



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Modelagem e Simulação da etapa de
Caustificação do Processo *Kraft* de Extração de
Celulose**

Thamires Ohana Araújo de Carvalho Marcelino

Orientador:
Romildo Pereira Brito

Campina Grande – PB, agosto de 2019.

Modelagem e Simulação da etapa de Caustificação do Processo *Kraft* de Extração de Celulose

Thamires Ohana Araújo de Carvalho Marcelino

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Federal de Campina
Grande como parte dos requisitos
exigidos para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Romildo Pereira Brito

Campina Grande – PB, agosto de 2019

M314m Marcelino, Thamires Ohana Araújo de Carvalho.
Modelagem e simulação da etapa de caustificação do processo kraft de
extração de celulose / Thamires Ohana Araújo de Carvalho Marcelino. –
Campina Grande, 2019.
54 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade
Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito".
Referências.

1. Celulose. 2. Caustificação - Processo Kraft. 3. Licor Branco. I. Brito,
Romildo Pereira. II. Título.

CDU 676.02(043)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECÁRIA SEVERINA SUELI
DA SILVA OLIVEIRA CRB-15/225

**Modelagem e Simulação da etapa de Caustificação do
Processo *Kraft* de Extração de Celulose**

Thamires Ohana Araújo de Carvalho Marcelino

Dissertação apresentada em 19 / 08 / 2019

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Romildo Pereira Brito (Orientador)



Prof. Dra. Karoline Dantas Brito (Examinador Interno)



Prof. Dr. Vímario Simões Silva (Examinador externo)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, antes de mais nada, a Deus, que em sua infinita bondade nunca deixou de rogar por mim nem sequer por um segundo, e que no silêncio de minhas orações me dá forças para que eu possa enfrentar com bravura as batalhas diárias e superar todos os obstáculos postos em meu caminho.

À minha mãe, Luciana Araújo. A ela, que me ensinou a lutar, perseverar e nunca desistir dos meus sonhos, eu devo tudo: a vida, as conquistas, os êxitos, pois sem sua força, garra e coragem nada disso seria possível.

À minha irmã, Thauane Agnes, que na maturidade da sua pouca idade me encoraja constantemente a ser a melhor versão de mim. Aos meus avós maternos, Ana Lúcia e José Viana, que com muito amor e carinho sempre me incentivaram a ganhar o mundo com seus sábios ensinamentos.

Ao meu namorado, companheiro, parceiro e melhor amigo, João Paulo Moreno, por todo apoio moral e emocional, pelo companheirismo e incentivo ao meu crescimento sempre com muito amor, carinho e cuidado. Pela paciência e compreensão.

Às minhas melhores amigas, que a longo dos anos tornaram-se em irmãs, Jéssica Oliveira e Márcia Camila, as quais sempre estiveram ao meu lado, incentivando meu crescimento pessoal, dividindo as alegrias e tristezas, realizações e frustrações. Aos meus amigos Neto Pereira e Maria Beatriz Leite, os quais colaboraram imensamente para que esse trabalho fosse possível. E todos os meus amigos – e segunda família – do LARCA, que me acolheram com muito carinho e compartilharam comigo momentos inesquecíveis, de união e aprendizado.

Ao meu querido orientador Prof. Dr. Romildo Brito, à Profa. Dr. Karoline Brito e a Marcela Feitosa, por toda bondade e paciência durante esses quase dois anos, pela oportunidade de crescimento pessoal e profissional, por toda orientação e atenção. Pela confiança depositada em mim e no meu trabalho. Meu mais sincero obrigada!

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém
ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO – O trabalho proposto tem como objetivo a modelagem, simulação e otimização da etapa de caustificação em uma indústria de extração de celulose e produção de papel da América Latina, utilizando o *software* comercial *Aspen Plus*. O sistema de caustificação desempenha uma função primordial no ciclo de recuperação química *Kraft* nas indústrias de extração de celulose. Nele ocorre a recuperação do licor branco utilizado no cozimento dos cavacos no digestor. Para tanto, uma primeira reação entre o licor verde (solução rica em sulfeto de sódio e carbonato de sódio) e a cal (óxido de cálcio) forma hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), que por sua vez reage com carbonato de sódio (NaCO_3), dando origem a hidróxido de sódio (NaOH) e carbonato de cálcio (CaCO_3) com eficiência superior a 70%. Como consequência, é possível recuperar um licor branco ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$) que apresente as características ideais para a operação nos digestores. Para alcançar esse objetivo, foi implementada uma rotina de otimização que utiliza o método BOBYQA para determinar o melhor valor da razão entre licor verde e óxido de cálcio, principal parâmetro de medição da eficiência do processo. O ajuste dessa variável acarretou em um aumento de cerca de 1,6% na eficiência de caustificação.

Palavras chave: caustificação, *kraft*, licor branco.

ABSTRACT – The proposed work aims the modeling, simulation and optimization of caustizing process in a pulp extraction and paper production industry in Latin America, using Aspen Plus commercial software. The caustizing system plays a major role in the chemical recovery kraft process in the pulp extraction industries. In it occurs the recovery of white liquor used in the cooking of chips in the digester. To this end, a first reaction between green liquor (solution rich in sodium sulfide and sodium carbonate) and lime (calcium oxide) forms calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), which in turn reacts with sodium carbonate (NaCO_3), yielding sodium hydroxide (NaOH) and calcium carbonate (CaCO_3) with an efficiency greater than 70%. As a consequence, it is possible to recover a white liquor ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$) that presents the ideal characteristics for operation in the digesters. To achieve this goal, an optimization routine was implemented that uses the BOBYQA method to determine the best value of the ratio between green liquor and calcium oxide, the main process efficiency measurement parameter. Adjusting this variable resulted in a 1.6% increase in the caustification efficiency.

Keywords: caustizing, *kraft*, white liquor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de blocos simplificado do sistema de caustificação.....	5
Figura 2 - Evolução do cenário de produção de celulose nos últimos anos.....	8
Figura 3 - Evolução do cenário de produção de papel nos últimos anos.....	9
Figura 4 - Plantação florestal de Eucaliptus.....	10
Figura 5 - Árvores de Eucalipto (<i>Eucalyptus</i> spp.).....	11
Figura 6 - Processo Kraft de produção de Celulose.....	14
Figura 7 - Esquema típico de uma caldeira de recuperação química.....	18
Figura 8 - Esquemático da unidade de caustificação do licor verde.....	19
Figura 9 - Reator Slaker.....	23
Figura 10 - Curva de Goodwin: efeito do ATT na CE em sufidez diferentes. ...	24
Figura 11 - Forno rotativo de cal.....	26
Figura 12 - Esquemático do forno de cal dividido por regiões.....	26
Figura 13 - Fluxograma do processo de Caustificação modelado em Aspen Plus.....	33
Figura 14 - Razão CaO/LVF antes da adição da rotina de otimização.....	41
Figura 15 - Análise da eficiência de caustificação (EC%) antes e depois da adição da rotina de otimização.....	42
Figura 16 - Ajuste da razão em ambas as linhas após a rotina de otimização.	43
Figura 17 - Análise do comportamento da eficiência de caustificação.....	44
Figura 18 - Análise da recuperação de soda.....	45
Figura 19 - Avaliação do comportamento do fluxo volumétrico de licor branco.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do Smelt segundo Marklund et al (2007).....	20
Tabela 2 - Termos característicos para análise dos licores.	22
Tabela 3 - Componentes presentes na simulação do processo de Caustificação.....	29
Tabela 4 - Leis de velocidade.....	30
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos.....	30
Tabela 6 - Conversão utilizada dos reatores de apagamento.	31
Tabela 7 - Dados operacionais dos Reatores de ambas as linhas de caustificação.....	35
Tabela 8 - Composição de Smelt.	35
Tabela 9 - Composição na carga dos reatores.....	35
Tabela 10 - Razão entre CaO e licor verde filtrado nos reatores de apagamento.	36
Tabela 11 – Valores obtidos de entrada e saída do sistema de caustificação.	37
Tabela 12 - Álcali no licor verde filtrado alcançado na simulação.	38
Tabela 13 - Álcali no licor branco filtrado alcançado na simulação.	39
Tabela 14 - Composição da lama de cal alcançada na simulação.....	39
Tabela 15 - Razão entre CaO e Licor verde filtrado alimentados no sistema alcançados após otimização.	40
Tabela 16 - Avaliação de cenários.	47
Tabela 17 - Avaliação dos potenciais de saving.....	47

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA.....	5
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
4.1. Panorama setorial de produção de papel e celulose	8
4.2. Extração de celulose.....	10
4.3. Processo Químico <i>Kraft</i>	13
4.3.1. Digestores	15
4.3.2. Evaporadores de múltiplos efeitos	16
4.3.3. Caldeira de recuperação química.....	17
4.3.4. Caustificação do licor verde	19
4.3.5. Calcinação.....	25
5. MODELAGEM E SIMULAÇÃO	28
5.1. <i>Aspen Plus</i>	28
5.2. Modelagem do Processo.....	28
5.3. Simulação do processo	32
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
7. CONCLUSÃO.....	49
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50

1. INTRODUÇÃO

O setor produtivo de papel e celulose no Brasil apresenta grande competitividade e representatividade tanto no panorama nacional como mundial, gerando um impacto positivo sobre inúmeras áreas da economia. Esse cenário atrai investimentos cada vez maiores, e como consequência tem-se um alto volume de receita gerado. Segundo dados do DEPEC (Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos) o Brasil ocupou em 2016 o 2º lugar no *ranking* mundial de produção de celulose e a 8ª posição na fabricação de papel. Na balança comercial, o setor contribuiu com um saldo US\$ 7,248 milhões no mesmo ano, com previsões otimistas de crescimento subsequente.

A extração da celulose consiste na transformação da madeira em um material fibroso denominado polpa ou pasta celulósica. Nesse processo, a lignina – agente ligante entre as fibras da madeira – é fragmentada e os carboidratos são dissolvidos e convertidos em ácidos de baixa massa molecular. Dentre os meios de extração, o método químico *Kraft* é o mais utilizado pelas indústrias desse setor, devido à sua capacidade de lidar com inúmeras espécies de madeira e, ainda assim, produzir uma polpa forte e resistente, além da viabilidade econômica atrelada à recuperação química dos componentes do sistema (TRAN E VAKKILAINNEN, 2015). O principal objetivo do processo *Kraft* é separar a lignina das cadeias de carboidratos – celulose e hemicelulose – sem a degradação excessiva das fibras, viabilizando a recuperação dos produtos químicos utilizados no cozimento da madeira.

O ciclo *Kraft* inicia-se com o cozimento químico dos cavacos de madeira no digestor, prosseguindo por uma série de etapas e operações. Neste primeiro momento, os cavacos são embebidos em uma solução diluída de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), denominada licor branco ou licor de cozimento (LOMBARDI, 2017). Durante a operação no digestor, em média, 40-50% do montante de madeira é dissolvido dando origem, além da polpa celulósica, a um subproduto deveras problemático do ponto de vista ambiental, o licor preto. Por possuir um alto potencial calorífico, este fluido é concentrado e queimado em caldeiras de recuperação, promovendo a produção de vapor e energia (VAKKILAINEN, 2005). Além do aproveitamento da parcela orgânica do

licor, o material residual inorgânico, intitulado *smelt*, é utilizado na etapa de caustificação (MARKLUND, 2007; MAO ET AL, 2016).

O sistema de Caustificação, cujo o foco deste trabalho é direcionado, consiste em uma etapa vital nas indústrias de produção de papel e extração de celulose. Nele ocorre, de fato, a recuperação química dos compostos, fator determinante dentro do ciclo *Kraft*. Esta etapa inicia-se com a diluição do *smelt* para formar o licor verde. Este licor é adicionado aos reatores de apagamento (*slakers*) juntamente com óxido de cálcio (CaO), onde reagem formando hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂). Nos tanques caustificadores ocorre a reação entre o Ca(OH)₂ e carbonato de sódio (Na₂CO₃) para formar carbonato de cálcio (CaCO₃) e hidróxido de sódio (NaOH). A mistura resultante passa por uma série de processos de lavagem e filtração que tem como resultado a recuperação do licor branco (NaOH + Na₂S) e da lama de cal (CaCO₃ + H₂O). A lama de cal é calcina em fornos rotativos e reinsertada no processo na forma de óxido de cálcio (CaO), enquanto o licor branco recuperado retorna aos digestores para o cozimento químico, iniciando um novo ciclo.

Assim como em todo processo industrial, é imprescindível o monitoramento de algumas variáveis chave. A eficiência de caustificação (EC) é um dos principais parâmetros de medição desse sistema. Esta variável pode ser diretamente afetada por elementos como quantidade e qualidade da cal, tamanho do particulado, concentração dos componentes sulfetados no licor verde, temperatura de operação, entre outros. (ANDREOLA, 2011; ALLISON, 2011). Além da eficiência de caustificação, o álcali total titulável (ATT), álcali efetivo (AE), álcali ativo (AA) e a sulfidez (S) são utilizadas como parâmetros fundamentais de avaliação e medição nos licores (SETHURAMAN, 1996; BAJPAI, 2016). De acordo com Sanchez (2000) o aspecto mais crítico na operação de caustificação é manter a relação ideal entre o óxido de cálcio (CaO) alimentado nos reatores de apagamento e licor verde filtrado, de modo que licor branco e lama de cal de boa qualidade sejam produzidos.

Ainda que a unidade de Caustificação do licor verde desempenhe um papel crucial dentro do ciclo *Kraft* de recuperação química, trabalhos específicos sobre esse tema ainda são pouco explorados na literatura. Este trabalho objetiva trazer uma nova vertente sobre a área, onde apresenta-se a modelagem fenomenológica em estado estacionário utilizando o *software* comercial *Aspen*

Plus, com o intuito de modelar, simular e otimizar a unidade de caustificação do licor verde, de modo a obter um ponto ótimo de operação desse processo. Esse tipo de representação possibilita a visualização completa do processo, onde cada equipamento é modelado e simulado conforme a realidade. É possível avaliar e identificar gargalos, bem como otimizar cada etapa e/ou o sistema como um todo, proporcionando o alcance da resposta desejada em um curto espaço de tempo.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo a modelagem e simulação em *Aspen Plus* da unidade de caustificação do licor verde dentro do ciclo *kraft* de extração de celulose, presente em uma das maiores fábricas de extração de celulose e produção de papel da América Latina, de modo a determinar o ponto ótimo de operação deste processo, visando a maior recuperação dos produtos. Para alcançar o objetivo geral seguiu-se os seguintes objetivos específicos:

- Identificação e definição dos componentes;
- Modelagem e simulação das etapas do processo;
- Avaliação das variáveis chaves;
- Definição de uma função objetivo;
- Simulação da quantidade de álcali total, ativo e efetivo nos licores verde filtrado e branco recuperado;
- Simulação da saída da lama de cal para os fornos de calcinação;
- Validação do modelo frente aos valores obtidos de fábrica e encontrados na literatura.
- Otimização do sistema com base em estudos realizados.

3. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

A unidade de caustificação investigada neste trabalho integra parte do processamento da indústria líder mundial na extração de celulose de eucalipto e produção de papel. A Figura 1 representa um diagrama de blocos deste sistema.

