

POLPAÇÃO KRAFT COM ÊNFASE NA LINHA DE FIBRAS E RECUPERAÇÃO QUÍMICA E ANÁLISE DA EXERGIA DO PROCESSO

Hamilton Martins Ramos¹; Alexandra Oliveira Barbosa¹; Cristiane Pirola Narimatsu^{2*}

¹ Graduando em Engenharia Química, Faculdades Integradas de Três Lagoas – FITL/AEMS; ² Doutora em Engenharia Química – UFSCar, docente das Faculdades Integradas de Três Lagoas – FITL/AEMS
* autor correspondente: krikapn2007@hotmail.com

RESUMO

A literatura demonstra que a exergia é uma ferramenta poderosa para analisar e melhorar sistemas e processos, fornecendo informações sobre a eficiência máxima que pode ser alcançada com o uso de novas tecnologias e novos processos. Como um complemento aos balanços de materiais e energia, a análise exérgica traz uma visão mais profunda do processo com base na primeira e segunda lei da termodinâmica. As indústrias de celulose possuem alta demanda tanto por trabalho quanto por calor, o que as torna adequadas para estudos de exergia. O objetivo principal deste estudo foi revisar o desempenho em termos de exergia em processos unitários da indústria celulósica indicando as maiores perdas ou destruição.

Palavras-chave: perda; destruição; tecnologias; sistemas; indústria; exergia.

1 INTRODUÇÃO

O processo de produção da polpa celulósica conhecido mundialmente como 'Kraft' caracteriza-se por utilizar o cozimento contínuo da madeira através da deslignificação dos cavacos a partir da solução com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Em 1870 e 1871, A. K. Eaton obteve as primeiras patentes do processo (SJOHLM, 1999).

Em comparação com outros métodos, observaram-se melhorias das propriedades mecânicas da polpa. As primeiras evidências de utilização em uma fábrica remetem ao ano de 1885 na Suécia com madeiras provenientes da Escandinávia, onde ao final do processo o papel resultante apresentou maior resistência, recebendo o nome "kraft" derivado da palavra resistência em sueco (CORREIA, 2010).

Com o processo é possível ter máxima eficiência energética e mínimas perdas químicas, em sua maioria incorporada aos rejeitos durante o processo, com 96-97% dos reagentes químicos sendo

recuperados. Assim, uma indústria moderna de celulose é capaz de gerar sua própria energia, a partir da madeira dissolvida no licor negro (licor resultante do cozimento), já que a dissolução da separação das fibras pode ser convertida em biocombustível (CLAYTON, 1969).

O objetivo deste trabalho é analisar o desempenho em termos de exergia em processos unitários da indústria celulósica indicando as maiores perdas ou destruição através de revisão bibliográfica da literatura científica nacional publicada em livros e artigos científicos específicos do tema além de conteúdos disponíveis eletronicamente na internet.

2 POLPAÇÃO KRAFT

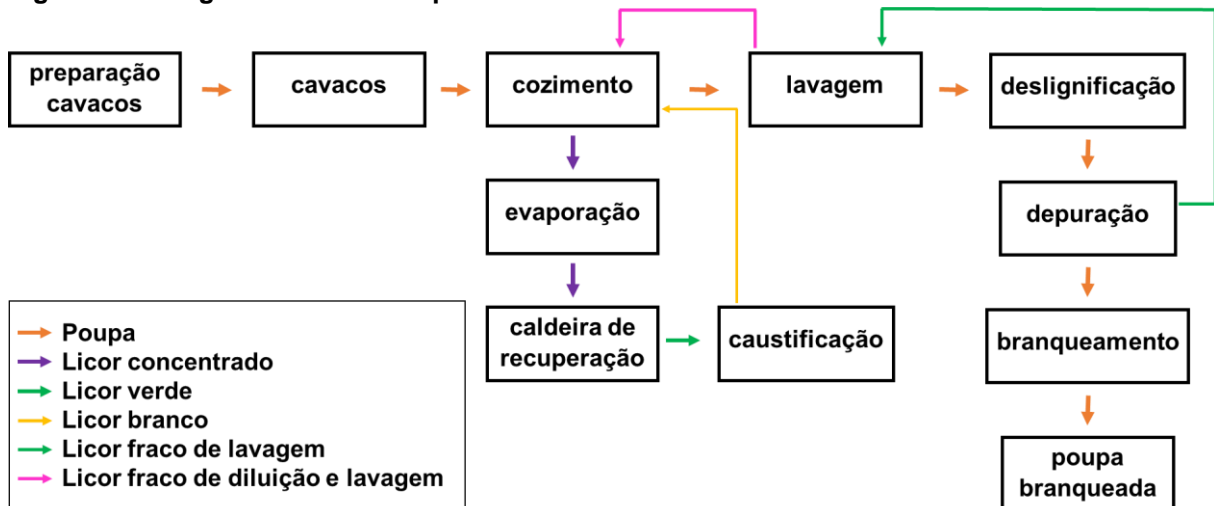
A origem do processo de polpação *kraft* é atribuída a duas patentes de Asahel Knowlton Eaton (1870 e 1871), pela deslignificação da madeira com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (EATON, 1870).

