

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

FELIPE AMORIN ROSSI

**IMPACTO DA DOSAGEM DE ÁCIDO NO PRIMEIRO ESTÁGIO DE DIÓXIDO NO
BRANQUEAMENTO DE POLPA CELULÓSICA DE PINUS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2022

FELIPE AMORIN ROSSI

**IMPACTO DA DOSAGEM DE ÁCIDO NO PRIMEIRO ESTÁGIO DE DIÓXIDO NO
BRANQUEAMENTO DE POLPA CELULÓSICA DE PINUS**

**IMPACT OF ACID DOSAGE IN THE FIRST DIOXIDE STAGE ON BLEACHING OF
PINE CELLULOSE PULP**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso
de Engenharia Química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná, *Campus* Londrina, como requisito
parcial à obtenção do título de Engenheiro Químico

Orientador: Prof. Dr. Admilson Lopes Vieira

LONDRINA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

FELIPE AMORIN ROSSI

**IMPACTO DA DOSAGEM DE ÁCIDO NO PRIMEIRO ESTÁGIO DE DIÓXIDO NO
BRANQUEAMENTO DE POLPA CELULÓSICA DE PINUS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação para
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química da Universidade Tecnológica Federal do
Paraná (UTFPR).

Data de aprovação:

Admilson Lopes Vieira
Doutor em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina

Ocimar Ferreira dos Reis
Coordenador da Linha de Fibras I
Klabin S/A

Larissa Maria Fernandes
Doutora em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina

LONDRINA

2022

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, que por sua graça e misericórdia permitiu que eu aprendesse tanto e conhecesse pessoas maravilhosas no caminho.

Em segundo lugar, a minha família e minha namorada Camila, que são minha base e sempre me apoiaram e aconselharam nos momentos mais difíceis. Também deixo meu agradecimento aos meus orientadores Prof. Dr. Admilson Lopes Vieira e Prof. Dra. Larissa Maria Fernandes e à equipe da Linha de Fibras I da Klabin Unidade Puma por todo apoio, paciência e solicitude para a realização do presente trabalho.

Deixo também um agradecimento especial ao Professor e Engenheiro Especialista da Klabin, Gilson da Silva Cardoso, que, com sua didática e conhecimento, me concedeu o Norte em absolutamente todas as etapas deste estudo.

Agradeço a todos os amigos que estiveram em minha jornada e em especial duas Figuras essenciais para que eu chegasse até aqui, pessoas que tenho a honra de chamar de irmãos de caminhada: Matheus Henrique Schwarz e Raul Guilherme Dias, sem eles, não sei como tudo teria sido.

Por fim, posso afirmar que me sinto muito feliz, agradecido e satisfeito com a finalização desse ciclo. Que Deus abençoe grandemente os que fizeram parte dele.

RESUMO

A crescente expansão da produção de celulose nacional tem trazido ao Brasil grande relevância mundial na exportação da *commoditie*. No contexto do branqueamento com dióxido de cloro, os conhecimentos que abrangem os parâmetros que influenciam a carga de ácido e os impactos da mesma no processo apresentam-se de forma ampla e por vezes distribuída entre cada operador de painel da fábrica. O objetivo do presente trabalho foi estudar as variáveis antecedentes e posteriores à dosagem de ácido do primeiro estágio do branqueamento de celulose de *Pinus*, numa fábrica situada no estado do Paraná. O comportamento das medidas foi coletado utilizando o *software Wedge* num período estipulado de seis meses. Foram gerados gráficos do histórico das tendências de condutividade, DQO, perda alcalina e pH do filtrado da polpa da depuração, carga de ácido, carga de dióxido e pH do branqueamento, carga alcalina da deslignificação, dosagem de soda no segundo estágio do branqueamento, pH dos efluentes, torque do lavador do branqueamento e temperatura do filtrado de lavagem. As tendências foram combinadas visualmente conforme sua relevância para a análise e as variações investigadas. Observou-se uma grande relação da dosagem de ácido com a condutividade da depuração e pH de entrada do primeiro reator de dióxido, revelando a importância de fatores como a lavagem eficiente da depuração, baixa variação do pH na alimentação do reator e estabilidade da produção. Também foi exposta a influência do excesso de carga ácida na formação de incrustações e gastos com químicos posteriores para correção de pH. Por fim, foram produzidos quadros-resumo aglutinando os principais apontamentos e relações entre as variáveis analisadas, contribuindo assim para a ampliação e nivelamento do conhecimento da operação da indústria.

Palavras-chave: celulose; branqueamento; dosagem ácida; incrustação.

ABSTRACT

The growing expansion of national pulp production has brought Brazil great worldwide relevance in the export of the commodity. In the context of bleaching with chlorine dioxide, the knowledge of the parameters that influence the acid load and its impacts on the process are presented broadly and sometimes distributed within each factory panel operator. This work aimed to study the previous and subsequent variables to the first stage acid dosage of Pinus pulp bleaching, in a factory in the state of Paraná. The behavior of the measurements was collected using the software Wedge within a stipulated period of six months. Graphs were generated from the history of trends in conductivity, COD, alkaline loss and pH of the depuration pulp filtrate, acid load, dioxide load and pH of the bleaching, delignification alkaline load, soda dosage in the second stage of bleaching, pH of the effluents, the torque of the bleaching washer and temperature of the washing filtrate. The trends were visually combined according to their relevance to the analysis and investigated variations. A significant relation between the dosage of acid with the depuration conductivity and inlet pH of the first dioxide reactor was observed, revealing the importance of factors such as efficient washing of the depuration, low pH variation in the reactor feed, and stability of the production. The influence of acid load excess on the formation of scale and expenses with subsequent chemicals to correct pH were also presented. Finally, summary boards were produced bringing together the main observations and relation between the variables analyzed, thus contributing to the expansion and leveling of knowledge of the industry operation.

Keywords: cellulose; bleaching; acid dosage; scale formation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama de blocos das operações da fábrica.....	20
Figura 2 – Ilustração da estrutura da fibra de celulose.....	22
Figura 3 – Pilha, stacker e reclaimer.....	25
Figura 4 – Pilha de cavacos e peneiras.....	25
Figura 5 – Digestor Pinus.....	27
Figura 6 – Reatores de oxigênio e Blow Tube Pinus.....	29
Figura 7 – Esquema da depuração.....	30
Figura 8 – Depurador combinado Pinus.....	31
Figura 9 – Esquema simplificado do sistema de recuperação.....	34
Figura 10 – Secadores de cilindros.....	37
Figura 11 – Taxa de remoção de água na secagem.....	38
Figura 12 – Visão geral do processo <i>Pinus</i>	39
Figura 13 – Fluxograma resumido do branqueamento <i>Pinus</i>	40
Figura 14 – Torres de massa <i>Pinus</i>	41
Figura 15 – Curvas características de BMC's.....	42
Figura 16 – Bomba de média consistência do primeiro estágio dióxido.....	43
Figura 17 – Misturador químico.....	44
Figura 18 – Esquema tridimensional de um <i>DDW</i>	47
Figura 19 – Esquema bidimensional de um <i>DDW</i>	47
Figura 20 – <i>DDW</i> do D_0	48
Figura 21 – <i>Dropleg's Pinus</i>	49
Figura 22 – Tanques de filtrado <i>Pinus</i>	50
Figura 23 – Estruturas de ressonância do dióxido de cloro.....	50
Figura 24 – Estados intermediários de oxidação para o dióxido de cloro.....	51
Figura 25 – Intermediários do dióxido de cloro na deslignificação em função do pH.....	52
Figura 26 – Formação de radicais fenólicos e reações subsequentes.....	53
Figura 27 – Clivagem de grupos éter da lignina.....	53
Figura 28 – Grupo de ácido hexaurônico.....	54

Figura 29 – Efeitos da hidrólise ácida na polpa eucalipto com ácido sulfúrico.....	55
Figura 30 – Impacto do pH no final do primeiro estágio de dióxido.....	56
Figura 31 – Geração de compostos halogenados.....	62
Figura 32 – Variáveis do branqueamento no Wedge.....	64
Figura 33 – Condutividade da Depuração e carga de ácido no D_0	71
Figura 34 – Condutividade da Depuração e carga de ácido no D_0 – pós PG.....	72
Figura 35 – Condutividade da Depuração e carga de ácido no D_0 – período crítico.....	73
Figura 36 – Condutividade da Depuração e carga de ácido no D_0 – segundo período crítico.....	73
Figura 37 – DQO da Depuração e carga de ácido na alimentação do Branqueamento.....	75
Figura 38 – DQO da Depuração e carga de ácido no D_0 – período crítico.....	76
Figura 39 – Perda Alcalina da Depuração e Carga de ácido no D_0	77
Figura 40 – Perda Alcalina e Condutividade da Depuração.....	78
Figura 41 – pH da depuração, dosagem de ácido e produção no Branqueamento.....	79
Figura 42 – pH e condutividade da depuração e carga de ácido e produção.....	80
Figura 43 – pH e condutividade da depuração e carga de ácido – período crítico.....	81
Figura 44 – pH e condutividade da depuração e carga de ácido – outro período crítico.....	81
Figura 45 – Temperatura do filtrado e variáveis influenciadas.....	82
Figura 46 – Alta de temperatura do filtrado e variáveis influenciadas.....	83
Figura 47 – Queda de temperatura do filtrado e variáveis influenciadas.....	83
Figura 48 – Torque do lavador e Consistência da polpa.....	84
Figura 49 – Torque do lavador, Consistência da polpa e carga de ácido.....	85
Figura 50 – Torque do lavador, Consistência da polpa e carga de ácido – período crítico.....	86
Figura 51 – Dosagem de ácido e pH no D_0	87
Figura 52 – Dosagem de ácido e pH no D_0 – período de instabilidade.....	88
Figura 53 – Importância da estabilidade do processo na dosagem de ácido e pH.....	89
Figura 54 – Efeito de redução e parada de produção na dosagem de ácido e pH.....	90

Figura 55 – DDW do D ₀ aberto na Parada Geral 2022.....	91
Figura 56 – Incrustações da chapa perfurada do lavador.....	91
Figura 57 – Diferenças da chapa externa e interna do lavador – ação do chuveiro de alta pressão.....	92
Figura 58 – Consistência no período Pré e Pós Parada Geral 2022.....	93
Figura 59 – Consistência médias no período Pré e Pós Parada Geral 2022.....	93
Figura 60 – Dosagem de ácido e pH's no período Pré e Pós Parada Geral 2022.....	95
Figura 61 – Dosagem de NaOH e pH's do EOP.....	96
Figura 62 – Dosagem de NaOH e pH's pós a Parada Geral 2022.....	97
Figura 63 – Efeito dos produtos químicos na dosagem de NaOH.....	98
Figura 64 – Efeito dos produtos químicos na dosagem de NaOH – variação.....	99
Figura 65 – Influência no pH dos efluentes – período completo.....	100
Figura 66 – Influência no pH dos efluentes – período de variação.....	101
Figura 67 – Carga alcalina e dosagem de ácido em período instável.....	102
Figura 68 – Carga alcalina e dosagem de ácido em período estável.....	103
Figura 69 – Quedas nos <i>kappas</i> de entrada do branqueamento.....	104
Figura 70 – Alta no <i>kappa</i> de entrada do branqueamento.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das principais espécies de <i>Pinus</i>	21
Tabela 2 – Condições dos estágios do branqueamento <i>Pinus</i>	44
Tabela 3 – Dosagem de químicos e alvura final do branqueamento <i>Pinus</i>	46
Tabela 4 – Potenciais elétricos do cloro e dióxido de cloro.....	50
Tabela 5 – Parâmetros de eficiência da lavagem da depuração.....	94

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Nomenclatura dos estágios do branqueamento.....	32
Quadro 2 – Práticas indicadas para o controle de incrustações.....	58
Quadro 3 – Parâmetros de eficiência da lavagem da depuração.....	65
Quadro 4 – Parâmetros da influência do pH do D0.....	66
Quadro 5 – Parâmetros da influência das dosagens no EOP.....	67
Quadro 6 – Parâmetros de análise do número <i>kappa</i>	69
Quadro 7 – Quadro resumo dos indicadores medidos.....	106
Quadro 8 – Quadro resumo das dosagens controladas.....	107
Quadro 9 – Quadro resumo de outros parâmetros controlados.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>Kappa</i>	Número <i>kappa</i>
DQO	Demanda Química de Oxigênio
PNT	<i>Pinus</i> não <i>taeda</i>
NBR	Normas Brasileiras
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> (Organização Internacional de Normalização).
ECF	<i>Elemental Chlorine Free</i> (livre de cloro elementar)
DDW	<i>Drum Displacer Washer</i> (Lavador de tambor rotativo de polpa celulósica)
TMPB	Torre de Massa Pré-Branqueada
TMB	Torre de Massa Branqueada
BMC	Bomba de Média Consistência
admt	<i>Air Dry Metric Tonne</i> (tonelada métrica seca ao ar)
tsa	Tonelada (de celulose) seca ao ar
AOX	<i>Adsorbable Organically bound halogens</i> (Gases orgânicos absorvíveis)
VOX	<i>volatile organic halogenated matter</i> (gases voláteis halogenados)
OX	<i>Organic halogenated matter</i> (matéria orgânica halogenada)
PG	Parada Geral
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
OPEX	Operational Expenditure (Custos Operacionais)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Contextualização	16
1.2 Problemática abordada	17
1.3 Justificativa e objetivos	18
1.3.1 Justificativa	18
1.3.2 Objetivo geral	18
1.3.3 Objetivo específico	18
2 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	20
2.1 Visão geral da produção de celulose	20
2.1.1 Composição da madeira pinus	21
2.1.2 Estrutura da celulose	22
2.1.3 Lignina e número kappa	23
2.1.4 Alvura	24
2.1.5 Preparação da madeira	24
2.1.6 Cozimento	26
2.1.7 Lavagem e Deslignificação	27
2.1.8 Depuração	29
2.1.9 Branqueamento	31
2.1.10 Recuperação de licor	33
2.1.10.1 Lavagem	35
2.1.10.2 Evaporação	35
2.1.10.3 Caldeira de recuperação	35
2.1.10.4 Caustificação	35
2.1.10.5 Forno de cal	36
2.1.10.6 Soap Skimming	36
2.1.11 Secagem	36
2.2. Branqueamento <i>Pinus</i>	38
2.2.1 Fluxograma do Branqueamento <i>Pinus</i>	39
2.2.2 Equipamentos	40
2.2.2.1 Torre de massa	41
2.2.2.2 Bombas de Média Consistência	42

2.2.2.3 Misturadores químicos	43
2.2.2.4 Estágios.....	44
2.2.2.5 Lavadores.....	46
2.2.2.6 <i>Dropleg's</i>	49
2.2.2.7 Tanque De Filtrado.....	49
2.2.3 Ação do Dióxido de Cloro	50
2.2.4 Hidrólise ácida.....	54
2.2.5 pH no primeiro estágio de Dióxido	55
2.2.6 Incrustação.....	56
2.2.7 Importância da lavagem da Depuração no Branqueamento	59
2.2.8 Perda alcalina na Lavagem da Depuração.....	60
2.2.9 Geração de compostos halogenados no efluente.....	61
3.1. Eficiência de Lavagem na dosagem de ácido do primeiro estágio do Branqueamento	64
3.2. pH do primeiro estágio do Branqueamento e incrustações	65
3.3. Consumo de Hidróxido de Sódio no segundo estágio do Branqueamento.....	67
3.4. pH do primeiro estágio do Branqueamento e efluentes	67
3.5. Carga alcalina da Deslignificação com O₂	68
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1 Efeito da eficiência de Lavagem na dosagem de ácido do primeiro estágio do Branqueamento.....	71
4.1.1 Condutividade da polpa na saída da Depuração.....	71
4.1.2 DQO da polpa na saída da Depuração	74
4.1.3 Perda alcalina da polpa na saída da Depuração.....	77
4.1.4 pH da polpa na saída da Depuração	79
4.1.5 Temperatura do filtrado da Depuração.....	82
4.1.6 Torque do lavador e consistência da polpa da Depuração.....	84
4.2 Efeitos do pH do primeiro estágio no Branqueamento.....	86
4.2.1 Efeito da dosagem de ácido no pH	86
4.2.2 Efeitos do pH e dosagem de ácido nas incrustações do lavador	90

4.3 Efeitos das dosagens de produtos químicos no consumo de Hidróxido de Sódio no segundo estágio do Branqueamento	96
4.4 Efeitos do pH do primeiro estágio nos efluentes	100
4.5 Efeitos da carga alcalina na dosagem de ácido	101
4.6 Efeito do número kappa na dosagem de ácido e pH.....	103
4.7 Quadros de síntese dos resultados analisados.....	105
4.8 Sugestões para trabalhos futuros.....	108
5 CONCLUSÕES.....	109
REFERÊNCIAS.....	111

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

A expansão da produção de celulose vem agregando à *commodity* uma enorme importância na participação no mercado mundial para muitos países. O Brasil, que ocupa o segundo lugar no ranking mundial de produção de celulose em 2020, com aproximadamente 21 milhões de toneladas produzidas e situa-se entre os 10 maiores produtores mundiais de papel (IBÁ, 2021), observou um crescimento de mais de 100% no setor nos últimos vinte anos (EPE, 2020). Caracterizado pela globalização de seu comércio, alto valor de investimento necessário para retorno a longo prazo e foco em exportação (no âmbito nacional), o competitivo ramo impulsiona as empresas a estarem em constante busca por redução dos custos de produção e melhoria da qualidade do produto ao final do processo (BIAZUS; DA HORA; LEITE, 2010).

