

Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente 2018/2019

Caracterização e otimização da água consumida no processo de tiragens de pasta de papel

O caso de estudo da fábrica *The Navigator
Company* – Cacia

Ricardo Teixeira Cardoso

Dissertação submetida para obtenção do grau de

Mestre em Engenharia do Ambiente

Presidente do Júri: Cidália Maria de Sousa Botelho (Professora Auxiliar do
Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade
do Porto)

Orientador académico: Professor Doutor Joaquim Manuel Veloso Poças Martins
(Professor Associado do Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto)

Orientadoras da empresa: Engenheira Maria Fátima Barbosa Matos (Técnica de
Gestão Ambiental da The Navigator Company em Cacia) e Engenheira Teresa Rosário
Matos Moreira (Engenheira do Ambiente da The Navigator Company em Cacia)

Julho de 2019

“Agir, eis a inteligência verdadeira. Serei o que quiser. Mas tenho que querer o que for. O êxito está em ter êxito, e não em ter condições de êxito. Condições de palácio tem qualquer terra larga, mas onde estará o palácio se o não fizerem ali?”

Fernando Pessoa, 1888-1935

Resumo

O consumo e a qualidade da água são dois problemas ambientais que um engenheiro do ambiente tem função de analisar. Este trabalho tem, por isso, como principais objetivos a análise do consumo de água na fábrica de pasta de papel em Cacia e o estudo de implementação de um sistema de tratamento de efluentes gerados no processo de tiragens de pasta de papel.

A indústria de pasta de papel, papel e cartão é um setor bem desenvolvido na Europa e no Mundo. Esse desenvolvimento traz consigo associado elevados níveis de produção, que faz com que, hoje em dia, o papel seja visto pelas sociedades desenvolvidas como um bem essencial. A produção deste tipo de material é apenas possível devido aos elevados níveis de consumo de matérias primas, onde a água assume uma importância significativa em processos de lavagem para remoção de químicos. Assim sendo, a análise ao consumo de água de forma a evitar o desperdício é essencial.

No processo de tiragens de pasta de papel da fábrica de Cacia só em 2018 foram gastos cerca de 2,5 milhões de m³ de água, cerca de um quinto da água total captada pela empresa. Da totalidade de água consumida neste processo mais de metade (aproximadamente 60 %) é destinada a cobrir a necessidade de água quando a máquina de pasta de papel quebra por um qualquer problema processual, os restantes 40 %, são águas dos chuveiros, destinadas à estação de tratamento de efluentes devido à contaminação por soda cáustica que é utilizada na lavagem das prensas que removem a água da pasta de papel. À corrente de água que é direcionada para a estação de efluentes dá-se o nome de água branca, na medida em que, é um tipo de água constituída por algumas fibras de celulose e químicos de lavagem que lhes conferem um tom esbranquiçado. O documento de referência para as melhores técnicas disponíveis do mercado de pasta de papel, papel e cartão de 2015 recomenda como técnica emergente um destino do efluente diferente do que se encontra implementado atualmente. A recirculação é a resolução do problema observado, sendo necessário um tratamento específico do efluente.

Assim sendo, após o conhecimento de um efluente com cerca de 200 g de sódio por m³ de efluente e CQO na ordem dos 500 g de oxigénio por m³ de efluente, estudou-se a possibilidade da criação de um sistema de tratamento recorrendo a membranas de osmose inversa, sendo o único tipo de tratamento recorrendo a membranas capaz de remover iões monovalentes em solução.

Usando critérios de dimensionamento teóricos e informações acerca de condições de operação de duas membranas seletivas, dimensionou-se dois sistemas de tratamento distintos. Ambos os dimensionamentos mostraram taxas de retenção de soluto na ordem dos 100 %, comprovando a eficácia de tratamento para um efluente em que a concentração de sódio é vista como o principal problema.

Estimaram-se os custos de implementação de um sistema de osmose inversa através de modelos não lineares, concluindo-se que, seriam necessários cerca de 4 anos para compensar o investimento estrutural que um tratamento recorrendo a membranas impõe.

Abstract

Consumption and water quality are two environmental problems that an environmental engineer has to analyse. Therefore, the main objectives of this work are the analysis of the water consumption in the pulp mill in Cacia and the study of the implementation of an effluent treatment system generated in the process of pulper making.

The pulp, paper and board industry are a well-developed sector in Europe and the world. This development brings with it associated with high levels of production, which, nowadays, the paper is seen by developed societies as an essential good. The production of this type of material is only possible due to the high levels of consumption of raw materials, where water assumes a significant importance in washing processes for chemical removal. Therefore, the analysis of water consumption in order to avoid waste is essential.

In the pulp making process of the Cacia plant just in 2018, about 2.5 million m³ of water were spent, about one fifth of the total water captured by the company. Of the total water consumed in this process, more than half (approximately 60%) is intended to cover the need for water when the pulp machine breaks down due to any procedural problem, the remaining 40% is from the showers of effluent treatment due to caustic soda contamination which is used in the washing of presses which remove water from the pulp. The stream of water that is directed to the effluent station is called white water, in that it is a type of water composed of some cellulose fibers and washing chemicals that give them a whitish hue. The reference document for best available techniques in the pulp, paper and paperboard market of 2015 recommends as an emerging technique an effluent destination different from what is currently implemented. Recirculation is the resolution of the observed problem, and a specific effluent treatment is necessary.

Therefore, after the knowledge of an effluent with about 200 g of sodium per m³ of effluent and COD in the order of 500 g of oxygen per m³ of effluent, it was studied the possibility of creating a treatment system using membranes of reverse osmosis, being the only type of treatment using membranes capable of removing monovalent ions in solution.

Using theoretical sizing criteria and information about the operating conditions of two selective membranes, two different treatment systems were designed. Both designs showed solute retention rates in the order of 100%, proving the efficacy of treatment for an effluent in which the sodium concentration is seen as the main problem.

The costs of implementing a reverse osmosis system were estimated using non-linear models, and it was concluded that it would take about 4 years to compensate for the structural investment that a membrane treatment imposes.

Agradecimentos

A conclusão desta dissertação representa a conclusão de 5 longos anos em que tive o orgulho de vivenciar experiências com pessoas que me ajudaram a crescer tanto a nível pessoal como a nível profissional. Sem eles a presente dissertação não estaria orgulhosamente concluída e, por isso, o meu profundo agradecimento a todas elas, em especial:

Ao meu orientador o professor Joaquim Manuel Veloso Poças Martins pelos sábios conhecimentos partilhados não só ao longo da orientação da presente dissertação como ao longo dos 5 anos do curso de Engenharia do Ambiente. Acredito que são os professores que inspiram a futura sociedade e se, hoje o tratamento de água é o tema que me inspira e com o qual me apaixonei na área do ambiente, o professor foi o principal interveniente. Obrigado.

Às minhas orientadoras da empresa *The Navigator Company* em Cacia, a Engenheira Fátima Matos e a Engenheira Teresa Moreira, que, no meio de tanto trabalho e de tantas responsabilidades, tiveram sempre a disponibilidade para me aconselhar e esclarecer as minhas dúvidas em relação à indústria de pasta de papel, papel e cartão que, até então, era desconhecida para mim. Obrigado a ambas.

Ao Engenheiro de Processo, Pedro Martins, pela enorme disponibilidade de acompanhamento à zona de tiragens de pasta de papel e pelos conhecimentos práticos transmitidos. Ao longo dos 5 meses de estágio curricular seguiu o meu trabalho quase diariamente e foi o principal interveniente para que a identificação e a resolução de um problema na fábrica. Obrigado.

A nível pessoal, aos “*Gunões do Jardim da Adília*”, amigos, que acompanharam o meu processo de crescimento e que o viveram comigo, quase, 24 horas por dia. Esse crescimento trouxe-me aqui. Fizeram todos parte essencial do melhor período da minha vida até agora, são a família que eu escolhi, e por isso, obrigado por me terem recebido.

À Rita, que, ao longo dos últimos 5 meses, tal como no último ano e meio em que estamos juntos, nunca desistiu de me puxar para cima, lembrando-me recorrentemente que com trabalho e dedicação conseguiria ter tudo o que eu quisesse. O trajeto é mais simples quando temos uma pessoa que ampara as nossas quedas, dúvidas e problemas, um obrigado por me teres ensinado isso.

Aos meus irmãos, Miguel e Francisco, que com disputas e sorrisos me ensinaram o sentido da partilha e da confraternidade. A eles que sempre ouviram as minhas ideias e opiniões em relação à minha dissertação, obrigado.

Guardo para o fim os agradecimentos mais importantes aos meus pais. Porque sem eles nada disto seria possível, um grande obrigado aos dois. Obrigado pela educação e pelo sentido de responsabilidade que sempre tiveram a preocupação de me transmitir. Vejo em mim mesmo a educação que quero dar aos meus filhos e isso é tudo por vossa causa.

A todos os demais, obrigado.

Índice

Resumo	I
Abstract	III
Agradecimentos.....	V
Índice de figuras	X
Índice de tabelas	XII
Símbolos, Acrónimos e Abreviaturas.....	XIII
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento do tema	1
1.2. Caso de estudo: The Navigator Company S.A	3
1.3. Estrutura da dissertação	4
2. A pasta e o papel em Portugal e no Mundo	7
2.1. Introdução.....	7
2.2. Realidade Mundial	7
2.3. Realidade Europeia e Nacional	9
2.3.1. Crise Europeia na produção de pasta	11
2.3.2. Exportações e Importações	11
2.4. Classificação das fábricas de pasta e papel	12
2.4.1. Fábricas integradas.....	13
2.4.2. Fábricas não integradas.....	14
2.5. Consumo de matérias primas	14
2.5.1. Madeira	14
2.5.2. Água.....	15
2.5.3. Energia.....	18
2.6. Problemas Ambientais associados à indústria de pasta e papel.....	18
3. O caso de estudo da fábrica Navigator Pulp Cacia, S.A	21
3.1. Introdução.....	21
3.2. Descrição geral do processo.....	22
3.2.1. Receção e Preparação das madeiras	23
3.2.2. Impregnação e Cozimento da Madeira	24
3.2.3. Lavagem e Crivagem da pasta crua	25
3.2.4. Branqueamento.....	26
3.2.5. Tiragens da pasta branca	27

3.3.	<i>Captação e Tratamento de efluentes</i>	28
3.4.	<i>Produção de Vapor</i>	29
3.5.	<i>Pequenos e Grandes Consumidores de água</i>	29
3.6.	<i>Melhores técnicas disponíveis associadas ao consumo e qualidade da água</i>	31
3.6.1.	<i>Deslencificação prolongada</i>	32
3.6.2.	<i>Fecho dos circuitos de água combinado com o uso de “rins”</i>	32
3.6.3.	<i>Tratamento interno da água branca através de filtração por membranas e recirculação da água tratada</i>	33
4.	Balanços de água no processo de tiragens	35
4.1.	<i>Introdução</i>	35
4.2.	<i>Descrição processual</i>	35
4.2.1.	<i>Problemas processuais: Quebra da máquina de pasta de papel</i>	37
4.3.	<i>Águas brancas</i>	38
4.3.1.	<i>Balanço às tiragens</i>	38
4.4.	<i>Efluente do processo de tiragem</i>	40
5.	Amostragem e caracterização do efluente no processo de tiragens	43
5.1.	<i>Amostragem</i>	44
5.2.	<i>Caracterização</i>	45
5.3.	<i>Conclusões da caracterização</i>	48
6.	Tecnologias de tratamento de efluentes	49
6.1.	<i>Introdução</i>	49
6.2.	<i>Tipos de Membranas</i>	50
6.2.1.	<i>Microfiltração</i>	53
6.2.2.	<i>Ultrafiltração</i>	53
6.2.3.	<i>Nanofiltração</i>	54
6.2.4.	<i>Osmose Inversa</i>	55
6.3.	<i>Colmatação e tipos de transporte das membranas</i>	59
6.3.1.	<i>Colmatação das membranas</i>	59
6.3.2.	<i>Tipos de transporte</i>	60
6.4.	<i>Dimensionamento</i>	60
6.4.1.	<i>FILMTEC™ BW30HR-440</i>	62
6.4.2.	<i>DUPONT™ XUS180808</i>	64
6.5.	<i>Comparação</i>	65
6.6.	<i>Custos associados</i>	66
6.6.1.	<i>Custos teóricos</i>	66
6.6.2.	<i>Caso de estudo, Turquia: Análise de custo de tratamento de água do mar</i>	67
6.7.	<i>Proposta de tratamento</i>	69
7.	Conclusões e trabalho futuros	73

7.1. <i>Conclusões</i>	73
7.2. <i>Trabalhos Futuros</i>	74
Referências Bibliográficas	75
Anexos	79

Índice de figuras

Figura 1: Nível de stress hídrico em todo o mundo	1
Figura 2: Produção de pasta de papel por região em 2008 (à esquerda) e em 2016 (à direita)8	
Figura 3: Produção de papel e cartão por região em 2008 (À esquerda) e em 2016 (à direita)	
.....	8
Figura 4: Produção de pasta de papel por região CEPI em 2009 (á esquerda) e em 2017 (à direita)	9
Figura 5: Utilização de papel reciclado por região CEPI em 2009 (à esquerda) e em 2017 (à direita)	10
Figura 6: Produção de papel por região CEPI em 2009 (á esquerda) e em 2017 (à direita) .	10
Figura 7: Produção de pasta de papel de mercado nos países do grupo CEPI	11
Figura 8: Fluxos comerciais europeus da pasta de papel em 2008	12
Figura 9: Fluxos comerciais europeus de pasta de papel em 2017.....	12
Figura 10: Produção total de pasta de papel nos países do grupo CEPI em 2008.....	13
Figura 11: Consumo dos diferentes tipos de Madeira nos países do grupo CEPI em 2017..	14
Figura 12: Distribuição das áreas totais por espécie/grupo de espécies no território nacional	
.....	15
Figura 13: Captação de água nos países do grupo CEPI em 2016.....	16
Figura 14: Consumo de Energia nos países do Grupo CEPI em 2016.....	18
Figura 15: Evolução dos Impactos Ambientais da Indústria de Celulose e Papel nos países do grupo CEPI.....	19
Figura 16: O processo de fabrico de papel.....	21
Figura 17: Vista Aérea do Complexo Industrial de Cacia.....	23
Figura 18: Caudal de efluente tratado em fábricas de produção de pasta através do processo Kraft em 2010.....	30
Figura 19: Consumo total da água.....	31
Figura 20: Tipos de membranas e elementos filtrados.....	33
Figura 21: Processo de tiragens de pasta de papel- linha 3	36
Figura 22: Processo de tiragens de pasta de papel- linha 4	37
Figura 23: Balanço de águas brancas no processo de tiragem 3	39
Figura 24: Balanço de águas brancas no processo de tiragem 4	40
Figura 25: Identificação da localização dos chuveiros de lavagem (circulados a vermelho)41	
Figura 26: Proposta de reutilização na tiragem 3.....	41
Figura 27: Lavagem química das prensas	45
Figura 28: Tendência do tratamento por membranas em diferentes mercados	50
Figura 29: Dimensão de partículas e microrganismos removidos por processos de membranas	
.....	51
Figura 30: Esquema representativo do fluxo de água em função da variação de pressão.....	56
Figura 31: Fenómenos de colmatção de membranas.....	59
Figura 32: Representação esquemático de tratamento com recurso a microfiltração perpendicular (à esquerda) e com fluxo tangente (direita)	60
Figura 33: Critérios de dimensionamento de um sistema de membranas	61
Figura 34: Relação entre o caudal de tratamento e os custos unitários de capital.....	68
Figura 35: Relação entre o caudal de tratamento e os custos unitários de operação.....	69
Figura 36: Fileiras de tratamento por processos de membranas	70
Figura 37: Proposta de reutilização com a escolha do tratamento específico	70

Índice de tabelas

Tabela 1: Características químicas das águas residuais emitidas pelos vários processos de produção de pasta de papel, papel e cartão.....	17
Tabela 2: Intervalo da lavagem química nas prensas da tiragem 3 Fonte: (The Navigator Company, 2019).....	44
Tabela 3: Análise ao pH e condutividade.....	46
Tabela 4: Análise à concentração de sódio e CQO	46
Tabela 5: Análise à concentração de sólidos suspensos totais	47
Tabela 6: Análise à concentração de fibras	48
Tabela 7: Vantagens e desvantagens do tratamento de efluentes com recurso a membranas.....	51
Tabela 8: Desempenho expectável das membranas de microfiltração	53
Tabela 9: Desempenho expectável das membranas de ultrafiltração	54
Tabela 10: Comparação das características de retenção entre o sistema de nano filtração e osmose inversa	55
Tabela 11: Desempenho expectável das membranas de osmose inversa	59
Tabela 12: Especificações da membrana <i>FILMTEC™ BW30HR-440</i>	63
Tabela 13: Condições de dimensionamento da membrana <i>FILMTEC™ BW30HR-440</i>	63
Tabela 14: Especificações do soluto	63
Tabela 15: Especificações da membrana <i>DUPONT™ XUS180808</i>	64
Tabela 16: Condições de dimensionamento da membrana <i>DUPONT™ XUS180808</i>	64
Tabela 17: Especificações do soluto	65
Tabela 18: Comparação dos dois sistemas de tratamentos dimensionados.....	65
Tabela 19: Custos de investimento e operação de um sistema de osmose inversa	67

Símbolos, Acrônimos e Abreviaturas

Lista de abreviaturas

AOX – Compostos organo-halogenados

BREF - Documento de referência para as melhores técnicas disponíveis

CQO -Carência Bioquímica de Oxigênio ($\text{mg O}_2/\text{L}$)

SST – Sólidos Suspensos Totais

tSA -Tonelada seca ao ar

NaOH - Hidróxido de Sódio

Na_2S – Sulfureto de Sódio

Lista de símbolos

c_{je} - Concentração específica de soluto na corrente de entrada (kg/m^3)

c_{jp} - Concentração específica de soluto na corrente de permeado (kg/m^3)

c_e - Concentração da corrente de entrada (kg/m^3)

c_c - Concentração do da corrente do concentrado (kg/m^3)

c_p - Concentração da corrente do permeado (kg/m^3)

D_i - Coeficiente de difusão molecular (m^2/s)

J_i - Fluxo de transferência de massa do solvente ($(\text{kg}/(\text{m}^2.\text{s}))$ ou $(\text{m}^3/(\text{m}^2.\text{s}))$)

J_j - Fluxo de transferência de massa do soluto ($(\text{kg}/(\text{m}^2.\text{s}))$ ou $(\text{m}^3/(\text{m}^2.\text{s}))$)

K_w - Coeficiente de permeabilidade do solvente ($(\text{kg}/(\text{m}^2.\text{s}.\text{Pa}))$ ou s/m)

K' - Coeficiente de permeabilidade específico ($(\text{kg}/(\text{m}^2.\text{s}.\text{Pa}))$)

k_s – Coeficiente de distribuição do soluto (adimensional)

M – Massa molar (g/mol)

P_e – Pressão de entrada (Pa)

P_s – Pressão de saída (Pa)

Q_i - Caudal específico (m^3/d)

R_a - Coeficiente de Retenção de solvente (%)

R - Constante dos gases perfeitos ($\text{J}/(\text{mol}.\text{K})$) ou ($(\text{L}.\text{atm}/(\text{K}.\text{mol}))$)

R_s - Coeficiente de retenção de soluto (%)

R^2 - Coeficiente de correlação

S - Coeficiente de permeabilidade do soluto (m/s)

$\Delta\pi$ - Variação da pressão osmótica (Pa)

Δp - Variação da pressão transmembranar (Pa)

ρ_w – Densidade da água (kg/m³)

1.

Introdução

1.1. Enquadramento do tema

Água é uma palavra que deriva do latim “aqua” e simboliza a origem da vida. É considerado um recurso renovável se a sua gestão e aproveitamento for feito de uma forma responsável. É, sobretudo, um bem essencial para a maioria dos seres que habitam o planeta Terra, e por essa razão, é primordial que o ser humano, como único ser racional num ecossistema vasto e completo, seja capaz de fazer uma gestão inteligente e sustentável deste recurso tão importante.

O consumo de água tem aumentado em todo o mundo a uma taxa de cerca de 1% por ano desde 1980. A consulta do relatório anual emitido pelas Nações Unidas ao abrigo do Programa Mundial de Avaliação de Água de 2019, mostra que a combinação do crescimento populacional, do desenvolvimento socioeconómico e das mudanças nos padrões de consumo da sociedade são as principais razões que justificam o aumento constante do consumo de água (WWAP, 2019). No mesmo sentido, as previsões mundiais revelam que a procura hídrica vai continuar a aumentar a uma taxa de 20 a 30% quando comparada com a procura que se verifica neste momento (Burek et al., 2016). Com o consumo e a procura de água a aumentar, é imperativo que sejam tomadas medidas para combater todos os problemas relacionados com a escassez de água que muitos países enfrentam atualmente.

Mais de 2 biliões de pessoas em todo o mundo habitam em locais com um elevado nível de stress hídrico, ou seja, locais onde a quantidade de água utilizada é superior à sua capacidade de reposição natural (International Labour Organization, 2018). As variações do nível de stress hídrico não são constantes visto que o consumo de água não é uniforme ao redor do planeta e existem países em que a disponibilidade natural do recurso não acompanha a necessidade da população, como se verifica na figura 1.

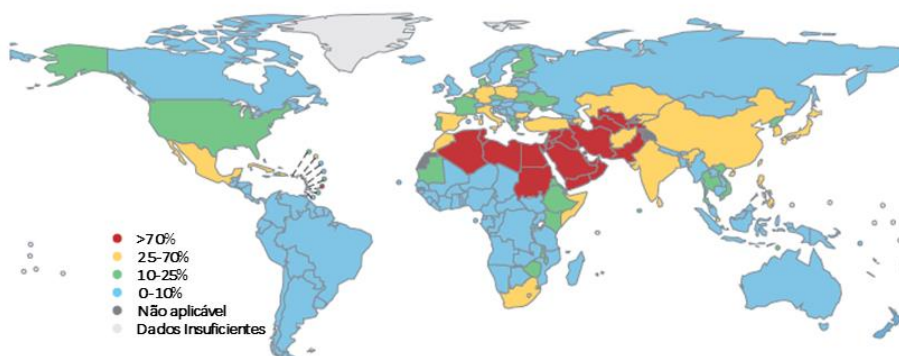


Figura 1: Nível de stress hídrico em todo o mundo

Fonte: Adaptado de (WWAP, 2019)

A partir da figura 1, transposta do relatório mundial de Desenvolvimento da Água emitido pelas Nações Unidas em 2019, verifica-se que é nos países localizados na África Subsaariana e na Arábia onde o problema de escassez hídrica é mais acentuado. Estes casos que se conhecem pelo relatório anual emitido pelas Nações Unidas são graves e o ser humano não pode, nem deve abster-se da luta que tem obrigação de travar contra a escassez de água. As alterações climáticas, a descentralização e a crise dos refugiados que se verificam atualmente na Europa são também problemas que estão a afetar todo o sistema hídrico mundial. (WWAP, 2019)

Em Portugal, o cenário apresenta-se ligeiramente semelhante ao representado anteriormente. A associação Natureza Portugal, representante do Fundo Mundial para a Natureza, considera que o país está a viver atualmente com água que não possui (Associação Natureza Portugal, 2019). Corrobora com esta opinião a Agência Portuguesa do Ambiente, assumindo que Portugal se encontra num estado de escassez hídrica (Agência Portuguesa do Ambiente, 2018). A realidade é que o país se encontra parcialmente ao longo do ano em situação de seca. Este problema não é novo, na medida em que, sendo um país com uma elevada sazonalidade climática, todos os anos se espera que a chuva abundante que existe entre outubro e março compense as altas temperaturas que se verificam no resto do ano. Os fenómenos extremos de seca em Portugal não acontecem todos os anos, no entanto, é expectável que o impacto das alterações climáticas no mundo torne estes fenómenos cada vez mais recorrentes.

Na resolução deste problema devem estar inseridos todos os agentes que consomem água na nossa sociedade, nomeadamente, os cidadãos, e aqueles que tomam decisões acerca da gestão do seu consumo, as empresas e em último caso, o estado. É um problema que é de todos e que deve ser resolvido por todos, aplicando-se medidas e tecnologias que visem a redução do consumo de água para assim diminuir a exploração deste recurso natural.

Por outro lado, o consumo de água traz consigo associado descargas residuais em todos os setores de atividade. Por essa razão, a qualidade das águas residuais que se formam aquando da produção de todos os produtos, deve ser uma temática a ter em consideração em projetos de otimização de água. A análise às águas residuais deve ser realizada tendo em conta alguns parâmetros como o pH, a condutividade elétrica, a carga orgânica e química de oxigénio, a concentração de sódio, potássio e sólidos suspensos totais que se encontram dissolvidos nos efluentes. Os parâmetros especificados devem ser constantemente monitorizados e enquadrados com a legislação atual para assim se poder emitir as águas residuais analisadas para o meio hídrico sem qualquer risco de perturbação.

Para além da situação hídrica em Portugal se mostrar crítica atualmente, estudos realizados pelo Fundo Mundial da Natureza mostram que a tendência é piorar. Isto porque, é expectável que a procura de água potável exceda o atual fornecimento em 40% até ao ano de 2030 (Associação Natureza Portugal, 2014). Por essa razão, é urgente que a utilização da água seja realizada de uma forma sustentável e otimizada a todos os níveis, contribuindo assim para contínuas reduções no consumo.

A nível industrial, o documento de referência para as melhores técnicas disponíveis no mercado de pasta de papel, papel e cartão emitido em 2015 pela União Europeia, realça a necessidade e assume como uma das técnicas a ser considerada, a reciclagem parcial da água utilizada (Suhr, et al., 2015). De forma geral, em relação ao consumo de água, é um documento que sugere a criação ou remodelação de indústrias onde a recirculação da água seja vista como uma medida ambiental prioritária. Por essa razão, em conjunto com a The Navigator Company -

Pulp Cacia, o objetivo principal desta dissertação consiste no estudo da otimização da utilização de água, analisando a possibilidade do reaproveitamento de uma das correntes de água, num dos processos mais importantes da fábrica da pasta de papel, as tiragens. Para isso, serão analisados os tipos de tratamento que se adequam ao tratamento do efluente em questão sendo que, o tratamento recorrendo a membranas seletivas se mostra, à partida, o mais compensador.

O consumo de água e a carga poluente do efluente gerado no processo são dois problemas que estão ligados entre si e que serão analisados ao longo desta dissertação.

1.2. Caso de estudo: The Navigator Company S.A

A presente dissertação foi elaborada no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente. O projeto resultou num estágio curricular na empresa chamada *The Navigator Company – Pulp Cacia*, situada no concelho de Aveiro, entre o período de março a julho de 2019.

A empresa *The Navigator Company S.A* é, hoje em dia, uma das indústrias de pasta de celulose e papel de impressão mais importantes em Portugal e no Mundo.

A história da *The Navigator Company S.A* remonta a 1957 quando a chamada Companhia Portuguesa de Celulose começou a produzir na fábrica de Cacia 114 tAD/dia de pasta de celulose proveniente de pinho. Depois de vários anos de trabalho, da construção de outros complexos fabris em Portugal e de enriquecimento industrial da pasta de papel na economia portuguesa só em 1976 é criada e nacionalizada a Portucel - Empresa de Celulose e Papel de Portugal. Passado 8 anos, a Sociedade Portuguesa de papel S.A (Soporcel) arranca com a produção de pasta de papel no complexo industrial da Figueira da Foz. Em 2001, a Portucel adquire a totalidade da capital da Soporcel passando o grupo a chamar-se Portucel Soporcel, considerado o maior grupo produtor de papel fino em Portugal nessa altura. Para finalizar, em 2016 o grupo muda de nome para *The Navigator Company*, até aos dias de hoje (Grupo Portucel Soporcel, 2015).