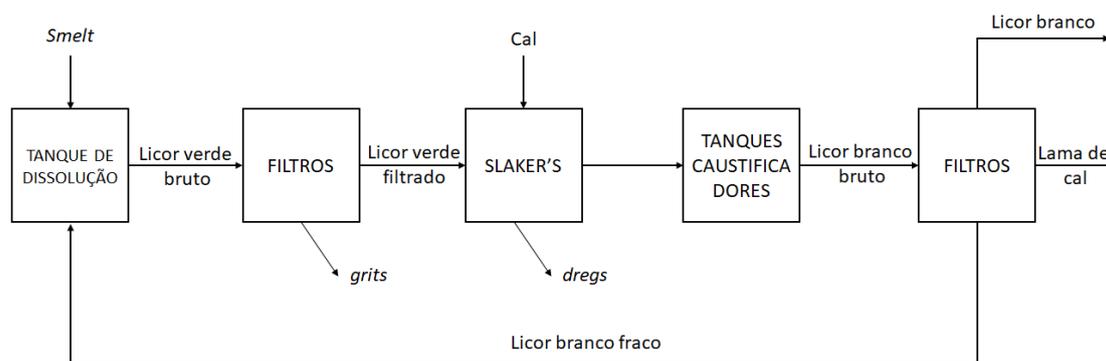


Figura 1 - Diagrama de blocos simplificado do sistema de caustificação.

Após a seção de saída das caldeiras de recuperação química, cerca de 44 toneladas de *smelt* alimentam a unidade de caustificação, essa massa é armazenada em um tanque de dissolução onde é dissolvida com licor branco fraco. A mistura, denominada licor verde bruto, passa por um filtro onde ocorre a retirada dos resíduos de processamento e uma parcela de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) não reagido. O fluxo volumétrico de licor verde filtrado é fracionado para alimentar duas linhas idênticas. Na primeira linha, 110 m³/h de licor verde filtrado alimentam o reator de apagamento (SLAKER-1) juntamente com 0,016 toneladas de cal cálcica (0,3 a 3% de MgO em sua composição) de reposição (*make-up*) e 8,32 toneladas de cal recuperada nos fornos de calcinação. De modo análogo a segunda linha recebe 99,18 m³/h de licor verde filtrado que alimenta o reator de apagamento 2 (SLAKER-2) em conjunto com 0,95 toneladas de *make-up* e 6,39 toneladas de cal recuperada.

Os reatores de apagamento são os responsáveis pela reação entre óxido de cálcio (CaO) e água (H_2O) formando a cal hidratada (Ca(OH)_2) que é processada com conversão de 95%. Em paralelo, ocorrem reações secundárias entre uma parcela do óxido de magnésio (MgO) presente na cal recuperada dos fornos de calcinação e a água (H_2O) resultando em hidróxido de magnésio

$\text{Mg}(\text{OH})_2$, que por sua vez reage com parte do carbonato de sódio (NaCO_3) para formar carbonato de magnésio (MgCO_3), ambas reações são processadas com 85% de conversão.

Acochado a estes reatores existe uma seção de clarificação responsável pela retirada de uma parcela de CaO não reagido e impurezas provenientes do processamento da cal. A mistura resultante dos primeiros reatores é encaminhada à tanques caustificadores onde ocorre a reação de caustificação propriamente dita, entre carbonado de sódio (Na_2CO_3) e hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), produzindo carbonado de cálcio (CaCO_3) e hidróxido de sódio (NaOH). Ambas as linhas se unem em um último tanque onde a reação é processada até atingir a conversão necessária.

Como resultado, tem-se o licor branco bruto, composto por H_2O , CaCO_3 , NaOH , Na_2CO_3 , Na_2S , CaO não reagido e outros componentes minoritários. Este licor é encaminhado para um filtro onde é lavado com água de reuso e, por diferença de granulometria, os compostos são separados, sendo uma parte recuperada na forma de licor branco ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$). A mistura residual, contendo majoritariamente CaCO_3 passa por uma segunda lavagem em um segundo filtro, denominado filtro de lama, onde é possível separar a lama de cal, composta por cerca de 70 % de carbonato de cálcio (CaCO_3), 27% de água (H_2O) e 3% de componentes minoritários (MgCO_3 , SiO_2 , NaOH , Na_2S).

O licor branco fraco remanescente retorna ao início da unidade para dissolver o *smelt*, enquanto a lama de cal segue para etapa de calcinação, onde é calcinada em fornos rotativos, retornando à unidade na forma de cal recuperada, enquanto o licor branco alimenta novamente os digestores para o cozimento químico dos cavacos, dando início a um novo ciclo.

A problemática deste trabalho consiste em determinar a um ponto ótimo de operação do sistema, com o intuito de maximizar a produção soda e, conseqüentemente, melhorar a eficiência de caustificação, que resulta em uma melhor recuperação do licor branco de cozimento. Para isto, utilizou-se como parâmetro de avaliação a razão ideal entre o óxido de cálcio (CaO) e o licor verde filtrado na carga dos reatores de apagamento, visto que este é um dos principais fatores que influenciam diretamente na eficiência do processo. Nesse sentido utilizou-se uma rotina de otimização que desloca o mínimo da função objetivo formulada, de modo a encontrar a razão ideal entre o valor de fluxo mássico de

CaO e fluxo volumétrico de licor verde filtrado que atenda uma dada condição pré-estabelecida.

Os tópicos seguintes descrevem todas as etapas envolvidas no processo de produção de papel e extração de celulose, com foco no ciclo *kraft* de recuperação química, em especial, a etapa de caustificação do licor verde a qual será detalhada de acordo com a literatura.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Panorama setorial de produção de papel e celulose

A extração de celulose vem registrando recordes consecutivos nos últimos anos (Figura 2). Com demanda voltada para o cenário global, esse setor concentra 69% de seu montante para exportação, o equivalente a 12,9 milhões de toneladas, enquanto o restante é absorvido pelo mercado interno. Segundo o relatório anual da IBÁ (Indústria Brasileira de Árvores), considerando-se os processos químicos para todos os tipos de celulose, no ano de 2016 a produção atingiu 18,77 milhões toneladas, com isso o país deixou a 4ª posição para ocupar o 2º lugar no *ranking* mundial de extração de celulose, com montante 8,1% em relação ao ano anterior, ficando atrás apenas dos EUA com 48.5 milhões de toneladas. O setor também mostrou aumento no volume de exportação, com crescimento percentual de 11,9% em relação a 2015.

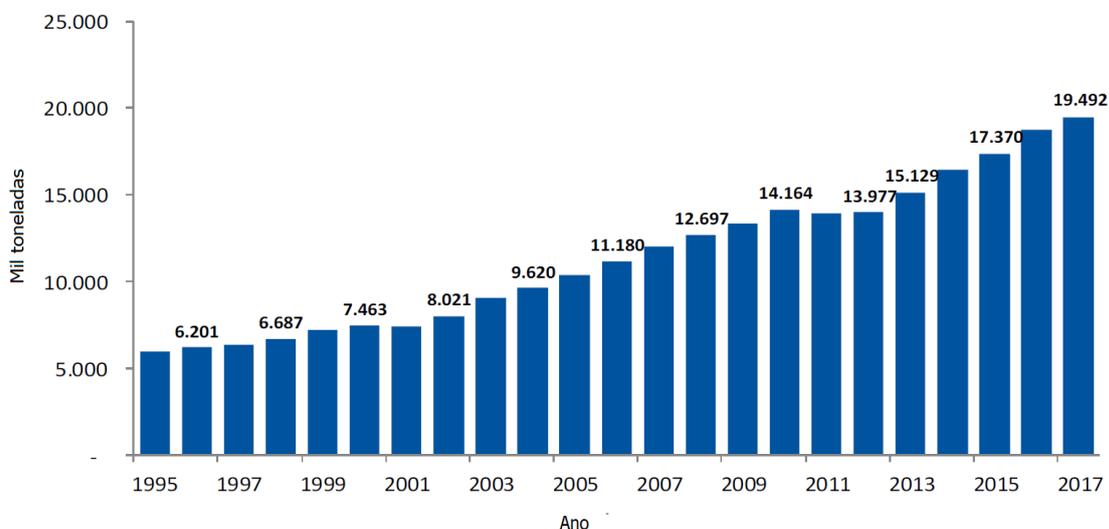


Figura 2 - Evolução do cenário de produção de celulose nos últimos anos.

Fonte: IBÁ, Bradesco.

Em contrapartida, a produção de papel ainda é concentrada na demanda regional, principalmente no sudeste do país. Apesar de ser autossuficiente, o Brasil ainda é grande dependente da importação de papel imprensa, devido à pouca demanda e deficiência no plantio de madeira de fibra longa (DECEP,

2018). Com crescimento moderado e taxas oscilantes, a produção de papel não possui números tão expressivos, onde apenas 20% do montante é voltado para exportação. Como reflexo, o país voltou a perder posição no *ranking* mundial, deixando o sétimo lugar conquistado em 2015 para ocupar a oitava posição em 2016 com 10.3 milhões de toneladas – redução de 0,2% em relação ao ano anterior – número muito inferior ao do líder China, com 111.2 milhões toneladas por ano (IBÁ, 2017). A Figura 3 mostra o cenário da produção de papel nos últimos 12 anos.

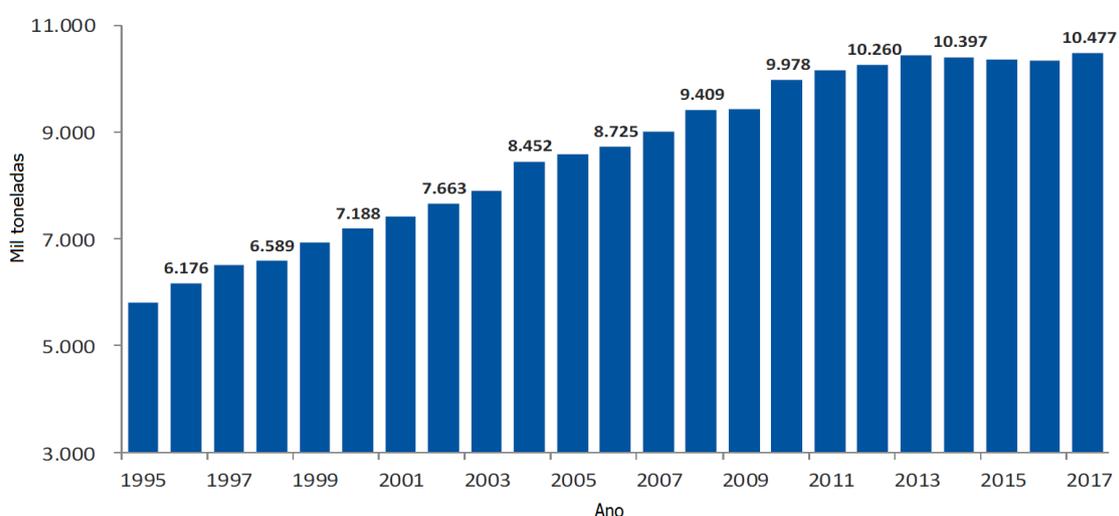


Figura 3 - Evolução do cenário de produção de papel nos últimos anos.

Fonte: IBÁ, Bradesco.

Uma das principais razões para o fortalecimento do setor no país, além dos investimentos em biotecnologia, é o clima naturalmente favorável, em especial para o plantio de *Eucalyptus*, condição que elevou o país ao topo da produção mundial de celulose de fibra curta com menor custo de fabricação. O *Eucalyptus* precisa de – em média – 7 anos para crescer, enquanto que o *Pinus*, celulose de fibra longa, demora cerca de 15 a 20 anos.

Outra característica primordial para o desenvolvimento desse mercado é a utilização de florestas plantadas. Em média 85% da madeira utilizada como insumo pela indústria é de produção própria, enquanto o restante geralmente é fornecido em parceria com micro e pequenos produtores em um sistema de produção integrado. Além disso, as florestas plantadas são responsáveis pela

reabilitação de áreas danificadas, conservando o solo e aumentando a captura de CO₂, um dos principais gases causadores do efeito estufa (DECEP, 2018). A Figura 4 corresponde a uma típica floresta plantada de *Eucaliptus*.



Figura 4 - Plantação florestal de *Eucaliptus*.

A indústria brasileira de base florestal é reconhecida mundialmente pela excelência de suas áreas plantadas. A alta produtividade e baixa rotação frente ao mercado mundial, levou o país ao topo do *ranking* global de produtividade florestal em 2016, com uma média de 35,7 m³/ha (hectares por ano) ao ano de *Eucalyptus* plantado e 30,5 m³/ha ao ano de plantio de *Pinus*. Para assegurar a sustentabilidade, a credibilidade e o comprometimento com as questões ambientais e sociais, as empresas adotaram a certificação florestal como principal ferramenta, a mesma garante o manejo responsável seguindo os critérios pré-estabelecidos pelas normas do sistema de certificação.

4.2. Extração de celulose

A extração da celulose consiste em transformar a madeira em um material de consistência fibrosa denominado polpa ou pasta celulósica. Nesse processo, também conhecido como polpação, a lignina é fragmentada e os carboidratos são dissolvidos e convertidos em ácidos de baixa massa molar. Essa separação ocorre por meio da aplicação de energia mecânica, química ou térmica e/ou a combinação entre elas. A maior parte das fibras para a fabricação de papel (96%)

provém de espécies arbóreas, sendo uma pequena parte derivada de outras fontes como bagaço de cana, bambu e sisal. O tipo de madeira pode ser classificado de acordo com o tamanho de suas fibras, as de fibra longa (3 a 5 mm): coníferas ou *softwood*; e as de fibra curta (0,5 a 1,5 mm): folhosas ou *hardwood*.

As madeiras do tipo coníferas ou *softwoods* tem como principal característica folhas afiladas ou em forma de espinho e seus frutos não possuem casca. No Brasil, a conífera nativa mais conhecida é o pinheiro-do-paraná (*Araucária angustifolia*). Outra conífera bastante cultivada, apesar de não ser nativa, é o *pinus*, sendo o mais comum e *pinus elliottii*. Em contrapartida, as madeiras chamadas folhosas ou *hardwoods* possuem folhas alargadas, frutos com casca e flores brandas. A maioria das espécies florestais brasileiras fazem parte desse grupo, sendo, a mais utilizada na produção de papel e celulose, o eucalipto (*Eucalyptus spp.*) (Figura 5) (REMADE, 2017).



Figura 5 - Árvores de Eucalipto (*Eucalyptus spp.*)

Os processos para a extração de celulose podem ser classificados em quatro classes: processo mecânico (MP); processo termomecânico (PTM); processo semiquímico e processo químico, sendo este último mais comum.

No processo mecânico (MP) as madeiras, preferivelmente do tipo coníferas, são prensadas a úmido contra rolos giratórios de superfície abrasiva, limitando-as a uma pasta fibrosa de alto rendimento (93 a 98%) denominada pasta mecânica ou *groundwood*. Por ser um processo superficial, a separação

das fibras não é completa. Devido a oxidação da lignina residual o papel produzido tende a escurecer, o que limita sua aplicabilidade e resulta em pouco valor agregado (Navarro, 2004).

No processo termomecânico (TMP) adiciona-se à madeira em forma de cavacos uma quantidade de vapor com temperatura média em torno de 140°C, a fim de malear a lignina, passando-a do estado rígido para o estado plástico e, deste modo, facilitar o desfibramento mecânico. Esse processo ocorre em desfibradores a disco, com rendimento entre 92 a 95% e imprime uma pasta de qualidade superior à pasta mecânica, porém ainda com aplicabilidade limitada (REIS, 2013).

No processo Semi-químico ocorre a adição de uma pequena quantidade de produtos químicos que atuam como catalisadores na desfibragem. A principal característica desse sistema é o pré-tratamento com sulfito de sódio antes da desfibragem.

No processo químico “sulfito” os cavacos de madeira são tratados nos digestores com licor ácido, um combinado de compostos de enxofre e uma base. Como resultado obtêm-se uma pasta de tonalidade clara, facilmente branqueada, com rendimento entre 40 e 60%. Apesar de ainda ser deveras utilizado para confecção de papeis para imprimir e escrever, esse processo vem perdendo espaço para o processo sulfato por conta da dificuldade em recuperar os produtos químicos empregues, acarretando em grande impacto ambiental.