Recentemente, com a ampliação da produção industrial nacional, a celulose, além de abastecer o mercado interno, tornou-se uma *commodity* de exportação. Em 2020, mais de 70% da quantidade produzida foi destinada ao mercado externo. Já para a produção de papel, o cenário é o oposto – quase 80% da produção brasileira foi destinada ao mercado interno (IBÁ, 2021).

A celulose de fibra longa obtida do *Pinus* corresponde a 31% da produção nacional de celulose (AGROPÓS) e, por possuir características específicas, representa um valioso material dentro do setor. A resistência mecânica, flexibilidade e capacidade de absorção (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON; 2009) conferem à celulose de fibra longa as características necessárias para ser matéria prima para produção de embalagens, filtros, linha *tissue* (guardanapo, papel higiênico e papel-toalha) e celulose *fluff* – produto de alto valor agregado utilizado em fraldas e absorventes (KLABIN, c2022).

Entre os subprocessos que conFiguram a fabricação da celulose, o branqueamento se destaca pela utilização de produtos químicos típicos para a dissolução dos compostos que conferem cor à polpa, sendo determinante na qualidade e alvura da polpa final. Seus parâmetros de controle afetam diretamente as despesas de operação, uma vez que estão relacionados ao rendimento do processo, funcionamento e manutenção dos equipamentos e tratamento dos efluentes gerados. O dióxido de cloro (ClO₂) utilizado no branqueamento atua em pH ácido oxidando

principalmente a lignina e os ácidos hexaurônicos (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON; 2009).

O branqueamento ocorre em estágios denominados com a sigla correspondente ao principal produto químico responsável pelo tratamento da polpa. Ek, Gellerstedt e Henriksson (2009) afirmam que um estágio de dióxido (denominado D) tem como função principal a deslignificação da polpa. Ainda segundo os autores, um estágio inicial de dióxido pode ser sucedido de uma etapa alcalina (denominado estágio E) para redução do número *kappa*, além de que o dióxido de cloro pode ser utilizado em outra etapa D posterior para continuar o branqueamento da polpa. O número *kappa* é uma medida da deslignificação da polpa através de um método de análise padronizado, quanto mais baixo seu valor, menos lignina unindo as fibras de celulose há (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018).

Nota-se que o controle de parâmetros como pH e temperatura no estágio dióxido é de extrema importância, visto que a seletividade do dióxido na dissolução da lignina é afetada caso o pH seja muito baixo e/ou a temperatura seja muito alta, fazendo com que as cadeias de polissacarídeos sejam degradadas, diminuindo consideravelmente o rendimento da produção (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON; 2009). Suess (2010) ressalta a importância do controle do pH no primeiro estágio de dióxido não só para a adequada atuação e consumo do mesmo, mas também na determinação da quantidade de soda cáustica adicionada no estágio seguinte.

Dessa forma, a adição de ácido no estágio inicial do branqueamento da polpa celulósica se torna um critério de relevante análise, uma vez que afeta diretamente no controle do pH, o qual influencia em indicadores fundamentais e pontos críticos do processo de produção de celulose. O presente trabalho empenhou-se em um estudo de caso no branqueamento da planta industrial de uma fábrica de celulose situada no interior do estado do Paraná.

1.2 Problemática abordada

O controle da carga de produtos químicos no processamento da polpa celulósica é realizado por válvulas automáticas de acordo com parâmetros posteriores ao processo. Em muitas situações, tanto a malha automática quanto o operador de painel (de forma manual) altera a dosagem de ácido sulfúrico na entrada do branqueamento, gerando impactos a curto prazo como mudanças na qualidade da

celulose e aumento de gastos com hidróxido de sódio e a longo prazo como incrustações no lavador.

Atualmente, há procedimentos internos para o treinamento e estudo da operação da indústria em questão, porém, muitas informações sobre as influências de cada variável do primeiro estágio de dióxido existem apenas no âmbito oral e é passada de operador para operador.

1.3 Justificativa e objetivos

1.3.1 Justificativa

Entendendo-se a necessidade de estudos amplos e formalizados que reunissem os principais parâmetros influenciados e influenciáveis pela dosagem de ácido no branqueamento, o presente estudo se faz relevante, uma vez que auxilia no entendimento do processo e pode auxiliar a evitar gastos excessivos com produtos químicos e na obtenção de tendências mais estáveis na produção da celulose de *Pinus*.

1.3.2 Objetivo geral

Tendo em vista o cenário descrito na empresa em questão, o presente trabalho objetivou o estudo do impacto da dosagem de H_2SO_4 no primeiro estágio do branqueamento em importantes variáveis do processo de produção da celulose *Pinus*, além de propor uma dosagem ideal do ácido para a otimização do processo.

1.3.3 Objetivo específico

Para mensurar o impacto da dosagem de ácido sulfúrico no primeiro estágio do branqueamento *Pinus*, pretendeu-se medir as variações da perda alcalina, DQO do filtrado, pH do efluente, consistência da polpa após a lavagem, entre outros parâmetros em função da dosagem de ácido ao longo do ano de 2022.

O presente trabalho também se propôs a analisar os impactos de cada variável influenciada pela dosagem de ácido na otimização do processo, levando em conta aspectos como incrustações e rendimento da produção. Também se buscou avaliar os impactos gerados na variação da dosagem de ácido sulfúrico e do pH do primeiro estágio do branqueamento na qualidade da polpa celulósica final, avaliando fatores medidos na secagem, como sujidade total e palitos.

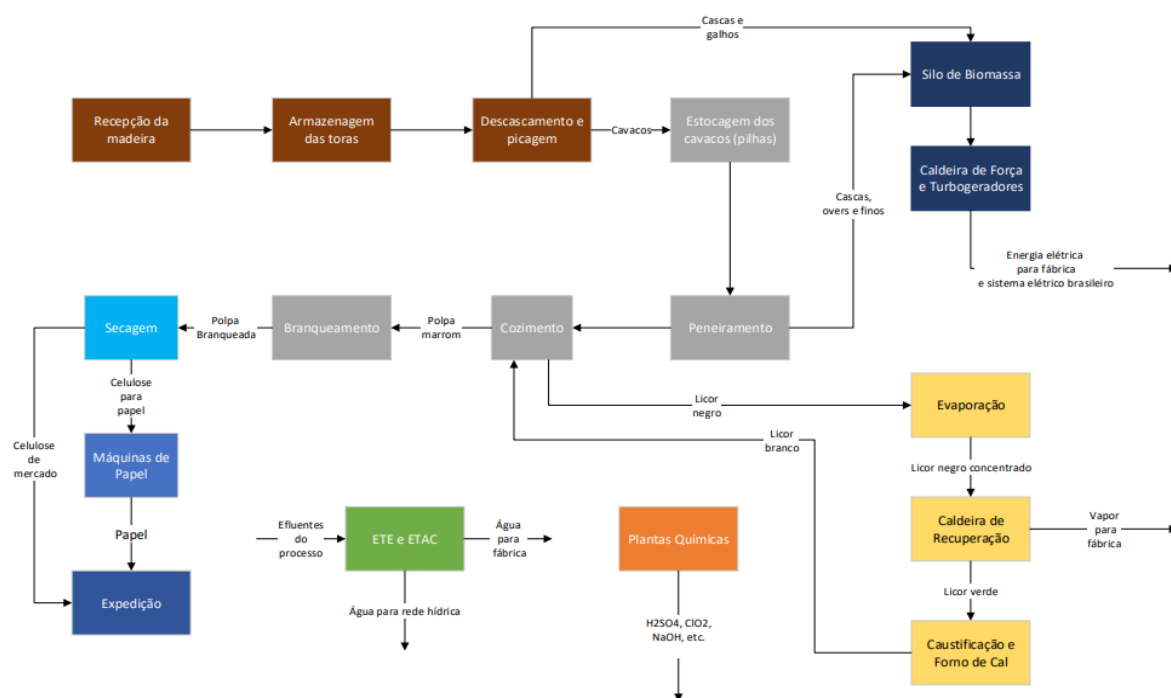
Por fim, buscou-se condensar as principais relações encontradas de maneira objetiva, a fim de gerar um material de estudo interno específico para o processo em questão.

2 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

2.1 Visão geral da produção de celulose

A produção de polpa celulósica é baseada na liberação de fibras de celulose presentes na madeira. Para isso, uma sequência de operações deve ocorrer dentro da indústria: Preparação da madeira, cozimento, deslignificação com O_2 , depuração, branqueamento e, entre cada um dos processos citados, lavagem da polpa (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON; 2009). Na fábrica em questão, aliadas às operações apresentadas (que integram a linha de fibras) estão outras áreas da: secagem, máquinas de papel, expedição, recuperação e utilidades (compondo a estação de tratamento de efluentes, silo de biomassa, caldeiras de força, turbogeradores, evaporação, caldeira de recuperação, forno de cal, caustificação e planta química. A Figura 1 apresenta um diagrama resumido das operações presentes na fábrica.

Figura 1 – Diagrama de blocos das operações da fábrica



Fonte: Autoria Própria (2022)

A linha de fibras, destacada pela cor cinza no diagrama da Figura 1, é responsável pela extração das fibras de celulose, a qual ocorre com o “amolecimento” e dissolução dos compostos que aglutinam a estrutura da madeira (em sua maior parte, a lignina) num processamento químico, térmico e mecânico classificado como

CTMP (*Chemo-Thermo Mechanical Pulp*) (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009).

2.1.1 Composição da madeira pinus

A composição molecular da madeira varia consideravelmente dependendo da espécie em questão, e compreende, basicamente, lignina (de 22 a 40%), celulose (de 30 a 50%), extrativos (0,2 a 20%) e outras estruturas de carboidratos não uniformes denominados hemiceluloses (BRITO; BARRICHELO, 1981). Rowell (1894) aponta uma composição média para madeiras brasileiras de 71,7% de holoceluloses (carboidratos totais na madeira), sendo que 49,4% representam a média de α -celulose (celulose “pura”), 14,5 de pentosanas, 28,6% de lignina e 0,5% de cinzas (compostos inorgânicos).

Dentre os gêneros que compreendem as madeiras comumente chamadas de *softwoods*, destaca-se o *Pinus*, cujo processamento resulta na celulose de fibra longa produzida na planta industrial que é objeto de estudo do presente trabalho. A Tabela 1 apresenta as composições das principais espécies utilizadas na fábrica em questão. O asterisco na Tabela indica a ausência de informações a respeito da molécula na referência em questão.

Tabela 1 – Composição das principais espécies de *Pinus*

Espécie	Holocelulose (% mássica)	α-celulose (% mássica)	Lignina (% mássica)	Pentosanas (% mássica)	Fonte
<i>Pinus taeda</i>	68,0	45,0	27,0	12,0	Rowell (2012)
<i>Pinus maximinoi</i>	64,2	*	31,8	*	Klock (2000)
<i>Pinus elliottii</i>	64,0	46,0	27,0	11,0	Rowell (2012)
<i>Pinus caribaea</i> <i>var. hondurensis</i>	72,3	*	26,8	11,0	Foelkel (1979)
<i>Pinus oocarpa</i>	80,3	59,0	25,2	*	Morais, Nascimento, e Melo, (2005)
<i>Pinus</i> <i>tecunumani</i>	74,3	*	26,5	*	Suardi Junior (2016)

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Um importante parâmetro analisado na planta industrial é intitulado %PNT (porcentagem de madeira *Pinus* não *taeda*), o qual é utilizado para controlar o percentual mássico de espécies não *taeda* utilizadas na fabricação da celulose. Podem ser elas: *Pinus maximinoi*, *Pinus elliotti*, *Pinus caribaea var. hondurensis*, *Pinus*

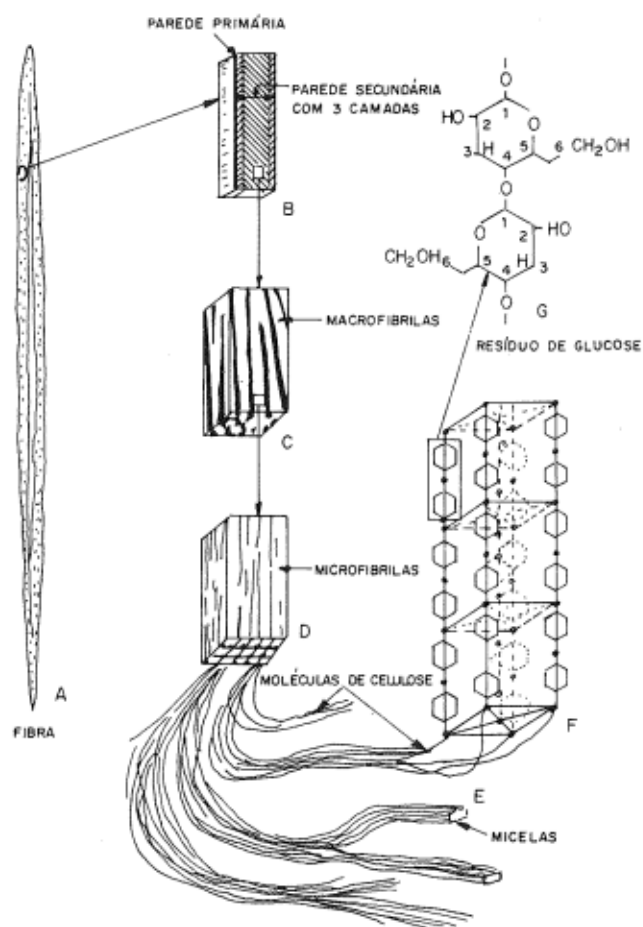
caribaea var. *caribaea*, *Pinus oocarpa*, *Pinus tecunumani*. A faixa controlada no contexto é de 19 a 26 %PNT.