É de realçar que a nível económico é uma empresa que obtém anualmente lucros líquidos na ordem dos 200 milhões de euros, com um volume de negócios na ordem dos 1.700 milhões, contribuindo para cerca de 1% do produto interno bruto de Portugal (The Navigator Company, 2018). Entre postos de trabalho diretos, indiretos e induzidos, cerca de 31 mil profissionais fazem da companhia uma marca essencial na sociedade portuguesa. Por último, a nível ambiental, é uma companhia que se destaca pelos programas de gestão ambiental implementados ao longo do tempo mantendo-se sempre conscientes, acerca da quantidade de recursos que, diariamente, retira do meio ambiente. Tendo a procura pela sustentabilidade como um objetivo prioritário, hoje em dia, a empresa *The Navigator Company S.A* pode ser considerada a marca de papel mais reconhecida na Europa (The Navigator Company, 2018).

Atualmente a empresa com sede empresarial em Setúbal possui 4 complexos industriais em Portugal Continental:

- Complexo Industrial de Setúbal;
- Complexo Industrial da Figueira da Foz;
- Complexo Industrial de Cacia;
- Complexo Industrial de Vila Velha de Rodão.

Possui ainda uma fábrica de *pellets* nos Estados Unidos da América e um projeto agroflorestal em Moçambique.

As previsões europeias estimam que a utilização de água em atividades industriais aumente nos próximos anos (Burek, et al., 2016). O conhecimento de que no complexo industrial de Cacia foram consumidos, em 2018, mais de 1 milhão de m³ de água (The Navigator Company, 2019), faz com que a análise da indústria de pasta de papel e dos seus consumos de água assumam uma importância significativa.

Esta análise será realizada de forma a verificar o que está a ser implementado atualmente, com vista a otimizar a utilização de água, numa das várias etapas de produção, as tiragens de pasta de papel. A resolução do problema da emissão do efluente gerado pelos chuveiros químicos da zona das tiragens de pasta de papel, mas também nas máquinas de papel, é urgente na indústria papelreira em Portugal. A proposta de resolução do problema desta dissertação é a sua recirculação e tendo em consideração os avanços tecnológicos que o mundo enfrenta na área do tratamento de efluentes, a utilização de membranas seletivas mostra-se ser o caminho a seguir.

1.3. Estrutura da dissertação

No primeiro capítulo é realizado um enquadramento do tema em questão e a importância quem tem no âmbito da Engenharia do Ambiente, em Portugal e no Mundo. É realizada, também, uma breve descrição do caso de estudo em questão, a empresa, “*The Navigator Company S.A*”, passando por uma descrição da história e da importância social, económica e ambiental que hoje em dia a empresa tem o orgulho de apresentar.

No segundo capítulo é realizada uma análise ao panorama geral acerca do mercado de pasta de papel, papel e cartão a nível nacional e mundial. Dados como a evolução da quantidade de pasta e papel produzidos, exportações e importações de pasta de papel e os diferentes tipos de fábricas que existem ao redor da Europa serão alguns dos dados analisados. O capítulo termina com a análise aos principais consumos de matérias primas e os problemas ambientais gerados no setor industrial em questão. A análise focar-se-á, especificamente, no consumo e nas descargas de água, foco de análise desta dissertação.

De seguida, no terceiro capítulo, é realizada uma descrição do processo de fabrico de pasta de papel no complexo industrial de Cacia. Não só é descrito todo o ciclo de vida da madeira, matéria prima essencial neste tipo de indústria, como os fluxos e processos principais de fabrico da pasta de celulose em Cacia. Os principais objetivos do capítulo é analisar o processo de produção de pasta de papel pelo método “*kraft*”, como também, os consumos de água em cada um dos processos, para assim, concluir acerca dos pequenos e dos grandes consumidores de água no vasto processo de produção. O capítulo termina com uma análise de algumas das melhores técnicas disponíveis descritas pelo documento de referência de 2015 referente à indústria papelreira.

No quarto capítulo é descrito pormenorizadamente todo o processo de tiragens de pasta de papel, analisando os problemas processuais que podem existir. Sendo a zona das tiragens de pasta de papel onde se procederá à análise da implementação do fecho de circuitos de água existentes, o conhecimento de todas as correntes, é necessário. Após identificação da oportunidade de recirculação de um efluente característico na zona das tiragens, realizou-se o balanço de água a todo o processo com o intuito de verificar qual o volume de efluente diário.

No quinto capítulo apresentam-se os resultados da caracterização do efluente, analisando-se os melhores momentos da sua amostragem.

No capítulo seguinte estuda-se a implementação de um processo de tratamento de efluentes recorrendo a membrana seletivas destinado a tratar o efluente analisado.

No sétimo e último capítulo mostram-se as conclusões dos trabalhos realizados e as recomendações de trabalhos futuros.

2.

A pasta e o papel em Portugal e no Mundo

2.1. Introdução

O segundo capítulo consiste numa descrição detalhada daquilo que está a ser feito tanto a nível mundial como a nível nacional em relação à produção de pasta de papel, papel e cartão. Inicialmente, serão analisados, recorrendo a gráficos, dados como a produção de pasta de papel, papel e cartão ao redor do mundo. As realidades económico-financeiras de cada país são distintas, logo, setores industriais importantes como a indústria papelreira, mostram-se também distintos.

Neste capítulo, com base no documento de referência emitido pela União Europeia em 2015 em relação às melhores técnicas disponíveis na indústria de pasta e papel, papel e cartão e nos relatórios anuais que a CEPI (*“Confederation of European Paper Industries”*) disponibilizam, serão realizadas algumas considerações acerca da evolução deste mercado nos últimos anos. A Confederação das Indústrias de Papel Europeias é considerada uma organização não governamental constituída por 18 países, da qual Portugal é membro através da CELPA (Associação da Indústria Papelreira). É uma organização que tem como principal objetivo garantir a competitividade das indústrias de pasta e papel sendo, assim, uma entidade que se esforça em garantir a sustentabilidade que o mercado deste tipo de produto necessita. Esta companhia lança todos os anos relatórios com estatísticas importantes em relação à produção de pasta e papel no mundo, informações essas que serão analisadas neste capítulo.

Serão, também, classificadas e analisadas quanto à sua distribuição as diferentes fábricas de pasta, papel e cartão que existem na Europa.

Por último, assumindo-se até como objetivo principal de todo este capítulo, serão analisados os consumos de matérias-primas no enorme setor de produção que é a indústria papelreira. O mercado de pasta e papel é um mercado exigente onde a utilização de matérias primas como, madeira, água, compostos químicos e energia é bastante elevado. Por isso mesmo, questões ambientais relacionadas com a utilização desses recursos serão analisadas neste capítulo.

2.2. Realidade Mundial

A pasta de papel é um produto essencial para a produção de papel. Na figura que segue encontra-se representado dois gráficos que contêm a distribuição da produção de pasta de papel em todo o mundo.

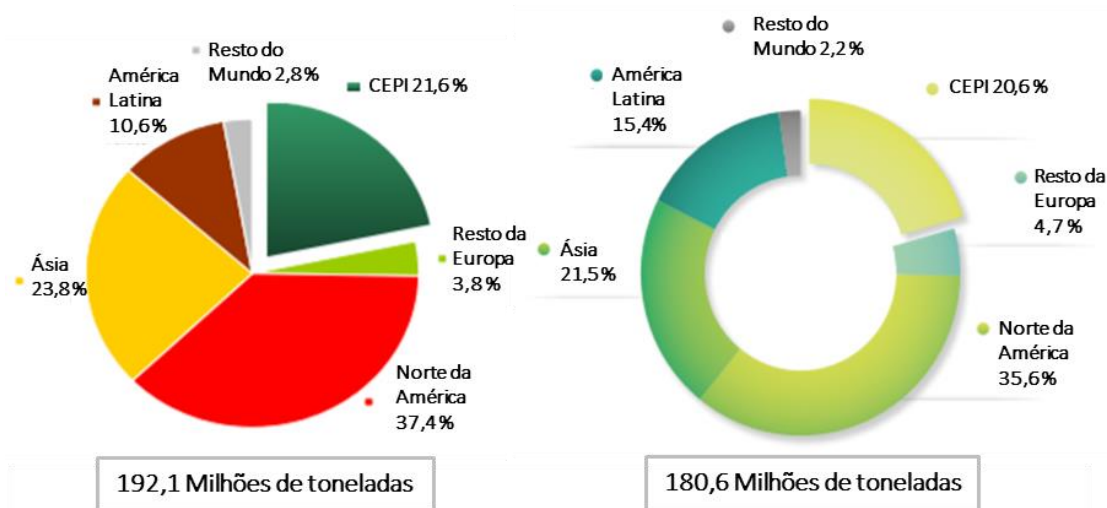


Figura 2: Produção de pasta de papel por região em 2008 (à esquerda) e em 2016 (à direita)

Fonte: Adaptado de (CEPI, 2009) (CEPI, 2017)

Em 2008, o mercado de pasta de papel, papel e cartão era dominado por 3 grandes continentes, a América, a Ásia e a Europa, especificamente, os países que pertencem ao grupo CEPI. Todos juntos, representavam, aproximadamente, 80% do mercado de pasta de papel.

Em 2016, o domínio dos três continentes manteve-se intacto apesar da diminuição da produção global. É possível verificar que o mercado de pasta de papel diminuiu cerca de 5% quando comparado com o período de 2008. Por outro lado, o decaimento da produção de pasta de papel não é verificado no subcontinente da América Latina, onde o aumento de produção de 5% de pasta de papel, faz com que hoje em dia esse seja o continente com taxas de exportação de pasta de papel mais elevadas em todo o mundo (CEPI, 2017).

O papel e o cartão podem ser produzidos essencialmente através de pasta de papel e papel reciclado, matérias essas, que podem ser direcionadas por dois caminhos possíveis, consumo interno para produção de papel e cartão ou exportação.

Nesse sentido, nos gráficos que se seguem, encontra-se representado a distribuição da produção de papel e cartão em todas as regiões do mundo.

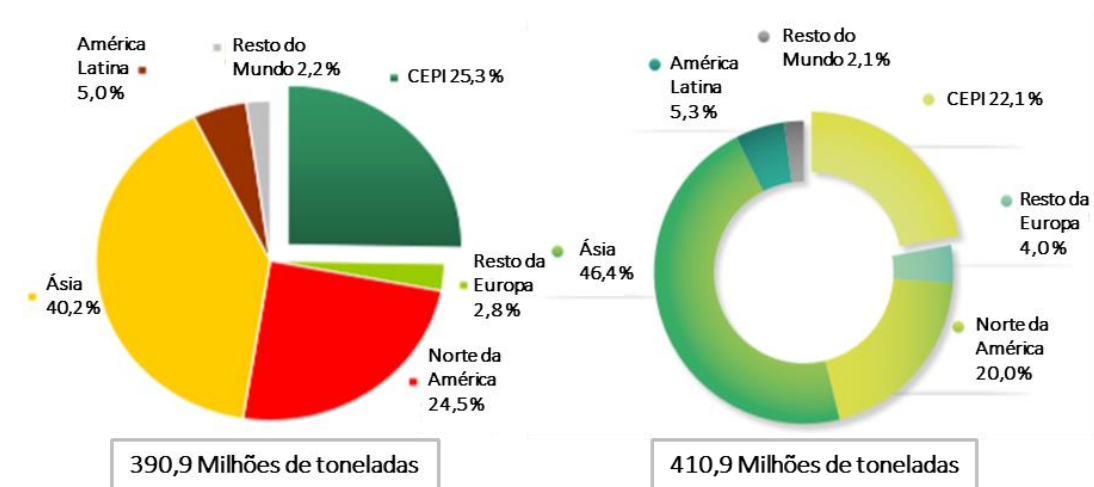


Figura 3: Produção de papel e cartão por região em 2008 (À esquerda) e em 2016 (à direita)

Fonte: Adaptado de (CEPI, 2009) (CEPI, 2017)

Uma vez mais, a hegemonia do continente asiático, americano e europeu ao nível da produção de papel e cartão é verificada pelos gráficos anteriormente apresentados.

O mercado de papel e cartão contrariamente com o que aconteceu com o mercado de pasta de papel aumentou o nível de produção em cerca de 5% face aos valores de produção de aproximadamente 391 milhões de toneladas produzidas em 2008. Esse aumento deve-se substancialmente ao incremento de produção deste tipo de produtos no continente asiático.

Com a análise conjunta de ambas as figuras, é possível concluir que o aumento da produção de papel observado deve-se ao crescimento acentuado da economia de papel no continente Asiático em detrimento de uma descida desse mesmo mercado no norte da América e nos países que constituem o grupo CEPI. Por outro lado, a descida do mercado de pasta de papel em continentes líderes na produção desse tipo de produto é colmatada com o aumento significativo da produção no subcontinente da América Latina.

2.3. Realidade Europeia e Nacional

O foco desta análise será realizado na Europa, especificamente nos países que fazem parte do grupo CEPI. Com base nas figuras 4,5 e 6 que se seguem serão analisados os níveis de produção de pasta de papel, papel e cartão e ainda a utilização do papel reciclado na produção de papel e cartão, nos diferentes países que pertencem ao grupo CEPI.

Inicialmente, na figura 4, encontra-se representado a distribuição da produção de papel e cartão em toda a Europa.

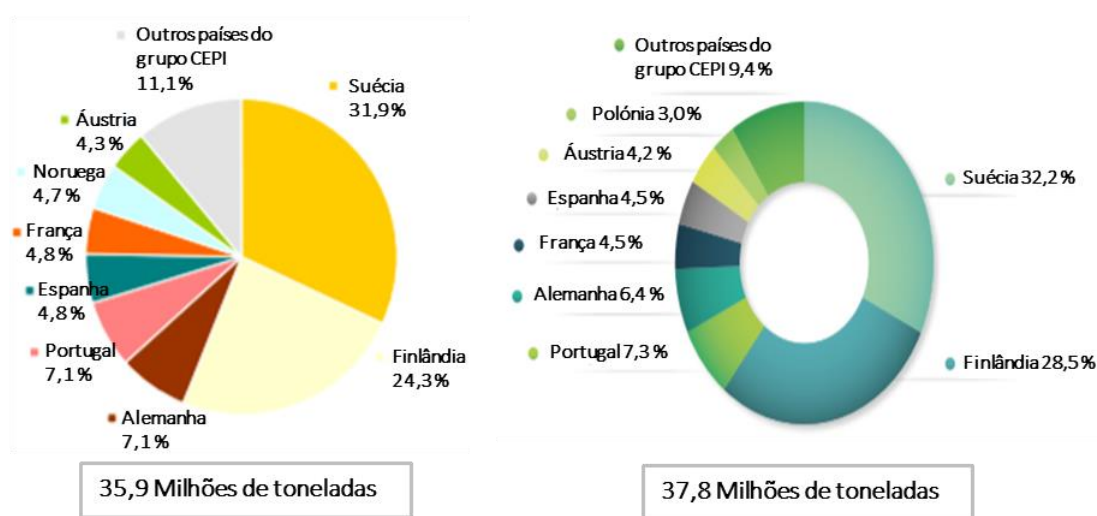


Figura 4: Produção de pasta de papel por região CEPI em 2009 (à esquerda) e em 2017 (à direita)

Fonte: Adaptado de (CEPI, 2017) (CEPI, 2009)

A Finlândia e a Suécia são, hoje em dia, os maiores produtores de pasta de papel na Europa com cerca de 60% da quota de mercado, facto que já os acompanha desde 2008 como se pode verificar na figura 4 (CEPI, 2017). Portugal está representado, em 2017, com uma percentagem de 7,3% de produção de pasta de celulose o que faz com que seja o 3º maior produtor deste material na Europa (CELPA, 2017).

O papel reciclado, como referido anteriormente, é um dos produtos utilizados no fabrico de papel e cartão. Por essa razão, a análise da sua utilização em toda a Europa encontra-se representada na figura seguinte.

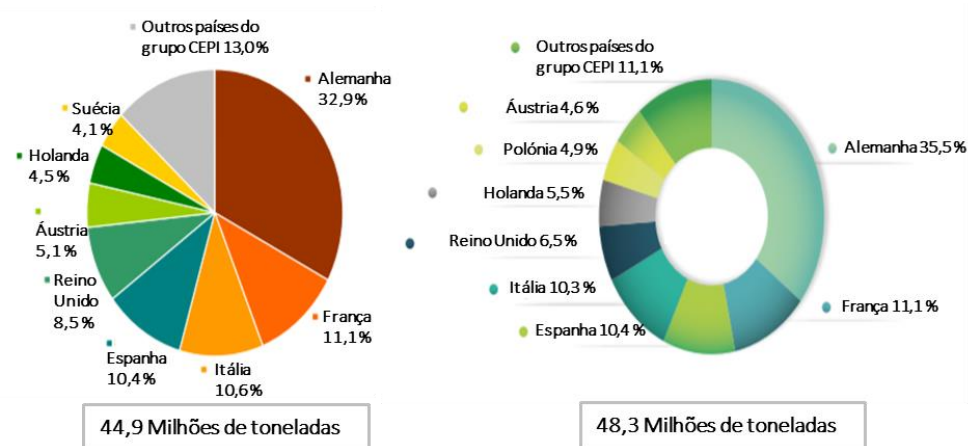


Figura 5: Utilização de papel reciclado por região CEPI em 2009 (à esquerda) e em 2017 (à direita)

Fonte: Adaptado de (CEPI, 2009) (CEPI, 2017)

Em relação ao papel reciclado, a partir da figura 5, pode verifica-se que é a Alemanha que possui os maiores níveis de utilização deste tipo de material no fabrico de papel e cartão, com aproximadamente cerca de 35,5 % da utilização total do grupo CEPI. Importa salientar o aumento em 3,5 milhões de toneladas da utilização de papel reciclado, em apenas 8 anos.

Em 2017, mais de 50% do papel e cartão que foi produzido nos países que constituem o grupo CEPI derivou de papel reciclado (CEPI, 2017) logo o contributo que esse tipo de “input” oferece ao mercado de papel deve ser reconhecido e cada vez mais amplificado. Em Portugal, a utilização de papel reciclado não é significativa quando comparado com todos os outros países.

A produção de pasta de papel e a utilização de papel reciclado são as duas principais fontes de onde deriva a produção de papel. Assim sendo, na figura 6, encontra-se representado a distribuição da produção de papel e cartão nos países que constituem o grupo CEPI.

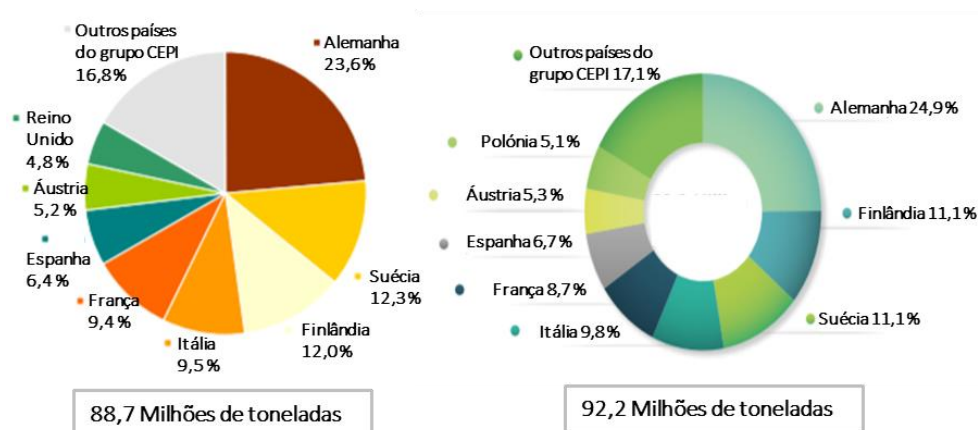


Figura 6: Produção de papel por região CEPI em 2009 (à esquerda) e em 2017 (à direita)

Fonte: Adaptado de (CEPI, 2009) (CEPI, 2017)

A nível de produção de papel e cartão, em 2017, a Finlândia e a Suécia foram considerados dos maiores produtores de pasta de papel na Europa, só sendo ultrapassados pela Alemanha que

possui cerca de um quarto da produção total de papel no seu país, beneficiando em grande nível da fonte de papel reciclado na produção de papel e cartão. Em 2008, o cenário mostrava-se idêntico, com um nível de produção elevada nos três países referenciados.

A nível nacional, é possível verificar que Portugal não possui uma elevada percentagem de papel e cartão, focando-se na exportação massiva de pasta de papel.

2.3.1. Crise Europeia na produção de pasta

A tendência da produção de pasta de papel nos últimos anos não tem sido regular, com as variações do nível de produção a depender da economia europeia. Na figura seguinte encontra-se representando a tendência de crescimento/decrescimento do setor de pasta de papel de mercado.



Figura 7: Produção de pasta de papel de mercado nos países do grupo CEPI

Fonte: Adaptado de (CEPI, 2018)

O mercado da pasta de papel sofreu um duro golpe devido à crise europeia de 2008-2009, facto que contribuiu com que a produção de pasta destinada a venda do produto em mercado aberto diminuísse consideravelmente, fazendo com que a produção de papel e cartão também se ressentisse (Silva, 2017). Atualmente, por consequência de melhorias na economia europeia, de investimentos substanciais em novas tecnologias e o aumento crescente da procura deste material o mercado da pasta de papel encontra-se em crescimento, como se pode verificar na figura 7. (CEPI, 2018)

2.3.2. Exportações e Importações

A pasta de papel pode ser utilizada para venda em mercado aberto ou então para utilização em fábricas de papel e cartão. Assim sendo, o negócio que existe em torno deste material é enorme.

A partir das figuras seguintes serão analisadas as quantidades e as principais origens e destinos da pasta de papel exportada e importada pelos membros do grupo CEPI.



Figura 8: Fluxos comerciais europeus da pasta de papel em 2008

Fonte: Adaptado de (CEPI, 2009) (CEPI, 2017)

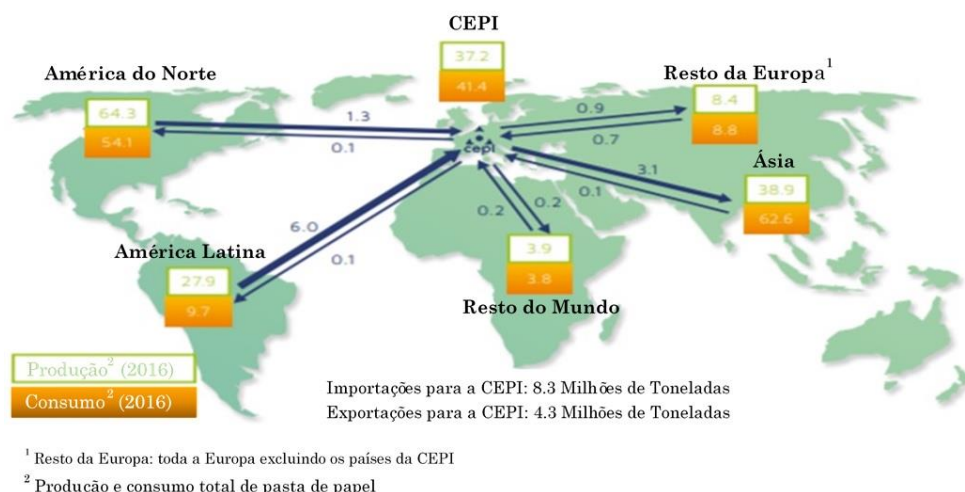


Figura 9: Fluxos comerciais europeus de pasta de papel em 2017

Fonte: Adaptado de (CEPI, 2009) (CEPI, 2017)

Em 2008 o relatório emitido pela CEPI refere que o maior exportador dos países constituintes do grupo era o continente asiático. Por outro lado, o maior importador era a América (especificamente a região da América latina), facto esse que continua a ser verdadeiro em 2017 com os valores de pasta de papel importada e exportada a aumentar consideravelmente.

Através da figura 8 e 9 pode observar-se também que a América Latina é o país onde a taxa de crescimento das exportações para a Europa mais aumentou. Facto este que é explicado pela extensa e conhecida disponibilidade de madeira, recurso indispensável na indústria de pasta de papel, nessa zona.

2.4. Classificação das fábricas de pasta e papel

Ao redor do continente europeu existe um grande número de fábricas destinadas ao fabrico de pasta de papel, papel e cartão. As fábricas podem dividir-se em 2 grandes grupos, fábricas integradas e fábricas não integradas.

2.4.1. Fábricas integradas

As fábricas de pasta e papel que são consideradas integradas possuem fabrico de pasta de papel e de papel ou cartão no mesmo local e, por essa razão, toda a quantidade de pasta de papel produzida é utilizada no fabrico do papel, sem que haja a necessidade de a importar. Existem diferentes tipos de fábricas integradas de pasta e de papel.

- Fábricas de pasta química com fabrico de papel (uso de sulfato ou sulfito);
- Fábricas de pasta mecânica com fabrico de papel;
- Fábricas de pasta de papel reciclado com fabrico de papel;
- Fábricas de pasta mecânica com uso de papel reciclado, com fabrico de papel;
- Fábricas de pasta química com uso de papel reciclado, com fabrico de papel;
- Fábricas multiprodutos.

Para além da variadas de fábricas de pasta e papel que existem, em toda a Europa, como em Portugal, a predominância é a existência de fábricas onde a pasta de papel é produzida quimicamente a partir de sulfato (processo *kraft*), como se pode verificar na figura 10.

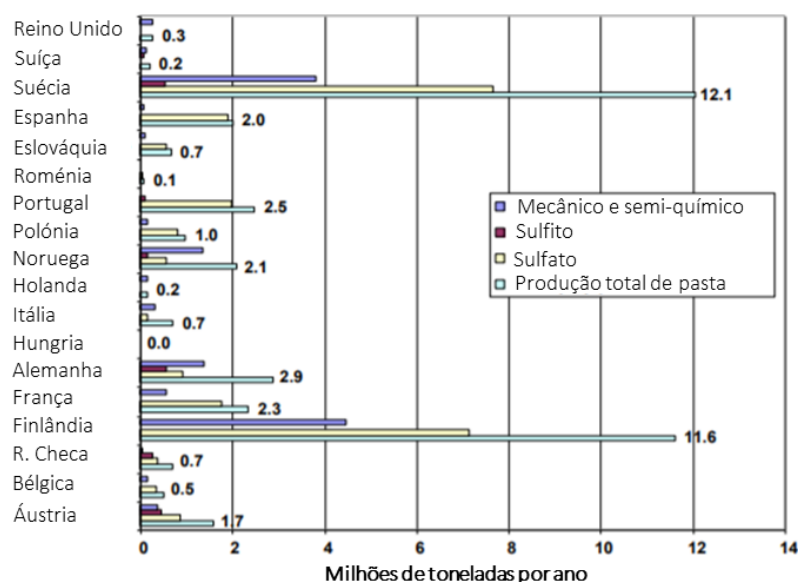


Figura 10: Produção total de pasta de papel nos países do grupo CEPI em 2008

Fonte: Adaptado de (CEPI, 2009)

Tal como se pode verificar na figura 10, a maior parte dos países que pertencem ao grupo CEPI produzem pasta quimicamente através do uso de sulfato também chamado pela comunidade científica de processo *kraft*. Mais de metade da quantidade de pasta produzida em países como a Suécia e a Finlândia é produzida através do processo químico com uso de sulfato

Este processo, tal como algumas das suas variáveis, será aprofundado no próximo capítulo, uma vez que, é o processo que a fábrica de Cacia usa para produzir a sua pasta de papel.