O processo químico “sulfato” faz uso dos mesmos produtos químicos empregados ao processo *kraft*, porém sob condições mais severas. O cozimento dos cavacos é realizado em um espaço de tempo maior e com gradiente de temperatura elevado, além de contar com a adição de soda caustica e sulfeto de sódio em grandes proporções. Como resultado, têm-se uma pasta celulósica branqueável e resistente, sem restrições ao uso (CUNHA, 2005).

O processo químico *kraft* consiste no tratamento químico de cavacos de madeira em digestores. A eles são adicionados um licor de cozimento químico (soda caustica e sulfeto de sódio) a fim de promover a dissolução da lignina para obter uma pasta celulósica de alta resistência e ampla aplicação. Ainda que possua rendimento inferior aos demais processos (50 a 60%), é o mais difundido dentro o setor e produz um tipo de pasta amplamente aplicada a papeis de alta resistência como, por exemplo, sacos para cimento e sacolas de supermercado.

4.3. Processo Químico *Kraft*

O principal objetivo do processo *Kraft* é separar a lignina das cadeias de carboidratos sem degradar excessivamente as fibras, promovendo, deste modo, além de uma pasta celulósica de alta qualidade, a possibilidade de recuperação dos produtos químicos. A primeira etapa deste processo consiste no cozimento da madeira sob a forma de cavacos em um digestor, com temperaturas entre 140 e 180°C, utilizando uma solução diluída de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) como agentes ativos, denominada licor branco, e compostos minoritários e/ou inertes como: carbonato de sódio (Na₂CO₃), sulfito de sódio (Na₂SO₃) e sulfato de sódio (Na₂SO₄). A utilização do sulfeto de sódio no licor de cozimento é uma característica intrínseca do processo *Kraft* (LOMBARDI, 2017).

Lopes (2017); Tran (2008) e Vakkilainen (2005) afirmam que entre os processos de polpação química, o método *Kraft* é o mais utilizado na indústria de papel e celulose devido a sua capacidade de lidar com uma gama de espécies de madeira e ainda assim produzir uma polpa forte e resistente, além de ser considerado economicamente viável e vantajoso devido a boa recuperação química dos componentes empregados no sistema.

Apesar de possuir vantagens sob os demais, o processo *Kraft* origina alguns subprodutos indesejados. Do ponto de vista ambiental o mais problemático é o resíduo do processamento dos cavacos no digestor. Durante o cozimento em média 40-50% do montante de madeira é dissolvido, produzindo o licor preto. Esse fluido é composto por, aproximadamente, 60% de matéria orgânica e 40% de matéria inorgânica em base seca e pequenas quantidades de produtos não processados da solubilização da lignina. Todavia, apesar de ser um subproduto complexo, este licor não apenas pode ser recuperado, como sua recuperação traz inúmeras vantagens ao sistema. Devido ao seu alto poder calorífico, o mesmo pode ser concentrado e posteriormente queimado em caldeiras de recuperação química para produção de eletricidade e vapor, de tal modo que, em fábricas mais modernas, é o suficiente para substituir o uso das concessionárias. (VAKKILAINEN, 2005; MAO, 2007).

Além do aproveitamento dos materiais orgânicos dissolvidos como combustível para produção de vapor e energia, as caldeiras de recuperação

química geram um material inorgânico fundido intitulado *smelt*, composto essencialmente por sulfeto de sódio (Na_2S) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). Os produtos do *smelt* são reaproveitados com sua dissolução para produzir licor verde que, após uma série de etapas envolvendo reações químicas e operações de separação, é convertido em licor branco na unidade de caustificação (MARKLUND, 2007).

Pode-se descrever o processo *kraft* (Figura 6) de recuperação química como um sistema cíclico, onde a recuperação dos produtos químicos está diretamente ligada a efetividade da planta industrial. A sequência inicia-se nos digestores onde obtêm-se, além da polpa celulósica, o licor preto fraco. Este fluido é submetido a uma série de evaporadores de múltiplos efeitos a fim de concentra-lo, aumentando seu poder calorífico. O licor preto é queimado nas caldeiras de recuperação química, produzindo de um lado eletricidade e vapor, doutro o resíduo intitulado *smelt*, que por sua vez é diluído na etapa de caustificação dando origem ao licor verde, o qual é tratado para recuperar o licor branco de cozimento e como consequência, obtêm-se a lama de cal. A lama de cal é calcinada e reinserida no processo na forma de óxido de cálcio, enquanto o licor branco retorna ao digestor para dar início a um novo ciclo.

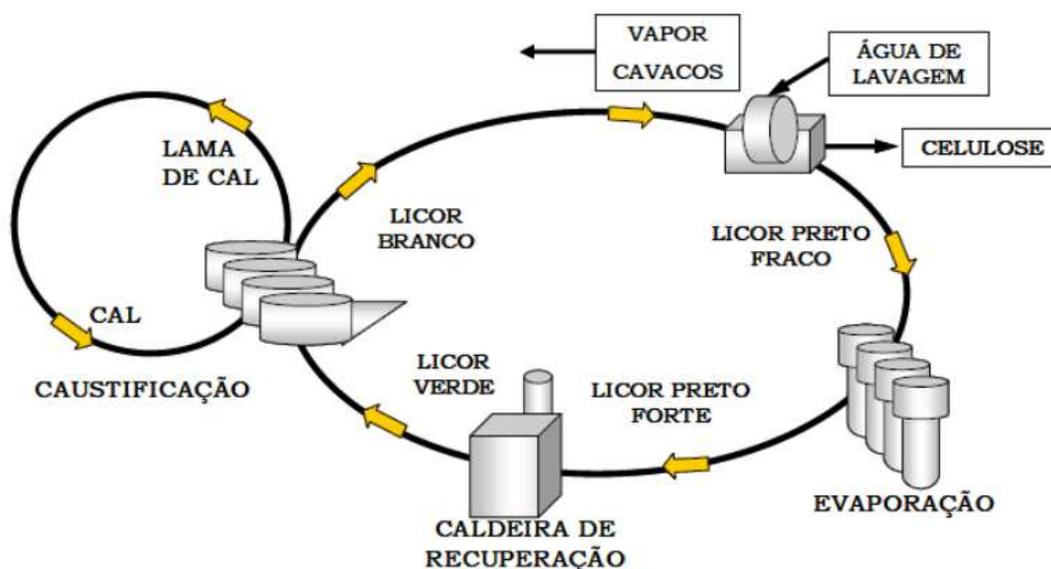


Figura 6 - Processo Kraft de produção de Celulose.

Fonte: Figuerêdo, 2009

A polpa de madeira produzida nos digestores é enviada para a fábrica de

branqueamento (linha de fibras) onde é lavada, branqueada e embalada. Estima-se que para cada tonelada de celulose produzida, o processo *kraft* produz cerca de 10 toneladas de licor preto fraco, elevando-o ao patamar dos combustíveis de maior potencial (GIGLIO, 2018).

Todas as etapas que compõem este processo são descritas a seguir.

4.3.1. Digestores

Os digestores consistem em reatores químicos cuja finalidade é processar os cavacos de madeira de modo a extrair a polpa celulósica através do cozimento químico. O licor de cozimento *kraft* ou licor branco é composto por sulfeto de sódio (Na_2S) e hidróxido de sódio (NaOH) em sua maioria. A carga de álcali ativo (AA) e a temperatura de cozimento são definidas conforme o grau de deslignificação (número *Kappa*) e da configuração do digestor. Os digestores podem ser divididos em duas classes: contínuos e descontínuos (REIS, 2013).

Os digestores do tipo contínuo caracterizam-se por um reator tubular vertical, onde a reação de deslignificação dos cavacos ocorre sob altas temperatura e pressão. No interior do equipamento coexistem as fases sólida, líquida e vapor (CORREIA, 2017).

O processamento dentro desses digestores divide-se nas seguintes etapas:

- I. Impregnação: consiste em preparar os cavacos para emergir mais rapidamente no licor branco, a fim de aumentar o rendimento e reduzir a produção de rejeito, além da remoção dos gases não condensáveis. Essa etapa ocorre com temperatura em torno de 103°C ;
- II. Cozimento: na etapa de cozimento o material é aquecido gradativamente até atingir $160\text{-}175^\circ\text{C}$ para que se processe as reações de deslignificação;
- III. Lavagem: nesta fase, celulose sob forma de pasta, denominada polpa celulósica, e licor negro são obtidos. Com a lavagem ocorre o resfriamento dos materiais para uma faixa de $60\text{-}80^\circ\text{C}$.

Assim como os digestores contínuos, os digestores descontínuos ou em batelada também operam em etapas (SANTOS, 2005). São elas: carregamento: os cavacos de madeira junto com o licor de cozimento são carregados no vaso;

aquecimento: a adição de vapor à mistura cavaco/licor provoca o aquecimento até a temperatura ideal de cozimento; repouso: na etapa de repouso mantém-se a mistura no interior do vaso até completado o cozimento; descarga: ao final do cozimento a pressão residual é usada para a descarga da polpa, a qual segue para tanques de estocagem sob pressão atmosférica.

A fim de obter um sistema mais flexível, isto é, que se adeque a todos os tipos de madeira, muitas indústrias apostam na combinação entre o processo de digestão contínua e o de batelada garantindo assim um range de aplicabilidade maior e com melhor rendimento (HOCKING, 2006). Ao final deste processo a polpa celulósica é encaminhada para a lavagem e depuração. Após a etapa de lavagem ocorre a descarga do material, havendo a separação da polpa celulósica do licor preto. A polpa segue para na linha de fibras, onde passa por uma série de processos até a expedição do produto final, enquanto que o licor preto segue para a linha de recuperação química.

4.3.2. Evaporadores de múltiplos efeitos

Nessa etapa, o licor preto gerado no digestor, denominado licor preto fraco, é enviado à um sistema de evaporadores de múltiplo efeito com o intuito de aumentar seu teor de sólidos, dando origem ao licor preto forte (FIGUEIRÊDO, 2009). Esse fluido é composto por materiais dissolvidos resultantes da solubilização da lignina e os químicos utilizados durante o tratamento.

O licor preto fraco normalmente apresenta um teor de sólidos em torno de 14 a 17%, onde o principal componente é água. A concentração do licor preto em evaporadores de múltiplo efeito é realizada utilizando vapor de baixa pressão. Nessa configuração o evaporado gerado em cada efeito é condensado no seguinte devido a troca de calor com o licor alimentado naquele efeito. A diferença de pressão entre os efeitos é distribuída de modo que a pressão em cada evaporador seja maior que a do estágio seguinte e menor que o anterior. Como consequência da baixa pressão de operação do sistema a temperatura de ebulição do solvente diminui, possibilitando que vapor e energia sejam aproveitados e o consumo de vapor reduzido (CAMPOS, 2009; PAULA, 2017).

Os evaporadores de múltiplo efeito são amplamente utilizados nas

indústrias de papel e celulose devido, principalmente, à economia de vapor atrelada a eles. Esse sistema pode ser caracterizado por arranjos em contracorrente, cocorrente ou misto, que é a combinação dos dois. A escolha da configuração adequada depende das características atreladas ao produto, como a capacidade de incrustação, corrosão e formação de espuma (PASSINI, 2017). Ao final dessa etapa boa parte da água é retirada, podendo ser reutilizada em outras etapas do processo, tais como lavagem da polpa nos digestores e lavagem da lama de cal, na caustificação. Após a evaporação o poder calorífico do licor é elevado consideravelmente, de modo que ele possa ser utilizado como combustível nas caldeiras de recuperação. O licor preto forte na saída dos evaporadores deve possuir teor de sólidos superior 70% para que quando injetado na caldeira ocorra a ignição imediata e continue a queimar com a matéria orgânica como força motriz. (PASSINI, 2017; PAULA 2017)

4.3.3. Caldeira de recuperação química

A caldeira de recuperação comporta-se de duas maneiras: como caldeira propriamente dita e como reator químico. Por um lado, a queima dos compostos orgânicos presentes no licor preto proporciona a liberação de energia térmica que, por sua vez, gera vapor superaquecido. Por outro, comporta-se como um reator químico, recuperando parte do licor preto através da redução química do sulfato de sódio (Na_2SO_4) em sulfeto de sódio (Na_2S). A caldeira de recuperação química requer inúmeros esforços por ser peça chave do ciclo de recuperação *kraft*, ela, sozinha, representa cerca de 20% dos custos de instalação em uma fábrica de papel e celulose (PASSINI, 2017; HUPA, 2007).

No cenário mundial cerca de 1,3 bilhão de toneladas de licor preto fraco são processadas a cada ano para recuperar 50 milhões de toneladas de produtos químicos e produzir 700 milhões de toneladas de vapor de alta pressão, isto faz com que licor preto seja classificado como o quinto combustível mais importante do mundo (GLIGIO, 2018; MARKLUND, 2007).

A Figura 7 representa um esquema típico de caldeira de recuperação química. A parte superior representa a região dos acessórios (superaquecedores, balões e economizadores) ou região de transferência convectiva, enquanto a parte inferior esquerda representa a fornalha, ou zona de

combustão do licor. A seção que delimita a fronteira entre a fornalha e a região dos acessórios é denominada “nariz da caldeira”.

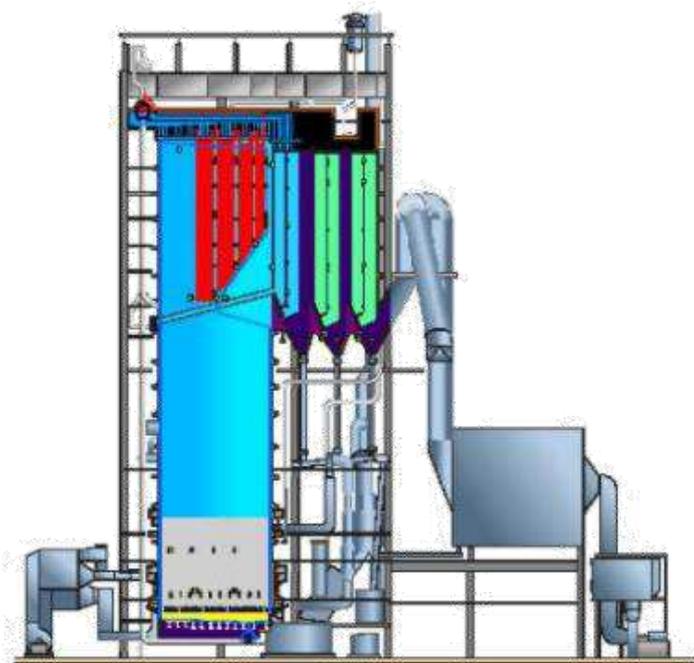


Figura 7 - Esquema típico de uma caldeira de recuperação química.

Fonte: Ferreira, 2013.

A principal função da caldeira é recuperar o sulfeto de sódio presente no licor preto através da sua combustão em uma atmosfera deficiente de oxigênio, utilizando o carbonato originado na pirólise dos compostos orgânicos como agente redutor (PAULA, 2017). Antes de ser queimado, o licor preto é misturado com cinzas da combustão da própria caldeira, com o intuito de repor a sulfidez. Ao longo da seção da fornalha encontram-se distribuídas entradas de ar de combustão, são elas: ar primário, secundário, terciário e, em modelos de caldeiras mais modernas, ar quaternário. Cada uma das entradas de ar desempenham um papel específico no processo de queima dentro da caldeira. A combustão do licor está dividida em três etapas: secagem, pirólise e combustão do carbonizado. O licor, com teor de sólidos acima de 60%, é pulverizado na forma de gotículas no interior da fornalha entre as entradas de ar primário e ar secundário. A secagem do licor, isto é, a retirada da umidade remanescente, ocorre no entorno da pulverização (FERREIRA, 2013).

