utilizando o resultado de 5 análises, a resposta com polinômio de 2º ordem mostra que o R^2 explica 83,3% da variação do tempo de drenagem e observa-se que a perda mais significativa ocorre nos valores mais baixos, nos valores seguintes a perda de drenabilidade se mantém com gradiente menor. A correlação negativa para o P é diferente do efeito observado por *RIBEIRO et al., 2008*, onde a correlação era positiva.

Equação 8:

$$\text{Tempo de Drenagem}(\%) = 0,0198 * ((\%)P)^2 + 7,1891 * (\%)P + 69,611$$
$$R^2 = 83,3\%$$

4.4 Efeito dos dregs na drenabilidade da lama de cal

Os resultados de drenabilidade da lama de cal com distintas concentrações de dregs são apresentados na Tabela 5.

TABELA 5: Resultados de sólidos na lama (DIC)

repetições	1	2	3	r	média
Sólidos com 0,2% Dregs (%)	53,43	53,27	54,04	3	53,58*
Sólidos com 3,0% Dregs (%)	54,49	53,78	53,82	3	54,03*
Sólidos com 5,0% Dregs (%)	56,44	60,67	54,22	3	57,11*
Sólidos com 10,0% Dregs (%)	54,54	53,91	55,36	3	54,61*

* Pelo resultado da ANOVA, o teste F foi não significativo ao nível de 5% de probabilidade. Não se rejeitou a hipótese de igualdade das médias.

Observa-se pelas médias que não houve variação significativa ($p < 0,05$) nas concentrações de sólidos entre as amostras, comprovado pelo teste F, mesmo com concentrações de dregs até 10%, demonstrando que nestas condições não há efeito significativo deste contaminante na drenabilidade.

O resultado não possibilita a proposta de um modelo por termos apenas quatro pontos para o ajuste. Mesmo assim é possível afirmar que o impacto negativo no sólido da lama observado sempre que a lama de cal tem coloração esverdeada não podem ser correlacionados simplesmente com a presença de dregs, provavelmente outros elementos mais impactantes, como sílica ou magnésio, devem estar presentes nesta lama gerando o baixo valor final de sólidos.

4.5 Considerações Finais

A concentração de Si para 0,47% (equivalente a 1% como SiO₂), utilizado atualmente como limite máximo recomendado pelos fornecedores de fornos de cal, foi suficiente para reduzir 6% nos valores de sólidos na lama. *RIBEIRO et al., 2008* indica como valor real de perda, uma relação de aproximadamente 0,9% de aumento no consumo de óleo para queda de 1% no valor de sólidos da lama. Utilizando esta relação para os fornos da Fibria®-JAC que tem produção de 830 ton/dia de cal (equivalente a uma produção de 1.115.000 toneladas de celulose ano) tem-se um aumento de 7 toneladas no consumo de óleo combustível por dia, equivalente a aproximadamente 3.000,00US\$ dia (base abril/2011).

Uma concentração de Mg na lama de 0,5% aumenta o consumo de óleo combustível em até 1,8 toneladas, o que equivale atualmente cerca de 800,00US\$ dia. Níveis de Al até 0,3% na lama não gera perda de sólidos sendo um limite bastante seguro. Já o P em concentrações de 1% na lama aumenta em 0,4 toneladas o consumo de óleo combustível por dia, equivalente a aproximadamente R\$170,00US\$ dia.

Outro item a ser considerado é o impacto destes elementos no processo de calcinação, pois o aumento no combustível necessita de aumento de ar de combustão, somado aos vapores gerados pelo excesso de água na lama, levará o forno a limitação por tiragem.

A presença de dregs em até 10%, diferentemente do que se tem acreditado pela comunidade de técnicos do setor, não causou impactos na drenabilidade da lama de cal, embora tenha conferido uma cor verde acentuada à lama.

Vale destacar que este estudo não considera o efeito dos inertes somados, apenas o efeito individual, sendo uma excelente proposta de tema futuro o estudo do efeito do mix de inertes na lama de cal.

5.0 CONCLUSÕES

Os efeitos dos elementos sílica, magnésio, alumínio e fósforo geraram variação de drenabilidade quando comparados estatisticamente, as variações foram percebidos em tempo de drenagem e sólidos secos na lama. O efeito das impurezas de dregs não gerou diferença significativa de perda de sólidos com médias iguais estatisticamente.