Um caso especial de fábricas integradas de pasta e de papel são as fábricas multiproduto. Estes tipos de fábricas assumem cada vez mais uma importância significativa na indústria de papel na Europa. As fábricas multiproduto possuem, no mesmo local, uma indústria de produção de pasta e produção de papel, no entanto, o papel que é produzido não é considerado papel de impressão/escrita ou cartão, sendo papel que é usado para diversificadas funções como o papel

“tissue”, ou papel destinado ao mercado de decoração. Estes tipos de fábricas possuem em si mesmo um elevado potencial económico e crescem a cada dia que passa. As constantes descobertas das funcionalidades do papel e cartão em setores diferentes do setor tradicional de papel de escrita e impressão e das mudanças nas rotinas da sociedade permite que este tipo de fábricas assumam uma importância significativa (Suhr, et al., 2015).

2.4.2. Fábricas não integradas

Na Europa, a maior parte das fábricas existentes são não integradas, ou seja, produzem apenas pasta de papel na sua área de fabrico. (Suhr, et al., 2015). As fábricas deste tipo produzem pasta de papel num digestor através de aparas de madeira, a pasta é posteriormente branqueada, embalada e vendida no mercado aberto para posterior consumo de empresas ou de fábricas que usem pasta de papel como produto no seu processo de fabrico.

2.5. Consumo de matérias primas

A nível industrial a produção de pasta de papel, papel e cartão implica a utilização de 3 matérias primas essenciais: madeira, água e energia. No subcapítulo que se segue serão analisados os consumos das matérias primas que este tipo de setor utiliza a nível europeu, com foco na água, recurso natural mais importante no âmbito da dissertação.

2.5.1. Madeira

A madeira é a matéria prima principal para fabricar pasta de papel, papel e cartão. É da madeira que se retiram as fibras de celulose que representam a maior parte da estrutura do papel ou de algum material similar. Na figura que se segue encontra-se representado os consumos dos diferentes tipos de madeira nos países que constituem o grupo CEPI.

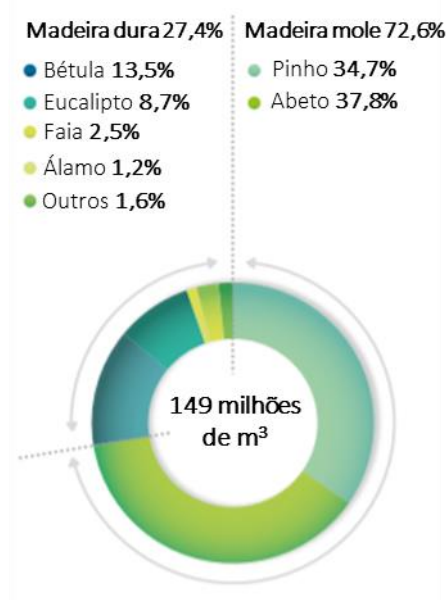


Figura 11: Consumo dos diferentes tipos de Madeira nos países do grupo CEPI em 2017

Fonte: Adaptado de (CEPI, 2017)

Tal como se pode verificar na figura 11, a madeira pode dividir-se em 2 tipos principais:

- Madeira dura: caracterizada por derivar de árvores de folha caduca por exemplo a bétula, o eucalipto e a faia. Estas árvores, geralmente, têm um crescimento lento (à exceção do eucalipto), folhas largas e são caracterizadas por ter uma fibra de celulose curta.
- Madeira mole: tipo de madeira mais flexível proveniente de árvores de folha persistente como o pinho e o abeto, caracterizadas por ter uma fibra de celulose mais longa (MaximumYield, 2019).

Pode verificar-se, a partir da figura 11, que a madeira mole é o tipo de madeira mais utilizado no grupo CEPI, especificamente, as árvores denominadas abeto e o pinho. A quantidade de madeira utilizada depende, em grande parte, da quantidade de matéria prima florestal disponível em cada país.

Em Portugal o cenário é diferente e a distribuição dos diferentes tipos de árvores ao longo do território está representada na figura 12.

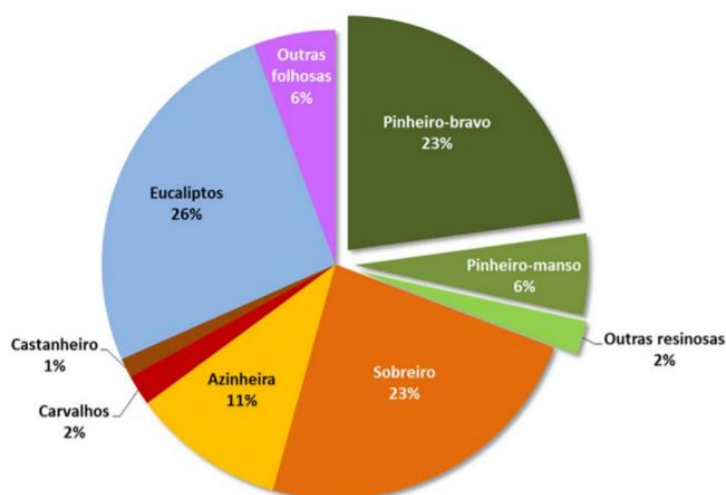


Figura 12: Distribuição das áreas totais por espécie/grupo de espécies no território nacional

Fonte: (ICNF, 2013)

Tal como se pode verificar o eucalipto representa a maior parte da floresta nacional, com 26% da totalidade de floresta contabilizada.

O seu rápido crescimento e a elevada eficiência da sua utilização no fabrico de pasta de papel devido à existência de fibras curtas adequadas à produção de papel fino, fazem com que seja a matéria prima ideal em todas as indústrias de pasta de papel em Portugal e no mundo (Suhr, et al., 2015).

2.5.2. Água

A água, recurso natural e foco desta dissertação, é um dos recursos principais na indústria de pasta de papel, papel e cartão (Suhr, et al., 2015).

A água pode ser captada de 2 fontes principais, águas subterrâneas (lençõs freáticos) e águas superficiais (rios e lagos), distribuição, que se encontra na figura seguinte.

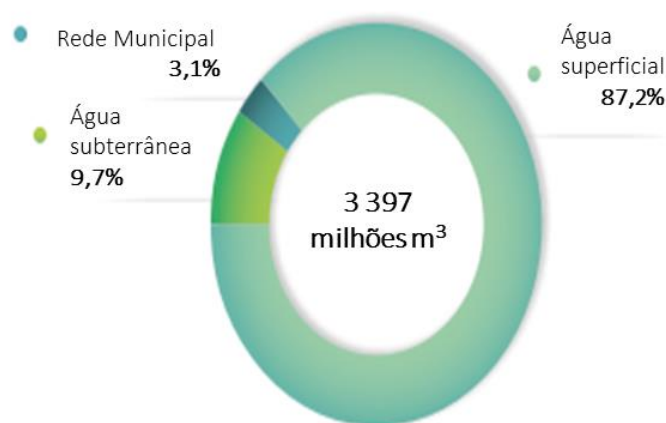


Figura 13: Captação de água nos países do grupo CEPI em 2016

Fonte: Adaptado de (CEPI, 2017)

Cerca de 3.400 milhões de m³ de água alimentaram os processos de fabrico de pasta e de papel na Europa no ano de 2016, sendo que cerca de 90% da totalidade de água captada para consumo das indústrias papeleiras na Europa foi retirada de rios ou lagos. A água utilizada na indústria de pasta de papel divide-se em água usada em todo o processo de fabrico do produto final (pasta, papel ou cartão), água de arrefecimento de equipamentos e água de alimentação das caldeiras de recuperação de calor (CEPI, 2014).

O esforço pela constante implementação de medidas de fecho de circuitos de água neste setor faz com que seja necessária uma menor quantidade de água para um mesmo processo. A medida descrita anteriormente é uma das medidas recomendadas pelo documento de referência, publicado em 2015, das indústrias de pasta de papel, papel e cartão visto que é uma prática que permite aumentar a eficiência da utilização de água no processo de fabrico, diminuindo o consumo total de água fresca (Suhr, et al., 2015). Nos últimos anos foram adotadas medidas que mostram a preocupação com a recirculação de água a nível interno neste tipo de indústria tal como se poderá observar no capítulo seguinte. O objetivo de cariz ambiental é sempre a diminuição da captação de água do meio ambiente, por outro lado, o objetivo de cariz económico, é o de diminuição do consumo de energia destinado à captação da água e os custos do seu tratamento.

Por outro lado, a recirculação interna da água nos vários processos de fabrico de pasta de papel, papel e cartão gera alguns problemas processuais ao longo do tempo, como:

- Aumento da carga química do fluído;
- Aumento de substâncias dissolvidas e não processadas no fluído a recircular;
- Risco de corrosão de tubos.

A carga química e as substâncias dissolvidas e não processadas de um determinado fluído aumentam de forma proporcional ao número de recirculações, ou seja, quantas mais vezes um fluído for reutilizado para um qualquer processo, maior será a percentagem de contaminação associada a esse mesmo fluído (Suhr, et al., 2015). A partir do momento em que o fluído em causa interfere de forma negativa com a qualidade da pasta de pasta ou com o funcionamento dos equipamentos mecânicos e hidráulicos é retirado do sistema de reciclagem e direcionado para o tratamento de fim de linha.

Os problemas enunciados anteriormente são considerados entraves à implementação de cada vez mais fechos de circuitos de água na medida em que geram custos operacionais e monetários elevados em diversas áreas de um complexo industrial. Por essa razão, o documento de referência para o setor industrial da pasta, do papel e do cartão recomenda que o fecho dos circuitos de água seja realizado tendo sempre em consideração a necessidade ou não do tratamento prévio e específico dos efluentes, para que assim, possam reentrar na cadeia de produção sem gerar qualquer problema processual. Se assim não for poderá estar a ser resolvido um problema na fonte de recolha e a obter outro na fonte de descarga ou ao longo do processo (Nilsson, Puurunen, Vasara, & Jouttijärvi, 2007).

Ao nível de emissões de cargas poluentes para o meio aquático, a indústria de pasta, papel e cartão é atualmente um dos grandes contribuintes, mantendo-se em terceiro lugar no ranking, apenas atrás da indústria metalúrgica e química (Zainith, Chowdhary, & Bharagava, 2018). As normais produções destes tipos de produtos resultam na emissão de águas residuais com elevados níveis de carência química de oxigénio (CQO), sólidos suspensos totais (SST) e múltiplos e derivados poluentes orgânicos que advêm da cozedura da madeira e que são transportados ao longo do processo.

A emissão de águas residuais com este tipo de poluentes não é uniforme e varia consoante o tipo de processo de produção de pasta de papel, papel e cartão, tal como se pode verificar na tabela 1.

Tabela 1: Características químicas das águas residuais emitidas pelos vários processos de produção de pasta de papel, papel e cartão.

Fonte: Adaptado de (Ashraf, Yerushalmi, & Haghighat, 2015)

Processo	Parâmetros						
	pH	Sólidos Totais (mg/L)	Sólidos Dissolvidos (mg/L)	CBO ₅ (mg/L)	CQO (mg/L)	Azoto (mg/L)	Cor (Pt-Co)
Fábrica Kraft	8,2	8260	3620	-----	4112	350	4667,5
Fábrica Kraft com branqueamento	10,1	-----	37-74	128-184	1124-1738	2	-----

O modelo de produção de pasta de papel pelo método kraft com branqueamento (usado no complexo industrial de Aveiro) contribui para a emissão de águas residuais com um elevado nível de substâncias poluentes, que necessitam de ser tratadas para serem emitidas no meio hídrico. A emissão de águas residuais com uma reduzida concentração de azoto e fosforo é um dos problemas identificados no tratamento de efluentes em fábricas kraft com branqueamento. Facto esse que obriga a fábrica a ter de inserir nutrientes como ureia e amónia no sentido de exponenciar a eficácia do tratamento aeróbio de efluente (The Navigator Company, 2019).

Outra grande preocupação ambiental neste tipo de indústrias a nível da carga poluente das águas residuais, prende-se com o uso de cloro elementar essencialmente do processo de branqueamento da pasta de papel. Desde 1990 que o cloro elementar é visto como um forte contaminante da água utilizada nos processos de fabrico, no entanto, ao longo dos anos, vários países da Europa substituíram este componente pelo dióxido do cloro, igualmente eficaz a nível de branqueamento de pasta de papel e não prejudicial para os efluentes líquidos (Suhr, et al., 2015).

2.5.3. Energia

A indústria de pasta e de papel é um setor extremamente dependente em energia (Suhr, et al., 2015). Felizmente na indústria de pasta e papel, ao longo dos anos, foram adotadas medidas para mitigar essa dependência usando entre outros materiais, aquilo que a madeira e o processo de cozimento da mesma fornece, a biomassa. Na figura que se segue encontra-se distribuída as fontes de energia que atualmente, a indústria de pasta e de papel utiliza.

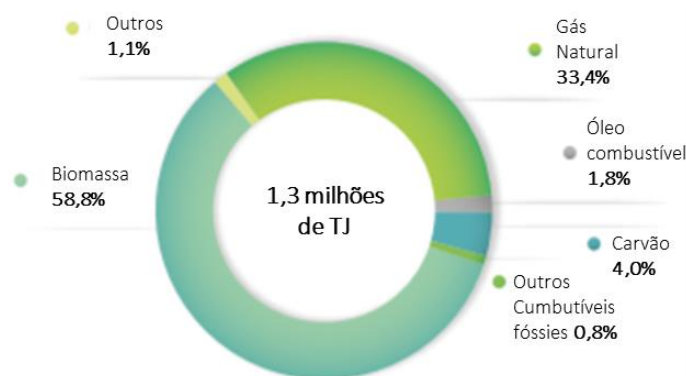


Figura 14: Consumo de Energia nos países do Grupo CEPI em 2016

Fonte: Adaptado de (CEPI, 2017)

Um dos exemplos de biomassa que pode ser aproveitada é a casca da madeira que, não entrando no processo de fabrico de pasta de papel, papel e cartão pode ser reaproveitada sob a forma de energia. Tal como se pode verificar na figura 14, totalizando um total de 1,3 milhões de terajoules, aproximadamente 60% da energia consumida nos países que pertencem ao grupo CEPI é gerada através da energia proveniente da biomassa. Facto esse que faz com que, hoje em dia, a indústria de pasta e de papel seja o maior setor de produção e utilização deste tipo de energia no mundo (Burek, et al., 2016).

Pode ser considerado um setor industrial com um elevado potencial de sustentabilidade a nível de recursos energéticos, na medida em que, é capaz de produzir uma grande parte da energia utilizada a partir da madeira. A geração de energia por fonte própria é um incentivo para a sua utilização em processos de reaproveitamento de água, por exemplo.

2.6. Problemas Ambientais associados à indústria de pasta e papel

A indústria de papel e celulose tem sido historicamente considerada uma grande consumidora de todos os recursos enunciados anteriormente. No entanto, a implementação de sistemas de gestão ambiental, o uso de tecnologias avançadas no controlo e prevenção de poluentes no ar, a implementação de métodos com o objetivo de recirculação de água, a reciclagem do papel e o emprego de profissionais altamente especializados com foco na proteção ambiental, foram algumas das medidas que fazem com que desde 1980 a pegada ambiental deste tipo de indústria tenha diminuído cerca de 80-90% por tonelada de produto produzido (Suhr, et al., 2015).

Na figura que se segue encontra-se representado a evolução dos impactos ambientais na indústria papeleira.

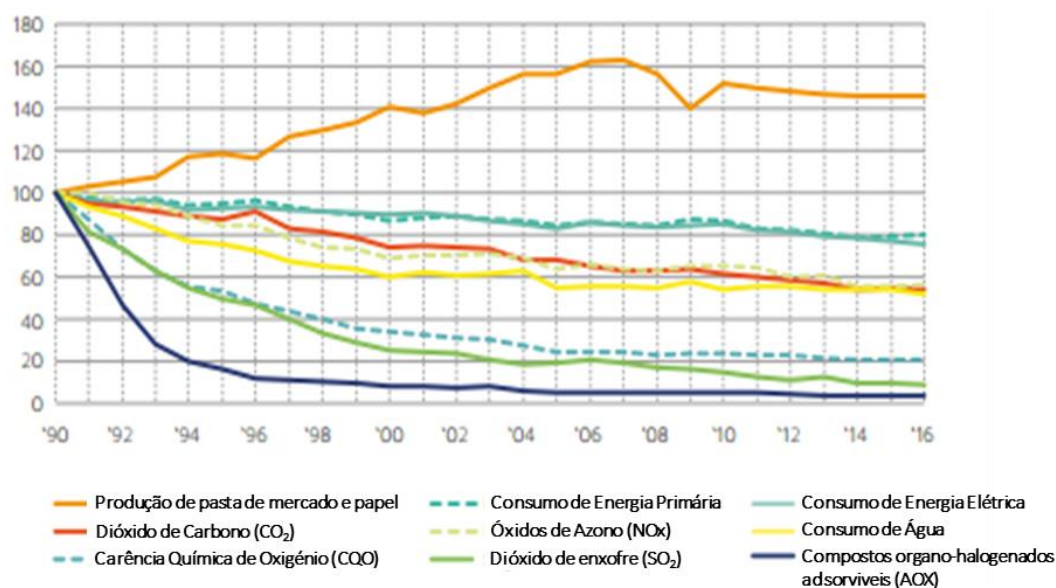


Figura 15: Evolução dos Impactos Ambientais da Indústria de Celulose e Papel nos países do grupo CEPI

Fonte: Adaptado de (CEPI, 2017)

Tal como se pode verificar a partir da figura 15, à medida que a produção de pasta e de papel aumenta o uso de energia diminui. O decréscimo é igualmente verificado a nível de emissões gasosas como o dióxido de carbono, dióxido de enxofre, compostos orgânicos halogenados e óxidos de azoto. A nível de efluentes é de salientar a diminuição do grau de carência química de oxigénio nas águas residuais ao longo do tempo. Esta diminuição é positiva e é fortemente influenciada pelo investimento efetuado em novas tecnologias, no entanto, instalações como caldeiras de recuperação e/ou fornos de cal existentes nos complexos de indústria papeleira ainda são responsáveis por muitos das substâncias emitidas para a atmosfera.

Também o consumo de água tem vindo a diminuir desde 1990 encontrando-se estagnada desde 2004. O equilíbrio entre a produção de material como pasta de papel, papel ou cartão e o consumo de água, matéria prima essencial no processo, é cada vez mais tida como uma política ambiental prioritária.

3.

O caso de estudo da fábrica Navigator Pulp Cacia, S.A

3.1. Introdução

O processo de fabrico de papel é vasto e complexo, no entanto, a presente dissertação irá apenas focar-se numa das fases de produção denominada produção de pasta de papel, processo principal no complexo industrial de Cacia. A produção pode ser realizada através de métodos químicos, mecânicos ou mistos, sendo que os métodos químicos, tal como analisado anteriormente, são os que se revelam mais eficientes a nível de produção de pasta de papel e, na Europa, são os mais utilizados.

Na figura seguinte está representado todo o processo de fabrico de papel.

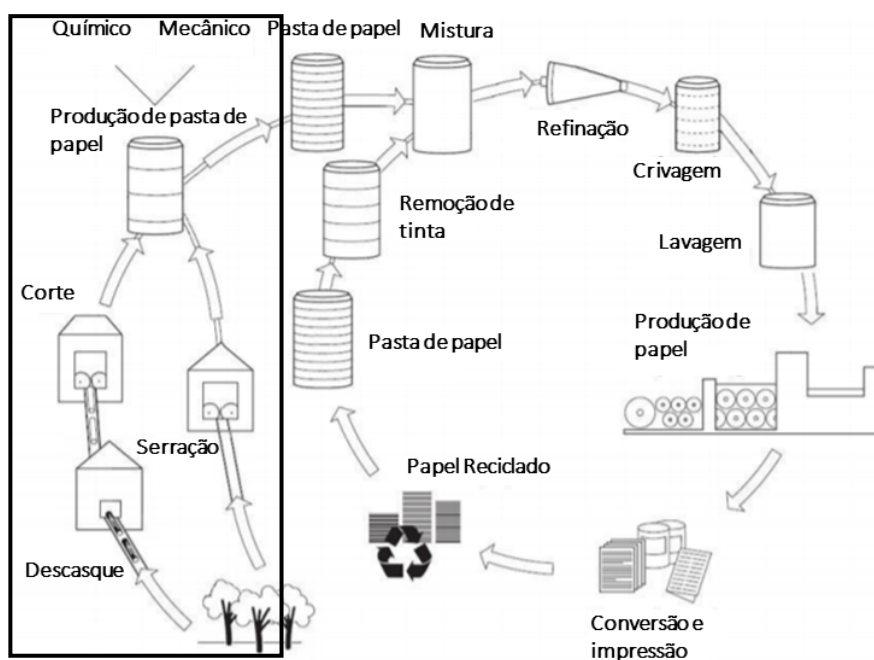


Figura 16: O processo de fabrico de papel

Fonte: Adaptado de (Suhr, et al., 2015)

Tal como se pode verificar na figura 16, a área delimitada a preto é apenas o processo de fabrico de pasta de papel. m³

A fabrica de Cacia é considerada uma fábrica semi-integrada na medida em que produz pasta de papel pelo método químico kraft (ao sulfato) e desde 2015 que utiliza uma quantidade da pasta produzida no complexo “Tissue”, em Vila Velha do Rodão responsável pelo fabrico de papel higiénico e de cozinha (The Navigator Company, 2019). A análise será realizada apenas à fase de

produção de pasta de papel que existe na fábrica, realçada na figura 16, na medida em que a maior parte da pasta produzida, aproximadamente 360 mil tSA (The Navigator Company, 2019), só em 2018, teve como destino final a exportação.

Essencialmente, com base na monografia emitida pelo antigo grupo Portucel Soporcel de setembro do ano de 2015, que contém uma descrição detalhada das atividades e com o contributo da presença pessoal em torno do complexo industrial de Cacia é possível descrever o processo de fabrico e os fluxos mais relevantes no intuito deste trabalho. Será, assim, realizada uma análise teórica ao processo de fabrico de pasta de papel passando pelas 5 grandes fases principais do processo: receção e preparação de madeiras, cozimento das aparas de madeira, lavagem e crivagem da pasta crua, branqueamento, e, por último, tiragens da pasta branca.

Por outro lado, os processos de captação de água, tratamento de efluentes e produção de vapor não estando ligados diretamente ao processo de fabrico de pasta de papel serão também analisados, na medida em que, a partir do conhecimento da quantidade de água captada e utilizada nestes processos pode-se inquirir acerca da otimização de circuitos e da qualidade da água. Através de informações obtidas do relatório estatístico mensal de pasta de papel facultado pela empresa com dados referentes a todo o ano de 2018 e sendo esta dissertação destinada a otimizar os circuitos de água, foi realizado também um balanço global à entrada e saída de água na “*The Navigator-Pulp Cacia*”. A análise realizou-se de forma comparativa com outras empresas do mesmo setor em Portugal e no Mundo.

A água gasta em cada processo não é uniforme, ou seja, existe a necessidade de utilizar mais ou menos água conforme a complexidade e a especificidade do processo. Por essa razão, com o intuito de perceber e identificar os grandes e pequenos consumidores deste recurso tão importante, realizou-se a quantificação da água utilizada em cada um dos processos de produção de pasta de papel.

3.2. Descrição geral do processo

A madeira é um material orgânico, constituído por fibras de celulose e hemicelulose ligadas numa matriz de lignina. O objetivo principal da produção de pasta para posterior obtenção de papel ou comercialização direta é a degradação e dissolução da matriz de lignina para assim, conseguir obter as fibras de celulose de qual a pasta é constituída (Sarilho, 2016).

O processo kraft é um método de produção de pasta de papel em que a madeira é cortada e cozida a uma temperatura de 145-155 °C, com o auxílio de uma suspensão constituída por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na₂S), a que se dá o nome de lixivia de cozimento. Após esse agressivo tratamento realizado num digestor, a suspensão resultante formada por licor de cozimento e fibras de celulose, passa por um processo de lavagem e crivagem para remoção de matéria orgânica e inorgânica ainda presente e os chamados “nós” resultantes do seu cozimento. No complexo industrial de Cacia, depois dos processos de separação, encontra-se assim, produzida a pasta crua de celulose. De seguida, a pasta crua, para ser considerada pasta de papel branca disponível para venda ao mercado aberto ou para produção integrada de papel, tem de passar por uma fase de branqueamento e secagem de forma a adquirir a cor esbranquiçada que é conhecida e a consistência que é necessária.

O processo kraft implica, obrigatoriamente, ainda, um ciclo de recuperação da lixivia branca utilizada no cozimento da madeira com recurso a um processo de caustificação e um ciclo de reaproveitamento energético dos compostos orgânicos retirados da madeira. Ambos os processos

consomem água, no entanto, no âmbito desta dissertação, foram apenas tidos em conta os processos anunciados anteriormente e que estão diretamente relacionados com a produção de pasta de papel. A recuperação de químicos e a cogeração, são apenas dois dos processos, que justificam a preocupação na existência da circularidade neste tipo de indústria e consomem cerca de 15% do total da água captada (The Navigator Company, 2019).

Na figura que se segue, pode verificar-se a linha de produção de pasta de papel do complexo industrial de Cacia.



Figura 17: Vista Aérea do Complexo Industrial de Cacia

Fonte: (The Navigator Company, 2015)

A partir da figura 17, assumindo o complexo de industrial de Cacia como centro geográfico, é possível verificar toda a preparação das madeiras e a extração de água do rio Vouga a noroeste, o processo de fabrico da pasta de pasta, ciclos de recuperação de reagentes e geração de energia no centro da fotografia e, por último, tratamento de águas residuais a sudoeste.

3.2.1. Receção e Preparação das madeiras

A fabrica de Cacia tal como a maior parte das fábricas de papel em Portugal produzem pasta de papel através de “*Eucalyptus globulus*”, árvores razoavelmente abundantes em Portugal, de crescimento veloz e caracterizadas por possuírem fibras de celulose curtas, ideais para o fabrico de papel fino (Sarilho, 2016). É uma fábrica que só em 2018 recebeu mais de 900 mil m³ de madeira (The Navigator Company, 2019). A altura média de uma árvore existente no centro litoral de Portugal Continental do tipo “*Eucalyptus globulus*” é cerca de 20 metros (Tomé, Tomé, Ribeiro, & Faias, 2007), o que significa que cerca de 5 hectares de floresta foram explorados por esta empresa só no ano de 2018.

O transporte da madeira da floresta até à fábrica é realizada essencialmente, através de camiões, sendo que, a proximidade ao caminho de ferro onde é realizado transporte de

mercadorias em toda a linha do norte de Portugal abre portas para que o transporte de madeira também se possa efetuar sob esse meio.

A receção de madeiras na fábrica é mais extensa durante o verão, na medida em que, durante o Inverno as condições climáticas fazem com que a exploração florestal diminua (Sarilho, 2016). Por essa razão, no verão, a fábrica acumula uma quantidade adicional de stock para compensar a diminuição de receção de madeira durante o inverno. Uma consideração a ter em atenção é que, tempos de armazenamento longos da madeira podem trazer consigo alguns problemas de diminuição de humidade que faz com que o material endureça, sendo assim, mais difícil obter resultados eficazes nos processos de destocamento e descasque (Grupo Portucel Soporcel, 2015).

A madeira pode ser rececionada no complexo industrial de 3 formas distintas.

- Rolaria com casca;
- Rolaria sem casca;
- Aparas de madeira.

Quando a madeira é rececionada sob a forma de aparas, o material é direcionado diretamente para o digestor para posterior cozimento, quando é obtido sob a forma de troncos, o material pode ser armazenado em pilha ou então direcionado diretamente para a fase de preparação da madeira (Grupo Portucel Soporcel, 2015).