Após a “secagem” tem-se a etapa de pirólise ou volatilização. Nesta fase a

matéria orgânica de baixo peso molecular intrínseca do licor é degradada por meio de reações irreversíveis sob temperaturas elevadas. A terceira e última etapa corresponde a combustão heterogênea, dividida em duas regiões. A primeira, acontece logo acima da alimentação de licor preto na fornalha, favorecendo a formação de gases de combustão devido a queima da matéria orgânica de baixo peso molecular. A segunda região é denominada camada externa do leito carbonizado ou camada ativa, nela ocorrem as reações de redução dos compostos químicos com liberação de energia, originando o fundido inorgânico que se deposita no fundo da fornalha, o *smelt* (PASSINE, 2010; REIS, 2013).

4.3.4. Caustificação do licor verde

A unidade de caustificação (Figura 8) é ímpar dentro do ciclo de recuperação *Kraft*, além de ser uma etapa vital nas fábricas de papel e celulose. Nela ocorre a recuperação do licor branco utilizado no cozimento dos cavacos de madeira no digestor a partir do fundido inorgânico gerado nas caldeiras de recuperação e da cal, recuperada nos fornos de calcinação.

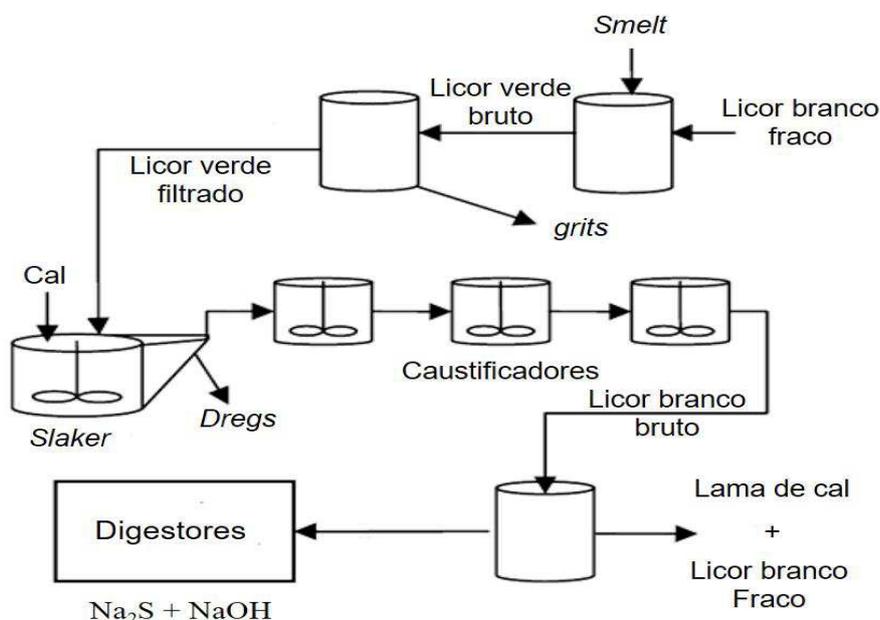


Figura 8 - Esquemático da unidade de caustificação do licor verde.

Fonte: FIGUEIRÊDO, 2012

Um dos principais parâmetros de medição deste sistema é a eficiência da caustificação (EC), a qual pode ser diretamente afetada por adversidades como: alterações na quantidade e/ou qualidade da cal, tamanho do particulado, concentração dos componentes sulfetados no licor verde, temperatura das reações e intensidade de mistura dentro dos reatores de caustificação (ANDREOLA, 2011). Embora seja difícil de determinar um valor ideal para dosagem da cal, o controle e monitoramento dessa variável é imprescindível para alcançar um sistema estável e eficaz, pois ela está diretamente atrelada ao valor de EC (ALLISON, 2011; GREEN E HOUGH, 1998).

A etapa de caustificação inicia-se após a saída da seção das caldeiras de recuperação, com o intuito de maximizar a conversão do carbonato de sódio em hidróxido de sódio, para recuperação do licor branco de cozimento (TRUNG, 2012). O *smelt*, resíduo inorgânico das caldeiras, é armazenado em um tanque de dissolução e posteriormente diluído com a água de lavagem da lama de cal, que retorna ao processo após uma série de operações, dando origem ao licor verde bruto. A Tabela 1 mostra algumas composições típicas do *smelt* segundo estudos realizados por Marklund *et al.* (2007).

Tabela 1 - Composição do *Smelt* segundo Marklund *et al* (2007).

Caso	Na ₂ CO ₃	Na ₂ S	Na ₂ SO ₄	C
1	75,9	15,8	0,032	8,2
2	82,8	6,3	0,013	10,9
3	67,5	25,9	0,052	6,6
4	73,1	15,4	0,015	11,5
5	78,3	16,4	0,033	5,2

O licor verde bruto é submetido a uma bateria de filtros em série, a fim de remover compostos insolúveis oriundos do processo de combustão do licor preto que não foram totalmente processados nas caldeiras, denominado *dregs*. Simultaneamente à extração do material fundido tem-se a parcela de carbono não queimado, que, junto com o *smelt* é enviado para um tanque de dissolução (REIS, 2013). O licor verde filtrado, composto majoritariamente por Na₂CO₃ e Na₂S alimenta os reatores de apagamento (*slakers*). Nesses equipamentos o óxido de cálcio (CaO) reage com a água (H₂O) dando origem ao hidróxido de

cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Como o objetivo do sistema de caustificação é produzir licor branco para alimentação do digestor, a operação deste depende da determinação de algumas variáveis características fundamentais no sistema tais como:

- **Álcali total titulável (TTA):** soma dos sais de sódio (Na_2CO_3 , NaOH e Na_2S) no licor verde filtrado e no licor branco recuperado. Os valores de TTA são definidos pela configuração do digestor; os valores típicos compreendem 110 – 140 g/L de base de Na_2O . A quantidade de TTA mantém-se constante ao longo do processo, isto porque a medida que a reação de caustificação se desenvolve, a maior parte do carbonado no licor verde é convertida em moles equivalentes de hidróxido de sódio (GIGLIO, 2018).
- **Álcali efetivo (AE):** caracteriza os produtos químicos capazes de produzir álcali sob condições de polpação. Este valor é utilizado para o cálculo da quantidade de licor branco necessário para processar os cavacos de madeira no digestor. Os valores característicos de AE são de 100 a 110 g/l de Na_2O (GIGLIO, 2018; SETHURAMAN, 1996).
- **Álcali ativo (AA):** são os compostos ativos no processo. O valor de AA requerido por dia dita a quantidade de licor branco demandando na etapa de caustificação. Os valores típicos encontram-se entre 85 e 95 g/L de Na_2O (BAJPAI, 2016).
- **Sulfidez (S):** caracterizada por predizer a quantidade de Na_2S necessária na etapa de cozimento, determinada pela operação do digestor (SANCHEZ, 2000). Os valores alvos para sulfidez nos licores verde e branco encontram-se entre 20 e 40%. A presença do sulfeto de sódio (Na_2S) no licor branco evita uma maior degradação na cadeia de carboidratos da polpa, isto porque age como agente controlador da concentração de soda cáustica na fase de impregnação dos cavacos (BAJPAI, 2016).

- **Eficiência de caustificação (CE):** determina o quanto de Na_2CO_3 está sendo convertido em NaOH e, conseqüentemente, o quão bom comporta-se o processamento da caustificação. De acordo com Sanchez (2000) para se obter um valor acertado de CE, a quantidade de NaOH no licor branco deve ser corrigido para a quantidade de NaOH no licor verde. A eficiência de caustificação é geralmente entre 80 e 90%.
- **Causticidade:** é usado para apontar a quantidade de NaOH no licor verde bruto, antes de passar pelos reatores de apagamento e caustificação. Os valores típicos para a causticidade no licor verde está ente 5 e 20% (GIGLIO, 2018).

A Tabela 2 encontra-se os termos característicos para análise dos licores.

Tabela 2 - Termos característicos para análise dos licores.

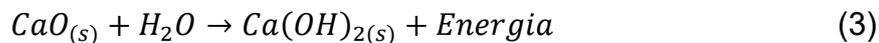
Nome	Termo	Definições
Álcali total titulável	TTA	$[\text{NaOH}] + [\text{Na}_2\text{CO}_3] + [\text{Na}_2\text{S}]$
Álcali Ativo	AA	$[\text{NaOH}] + [\text{Na}_2\text{S}]$
Álcali Efetivo	AE	$[\text{NaOH}] + 1/2[\text{Na}_2\text{S}]$
Sulfidez	S	$100x[\text{Na}_2\text{S}]/\text{TTA}$
Causticidade	CE	$100x[\text{NaOH}]/([\text{NaOH}] + [\text{Na}_2\text{CO}_3])$

Como padrão pré-estabelecido, as fábricas expressam a concentração dos álcalis nos licores utilizando a relação estequiométrica baseada nas massas moleculares dos compostos, mais comumente em termos de hidróxido de sódio (NaOH) ou óxido de sódio (Na_2O), como é exemplificado nas Equações abaixo.

$$\text{Fator de conversão} = \frac{\text{Massa molar do composto}}{\text{Massa molar do Na}_2\text{O}} \quad (1)$$

$$\text{Concentração} = \frac{\text{Concentração do composto}}{\text{Fator de conversão}} = \left[\frac{\text{g Na}_2\text{O}}{\text{L}} \right] \quad (2)$$

Nos reatores de apagamento (*Slakers*) é adicionado óxido de cálcio (CaO), que reage quase que instantaneamente com a água, formando o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) com liberação de energia, como mostra a reação abaixo:



Devido à alta reatividade da cal, a reação deve ser realizada com excedente teórico de aproximadamente 5% para que o equilíbrio seja deslocado. Com o processamento da reação, é recorrente o acúmulo de elementos não processáveis como areia, calcário e óxido de ferro, óxido de magnésio, elementos silicatados, provenientes da cal recuperada nos fornos de calcinação. Essas impurezas, denominadas *grits*, são retiradas em sua maioria do processo por intermédio de um clarificador acoplado aos reatores de apagamento (Figura 9) (VAKKILAINEN, 2005).

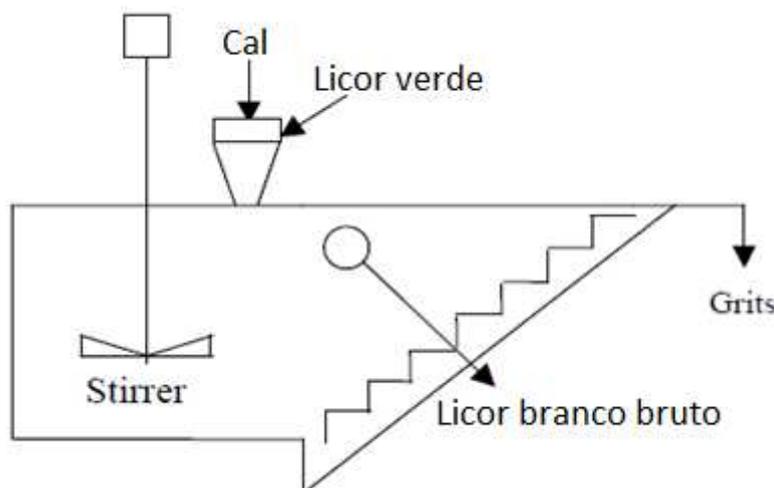
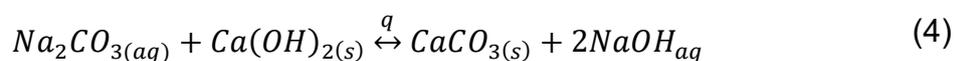


Figura 9 - Reator Slaker.

Fonte: ANDREOLA, 2007

Após a saída dos reatores de apagamento o produto formado reage com o carbonato de sódio (Na_2CO_3) presente no licor verde, para produzir soda cáustica ($NaOH$) e carbonato de cálcio ($CaCO_3$) como mostra a Equação 4:



A fim de aumentar o tempo de residência dispõe-se de tanques caustificadores em série, de modo que a reação proceda até atingir a conversão máxima necessária. Por esta tratar-se de uma reação reversível, ela diminui notadamente conforme aproxima-se do equilíbrio. A mesma pode atingir conversões em torno 85%, a depender da concentração de álcali total titulável e da sulfidez do licor verde. É comum nas fábricas operar com eficiências de caustificação (Equação 5) abaixo de 5% do limite máximo teórico determinado pela curva de *Goodwin* (Figura 10).

$$CE = \frac{NaOH \text{ (menos } NaOH \text{ do licor verde)}}{NaOH \text{ (menos } NaOH \text{ do licor verde)} + Na_2CO_3} \times 100 \quad (5)$$

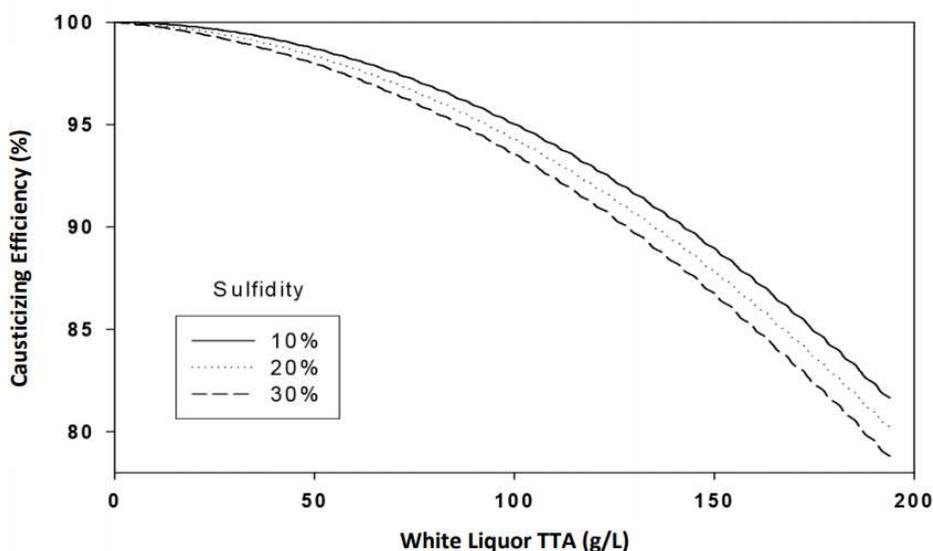


Figura 10 - Curva de *Goodwin*: efeito do ATT na CE em sulfidez diferentes.

Fonte: REN, 2014.

A curva de *Goodwin* é usada para descrever o CE mais alto possível em uma determinada condição. Na planta de caustificação, é desejado alcançar um CE muito próximo do valor teórico, visto que os sistemas contendo Na_2CO_3 não reagido ou carga morta no licor branco recuperado reduzem a eficiência dos equipamentos do processo. Além disso, pode ser necessário o uso de licor branco de reposição adicional no digestor se houver uma diminuição significativa do rendimento de NaOH na caustificação. Entretanto, para qualquer TTA, sempre haverá um limite superior de CE para evitar que evite sistemas

sobrecarregados (REN, 2014).

De acordo com Farnood (2010) e Trung (2015) a carga morta de carbonato de cálcio é outro fator determinante para CE no sistema. A calagem excessiva origina um fenômeno denominado “*overliming*”, caracterizado pela adição de cal a mais do que o necessário para uma quantidade determinada de licor verde. Esse evento pode causar um conjunto de anomalias operacionais, como baixas taxas de sedimentação da lama de cal, cal livre no licor branco, diminuição da eficiência dos evaporadores, entupimentos dos filtros, baixa eficiência térmica dos fornos de calcinação, entre outros. O aspecto mais crítico na operação de caustificação é manter a relação ideal entre cal e licor verde filtrado que alimentam os reatores.