2.1.2 Estrutura da celulose

Segundo D'Almeida (1988): “a celulose é um polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo β -D-glucose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear”. Ainda segundo a autora, o grau de polimerização (quantidade de repetições do monômero) da molécula em questão varia de 1000 a 15000 e o fenômeno de intumescimento sofrido pelas fibras em condições e contato com reagentes químicos específicos gera uma decomposição das regiões cristalinas dissolvendo-as (D'ALMEIDA, 1988).

A Figura 2 apresenta, em esquema de ilustração, a formação da fibra da celulose.

Figura 2 – Ilustração da estrutura da fibra de celulose



Fonte: D'Almeida (1988)

2.1.3 Lignina e número kappa

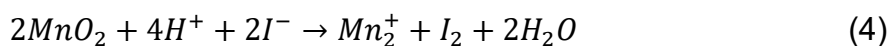
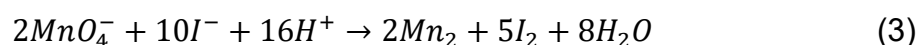
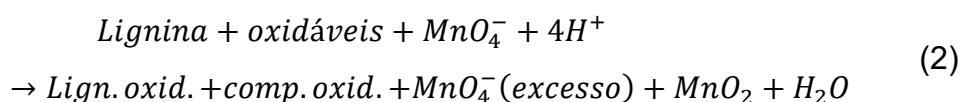
A lignina é uma substância fenólica cujo arranjo tridimensional irregular é composto por unidades de fenilpropano substituídas de grupos hidroxila e metóxido. Muitos são os compostos precursores da formação da lignina e dependem do tipo de madeira a ser analisada (ROWELL, 1984).

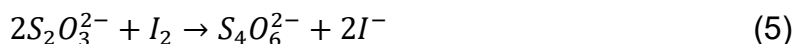
Ao longo do processo produtivo da celulose, é necessário que seja conhecido o quanto a polpa foi deslignificada e branqueada. Dessa maneira, um dos principais parâmetros da indústria de celulose é a número *kappa*. Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (2018), na NBR ISO 302:2018, o número *kappa* corresponde ao número de mililitros de uma solução de 0,02 mol/L de KMnO_4 consumida sob condições ácidas a 25°C numa reação com 1 grama de polpa e configura um método indireto para a determinação da lignina remanescente em polpas de celulose (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018).

Segundo Costa e Colodette (2007), o método *Kappa* não somente mede a quantidade total de lignina na polpa, mas de todo material oxidável com KMnO_4 . Dessa forma, ácidos hexaurônicos (HexA), extrativos e grupos carbonila também possuem contribuição em seu montante. Segundo a ISO mencionada, o número *kappa* total (K_{total}) pode ser calculado pela equação (1).

$$K_{total} = K_{lignina} + K_{HexA} + K_{outros} \quad (1)$$

Segundo Correia, d'Angelo e Silva Júnior (2019) as principais reações que envolvem o ataque do permanganato aos anéis aromáticos da lignina seguem nas equações de (2) a (5).





Sendo o número *kappa* um indicador da lignina e compostos que conferem cor à polpa remanescentes, quanto menor o seu valor, maior o grau de deslignificação e liberação das fibras. Dessa forma, ao longo da produção da celulose, o que se espera é obter uma redução no número *kappa* ao longo dos subprocessos que envolvem essa tecnologia (CORREIA; D'ANGELO; SILVA JÚNIOR, 2019).

Um mal rendimento de um processo de deslignificação, seja na polpa marrom ou no branqueamento, pode vir a gerar sujidades na celulose seca final. Pequenos pedaços de fibras sobrepostas que não se soltaram são chamados de *shives*, outro importante termo utilizado na produção de celulose.

2.1.4 Alvura

Além do número *kappa*, um dos parâmetros mais importantes da polpa celulósica e do papel é a alvura. Esse parâmetro é determinado por um método que se baseia na refletância de luz pela polpa, pois uma superfície escura absorve mais luz do que uma superfície branca. Dessa maneira a refletância da folha de papel é comparada com a de um padrão de óxido de magnésio (o qual é 100% branco) em um comprimento de onda de 457nm. O método ISO determina então a alvura da polpa em unidades de %ISO (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004).

2.1.5 Preparação da madeira

O primeiro tratamento da matéria prima na produção de celulose é o descascamento, picagem da madeira e classificação dos cavacos. As toras, cujos tempos pós corte foram classificados e densidade calculada por método matemático no departamento florestal, chegam ao pátio industrial e são armazenadas. Com seus comprimentos padronizados, as toras passam por descascadores rotativos que têm o objetivo de eliminar a maior quantidade de cascas possíveis da madeira (ANDRITZ, 2015).

Após os descascadores, as toras descascadas passam por picadores, que devem fragmentar a madeira em pequenos pedaços, denominados cavacos. Estes são armazenados em pilhas antes de sua classificação. O aceite que segue para o processo de cozimento deve ter um tamanho padronizado: entre 20 e 30 milímetros

de comprimento, de 3 a 8 milímetros de espessura e de 15 a 30 milímetros de largura. O material também não deve conter cascas nem finos. Dessa maneira, os cavacos são encaminhados através de esteiras para peneiramento. O aceite segue no processo e o rejeito é enviado a um silo de biomassa para ser utilizado como combustível na caldeira de força da fábrica (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009).

A Figura 3 apresenta uma foto obtida da planta industrial da fábrica de celulose em questão e expõe a pilha de cavacos *Pinus* sendo formada pelo *stacker*, despejando os cavacos no topo da pilha à direita na foto e o *reclaimer*, na horizontal, conduzindo os cavacos para a calha.

Figura 3 – Pilha, *stacker* e *reclaimer*



Fonte: Autor (2022).

A Figura 4 expõe em uma foto panorâmica a pilha de cavacos (com *reclaimer* e parte do *stacker* ocultos atrás da pilha), a esteira e as peneiras que realizam a classificação do aceite.

Figura 4 – Pilha de cavacos e peneiras



Fonte: Autor (2022).

2.1.6 Cozimento

Dentro dos processos de polpação química da celulose, destaca-se o cozimento Kraft. Este, utiliza-se de Hidróxido de Sódio (NaOH) e Sulfeto de Sódio (Na_2S) – licor branco – como compostos principais tal como o processo intitulado sulfato, porém com um maior rendimento em detrimento do nível mais alto de branqueamento obtido no método sulfato. Outro destaque do processo de cozimento Kraft é sua versatilidade (BARRICHELO; BRITO, 1979).

O processo de cozimento Kraft patenteado como Lo-Solids® tem como principal objetivo aumentar o rendimento da etapa facilitando o subsequente branqueamento livre de cloro elementar (ECF – Elemental Chlorine Free) tendo como princípios de funcionamento a baixa e uniforme concentração de carga alcalina ao longo do digestor, altas concentrações de sulfeto de hidrogênio, baixas concentrações de lignina dissolvida e baixas temperaturas (GOMES, 2009).

O equipamento utilizado no cozimento dos cavacos que chegam do peneiramento é um digestor contínuo. Antes de serem introduzidos no topo do digestor, os cavacos passam por um sistema de alimentação composto por uma rosca de selagem, separador de finos, silo de cavacos (no qual ocorre a pré-vaporização com objetivo de eliminar o ar do interior da madeira, otimizando a penetração de licor) rosca medidora de cavacos, tubo de cavacos (primeiro contato do cavaco com o licor do processo) e uma sequência de bombas de cavacos para pressurização e transporte até o digestor. (ANDRITZ, 2015).

O digestor, onde ocorre a alimentação de licor do processo e aquecimento por vapor, pode ser dividido em quatro partes: zona de vapor, zona de impregnação, zona de cozimento e zona de lavagem e resfriamento. O cozimento e liberação das fibras ocorre ao longo de todo volume do digestor com sentido ao fundo, onde a polpa marrom é retirada abaixo da zona de lavagem. As reações de degradação da lignina e outros compostos são interrompidas na zona de lavagem, onde licor de processo em temperaturas mais frias é introduzido no digestor resfriando a polpa. Nesse processo, a concentração alcalina, nível de cavacos e nível de licor é controlado através das zonas de extração e circulação – intituladas CD1 e CD3 para extração e CD2 para circulação (ANDRITZ, 2015).

Além da concentração alcalina e relação licor madeira, outros importantes parâmetros de controle do cozimento são a temperatura, pressão, tempo de cozimento. A medição do nível dentro do digestor é realizada através de quatro medidores específicos dispostos na parte superior do equipamento. Nesta etapa, para o *Pinus*, o produto final é uma polpa marrom de número *kappa* entre 25 e 29. A polpa marrom é então armazenada em um tanque vertical (torre de polpa marrom) e segue para a lavagem que precede a deslignificação com oxigênio. (ANDRITZ, 2015).

É possível observar na Figura 5 o digestor da linha *Pinus* centralizado. A sua direita, um dos reatores da deslignificação e o *blow tube*. A sua esquerda, o outro digestor da planta industrial em estudo.



Fonte: Autor (2022).

2.1.7 Lavagem e Deslignificação

Após o processo de cozimento, a polpa passa por uma etapa de lavagem para remoção dos produtos químicos residuais, lignina e compostos dissolvidos. A lavagem permite encaminhar o licor de lavagem para a planta de recuperação da fábrica e permite a regeneração de produtos químicos provenientes desse material, como por exemplo o sulfato de sódio (Na_2SO_4). O licor concentrado na evaporação é queimado na caldeira de recuperação e gera vapor para a fábrica. A lavagem da polpa ocorre

em eficientes lavadores contínuos rotativos chamados *DD-Washers*, os quais podem possuir até 4 estágios de lavagem em uma única peça. Este processo ocorre em outras etapas na fábrica de celulose – após a depuração e entre cada etapa do branqueamento (ANDRITZ, 2015).

Estudos apontam que a lavagem após o cozimento aumenta o grau de deslignificação anterior à deslignificação com oxigênio, reduz a condutividade da polpa, eleva a alvura na entrada do branqueamento, bem como, reduz a carga alcalina necessária na deslignificação, cloro ativo e peróxido de hidrogênio no branqueamento (MENDES, 2013). Segundo estudos de Venson et al. (2015), uma lavagem intermediária entre os estágios da deslignificação pode aumentar o desempenho do subprocesso em questão e auxiliar na retirada de íons metálicos otimizando o consumo de reagentes no branqueamento. Os resultados da lavagem podem ser observados por parâmetros como perda alcalina, DQO e condutividade do filtrado.

Seguindo a tecnologia de fabricação da celulose, a polpa marrom lavada é encaminhada para a deslignificação com oxigênio, a qual ocorre em dois estágios em reatores pressurizados de fluxo ascendente. O objetivo desta etapa é continuar o processo de degradação da lignina residual na polpa utilizando oxigênio em meio alcalino. O NaOH continua sendo utilizado, assim como no cozimento, porém o licor branco passa por um reator de oxidação tornando-se licor branco oxidado antes de ser alimentado no primeiro estágio (ANDRITZ, 2015).

O processo de deslignificação, sendo intermediário entre o cozimento e o branqueamento, possui grande importância econômica para a produção da celulose, pois reduz o consumo de reagentes oxidantes de alto valor agregado no branqueamento, além de promover uma deslignificação mais seletiva quando comparada a do cozimento. A deslignificação, além de contribuir na redução do *kappa* com preservação das cadeias celulósicas (decorrentes de sua seletividade), possibilita a obtenção de alvuras mais elevadas, menor teor de *shives* (possível sujidade na celulose final, composta por pequenos filamentos de fibras sobrepostas que não se soltaram) e extratos (MATTIO; BAUER, 2009).

A deslignificação da polpa ocorre num tempo transcorrido de 30 a 60 minutos dentro dos reatores a pressões de aproximadamente 0,6 MPa a fim de melhorar a solubilidade do oxigênio e penetração do mesmo na fibra. Vapor de baixa pressão

também utilizado no controle de temperatura da reação, a soda para o ajuste de pH. Antes de ser alimentada no reator a polpa passar por um misturador de oxigênio, que promove a distribuição uniforme do reagente ao longo do volume de controle do equipamento. A polpa deslignificada é pré-armazenada em um tubo vertical (*blow tube*) antes de seguir para a depuração (ANDRITZ, 2015).

A Figura 6 contém uma foto dos dois reatores da deslignificação da linha *Pinus* da fábrica em estudo. Ao centro, o *Blow Tube* (tubo de descarga dos reatores de oxigênio).

Figura 6 – Reatores de oxigênio e *Blow Tube* *Pinus*



Fonte: Autor (2022).

2.1.8 Depuração

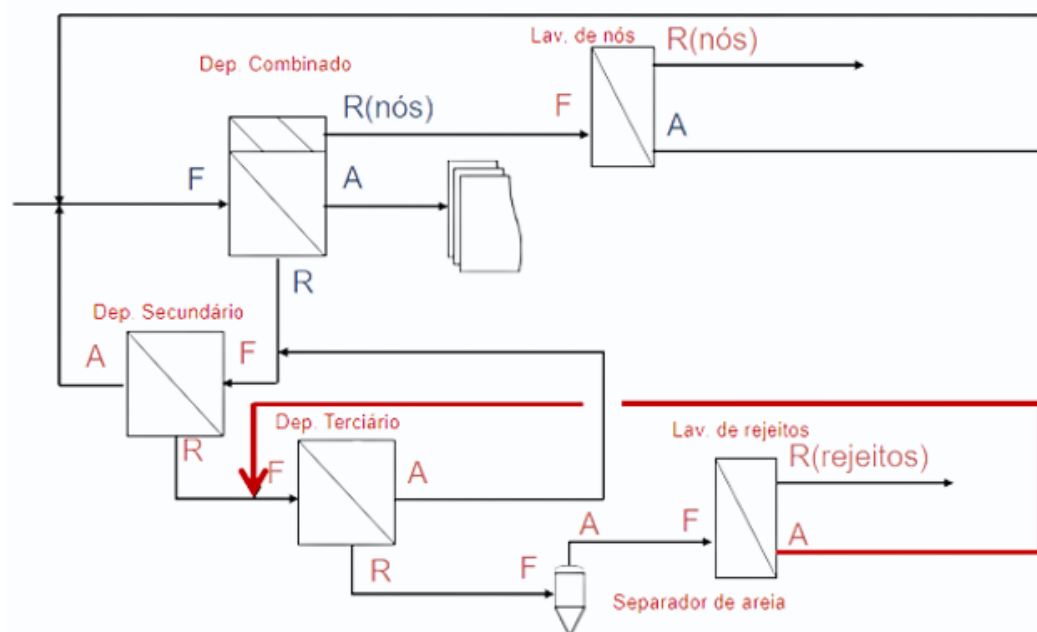
A etapa de depuração, segundo Manfredi (2011), tem como objetivo separação de variados contaminantes da polpa, que geram imperfeições no papel e quebra da folha. Tais rejeitos podem ser areais, vidros, metais, plásticos, borracha, pedaços de madeira não cozidos (nós), *shives* (sujidades oriundas da madeira), entre outros (SANTOS, 2012).

A depuração deve ser seletiva de forma a eliminar a maior parte possível de contaminantes indesejados preservando as fibras livres (MOKFIENSKI, 2011). Além disso, proporciona a recirculação das fibras não cozidas pelos processos anteriores para um maior aproveitamento da matéria prima, proporcionando aumento de rendimento, redução do teor de nós e palitos e minimização da quantidade de rejeitos descartados do sistema para o ambiente (ANDRITZ, 2015).