Os principais efeitos observados foram à redução de 6% no valor de sólidos da lama e aumento de 2 vezes no tempo inicial de filtração pela variação de presença de silício em concentrações de 0,15% até 0,75%, outro efeito observado foi a redução de 8% no valor de sólidos da lama e aumento de 5 vezes no tempo inicial de filtração pela variação de presença de magnésio em concentrações de 0,27% até 0,87%, para o Al observou-se pequeno aumento da drenabilidade em valores até 0,3% seguido de grande perda de drenabilidade em concentrações maiores, para o P observou-se aumento de 0,5 vez no tempo de filtrabilidade em concentração de 0,01%, mas após esta concentração o aumento do tempo de filtração ficou inferior a 10%. Para a presença de dregs na lama foi observada a coloração verde intenso, mas nem concentrações de mais de 10% de dregs foram suficientes para causar impacto significativo de perda de sólidos, a variação máxima não atingiu diferença de 1,5%.

Com os dados obtidos foram ajustadas equações de regressão com valores de R^2 sempre superior a 80,7% que podem ser usadas para prever impactos negativos no processo e auxiliando na tomada de decisão do operador em manter um filtro de licor verde com dregs alto operando até o momento ideal de redução sem perda de produção de celulose ou até mesmo, para decidir entre a utilização no processo de cal com elementos mais altos. Os dados apresentados indicam silício e o magnésio como os principais vilões da baixa filtrabilidade da lama de cal, a via principal de entrada destes elementos é pela cal de mercado, desta forma o controle desta entrada e a purga do processo são as principais forma de controle. A purga recomendada deve ser feita preferencialmente através do pó fino dos precipitadores eletrostáticos dos fornos de cal.

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARPALAHTI, O.; **White liquor Preparation**. Papermaking Science and Technology book series, Book 6, Chemical pulping, pág.133-202, Published by Fapey Oy, Helsinki Finland, in cooperation with TAPPI (1999).

BRANDÃO, P.; GONÇALVES, G. E.; DUARTE, A. K.; **Mechanisms of hydration / carbonation of basic refractories**. Livro; Part III, Refr. Appl. News 8, 6 (1998) 23-26.

CARVALHO, A. G. M.; VALLE, C. F. do; GUERRINI, I. A.; CORRADINI, L.; **A compostagem como processo catalisador para a reutilização dos resíduos de fábrica de celulose e papel**. Apresentação realizada na Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (2002).

ILLER, R.K.; **The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry**. Livro; New York: J. Wiley & Sons, (1979). (Cap. 1 – The Occurrence, Dissolution, and Deposition of Silica; Cap. 2 - Polymerization of Silica; Cap. 3 - Water-Soluble Silicates).

JOHN, V. M.; **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil, São Paulo (1995).

GERLACH, W.; SCHWEITZER, E.; **Foundations and Methods of Chemical Analysis by Emission Spectrometry**, Adam Hilger: London, 1929.

LAYDEN, G. K., BRINDLEY, G. W.; **Kinetics of vapor-phase hydration of magnesium oxide**. Livro; J. Am. Ceram. Soc. 46, 11 (1963) 518-522.

PINTO, S. de J. F.; **Valorização de resíduos da indústria da celulose na produção de agregados leves**. Dissertação de Mestrado; Universidade de Aveiro (2005).

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; **Aplicação e modificação química da sílica gel obtida da areia**. Artigo; Instituto de Química, Universidade de Brasília; Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista; Quim. Nova, Vol. 28, No. 3, 544-547, (2005).

Propriedades do Magnésio. (http://www.suapesquisa.com/o_que_e/magnesio.htm); acesso 27set2009; às 11h33.

RIBEIRO, J. C. T.; SANTOS, S. M.; TRAN, H.; **Ocorrência de problemas com lama de cal de baixo teor de sólidos numa fábrica de polpa Kraft.** Artigo Técnico; Revista Papel, São Paulo (2008), pág. 69-79.

SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C.; **Aspectos da hidratação de óxido de magnésio em formulações de concretos refratários;** Artigo; Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa Universidade Federal de S. Carlos – UFSCar (2006).

SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C.; **Hidratação e desidratação de óxido de magnésio em concretos refratários.** Artigo; Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa Universidade Federal de S. Carlos – UFSCar (2008).

TRAN, H. N.; **Lime Kiln Chemistry and Effects on Kiln Operations.** Tappi Kraft recovery course, St. Petersburg, FL (2007).

VAIL, J.G.; **Soluble Silicates: their properties and uses.** Livro; New York: Reinhold, (1952).

WELDES, H.H.; LANGE, K.R.; **Properties of soluble silicates.** Ind. & Eng. Chemistry. Livro; v. 61, n. 4, p.29-44, (1969).