A análise da sulfidez também desempenha um papel importante na eficiência de caustificação, visto que quanto menor a quantidade de Na_2S em relação ao Na_2CO_3 no licor verde, maior será a formação de NaOH , já que carbonato de sódio é convertido em soda na reação de caustificação. Trabalhar com sulfidez elevada pode trazer vantagens como menor requerimento da caustificação e fornos de calcinação, aumento do fluxo de *smelt* e diminuição do teor de compostos clorados no ciclo. Em contrapartida, pode ocorrer o aumento da corrosão nos equipamentos, redução da produção de vapor e aumento da emissão de SiO_2 nas caldeiras de recuperação (TRAN E VILLAROEL, 2015; LOMBARDI, 2017).

4.3.5. Calcinação

Os fornos rotativos são equipamentos amplamente empregadas na indústria química, caracterizados por conduzir materiais sob altas temperaturas em processos contínuos. Nas indústrias de papel e celulose, os fornos rotativos são utilizados para calcinar a lama de cal formada na etapa de caustificação. Este equipamento tem como característica uma longa estrutura cilíndrica levemente inclinada que gira em torno do seu próprio eixo sob baixas rotações (Figura 11). Pode, ainda, ser definido como a junção de um trocador de calor e um reator químico, devido ao fato de que se por um lado o forno aquece a lama à temperatura de calcinação, por outro a converte em óxido de cálcio (CaO) com elevado grau de pureza (FARDINI, 2010; KARAMARKOVI, 2013).

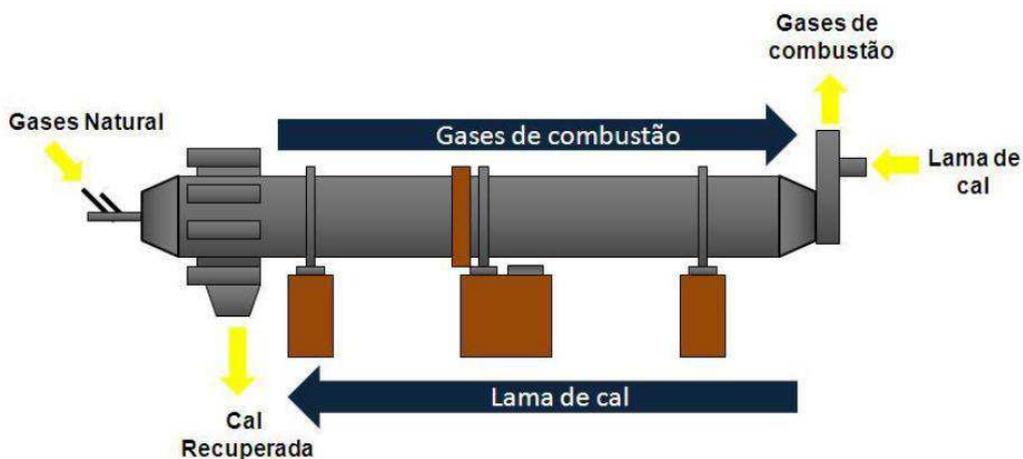
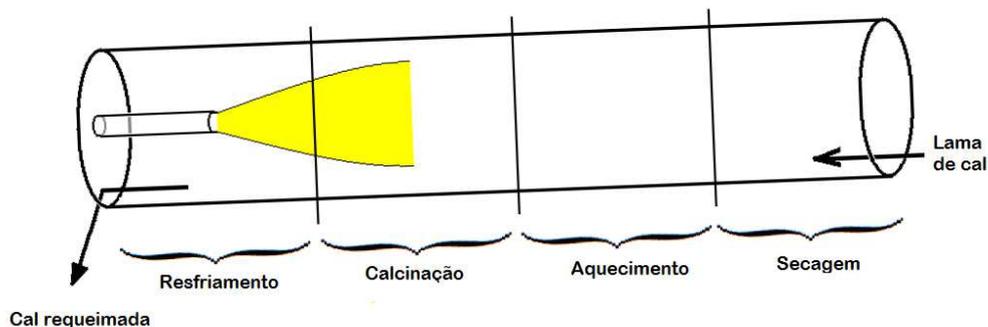


Figura 11 - Forno rotativo de cal.

O forno de cal pode ser dividido em quatro estágios: secagem, aquecimento, calcinação e resfriamento, como mostra a Figura 12. Desde modo, os fornos podem ser seccionados em quatro zonas funcionais, as quais representam os estágios em que através da combustão de gás natural – ou outro combustível – obtém-se o calor necessário para reação calcinação (Equação 6) na qual a lama de cal (CaCO_3) é convertida em óxido de cálcio (CaO). O processo de calcinação geralmente possui alta eficiência (85-95%), por esse motivo a cal é reutilizada na unidade de caustificação do licor verde (REIS, 2013).



Figura 12 - Esquemático do forno de cal dividido por regiões.



Fonte: adaptado, FARDINI, 2010.

De acordo com Farnadi (2010) a etapa de secagem inicia-se logo após a alimentação da lama, e é constituída por correntes metálicas que propiciam uma troca de calor mais eficiente para a evaporação da água, além disso minimizam a perda de pó de cal pelo arraste com os gases de combustão. Essa configuração é capaz de secar a lama aumentando seu teor de sólidos de 75 até 95%.

Na segunda etapa, aquecimento, ocorre a elevação gradativa da temperatura da lama até a temperatura de calcinação. A reação de calcinação propriamente dita ocorre apenas na terceira etapa, na qual o gás dióxido de carbono é liberado e óxido de cálcio começa a ser formado. Nesta fase, a temperatura é mantida entre 850°C e 900°C, para que a reação de calcinação seja completada. Esta zona corresponde em aproximadamente 1/3 do comprimento total do forno (VENKATESH, 1992).

Na quarta e última etapa, o resfriamento, as pelotas de cal quente passam sob o queimador e seguem para a descarga do forno, onde vão esfriar a partir da troca térmica com o fluxo de ar secundário da entrada, aumentando a eficiência (GREEN; HOUGH, 1992). Os queimadores dos fornos de cal geralmente possuem estágios diferentes, os quais são utilizados para misturar ar primário e combustível a fim de produzir os padrões de chama necessários.

5. MODELAGEM E SIMULAÇÃO

5.1. *Aspen Plus*

A fase de implementação de um processo químico requer bastante atenção e cuidado, além de concentrar esforços em estudos da área e conhecimento de *software*. Em qualquer modelagem matemática, simulação ou análise, o objetivo é prever o desempenho de um dado processo de acordo com suas características. Para isso, muitas técnicas computacionais podem ser empregadas por meio da utilização de ferramentas de simulação (EDEN, 2012). Com o desenvolvimento tecnológico e a difusão da informação, são desenvolvidos *softwares* cada vez mais aprimorados que visam prever com precisão o comportamento dos processos químicos. Uma das ferramentas mais utilizadas na engenharia química é o simulador de processos *Aspen Plus* da *Aspen Technology, Inc* (SILVA, 2017).

O *Aspen Plus* é um simulador no estado estacionário que utiliza equações de balanço de massa e energia, propriedades termodinâmicas e cinética de reações com um enorme banco de dados, informações de componentes e reações químicas, além de viabilizar o equacionamento e dimensionamento de equipamentos (JÚLIO, 2008). Além dos compostos disponibilizados em seu banco de dados, é possível a adição de novos componentes com a inclusão de suas propriedades. Uma das maiores características do *Aspen Plus* é possibilitar ao usuário responder questões em um curto espaço de tempo à um pequeno esforço computacional, através da modelagem quantitativa do processo que lança *insights* de como encontra-se seu desempenho. Este simulador permite que o usuário execute análises das variáveis-chaves do sistema modificando condições de entrada e/ou operação, para avaliar como o mesmo comporta-se frente a cenários diversos.

5.2. Modelagem do Processo

A modelagem e simulação do processo de Caustificação foi realizada utilizando o *software Aspen Plus* da *Aspen Technology, Inc*. O primeiro passo para iniciar uma modelagem consiste em definir os componentes envolvidos no processo e classificá-los de acordo com suas características.

Sabe-se que para qualquer simulação é imprescindível a escolha correta do método termodinâmico, pois é ele quem determinará o quanto o sistema desvia-se da idealidade e o quão bom é o ajuste dos seus dados. Sem dúvida, é a etapa mais crítica do desenvolvimento de qualquer processo químico. Essa escolha baseia-se nas características do sistema, como o tipo de espécies químicas envolvidas e faixa de pressão de operação. Como os compostos utilizados no processo em estudo são, em sua maioria, sólidos convencionais, definiu-se o modelo SOLIDS como o que melhor representa o sistema, isto por ser específico para modelagens envolvendo sólidos em geral e/ou processos metalúrgicos. O SOLIDS utiliza o modelo de coeficiente de atividade constante, o qual é indicado para processos onde a fase líquida e sólida podem coexistir. Além disso, utiliza as correlações de Barin para o cálculo da energia livre de Gibbs, entalpia, entropia e capacidade térmica.

A Tabela 3 mostra todos os componentes envolvidos nesse sistema, bem como suas classificações.

Tabela 3 - Componentes presentes na simulação do processo de Caustificação.

Componente	Fórmula	Tipo
Água	H ₂ O	Convencional
Carbonato de Cálcio	CaCO ₃	Sólido
Carbonato de Magnésio	MgCO ₃	Sólido
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	Sólido
Dióxido de silicone	SiO ₂	Sólido
Hematita	Fe ₂ O ₃	Sólido
Hidróxido de Cálcio	Ca(OH) ₂	Sólido
Hidróxido de Sódio	NaOH	Sólido
Hidróxido de Magnésio	Mg(OH) ₂	Sólido
Óxido de Cálcio	CaO	Sólido
Óxido de magnésio	MgO	Sólido
Sulfeto de Sódio	Na ₂ S	Sólido
Sulfato de Sódio	Na ₂ SO ₄	Sólido

Definiu-se ainda a classe das correntes de processo como MIXCISOLID, a qual comporta a presença de componentes em estado líquido, gasoso e sólidos

convencionais, isso para assegurar que todas as reações químicas presentes no sistema ocorram de maneira acertada.

Ainda que seja uma etapa essencial incorporada à indústria de extração de celulose e produção de papel, poucos trabalhos foram desenvolvidos com foco na modelagem fenomenológica em estado estacionário desse processo. Felizmente, baseando-se em dados reais de operação, dados encontrados da literatura em conjunto com o modelo cinético para a reação de caustificação (ANDREOLA, 2007) foi possível a realização deste trabalho.

O artigo publicado por Andreolla (2007) apresenta valores de energia de ativação e constantes de velocidade para a reação de caustificação. Com base nesses dados foi possível simular a operação dos tanques caustificadores de modo a alcançar resultados reais de planta. A Tabela 4 mostra as reações utilizadas bem como suas respectivas leis de velocidade.

Tabela 4 - Leis de velocidade.

Reação	Lei de Velocidade
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH}$	$R_2 = [k_2][\text{Na}_2\text{CO}_3][\text{Ca}(\text{OH})_2]$
$\text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$	$R_3 = [k_{-2}][\text{CaCO}_3][\text{NaOH}]$

As cinéticas das reações de ordem global igual a dois foram implementadas utilizando a Lei de Arrhenius, as energias de ativação (E_a) e as constantes de velocidade (k) usadas foram:

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos.

	E_a (cal/mol)	k ($\text{m}^3\text{Kmol}^{-1}\text{h}^{-1}$)
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH}$	6494,22	0,997
$\text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$	5494,44	$2,71 \times 10^{-5}$

A reação de hidratação da cal (CRIADO, 2014), bem como as reações secundárias envolvendo o óxido de magnésio foram simuladas em um reator de rendimento, estimando com base em dados da literatura e de operação as

conversões alcançadas pelos componentes. A tabela 6 mostra as reações consideradas bem como suas conversões.

Tabela 6 - Conversão utilizada dos reatores de apagamento.

	Conversão %	Componente
$CaO_{(s)} + H_2O \rightarrow Ca(OH)_{2(s)} + energia$	95	CaO
$MgO_{(s)} + H_2O \rightarrow Mg(OH)_{2(s)}$	85	MgO
$Na_2CO_{3(aq)} + Mg(OH)_{2(s)} \overset{q}{\leftrightarrow} MgCO_{3(s)} + 2NaOH_{at}$	85	Mg(OH) ₂

5.2.1. Otimização

Sabe-se que a relação entre a alimentação do óxido de cálcio e licor verde nos reatores de apagamento é uma variável determinante na eficiência do processo. A fim de otimizar essa entrada, de modo que a razão ótima entre óxido de cálcio (CaO) e licor verde filtrado (LVF) seja atendida, adicionou-se uma rotina de otimização com o intuito de determinar a quantidade correta de cal que deve ser adicionada aos reatores através da minimização de uma função objetivo formulada. Para isto definiu-se:

$$\frac{CaO1}{LVF1} = \frac{CaO2}{LVF2} = 71 \quad (1)$$

$$\frac{CaO1}{LVF1} - 71 = 0 \quad (2)$$

$$\frac{CaO2}{LVF2} - 71 = 0 \quad (3)$$

Onde, CaO1 e LVF1 correspondem as entradas de óxido de cálcio e licor verde filtrado no reator de apagamento (*slaker*) da linha um. De modo análogo, CaO2 e LVF2 representam o óxido de cálcio e o licor verde filtrado, respectivamente, no *slaker* da segunda linha. O valor de 71 kg/m³ foi pré-definido como razão ideal de alimentação.

Como resultado formulou-se a seguinte função objetivo:

$$\left[\left(\frac{\text{CaO1}}{\text{LVF1}} - 71 \right) - \left(\frac{\text{CaO2}}{\text{LVF2}} - 71 \right) \right] \rightarrow 0 \quad (4)$$

A Equação 4 foi implementada no *software* e através do método de otimização BOBYQA (*Bound Optimization by Quadratic Approximation*) foi possível determinar o mínimo dessa função. De acordo com Powell (2009) o método BOBYQA soluciona problemas de otimização restrita livre de derivadas para função objetivo. Ele se caracteriza por ser um algoritmo iterativo usado para encontrar o mínimo de uma função $F(x)$, $x \in \mathbb{R}^n$, sendo F especificada como uma *black box* (caixa preta) que retorna o valor de $F(x)$ para qualquer x possível. Cada iteração utiliza uma aproximação quadrática de Q a F que satisfaça $Q_{(ij)} = F_{(ij)}$, onde os pontos de interpolação ij são refinados automaticamente, promovendo uma boa independência linear nas condições de interpolação.

Para que essa condição de razão ideal fosse alcançada variou-se a corrente de entrada de óxido de cálcio de *make-up* e sua fração de entrada em cada reator. Assim, sempre que algum parâmetro do sistema for alterado, tanto a entrada de CaO quando a razão de alimentação dos reatores é reajustada até encontrar um novo mínimo da função. Deste modo foi possível determinar a quantidade necessária de CaO para que a razão pré-estabelecida fosse obedecida, tornando o processo mais eficiente.

5.3. Simulação do processo

O sistema sob investigação compreende um processo contínuo com reciclo. Antes de dar início a simulação propriamente dita, fora necessário adotar algumas considerações, são elas:

1. Considerou-se apenas os principais componentes do *smelt*;
2. A parcela de carbono não reagida na caldeira foi desconsiderada;

Os pontos de 1 e 2 foram adotados pois analisou-se que as impurezas, bem como os componentes minoritários presentes no *smelt*, incluindo a parcela de carbono não reagido, são irrelevantes no processo por não oferecerem influência alguma sobre ele. Feitas as considerações necessárias, a Figura 13 representa o fluxograma completo da planta de caustificação simulada em *Aspen*

Plus.