Os equipamentos envolvidos na depuração da polpa são fluidizadores, que desmancha a rede de fibras permitindo um escoamento mais uniforme, tambores verticais de peneiras rotativas (chamados de depuradores), lavador de nós, separadores de areia (equipados com hidrociclones) e lavador de rejeitos. A polpa circula pelos equipamentos de modo a diminuir a quantidade de fibras descartadas e reaproveitar os rejeitos dentro do próprio processo (ANDRITZ, 2015).

A Figura 7 apresenta um esquema da circulação de polpa através dos equipamentos da depuração na planta industrial da empresa em questão.

Figura 7 – Esquema da depuração.



Fonte: Andritz, 2015.

Como é possível observar na Figura 7, a polpa designificada é alimentada em um primeiro depurador – o depurador combinado – que tem como função separar os nós do resto da polpa em sua seção superior. Os nós são alimentados no lavador de nós que faz uma separação mais precisa. O aceite do lavador de nós é alimentado

novamente no depurador combinado. Interno a este, há uma alimentação para seção inferior, que faz a depuração primária, separado os rejeitos finos. O rejeito da depuração primária é encaminhado para alimentação de um depurador secundário. O aceite do depurador secundário é alimentado novamente no depurador combinado. O rejeito do depurador secundário é enviado para um depurador terciário, cujo aceite é alimentado no depurador secundário novamente. Por fim, o rejeito do depurador terciário passa por um separador de areia e um lavador de rejeitos. O aceite do lavador de rejeitos é alimentado novamente no depurador terciário. Apenas o aceite do depurador combinado segue para a torre de massa pré-branqueada. (ANDRITZ, 2015).

Na Figura 8 é possível observar o depurador combinado da planta de produção de celulose em estudo (parcialmente oculto pelos tubos de alimentação e descarga do mesmo).

Figura 8 – Depurador combinado *Pinus*



Fonte: Autor (2022).

2.1.9 Branqueamento

Uma operação de branqueamento consiste na dissolução de grupos cromóforos efetuada por certa reação química que diminui a conjugação de elétrons da molécula colorida. Atualmente, os compostos utilizados no branqueamento da

polpa podem ser agentes oxidantes ou redutores, com destaque para o tratamento ECF (*elemental chlorine free*) – processo livre de cloro elementar (SUESS, 2010).

Os objetivos do branqueamento são a dissolução da lignina residual e outros compostos responsáveis pelo número *kappa*, além de eliminar outros grupos cromóforos para alvejar a polpa. Tendo em vista que a polpa alimentada nesse subprocesso é pré-branqueada nas etapas anteriores, a boa eficiência do cozimento e deslignificação impacta diretamente no consumo dos produtos químicos utilizados, pois cargas moderadas de reagentes reduzem a quantidade de reações secundárias (SUESS, 2010).

O tratamento aplicado no branqueamento é realizado em etapas a fim de viabilizar o ganho de alvura e remoção dos materiais dissolvidos. Dessa maneira, a alternância entre estágios ácidos e básicos é comumente aplicada na indústria. Os diferentes produtos químicos aplicados em condições específicas atacam diferentes grupos orgânicos presentes nas moléculas que conferem cor à polpa (lignina e outros compostos cromóforos), além de que, diferentes pH's alteram a solubilidade de compostos em suspensão com a polpa, viabilizando sua separação (SUESS, 2010).

O Quadro 1 apresenta algumas das abreviações dos nomes dados aos estágios do branqueamento bem como a descrição e condições das reações correspondentes.

Quadro 1 – Nomenclatura dos estágios do branqueamento

(continua)

Abreviação	Descrição do estágio	Condições
O	Oxidação da lignina com oxigênio.	Condições alcalinas, 90 – 100°C.
A	Estágio ácido para remoção de metais de transição hidrólise de ácidos hexaurônicos. Em geral, utiliza-se ácido sulfúrico.	Condições ácidas, 40 – 60°C ou > 90°C.
D	Estágio de dióxido de cloro para oxidação da lignina.	pH < 5.
E	Estágio de extração com hidróxido de sódio para solubilização da lignina oxidada.	pH entre 9.5 e 11.
EO	Estágio de extração com hidróxido de sódio com adição de oxigênio para melhor remoção de lignina e elevação da alvura.	pH alcalino.

Quadro 1 – Nomenclatura dos estágios do branqueamento**(conclusão)**

Abreviação	Descrição do estágio	Condições
EOP	Estágio de extração com hidróxido de sódio com adição de oxigênio e peróxido para melhor remoção de lignina e elevação da alvura.	pH alcalino.
P	Branqueamento de compostos cromóforos em estágio alcalino utilizando peróxido.	pH entre 10 e 11, 60- 90°C.

Fonte: Suess (2010).

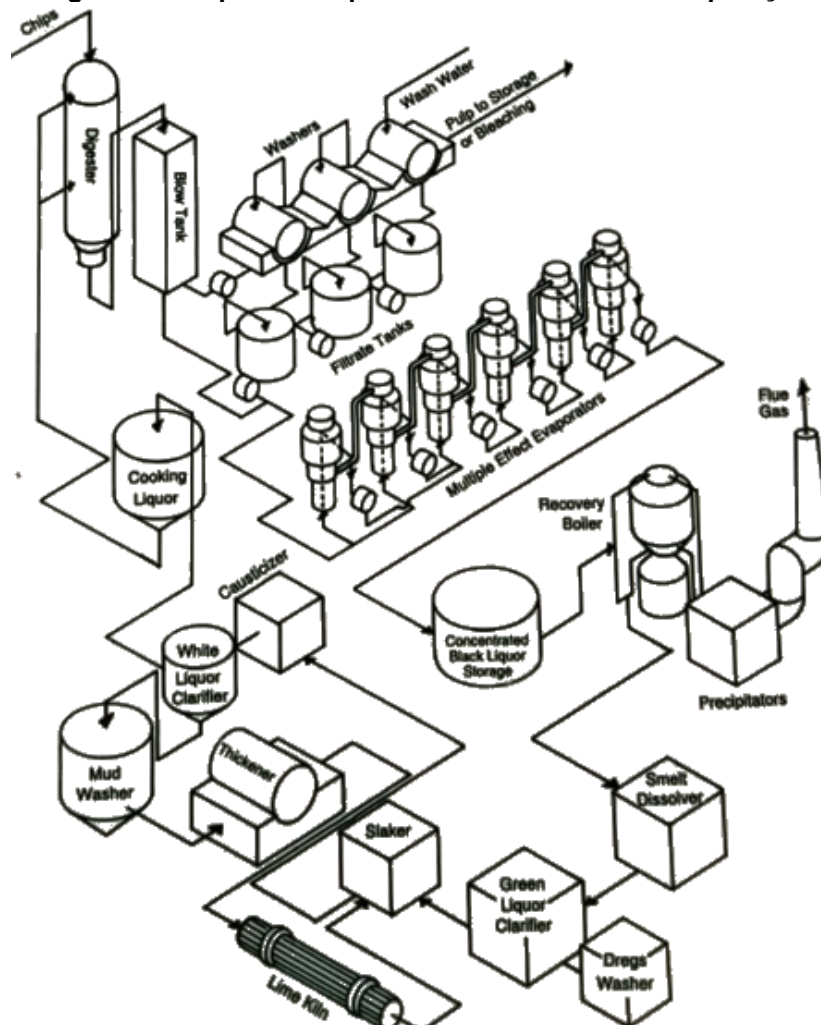
Ainda segundo Suess (2010), outros estágios com agentes quelantes, ozônio, ácidos fracos, enzimas, ditionito ou agentes de neutralização também podem ser utilizados, cada um com sua devida abreviação. É comum a combinação de um ou mais produtos químicos em estágios de branqueamento, gerando também a combinação da abreviação utilizada, como por exemplo o estágio “EO”, “DA” e “EP”.

2.1.10 Recuperação de licor

O processo de recuperação de licor é de extrema importância para uma fábrica de celulose. Sem essa etapa, a produção de celulose não seria viável economicamente, uma vez que os produtos químicos utilizados no licor possuem um valor alto (NaOH e Na₂S). Atualmente, aproximadamente 35% do custo de capital de uma indústria do ramo é atribuído à planta de recuperação (GRACE, et al., 1996). Na planta industrial no presente estudo, todo vapor produzido utilizado na produção é proveniente da caldeira de recuperação, além da autossuficiência energética proveniente da caldeira de força.

A Figura 9 apresenta um esquema simplificado do sistema de recuperação da polpação *kraft*.

Figura 9 – Esquema simplificado do sistema de recuperação



Fonte: Green e Hough (1992)

Na Figura 9 é possível observar o caminho que a polpa e o licor realizam através de parte da planta da linha de fibras e de recuperação. O licor negro (proveniente da lavagem da polpa) passa pela evaporação onde é concentrado e encaminhado para caldeira de recuperação, a principal operação responsável pela produção de vapor para a própria evaporação e o resto da fábrica. Os sais fundidos (*smelt*) são utilizados para a produção de licor verde, o qual é reagido com óxido de Cálcio (CaO) na planta de Caustificação para a produção do licor branco para o processo novamente. O forno de cal e outras etapas como o *Soap skimming* são outras etapas do processo de recuperação que serão apresentadas (GREEN; HOUGH, 1992).

2.1.10.1 Lavagem

O licor de lavagem da polpa marrom que sai dos lavadores após o cozimento é composto de licor negro diluído e sólidos dissolvidos (lignina e matéria orgânica). Este licor é encaminhado para a planta de recuperação e é chamado de licor negro fraco. Sistemas de recuperação modernos em fábricas de celulose conseguem recuperar até 98% dos produtos químicos utilizados no digestor (GRACE et al., 1996).

2.1.10.2 Evaporação

O licor negro fraco possui baixa concentração de sólidos numa consistência que varia entre 13 e 17%. Antes de ser queimado na caldeira de recuperação, esse produto é concentrado até uma consistência entre 65 e 70%. Tal processo é realizado em evaporadores multiefeito (*falling film*) nas fábricas mais atuais. O aquecimento nos evaporadores é realizado utilizando os gases de combustão da caldeira de recuperação (reaproveitando consideravelmente a energia utilizada na fábrica) (GRACE et al., 1996).

2.1.10.3 Caldeira de recuperação

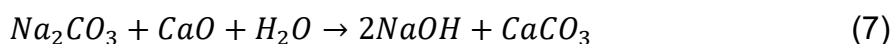
O licor negro concentrado é então queimado na caldeira de recuperação. Tal processo tem como objetivo a recuperação sódio e enxofre para produção do licor branco novamente e a geração de vapor para a fábrica. A reação geral do processo de queima do licor na caldeira é apresentada na equação (6)



Os compostos inorgânicos que saem da caldeira formam uma mistura de sais fundidos chamada de “*smelt*”. O *smelt* é dissolvido em água e forma uma solução chamada licor verde, que é encaminhado para a Castificação (GRACE et al., 1996).

2.1.10.4 Caustificação

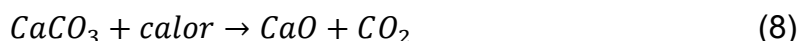
A caustificação consiste na reação do licor verde com cal (CaO) para que seja produzido novamente o licor branco utilizado no cozimento. O licor verde é composto majoritariamente de Na₂S e Na₂CO₃. A equação 7 apresenta a reação global que ocorre na caustificação.



O sulfeto de sódio não participa dessa reação. Já o carbonato de sódio é removido dos produtos como uma espécie de lama formada devido à sua insolubilidade no licor branco. O licor branco, cujos principais componentes são o NaOH e o Na₂S é reenviado para o digestor, fechando o ciclo do licor (GRACE et al., 1996).

2.1.10.5 Forno de cal

A lama de cal produzida na Caustificação e removida de seu produto passa por uma lavagem para remoção de resíduos de licor branco. A lama lavada é encaminhada para um forno de cal para produção de CaO, onde em temperaturas superiores a 800°C são nela aplicadas. A reação principal envolvida nesta etapa segue na equação 8.



Dessa forma, recupera-se o óxido de cálcio que é reutilizado na Caustificação completando o ciclo do cálcio (GRACE et al., 1996).

2.1.10.6 Soap Skimming

A etapa de evaporação (concentração do licor negro) é caracterizada por precipitar em um tanque uma substância constituída de ácidos de resina e graxos quando o licor negro atinge um teor de sólidos de aproximadamente 25%. Na etapa do Soap Skimming, o licor negro livre segue para os outros evaporadores enquanto essa camada de gordura é retirada e acidificada com ácido sulfúrico. O produto dessa reação é o “*tall oil*” bruto e pode ser vendido como subproduto da produção da celulose. (GRACE et al., 1996).

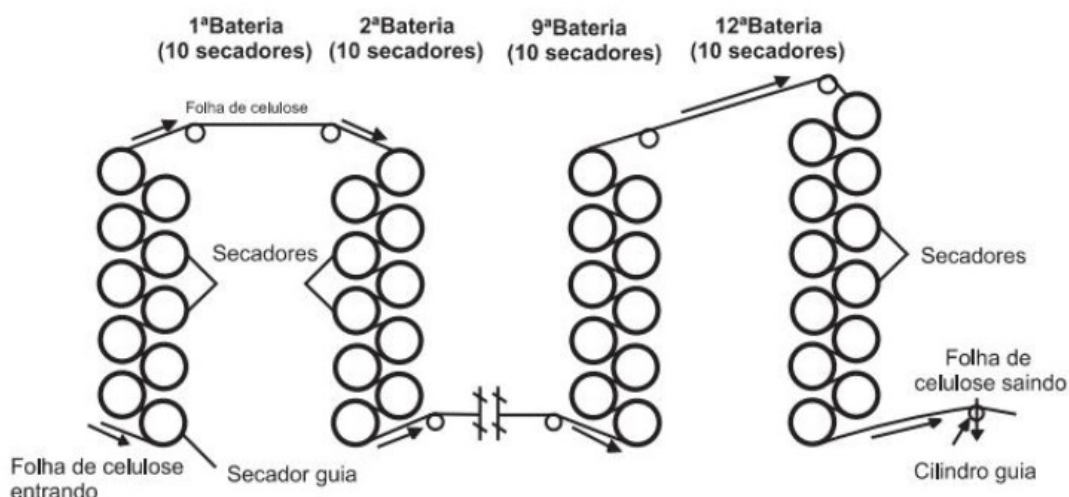
2.1.11 Secagem

Por fim, a celulose conhecida como “celulose de mercado”, para que seja comercializada e tenha seu transporte economicamente viabilizado, deve passar pelo procedimento de secagem, para que se remova a umidade da polpa por meio da evaporação. Dessa maneira, quantidades razoáveis de energia elétrica, vapor e combustível são empregadas a fim de fornecer calor à polpa, calor este que deve ser controlado de modo que não danifique as fibras, o que resulta na necessidade de aumento de área de contato entra a folha e a fonte de energia (CARDOSO, 2012).

A secagem da folha ocorre em secadores cilíndricos onde o vapor condensa-se. O processo de transferência de massa e calor envolvidos nesta etapa é influenciado por fatores como coeficiente e área de transferência de massa, diferencial de pressão entre o ar e a folha, temperatura da folha, concentração de vapor no ar que circunda o papel e velocidade do ar incidente na folha. Segundo Cardoso (2012), a secagem da celulose, que ocorre em cilindros aquecidos pode ser dividida em etapas.

A Figura 10 elucida um esquema das baterias de secadores de cilindros segundo o material de Perkins e Cowan (1983), onde a secagem da celulose ocorre em doze baterias de dez secadores cada.