A preparação das madeiras, no complexo industrial de Cacia, é realizada através de 2 linhas de receção de madeiras em que uma linha se destina à receção de rolaria sem casca e outra à rolaria com casca. A linha destinada a receber madeira com casca passa por um descascador de tambor rotativo de forma a retirar toda a casca da madeira para posterior aproveitamento sob a forma de energia, a madeira é ainda lavada com água de maneira a remover todos os inertes existentes. Ambas as linhas passam por um destrocador tambor onde o processo de corte da madeira é efetuado. Por fim, juntam-se num único crivo separador onde o objetivo é obter aparas de madeira que devem ser homogêneas entre si para, assim, aumentar a eficiência do cozimento, fase seguinte do processo.

Em 2018, o relatório estatístico mensal da empresa com informações acerca de todo o ano de 2018 documenta que foram gastos no processo de lavagem da madeira com água na linha 1 e 2 e no processo de transporte de aparas para o digestor cerca de 700 mil m³ de água, representando cerca de 6% do volume de água captado que se destina à produção de pasta de papel (The Navigator Company, 2019).

3.2.2. Impregnação e Cozimento da Madeira

É nesta fase do processo que se criam as condições, a nível de temperatura e pressão, ideais para a degradação da lignina, utilizando como composto principal de reação, o licor branco.

É importante realçar que o licor branco tem uma base alcalina sendo constituída essencialmente por hidróxido de sódio, responsável por dissolver a lenhina e sulfureto de sódio que funciona como catalisador da reação (Sarilho, 2016). Sendo compostos químicos importantes e ambientalmente perigosos são recuperados num processo complexo de recuperação de químicos com auxílio de uma caldeira de recuperação e um forno de cal.

A fábrica industrial de Cacia tem duas linhas distintas de cozimento de madeira, uma linha composta por 4 digestores que funciona em descontínuo, recebendo aparas de madeira de forma controlada e uma segunda linha composta com um digestor de maior capacidade que funciona em contínuo.

O processo de degradação da lignina é composto por 3 fases:

- Impregnação: primeiro contacto das aparas de madeira com o licor de cozimento (licor branco), a uma temperatura de 120-130 °C;
- Pré-cozimento: aumento de temperatura dando-se um aumento significativo da velocidade da reação;
- Cozimento: fase mais longa do processo, a temperatura e pressão contantes.

Na linha 1, existem 4 silos de aparas de madeira que recebem material para posterior transporte para os digestores. A impregnação é realizada através da lixivia de cozimento aquecida por meio de um permutador de calor. O cozimento decorre dentro de cada um dos digestores sendo que a pasta crua formada é direcionada para um dos dois descompressores existentes, finalizando-se, assim, o processo de cozimento.

Na linha 2, as aparas de madeira são alimentadas a um silo compensador, onde sofrem um primeiro pré-aquecimento e vaporização de forma a remover todo o ar existente. Posteriormente, as aparas de madeira são transportadas para um impregnador por ação gravítica, são impregnadas diretamente de lixivia de cozimento, sendo que, nesse ponto, estão criadas as condições necessárias para que os reagentes de cozimento iniciem a degradação da lignina. De seguida, as aparas são transferidas para o topo de um digestor pressurizado iniciando-se assim, o aquecimento contínuo das aparas com recurso a vapor até uma temperatura de 145-155 °C. Dá-se assim, o processo de cozimento das aparas de madeira que ainda no digestor são lavadas com água em contracorrente. A pasta crua formada sai do digestor e é transferida para um descompressor.

A água utilizada na lavagem da pasta crua de cozimento representa apenas 4% da água total captada, cerca de 450 mil m³ (The Navigator Company, 2019) e deve-se apenas ao cozimento descontínuo.

3.2.3. Lavagem e Crivagem da pasta crua

Após o cozimento, a pasta crua apresenta uma cor negra e é formada por licor de cozimento e fibras de celulose. O licor de cozimento também chamado, nesta fase, de licor negro contém diversos compostos inorgânicos, resultantes da reação de cozimento, e orgânicos, resultantes da suspensão de lignina. Os processos de lavagem e crivagem podem ser considerados processos de separação física, na medida em que, têm como principal função separar todos esses compostos indesejáveis da pasta crua de celulose.

Depois do processo de lavagem, que funciona em circuito fechado num processo contracorrente utilizando água ou vapor quente, todos os compostos são reaproveitados. Os compostos inorgânicos (“smelt”) são diluídos com lixivia branca fraca para perfazer o licor verde, os compostos orgânicos são usados como combustível na caldeira de recuperação com o objetivo de gerarem calor.

No processo de crivagem, a pasta crua contendo fibras de celulose e ainda alguma lignina residual entra nos crivos e o objetivo passa por remover o conteúdo sólido indesejado da suspensão da pasta, como nós, incozidos e outras impurezas.

Quanto maior for a eficiência dos processos de lavagem e crivagem da pasta crua, menor será a quantidade de químicos que terão de ser utilizados no branqueamento, fase seguinte do processo de produção de pasta (Sarilho, 2016).

Em relação a consumos de água nesta fase, cerca de 2 milhões de m³ de água são utilizados para transformar a pasta que sai dos digestores em pasta crua. À quantidade da água utilizada nos processos de lavagem da pasta cura adicionaram-se a quantidade água gasta na selagem das bombas de vácuo. Este tipo de água representa cerca de 18% da utilização total de água captada em 2018 (The Navigator Company, 2019). Todo o transporte de água, pasta de papel, reagentes de cozimento e produtos de reação é realizado através de bombas de vácuo que necessitam de ser arrefecidas com água fresca para correto funcionamento.

3.2.4. Branqueamento

Nesta fase do processo, a pasta crua de celulose apresenta uma cor acastanhada devido à presença de alguma lignina residual. Para algumas aplicações da pasta de celulose, como sacos de papel e jornal, a brancura do produto não é importante, no entanto, aa fábrica de Cacia, apenas produz pasta de celulose branca de eucalipto e, por essa razão, é necessário submeter a pasta crua a um processo de branqueamento.

Em Cacia, esta operação processa-se com auxílio de oxidantes químicos, como o dióxido de cloro, produzindo internamente a partir de clorato de sódio. O peróxido de hidrogénio, hidróxido de sódio, entre outros podem também ser utilizados. A fábrica utiliza duas linhas de branqueamento em que é a sequência alcalina é a seguinte: D0-EP-D1-D2:

- D0- Deslenhificação: redução tanto quanto possível da lignina residual da pasta crua, usando dióxido de cloro;
- Ep - Extração Alcalina: dissolução da lignina oxidada no processo anterior para assim reduzir os consumos de químicos nas fases de branqueamento seguintes;
- D1,D2- Branqueamento: oxidação de todos os compostos que possam dar cor à pasta de papel.

O controlo do pH da reação é especialmente importante nesta fase. Se o pH da reação for baixo, próximo de 2, os equilíbrios das reações de branqueamento movem-se no sentido da produção de cloro, promovendo assim a dissolução da lignina com um efeito negativo na produção de AOX. Do lado contrário, se o pH for alto de mais, superior a 4, não existe a produção de cloro e consequentemente a dissolução da lignina. Este controlo deve ser realizado com a injeção de reagentes de branqueamento com diferentes carateres químicos tendo sempre em atenção a neutralização do processo de produção de pasta de papel (Sarilho, 2016).

No final deste processo na fábrica industrial de Cacia, a pasta de celulose em suspensão encontra-se branqueada e é armazenada em torres de média consistência, pronta, para seguir o próximo processo de produção, as tiragens de pasta de papel.

O processo de branqueamento é aquele no qual se gasta mais água, essencialmente, em processos de lavagem com água depois das várias reações de branqueamento. Cerca de 4,5

milhões de m³ foram utilizados neste processo, representando cerca de 39% do uso total de água captada em 2018 (The Navigator Company, 2019).

3.2.5. Tiragens da pasta branca

Esta secção é a última antes da formação de pasta de papel branca de eucalipto. Será também o processo, entre todos os outros, que será mais aprofundado nesta dissertação na medida em que a otimização das correntes de água e a caracterização do efluente será realizada nesta fase.

A pasta armazenada nas torres de branqueamento pode seguir dois trajetos distintos:

- Via “*pipeline*” a uma instalação industrial que utilize pasta de papel como produto de processo;
- Processo de secagem da pasta de papel para posterior embalagem e comercialização no mercado.

Em Cacia, uma quantidade da pasta de papel produzida é direcionada para a fábrica de “*tissue*” fazendo com que o complexo seja considerado semi-integrado a nível de pasta (The Navigator Company, 2019). No entanto, a maior parte, da quantidade da pasta de papel produzida segue no processo das tiragens de pasta.

Na fábrica, existem duas linhas de tiragens de pasta de papel, a máquina de tiragem 3, com uma produção, em 2018, de cerca de 250 mil tSA de pasta branca de eucalipto e a máquina de tiragem 4 com uma produção de 100 mil tSA (The Navigator Company, 2019). O processo de tiragens divide-se da seguinte forma:

- Crivagem e depuração da pasta: é o subprocesso onde se processa a remoção de todas as impurezas que possam existir na suspensão de pasta branqueada. Com a utilização de crivo, primário, secundário e um processo de depuração de ciclones usando 4 depuradores dispostos em série;
- Secagem da pasta: subprocesso onde é removida toda a água que a pasta de papel contém. Divide-se numa zona húmida onde se recorre à ação mecânica (prensagem) para drenagem da água e uma zona seca, onde essa remoção é realizada por evaporação;
- Arrefecimento: subprocesso importante para impedir a reversão da brancura durante o armazenamento;
- Corte e Acabamento: local onde a manta de pasta de papel é cortada em folhas de papel de uma única dimensão;
- Embalamento: os fardos de pasta com cerca de 250 kgSA são embalados e agrupados em fardos de 8,12 ou 16 para posterior transporte.

Resumidamente, no caso da linha 3, mais recente, na zona húmida de secagem existe um formador de dupla teia, 4 cilindros (“*nips*”) de baixa pressão, seguido de 3 prensas de duplo feltro. A consistência, ou seja, o teor de pasta em suspensão, tem o valor de 56-57% no final deste processo, o restante é água. De seguida, a manta de pasta de papel é direcionada para um secador do tipo “*flakt*”, obrigada a deslocar-se ao longo do secador recebendo insuflados de ar quente e libertando uma grande parte da água que contém no seu interior. No final deste processo é expectável que a consistência da pasta de papel se encontre na ordem dos 90%.

Por outro lado, a tiragem 4 é um processo um pouco mais simples, na medida em que, contém um formador cilindro, seguido apenas de 3 prensas. De seguida possui uma zona seca em que também a manta de pasta é seca com recurso a vapor quente. A nível de consistência de pasta, os valores são idênticos à linha 3.

Este é o último estágio do processo pelo qual a pasta de papel tem de passar. Pode ser comparado com o estágio de secagem nas máquinas de produzir papel, no entanto, sendo a produção de pasta de papel um processo mais simples, a adição de aditivos e os valores de consistência à entrada, saída e ao longo do processo são diferentes.

Ambas as linhas de tiragem de pasta de papel gastam água em processos de dos feltros e das teias com recurso a chuveiros de lavagem e ainda em injeção da água fresca no tanque de circulação em situação normal e em situação de quebra do processo. A água espremida da pasta de papel geralmente não é suficiente para colmatar todas as necessidades de água no próprio processo das tiragens, mas também nos processos a montante. A água utilizada para lavar os feltros das prensas contém também químicos cuja função é, mais uma vez, remover todos os contaminantes que possa permanecer nos feltros e manter esses mesmo materiais em boas condições de operação. Considerações acerca do processo e a descrição processual pormenorizada será realizada no próximo capítulo da dissertação.

Cerca de 2,5 milhões de m³ foram gastos no ano de 2018, especificamente, representando assim cerca de 21% da utilização total de água (The Navigator Company, 2019).

3.3. Captação e Tratamento de efluentes

A captação de água utilizada é realizada através de uma estação flutuante no Rio Vouga. No entanto, a qualidade de água no rio Vouga, implica a existência de uma estação de tratamento de água, de forma a tratar toda a água que entra no processo de fabrico de pasta de papel. A existência de corpos grossos, areias e sólidos em suspensão, compostos abundantes nos rios portugueses, implica a utilização de processos físicos e químicos de forma a separar a água de todos esses compostos que poderiam vir a prejudicar a normal produção de pasta de papel. Problemas associados essencialmente, a corrosão e “*bulking*” em condutas fazem com que a existência de um pré-tratamento da água captada seja primordial.

A água captada é inicialmente crivada para remoção de corpos grossos essencialmente. De seguida, a água é desinfetada e é realizada uma correção do pH. Nos tanques de mistura, sujeitos a agitação, é realizado o processo de coagulação recorrendo ao sulfato de alumínio como coagulante de forma a coagular os sólidos em suspensão. Dos tanques de mistura a água é transportada para duas linhas de clarificadores que funcionam em paralelo onde o processo de floculação irá ocorrer. Os flocos formados são arrastados para o centro do clarificador e descarregados para o exterior. A água encontra-se assim livre de sólidos em suspensão e pronta para ser utilizada em todos os processos da fábrica.

Em relação ao tratamento final de efluentes, o complexo fabril de Cacia possui uma instalação exterior à fábrica e compreende 3 fases distintas de tratamento:

- Tratamento primário constituído por grelhas mecânicas para separação de materiais, tanque de neutralização para ajuste de pH, tanque sedimentador destinado a processos de floculação, remoção de óleo e gorduras e, ainda e ainda uma bacia de igualização para homogeneização de caudal;

- Tratamento secundário é constituído por um sistema de adição de nutrientes (azoto e fosforo), 2 tanques de arejamento para tratamento biológico; e 2 clarificadores circulares para separação biológica de efluente.
- Manuseamento de lamas com um espessador que permite o aumento do teor de sólidos suspensos até 2-3%, um tanque de mistura de lamas primária e biológica, duas prensas de dupla teia para desidratação de lamas e um sistema de transporte de lama para o silo de biomassa.

O tratamento de efluentes encontra-se dimensionado da forma descrito devido às características das águas residuais que era expectável que recebesse aquando da construção da fábrica. Essas características dependem do tipo de processo de fabrico da pasta, do tipo de madeira, dos compostos utilizados e da recirculação interna do efluente (Pokhrel & Viraraghavan, 2004). Sendo um tipo de indústria com várias décadas de existência a produção de um determinado tipo específico de efluente é já conhecido.

É importante salientar que ano de 2018 a estação de tratamento de efluentes tratou cerca de 12 milhões de m³ de água, no entanto, em 1953, aquando da construção da fábrica, a estação estava projetada para tratar cerca de 18 milhões por ano (Grupo Portucel Soporcel, 2015). As características do efluente ao longo do tempo foram-se modificando e nessa época era necessário possuir uma capacidade de tratamento muito maior do que é necessário agora. Esse facto é uma prova de que efetivamente o complexo industrial de Cacia, desde a sua data de construção, diminuiu os seus consumos próprios de água em cerca de 6 milhões de m³ de água por ano.

Para além de atualmente existir um tratamento específico de efluente mais baixo, a carga química do efluente é bastante mais elevada, o que traz consigo associado a necessidade de existência de diferentes tecnologias de tratamento que não eram conhecidas na época de construção da fábrica.

Cerca de 145 m³ de água foram gastos no processo de tratamento de efluentes em 2018, o que equivale a cerca de 1% do total de água captada (The Navigator Company, 2019).

3.4. Produção de Vapor

O processo de produção de vapor, necessita de água desmineralizada, ou seja, água sem sais dissolvidos que possam gerar incrustações e corrosões nos equipamentos de transporte. A água desmineralizada é produzida na central de desmineralização da fábrica, para posterior alimentação das caldeiras. O vapor produzido a partir da água desmineralizada e do próprio processo de combustão é realizado na caldeira de recuperação que existe na fábrica e na caldeira auxiliar de biomassa. Se no primeiro se utiliza como combustível a matéria orgânica formada devido ao cozimento da madeira, no segundo é a queima da biomassa proveniente do descasque de toda a madeira rececionada da fábrica que contribuiu para a produção de vapor.

É um processo que não existe sem água, e só em 2018 cerca de 11%, aproximadamente, 1 milhão de m³ de água foi utilizada para alimentar este processo (The Navigator Company, 2019).

3.5. Pequenos e Grandes Consumidores de água

Até então, o consumo de água foi analisado na ordem de grandeza de volume bruto de água consumido, no entanto, neste subcapítulo faz sentido que essa nomenclatura se modifique para

volume de água consumido por tonelada de material seco ao ar produzido, como se verifica na equação 3.5.1.

$$\text{Consumo específico de água} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{tSA}} \right) = \frac{\text{Volume bruto de água consumida (m}^3\text{)}}{\text{Quantidade de material produzido (tSA)}} \quad (3.5.1)$$

A normalização é realizada pela União Europeia, encontra-se especificada no documento de referência para as melhores técnicas disponíveis na indústria de pasta de papel, papel e cartão e tem como objetivo colocar todas as indústrias deste setor no mesmo patamar de comparação. Sendo assim, empresas com diferentes capacidades de produção são comparáveis quanto à utilização de água.

Fazendo, assim, um balanço global, à entrada e saída de água na fábrica é possível verificar, a partir o relatório estatístico mensal da empresa, que dos 37 m³/tSA de água captados no rio Vouga no ano de 2018 cerca de 33 m³/tSA são tratados na estação de tratamento de água sob a forma de efluente, o que implica, que entre processos de produção de pasta de papel, geração de energia e inclusão da água utilizada em produtos e subprodutos resultantes, 4 m³/tSA de água, cerca de 1,4 milhões de m³ de água, se consome pela fábrica (The Navigator Company, 2019).

O documento de referência associado às melhores técnicas disponíveis recomenda que o valor de efluente tratado se insira entre os 25 e os 50 m³/tSA, condição que a fábrica de Cacia respeita. Para além disso, a análise das fábricas que produzem pasta kraft mostra que possuem níveis de fecho de circuitos de água muito elevados (Suhr, et al., 2015).

Na figura que se segue encontra-se representado a distribuição das quantidades de efluente tratado em diversas fábricas de pasta de papel na Europa.

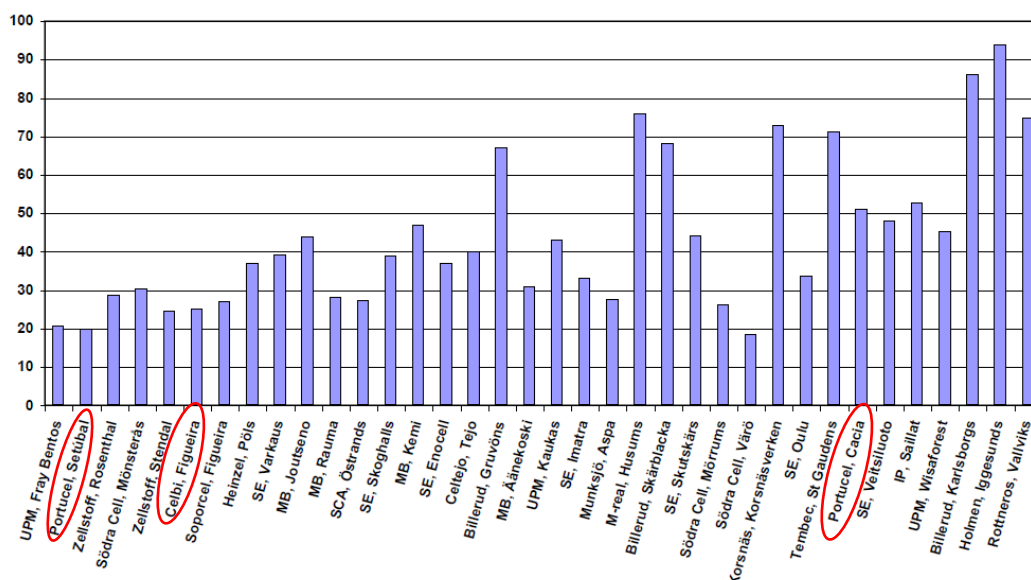


Figura 18: Caudal de efluente tratado em fábricas de produção de pasta através do processo Kraft em 2010

Fonte: Adaptado de (Suhr, et al., 2015)

Tal como se pode verificar, a quantidade de efluente tratado varia entre aproximadamente 20 m³/tSA e 90 m³/tSA dependendo da fábrica e do tipo de processo de fabrico utilizado. As fábricas portuguesas, limitadas a vermelho na figura 18, produziam em 2010 cerca de 20 a 50 m³/tSA de

efluente. A fábrica de Cacia, especificamente, produzia, em 2010, cerca de 50 m³/tSA, valor acima do produzido atualmente de 33 m³/tSA (The Navigator Company, 2019).

O decréscimo de tratamento específico de efluente tanto como o decréscimo da captação específica de água deve-se essencialmente ao aumento de produção de pasta de papel ao longo dos últimos anos, fortemente influenciado pelo investimento realizado em Cacia para aumento de produção de pasta de papel para exportação em 2014. É, por isso, necessário salientar que a diminuição do rácio da quantidade de água captada e tratada por unidade de volume de material produzido ao longo dos últimos anos relaciona-se em maior parte com o aumento de produção de pasta de papel do que com a diminuição da captação e tratamento de água.

Após o balanço geral da água captada e tratada será realizado um balanço específico do consumo de água nos processos de fabrico de pasta de papel.

Na figura 19, que se segue, encontra-se representado a distribuição da utilização da água em todos os processos diretos de fabrico da pasta de papel, ou seja, a água utilizada para alimentar os processos que ocorrem na fábrica “Tissue”, processos de recuperação de químicos e cogeração não foram contabilizados. A contagem foi realizada tendo em consideração a incerteza conhecida do resultado, na medida em que, todos os dados de consumo de água em processos resultaram de contadores de caudal, que, tendo a todos eles associados um valor específico de erro de leitura, afetam a precisão da contagem.

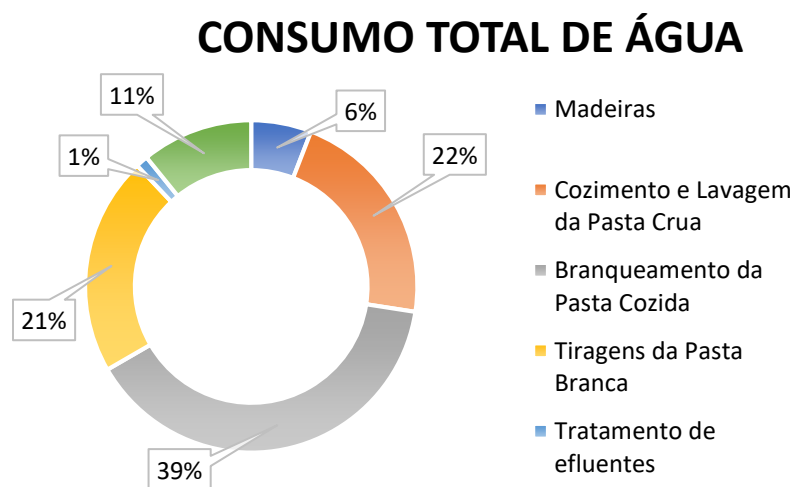


Figura 19: Consumo total da água

Através da figura 19, é possível verificar que os processos que consomem mais água no grande processo de fabrico de pasta de papel é o branqueamento da pasta cozida e as tiragens de pasta de papel branca. A contagem de água consumida tem como objetivo principal perceber a importância da otimização de água no processo de tiragens, sendo um dos processos onde se utiliza mais água.

3.6. Melhores técnicas disponíveis associadas ao consumo e qualidade da água

O objetivo das indústrias no setor da pasta e do papel passa por aumentar a produção de material através da criação de linhas de produção adicionais, eliminação de estrangulamentos no processo produtivo ou até instalação de equipamentos tecnologicamente mais modernos, na

medida em que, o aumento de produção significa o crescimento da empresa, o crescimento do setor e em último nível, o crescimento da economia nacional. Esse aumento de produção acarreta consequências negativas a nível dos consumos e qualidade da água, uma vez que, implica que sejam utilizados uma maior quantidade de recursos naturais e químicos para assegurar o aumento da produção.

O aumento de utilização de água e químicos não deve ser visto como apenas um efeito secundário do incremento da produção de pasta de papel e por isso mesmo deve ser combatido. A mitigação dos consumos de água é realizada tendo em conta o documento de referência para as melhores técnicas disponíveis na indústria da pasta de papel, papel e cartão realizada no ano de 2015 e traduz-se em propostas que podem e devem ser implementadas na indústria da pasta e do papel.

Existem medidas e tecnologias referenciadas no documento de referência à data de 2015 que podem e já são aplicadas na fábrica de Cacia, no entanto, nem todas serão descritas neste documento, tendo sido escolhidas apenas aquelas que se inserem no âmbito da dissertação.

3.6.1. Deslenhificação prolongada

O processo de branqueamento de pasta de papel para além de ser o processo onde se gasta mais água é também o processo onde se utiliza mais compostos químicos para branquear a pasta cozida recebida do cozimento (Pokhrel & Viraraghavan, 2004). O uso de água e compostos químicos é tanto maior quanto maior for a existência da lignina residual em suspensão. É nesta problemática que se insere a deslenhificação prolongada. Divide-se em dois subprocessos que podem, no entanto, ser utilizados em simultâneo:

- Cozimento modificado prolongado: consiste num cozimento otimizado, onde os períodos de cozedura da madeira são mais elevados e onde é tido em conta o gradiente de concentração da lixívia de cozedura ao longo do processo (substâncias alcalinas mais elevadas no final do processo do que no início);
- Deslenhificação com oxigénio: processo no qual se utiliza como substância de remoção de lignina residual o oxigénio.

Ambos os processos têm com principal objetivo reduzir ao máximo a quantidade de lignina existente antes do processo de branqueamento. A redução da lignina existente em suspensão implica a redução na utilização de agentes de branqueamento e água permitindo, assim, a redução da carga de CQO e AOX das águas residuais e do uso de água fresca na lavagem da pasta (Suhr, et al., 2015).

A fábrica de Cacia atualmente estuda a possibilidade de implementar o processo de deslenhificação com oxigénio até 2022, sabendo que, o dimensionamento atual das instalações fabris pode ser um dos entraves para a conclusão do projeto.

3.6.2. Fecho dos circuitos de água combinado com o uso de “rins”

Como referido anteriormente, a diminuição do consumo de água tal como a diminuição da carga poluente que é emitida pelos efluentes é visto na economia da pasta, papel e cartão como um objetivo a atingir.

A completa reutilização da água de forma a alcançar uma indústria livre de descargas residuais, onde o efluente gerado possa ser tratado e utilizado como água de processo, é encarado pela comissão europeia que elaborou o documento de referência para as melhores técnicas disponíveis na indústria da pasta, papel e cartão como algo bastante complexo de ser alcançado. Facto este que é explicado pela inserção de elementos não processados, substâncias dissolvidas e materiais coloidais que se inserem no sistema aquando da recirculação da água. Estes materiais entram nos circuitos de água em diferentes fases do processo de produção de pasta de papel provenientes da madeira, dos químicos utilizados e do próprio processo de criação de pasta criando problemas processuais em diversos equipamentos mecânicos e acima de tudo, problemas de qualidade da pasta de papel. Sendo prejudiciais ao processo são geralmente purgados para a estação de tratamento de efluentes. (Suhr, et al., 2015).

A técnica mencionada neste subcapítulo consiste em separar os diferentes circuitos de água na fábrica e criar sistemas de tratamento de efluentes logo após a sua utilização (“rins”). Assim, após o tratamento específico da água, a recirculação pode ser realizada, diminuindo-se a carga poluente do efluente e o consumo total deste recurso. O resultado final desta medida traduz-se na diminuição do consumo específico de água em todos os processos no fabrico de pasta de papel, papel e cartão, na medida em que, a água utilizada é reaproveitada depois de um tratamento específico.