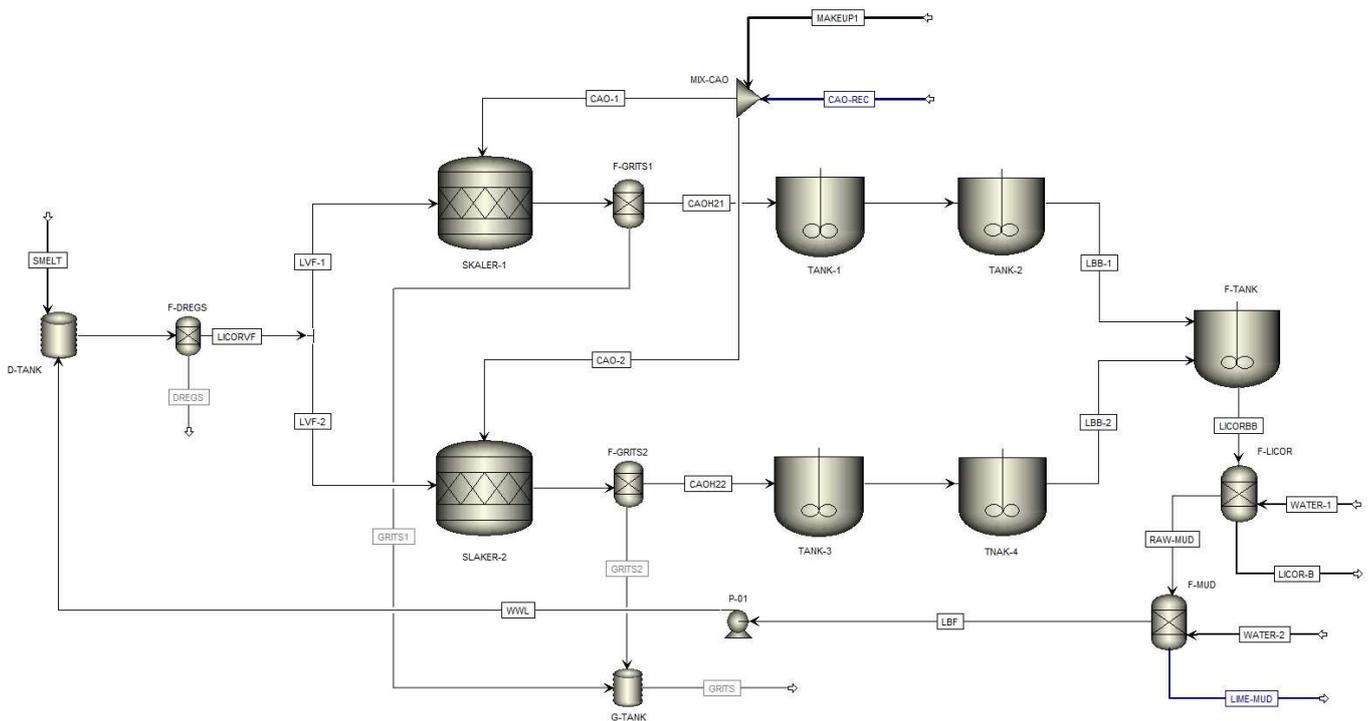


Figura 13 - Fluxograma do processo de Caustificação modelado em *Aspen Plus*.

A etapa seguinte consistiu em modelar os equipamentos que compõem a planta de acordo com suas especificações e características. Têm-se abaixo um apanhado geral dos modelos considerados na modelagem e simulação, descrevendo todos os blocos utilizados no processo, bem como suas aplicações específicas.

O modelo de reator Rstoic – reator de rendimento - foi utilizado para modelagem dos seguintes blocos:

- SLAKER-1: simula a reação hidratação da cal (reação de extinção); reação de hidratação do óxido de magnésio e sua posterior carbonatação na linha 1.
- SLAKER-2: simula a reação hidratação da cal (reação de extinção); reação de hidratação do óxido de magnésio e sua posterior carbonatação na linha 2.

O modelo de reator RCSTR (reator de retromistura) foi utilizado para

modelagem dos seguintes blocos:

- TANK-1: simula as reações, direta e reversa, de caustificação na linha 1;
- TANK-2: simula as reações, direta e reversa, de caustificação na linha 1;
- TANK-3: simula as reações, direta e reversa, de caustificação na linha 2;
- TANK-4: Simula as reações, direta e reversa, de caustificação na linha 2;
- F-TANK: simula as reações direta e reversa de caustificação até atingir a conversão desejada, unindo as linhas de produção 1 e 2.

Para a modelagem dos filtros presentes no processo fez-se uso do modelo SEP, representado pelos seguintes blocos:

- F-DREGS: simula o processo de filtração do licor verde bruto, separando as impurezas (*dreg's*) do licor verde;
- F-GRITS1: simula o processo de filtração dos *grits* na linha 1;
- F-GRITS2: simula o processo de filtração dos *grits* na linha 2;
- F-LICOR: simula o processo de filtração do licor branco bruto, separando-o em licor branco e lama de cal bruta;
- F-MUD: simula o processo de filtração da lama de cal bruta, separando-a em lama de cal e licor branco fraco;

O modelo MIXER foi utilizado para modelar os seguintes blocos:

- D-TANK: simula o tanque de dissolução do *smelt* proveniente da caldeira de recuperação com o licor branco fraco;
- G-TANK: representa o tanque de retirada dos *grits* para o aterro sanitário;
- MIX-CAO: representa a dosagem de cal (*make-up*) total que alimenta os reatores de apagamento e a de cal recuperada dos fornos de calcinação para cada linha de caustificação.

O modelo FSpliter foi utilizado para representar o bloco S1, que simula a divisão da corrente de licor verde filtrado para as linhas 1 e 2. Por fim, o modelo PUMP foi utilizado para modelar a bomba P01 que representa o transporte do licor branco fraco para o tanque de dissolução.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros operacionais utilizados para modelar os reatores de apagamento (*slakers*), os reatores de caustificação e os tanques caustificadores.

Tabela 7 - Dados operacionais dos Reatores de ambas as linhas de caustificação.

Equipamentos	Temperatura (C°)	Pressão (atm)	Tempo de residências (horas)	Capacidade (m ³)
SLAKER1	103,6	1,0	-	48
SLAKER2	102,4	1,0	-	30
R1	91,5	1,0	0,983	110
R2	99	1,0	0,976	110
R5	102,4	1,0	0,297	80
R6	101	1,0	0,793	80
RT	103	1,0	1,401	300

A Tabela 8 apresenta a composição de *smelt* resultante da operação na caldeira de recuperação e utilizada na carga da unidade de caustificação.

Tabela 8 - Composição de Smelt.

Compostos	Composição W%
Na ₂ S	0,2087
Na ₂ CO ₃	0,01978
Na ₂ SO ₄	0,7714

Na Tabela 9 encontra-se as composições mássicas de alimentação dos reatores de apagamento em ambas as linhas.

Tabela 9 - Composição na carga dos reatores.

Compostos	Licor verde	Cal recuperada	<i>make-up</i>
	Composição	Composição	Composição
CaO	-	0,9543	0,985
H ₂ O	0,7884	-	-
Na ₂ S	0,0342	0,0064	-
Na ₂ SO ₄	0,0069	-	-
Na ₂ CO ₃	0,1603	-	-
NaOH	0,0101	0,0064	-
SiO ₂	-	0,022	-
CaCO ₃	-	-	-
MgCO ₃	-	0,0106	-
MgO	-	-	0,015

A dosagem de cal nos apagadores é ditada pelo fluxo de licor verde que alimenta cada linha e pelo grau de caustificação no primeiro e no último reator. A entrada da cal no sistema é controlada em função da concentração do licor verde filtrado, da sua sulfidez e eficiência de caustificação. A razão de alimentação entre o óxido de cálcio (CaO) e o licor verde que alimentam os reatores de apagamento representa um parâmetro extremamente importante do ponto de vista operacional, visto que interferem diretamente na eficiência de caustificação. A Tabela 10 apresenta os valores de óxido de cálcio e licor verde filtrado em ambas as linhas de caustificação disponibilizados pela empresa onde o estudo foi realizado.

Tabela 10 - Razão entre CaO e licor verde filtrado nos reatores de apagamento.

	CaO (kg/h)	Licor verde (m ³ /h)	CaO/Licor verde (kg/m ³)
Linha 1	8603,2	110,636	77
Linha 2	6391,09	99,140	65
Total	14994,29	209,776	72

De acordo com informações disponibilizadas pela empresa em estudo, sob condições ótimas deve-se obter uma razão de operação na faixa de 70 a 73 kg de CaO para cada metro cúbico de licor verde filtrado na carga de ambas as linhas.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este tópico divide-se em duas subseções: validação dos resultados e análise de resultados. O primeiro, como o nome sugere, apresenta a validação dos resultados obtidos na simulação confrontado os dados reais de operação da planta, originando o caso base. Em um segundo momento, utilizando como estimativa inicial o caso base, analisa-se de possíveis cenários de como o sistema se comporta mediante a modificação de um determinado dado de entrada, deste modo, é possível avaliar, quantificar os ganhos operacionais e otimizar o processo.

6.1. Validação dos Resultados

A Tabela 11 mostra os resultados dos fluxos volumétricos obtidos para o licor verde filtrado total, licor verde filtrado nas linhas de caustificação 1 e 2, licor branco recuperado e fluxo mássico da lama de cal – em base seca e base úmida – confrontando os dados de entrada disponibilizados pela empresa durante o ano de 2018, bem como o cálculo de erro relativo entre os respectivos valores.

Tabela 11 – Valores obtidos de entrada e saída do sistema de caustificação.

	Vazão Simulação	Vazão Dados da Planta	Erro Relativo %
Licor Verde Filtrado (m ³ /h)	209,78	209,67	0,1
LFV Linha 1 (m ³ /h)	110,64	110,60	0,0
LFV Linha 2 (m ³ /h)	99,14	99,07	0,1
Licor Branco Filtrado (m ³ /h)	193,83	178,00	8,9
Lama de Cal Base Úmida (t/h)	36,61	37,70	2,9
Lama de Cal Base Seca (t/h)	26,52	27,06	2,0

Analisando o erro relativo das variáveis apresentadas na Tabela 10, pode-se observar que todas se encontram dentro do range de valores satisfatórios (< 5%), exceto o fluxo volumétrico de licor branco recuperado (m³/h) que apresentou um erro aproximado de 8,9%. Entretanto o valor obtido não destoa da realidade operacional. Esse distanciamento pode estar atrelado ao

fato de que no período de coleta de dados os filtros utilizados de licor branco recuperado estavam operando acima da sua capacidade máxima, o que pode ter ocasionado a diminuição da eficiência de filtração, explicando o fato de que o valor obtido na simulação esteja acima do computado pela empresa. Com a operação dos filtros dentro da normalidade o valor máximo atingido na planta pode chegar a 200m³/h de licor branco recuperado.

De maneira análoga, nas Tabelas 12 e 13 encontra-se os resultados da concentração (álcalis), bem como a sulfidez, causticidade e eficiência de caustificação obtidos das correntes de licor verde filtrado e licor branco filtrado, respectivamente. Vale salientar que o embasamento se deu de dados retirados de telas de PLC (controlador lógico programável) da empresa e confirmados através de tabelas enviados nos períodos de maio a agosto de 2018.

Tabela 12 - Álcali no licor verde filtrado alcançado na simulação.

Componentes	Álcali (g/L de Na ₂ O)	Álcali (g/L de Na ₂ O)	Erro Relativo %
	Simulação	Dados da Planta	
Na ₂ S	28,8	28,7	0,0
Na ₂ CO ₃	99,4	99,3	0,1
NaOH	8,3	8,4	1,3
ATT	136,5	136,3	0,1
AA	37,1	36,7	1,2
AE	22,7	22,4	1,4
S %	21,0	21,0	0,0
CAUSTICIDADE %	8	8	0,0

Tabela 13 - Álcali no licor branco filtrado alcançado na simulação.

Componentes	Álcali (g/L de Na ₂ O)	Álcali (g/L de Na ₂ O)	Erro
	Simulação	Dados da Planta	Relativo %
Na ₂ S	29,0	28,8	0,8
Na ₂ CO ₃	24,1	24,2	0,5
NaOH	83,3	81,6	2,1
ATT	136,4	134,6	1,4
AA	112,4	110,4	1,8
AE	97,8	96,0	1,9
S %	21,3	21,4	0,5
EC %	75,7	75,2	0,5

Pela análise do erro relativo entre os resultados obtidos na simulação e os valores disponibilizados pela empresa, vê-se que todos obtiveram erro inferior a 5%, o que enfatiza o bom ajuste do modelo. Assegurar a qualidade do licor branco é determinante para a eficiência do processo, visto que o mesmo retorna aos digestores como licor de dissolução na fase de cozimento dos cavacos.

Por fim, a Tabela 14 explicita a composição mássica do fluxo de lama de cal em base seca que segue para os fornos de calcinação, onde é calcinada, recuperada e reinserida no processo. Para alcançar os valores simulados utilizou-se a fração de lama equivalente a 72,5% de sólidos secos.

Tabela 14 - Composição da lama de cal alcançada na simulação.

Componentes	Composição	Composição	Erro
	Simulação	Dados de Planta	Relativo %
CaCO ₃	0,9676	0,9677	0,0
NaOH	0,0036	0,0037	1,1
Na ₂ S	0,0035	0,0037	2,7
MgCO ₃	0,0128	0,0126	1,5
SiO ₂	0,0123	0,0126	2,2

Novamente pode-se observar que todos os valores obtidos para lama de cal representam com veemência o modelo real.

6.2. Análise dos resultados

Este subitem divide-se em duas etapas; a primeira corresponde a explanação acerca da rotina de otimização aplicada à simulação. Feito isso, avalia-se os resultados criando cenários onde é possível analisar o comportamento do sistema frente às alterações.

6.2.1. Avaliação de Cenários

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos com a minimização da função objetivo utilizada como variável de ajuste na rotina de otimização, tomando como valores de referência os mostrados na Tabela 10.

Tabela 15 - Razão entre CaO e Licor verde filtrado alimentados no sistema alcançados após otimização.

	CaO (kg/h)	LVF (m ³ /h)	CaO/LVF (kg/m ³)
Linha 1	7907,99	110,64	71,475
Linha 2	7086,30	99,14	71,478
Total	14994,29	209,78	71,476

A Figura 14 mostra o comportamento da razão entre CaO e licor verde filtrado em ambas as linhas, quando perturbada a entrada de óxido de cálcio na corrente de *make-up* antes da adição da rotina de otimização.