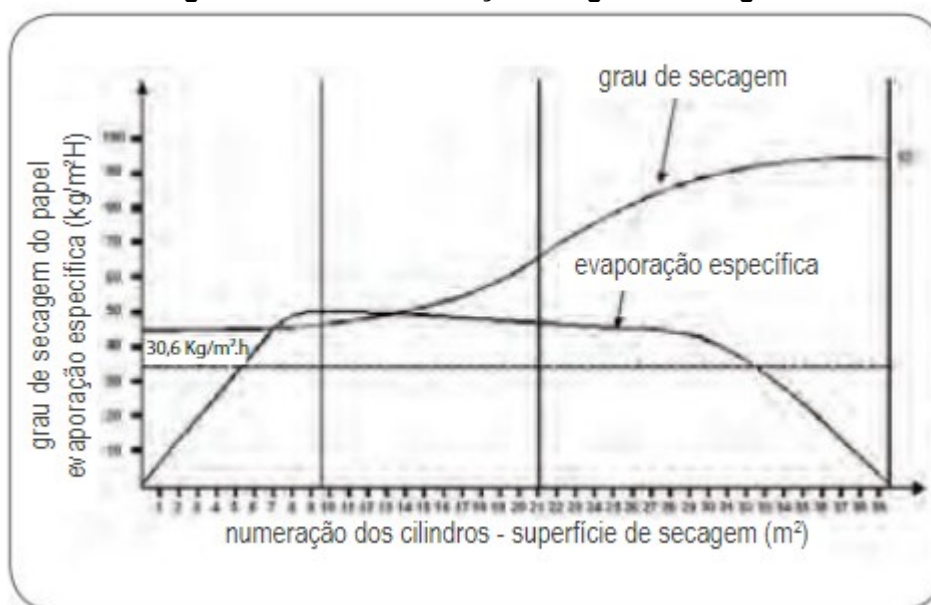
Figura 10 – Secadores de cilindros



Fonte: Perkins e Cowan (1983).

A primeira etapa consiste no contato da folha com o cilindro sem estar envolvido pelo feltro, na qual ocorre apenas o aquecimento. Já na segunda etapa, na qual o processo de vaporização se inicia, a folha encontra-se entre a superfície quente o secador e o feltro. A terceira etapa consiste na exposição das superfícies das folhas cujos feltros deixaram de envolver, liberando vapor e sofrendo queda na temperatura e, conseqüentemente, diminuição na taxa de evaporação. Já na quarta e última etapa ocorre o destacamento da folha da superfície do secador, causando rápida queda de temperatura e taxa de evaporação. O gráfico presente na Figura 11 demonstra a taxa de evaporação nas três últimas etapas (GRACE et al., 1996).

Figura 11 – Taxa de remoção de água na secagem



Fonte: Grace et al. (1996).

Alguns fatores são considerados como resistências individuais à transferência de calor dos cilindros para as folhas de celulose: filme de condensado dentro do cilindro, possíveis incrustações e ferrugem nas superfícies interna e externa do secador, parede metálica do cilindro, camada de ar existente entre a superfície externa do cilindro e a folha, a própria folha de celulose, o filme de ar que existe entre a folha e o feltro e o próprio feltro secador. Dessa maneira, variáveis como tipo do feltro, temperatura e umidade do meio, ventilação, espessura das paredes do cilindro, da folha, do feltro e da camada de ar, características da folha como rugosidade, gramatura e teor de umidade são consideradas determinantes na transferência de calor e massa da operação de secagem (CARDOSO, 2012).

Segundo Popa (2013), a fibra úmida – também chamada de fibra inchada – possui propriedades próprias como colapsabilidade, flexibilidade e conformabilidade, que são, basicamente e respectivamente, a facilidade que a fibra possui em se comprimir, capacidade de se dobrar e capacidade de se modelar em torno de outras formas. Já a secagem da fibra sob tensionamento, segundo o autor, proporciona um aumento de resistência à tração.

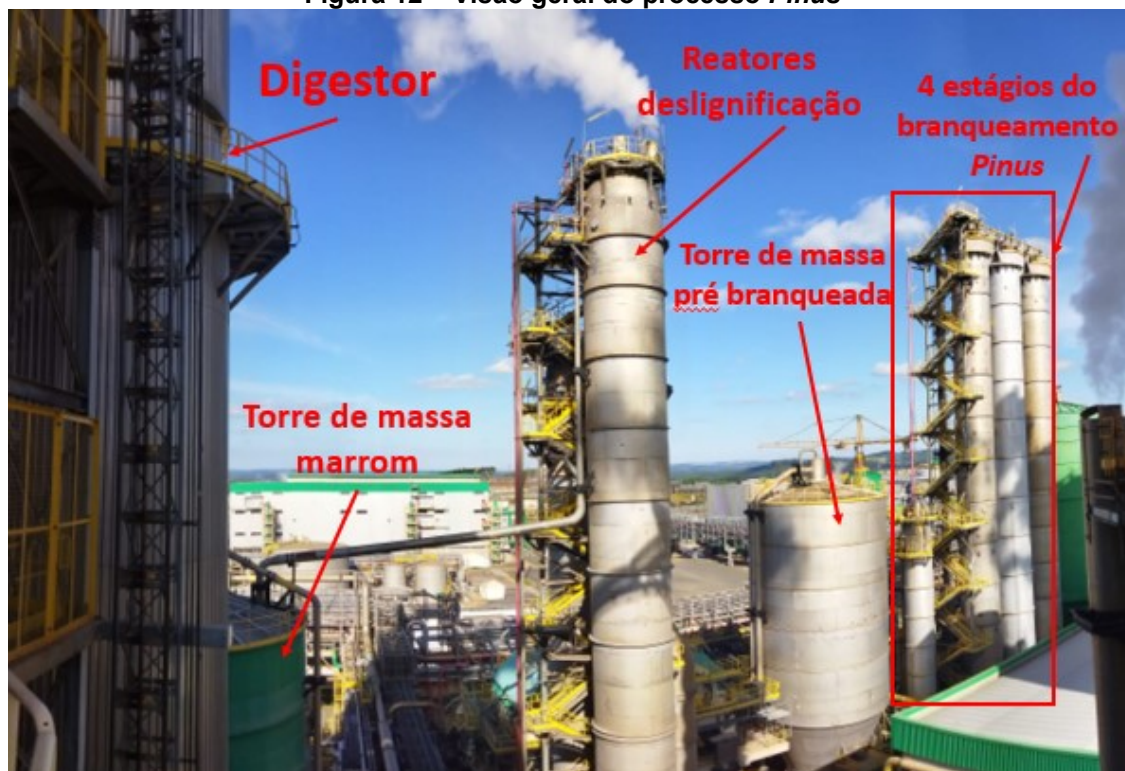
2.2. Branqueamento *Pinus*

Situada no interior do Paraná, a fábrica em questão possui uma linha de produção de celulose de fibra longa a partir da madeira do *Pinus*. Após as etapas de peneiramento, cozimento, deslignificação e depuração, a polpa armazenada na torre

de massa pré-branqueada passa por quatro estágios de branqueamento, sendo lavada entre cada um. O produto final é armazenado na torre de massa branqueada. A massa branqueada de celulose proveniente do *Pinus* possui um teor de umidade de 90% e uma alvura entre 88,5 e 91,0% ISO (ANDRITZ, 2015).

A Figura 12 é uma foto panorâmica capturada na altura do andar da alimentação do silo de cavacos *Pinus*. Nela é possível observar, da esquerda para a direita, parte do digestor e da torre de massa marrom, os reatores da deslignificação, a torre de massa pré-branqueada, os quatro estágios do branqueamento e a torre de massa branqueada (verde ao fundo, sem identificação na Figura).

Figura 12 – Visão geral do processo *Pinus*

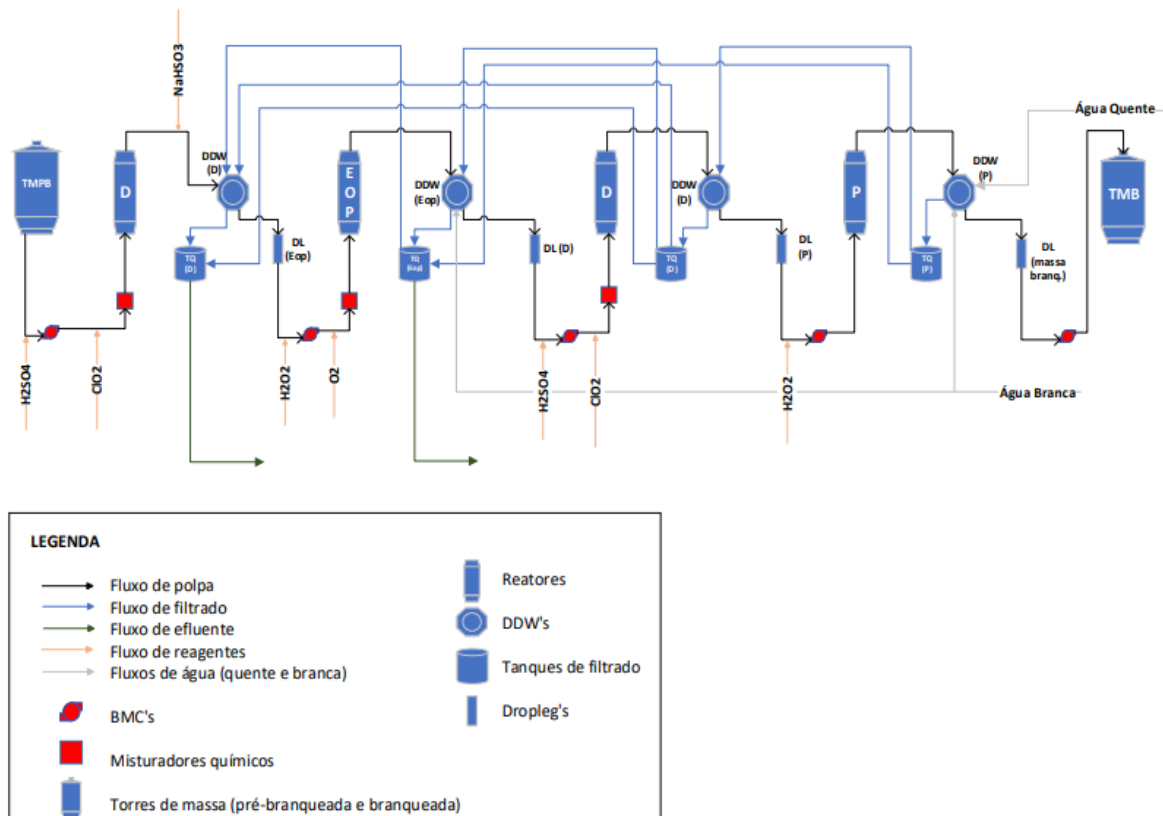


Fonte: Autor (2022).

2.2.1 Fluxograma do Branqueamento *Pinus*

A Figura 13 apresenta um fluxograma resumido dos equipamentos e fluxos envolvidos no processo de branqueamento, como a circulação de filtrado, os reagentes alimentados e efluentes.

Figura 13 – Fluxograma resumido do branqueamento *Pinus*



Fonte: Adaptado de Andritz, 2015.

Como é possível observar, a polpa armazenada na torre de massa pré-branqueada é submetida a quatro etapas de branqueamento. Entre cada torre, a polpa passa por uma lavagem no *DD-Washer*TM. No lavador do estágio P, é alimentado água quente (água tratada da estação de efluentes) e água branca (água de processo proveniente da planta de secagem). Além da circulação de filtrado de um estágio atual para os chuveiros de lavagem do DDW de um estágio anterior, há um fluxo extra saindo do tanque de filtrado do P e do segundo estágio D, os quais são alimentados no tanque de filtrado do EOP e no tanque de filtrado do primeiro estágio D, respectivamente. Tal circulação proporciona um processo com baixa geração de efluente e reaproveitamento da água utilizada na lavagem, uma vez que o próprio filtrado “mais limpo” de um estágio posterior é utilizado, promovendo redução nos custos de operação (ANDRITZ, 2015).

2.2.2 Equipamentos

Os equipamentos presentes na Figura 12 do tópico anterior estão configurados de modo a armazenar, conduzir e reagir a polpa branqueada, os produtos químicos e o licor de lavagem objetivando um branqueamento efetivo. O

tempo de retenção dentro de cada torre afetará diretamente no desempenho da operação, sendo dependente do volume de produção e do tamanho do equipamento.

2.2.2.1 Torre de massa

As torres de massa são torres de armazenagem intermediárias no processo de produção da celulose. As torres conectadas ao branqueamento são a torre de massa pré-branqueada (TMPB), a qual se encontra logo após a depuração antes do primeiro estágio dióxido e a torre de massa branqueada (TMB), que se encontra ao final do processo de branqueamento precedendo a secagem.

A função da armazenagem da polpa é criar um estoque para que alimentação das bombas de média consistência (BMC's) seja contínua, evitando cavitação e, além disso, a polpa armazenada cria um tempo de autonomia para processos que a sucedem seu armazenamento, caso haja parada ou redução da produção em uma etapa anterior na fábrica (ANDRITZ, 2015).

Na Figura 14 são apresentadas duas fotos capturadas na área da indústria em questão das torres de massa pré-branqueada, à esquerda e de massa branqueada, à direita.

Figura 14 – Torres de massa *Pinus*



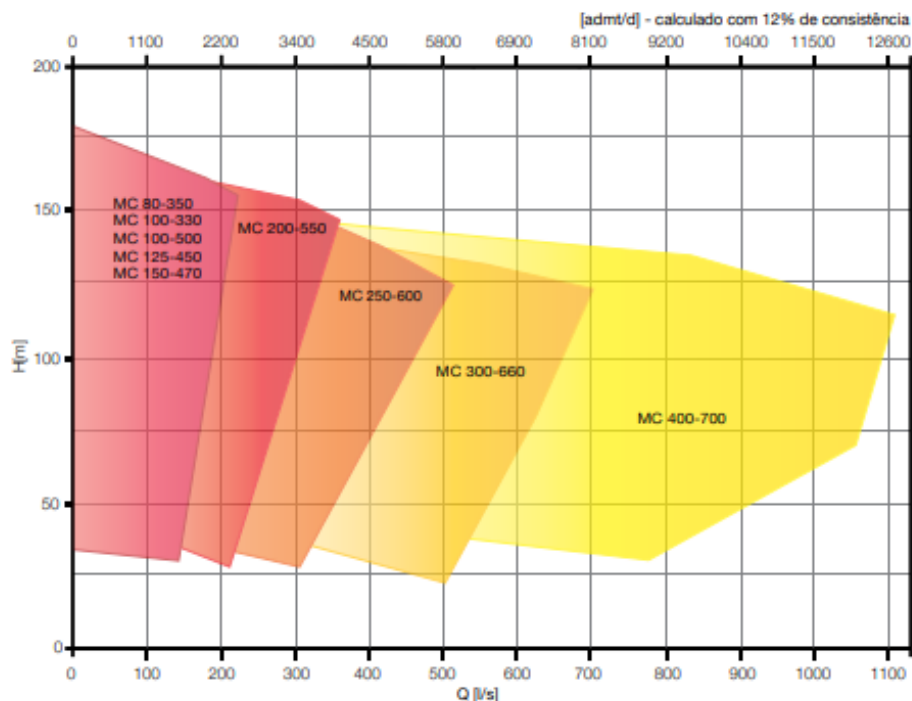
Fonte: Autor (2022).