3.6.3. Tratamento interno da água branca através de filtração por membranas e recirculação da água tratada

No seguimento da medida anteriormente apresentada importa salientar que a aplicação dos “rins” no grande processo de produção de pasta de papel pode ser realizada tendo em conta diferentes tecnologias de tratamento. A técnica considerada pela comissão europeia para o tratamento da água branca é o tratamento avançado usando filtração por membranas. Na figura 20, encontra-se representado a seletividade das membranas de tratamento.

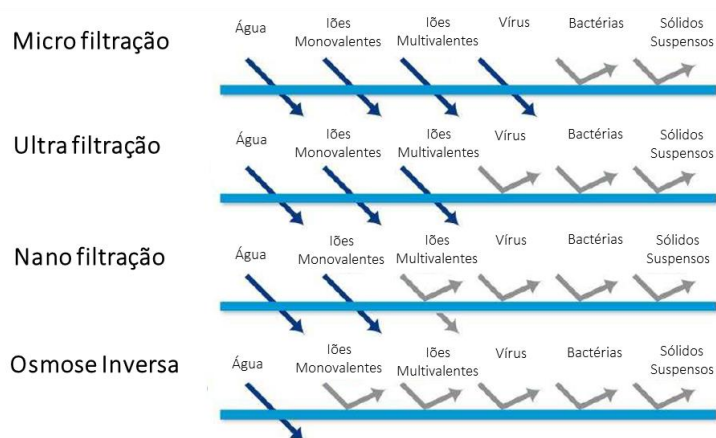


Figura 20: Tipos de membranas e elementos filtrados

Fonte: (McGraw-Hill, 2005)

Estes tipos de técnicas apresentam valores de retenção de substâncias extremamente elevados, contendo taxas de eficácia de tratamento superiores quando comparados com os diversos tipos de tratamento de efluentes convencionais.

É importante salientar que o direcionamento do tratamento de efluentes recorrendo a sistemas de membranas não foi realizado apenas devido à consulta do documento de referência da indústria de pasta de papel, papel e cartão. A identificação de um efluente na zona das tiragens com uma elevada carga química e com a presença de iões de sódio fez com que este tipo de tratamento fizesse sentido e fosse adequado.

A grande desvantagem da técnica apresentada é que implica um investimento monetário elevado. Para além do custo do investimento inicial que é gasto na montagem do sistema de tratamento, contribui para este custo também a manutenção do equipamento. As membranas necessitam de ser limpas e têm um ciclo de vida limitado. Considerações acerca deste tipo de tratamento serão analisados posteriormente.

4.

Balanços de água no processo de tiragens

4.1. Introdução

O processo de tiragens de pasta de papel descrito anteriormente tem uma elevada dependência de água. A água usada nesta zona subdivide-se em água morna e água fria. A água morna representa a maior parte de água utilizada neste processo e é usada em 3 processos distintos: na lavagem dos cilindros e dos feltros de secagem mecânica da pasta de papel, no processo de diluição da manta de pasta de papel sempre que o tanque de águas brancas se esgota e, por último, no abastecimento de água utilizada em lavagens na etapa de branqueamento. Por outro lado, a água fria é utilizada em processos de selagem de bombas de vácuo, não sendo, por isso, contabilizada neste capítulo.

Este capítulo irá focar-se na utilização da água dos chuveiros na máquina de pasta de papel. A água dos chuveiros das prensas da tiragem 3 e 4 não é reaproveitada no processo de tiragens de pasta de papel. Este tipo de água tem como principal objetivo retirar as substâncias que se formam aquando da passagem de pasta de papel pelos equipamentos mantendo, assim, uma taxa de desidratação elevada (Suhr, et al., 2015). A água, contém, por isso, em solução vários elementos como hidróxido de sódio e dispersantes químicos, que dado a sua natureza, não devem ser incluídos novamente no processo, sendo direcionados para a estação de tratamento de efluentes.

Em todo o processo de tiragens consumiu-se, em 2018, cerca 7 m³ de água virgem por toneladas de pasta de papel produzida (The Navigator Company, 2019). O consumo de água dos chuveiros é uniforme ao longo do ano, por outro lado, o consumo global é tanto maior quanto maior for a quantidade de quebras dos equipamentos de secagem de pasta. A diluição da manta de pasta de papel é realizada prioritariamente com água branca, no entanto, usa-se água morna quando a primeira corrente se esgota.

Sendo assim, neste capítulo pretende-se analisar dois problemas distintos. Em primeiro lugar, identificar todas as entradas e saídas de água fazendo um balanço à água utilizada para obter a quantificação do efluente em questão. Em segundo lugar estimar o volume de água que é gasto durante a quebra dos equipamentos e na diluição da manta de pasta de papel.

4.2. Descrição processual

A figura que se segue representa a descrição esquemática do processo de tiragens de pasta de papel na linha 3 com um objetivo de produção orçamentada, em 2018, de aproximadamente 700 tAD/d de pasta de papel.

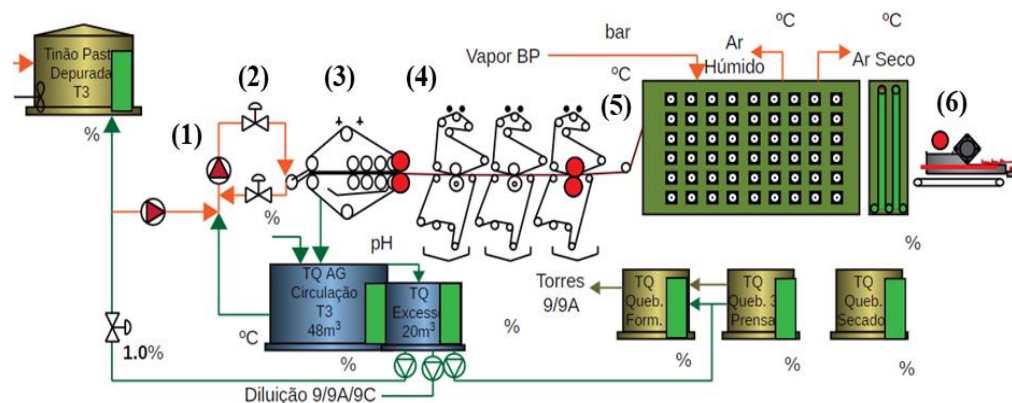


Figura 21: Processo de tiragens de pasta de papel-**linha 3**

Fonte: Adaptado de (The Navigator Company, 2019)

No ponto (1) representado na figura 21 a pasta de papel em suspensão apresenta uma consistência de 2,9%, significando que, por exemplo, em 100 gramas de suspensão apenas 2,9 gramas são fibras de celulose. Sofre uma diluição inicial no ponto (2) atingindo assim uma consistência de 2,5% e uma outra diluição na caixa de entrada do formador, ponto (3), obtendo uma consistência de 1,9%. O processo a nível de aumento de produção e diminuição de quebras dos dois equipamentos mecânicos que retiram a água da suspensão encontra-se extremamente otimizado, no entanto, diluições, como as que acontecem antes da pasta entrar no formador, têm como objetivo cumprir a gama de trabalho da máquina de secagem de pasta de papel.

No ponto 3, a suspensão de pasta de papel encontra-se pronta para entrar no processo de prensagem mecânica onde numa primeira fase o formador constituído por 4 cilindros de baixa pressão removem a água existente da suspensão. É um processo delicado em que o aumento de pressão de prensagem deve ser imposto gradualmente ao longo dos cilindros, aumentado a consistência da manta de pasta, sem correr o risco de a partir. No final da prensagem por meio do formador a manta de pasta de papel possui uma consistência de 33% e segue para as prensas, no ponto (4).

Nas prensas, a pasta de papel sofre mais um tratamento de prensagem com recurso a três prensas de duplo feltro que pressionam a suspensão de pasta de papel, até a manta apresentar uma consistência de 55%, no ponto (5). Por último, depois do processo de evaporação com recurso a um secador, no ponto (6), a pasta de papel recém-formada apresenta uma consistência de aproximadamente 90%, atingindo-se assim o objetivo proposto. De forma a não existir reversão da brancura até então alcançada, a pasta de papel passa por um arrefecedor vertical, onde é arrefecida, antes de entrar na zona de acabamento.

Com um nível de produção abaixo da tiragem 3, a tiragem 4 no ano de 2018 tinha um objetivo de produção fixado em aproximadamente 300 tSA/d (The Navigator Company, 2019). A figura que se segue representa a descrição esquemática do processo.

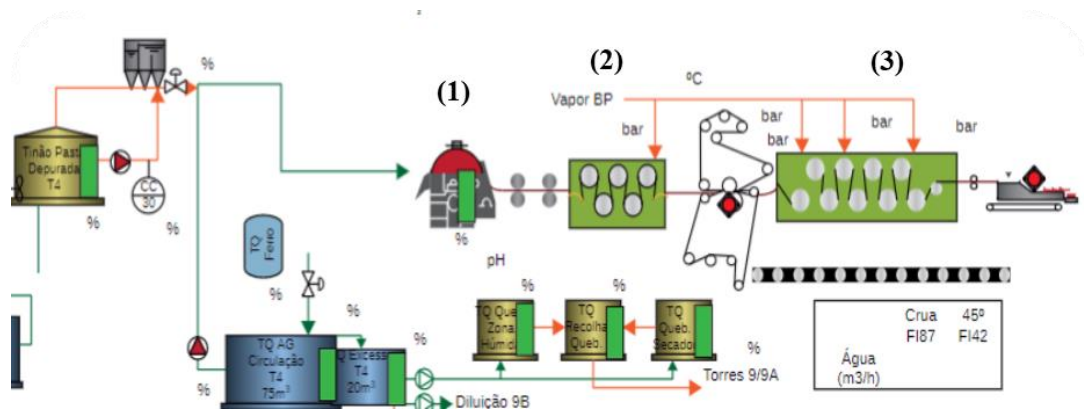


Figura 22: Processo de tiragens de pasta de papel- **linha 4**

Fonte: Adaptado de (The Navigator Company, 2019)

Nesta linha de tiragem o processo é diferente na medida em que o formador neste caso é um grande cilindro de sucção como se pode verificar no ponto (1), da figura 22. A manta de pasta de papel constituída essencialmente por água nesta fase, passa por esse cilindro onde, por ação mecânica, gravítica e com o auxílio de bombas de vácuo, perde grande parte da água para os tanques de circulação. De seguida, ainda na zona húmida, procede-se à secagem mecânica da pasta de papel recorrendo a 3 prensas, as duas primeiras constituídas por rolos metálicos e uma terceira denominada prensa de sapata. No final das prensas, ponto (2), e na entrada do secador a consistência da pasta de papel ronda os 57%, sendo o objetivo à saída do secador, ponto (3), os mesmos 90% da tiragem 3.

A fase final da preparação do produto para expedição é igual em ambas as linhas, ou seja, existem duas linhas de embalagem totalmente mecanizadas que pesam, prensam, embalam e marcam os fardos formados com o objetivo de os agrupar em “Units” constituídos por 8, 12 ou 16 fardos. O produto formado encontra-se, assim, pronto para ser vendido e transportado.

4.2.1. Problemas processuais: Quebra da máquina de pasta de papel

O maior problema processual das tiragens reside quando os equipamentos mecânicos de secagem de pasta de papel interrompem a normal produção. Assim, a manta de pasta de papel, até então formada, com uma determinada consistência parte, tendo depois de ser recolhida e diluída novamente para entrar no processo de prensagem e secagem de pasta de papel (RAIZ, 2007).

Por exemplo, se ocorrer uma quebra da pasta de papel no final do processo de evaporação com recurso ao secador “flakt”, a pasta de papel que possui uma consistência na ordem dos 90% é deslocada automaticamente para o tanque de quebra destinado a receber material do secador. O material recebido possui fibras de celulose que não podem ser rejeitadas logo a suspensão tem obrigatoriamente de entrar no formador de novo com uma consistência de 1,9%. Para que a consistência diminua adiciona-se água branca e, em último caso, quando o tanque de recirculação fica vazio, água morna.

Importa realçar que dos 2,5 milhões de m³ de água gastos nas tiragens, mais de 50% (1,5 milhões de m³) representam água que é utilizada aquando da quebra da máquina de pasta de papel.

De um modo geral, cerca de 5 m³ de água por toneladas de pasta de papel são consumidos na zona das tiragens devido a este problema processual.

A paragem destes equipamentos é vista pela empresa como inevitável, é, por outro lado, um problema reconhecido e o esforço para a identificação e resolução dos motivos da quebra dos equipamentos é um trabalho que é realizado diariamente. No entanto, sendo um problema que é influenciado por várias variáveis, como o tipo de madeira utilizada, o pH da suspensão à entrada e ao longo do processo, a qualidade e a manutenção dos equipamentos, existe dificuldade de o erradicar.

4.3. Águas brancas

O processo de tiragens ocorre em contínuo e de forma automática. Assegura-se a consistência planeada da manta de pasta de papel ao longo do processo através de sensores que emitem informações para as válvulas que abrem ou fecham consoante a necessidade de água.

A suspensão de pasta de papel entra no processo de prensagem e secagem com uma consistência de 1,9% saindo no final do processo com uma consistência de 90%, ou seja, cerca de 88% da água existente é extraída para os tanques de circulação, evaporada no secador, removida ao longo do processo de prensagem e purgada para o tratamento de efluentes.

O tipo de água que é retirada da pasta de papel é chamada de água branca, tem essa denominação porque é a água que é retirada da suspensão de pasta de papel branqueada, contendo ainda uma grande quantidade de fibras de celulose. Sendo composta por material fibroso pode e deve ser reciclada e utilizada novamente como água de diluição à caixa de entrada do formador e em múltiplos outros processos de lavagem de pasta branqueada.

4.3.1. Balanço às tiragens

A quantidade de água que é extraída da pasta de papel corresponde a cerca de 90% da totalidade que entra nas tiragens da pasta de papel. Por outro lado, existem outras correntes de fluidos que importam ter em consideração no âmbito desta dissertação incluindo o efluente gerado. Elaborou-se, por isso, um balanço de massa às águas brancas com o objetivo de quantificar a água purgada, na medida em que, conhecendo a ordem quantitativa do efluente em questão se pode perceber e analisar a sua toxicidade no processo em questão, uma vez que a toxicidade do efluente é tanto maior quanto maior for a sua quantidade.

Atualmente, o objetivo de produção da tiragem 3 é de cerca de 700 toneladas secas ao ar de pasta de papel por dia, por outro lado, o objetivo de produção da tiragem 4 é de 300 toneladas secas ao ar. A partir destes dados, sabendo os objetivos de consistência em todas as etapas (formador, prensas e secador) e assumindo que a densidade da pasta de papel é igual ao da água (aproximadamente 1000 kg/m³), é possível quantificar a água que se extrai por ação mecânica através da equação 4.3.1.1.

$$\text{Consistência} = \frac{\text{volume de pasta}}{\text{volume de água} + \text{volume de pasta}} \quad (4.3.1.1)$$

A consistência é um parâmetro essencial na produção de pasta de papel. A suspensão de pasta de papel entra no processo de tiragens com uma quantidade muito elevada de água que deve ser drenada. O objetivo de ambas as linhas de tiragem é a produção de um produto final com 90% de

consistência, ou seja, um produto considerado “seco ao ar”, onde apenas 10% da quantidade final do produto é água.

Por outro lado, existe a necessidade de limpar os feltros utilizando água morna. Os valores referentes às águas dos chuveiros utilizados nos cilindros e nas prensas advêm de medições realizadas com recurso a caudalímetros portáteis em março de 2018 por técnicos e engenheiros do RAIZ (Instituto de Investigação da Floresta e Papel) e dividem-se em:

- Chuveiros de alta pressão – cuja função é eliminar as fibras de celulose que se acumulam nos tecidos das prensas;
- Chuveiros de baixa pressão – eliminar o biofilme formado na área de contacto dos cilindros das prensas com os tecidos.

Sabendo todos estes dados, é possível estruturar os balanços às águas brancas que se encontram representada na figura 23 e 24 e, assim, estimar a quantidade de água que se retira da pasta de papel e a que se destina ao tratamento de efluentes num dia de produção da tiragem 3 e da tiragem 4.

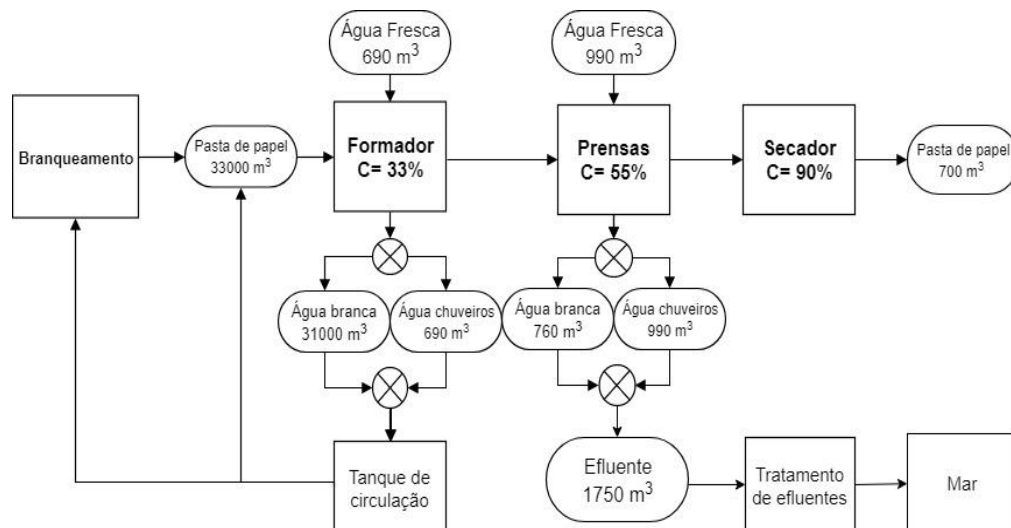


Figura 23: Balanço de águas brancas no processo de tiragem 3

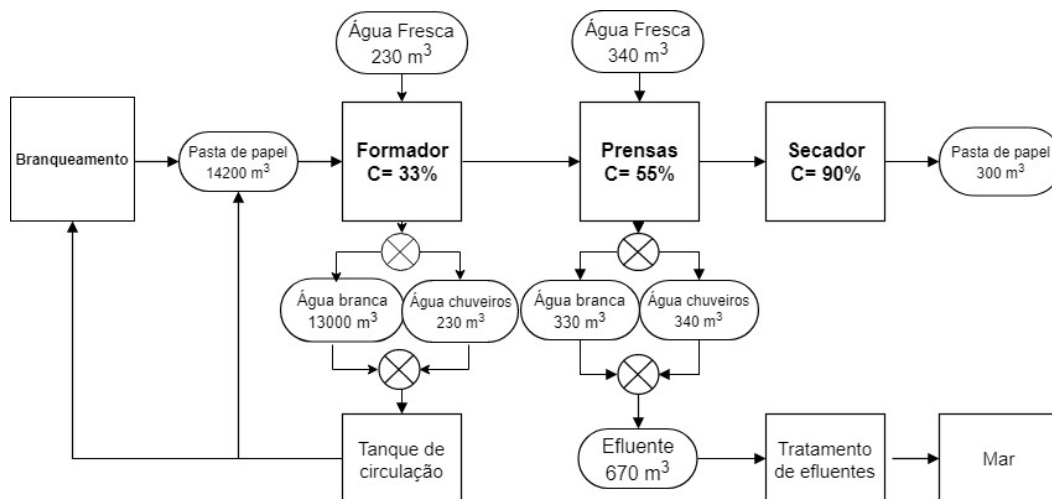


Figura 24: Balanço de águas brancas no processo de tiragem 4

É de salientar a eficiência da reutilização da água branca retirada da pasta de papel, uma vez que, a água branca que é extraída aquando do processo de prensagem por meio do formador, (33.000 m³ no caso da linha de tiragem 3 e 13.000 m³ no caso da tiragem 4) é reaproveitada no processo de diluição da pasta de papel no início do processo de tiragem, nos momentos de quebra de qualquer equipamento mecânico, mas também, nos processos de lavagens de pasta branqueada a montante das tiragens. A este tipo de água branca junta-se a água dos chuveiros utilizados no formador tanto na tiragem 3 como na tiragem 4 que, ao contrário do que acontece nas prensas, é constituída apenas por água virgem sendo por isso reaproveitada no processo.

Diariamente são purgados aproximadamente 2.420 m³/d (1.750 m³/d da tiragem 3 e 670 m³/d da tiragem 4) de efluente do processo de tiragens, ao final de um ano, representa cerca de 7% da quantidade da água total tratada pela empresa (The Navigator Company, 2019). Ao final do ano de 2018 representou cerca de 2 a 3 m³ de água por pasta de papel seca ao ar produzida.

4.4. Efluente do processo de tiragem

É neste tipo de efluente que o estudo da dissertação se insere. As prensas de duplo feltro utilizadas para retirar a água em suspensão são lavadas com água virgem, facto este, que é necessário para que as prensas se mantenham húmidas. Por outro lado, são utilizados compostos como hidróxido de sódio e dispersantes químicos cujo objetivo é remover todas as impurezas que possam afetar a qualidade da pasta de papel e manter as prensas de duplo feltro com a qualidade desejável. As localizações dos chuveiros de lavagem química na tiragem 3 encontram-se representada na figura 25.

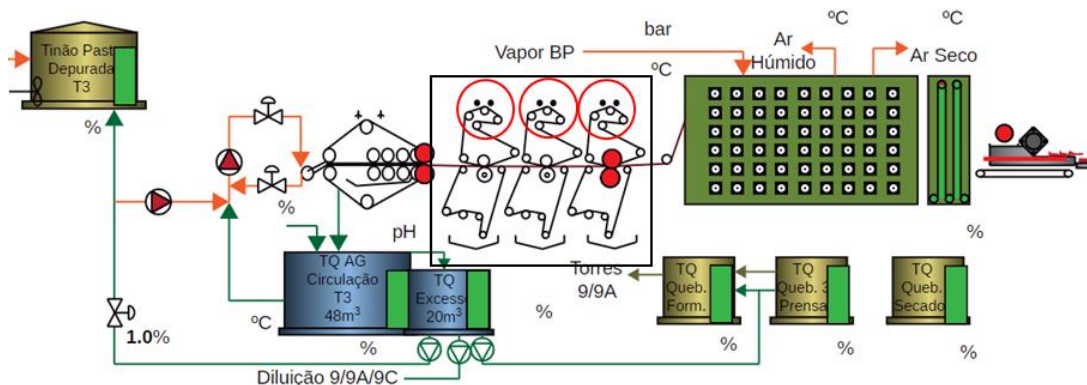


Figura 25: Identificação da localização dos chuveiros de lavagem (circulados a vermelho)

Fonte: Adaptado de (The Navigator Company, 2019)

O efluente que será caracterizado nesta dissertação é a soma da água utilizada nos chuveiros das prensas e a água branca que é prensada e retirada da suspensão de pasta de papel, que, contendo em solução grandes quantidades de substâncias químicas, não volta a entrar no sistema. Facto esse que é explicado por duas razões principais:

- O processo de tiragens de pasta de papel está otimizado numa gama de pH de 3,6 a 3,8, por essa razão, a entrada de uma corrente de água com características químicas diferentes altera por completo o processo;
- A concentração de sódio e substâncias químicas em solução no efluente em questão altera por completo o funcionamento dos caudalímetros e sensores de consistência que existem no processo das tiragens.

A inserção do efluente parcial como água de processo sem qualquer tipo de tratamento prévio não é exequível e, por essa razão, um tratamento é necessário. A proposta de recirculação encontra-se representada na figura 26.

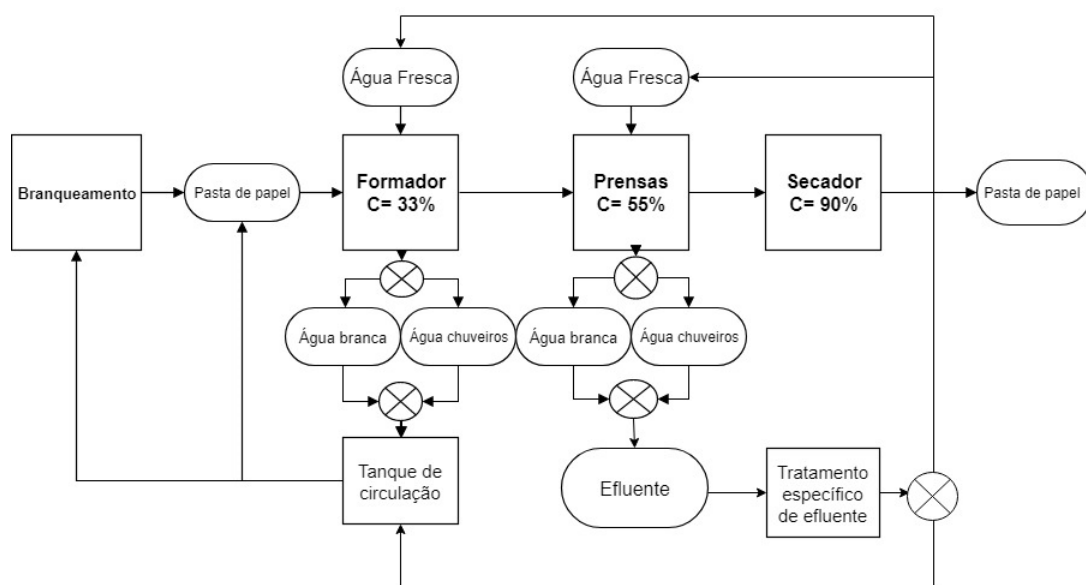


Figura 26: Proposta de reutilização na tiragem 3

Como referido anteriormente, atualmente o tipo de efluente é direcionado diretamente para o tratamento de fim de linha, na medida em que, nas condições atuais, não existe qualquer tipo de reaproveitamento e consequentemente nenhuma redução no consumo de água usada. Assim

sendo, o objetivo principal desta dissertação consiste em realizar um estudo acerca da possibilidade do reaproveitamento do efluente na zona das tiragens com recurso a uma tecnologia de tratamento adequada ao tipo de efluente existente, para que assim, a corrente de água retorne ao processo.

Com esse intuito, foi realizado no laboratório central do complexo fabril da “*The Navigator Company*” em Cacia a caracterização do efluente em questão depois da correta amostragem do efluente parcial na zona das tiragens de pasta de papel. Os resultados dessa caracterização encontram-se representados no capítulo seguinte.

5.

Amostragem e caracterização do efluente no processo de tiragens

O estudo realizou-se tendo em conta o efluente parcial da zona das tiragens, tanto da tiragem 3 como na tiragem 4, no entanto, a caracterização será apenas realizada ao efluente da tiragem 3. A lavagem química é idêntica em ambas as linhas das tiragens e por essa razão a escolha de amostragem e caracterização foi realizada em apenas uma das linhas.

O objetivo principal da caracterização do efluente é analisar a quantidade de químicos que existem em solução e quantificar os sólidos suspensos e fibra que se encontram em suspensão. Dessa forma pode-se inquirir acerca do motivo da atual não recirculação do efluente e ainda acerca da posterior escolha das melhores técnicas de tratamento para o efluente em questão. Assim sendo, o objetivo da caracterização do efluente da zona das tiragens divide-se em 2 objetivos principais:

- Analisar a quantidade de químicos e sólidos suspensos no efluente;
- Inquirir e quantificar o contributo da lavagem química das prensas no efluente.