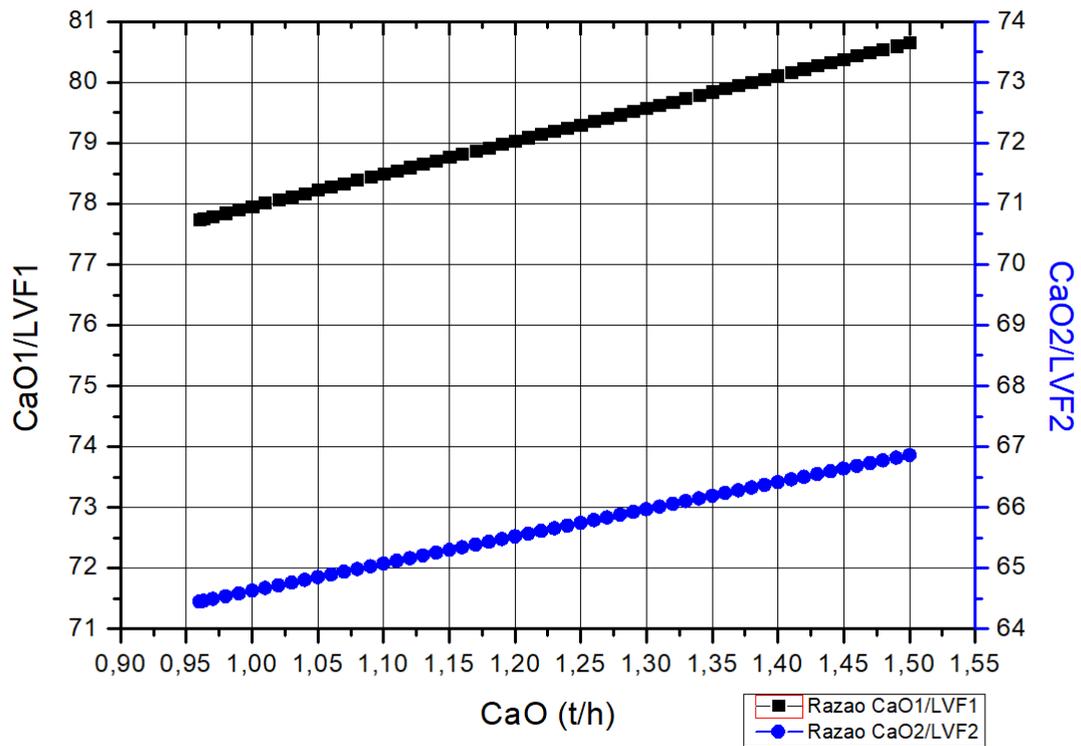


Figura 14 - Razão CaO/LVF antes da adição da rotina de otimização.

Pode-se observar que a operação tanto na linha 1 quanto na linha 2 está fora dos padrões pré-estabelecidos. Enquanto a linha 1 (preto) opera acima da sua capacidade, a linha 2 (azul) está subestimada, afetando o equilíbrio global do processo e, conseqüentemente diminuindo a eficiência de caustificação, como pode ser observado na Figura 15.

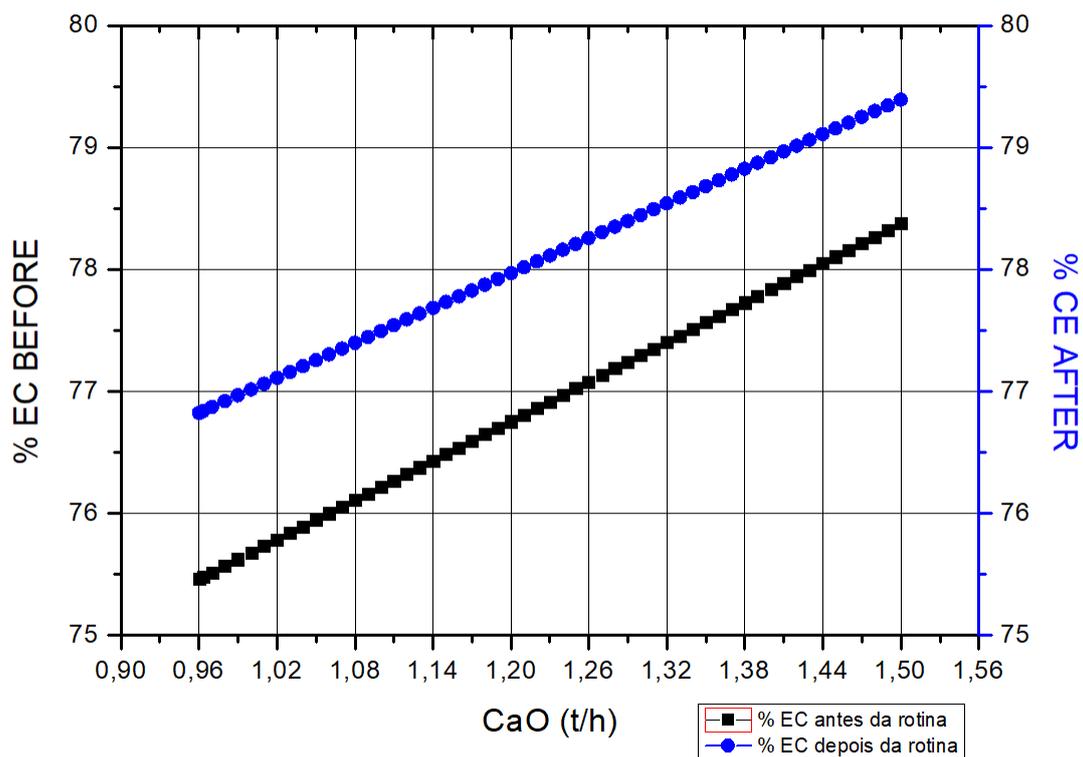


Figura 15 - Análise da eficiência de caustificação (EC%) antes e depois da adição da rotina de otimização.

Nota-se na Figura 15 o aumento significativo da eficiência de caustificação após o ajuste da razão entre o óxido de cálcio (CaO) e o licor verde filtrado que alimentam os reatores de apagamento. Em um primeiro momento tinha-se uma eficiência em torno de 75,2% (linha preta), quando otimizada esta relação obteve-se um aumento de 1,6%, alcançando 76,8% (linha azul).

A Figura 16 faz uma análise de como a inserção da rotina de otimização consegue alcançar e manter o ajuste da razão quando alterada a condição entrada de CaO por meio do aumento da corrente de *make-up*.

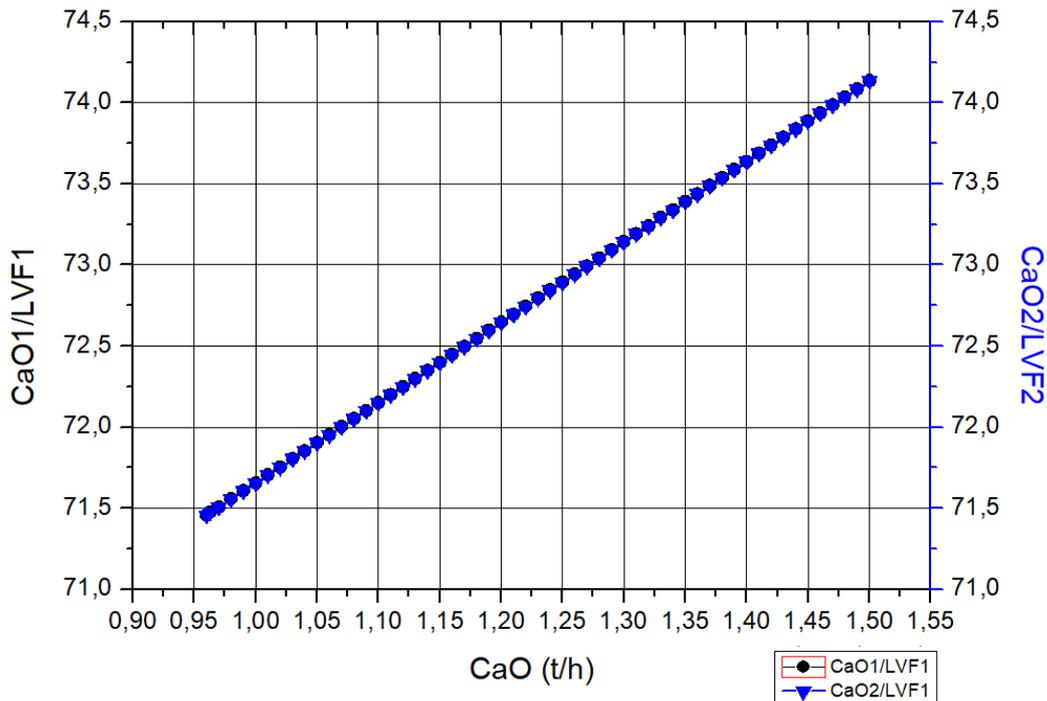


Figura 16 - Ajuste da razão em ambas as linhas após a rotina de otimização.

Percebe-se que tanto a linha 1 quanto a linha 2 foram devidamente ajustadas, tanto que possuem o mesmo valor, ficando sobrepostas na Figura 16. Com isso, o comportamento linear foi mantido mesmo quando modificou o fluxo de entrada, o que implica que a rotina implementada consegue manter o sistema operando de maneira ótima, ajustando-se continuamente sob novas condições.

Com a razão CaO/LVF acertada pode-se então avaliar o comportamento do sistema quando a mesma é deslocada dentro da faixa teórica. Sabe-se que é importante manter esta razão dentro dos limites de 70 a 73 kg de óxido de cálcio para cada metro cúbico de licor verde filtrado, visto que o aumento excessivo provoca, além do *overliming*, o aumento significativo na eficiência de caustificação o que – até certo ponto – é positivo para o processo, todavia torna-se prejudicial quando ultrapassa o limite de segurança de 5% a menos da eficiência teórica estabelecida da literatura por meio da curva de *gowdin*. A Figura 17 mostra como o aumento da calagem afeta a eficiência de caustificação observando o comportamento da razão CaO/LVF.

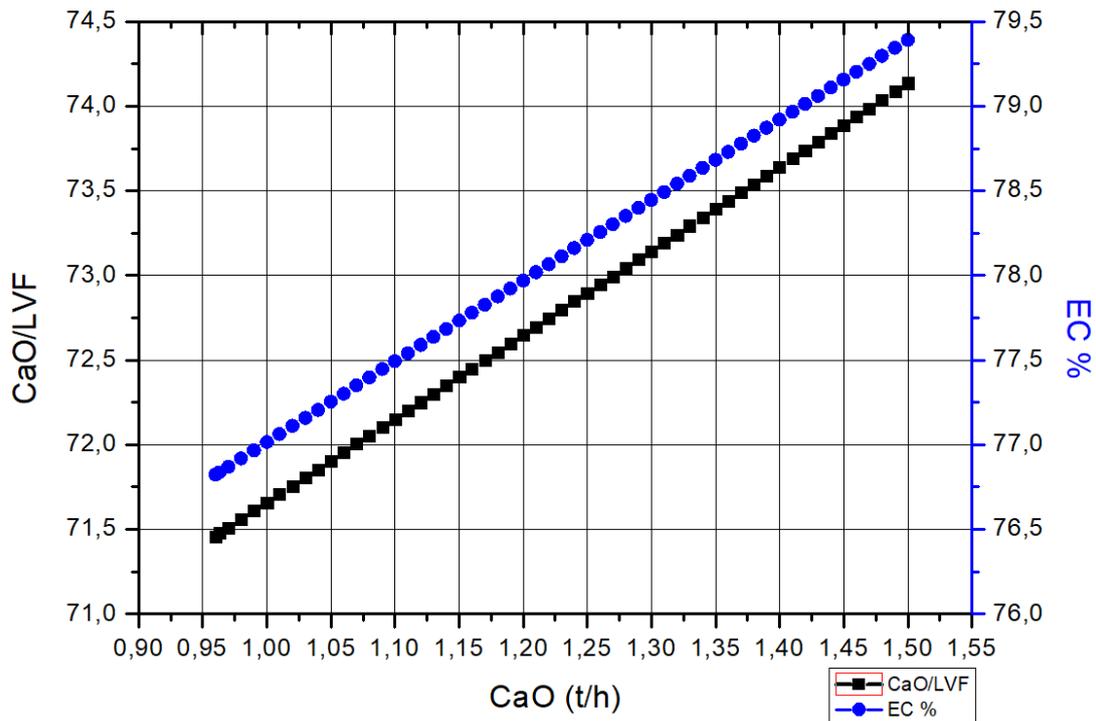


Figura 17 - Análise do comportamento da eficiência de caustificação.

Sabe-se que a etapa de caustificação tem como objetivo dentro do ciclo *kraft* recuperar licor branco com qualidade ótima que atenda as demandas do processo. Uma das principais variáveis de avaliação da qualidade deste licor está atrelada a recuperação da soda (NaOH). O aumento da produção deste composto impacta diretamente a extração de celulose na etapa de cozimento, isso porque quantidades maiores de NaOH melhoram a operação nos digestores, diminuindo a acidez e favorecendo a não degradação excessiva das fibras de madeira. Além disso, os custos com a compra desse produto na etapa de digestão podem ser consideravelmente reduzidos. Na Figura 18 avalia-se como o aumento da calagem afeta a produção de soda (NaOH) do licor branco e como isto impacta a eficiência de caustificação.

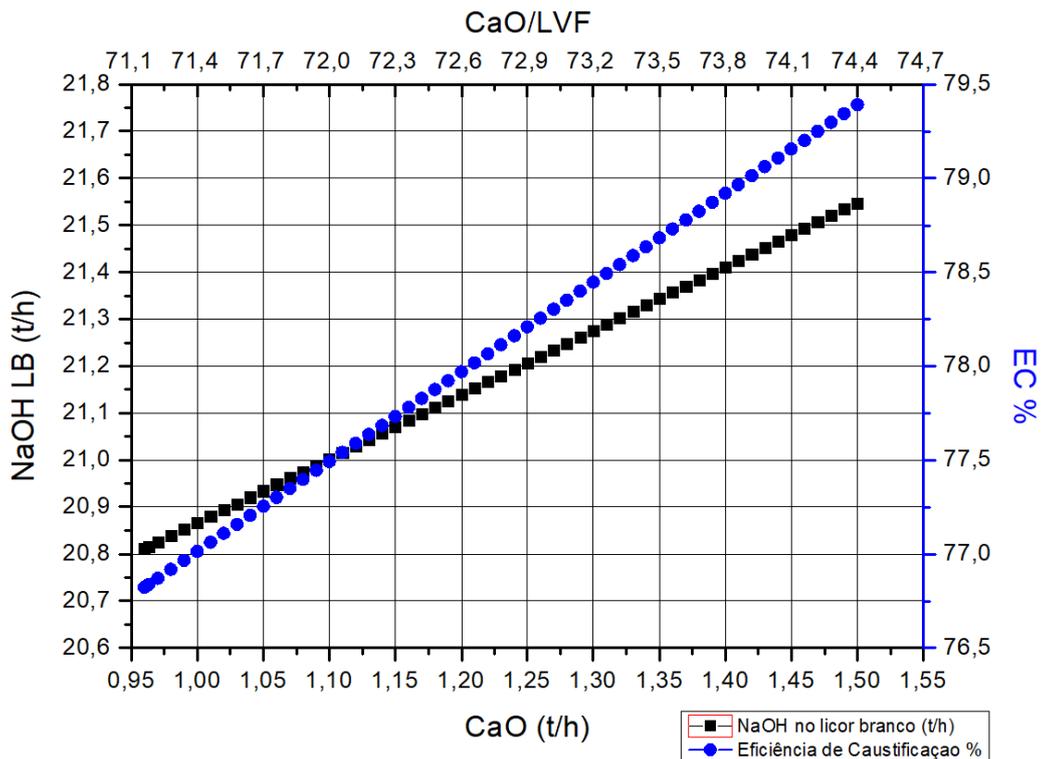


Figura 18 - Análise da recuperação de soda.

Pode-se constatar o comportamento crescente da recuperação de soda bem como da eficiência de caustificação. Isto se dá pelo fato de que quanto maior a parcela de CaO nos reatores de apagamento, maior a conversão em hidróxido de sódio (NaOH), o que acarreta, além do aumento na eficiência de caustificação (EC%), o aumento na quantidade de NaOH no licor branco recuperado.

Um dos principais limitantes na recuperação do licor branco é a carga nos filtros de licor, os quais possuem capacidade máxima de 200m³/h. Com base nisto analisou-se o comportamento do fluxo volumétrico de licor na entrada dos filtros, a fim de assegurar que o mesmo não fosse sobrecarregado e seu desempenho afetado. A Figura 19 avalia o comportamento do fluxo volumétrico do licor juntamente com o aumento do fluxo mássico de NaOH quando aumentada a calagem na corrente de *make-up*.