2.2.2.2 Bombas de Média Consistência

As bombas de média consistência (BMC's) são utilizadas em praticamente todo processo de produção de celulose. A partir do momento em que os cavacos se transformam em polpa após o cozimento, tendo a consistência na faixa de trabalho, as BMC's são aplicadas. Esses equipamentos efetuam o transporte da polpa e dos produtos químicos entre os equipamentos e caracterizam-se por serem bombas centrífugas que promovem a degasagem da polpa sem necessidade de bomba de vácuo interna ou externa, além de possuírem uma ampla faixa de trabalho (até 13000 adtm/d) e alturas manométricas de até 190m (ANDRITZ, 2015).

A consistência máxima da polpa aplicada é de até 16% em massa e pressão manométrica de trabalho de até 25 bar, em função das dimensões da bomba. Estes equipamentos também possuem altas eficiências – acima de 70%. A Figura 15 apresenta um gráfico das curvas características das bombas de média consistência da empresa Andritz®, enquanto a Figura 16 expõe uma foto da BMC do primeiro estágio de dióxido do branqueamento *Pinus*.

Figura 15 – Curvas características de BMC's



Fonte: Andritz (c2022).

Figura 16 – Bomba de média consistência do primeiro estágio dióxido



Fonte: Autor (2022).

2.2.2.3 Misturadores químicos

Os misturadores químicos estão presentes em linhas em que a polpa deve ser misturada com algum gás ou produtos que liberem gás ao longo do processo. Estes são responsáveis por efetuarem a mistura adequada da polpa em condições de média consistência com reagentes gasosos para que haja distribuição homogênea da reação durante o branqueamento (e em outras etapas também, como a deslignificação com O_2). Tais equipamentos auxiliam na melhora da qualidade de produto, reduz o consumo de reagentes e carga ambiental (ANDRITZ, c2022).

Na Figura 17 é possível observar o misturador de polpa e dióxido de cloro anterior à alimentação do primeiro estágio de dióxido da planta de branqueamento em estudo.

Figura 17 – Misturador químico



Fonte: Autor (2022).

2.2.2.4 Estágios

Os estágios ou torres do branqueamento são torres de fluxo ascendente que têm o objetivo de reter a polpa e os reagentes em condições de temperatura e pH adequadas para que ocorram as reações do branqueamento (SUESS, 2010). O primeiro estágio, denominado D_0 é um reator pressurizado, por isso, por vezes é chamado como reator D_0 . As torres possuem uma tecnologia de aquecimento por vapor e são equipadas com lavadores de gases para remoção de cloro e residuais de dióxido de cloro dos gases do branqueamento, além de raspadores de topo, os quais permitem descargas da torre uniformes (ANDRITZ, 2015).

A Tabela 2 apresenta as condições de operação de cada estágio presente no branqueamento da celulose do *Pinus* presentes na planta da fábrica em questão.

Tabela 2 – Condições dos estágios do branqueamento *Pinus*

Estágio	Químicos	Temperatura	pH	Tempo de retenção	Consistência
D_0	ClO_2 , H_2SO_4	65 – 75°C	2,5 - 3,5	15 - 30 minutos	Média
EOP	NaOH , O_2 , H_2O_2	85°C	10 - 11	60 – 90 minutos	Média
D_1	ClO_2 , H_2SO_4	70 – 75°C	4 - 5	90 minutos	Média
P	H_2O_2	75 – 85°C	10 - 11	90 – 120 minutos	Média

Fonte: Andritz (2015)

A carga dos produtos químicos alimentados nas linhas do branqueamento é dosada baseando-se no fator *kappa* e a alvura da polpa medida entre cada estágio, na necessidade de correção de pH (H_2SO_4 e NaOH são utilizados) e outros fatores como ritmo de produção, controle de incrustação e presença de palitos e *shives* na polpa (ANDRITZ, 2015).

Apesar de cada empresa possuir sua fórmula de cálculo de dosagem de produtos químicos particular, e em geral confidencial, um estudo de Santos (2021), no branqueamento de *Pinus elliotti* e *Pinus caribaea*, aponta que dosagens de 11,4 kg ClO_2 /tsa no D_0 , 12 Kg de NaOH /tsa e 6 Kg de H_2O_2 /tsa na extração com peróxido e 9 Kg de ClO_2 /tsa no D_1 resultaram em uma alvura média de 87,6 %ISO. Tais valores satisfatórios, segundo a autora, podem ser otimizados com ajuste dos equipamentos do processo, além da possível redução de carga de reagente.

Já estudos de Gomes (2010), em seu estudo do branqueamento de *Pinus spp.* e *Eucalyptus spp.* mostraram uma dosagem de 6,5 kg H_2SO_4 /tsa, 1,9 kg H_2SO_4 /tsa 12,7 kg ClO_2 /tsa, 2,7 kg ClO_2 /tsa no D_0 e no D_1 , respectivamente. Tal condicionamento resultou em uma alvura acima dos 88 %ISO para todos os estudos de caso.

Um esquema de sequência de estágios mais semelhante com os da planta industrial da empresa em questão é apresentado por Costa et al (2003), na otimização do branqueamento ECF de fibra curta (Eucalipto). Com cargas variando entre 5,7 e 10,8 kg ClO_2 /tsa e 2 a 7 kg H_2SO_4 /tsa para o D_0 , 9 a 10 kg NaOH /tsa para o estágio EP, 3,8 a 7,6 kg ClO_2 /tsa para o D_1 de dióxido e 3 kg H_2O_2 /tsa para o estágio de peróxido, o branqueamento apresentou uma alvura final entre 86 e 91 %ISO nas variações do estudo de caso. A escolha dos estágios e outras particularidades de cada processo impactam diretamente na dosagem dos produtos químicos no processo, trazendo grande relevância ao estudo específico para cada indústria. A Tabela 3 apresenta os dados dos estudos citados resumidos. Na ausência de dados, a planta industrial do estudo em questão não apresentava o estágio ou o estudo não apresentava os dados da carga do determinado estágio.

Tabela 3 – Dosagem de químicos e alvura final do branqueamento *Pinus*

Referência	Condição	1º estágio dióxido	Extração com peróxido	2º estágio dióxido	Peróxido
Santos (2021)	ClO ₂ (kg/tsa)	11,4	-	9	-
	H ₂ SO ₄ (kg/tsa)	Não especificado	-	Não especificado	-
	NaOH(kg/tsa)	-	12	-	-
	H ₂ O ₂ (kg/tsa)	-	6	-	-
	Alvura média (%ISO)		87,6		
Gomes (2010)	H ₂ SO ₄ (kg/tsa)	6,5	-	1,9	-
	NaOH(kg/tsa)	-	10,3	-	-
	H ₂ O ₂ (kg/tsa)	-	7	-	-
	Alvura média (%ISO)		>88		
Costa et al (2003)	ClO ₂ (kg/tsa)	5,7 – 10,8	-	3,8 – 7,6	-
	H ₂ SO ₄ (kg/tsa)	2 – 7	-	-	-
	NaOH(kg/tsa)	-	9 – 10	-	-
	H ₂ O ₂ (kg/tsa)	-	3	-	3
	Alvura média (%ISO)		86 – 91		

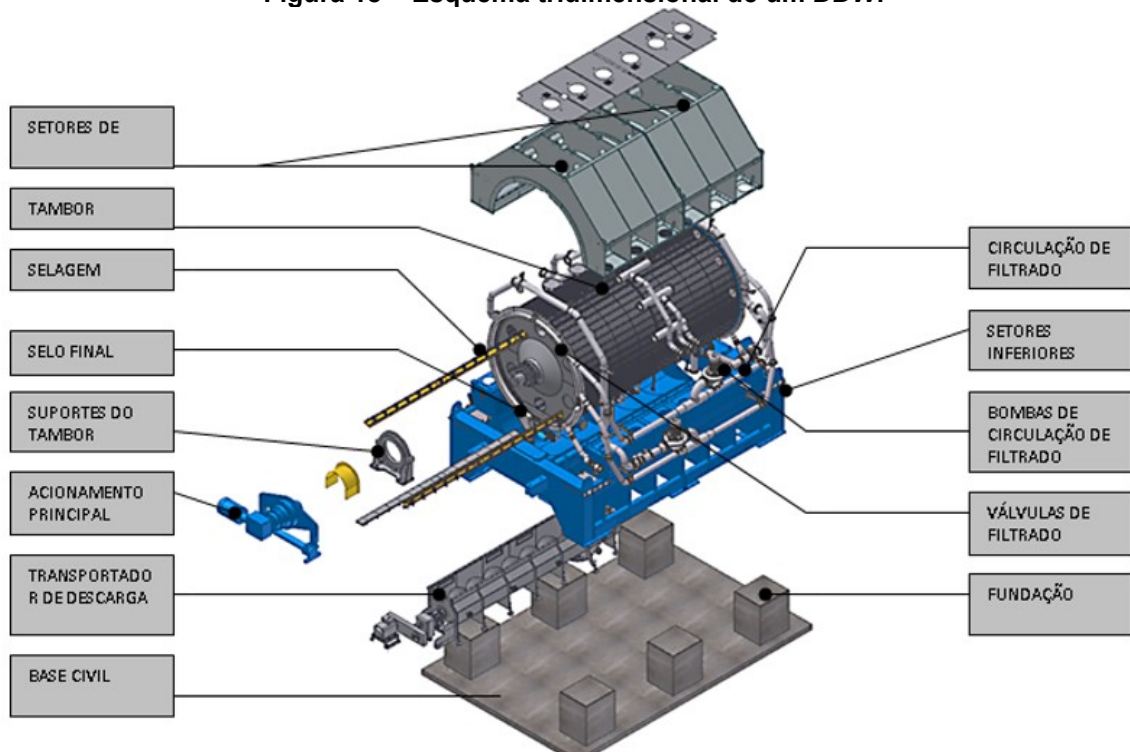
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

2.2.2.5 Lavadores

Os lavadores de polpa consistem em filtros rotativos a vácuo – *DD-Washer*TM tecnologia Andritz© (DDW) – e efetuam a limpeza da polpa através da lavagem com água e filtrado. Tais equipamentos possuem configurações flexíveis possibilitando a lavagem de um a quatro estágios, além de serem equipados com um único motor e não utilizarem energia para a prensagem mecânica, resultando em ótimas eficiências e reaproveitamento da água da lavagem (filtrado) (ANDRITZ, c2022).

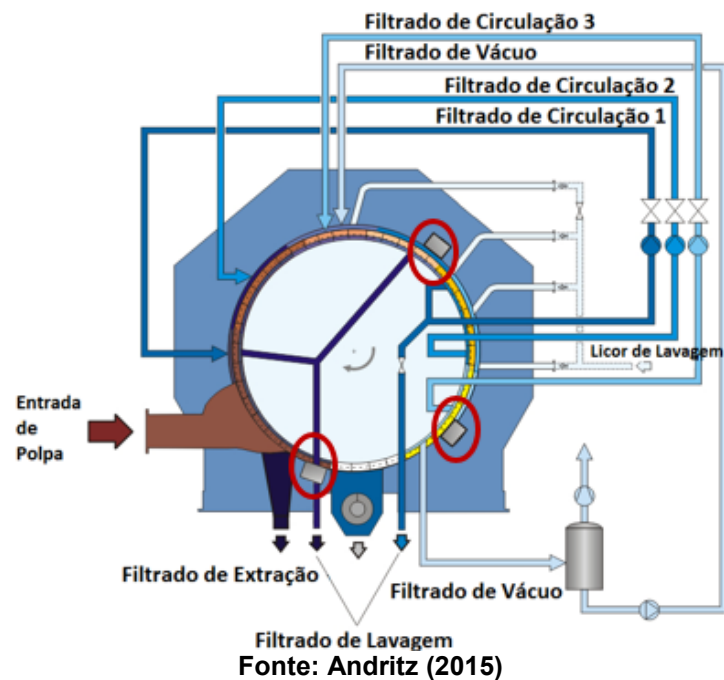
A Figuras 18, 19 e 20 apresentam um esquema da Configuração tridimensional, uma representação bidimensional com fluxos de polpa e fluidos de lavagem de um *DD-Washer*TM e uma foto do DDW do D₀, respectivamente.

Figura 18 – Esquema tridimensional de um *DDW*.



Fonte: Andritz (2015).

Figura 19 – Esquema bidimensional de um *DDW*.



Fonte: Andritz (2015)

Figura 20 – DDW do D₀



Fonte: Autor (2022)

É possível observar os estágios de lavagem da polpa pela parte externa do tambor bem como a localização das barras de selagem (circulados em vermelho na Figura 19), as quais atuam como separação das fases de lavagem e da zona de vácuo da caixa de entrada. Os estágios de lavagem são compostos por placas com orifícios para o escoamento do filtrado ao longo do movimento do equipamento. Além disso, é possível examinar as linhas de circulação de filtrado além da zona de vácuo para arraste dos filtrados para os tanques (ANDRITZ, 2015).

Após o desprendimento da polpa da superfície das chapas – ou placas – através de um dispositivo de fluxo gasoso, a porção exterior das chapas do tambor que retém a polpa são lavadas com chuveiros de alta pressão (aproximadamente 200 bar) a fim de se evitar incrustações no equipamento. Já a superfície interna das chapas só pode ser lavada em paradas do equipamento através de hidrojateamento (ANDRITZ, 2015).

Tendo função semelhante à da lavagem da deslignificação e da depuração, o objetivo desse equipamento é remover a lignina e metais dissolvidos em suspensão com a polpa e preparar a polpa para o próximo estágio do branqueamento, uma vez que o filtrado utilizado na lavagem atual tem origem do tanque posterior, auxiliando na correção do pH da polpa e reduzindo o gasto de produtos químicos. Uma lavagem não eficiente afeta diretamente no gasto com H_2SO_4 ou NaOH na alimentação da torre seguinte (ANDRITZ, 2015).

2.2.2.6 Dropleg's

Atuando como armazenamento curto de polpa, o *Dropleg* é um pequeno dispositivo vertical situado abaixo da saída de polpa do lavador. Seu objetivo é promover uma alimentação uniforme nas BMC's (ANDRITZ, 2015).

A Figura 21 expõe todos os *dropleg's* da linha de branqueamento *Pinus*. Em primeiro plano, o *dropleg* de polpa branqueada, seguido do *dropleg* do estágio P, segundo D e EOP (em sequência).

Figura 21 – Dropleg's Pinus



Fonte: Autor (2022)

2.2.2.7 Tanque De Filtrado

Os tanques de filtrado atuam como equipamento de armazenamento do líquido de lavagem proveniente do *DDW*. Há um controle que permite o retorno de filtrado do tanque para o lavador. Além da proveniente do próprio estágio do branqueamento, há uma alimentação originada dos dois últimos tanques nos dois primeiros tanques (*D₀* e *EOP*) (ANDRITZ, 2015). O Esquema de circulação será apresentado no tópico seguinte.

A Figura 22 consiste em uma foto capturada da área da linha *Pinus* expondo os quatro tanques de filtrado abaixo dos quatro lavadores e parte dos estágios em sequência (polpa segue da direita para a esquerda).

Figura 22 – Tanques de filtrado *Pinus*

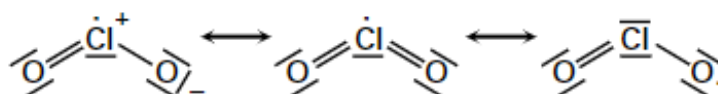


Fonte: Autor (2022)

2.2.3 Ação do Dióxido de Cloro

Suess (2010) descreve o dióxido de cloro como um produto químico utilizado no branqueamento da celulose livre de cloro elementar (ECF) em substituição do Cloro em razão da sua seletividade desejável, pois ele reage predominantemente com a lignina e não com as polioses. A Figura 23 descreve as estruturas de ressonância do ClO_2 onde é possível observar o radical com a lacuna para um elétron em seus orbitais externos.