A caracterização do efluente da zona das tiragens implica um conhecimento prévio e superficial das suas características químicas e biológicas. Esse conhecimento permite inquirir acerca dos procedimentos experimentais a realizar. A lista dos procedimentos é a seguinte.

- O pH e a condutividade em águas residuais com recurso a material de medição específico;
- Sólidos Suspensos Totais (SST) em águas residuais com recurso a material de filtração com o objetivo de pesar as substâncias retidas no filtro (The Navigator Company, 2017);
- Carência Química de Oxigénio (CQO) em águas residuais recorrendo ao método colorimétrico com refluxo fechado. O método baseia-se no facto de que a maioria dos compostos orgânicos são oxidados por uma mistura de ácido crómico (H_2CrO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) em ebulição. O consumo de oxigénio é seguidamente medido de acordo com padrões específicos a 600 nanómetros num espectrofotómetro de chama (The Navigator Company, 2016);
- Perdas de fibras em águas residuais com recurso a material de filtração com o objetivo de pesar as substâncias retidas na teia de filtração (The Navigator Company, 2016);
- Medição da concentração de sódio com recurso a espectrofotómetro de chama e um método iterativo de observação de concentração com auxílio de uma substância padrão de cloreto de sódio (NaCl).

O pH e a condutividade em águas residuais são duas das características principais quando se realiza uma análise a águas residuais (The Navigator Company, 2017). A determinação do pH da

amostra revela a atividade dos íons hidrogénio (H^+) em solução e é um parâmetro muito importante na medida em que está relacionado com o desenvolvimento da vida aquática. Para além disso, na indústria de pasta de papel, é um parâmetro que está intimamente relacionado com o grau de dissociação da pasta de papel, influenciando a cinética das reações, a estabilidade do processo produtivo e também a qualidade do produto final.

A condutividade ou potencial de redução permite inquirir acerca da existência ou não dos sais minerais dissolvidos na água (ERSAR, 2016), sendo importante na avaliação do contributo da atividade elétrica dos íons existentes em solução.

Devido à lavagem química que existe na zona das tiragens, efetuou-se uma análise à Carência Química de Oxigénio e à concentração de sódio para assim quantificar o contributo dos químicos na solução (The Navigator Company, 2016) e perceber o potencial poluente do efluente em questão.

Por último, a análise ao Sólidos Suspensos Totais e à fibra existente foi realizada visto que o efluente em questão é constituído por águas brancas, que, contendo fibras de celulose em solução devem ser reaproveitadas no processo (The Navigator Company, 2017) (The Navigator Company, 2016). É expectável que a matéria orgânica do efluente no ponto de amostragem em questão seja muito reduzida e, por essa razão, a análise à carência biológica de oxigénio não será realizada.

De salientar que todos os métodos e procedimentos laboratoriais foram realizados seguindo todos as metodologias acreditadas pelo laboratório central do complexo industrial de Cacia, referenciando as normas pelas quais se baseiam os métodos na bibliografia existente no final deste trabalho.

5.1. Amostragem

O primeiro passo da caracterização do efluente passou por analisar qual o melhor momento da sua amostragem. As prensas são lavadas quimicamente num horário previamente definido, representado na tabela 2.

Tabela 2: Intervalo da lavagem química nas prensas da tiragem 3
Fonte: (The Navigator Company, 2019)

Horas	9	10	11	17	18	19	1	2	3
Prensa 1	X			X			X		
Prensa 2		X			X			X	
Prensa 3			X			X			X

A prensa 1 recebe um tratamento de choque com recurso a químicos que são inseridos no sistema 3 vezes por dia, tal como a prensa 2 e a prensa 3. A lavagem, em cada um dos casos, é realizada de forma constante durante 30 minutos nos feltros superiores e inferiores. O sistema de lavagem funciona em contínuo e em modo fechado com o efluente das prensas inferiores 1,2 e 3 a ser descartado para um tanque de recolha e o efluente das prensas superiores a ser descartado para um tanque de recolha adjacente. Ambos os efluentes possuem características químicas semelhantes e por essa razão, a amostragem realizou-se no tanque de recolha do efluente gerado das prensas inferiores.

A lavagem química das prensas na tiragem 3 é efetuada de forma intercalada tal como se encontra representado na figura que se segue.

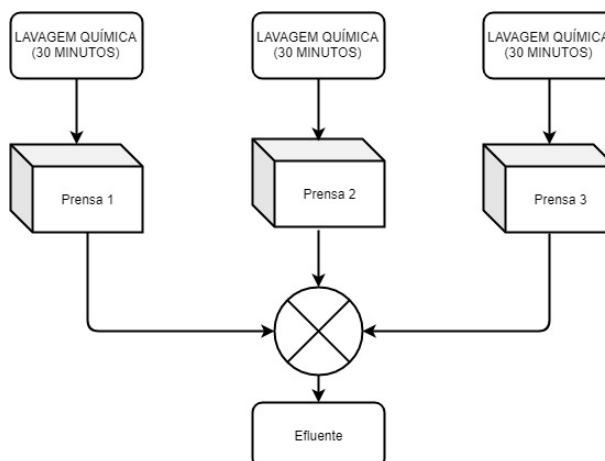


Figura 27: Lavagem química das prensas

Assim sendo, tal como se verifica na figura 27, a escolha do momento de amostragem pode ser realizada em qualquer um dos intervalos de lavagem química de cada uma das prensas na medida em que no tanque onde se realizou a amostragem do efluente são descarregados todos os efluentes das 3 prensas inferiores de forma intercalada. Dessa forma, tendo os momentos de amostragem bem definidos, os resultados da caracterização podem ser representativos face aos objetivos inicialmente delineados.

Tendo como um dos objetivos a análise do contributo da lavagem química no efluente parcial a proposta passou por recolher duas amostras diárias de efluente antes e depois da lavagem química, durante 4 dias consecutivos, de 28 a 31 de maio. As amostras dos 4 dias consecutivos foram retiradas na zona da tiragem 3 entre as 8 horas e as 8 horas e 30 minutos (antes da lavagem química) e as segundas amostras foram retiradas entre as 9 horas e as 9 horas e 30 minutos (depois da lavagem química).

Não é possível estimar a atividade e a concentração de químicos em solução no efluente em questão, por essa razão, a amostragem foi realizada dentro de um dos intervalos impostos.

5.2. Caracterização

A caracterização do efluente retirado da zona da linha 3 das tiragens de pasta de papel foi realizado no laboratório central do complexo industrial

A primeira análise, realizada no laboratório central da fábrica, ao efluente retirado da zona da tiragem 3 foi referente ao pH e à condutividade elétrica. Os resultados encontram-se representados na tabela 3.

Tabela 3: Análise ao pH e condutividade

Dia	Hora da amostragem	pH	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
28/05/2019	08:17	3,68	1201	29,1
	09:17	3,64	1202	32,1
29/05/2019	08:12	3,53	1167	31,1
	09:12	3,47	1173	32,9
30/05/2019	08:22	4,14	656	30,6
	09:22	4,08	676	32,7
31/05/2019	08:23	3,65	1380	32,2
	09:23	3,6	1392	34,2

É possível observar através dos resultados que o pH da amostra se mantém constante ao longo dos dias e não se modifica após a injeção de químicos. A gama de pH verificada está relacionada com o processo produtivo. A suspensão de pasta de papel é bombeada do processo de branqueamento com uma gama de pH entre 3,8-4,5 (Sarilho, 2016), por essa razão, é expectável que o efluente gerado num dos subprocessos de tiragens de pasta papel se encontre numa gama de pH semelhante. A injeção de hidróxido de sódio poderia ser motivo para que a neutralização do efluente fosse realizada, no entanto, não sendo esse o objetivo principal da lavagem, a quantidade de químicos utilizados não é suficiente para fazer com que o pH se altere substancialmente.

As condutividades elétricas das amostras mantiveram-se constantes ao longo do tempo, à exceção da amostra retirada no dia 30 de maio. De salientar que a injeção de químicos não influenciou substancialmente este parâmetro visto que as diferenças de condutividade entre as amostras retiradas antes e depois da lavagem química, não são significantes.

A lavagem das prensas é realizada com água morna antes e depois da injeção de químicos, por essa razão, a temperatura de ambas as amostras se encontram entre 29°C - 34°C , aproximadamente.

De seguida, foi efetuada a análise química de forma a descobrir a concentração de sódio e CQO em solução. Os resultados encontram-se representados na tabela seguinte.

Tabela 4: Análise à concentração de sódio e CQO

Dia	Hora da amostragem	Concentração de sódio solúvel (mg Na/L)	Carência Química de Oxigénio ($\text{mg O}_2/\text{L}$)
28/05/2019	08:17	199	440
	09:17	208	484
29/05/2019	08:12	191	598
	09:12	198	1059
30/05/2019	08:22	108	350
	09:22	121	360
31/05/2019	08:23	243	497
	09:23	251	503

A análise ao sódio e ao CQO realizou-se para perceber a influência da lavagem química nas prensas no efluente, e também para analisar a ordem de grandeza de matéria química que atualmente é direcionada para a estação de tratamento de efluentes. O hidróxido de sódio em solução na suspensão de pasta de papel ao longo do tempo forma iões sódio (Na^+) e iões hidróxido (OH^-) sendo que a existência de iões de sódio é a razão pela qual o efluente não retorna ao

processo. Em todos os ensaios efetuados a lavagem química contribuiu para o aumento do sódio em solução, no entanto, esse aumento não é considerado significativo.

Por outro lado, a análise à carência bioquímica de oxigénio mostrou que a lavagem química faz com que a quantidade de oxigénio necessário para degradar a matéria química existente em solução aumentasse depois da lavagem de uma forma ligeira em praticamente todos os casos.

Ambos os resultados das análises são expectáveis visto que a recolha da segunda amostra foi recolhida durante a injeção de químicos. A injeção de hidróxido de sódio e dispersantes químicos é a explicação para que a concentração de sódio e o CQO aumente em todas as amostras recolhidas após a lavagem química.

De seguida, as análises realizadas tiveram como principais objetivos analisar os sólidos suspensos totais e as fibras de celulose que eram rejeitadas no processo de tiragens da linha 3. Para isso foram utilizados dois filtros diferentes:

- Filtro de fibra de vidro circular com 1,2µm de porosidade para análise aos SST;
- Teias de *nylon* revestida com um disco de alumino com ± 100 µm de porosidade para análise de fibras (The Navigator Company, 2016).

Os resultados da análise aos sólidos totais dissolvidos encontram-se representados na tabela 5.

Tabela 5: Análise à concentração de sólidos suspensos totais

Dia	Hora da amostragem	Volume filtrado (mL)	Peso filtro (mg)	Peso do filtro+ amostra (mg)	Concentração de SST (mg/L)
28/05/2019	08:17	100	2665	2666	10
	09:17	100	2666	2670	40
29/05/2019	08:12	250	2660	2673	52
	09:12	250	2665	2675	40
30/05/2019	08:22	250	2659	2669	40
	09:22	250	2666	2675	36
31/05/2019	08:23	250	2662	2672	40
	09:23	250	2667	2676	36

A análise realizada para inquirir acerca da concentração de sólidos suspensos totais é a análise menos seletiva na medida em que tudo o que fica retido na membrana de filtração possui uma dimensão maior do que 1,2 µm.

É possível observar que a concentração de SST diminui após a lavagem química em todos os ensaios realizados. Este facto é explicado pela destruição deste tipo de material por parte do agente oxidante utilizado nesta fase, o hidróxido de sódio (NaOH).

De salientar que o volume de amostra de 100 mL apenas se utilizou na caracterização do primeiro dia. Facilmente se percebeu que não existindo colmatção do filtro de fibra de vidro com a utilização desse volume da amostra, faria mais sentido aumentar o volume de forma a obter uma melhor representatividade de resultados. Nos dias posteriores a escolha de um volume de amostra mais elevado permitiu a obtenção de melhores resultados.

Na tabela 6 encontram-se os resultados da análise às fibras existentes em suspensão.

Tabela 6: Análise à concentração de fibras

Dia	Hora da amostragem	Volume filtrado (L)	Peso filtro (mg)	Peso da teia+amostra (mg)	Concentração de Fibra (mg/L)
28/05/2019	08:17	1	70627	70645	18
	09:17	1	80198	80214	16
29/05/2019	08:12	1	70629	70667	38
	09:12	1	80200	80215	15
30/05/2019	08:22	1	70627	70645	18
	09:22	1	80200	80207	7
31/05/2019	08:23	1	70628	70642	14
	09:23	1	80200	80211	11

As fibras de celulose são constituídas por um polímero de cadeia longa, também passível de ser retido utilizando uma membrana mais seletiva do que a fibra de vidro. Como se pode observar, de um modo geral a lavagem química faz com que a concentração de fibra diminua em todos os ensaios.

5.3. Conclusões da caracterização

Após 4 dias de caracterização do efluente retirado da linha 3 da zona de tiragens de pasta de papel da fábrica de Cacia é possível concluir que o efluente possui determinadas características.

- Temperatura na ordem dos 30°C;
- pH ácido na ordem dos 3,5-4,0 na escala de Sorensen;
- Condutividade elétrica na ordem dos 1100 $\mu\text{S}/\text{cm}$;
- Concentração de sódio solúvel na ordem dos 200 g Na/m³;
- Carência química de oxigénio na ordem dos 500 g O₂/m³;
- Concentração de SST na ordem dos 40 g/m³;
- Perda de fibras na ordem dos 20 g de fibra perdida/m³;

Tal como expectável a concentração de sódio e de CQO no efluente em questão é elevado e é a razão pela qual a corrente de água não reentra no processo.

Por outro lado, tendo como segundo objetivo da caracterização do efluente em questão analisar a contribuição da lavagem química no efluente, é possível concluir que a injeção de químicos não altera substancialmente as propriedades físicas e químicas do efluente.

6.

Tecnologias de tratamento de efluentes

6.1. Introdução

A caracterização do efluente no último capítulo permitiu ter um conhecimento base acerca das suas características físicas e químicas. Após a caracterização do efluente que é purgado na zona das tiragens de pasta de papel o objetivo passa por definir e analisar qual o melhor tipo de tratamento, inquirindo acerca dos custos económicos da sua implementação e manutenção tendo sempre em vista os maiores benefícios ambientais.

O sódio que o efluente contém em solução é considerado o principal entrave para a reintrodução do efluente no processo. O sódio é uma espécie química que geralmente não se encontra em solução na sua forma iónica, estando ligado muitas vezes a substâncias químicas como os sais de sulfatos (SO_4^{2-}) e cloretos (Cl^-).

A remoção de sódio pode ser realizada com recurso a outras tecnologias de tratamento como coagulação/floculação ou até neutralização, no entanto, essas tecnologias não foram consideradas visto que a sua implementação faria com que estivessem a ser reintroduzidos outros tipos de reagentes químicos no processo, levando a que, o problema não fosse resolvido. Por outro lado, as colunas de adsorção com o auxílio de resinas iónicas, sendo processos de tratamento de afinação com elevadas percentagens de remoção de iões foram também elas consideradas numa pré-análise. A permuta iónica considerada seria a de remoção de sódio, no entanto, as características físico-químicas do efluente não sendo constantes, representam um entrave à implementação da tecnologia. Isto porque, os elementos que se inserem no sistema como os dispersantes químicos, sendo substâncias orgânicas, formam sais em solução, que, não sendo eliminados pela coluna de adsorção, gerariam problemas processuais.

O documento de referência para as melhores técnicas disponíveis no mercado de pasta de papel, papel e cartão recomenda o uso de tecnologias de membranas para o tratamento de água branca com o objetivo do fecho de circuitos de água, inserindo a água tratada nos chuveiros de alta pressão em fábricas de produção de papel (Suhr, et al., 2015). A fábrica de Cacia produz pasta de papel, no entanto, a técnica pode ser comparável visto que uma máquina de fazer papel possui chuveiros de lavagem química idênticos aos que existe no complexo industrial de Cacia. Assim sendo, a proposta do tratamento de efluentes recorrendo a tecnologias de membranas será utilizada como proposta de desenvolvimento futuro neste trabalho.

As expectativas mundiais de crescimento do mercado deste tipo de processos de tratamento de efluentes encontram-se representados na figura seguinte.



Figura 28: Tendência do tratamento por membranas em diferentes mercados

Fonte: Adaptado de (Mordor Intelligence, 2019)

O potencial de crescimento do mercado de tratamento de efluentes recorrendo a membranas seletivas é enorme tal como se verifica na figura 28. Este tipo de tratamento é muito utilizado em zonas do globo como o médio oriente onde a disponibilidade de água é reduzida, por outro lado, as taxas de eficácia de remoção de poluentes a nível industrial é uma das razões pelo qual o mercado das membranas se encontra em grande crescimento.

O efluente caracterizado é constituído por uma mistura de água branca com água de chuveiros logo, por essa razão, e sabendo que as tecnologias de tratamento recorrendo a membranas seletivas têm taxas de tratamento elevadas e custos de investimento cada vez mais baixos a proposta de tratamento seguiu nesse sentido.

Assim sendo, o objetivo do capítulo seguinte passa por analisar a bibliografia existente em relação ao tratamento de águas residuais com recursos a membranas, entender os modelos teóricos de dimensionamento intrínsecos a este tipo de tratamento para assim analisar a viabilidade económica da implementação de uma destas tecnologias de tratamento de efluentes na fábrica.

Todos os processos de membranas apresentam vantagens e desvantagens económicas e ambientais quando comparados entre si. Essa análise será realizada neste capítulo.

6.2. Tipos de Membranas

A filtração recorrendo a membranas seletivas pode ser considerada uma técnica emergente e inovadora no mercado de pasta, papel e cartão na medida em que tradicionalmente não é utilizada como primeira opção em relação ao tratamento de efluentes. Este facto é explicado pelos custos de operação e o investimento inicial que este tipo de tratamento impõe (Suhr, et al., 2015).

Os processos de tratamento de águas residuais com recurso a membranas começaram a ser utilizados para desmineralizar e dessalinizar água (ERSAR, 2016). Por outro lado, a urgência na necessidade de diminuição dos consumos de água no setor industrial onde se inclui o setor de pasta de papel, papel e cartão fará com que, processos de separação por membranas, sejam utilizados cada vez mais em múltiplas operações, incluindo no tratamento de águas residuais.

Estes tipos de processos consistem na separação seletiva, usando uma barreira física, de um afluente em duas correntes distintas, o permeado, que constitui a água tratada, e o concentrado que contém os poluentes que se deseja remover. São processos maioritariamente físicos em que a dimensão dos poluentes que se desejam eliminar devem ser de dimensão superior em relação à

dimensão dos poros que a membranas possuem. Assim sendo, os poluentes ficam retidos na membrana seletiva e o efluente é tratado.

Tal como apresentando anteriormente, os diferentes tratamentos de efluentes recorrendo de membranas encontram-se representados na figura seguinte.

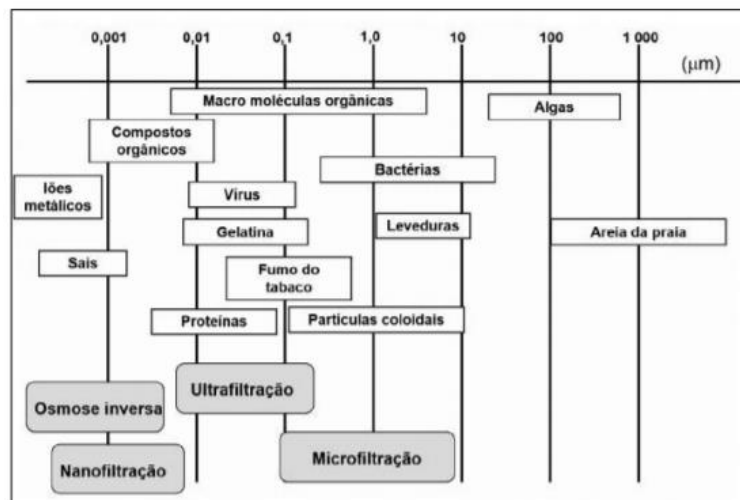


Figura 29: Dimensão de partículas e microrganismos removidos por processos de membranas

Fonte: (ERSAR, 2016)

Como se pode observar, na figura 29, existem 4 tecnologias de membranas principais e todas elas possuem uma diferente gama de tratamento.

- Microfiltração: retém elementos com dimensões entre 0,1 µm e 10 µm.
- Ultrafiltração: retém elementos com dimensões entre 0,01 µm e 0,1 µm;
- Nanofiltração: retém elementos compreendidos entre 0,0001 µm e 0,01 µm, incluindo compostos orgânicos e alguns sais e iões metálicos;
- Osmose inversa: sensivelmente a mesma gama de trabalho que a nano filtração com uma maior seletividade para a filtração de iões metálicos.

Todos os processos de separação recorrendo a membranas apresentam vantagens e desvantagens económicas e ambientais. Algumas delas encontram-se representadas na seguinte tabela.

Tabela 7: Vantagens e desvantagens do tratamento de efluentes com recurso a membranas

Fonte: Adaptado de (ERSAR, 2016)

Vantagens	Desvantagens
Capacidade para remover constituintes de dimensão muito reduzida ou dissolvidos no efluente	Consumo de energia elevado.
Menor necessidade de espaço para instalação.	Necessidade de pré-tratamento.
Grande flexibilidade do processo, devido ao seu caráter modular.	Vida útil das membranas requer a sua substituição frequente.
Operação facilmente automatizada.	Destino final do concentrado.

A capacidade para remover constituintes de dimensão muito reduzidas e a menor necessidade de espaço de instalação face a outras tecnologias de tratamento foram duas das principais vantagens que fizeram com que a proposta de tratamento do efluente caracterizado anteriormente fosse o tratamento com recurso a membranas.

De forma a perceber a transferência de massa que ocorre neste tipo de processos, as equações teóricas que sustentam o tratamento com recurso a membranas serão representadas, com base no livro titulado de “*Membrane Technology and Applications*” por Richard W. Baker (Baker, 2012).

Têm início na 1ª lei de Fick na forma diferencial. A lei relaciona o fluxo de efluente a tratar com o gradiente de concentrações entre as duas fases, no entanto, o que acontece na realidade é que apenas nos processos de nanofiltração e osmose inversa o mecanismo de difusão é considerado importante.

$$J_i = -D_i \times \frac{dc_i}{dx} \quad (6.2.1)$$

J_i (kg/(m².s)) é considerado o fluxo mássico da difusão membrana e (dc_i/dx) o gradiente de concentração do soluto (kg/m³.m). O termo D_i (m²/s) representa a difusividade molecular ou coeficiente de difusão molecular e, sendo uma propriedade física do sistema, é dada como uma constante pelos fabricantes de membranas. Por último, o sinal de subtração na equação representa o sentido da reação das altas para as baixas concentrações de soluto.

Nas operações de MF, UF, NF e OI a força motriz que impulsiona a passagem do afluente através da membrana é o gradiente de pressão entre ambos os lados da membrana, designada pressão transmembranar (PTM) (ERSAR, 2016). Assim sendo, em todos os tratamentos por membranas a pressão induzida ao sistema permite justificar a difusão que existe entre o solvente o soluto. A equação que relaciona este tipo de transporte de massa é a Lei de Darcy que descreve o fluxo de um fluido através de um meio poroso (Baker, 2012).

$$J_i = -K' c_i \times \frac{dp}{dx} \quad (6.2.2)$$

J_i (kg/(m².s)) é uma vez mais considerado o fluxo mássico da difusão na membrana, (dp_i/dx) o gradiente de pressões que existe no meio poroso e (c_i) representa a concentração do soluto no meio poroso. O termo K' representa o coeficiente de permeabilidade da membrana (Baker, 2012).

No dimensionamento de um sistema industrial de membranas as considerações técnicas que devem ser realizadas são bastantes complexas e relacionam-se com as equações anteriormente apresentadas.

A análise a todas essas considerações será realizada neste capítulo, individualizando cada tipo de tratamento. A ordem de análise será realizada de forma decrescente em relação à porosidade das membranas, o que significa, que o último tratamento analisado é capaz de remover todos os materiais identificados em todos os tratamentos anteriores.

6.2.1. Microfiltração

A microfiltração é um tipo de tratamento com recurso a membranas onde os principais tipos de elementos retidos no âmbito da indústria papelreira são as partículas coloidais, os materiais em suspensão como fibras de celulose, as resinas que advêm da madeira e algumas bactérias que se formam durante o processo de produção (Suhr, et al., 2015). É um tratamento que funciona com pressões relativamente baixas quando comparadas com as pressões utilizadas nos diferentes tipos de tratamento, como a ultrafiltração e a osmose inversa.

A consulta de bibliografia permitiu analisar a gama de desempenho esperado das membranas de microfiltração de um efluente secundário. O efluente retirado da zona das tiragens de pasta de papel não é considerado um efluente secundário, na medida em que, não passa por qualquer tipo de tratamento primário. É considerado um efluente parcial, no entanto, no caso específico do efluente caracterizado, ele pode ser considerado secundário devido ao nível de matéria orgânica ser muito reduzida, parâmetro idêntico a nível de efluentes secundários.

Os resultados de desempenhos expectáveis dos sistemas de microfiltração a nível de remoção de CQO e SST encontram-se representados na tabela seguinte.

Tabela 8: Desempenho expectável das membranas de microfiltração

Fonte: Adaptado de (Asano, Burton, Leverenz, Tsuchihashi, & Tchobanoglous, 2007)

Parâmetro	Percentagem de retenção (%)
CQO (mg O ₂ /L)	70-85
SST (mg/L)	95-98

Este tipo de processo é seletivo para diversos tipos de materiais suspensos e coloidais, por essa razão, a elevada percentagem de retenção desse tipo de material é expectável.

No caso do efluente em questão, a microfiltração poderia ser uma tecnologia de tratamento utilizada apenas para recuperar o material em suspensão, especificamente, fibras que poderiam ser reaproveitadas no processo. No entanto, não eliminaria o maior problema e o principal motivo pelo qual o efluente das tiragens de papel não reentra no processo como água fresca, a concentração de químicos, especificamente o sódio em solução.

6.2.2. Ultrafiltração

O processo de ultrafiltração é similar ao processo de microfiltração e a análise comparativa das duas técnicas é importante para perceber as vantagens de uma em relação à outra. A principal diferença é a dimensão dos poros que sendo de reduzidas dimensões, no caso de membranas de ultrafiltração quando comparados com as membranas de microfiltração, retêm uma quantidade superior de material. Neste tipo de membranas ficam retidos adicionalmente, substâncias macromoleculares dissolvidas, partículas coloidais de reduzidas dimensões, vírus e açúcares.

Na tabela seguinte encontram-se representados a gama de concentrações espectáveis de serem retidas num tratamento com recurso a membranas de ultrafiltração.

Tabela 9: Desempenho expectável das membranas de ultrafiltração

Fonte: Adaptado de (Asano, Burton, Leverenz, Tsuchihashi, & Tchobanoglous, 2007)

Parâmetro	Percentagem de retenção (%)
CQO (mg O ₂ /L)	75-90
SST (mg/L)	96-99,9

Em relação à microfiltração é de realçar o aumento na gama de concentração máxima de sólidos suspensos totais removidos. Em relação ao CQO removido, a ultrafiltração possui uma maior seletividade de retenção de matéria química, logo, a percentagem de retenção é obrigatoriamente mais elevada.

O documento de referência para as melhores técnicas disponíveis da indústria papelreira recomenda especificamente a ultrafiltração como processo de tratamento de água branca recorrendo a membranas. Facto esse que é explicado pelo sucesso deste tipo de tratamento de água branca em pelo menos 6 fábricas europeias de fabrico de papel à data de elaboração do documento (2015). Os resultados mostram-se bastantes animadores com uma redução do consumo de água fresca em cerca de 2 a 4 m³ por tonelada de material produzido (Suhr, et al., 2015).