O processo destaca-se pela

eficiência e economia em recuperar os compostos químicos, usando todos os tipos comerciais de madeira para produzir uma polpa celulósica caracterizada com propriedades mecânicas superiores em

comparação a outros processos produtivos (KLEPPE, 1970). Na Figura 1 é mostrado um fluxograma operacional com as operações unitárias que envolvem o sistema produtivo.

Figura 1. Fluxograma do sistema produtivo.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Através do fluxograma é possível verificar uma visão geral do processo. Ao decorrer da linha de fibras acontecem as etapas iniciais do processo de obtenção de celulose em uma indústria de celulose.

O transporte da matéria prima acontece por meio de caminhões através das rodovias, onde a matéria prima é levada na forma de toras até a indústria para os processos seguintes. Dependendo da indústria a tora pode chegar com casca ou não. Caso haja, a madeira será destinada primeiramente aos descascadores pois as cascas não apresentam quantidade significativa de celulose, consomem grande quantidade de reagentes químicos e a qualidade final da polpa é prejudicada. Após o processo de descascamento as toras seguem para os picadores e posteriormente peneiração, objetivando separar os cavacos com dimensões regulares e os super ou subdimensionados. Os cavacos dimensionados seguem para o pátio de madeira enquanto os rejeitos podem ser queimados em caldeira para gerar vapor.

Os cavacos são carregados por

esteiras até o digestor, onde haverá a mistura com o licor de cozimento também conhecido como licor branco. Tal licor é uma composição aquosa compreendida por: hidróxido de sódio e sulfeto de sódio formando os compostos ativos; carbonato de sódio, sulfato de sódio, sulfito de sódio e tiosulfato de sódio são compostos conhecidos como carga morta. Basicamente o licor branco varia devido ao ciclo de recuperação dos compostos químicos, mas seguindo o percentual, conforme mostrado na Tabela 1.

Em um digestor tipo contínuo primeiramente há a mistura entre os cavacos e o licor branco, seguido pela etapa de impregnação. A inserção de vapor d'água em alta pressão permite a penetração do licor de cozimento na madeira, aumentando a eficiência do processo de separação entre a celulose e lignina.

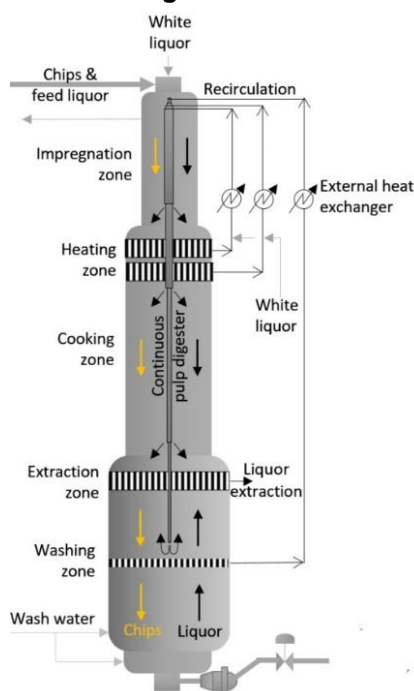
A mistura então é transportada para a etapa de cozimento, permanecendo pelo período de 1-2 horas sob temperatura de 150-170 °C (MACEDO, 2006), como pode ser visto no esquema mostrado na Figura 2.