Figura 23 – Estruturas de ressonância do dióxido de cloro



Fonte: Suess (2010)

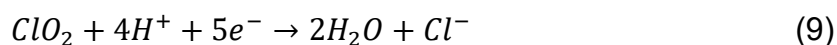
Essa molécula possui uma reatividade inferior à molécula de cloro elementar, quando comparados os potenciais elétricos das reações da Tabela 4.

Tabela 4 – Potenciais elétricos do cloro e dióxido de cloro

Reação	Potencial elétrico (V)
$\text{ClO}_2 + e^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0,930
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2^-$	1,358

Fonte: Suess (2010)

Dessa forma, o dióxido de cloro aceita cinco elétrons para sua redução ao íon cloreto, segundo a reação presente na equação (9).



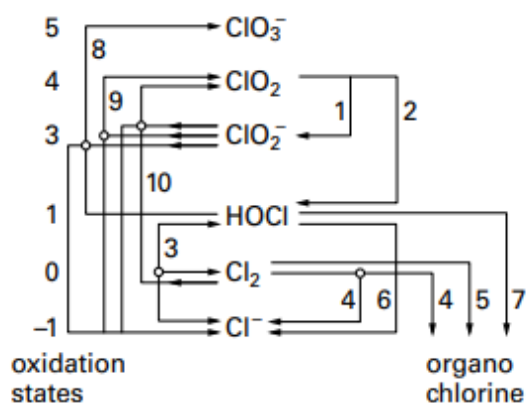
A carga de cloro adicionado ao branqueamento é mensurada em uma unidade percentual intitulada cloro efetivo. A equação (10) apresenta o fator de multiplicação da carga de dióxido de cloro para se definir o cloro efetivo.

$$\text{Cloro efetivo}(\%) = \frac{\text{ClO}_2(\text{kg})}{\text{Polpa}(\text{kg})} * 2,63 * 100\% \quad (10)$$

A carga de cloro efetivo também pode ser expressa em quilograma por tonelada de polpa.

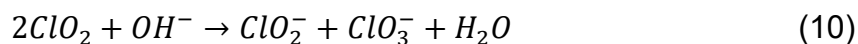
Ao longo das reações envolvidas no branqueamento, o dióxido de cloro possui vários intermediários de reação, expressos nas rotas da Figura 24.

Figura 24 – Estados intermediários de oxidação para o dióxido de cloro

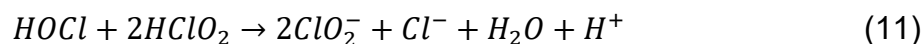


Fonte: Suess (2010)

A primeira etapa no branqueamento da polpa a partir do dióxido de cloro é a captura de um hidrogênio fenólico através de um radical, o que gera clorito. Uma boa efetividade do dióxido de cloro depende de condições que dificultem a formação de clorato e facilitem o ataque à lignina, com baixa geração de matéria orgânica clorada. Dessa maneira, minimizar a formação de clorato objetivando o consumo de todo cloreto resultaram em bons resultados no branqueamento (SUESS, 2010). Na equação (10), é possível observar como condições alcalinas desfavorecem a designificação, uma vez que aumentam a desprotonação do dióxido de cloro para a formação de clorito e clorato.

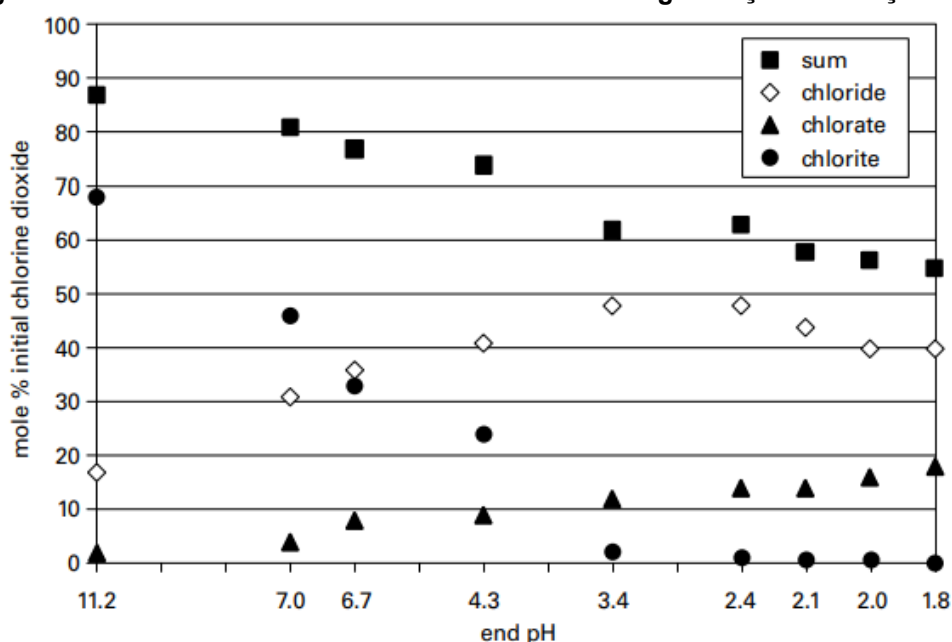


Na presença de ácido hipocloroso, o clorito é oxidado novamente em dióxido de cloro formando ânions cloreto, segundo a reação presente na equação (11).



A Figura 25 apresenta um gráfico das quantidades de cloreto, clorito e clorato gerados na deslignificação de uma polpa de fibra longa variando o pH após uma hora de reação.

Figura 25 – Intermediários do dióxido de cloro na deslignificação em função do pH



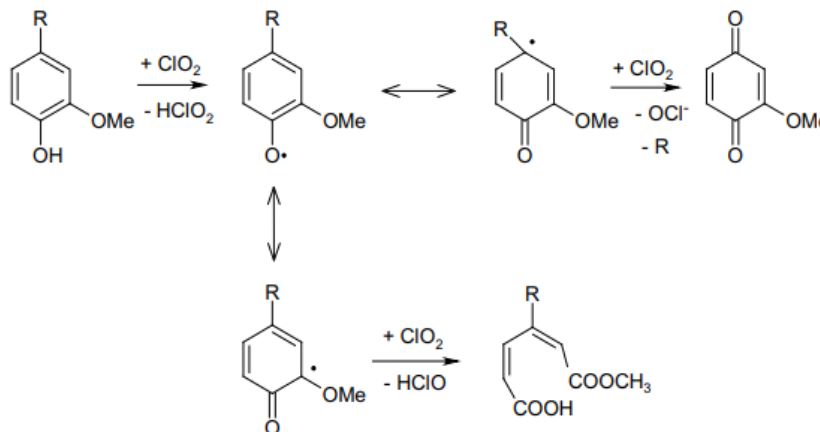
Fonte: Suess (2010)

Ao analisar a Figura 25, é possível observar que pH's baixos levam ao consumo quase que total do clorito. Íons clorato são formados consumindo mais dióxido ao se reduzir o pH também, com destaque para valores muito baixos (abaixo de 2). Em pH's entre 2,4 e 3,4, as quantidades de cloreto são as mais altas, indicando uma completa oxidação do dióxido, decrescendo para valores de pH's abaixo dessa faixa. De forma geral, com a redução do pH, também se observa a redução da soma de todos os compostos clorados presentes, indicando que maiores quantidades de cloro não medido estão ligadas à lignina gerando mais material orgânico clorado.

Sendo assim, condições ácidas favorecem o consumo de clorito, porém ocasionam no consumo de dióxido na formação de outros compostos intermediários (SUESS, 2010). A Figura 26 apresenta uma reação inicial do dióxido de cloro com a

lignina, produzindo radicais fenólicos seguidos da abertura do anel aromático ou clivagem em quinonas.

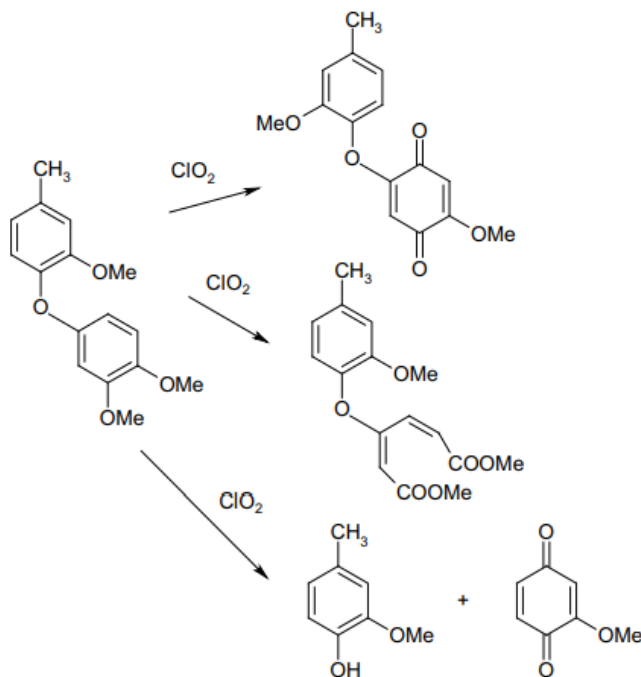
Figura 26 – Formação de radicais fenólicos e reações subsequentes.



Fonte: Suess (2010)

Outras importantes reações do dióxido com a lignina são a clivagem de grupos éter. Tais reações ocorrem mais lentamente (pois a preferência de ataque do dióxido são os grupos fenólicos), e seguem expressas na Figura 27.

Figura 27 – Clivagem de grupos éter da lignina



Fonte: Suess (2010)

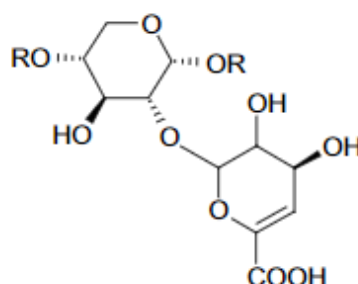
As reações iniciais do dióxido com a lignina ocorrem rapidamente até o consumo de seus sítios ativos. Após esse ponto, é necessário que as estruturas da lignina oxidada sejam removidas por extração para a continuidade do processo de

branqueamento, daí a necessidade de um estágio de extração, que ocorrerá em pH básico (SUESS, 2010). O pH final da polpa no primeiro estágio de dióxido afetará diretamente o consumo de soda utilizado na alimentação do estágio EOP para a propiciação de condições básicas na polpa.

2.2.4 Hidrólise ácida

Outros compostos responsáveis pelo número *kappa* na polpa pré-branqueada são os ácidos hexaurônicos. Tais compostos consomem permanganato na análise do número *kappa* e são comumente chamados de “lignina falsa”. A presença dos ácidos hexaurônicos é mais notável na polpa de eucalipto do que na de *Pinus*, mas ainda assim as reações de hidrólise desses compostos são de grande importância (ANDRITZ, 2015). A Figura 28 apresenta um grupo de ácido hexaurônico.

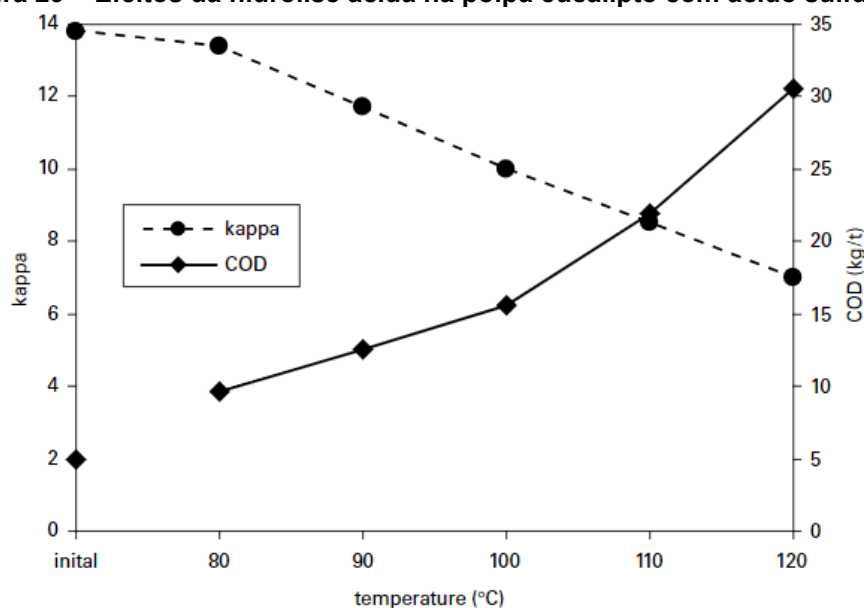
Figura 28 – Grupo de ácido hexaurônico



Fonte: Teleman et al. (1995).

Suess (2010) indica que as reações de hidrólise desses ácidos devem ocorrer em temperaturas elevadas e baixas faixas de pH, condições às quais polpa não deve ser submetida por muito tempo, pela alta sensibilidade da celulose (ao mesmo tempo que o número *kappa* é reduzido, a consistência da polpa também cai). O gráfico presente na Figura 29 elucida tal problema, onde é possível observar a queda do *kappa* acompanhada pelo aumento da concentração de matéria orgânica dissolvida (indica degradação da celulose).

Figura 29 – Efeitos da hidrólise ácida na polpa eucalipto com ácido sulfúrico



Fonte: Suess (2010)

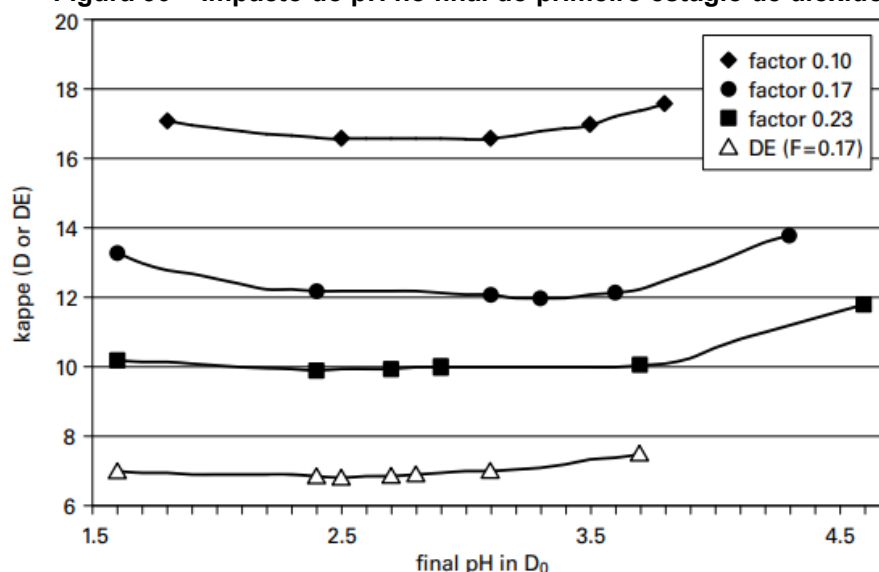
A hidrólise ácida acontece nos estágios ácidos e auxilia na redução da carga de dióxido. Outro efeito positivo desta etapa é a redução de incrustação de oxalato de cálcio pela remoção de íons cálcio nas condições em questão. A boa efetividade da hidrólise ácida para que não ocorra despolimerização da celulose depende diretamente de um rigoroso controle de pH, temperatura e tempo de retenção no estágio ácido (SILTALA et al., 1998).