No entanto, este tipo de tratamento não consegue eliminar o sódio e a restante matéria química em solução e então não será também ele considerado como tecnologias de remoção dos químicos existentes. Por outro lado, tal como a microfiltração pode ser considerado como processo adequado para remoção de sólidos suspensos totais.

6.2.3. Nanofiltração

Os sistemas de tratamento por membranas de nano filtração são usadas para separar solutos de baixo peso molecular como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas do solvente (geralmente água) (Mulder, 2000).

O princípio de separação neste tipo de processo é o de “solução-difusão”, tal como nos sistemas de osmose inversa, funcionando com pressões na ordem dos 10 a 25 bar. É em tudo um pouco semelhante ao sistema de tratamento por osmose inversa, sendo que, o princípio de separação é o mesmo. O que difere é o tamanho dos poros da membrana, que, sendo de maior dimensão, nestes tipos de sistemas, não permitem alcançar gamas de seletividade de soluto tão elevados como nos sistemas de osmose inversa.

Na figura que se segue é possível verificar a nível teórico as características de retenção de ambos os sistemas.

Tabela 10: Comparação das características de retenção entre o sistema de nano filtração e osmose inversa

Fonte: Adaptado de (Mulder, 2000)

Soluto	Osmose Inversa	Nano Filtração
Iões monovalentes (Na,K,Cl, NO₃)	> 98 %	< 50%
Iões bivalentes (Ca, Mg, SO₄, CO₃)	> 99 %	> 90 %
Bactérias e Vírus	> 99 %	< 99 %
Macro solutos (Peso molecular >100)	> 90%	> 50 %
Micro solutos (Peso molecular <100)	0 – 99 %	0 – 50 %

Como mencionado anteriormente o sistema de osmose inversa apresenta taxas de retenção de íons monovalentes como sódio e cloreto e íons bivalentes como sulfato e carbonatos, que um sistema de nano filtração não consegue atingir. Considerações acerca do sistema de osmose inversa serão analisadas no próximo subcapítulo.

6.2.4. Osmose Inversa

A osmose inversa é considerada o processo de tratamento de efluente com recurso a membranas mais completo. É um tratamento que chega a reter nas suas membranas sais e íons metálicos usando pressões de tratamento na ordem dos 15 a 25 bar (Baker, 2012), podendo até chegar a 80 bar (Mulder, 2000). Ao contrário dos processos de micro e ultrafiltração, a escolha do material influencia em grande escala a eficiência da separação devido à contribuição do coeficiente de permeabilidade do soluto e do solvente (Mulder, 2000).

É um processo de tratamento que é geralmente usado para dessalinizar água, e, para além de ser um processo bastante caro a nível de implementação de projeto, acresce ainda um custo de operação muito elevado devido ao gasto de energia que é imposto para alcançar elevadas pressões. A este custo acresce ainda um custo de manutenção, associado à necessidade de substituição das membranas usadas que devem ser limpas e repostas por novas ao fim de um determinado tempo de vida.

Por outro lado, a tecnologia evoluiu ao longo do tempo, e o desenvolvimento do tratamento no mercado faz com que hoje em dia os custos de operação e investimento sejam cada vez mais baixos fazendo com que seja interessante analisar este tipo de tratamento (Watereuse, 2012).

É considerado nesta dissertação como a o processo ideal a ser implementado para a remoção de sódio no efluente analisado, na medida em que, é a única tecnologia que consegue remover íons metálicos monovalentes em solução e uma elevada gama de sais que se encontram presentes em solução.

Com o intuito de perceber o modelo teórico que sustenta a osmose inversa realizou-se uma vez mais uma análise às equações que sustentam este processo. É considerado um processo mais específico em relação aos restantes tratamentos usando membranas na medida em que na osmose inversa a pressão osmótica assume um papel importante na separação entre fases.

Através dos livros intitulados “*Basic Principles of Membrane Technology*” de Marcel Mulder e “*Membrane Technology in the Chemical Industry*” editados por Klaus-Viktor Peinemann e

Suzana Pereira Nunes é possível identificar, analisar e utilizar as equações de transferência de massa importantes neste tipo de processo.

A relação entre o fluxo de solvente, geralmente água, (J_i) ($\text{kg/m}^2.\text{s}$) que atravessa a membrana e o gradiente de concentração e pressões ao longo da membrana é dada pela equação 6.2.4.1.

$$J_i = K_w \times (\Delta p - \Delta \pi) \quad (6.2.4.1)$$

Onde K_w (s/m) é uma constante e representa a coeficiente de permeabilidade do solvente, Δp (Pa) a diferença de pressões através da membrana e $\Delta \pi$ (Pa) a pressão osmótica através da membrana.

O esquema representativo da relação entre a variação da pressão e a direção do fluxo encontra-se representado na figura 30.

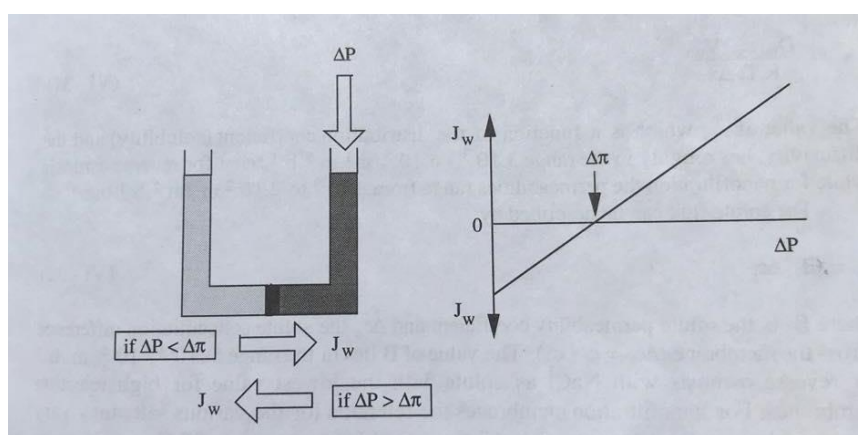


Figura 30: Esquema representativo do fluxo de água em função da variação de pressão

Fonte: (Mulder, 2000)

Através da equação e do esquema representado na figura 30 é possível perceber que quando a pressão osmótica é mais elevada que a diferença de pressões imposta entre os dois lados da membrana, o fluxo de massa é direcionado da área mais diluída para a área mais concentrada. Quando ambas as pressões são iguais, não existe transferência de massa para nenhum dos lados e por último quando a pressão imposta através da membrana é maior do que a pressão osmótica, o fluxo é direcionado da zona de maior concentração de soluto para a zona mais diluída (Mulder, 2000). O último caso representado é aquele que se deve impor num tratamento de osmose inversa na medida em que o objetivo é eliminar substâncias da zona onde essas mesmas substâncias se encontram mais concentradas.

Assim sendo, o estudo prévio da pressão necessária que é necessária impor ao sistema para contrariar a pressão osmótica é considerada uma das principais análises a ser realizada aquando de um dimensionamento de um sistema de tratamento por osmose inversa.

A pressão aplicada, também chamada de pressão transmembranar é calculada através da seguinte equação.

$$\Delta p = \frac{P_e + P_c}{2} - P_p \quad (6.2.4.2)$$

A pressão transmembranar corresponde à média entre a pressão do afluente P_e , e a pressão da corrente do concentrado P_c , subtraindo a pressão do permeado P_p .

Após calculada a pressão transmembranar procede-se ao cálculo da pressão osmótica através da equação de *Van't Hoff*.

$$\Delta\pi = \frac{c_s \times R \times T}{M} \quad (6.2.4.3)$$

A pressão osmótica, por outro lado, está intimamente relacionada com as características do afluente a considerar. Onde R ($L.atm/(K.mol)$) representa a constante dos gases perfeitos à temperatura do processo, T (K), c_s a concentração do soluto no permeado e M (g/mol) a massa molar da substância que atravessa a membrana.

Ainda em relação à análise dos parâmetros mais importantes especificados na equação 6.2.4.1, o parâmetro K_w ($kg/(m^2.s.Pa)$) é considerado o coeficiente de permeabilidade da água. É um parâmetro constante para uma determinada membrana (Mulder, 2000) e é dos parâmetros mais importantes neste tipo de processos. É calculado da seguinte maneira.

$$K_w = \frac{D_w \times \rho_w \times V_w}{R \times T \times \Delta x} \quad (6.2.4.4)$$

Onde D_w (m^2/s) representa o coeficiente de difusividade da água, ρ_w (kg/m^3) representa a densidade do solvente que passa na membrana, V_w (m^3/mol) o volume molar da substância, R a constante dos gases perfeitos ($J/(mol.K)$), T (K) a temperatura do solvente e Δx (m) a espessura da membrana que a substância atravessa.

Por outro lado, o fluxo do soluto J_j ($kg/(m^2.s)$) é representado através da equação 6.2.4.5.

$$J_j = S \times (c_{j_e} - c_{j_p}) \quad (6.2.4.5)$$

Onde S (m/s) representa o coeficiente de transferência de massa, mas desta vez do soluto. Por outro lado, c_{j_e} (kg/m^3) e c_{j_p} (kg/m^3) representam a concentração de soluto à entrada e à saída do processo (permeado) respetivamente.

Assumindo que a concentração do soluto à saída é, normalmente, inferior à concentração do soluto à entrada pode ser simplificada da seguinte forma.

$$J_j = S \times (c_{j_e}) \quad (6.2.4.6)$$

Este facto apenas é verificado se a eficiência do processo de remoção de soluto for elevada.

Pelas equações 6.2.4.1 e 6.2.4.6 representadas anteriormente é possível perceber que a o fluxo do solvente é proporcional à pressão aplicada, no entanto o mesmo não se aplica ao fluxo do soluto. No último caso, o fluxo está intimamente relacionado com o coeficiente de permeabilidade do soluto e da concentração de soluto à entrada do processo.

Por outro lado, ao contrário do coeficiente de permeabilidade da água que é dado em função de solubilidade e difusividade (Mulder, 2000), o parâmetro S (m/s) relaciona-se apenas com o parâmetro de difusividade e é calculado da seguinte forma.

$$S = \frac{D_s \times k_s}{\Delta x} \quad (6.2.4.7)$$

Onde D_s (m^2/s) representa o coeficiente de difusividade do soluto, k_s o coeficiente de distribuição adimensional e Δx (m) a espessura da membrana que a substância atravessa.

A seletividade de uma membrana e a percentagem de poluentes que ficam retidos na membrana é representada através do coeficiente de retenção, R_s (%) e calcula-se através da equação 6.2.4.8.

$$R_s = \left[1 - \frac{cj_p}{cj_e} \right] \times 100 \quad (6.2.4.8)$$

O coeficiente de retenção está interligado com a seletividade da membrana e com a eficiência do processo, na medida em que, quanto maior for o coeficiente de retenção, maior a retenção desse soluto na membrana e menor a concentração no permeado (Mulder, 2000).

É possível concluir através da equação 6.2.4.1 que o aumento de pressão aplicada, faz com que o fluxo de solvente aumente linearmente, por outro lado, o fluxo de soluto não é afetado pelo gradiente de pressões, mas sim pela concentração de soluto na corrente de entrada (6.2.4.6).

Assim sendo, é possível concluir através da equação 6.2.4.8. anteriormente apresentada, que o aumento de pressão imposta ao sistema faz com o coeficiente de retenção da membrana aumente devido à diminuição de soluto na corrente do permeado.

Com o objetivo de obter uma equação que relacione todos os parâmetros anteriormente apresentados, obteve-se a expressão que permite calcular a concentração de soluto no permeado. É um parâmetro que pode ser relacionado com os fluxos à entrada e à saída da membrana através da equação 6.2.4.9.

$$cj_e = \frac{J_s}{J_w} \times \rho_w \quad (6.2.4.9)$$

O parâmetro (ρ_w) (kg/m^3) representa a densidade do solvente (geralmente água).

Combinando a equação 6.2.4.8 com as equações 6.2.4.9, 6.2.4.1 e 6.2.4.6 é possível obter a fórmula mais completa para o cálculo do fator de rejeição de soluto.

$$R_s = \left[1 - \frac{\rho_w \cdot S}{K_w(\Delta p - \Delta \pi)} \right] \times 100 \quad (6.2.4.10)$$

Através da equação 6.2.4.10 é possível perceber que depois de escolhidas as membranas ótimas para o tipo de soluto e solvente através dos seus coeficientes de permeabilidade, a variação da pressão (Δp) é a única variável que se encontra presente na equação que é usada para calcular o coeficiente de retenção (Mulder, 2000).

Terminando, assim, a análise de algumas considerações teóricas em relação à transferência de massa neste tipo de processos, a análise seguiu o sentido da consulta de literatura de forma a comprovar que osmose inversa é o tratamento ideal para remover o sódio que existe em solução. Algumas das percentagens de retenção destas substâncias recorrendo ao tratamento por osmose inversa estão representando na tabela seguinte.

Tabela 11: Desempenho expectável das membranas de osmose inversa

Fonte: Adaptado de (Asano, Burton, Leverenz, Tsuchihashi, & Tchobanoglous, 2007)

Parâmetro	Percentagem de retenção (%)
Sulfato de Sódio (Na_2SO_4)	90-99
Cloreto de Sódio (NaCl)	90-99
SST (mg/L)	98-99

A osmose inversa é capaz de remover a totalidade de substâncias que se encontram no efluente. Por outro lado, o custo elevado da manutenção das membranas e do seu custo faz com que seja necessária uma elevada preservação para que o investimento realizado seja considerado benéfico.

6.3. Colmatação e tipos de transporte das membranas

Neste subcapítulo serão analisadas algumas das considerações que devem ser analisadas aquando do estudo da implementação de um sistema de tratamento deste tipo.

6.3.1. Colmatação das membranas

Um dos problemas principais identificados no tratamento de efluentes com recurso a membranas é a sua colmatação. A representação deste problema encontra-se representado na figura 31.

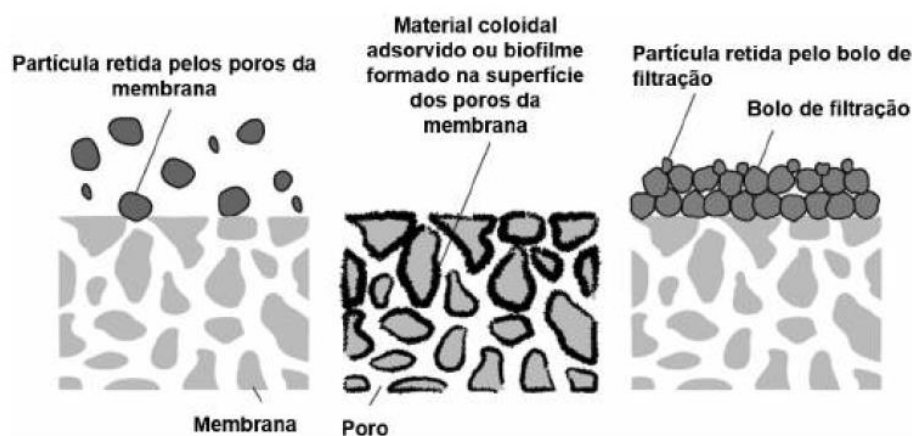


Figura 31: Fenómenos de colmatação de membranas

Fonte: (ERSAR, 2016)

A retenção de partículas em suspensão no efluente, a deposição de precipitados, adsorção de material e a formação de biofilmes na superfície ou nos poros da membrana são alguns dos problemas que podem ocorrer a nível de operação de tratamento.

Os problemas identificados anteriormente fazem com que os poros ou a superfície das membranas fiquem obstruídos, bloqueando a passagem a qualquer tipo de material. A caracterização do efluente permitiu inquirir que a concentração de sólidos suspensos totais não é

elevada, no entanto, nestes tipos de tratamento onde os custos associados às operações de lavagens e à substituição das membranas são bastante elevados um processo de pré-tratamento para remoção de sólidos suspensos é sempre aconselhado (Baker, 2012).

6.3.2. Tipos de transporte

Em todos os sistemas de filtração neste capítulo representados, o afluente a tratar é forçado a passar através ou sob a superfície de uma membrana seletiva utilizando como força diretriz de operação a pressão. Dois exemplos de como o sistema funciona encontram-se representados na figura seguinte.

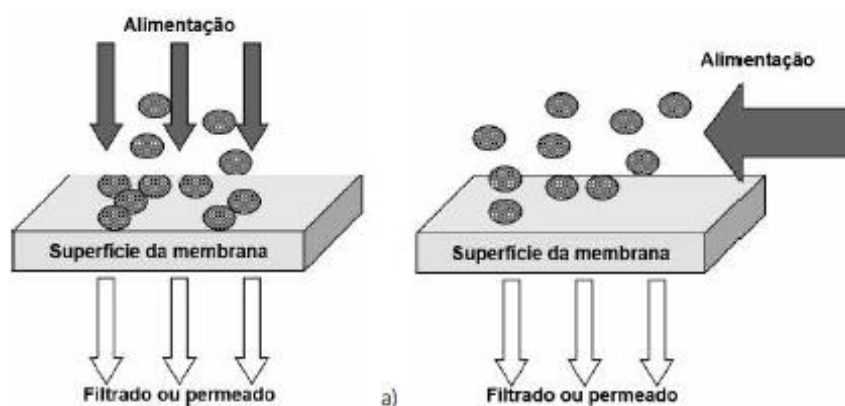


Figura 32: Representação esquemático de tratamento com recurso a microfiltração perpendicular (à esquerda) e com fluxo tangente (direita)

Fonte: (ERSAR, 2016)

O tratamento com recurso a membranas perpendicular consiste na passagem do efluente pela membrana fazendo com que as partículas fiquem retidas na superfície da membrana. Este tipo de tratamento traz consigo associado alguns problemas processuais na medida em que a lavagem das membranas são processos geralmente caros (Baker, 2012).

Por outro lado, o tratamento com fluxo tangencial é considerado um processo um pouco mais complexo na medida em que o fluxo atravessa a membrana de forma paralela ao seu posicionamento, assim, a varredura dos elementos que tendem a ficar depositados na superfície da membrana são obrigados a deslocar-se ao longo do sistema de tratamento sendo recolhidos posteriormente. Neste tipo de tratamento o ciclo de vida das membranas é mais longo visto que a acumulação de partículas nos seus poros é mais pequena em relação ao tratamento em linha.

6.4. Dimensionamento

Factos analisados ao longo do capítulo mostram que os sistemas de nano filtração não conseguem atingir as gamas de retenção de sódio monovalente e sais que o tratamento por osmose inversa atinge. Nesse sentido, será realizado o dimensionamento de duas membranas cuja processo de separação é o de osmose inversa.

O estudo de implementação do modelo de dimensionamento é importante, na medida em que, as tecnologias avançadas de tratamento de efluentes como a osmose inversa são fundamentais em fábricas onde o valor máximo admissível de qualquer tipo de parâmetro ambiental que pode ser

emitida para a corrente de água é muito reduzido. Em fábricas como Figueira da Foz e Setúbal, pertencentes ao mesmo grupo de trabalho, captam e emitem água tratada para o rio Tejo. Ora, o rio Tejo, essencialmente durante o Verão, possui valores de caudal muito baixos o que faz com que os valores máximos de emissão de poluentes tenham que diminuir drasticamente.

A proposta de dimensionamento será realizada tendo em consideração todas as equações representadas no subcapítulo anterior e na segunda edição do livro “*Basic Principles of Membrane Technologies*” de *Marcel Mulder* (Mulder, 2000) e dos conhecimentos adquiridos ao longo de 5 anos no curso de Engenharia do Ambiente.

Alguns dos critérios de dimensionamento de um sistema de tratamento de águas residuais com concentração de 800 a 1200 mg/L de sólidos dissolvidos totais, encontram-se representados na figura 33.

Operação		Taxa recuperação (%)	Pressão aplicada (kPa)	Fluxo de permeado (L/(m ² /h))	Energia consumida (kWh/m ³)
MF	Sob pressão	85 – 95	34 – 200	40 – 60	0,2 – 0,3
	Vácuo	85 – 95	–28 – –100	25 – 42	0,2 – 0,3
UF		85 – 95	68 – 350	40 – 60	0,2 – 0,3
NF		85 – 90	700 – 1400	14 – 20	0,4 – 0,5
		80 – 85	800 – 1900	14 – 20	0,4 – 0,5
OI		80 – 85	800 – 1900	14 – 20	0,5 – 0,65

Figura 33: Critérios de dimensionamento de um sistema de membranas

Fonte: (ERSAR, 2016)

Tal como se pode analisar da figura 33, alguns dos dados de dimensionamento de sistemas de tratamento recorrendo a membranas são conhecidos.

O dimensionamento de sistemas de tratamento recorrendo a membranas é realizado tendo em consideração o fluxo de permeado e a permeabilidade da membrana para um determinado solvente e soluto, a determinadas condições de operação. Ambos os coeficientes de permeabilidade são constantes para os diferentes tipos de membranas e devem ser cautelosamente analisados aquando da escolha da membrana. Para se conseguir obter uma separação eficaz entre o solvente e o soluto o valor do coeficiente de permeabilidade do solvente deve ser o mais alto possível e o valor de coeficiente de permeabilidade do soluto, o mais baixo (Mulder, 2000).

O cálculo e análise dos parâmetros deve ser testado e verificado na medida em que é influenciado pelas condições de operação, como a pressão imposta ao sistema. Só assim, obtendo essas informações, é possível estimar a área de tratamento necessária para uma determinada quantidade de afluente.

No caso em questão, o dimensionamento realizou-se de forma distinta e simplificada, na medida em que, não podendo, à escala piloto, impor as condições de operação necessárias para a corrente de efluente da zona das tiragens, procedeu-se à escolha de duas membranas que operam a condições específicas. É considerado, por essa razão, um dimensionamento teórico de um sistema de membranas, podendo ser correlacionado com um sistema à escala real.

O dimensionamento do sistema é realizado tendo como dados iniciais o caudal de permeado (Q_p), a área da membrana ativa (A) e a percentagem de rejeito mínimo (R_s). Dados esses

fundamentais, que são fornecidos gratuitamente pelo fabricante de membranas, neste caso, a *Dow Chemical Company*.

Em primeiro lugar serão admitidas algumas considerações de operação para que o dimensionamento possa ser realizado no âmbito académico.

- Informações acerca de uma membrana de osmose inversa fornecidas por um fornecedor especializado (*FILMTEC™ BW30HR-440*) (DOW, 2018);
- Informações acerca de uma membrana de osmose inversa fornecidas por um fornecedor especializado (*DUPONT™ XUS180808*) (DOW, 2018);
- Considera-se a densidade da pasta de papel aproximadamente igual à densidade da água 997 kg/m^3 ;
- Concentração de soluto retido na membrana (C_c) igual a 10% da concentração de soluto à entrada (C_e), ou seja, 20 kg/m^3 para a primeira membrana analisada e 320 kg/m^3 para a segunda;

Cada tipo de membrana possui um coeficiente de permeabilidade para o soluto e outro para o solvente que não sendo dados pelo fabricante de membranas, se traduz indiretamente no valor máximo de caudal de permeado.

Por outro lado, o dimensionamento do sistema possui duas limitações à partida, na medida em que, ambas as membranas escolhidas apresentam percentagem de remoção de sal e o caudal máximo de permeado para condições específicas de operação. As condições encontram-se enunciadas de seguida.

- *FILMTEC™ BW30HR-440* (Osmose Inversa): solução que atravessa a membrana possui 2 kg/m^3 NaCl, a 15,5 bar, a 25°C , pH 8 e com 15 % de percentagem de recuperação;
- *DUPONT™ XUS180808* (Osmose Inversa): a solução possui 32 kg/m^3 NaCl, a 55 bar, 25°C , pH 8 e com 8 % de percentagem de recuperação de água.

No capítulo 5, a caracterização do efluente mostra que as características físicas e químicas analisadas não são idênticas às características *standard* facultadas pelo fabricante de membranas.

O facto de as condições de operação não serem as mesmas altera o dimensionamento do sistema de membranas, fazendo com que apenas possa ser utilizado como modelo teórico.

No entanto, o estudo, foi ainda assim realizado, com o principal objetivo de verificação das eficácias de remoção de sais do processo de osmose inversa recorrendo a duas membranas distintas.

6.4.1. FILMTEC™ BW30HR-440

Em relação à implementação de um sistema de membranas recorrente ao tratamento por osmose inversa a membrana escolhida foi a “*FILMTEC™ BW30HR-440*” e as suas especificações técnicas encontram-se representadas na tabela 12. As condições de dimensionamento foram calculadas tendo em consideração a recuperação de solvente (R) e o rejeito mínimo de soluto (R_s) e os resultados encontram-se representados na tabela 13.

Tabela 12: Especificações da membrana *FILMTEC™ BW30HR-440*

Fonte: Adaptado de (DOW, 2018)

Membrana “DOW”	Área ativa, A (m ²)	Caudal de permeado, Q _p (m ³ /d)	Rejeito mínimo de soluto, R _s (%)
XUS180808	41	48	99,4

Tabela 13: Condições de dimensionamento da membrana *FILMTEC™ BW30HR-440*

Recuperação de solvente, R (%)	15
Caudal de entrada, Q _e (m ³ /d)	320
Concentração à entrada, c _e (kg/m ³)	2
Concentração à saída, c _p (kg/m ³)	0,012

A concentração à saída, no permeado, calculou-se com a informação que a membrana possui uma percentagem de rejeito mínimo de soluto na ordem dos 99,4 %. O valor previamente projetado de 0,012 kg/m³ é um valor que tem por base informações de eficácia de remoção da membrana, e por essa razão, deve ser posteriormente calculado para as condições de dimensionamento propostas.

O primeiro passo do dimensionamento passou por calcular o fluxo de soluto (J_s) que atravessa uma membrana e o coeficiente de permeabilidade da membrana (S), através das equações seguintes.

$$J_s = \frac{Q_p \times c_p}{A} \quad (6.4.1.1)$$

$$S = \frac{(c_e - c_p)}{J_s} \quad (6.4.1.2)$$

Os resultados encontram-se apresentados na seguinte tabela.

Tabela 14: Especificações do soluto

Fluxo do soluto, J_s (m ³ /(m ² . d))	1,409 x 10 ⁻⁵
Densidade da água, ρ_w (kg/m ³)	997
Fluxo do soluto, J_s (kg/(m ² . d))	1,409 x 10 ⁻²
S (m/d)	7,07 x 10 ⁻³

Após o cálculo do fluxo soluto o objetivo passou por calcular a concentração real de soluto no permeado.

$$c_p = \frac{S[(c_e + c_c)/2] \times A}{Q_p + SA} \quad (6.4.1.3)$$

A concentração do permeado (c_p) real é de aproximadamente 0,066 kg/m³, valor ligeiramente superior ao previamente calculado de 0,012 kg/m³.

De seguida, pretende-se calcular o fator de rejeição de sólidos, que, na prática, é considerada a fração de soluto que é retida na membrana. O fator de rejeição (R_s) calculou-se tendo em conta a seguinte equação.

$$R_s = 1 - R \times \frac{c_p}{c_e} \quad (6.4.1.4)$$

O fator de rejeição é, aproximadamente, igual a 99,5 %, valor expectável neste tipo de tratamento. É de salientar que uma das limitações expectáveis deste tipo de dimensionamento é que o fator de rejeição é diferente do enunciado pelas fabricantes de membranas.

Por último, a concentração de soluto real que fica retido na membrana calculou-se através da seguinte equação.

$$c_c = \frac{c_e - R \times c_p}{10\%} \quad (6.4.1.5)$$

A concentração real na membrana é aproximadamente igual a 19,9 kg/m³, valor aproximado com o estimado inicialmente.