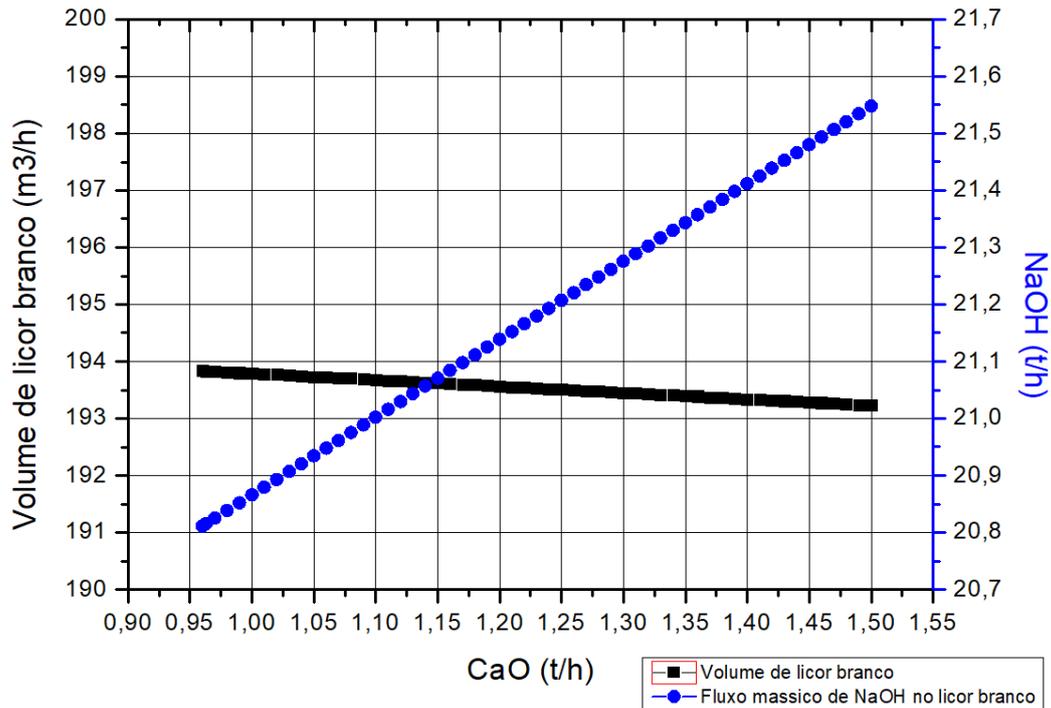


Figura 19 - Avaliação do comportamento do fluxo volumétrico de licor branco.

Observa-se o comportamento praticamente linear do volume, com um leve decréscimo, isso se deve ao fato de que, ao passo que o fluxo mássico de NaOH aumenta, a eficiência de caustificação também aumenta, otimizando a conversão de Na_2CO_3 em NaOH e CaCO_3 . O impacto resultante nos filtros é ínfimo e não pode ser definido como variável limitante dentro da faixa de operação avaliada.

Feitas as análises é possível definir alguns cenários possíveis dentro da faixa de operação em estudo, para a eficiência de caustificação (EC%), deste um mais conservador (aumento de 0,4%) até um mais otimista (1,5%), ambos se mantendo abaixo da eficiência máxima teórica definida por *Gowdin*, a fim de preservar a operação do sistema. Alguns desses cenários podem ser observados na Tabela 17.

Tabela 16 - Avaliação de cenários.

Cenários	Make-up (t/h)	EC%	CaO/LVF	NaOH (t/h)
Base	0,963	76,837	71,475	20,815
Conservador 1	1,050	77,254	71,905	20,934
Conservador 2	1,100	77,493	72,151	21,002
Intermediário 1	1,170	77,827	72,498	21,098
Intermediário 2	1,220	78,065	72,746	21,166
Otimista	1,280	78,351	73,044	21,248

Nos cenários avaliados acima podemos destacar que o aumento de 0,087; 0,137; 0,207; 0,257; 0,317 toneladas de óxido de cálcio resultam em um acréscimo de, respectivamente, 0,119; 0,187; 0,282; 0,351; 0,432 toneladas de soda no licor branco. Enquanto a eficiência de caustificação pode chegar a atingir um aumento de 1,51%.

A Tabela 17 mostra uma estimativa de ganho em toneladas relacionada a recuperação de NaOH com o aumento do fluxo mássico de CaO para os cenários analisados.

Tabela 17 - Avaliação dos potenciais de *saving*.

Cenários	CaO ton/ano	Gasto CaO ton/ano	NaOH ton/ano	Ganho NaOH ton/ano
Base	7704,288	-	166523,340	-
Conservador 1	8400	695,712	167472,882	949,542
Conservador 2	8800	1095,712	168018,745	1495,405
Intermediário 1	9360	1655,712	168782,694	2259,354
Intermediário 2	9760	2055,712	169328,178	2804,838
Otimista	10240	2535,712	169982,535	3459,195

Considerando o preço da cal virgem cálcica de R\$270,00 a tonelada e o preço da compra de soda de R\$2.500,00 a tonelada, ambos informados pela empresa em estudo, e considerando que a planta opera 8000 horas por ano, pode-se calcular os potenciais de ganho com OPEX (*Operational expenditure*) para futuras análises, através da fórmula:

$$Gasto\ CaO = \left(Fluxo\ de\ CaO\ \frac{ton}{h} \cdot horas\ de\ operação\ \frac{h}{ano} \cdot Valor\ do\ CaO\ \frac{R\$}{ano} \right)$$

$$Ganho\ NaOH = \left(Fluxo\ de\ NaOH\ \frac{ton}{h} \cdot horas\ de\ operação\ \frac{h}{ano} \cdot Valor\ do\ NaOH\ \frac{R\$}{ano} \right)$$

$$Saving = (Ganho\ NaOH - Ganho\ atual) - (Gasto\ CaO - Gasto\ atual)$$

Expressando o ganho de NaOH de toneladas por ano em R\$/ano pode-se alcançar um saldo de até 7,9 milhões de reais ao ano. Deste modo, percebe-se que mesmo utilizando OPEX a estratégia traçada proporciona potenciais de *saving* bastante expressivos.

7. CONCLUSÃO

O modelo se desenvolveu de maneira acertada, todos os resultados encontrados na fase de validação apresentaram erro relativo inferior a 5% frente aos dados disponibilizados pela empresa no período de maio a agosto de 2018, fato que assegura o bom ajuste do modelo e a veracidade os valores alcançados.

A rotina de otimização implementada alcançou resultados satisfatórios. Foi possível realizar o ajuste da razão entre o óxido de cálcio e o licor verde filtrado que entram nos reatores de apagamento para o valor em torno de 71, evitando a condição de *overliming* e preservando o desempenho dos equipamentos. Além disso, o ajuste desta razão acarretou o aumento de cerca de 1,6% na eficiência de caustificação.

As análises realizadas afirmam que o aumento do óxido de cálcio na entrada os reatores de apagamento é uma estratégia viável e não prejudicial para o sistema, com isso foi possível determinar e traçar cenários onde a condição de entrada fosse alterada por um acréscimo. Todos os pontos avaliados ficaram dentro do limite máximo recomendado de 5% abaixo da maior eficiência teórica alcançada neste processo, segundo a curva de *Gowdin*. Os cenários definidos mostraram um ótimo potencial de *saving* com o aumento do hidróxido de sódio do licor branco como variável de análise, podendo alcançar números em torno de 7 milhões, com um OPEX consideravelmente baixo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREOLA, R.; JORGE, R. M. M.; SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M. M. **Modeling, Simulation, and Analysis of a Reactor System for the Generation of White Liquor of a Pulp and Paper Industry**. Vol. 54, n. 1: pp 197-206. An Internacional Journal, 2011.

Andreola, R., Vieira, O., Santos, O. A. A., Jorge, L. M. M. **Modeling, Simulation, and Analysis of a Reactor System for the Generation of White Liquor of a Pulp and Paper Industry**. Brazilian Archives of Biology and Technology, vol. 54, n.1, p. 197-206, 2011.

Andreola, R., Vieira, O., Santos, O. A. A., Jorge, L. M. M., **Effect of Water Losses by Evaporation and Chemical Reaction in an Industrial Slaker Reactor**. Brazilian Archives of Biology and Technology, Vol.50, n.2, p.339-347, 2007.

Allison, B., **“Kinetic Model-Based State Estimation and Inferential Control of the Causticizing Process”**, Tappi PEERS Conference, 2011, Portland OR, USA

AZGOMI, F. FARNOOD, Ramin. TRAN, Honghi. **Effects of liming ratio on lime mud settling and filterability**. 2010 TAPPI PEERS Conference and 9th Research Forum on Recycling. Vol. 2. Pp. 1106-1145, 2010.

Bajpai, P. **Pulp and Paper Industry: Chemical Recovery**, Oxford: Elsevier, 2016.

Criado, Y. A., Alonso, M., Abanades, J. C. **Kinetics of the CaO/Ca(OH)₂ Hydration/Dehydration Reaction for Thermochemical Energy Storage Applications**, vol.53, p. 12594–12601, 2014.

CUNHA, Erika Juliano. **Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes**. 2005. 164f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2005.

CORREIA, F.M. MINGOTI, S.A. D'ANGELO, J.V.H. **PREDIÇÃO DO NÚMERO KAPPA DE UM DIGESTOR CONTÍNUO DE CELULOSE KRAFT USANDO ANÁLISE DE REGRESSÃO MÚLTIPLA.** In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis. Anais... Galoá Proceedings, 2014.

DECEP – **Departamento de Pesquisar e Estudos Econômicos.** Disponível em: https://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset_papel_e_celulose.pdf. Acesso em: 11 jul. 2018.

EDEN, M. R., **“Introduction to Aspen Plus simulation”.** 2012. Chemical Engineering Department, Auburn University, CHEN 4460, 1-2, acesso online em: <http://wp.auburn.edu/eden/wp-content/uploads/2012/03/4460-Aspen-Notes-2012.pdf>

FIGUEIRÊDO, Leonardo Soares. **MODELAGEM MATEMÁTICA DO ESTADO ESTACIONÁRIO DE UM REAL SISTEMA DE CAUSTIFICAÇÃO EM UMA FÁBRICA DE CELULOSE.** 2009. 71f. Dissertação de mestrado – UNILEST, Coronel Fabriciano, 2009.

FIGUEIRÊDO, L. S. COSTA, A. O. S. COSTA JR, E. F. **SEMI EMPIRICAL MODELING OF THE STATIONARY STATE OF A REAL CAUSTICIZING SYSTEM IN A PULP MILL.** Latin American Applied Research, Argentina, Vol. 42, pp. 319-326, 2012.

FERREIRA, D. J. O. **Modelagem de Caldeira de Recuperação Química Kraft.** 2013. Tese de Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

FARDADI, Malahat. **Modeling Dust Formation in Lime Kilns.** 2010. 165f. Tese de Doutorado – Universidade de Toronto, Canadá, 2010.

GREEN, R. P.; HOUGH, G. **Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes.** 3. ed. Tappi Press, 1998.

GIGLIO, Alisha. **Calcite Scale Formation in the Green Liquor Handling System of the Kraft Chemical Recovery Process**. 2018. 116f. Dissertação de mestrado – Universidade de Toronto, Toronto, 2018.

HUPA, Mikko. **Recovery boiler chemical principles**. TAPPI Kraft Recovery Course 2007. 2.

HOCKING, Martin B. **Handbook of Chemical Technology and Pollution Control**. 3rd ed. Academic Press, 2006.

IBÁ – Industria Brasileira de Árvores. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf>. Acesso em: 11 jul. 2018.

JÚLIO, A. D. C. **Sistemas de Informação aplicados à Engenharia de Processos Químicos Comparação de simuladores de processo: Aspen vs. HYSYS**. Dissertação de mestrado - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2008.

KARAMARKOVI, V.; SEVI, M. M.; KARAMARKOVI, R.; KARAMARKOVI, M., “**Recuperator for waste heat recovery from rotary kilns**”, Applied Thermal Engineering, ELSEVIER Press, V.54, pp. 470-480, 2013.

LOPES, C. A. **BIOGAS PRODUCTION POTENTIAL FROM KRAFT PULP MILL SLUDGE**. 2017. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Viscoça, Minas Gerais, 2017.

LOMBARDI, Lucas Recla; LUIZ, Anne Carolini. **Avaliação da Sulfidez do Licor Branco na Qualidade de Celulose Kraft**. O Papel, Brasil, vol. 78, num. 7, pp. 76-80, julho de 2017.

MARKLUND, Magnus; TEGMAN, Ragnar; GEBART, Rikard. **CFD modelling of black liquor gasification: Identification of important model parameters**. Fuel, UK, Vol. 86, pp. 1918-1926, janeiro de 2007.

MAO, Xiaosong; REN, Wei; TRAN, Honghi. **Measurement of free lime content in lime mud.** Tappi Journal, Georgia, EUA, Vol. 14, num 7, julho de 2015.

NAVARRO, Roberta Maria Salvador. **Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes.** 2004. 111f. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2004.

PAULA, Kauana Rafael. **ANÁLISE DA SULFIDEZ NO PROCESSO KRAFT EM UMA INDÚSTRIA DE CELULOSE.** 2017. 78f. Trabalho de conclusão de curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

PASSINI, R. J. **Análise Exergética de um Sistema de Recuperação Química de uma Fábrica de Papel e Celulose.** 2017. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal DE Itajubá, Minas Gerais.

POWELL M. J. D. **The BOBYQA algorithm for bound constrained optimization without derivatives.** Relatório técnico. Relatório No. DAMTP 2009/NA06, Centro de Ciências Matemáticas. Universidade de Cambridge, UK. 2009.

REIS, M. H. **Análise Exergética e Ambiental do Processo de Obtenção do Licor de Cozimento Kraft para Extração de Celulose.** 2013. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, 2013.

REN, W. **Development of a Free Lime Monitoring System for the Kraft Recovery Process Using Zeta Potential.** 2014. Dissertação de Mestrado - Universidade de Toronto, 2014.

REMADE – Revista da Madeira > <http://www.remade.com.br/>< Acesso em: 06 de julho de 2018.

SANCHEZ, D. R. **Recausticizing - Principles and Practice. Short course, Kraft recovery.** Orlando, FL, pp. 17-74. 2000.

SANTOS, S.R. **Influência da qualidade da madeira de híbridos de Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla e do processo kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada.** 2005. 160 p. Dissertação de mestrado - Piracicaba, SP, 2005.

SILVA, T.C. **Análise do Processo de Desterpenação do Óleo de Laranja por Extração Líquido-líquido Utilizando Solventes Hidroalcoólicos Através de Simulação Computacional.** Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SETHURAMAN, Jagadeesan. RAMDOSS, Prakash K. VAIDYANATHAN, Ragavan. KRISHNAGOPALAN, Gopal A. **KINETIC PARAMETER ESTIMATION FOR THE CAUSTICIZING REACTION USING A DIFFERENTIAL ALGEBRAIC OPTIMIZATION TECHNIQUE.** Chemical Engineering Communications, Londres, Vol. 155, pp. 145-156, março de 1996.

TRAN, H.; VILLAROEL, R. **“Operational challenges in energy and chemical recovery in Kraft pulp mills”**, in VII International Colloquium on Eucalyptus Pulp, p. 26-29. Maio, 2015 – Vitória, Brasil. (2015)

VAKKILAINEN, Esa K. **Kraft recovery boilers - Principles and practice.** Finland: Valopaino Ou, 2005.

VENKATESH, V. **Lime Reburning: The rotary lime kiln: Chemical recovery in the alkaline pulping processes.** Edição revisada, Co-edição por Robert P. Green e Gerald Hough, 1992.