Tabela 1. Composição do licor branco.

Composto	Percentual
<i>Ativos</i>	
NaOH	53
Na ₂ S	21
<i>Carga morta</i>	
Na ₂ CO ₃	14
Na ₂ SO ₄	6
Na ₂ SO ₃	3
Na ₂ S ₂ O ₃	3

Fonte: Adaptado de Fernandes, 2007.

Figura 2. Esquema de funcionamento de digestor contínuo.

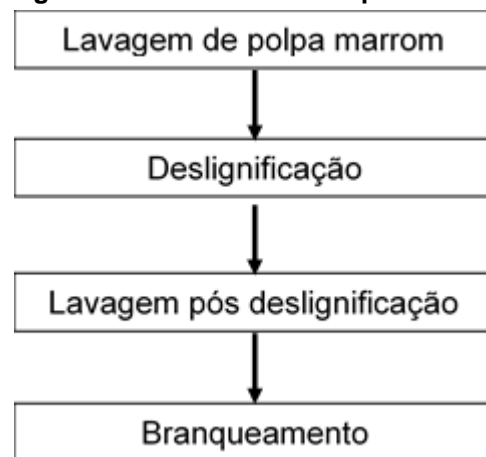


Fonte: Extraído de Rahman et al., 2018.

Após o processo de cozimento a polpa de celulose é diluída em blow tanks para seguir a depuração e lavagem (HOCKING, 2006).

O branqueamento tem como objetivo remover a lignina residual proveniente do cozimento para trazer a característica branca a celulose. Para evitar o uso compostos químicos com cloro (“total chlorine-free” bleaching), as indústrias modernas de celulose normalmente recorrem ao oxigênio como primeiro estágio do branqueamento (BOUIRI; AMRANI, 2010). A Figura 3 mostra um fluxograma geral do processo de branqueamento.

Figura 3. Processo de branqueamento.



Fonte: Elaborado pelos autores.

As etapas sequenciais até chegar ao produto final passam pela evaporação, recuperação (a seguir), e secagem.

Uma vantagem do processo de celulose *kraft* em comparação com os outros métodos de obtenção de celulose é sua capacidade de recuperar efetivamente os produtos químicos do processo (TRAN et al., 2008). Extensos estudos da literatura mostraram que aproximadamente 97% dos produtos químicos do processo são recuperados no processo de recuperação.

Após o digestor, a polpa é lavada e o licor de cozimento, agora licor negro fraco devido a lignina dissolvida e, muitas vezes, os constituintes orgânicos que dão ao fluido uma aparência escurecida, é separado da polpa e enviado ao sistema de recuperação. Na primeira etapa do sistema de recuperação, o licor negro fraco é evaporado em evaporadores de efeito múltiplo com a finalidade de atingir alta

concentração e gerar uma combustão eficiente na caldeira de recuperação (TRAN et al., 2008). Essa concentração é geralmente de 70% de sólidos ou mais e neste estado o licor é chamado de licor negro pesado. O licor negro (misturado com a cinza do eletrofiltro) é pulverizado na parte inferior da caldeira de recuperação, onde é queimado em uma atmosfera reduzida, devido aos estágios da caldeira de recuperação estarem localizados em diferentes alturas, levando à combustão incompleta com formação de Na₂S (sulfeto de sódio). Acima, a atmosfera se encontra oxidada por causa do ar adicionado, levando à combustão de monóxido de carbono, metano e hidrogênio (THELIANDER, 2008). Quando os gases de combustão saem do forno, eles são levados através de super-aquecedores, onde o calor é trocado e os gases de combustão são resfriados. Posteriormente, o gás passa por tubos até o filtro eletrostático, onde as cinzas voláteis são coletadas. Os produtos da caldeira de recuperação são gases de combustão, calor usado para

produzir vapor de alta pressão e odores (THELIANDER, 2008). O odor consiste principalmente de Na₂S e Na₂CO₃ (carbonato de sódio), o qual é dissolvido em licor branco fraco da lavagem com lama de cal, formando o licor verde (THELIANDER, 2008; TRAN et al., 2008).