6.4.2. DUPONT™ XUS180808

De forma a comparar os dois tratamentos, realizou-se um dimensionamento de um outro sistema de osmose inversa com diferentes condições de operação. A membrana escolhida foi a “DUPONT™ XUS180808” cuja especificações técnicas e condições de dimensionamento encontram-se nas tabelas seguintes.

Tabela 15: Especificações da membrana DUPONT™ XUS180808

Fonte: Adaptado de (DOW, 2018)

Membrana “DOW”	Área ativa, A (m ²)	Caudal de Permeado, c_p (m ³ /d)	Rejeito mínimo de Soluto, R_s (%)
DUPONT™ XUS180808	30,6	28	99,5

Tabela 16: Condições de dimensionamento da membrana DUPONT™ XUS180808

Recuperação de solvente, R_s (%)	8
Caudal de entrada, Q_e (m ³ /d)	350
Concentração à entrada, c_e (kg/m ³)	32
Concentração à saída, c_p (kg/m ³)	0,16

O procedimento do sistema de osmose inversa é em tudo semelhante ao analisado no subcapítulo anterior, como tal, alguns dos passos de cálculo serão omitidos nesta dissertação.

As informações acerca das características do fluxo de soluto que passa na membrana encontram-se representados na tabela 17.

Tabela 17: Especificações do soluto

Fluxo do soluto, J_s ($m^3/(m^2 \cdot d)$)	1,47 x 10 ⁻⁴
Densidade da água, ρ_w (kg/m^3)	997
Fluxo do soluto, J_s ($kg/(m^2 \cdot d)$)	0,146
S (m/d)	4,6 x 10 ⁻³

Os cálculos efetuados mostram que a concentração real de permeado, a rejeição de soluto e a concentração na membrana são, respetivamente, 0,88 kg/m³, 99,8 % e 319,3 kg/m³.

6.5. Comparação

O foco do dimensionamento dos dois sistemas de tratamento teve como principal objetivo analisar qual o sistema mais eficiente na remoção de um determinado soluto que se encontre solúvel na suspensão de pasta de papel sob a forma de sais ou cloretos.

Tendo esse facto em consideração, realizou-se o dimensionamento dos dois sistemas para comprovar a literatura consultada. As comparações dos resultados obtidos anteriormente encontram-se representados na tabela 18.

Tabela 18: Comparação dos dois sistemas de tratamentos dimensionados

	FILMTEC™ BW30HR-440	DUPONT™ XUS180808
Concentração de soluto no permeado (kg/m^3)	0,066	0,88
Rejeição de soluto (%)	99,5	99,8
Concentração de soluto na membrana (kg/m^3)	19,9	319,3

Tal como se pode verificar, ambos os sistemas de osmose inversa apresentam níveis de retenção de cloreto de sódio na ordem dos 100%. Por outro lado, a membrana “XUS180808” possui uma percentagem de remoção mais elevada, na medida em que, impõe a necessidade de uma pressão transmembranar maior para tratar uma quantidade superior de efluente. O dimensionamento teve como objetivo comprovar através de equações teóricas de processos de transferência de massa que a percentagem de retenção de soluto é elevada, assim como, a concentração de soluto na corrente do permeado quando comparada com a concentração de soluto na corrente de entrada.

O dimensionamento que se realizou nesta dissertação é um modelo de dimensionamento teórico que é realizado para todos os sistemas de tratamento recorrendo a membranas.

A consulta de diversos tipos de literatura não permitiu a seleção de uma membrana capaz de tratar o efluente característica da zona de tiragens de pasta de papel. Assim sendo, seria necessário a montagem de um sistema piloto e da interligação com um fabricante de membranas nacional ou internacional que facultasse uma membrana seletiva ideal no tratamento do efluente caracterizado anteriormente. Após escolha da membrana ideal seria necessário realizar testes de operação com

o intuito de analisar qual a pressão ótima de funcionamento do sistema de tratamento, assim como outras múltiplas variáveis de operação.

6.6. Custos associados

A análise da implementação de um sistema de tratamento com recurso a membranas não faz sentido sem a análise aos seus custos, uma vez que, os custos de implementação são na maior parte das vezes as grandes limitações a este tipo de tratamento. Os custos associados a este tratamento dividem-se em três partes:

- Custos de capital ou investimento de instalação: infraestrutura, aquisição de membranas, bombas, tubos e material eletrónico;
- Custos de operação: necessidade de energia, substituição de membranas, custos de trabalho e de manutenção;
- Custos de tratamento da corrente de concentrado.

A nível de custos, a diferença significativa entre a osmose inversa e a nano filtração é o gasto de energia. O processo de osmose inversa normalmente necessita de pressões bem mais elevadas que o sistema de nano filtração e, nesse sentido, os custos de consumo de energia são também eles mais elevados (ERSAR, 2016). As membranas analisadas para o sistema de osmose inversa, por exemplo, trabalham com pressões de 15 a 55 bar. A energia necessária para impor ao sistema uma pressão dessa ordem de grandeza é muito elevada.

O objetivo ideal neste tipo de análise seria calcular o custo de investimento por metro cúbico de água tratada assim como o custo de operação do sistema ao longo de um número determinado de anos pelo volume de água a tratar. No entanto, a variabilidade do processo de tratamento é um dos fatores que dificulta o cálculo sempre aproximado deste tipo de tratamento.

Os custos de operação, por exemplo, variam substancialmente com o número de membranas em funcionamento e com a pressão aplicada de tratamento. Tal como referido anteriormente, apenas com a montagem de um sistema piloto que permitisse simular o tratamento com as condições de operação de tratamento ideais seria possível estimar o custo de investimento e custo de manutenção para o efluente em questão.

Assim sendo, uma vez mais, a consulta de literatura acerca de sistemas implementados permitiu adquirir uma ideia dos custos associados a este tipo de tratamento. Após identificação do tipo de custos que existem neste tipo de sistemas de tratamento a análise realizou-se com auxílio da literatura existente.

6.6.1. Custos teóricos

A análise de literatura específica acerca de processos de tratamento de águas residuais com o objetivo de recirculação (Guo, Englehardt, & Wu, 2014) permitiu estimar os custos de capital e de operação do sistema de osmose inversa. As estimativas realizaram-se tendo em consideração duas equações não lineares que relacionam o caudal de tratamento com o custo de investimento ($R^2 = 0,978$) e de operação ($R^2 = 0,954$). As equações encontram-se representadas na tabela seguinte.

Tabela 19: Custos de investimento e operação de um sistema de osmose inversa

Fonte: Adaptado de (Guo, Englehardt, & Wu, 2014)

Custos de capital,	Custos de operação
$\log(y) = 0,966 \times (\log(x)^{0,929}) + 3,082$	$\log(y) = 0,534 \times (\log(x)^{1,253}) + 2,786$

A variável y representa o custo (em dólares) e a variável x representa o caudal de tratamento (m^3/d). Assim sendo, sabendo que a quantidade de efluente gerado no processo de tiragens de pasta de papel é de cerca de $2.420 \text{ m}^3/\text{d}$ é possível calcular os custos associados.

Se um sistema de tratamento por osmose inversa fosse aplicado com o objetivo de tratar o efluente gerado seria necessário um investimento de cerca de 1.201.582 € em custos de capital e cerca de 176.089 € em custos de operação ao final de um ano.

A fábrica de Cacia neste momento gasta cerca de 0,5 € por metro cúbico de água captada e tratada (Grupo Portucel Soporcel, 2015), o que representa ao final de um ano cerca de 441.650 € gastos para captar e tratar o efluente gerado no processo de tiragens de pasta de papel.

Considerando a poupança no custo de tratamento e captação do efluente da zona das tiragens e adicionando o custo de operação do sistema é possível observar um saldo positivo de cerca de 265.561 € ao final de um ano. Por outro lado, com a implementação de um sistema a estimativa da quantidade de anos em que o investimento é recuperado é o seguinte.

$$\frac{1.201.582 \text{ €}}{265.561 \text{ €/ano}} \cong 4 \text{ anos e 6 meses}$$

É possível verificar que o investimento realizado seria recuperado ao final de aproximadamente 4 anos e 6 meses de funcionamento.

A análise às regressões não-lineares para os custos de capital e de operação revela uma ligeira contribuição para uma economia de escala, onde o aumento de quantidade total de efluente tratado não implique um aumento proporcional dos custos associados, no entanto, o exemplo que se segue pretende evidenciar esse facto.

6.6.2. Caso de estudo, Turquia: Análise de custo de tratamento de água do mar

A partir da análise do relatório acerca do caso de estudo de tratamento de água do mar por osmose inversa na Turquia (Akgula, Cfakmakceb, Kayaalp, & Koyuncu, 2007) e do relatório acerca da comparação entre os sistemas de osmose inversa para tratar água do mar e água cujo destino final é a recirculação (Côté, Sivernsa, & Monti, 2005) verificou-se que existe uma grande diferença a nível monetário entre tratar água do mar por osmose inversa e água cujo destino final é a recirculação.

As necessidades de pré-tratamento de água do mar recorrendo a processos de coagulação e dos níveis elevados de pressão que é necessário impor ao sistema são considerados os maiores fatores que contribuem para um elevado custo. É gasto cerca do dobro de capital para tratar água do mar quando comparado com o tratamento de água para recirculação em sistemas industriais.

Por essa razão, a divulgação deste sistema de tratamento destinada a água cujo objetivo final é recirculação deve ser cada vez mais difundida (Akgula, Cfakmakceb, Kayaalp, & Koyuncu, 2007).

A análise de literatura permitiu prever o custo associado ao tratamento por osmose inversa de 3 correntes de água do mar diferentes, um corrente do mar mediterrâneo, outra do mar negro e outra do mar de mármara (Guo, Englehardt, & Wu, 2014). Não sendo do âmbito do estudo a análise físico e química das correntes e questão, a análise focou-se nas características do processo e os custos por volume de água tratada:

- 2000 m³/d de capacidade de tratamento;
- Taxa de recuperação de solvente a rondar os 30-40 %;
- Preço de eletricidade a 0,054 €/m³;
- 3-5 anos de vida útil da membrana;
- 15 anos de vida útil do sistema de operação;

No relatório consultado foram analisadas as variações dos custos unitários de capital com a capacidade de tratamento, obtendo-se considerações importantes que se encontram representados no gráfico seguinte.

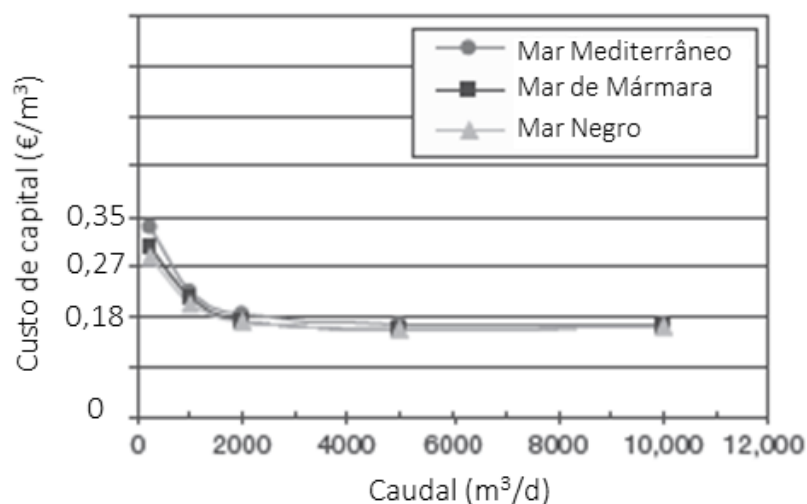


Figura 34: Relação entre o caudal de tratamento e os custos unitários de capital

Fonte: Adaptado de (Akgula, Cfakmakceb, Kayaalp, & Koyuncu, 2007)

A partir do gráfico representando anteriormente é possível concluir que o custo unitário de capital decresce até ao custo mínimo de aproximadamente 0,18 €/m³ quando o caudal mínimo de tratamento atinge os 2.000 m³/d. É possível observar que o custo de tratamento desde ligeiramente para valores até 5.000 m³/d de água tratado o que significa que existe um potencial de investimento positivo neste tipo de processos.

Em relação aos custos de operação unitários, os resultados observados foram os seguintes.

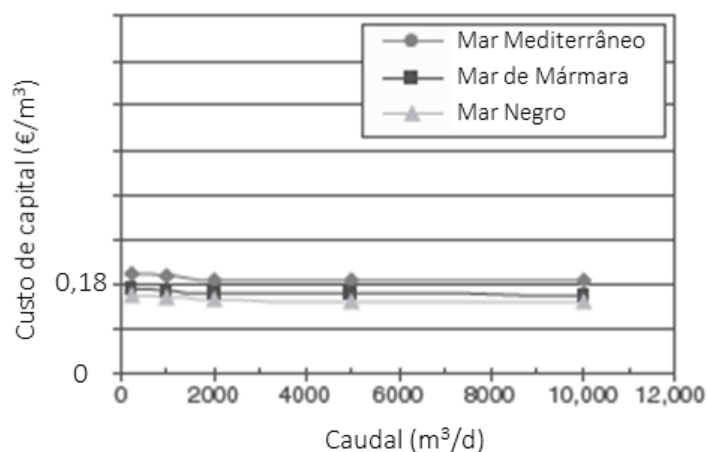


Figura 35: Relação entre o caudal de tratamento e os custos unitários de operação

Fonte: Adaptado de (Akgula, Cefakmakceb, Kayaalp, & Koyuncu, 2007)

A partir da figura 35, é possível verificar que os custos de operação se mantêm aproximadamente constantes qualquer que seja a quantidade de caudal tratado.

A análise ao caso de estudo específico na Turquia permitiu inquirir acerca da oportunidade de investimento de tecnologias de tratamento recorrendo a membranas de osmose inversa para caudais de efluente acima dos 2.000 m³/d e concluir acerca dos gastos reduzidos da implementação destes tipos de sistemas quando comparados com sistemas de dessalinização.

Em Cacia, existem cerca de 2.420 m³/d de efluente gerado na zona das tiragens de pasta de papel, volume que aumenta consideravelmente, em fábricas do mesmo grupo empresarial como a de Figueira da Foz e Setúbal onde o consumo global de água é mais elevado. Nesse sentido, o estudo de implementação deste tipo de processos em fábricas onde o efluente gerado seja igual ou superior a 5.000 m³/d deve ser realizado.

6.7. Proposta de tratamento

Depois de consultada diversos tipos de bibliografia que tecem considerações importantes acerca de tecnologias de tratamento de efluentes recorrendo a membranas a proposta de tratamento escolhida é a osmose inversa. É uma técnica que atualmente é utilizada em sistemas de recirculação de água. (Guo, Englehardt, & Wu, 2014), apresentando custos de capital e de cada vez mais baixos

Por outro lado, a caracterização do efluente no laboratório central do complexo de Aveiro mostrou que a concentração de sólidos suspensos totais incluídos no efluente pode ser um entrave à implementação do sistema. Uma das considerações a ser realizada aquando do estudo da proposta de utilização deste tipo de tratamento é a sua manutenção que, no caso da osmose inversa, se prende com a necessidade de preservar as membranas impedindo a sua colmatção. Nesse sentido, a proposta é a seguinte.

suspensos totais, bactérias e material coloidal (Suhr, et al., 2015), por outro, fica muito aquém na remoção de compostos orgânicos, sais e íões metálicos.

É nesse sentido, que a proposta de tratamento ao efluente deve ser realizada com um pré-tratamento por ultrafiltração para remoção de sólidos seguida de um tratamento por osmose inversa para remoção dos íões metálicos e dos sais que se formam após a lavagem química das prensas.

7.

Conclusões e trabalho futuros

7.1. Conclusões

O mercado de pasta de papel, papel e cartão em todo o mundo é um mercado em constante crescimento. As previsões mundiais estimaram durante alguns anos o declínio deste tipo de indústria em favor do crescimento da indústria tecnológica onde o papel seria visto como um material obsoleto. No entanto, o papel, ao longo do tempo, assumiu uma importância significativa devido ao seu elevado grau de reciclagem e diversificação da sua utilização em diversos setores do mercado como por exemplo, o “*Tissue*”, decoração e embalagem. Nunca será, por isso, um tipo de material ultrapassado devido ao seu potencial de transformação, adaptando-se, sempre que necessário, às necessidades do mercado.

Ao nível de consumo de matérias primas várias medidas podem ser realizadas para melhorar a eficácia da utilização como a mudança completa para uma economia ecológica de exploração de recursos, autossustentável, onde os recursos naturais explorados sejam vistos como um produto sem fim de vida. Para isso, devem ser assumidos esforços na criação de medidas que incentivem a separação do papel cujo objetivo é a reciclagem e recuperação das fibras de celulose e a implementação do fecho de circuitos de água, assumindo uma política mundial de água onde a captação seja vista como uma obrigação e não como uma necessidade. Também no setor da energia se podem continuar a realizar esforços no aumento da utilização da biomassa como combustível natural do setor. É uma energia que advém em grande parte da madeira explorada e, nesse sentido, a procura pela sustentabilidade deste recurso tão importante deve ser encarada como uma prioridade.

A fábrica de pasta de papel em Cacia, em 2018, a nível de consumos de água tratou cerca de 33 m³/tSA de água, valor dentro dos limites obrigatórios da licença ambiental emitida e do BREF do setor. Por outro lado, a constante procura de medidas de otimização da utilização de água permitiu identificar uma corrente de cerca de 2400 m³ por dia com características físicas e químicas indesejáveis, sugerindo-se o tratamento com recurso a membranas como medida a ser analisada e projetada. A caracterização do efluente em questão mostrou que a lavagem química das prensas da zona das tiragens não contribui de forma significativa para a toxicidade do efluente, no entanto, a presença de cerca de 200 g de sódio por m³ de efluente e CQO na ordem dos 500 g de oxigénio por m³ de efluente são considerados os principais fatores para a não recirculação do efluente.

A medida ambiental do fecho do circuito de água na zona das tiragens de pasta de papel com recurso a um tratamento de osmose inversa permite poupar cerca de 266 mil euros todos os anos em que o sistema opera e ainda recuperar o investimento inicial realizado num período de 4 anos e meio. Para além dos bons resultados económicos demonstrados, a nível ambiental permite a poupança de água em cerca de 2 a 3 m³/tSA de pasta de papel produzida ao final de um ano.

A água tratada pode, assim, voltar a entrar no sistema de produção como água fresca com o principal objetivo de compensar as quantidades elevadas de água que se consome aquando da quebra da máquina de pasta de papel. Sendo o efluente das tiragens de pasta de papel semelhante ao efluente gerado nas máquinas de papel em todas as fábricas do grupo “*The Navigator Company*”, surge, ainda, a oportunidade de um investimento conjunto neste tipo de tratamento recorrendo a membranas seletivas.

7.2. Trabalhos Futuros

De realçar que todos os dados se inserem no âmbito académico e foram calculados tendo em consideração equações e modelos teóricos tanto de dimensionamento de sistemas como de custos de capital e de operação. É considerada como a principal limitação da dissertação, na medida em que, não reflete as condições reais do caso de estudo da fábrica de pasta de papel em Cacia.

Assim sendo, como trabalho futuro, seria interessante estudar a implementação do sistema em modo piloto de um tratamento de osmose inversa com pré-tratamento para o efluente em questão com o objetivo de testar as condições ótimas de operação para o determinado sistema. Não só seria uma oportunidade de testar as condições de operação necessárias para tratar o efluente em questão, como também seria oportunidade de analisar os custos associados ao tratamento através da elaboração de uma regressão linear ou não linear.

Por outro lado, o estudo da possível implementação de um tratamento de efluentes recorrendo a coluna de troca de iões onde os solutos identificados pudessem ser removidos é também considerado como uma recomendação como trabalho futuro. No entanto, a técnica mencionada exige a caracterização completa do efluente em questão, para assim, estimar a viabilidade do projeto.

Referências Bibliográficas

- Pokhrel, D., & Viraraghavan, T. (2004). *Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review*. Regina, Canada: University of Regina.
- Agência Portuguesa do Ambiente. (2018). *Relatório do Estado do Ambiente*. Lisboa: Agência Portuguesa do Ambiente. Obtido de <https://sniambgeoviewer.apambiente.pt/GeoDocs/geoportaldocs/rea/REA2018/REA2018.pdf>
- Akgula, D., Cfakmakceb, M., Kayaalp, N., & Koyuncu, I. (2007). *Cost analysis of seawater desalination with reverse osmosis in Turkey*. aGE Infrastructure Water and Process Technologies: Instambul.
- Asano, T., Burton, F. L., Leverenz, H. L., Tsuchihashi, R., & Tchobanoglous, G. (2007). *Water Reuse- Issues, Tecnologies and Applications*. United States of America: Metcalf & Eddy | AECOM.
- Ashraf, O., Yerushalmi, L., & Haghighat, F. (2015). *Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of*. Obtido de http://kchbi.chtf.stuba.sk/upload_new/file/Miro/Proc%20problemy%20odovzdane%20z adania/Moln%C3%A1r/1-s2_0-S0301479715300621-main.pdf
- Associação Natureza Portugal. (2014). *Relatório Planeta Vivo*. Lisboa: ANP.
- Associação Natureza Portugal. (22 de Maio de 2019). Portugal está "a viver de água que não tem".
- Baker, R. W. (2012). *Membrane Technology and Applications 3rd Edition*. Newark, California: John Wiley and Sons Ltd.
- Burek, P., Satoh, Y., Fischer, G., Kahil, M. T., Scherzer, A., Tramberend, S., . . . Wiberg, D. (2016). *Water Futures and Solution - Fast Track Initiative (Final Report)*. Laxenburg: International Institute for Applied Systems Analysis. Obtido de <http://pure.iiasa.ac.at/id/eprint/13008/>
- CELPA. (2017). *Boletim Estatístico*. Lisboa: CELPA.
- CEPI. (2009). *Annual Statistics 2009 paper and pulp Industry*. London: CEPI. Retrieved from http://www.cepi.org/topics/statistics?date%5Bvalue%5D%5Byear%5D=2010&field_type_value=All
- CEPI. (2014). *Pulp and Paper Industry - Definitions and Concepts*. CEPI.
- CEPI. (2017). *Annual Statistics 2017 paper and pulp Industry*. London: CEPI. Retrieved from <http://www.cepi.org/keystatistics2017>
- CEPI. (2018). *Preliminary Statistics 2018*. London: CEPI.
- Côté, P., Sivernsa, S., & Monti, S. (2005). *Comparison of Membrane-based Solutions for WaterReclamation and Desalination*. Ontario: ZENON Environmental Inc.

- DOW. (2018). *DUPONT™ XUS180808 Reverse Osmosis Element*. Estados Unidos da América: DOW. Obtido de <https://www.dupont.com/content/dam/Dupont2.0/Products/water/literature/609-50257.pdf>
- DOW. (2018). *FILMTEC™ BW30HR-440 Element*. Estados Unidos da América: DOW. Obtido de <https://www.dupont.com/content/dam/Dupont2.0/Products/water/literature/609-04036.pdf>
- ERSAR. (2016). *Tratamento de Águas Residuais, Operações e Processos de Tratamento Fisíco-Químico*. Lisboa: Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos.
- Grupo Portucel Soporcel. (2015). *Memória Descritiva contendo uma descrição detalhada das actividades*.
- Guo, T., Englehardt, J., & Wu, T. (2014). *Review of cost versus scale: water and wastewater*. Miami: Water Science & Technology.
- ICNF. (2013). *IFN6 – Áreas dos usos do solo e das espécies florestais de portugal continental*. Lisboa: Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas. Obtido de <http://www2.icnf.pt/portal/florestas/ifn/resource/ficheiros/ifn/ifn6-res-prelimv1-1>
- International Labour Organization. (2018). *Sustainable Development Goal 6: Synthesis Report 2018 on Water and Sanitation*. New York: United Nations. Retrieved from <https://www.unglobalcompact.org/library/5623>
- MaximumYield. (28 de março de 2019). *MaximumYield*. Obtido de Hardwood: <https://www.maximumyield.com/definition/2954/hardwood>
- McGraw-Hill, E. (2005). *Water Treatment Plant Design 4ª Ed*. AWWA/ASCE.
- Mordor Intellegence. (2019). *MEMBRANE WATER AND WASTEWATER TREATMENT MARKET - GROWTH, TRENDS, AND FORECAST (2019 - 2024)*. Gachibowli: Mordor Intellegence. Obtido de <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/membrane-water-and-wastewater-treatment-wwt-market>
- Mulder, M. (2000). *Basic Principles of Membrane Tecnology*. Twente: Kluwer Academic Publishers.
- Nilsson, P., Puurunen, K., Vasara, P., & Jouttijärvi, T. (2007). *Continuum - Rethinking BAT Emissions*. Helsinki: The Finnish Environment.
- RAIZ. (2007). *Definição da estratégia de controlo para minimizar o consumo instantâneo de água morna nas Tiragens, em situação de quebra*. Cacia: Raiz.
- Sarilho, J. M. (2016). *Processo Kraft: Produção de pasta química de Celulose*.
- Silva, J. F. (junho de 2017). *Avaliação financeira da The Navigator Company S.A*. pp. 16-17.
- Suhr, M., Klein, G., Kourti, I., Gonzalo, M. R., Santoja, G. G., Roudier, S., & Sancho, L. D. (2015). *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of*

- Pulp, Paper and Board*. Paris: United Nations. Obtido de http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/PP_revised_BREF_2015.pdf
- The Navigator Company. (2015). *Multimédia- Complexo Industrial De Cacia*. Obtido de The Navigator Company: <http://www.thenavigatorcompany.com/Media/Multimedia/Fotos/Complexo-Industrial-de-Cacia>
- The Navigator Company. (2016). *M-756-2 Determinação da Carência Química de Oxigénio em águas Residuais*. Cacia: The Navigator Company.
- The Navigator Company. (2016). *M-767 Determinação das Perdas de Fibra em Águas Residuais*. Cacia: The Navigator Company.
- The Navigator Company. (2017). *M-754-1 Determinação do Teor de Sólidos Suspensos Totais em Águas Residuais*. Cacia: The Navigator Company.
- The Navigator Company. (2017). *M-766 Detetminação de pH em Águas Residuais*. Cacia: The Navigator Company.
- The Navigator Company. (2018). *Relatório de Contas*. Setúbal: The Navigator Company. Obtido de http://www.thenavigatorcompany.com/content/download/6566/114555/version/2/file/FINAL+NVG+_RC+2017_LONGO_PT.pdf
- The Navigator Company. (2018). *Relatório de Sustentabilidade*. Setúbal: The Navigator Company. Obtido de http://www.thenavigatorcompany.com/content/download/6615/115341/version/2/file/NVG_RS+2016-17_Web_FINAL.pdf
- The Navigator Company. (2019). *Relatório estatístico mensal pasta*. Cacia: The Navigator Company.
- The Navigator Company. (11 de Abril de 2019). Sistema de Informação Fabril-Tiragens. Cacia, Aveiro, Portugal.
- Tomé, M., Tomé, J., Ribeiro, F., & Faias, S. (2007). *Equação de Volume Total, Volume Percentual e de Perfil do*. Lisboa: Instituto Superior de Agronomia.
- Watereuse. (2012). *Seawater Desalination Costs*. Alexandria: Water Reuse Association.
- WWAP. (2019). *The United Nations world water development report 2019: leaving no one behind (WWDR 2019)*. Paris, França: UNESCO. Obtido de <https://en.unesco.org/water-security/wwap/wwdr/2019#download>
- Zainith, S., Chowdhary, P., & Bharagava, R. N. (2018). *Recent Advances in Physico-chemical*. Lucknow: © Springer Nature Singapore Pte Ltd.

Anexos

ANEXO I: Local da amostragem de efluente



ANEXO II: Efluente antes da lavagem química (à esquerda) e após a lavagem química (à direita)