O licor verde é então filtrado para separar as pequenas partículas sólidas, chamadas de resíduos de licor verde (THELIANDER, 2008). O licor verde é então transportado para a planta de caustificação, com o óxido de cálcio sendo reduzido a hidróxido de cálcio. Em seguida ocorre a reação do hidróxido de cálcio com os íons carbonato, formando carbonato de cálcio (lama de cal) e íons hidróxido (THELIANDER, 2008). A lama então é transportada para o forno de cal onde é aquecida acima de 850 °C, decompondo a lama de cal em óxido de cálcio e dióxido de carbono. O óxido de cálcio é enviado novamente para o processo e, assim, o ciclo da recuperação química é fechado. As equações 1-3 descrevem o processo.



3 ANÁLISE EXERGÉTICA DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CELULOSE

A análise de exergia contempla a primeira e a segunda lei da termodinâmica. A primeira lei da termodinâmica estabelece que a energia muda de uma forma a outra (calor; trabalho; energias cinéticas, potencial e interna), mas sempre a soma de todas estas permanecem constante durante todo o processo, ou seja, a energia não é destruída. No entanto, a segunda lei da termodinâmica impõe limitações a todos os processos de transformação energética. É este o

princípio responsável pela degradação da energia nestes sistemas térmicos, pois uma parte do fluxo energético acaba por converter-se em calor à temperatura ambiente e deixa de ser aproveitável. Por esta razão, a análise de primeira lei (análise energética) não é suficiente para identificar perdas energéticas e eficiências destes sistemas. Desta forma, a análise exergética, supera as limitações de primeira lei (análise energética) (SILVA et al., 2012). Os processos reais são irreversíveis, significando que a exergia é destruída em grande parte. Então, a exergia não é equilibrada, quando falamos em processos reais. Assim como, a exergia

determina, conseqüentemente, a eficiência do processo.

Os fluxos de exergia nesta revisão são limitados a variáveis térmicas e químicas. Os dados químicos da maioria das substâncias, podem ser encontrados amplamente na literatura (por exemplo, SZARGUT et al., 1988). A exergia térmica

específica de um fluxo (i) com referência à temperatura ambiente, T_o , pode ser calculada a partir da equação (4).

A exergia de uma mistura é determinada por sua natureza. Em uma mistura ideal, os elementos são completamente dissolvidos. A entropia de uma mistura ideal é calculada pela equação (6).

$$e_{th,i}(T_i, T_o) = \int_{T_o}^{T_i} C_{p_o,i}(T^*) \left(1 - \frac{T_o}{T^*}\right) dT^* \quad (4)$$

ou

$$e_{th,i}(T_i, T_o) = e_{th,i}(T_i) - e_{th,i}(T_o) = h_{th,i}(T_i) - h_{th,i}(T_o) - T_o[s_i(T_i) - s_i(T_o)] \quad (5)$$

$$S = \sum_k x_k s_k - R \sum_k x_k \ln x_k \quad (6)$$

Tabela 2. Exergia perdida ou destruída durante os processos de fabricação.

Processo	Exergia destruída	Exergia perdida
Descascadores	2	2
Planta de energia	15	15
Digestor	15	14
Lavagem	12	12
Evaporação	10	10
Processo de recuperação	31	32
Branqueamento	1	1
Outros processos	7	7

Fonte: Adaptado de Szargut et al., 1988.

A exergia é perdida quando as substâncias separadas formam uma mistura ideal. As misturas que ocorrem nesta análise são misturas não ideais. No entanto, não há teoria geral ou conceito inequívoco para misturas não ideais. Dados sobre aquecimentos específicos geralmente estão disponíveis apenas para elementos puros e para compostos químicos específicos, como os óxidos. Sendo assim, presume-se que o calor específico de uma mistura é a soma do calor específico das substâncias em relação à sua proporção, gerando valores incorretos de energia térmica e exergia para misturas onde novas fases aparecem. No entanto, o impacto destes erros no resultado final é considerado insignificante em comparação com outros erros, por exemplo, nos

dados para fluxos e temperaturas (WALL, 1990).

A fábrica de papel e celulose Stora Enso Skoghall, apresenta nível de produção anual assumido de 600 kt de papel. Nesta base, há o consumo de $5,2 \times 10^4 \text{ m}^3$ de óleo combustível e 962 GWh de eletricidade anualmente. Do total de eletricidade utilizada, 181GWh é produzido por duas turbinas de contrapressão. Os valores de exergia e as perdas de exergia dependem do estado de referência. Nesta revisão, o estado de referência química é adotado por Szargut et al. (1988), e a temperatura e pressão de referência são $T_o = 298,15 \text{ K}$ e $P_o = 101,325 \text{ kPa}$.

Como resultados obtidos, a Tabela 2 lista a quantidade em porcentagem das perdas de energia para todos os

subprocessos da produção. As perdas incluem a destruição e a perda de exergia, ou seja, as saídas não utilizadas. Os estágios de evaporação, caldeira de recuperação, lavagem/peneiramento, digestor e máquina de papel juntos representam cerca de 70% das perdas totais de exergia. As caldeiras de recuperação representam as maiores perdas totais devido aos gases de escape de ambas as caldeiras de recuperação.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No processo estudado neste artigo, as caldeiras de recuperação, planta de energia, digestor, lavagem e evaporação mostraram-se os subprocessos mais ineficientes quanto a exergia. Assim, é possível e recomendável, em trabalhos futuros, desenvolver tecnologias de aperfeiçoamento de processo. Foi observado também que quanto maior o declínio das temperaturas entre os fluxos de entrada e saída, menor se torna a eficiência exérgica.

O conceito de exergia também fornece uma medida valiosa de emissões e fluxos de resíduos que também indica seu impacto no meio ambiente. Para alcançar a sustentabilidade, as indústrias precisam manter os fluxos de resíduos para o meio ambiente bem abaixo do nível de aceitação e resiliência ecológica. Metodologias como o *life cycle exergy analysis* (LCEA) são ferramentas valiosas no projeto de sistemas sustentáveis aplicáveis em indústrias e analisadas em períodos anuais.

REFERÊNCIAS

BOUIRI, B.; AMRANI, M. Elemental chlorine-free bleaching halfa pulp. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 16, n. 4, p. 587-592, 2010.

CLAYTON, D. W. *The chemistry of alkaline pulping, The pulping of wood*, New York: McGraw Hill. 1969, 1, 8, 347-438.

CORREIA, F. M. *Análise de distúrbios de compactação de cavacos de eucalipto em digestores contínuos fase vapor*, Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010, 132.

EATON, A. K. U.S. pats 106, 143. 1870.

FERNANDES, N. C. P. F. *Modelização de um digestor contínuo de cozimento kraft*. 2007. Tese de Doutorado.

GAVRILESCU, D. Solid waste generation in kraft pulp mills. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, v. 3, n. 3, 2004.

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

KLEPPE, P. J. *Kraft pulping*. Tappi, 1970, 53, 1, 35-47.

MACEDO, Julio Cezar Ferreira. *Análise térmica e ambiental da queima do lodo primário da fabricação de papel e celulose em caldeira de biomassa à grelha*. 2006. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Itajubá.

RAHMAN, M. et al. Model based control and diagnostics strategies for a continuous pulp digester. *Proceedings of the TAPPI PaperCon*, Charlotte, NC, USA, p. 15-18, 2018.

SILVA, S. C. et al. *Conceito Fundamental de Propriedade Termodinâmica exergia e exemplo de aplicação*. Disponível em <<http://www.conhecer.org.br/enciclop/2012b/ciencias%20exatas%20e%20da%20terra/conceitos%20fundamentais.pdf>>. Acesso em 04/10/2020.

SJÖHOLM, E. *Characterisation of kraft pulps by size-exclusion chromatography and kraft lignin samples by capillary zone*

electrophoresis. 1999. Tese de Doutorado. Institutionen för pappers-och mas-sateknologi.

SZARGUT, J.; MORRIS, D. R.; STEW-ARD, F. R. Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes. 1987.

THELIANDER, H. 13 The Recovery of Cooking Chemicals: The White Liquor

Preparation Plant. Pulping Chemistry and Technology, p. 335, 2008.

TRAN, H.; VAKKILAINNEN, E. K. The kraft chemical recovery process. Tappi Kraft Pulping Short Course, p. 1-8, 2008.

WALL, G. Exergy conversion in the Japa-nese society. Energy, v. 15, n. 5, p. 435-444, 1990.