2.2.5 pH no primeiro estágio de Dióxido

Para a oxidação das estruturas da lignina pelo dióxido de cloro, é necessária a adição de outro ácido para regular o pH. Tipicamente, ácido sulfúrico é dosado como controlador do pH (além da própria carga de dióxido, que reduz o pH da polpa). A dosagem de H_2SO_4 no D_0 depende muito da eficiência da lavagem na depuração. Para a obtenção de um baixo número *kappa* após o estágio EOP, pH's entre 2,5 e 3,5 são utilizados. (SUESS, 2010).

O pH na saída do D_0 também deve ser monitorado. A Figura 30 ilustra o impacto do pH no final do primeiro estágio de dióxido para diferentes fatores *kappa* (dosagem de dióxido dependente do *kappa* inicial da polpa). A sigla DE é utilizada para os valores do número *kappa* após um estágio de extração antecedido pelo primeiro de dióxido com um fator *kappa* de 0,17.

Figura 30 – Impacto do pH no final do primeiro estágio de dióxido



Fonte: Suess (2010)

É possível notar que os valores para o número *kappa* da polpa mais reduzidos estão para pH's entre 2,5 e 3,5. Estudos indicam que, tendo como objetivo principal a designificação, pH's entre 2,8 e 3,5 são indicados, sendo que, valores inferiores a 2,5 resultam em uma perda da eficiência da designificação (maiores números *kappa*). Por outro lado, abaixo dessa faixa a remoção de metais não processados é melhorada, o que ajuda a reduzir a precipitação de sais (CONNELL; HART, 2008).

Em geral, algumas fábricas de celulose operam com o pH das torres de dióxido reduzido a fim de evitar a formação de *shives*. Outras soluções aplicadas são o aumento da carga ClO₂ e redução da temperatura do estágio. Outra importância do controle do pH na polpa é a preservação da sua consistência e força, uma vez que a degradação das cadeias de carboidratos gera grandes perdas em tais parâmetros. Em geral, condições que otimizam o branqueamento pela ação do dióxido de cloro também atuam impedindo a degradação da celulose (CONNELL; HART, 2008).

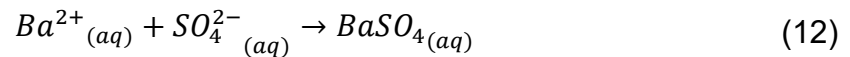
2.2.6 Incrustação

Um dos grandes problemas em plantas industriais é a sedimentação de sais insolúveis gerando incrustações nos equipamentos. Alguns *softwares* como o WinGEMS têm sido utilizados para prever a formação de oxalato de cálcio e sulfato de bário em plantas de branqueamento (HART; SANTOS, 2013). Segundo Ronquim

et al. (2018), a incrustação de sulfato de bário prejudica o funcionamento de bombas e causa danos nas tubulações.

No branqueamento, o depósito do oxalato de cálcio nos lavadores é um grande e frequente problema enfrentado pelas indústrias de celulose. Nesse caso, a redução do pH para faixas entre 2,5 e 2,8 se apresenta como solução para a solubilização do cálcio evitando a precipitação do sal. Porém, a redução do pH não previne a formação do sulfato de bário, nesse caso, uma estratégia para eliminação dessa incrustação em pH's baixos é necessária (WANG; BOUTILIER, 2019).

A formação do sulfato de bário deriva da reação química presente na equação (12).



A constante de formação da reação de formação do sulfato de bário segue na equação (13).

$$K_{BaSO_{4(aq)}} = \frac{\gamma_{BaSO_{4(aq)}} [BaSO_{4(aq)}]}{\gamma_+ [Ba^{2+}] \gamma_- [SO_4^{2-}]} \quad (13)$$

Onde γ é o coeficiente de atividade. A taxa de supersaturação, S , a qual representa a força motriz para o processo de precipitação (RONQUIM et al., 2018), é apresentada na equação (14).

$$S = \sqrt{\frac{\gamma + [Ba^{2+}]\gamma - [SO_4^{2-}]}{K_{ps}}} \quad (14)$$

Onde K_{ps} é a constante de equilíbrio (produto de solubilidade) da reação.

A fonte de íon sulfato para a formação do sal é o ácido sulfúrico utilizado no controle de pH no estágio de dióxido, e, para eliminar a incrustação de sulfato de bário, pH's de operação para o D₀ na faixa de 3,5 são indicados. Já pH's mais baixos (abaixo de 2,5) são utilizados para prevenir a formação do oxalato de cálcio. (CONNEL; HART, 2008)

Wang e Boutilier (2019) indicam um programa de controle de incrustação para plantas industriais que possuam problemas com os dois sais mencionados. Em seus estudos, foi proposto um caso com aumento do pH de operação e redução das cargas de ácido sulfúrico e dióxido de cloro. Como resultados, obtiveram uma redução significativa da incrustação de ambos os sais, aumentando o intervalo de tempo entre as limpezas dos equipamentos e diminuindo os custos operacionais com reagentes, incluindo o NaOH utilizado no estágio EOP.

Algumas práticas para o controle da formação de oxalato de cálcio e sulfato de bário encontram-se na Quadro 2.

Quadro 2 – Práticas indicadas para o controle de incrustações

Condição	Prática indicada
Incrustações em geral	Controle do aceite de cascas na madeira inferior a 0,5%
Incrustações em geral	Otimização da lavagem da polpa para remoção de cálcio e bário
Incrustações em geral	Monitoramento da supersaturação dos sais através da purga parcial do filtrado para remoção de cálcio e bário
Incrustações em geral	Evitar lavagem contracorrente na planta do branqueamento
Sulfato de bário é a única incrustação	Controle de pH no primeiro estágio D entre 3,5 e 4.
Sulfato de bário é a única incrustação	Evitar o uso de ácido utilizado na planta de produção de dióxido de cloro
Economia com dióxido, soda e ácido	Trabalhar com o pH entre 3 e 4

Fonte: Adaptado de Wang e Boutilier (2019).

Litvay, Rudie e Hart (2003) implementaram um sistema de troca dinâmica de dados no *software* WinGEMS para modelar o equilíbrio de elementos não processados (tais como Ca, Ba, Mg e Mn) no branqueamento de celulose obtendo relativa boa acurácia do modelo para a precipitação do cálcio (por volta de 20% de

erro) e precisões menores para o manganês e o magnésio, sem bons resultados para a predição dos níveis de bário. Segundo os autores, indústrias de celulose têm modificado o pH do primeiro estágio D de 1,5 para a faixa de 3 a 4, ocasionando a redução das incrustações de BaSO_4 e aumentando a precipitação do sal CaC_2O_4 .

Outro modelo se mostrou eficiente na predição de níveis de cálcio no filtrado de lavadores de difusão numa planta industrial de celulose. Com erros de aproximadamente 20%, a concentração de cálcio foi estimada para colaborar com o gerenciamento de metais não processados nos equipamentos do branqueamento. Além disso, modelo estima corretamente a localidade de depósito do precipitado de carbonato de cálcio e oxalato de cálcio (HART; RUDIE, 2004).

As incrustações provenientes dos depósitos minerais dos sais citados limitam a eficiência da lavagem. Quando em níveis altos, tais depósitos obstruem as perfurações do filtro dos lavadores, acumulando-se nos orifícios na face interna ou externa das placas do lavador, dificultando a passagem de filtrado, que fica retido na polpa. A retenção de filtrado, segundo Huber, Burnet e Petit-Conil (2014), causa o consumo excessivo de produtos químicos do branqueamento no estágio seguinte. Dessa forma, tendo em vista que as incrustações aumentam a retenção de filtrado pela polpa, um indicador de seu nível pode ser a consistência da polpa após a lavagem.

Sabe-se, por conhecimento da equipe de operação na fábrica em questão, que incrustações, uma vez que formadas nos equipamentos, não são facilmente removíveis. Os chuveiros de alta pressão do DDW não são suficientes para remoção de espessas camadas de depósito mineral, sendo necessária uma parada no equipamento para realização de hidrojateamento utilizando pressões mais altas para tal remoção. Dessa forma, em um lavador incrustado, espera-se que a consistência de saída seja sempre instável e decrescente por um longo período até que o mesmo seja parado e sua limpeza interna seja realizada.

2.2.7 Importância da lavagem da Depuração no Branqueamento

Suess (2010) sinaliza os impactos negativos que uma lavagem deficiente pode trazer ao processo de produção de celulose. Assim como má lavagem que precede a deslignificação com oxigênio resulta numa polpa com altas concentrações

de licor negro – o que diminui severamente a deslignificação e a seletividade de ataque dos químicos, degradando as cadeias de celulose e diminuindo a viscosidade da polpa – problemas com a lavagem da depuração podem ocasionar defeitos no branqueamento.

O pH na saída da deslignificação é alcalino, resultado da introdução de NaOH. Altas cargas alcalinas nesse processo aumentam a necessidade de alimentação de ClO_2 e consequentemente H_2SO_4 para o ajuste do pH no estágio dióxido (SUESS, 2010). A lavagem após a depuração, além de remover a lignina dissolvida na polpa, atua como neutralizadora do pH, preparando a polpa para o início do branqueamento.

Estudos de Mendes (2013) em uma planta industrial de celulose de fibra curta apontam que a redução do fluxo de lavagem da polpa marrom moderou significativamente o consumo de produtos químicos no branqueamento, evidenciando também o impacto das alterações operacionais nos lavadores na eficiência da deslignificação.

A operação deve empenhar-se para obter uma boa eficiência da lavagem da polpa pré-branqueada – que ocorre após a deslignificação ou a depuração – não só a fim de reciclar a carga de sólidos dissolvidos, demanda química de oxigênio (DQO) e NaSO_4 , mas também com o objetivo de reduzir o consumo de produtos químicos de branqueamento de alto valor, além do fator ambiental (diminuir a descarga de poluentes provenientes da planta de branqueamento) (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009).

Outro importante fator da lavagem pré-branqueamento a ser considerado é a concentração iônica do licor de lavagem da polpa. Faixas específicas de pH somadas à presença de íons como Ca^{2+} e Mg^{2+} podem proporcionar condições favoráveis à precipitação da lignina, também afetando o consumo de produtos químicos do branqueamento (SUNDIN; HARTLER, 2000).

2.2.8 Perda alcalina na Lavagem da Depuração

Uma das importantes variáveis do processo em qualquer etapa de lavagem é a perda alcalina, a qual entende-se como uma medida da eficiência da lavagem, uma vez que mede a concentração de sódio na polpa. Uma lavagem eficiente resultará em

uma polpa com baixo valor de perda alcalina – baixa concentração de sódio – enquanto uma lavagem não efetiva produzirá uma polpa com alto teor de sódio – alta perda alcalina (MOUNTEER; COLODETTE; GOMIDE, 1994).

Altos valores de perda alcalina na lavagem da depuração, além de informar boa parte da carga alcalina que deveria seguir com o licor para a recuperação está retida na polpa, indicam também que haverá um gasto excessivo de ácido no branqueamento, pois a requisição de dosagem de H_2SO_4 será maior, dado o caráter mais alcalino da polpa que entra no branqueamento. Dessa forma, a análise da variável em questão é de extrema importância, pois impacta diretamente na dosagem de álcali na recuperação e de ácido no primeiro estágio de dióxido (ANDRITZ, 2015).

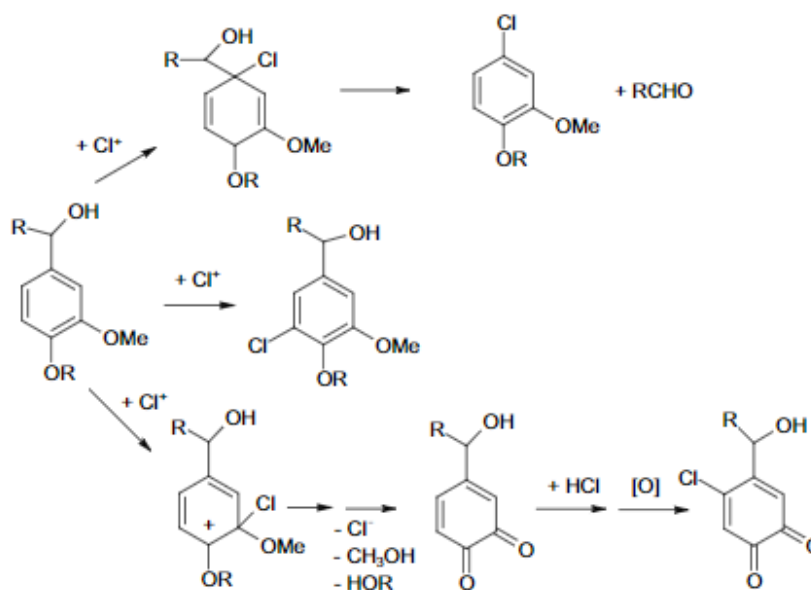
Na fábrica de celulose do trabalho em questão, a perda alcalina pode ser mensurada após a lavagem da depuração, em um ponto de coleta anterior ao *dropleg* do lavador. O método de medida utiliza um aparelho fotômetro de chama e realiza a leitura da concentração de Na^+ presente na amostra fornecendo um valor em $\text{kg Na}_2\text{SO}_4/\text{tsa}$. A faixa de trabalho para esta variável na depuração *Pinus* é de 0 a 10 $\text{kg Na}_2\text{SO}_4/\text{tsa}$ (ANDRITZ, 2015).

2.2.9 Geração de compostos halogenados no efluente

As reações que envolvem a deslignificação da polpa celulósica através de dióxido de cloro envolvem o ácido hipocloroso como intermediário, este é responsável não só pela clivagem de éteres como também pelas reações de halogenação de estruturas aromáticas. Métodos analíticos quantitativos através de adsorção em carbono ativo para efluentes contendo tais compostos, os intitulam como AOX – *adsorbable organic halogenated matter* – neste caso, a letra “X” representa os halogênios Cloro e Bromo. Outros compostos são chamados de VOX – *volatile organic halogenated matter* – pelo método de detecção através de cromatografia gasosa. Os resíduos halogenados que podem permanecer ligados à matriz da fibra são intitulados como OX – *organic halogenated matter* (SUESS, 2010).

A Figura 31 apresenta algumas rotas de gerações de compostos halogenados a partir da cloração através do ácido hipocloroso.

Figura 31 – Geração de compostos halogenados



Fonte: Suess (2010)

Os impactos dessas substâncias nos efluentes do branqueamento são negativos uma vez que são tóxicos para peixes e seres aquáticos (DAS, 1969). Nas últimas décadas, como alternativa corretiva para o problema ambiental, fábricas de celulose vêm substituindo o Cloro no primeiro estágio do branqueamento pelo Dióxido de Cloro. Estudos de Suess e Nimmerfroh (1989) indicam uma grande redução da geração de compostos halogenados decorrente da substituição mencionada. Além de que, a extração alcalina se mostra eficiente em remover alguns halogênios por meio de substituição nucleofílica.

Além da carga de cloro ativo empregado ser diretamente proporcional à geração de AOX, Suess e Nimmerfroh (1991) também observaram que a sequência empregada nos estágios do branqueamento é determinante nos níveis de OX da polpa, sendo que, além da redução proveniente da adição de um estágio dióxido após um estágio Cloro, a adição de um estágio de Peróxido ao final do processo se mostrou como alternativa válida para uma redução de mais de 30% da concentração de OX, além de um aumento expressivo na alvura.

Para especificamente o branqueamento *Pinus*, o controle de temperatura nos estágios de dióxido também é impactante na concentração de OX, onde o emprego de temperaturas mais altas que 70°C tanto no primeiro quanto no segundo estágio de dióxido – mais próximas a 90°C – ocasionam na redução desses compostos na polpa (SUESS; LALLY, 2005).

3 METODOLOGIA

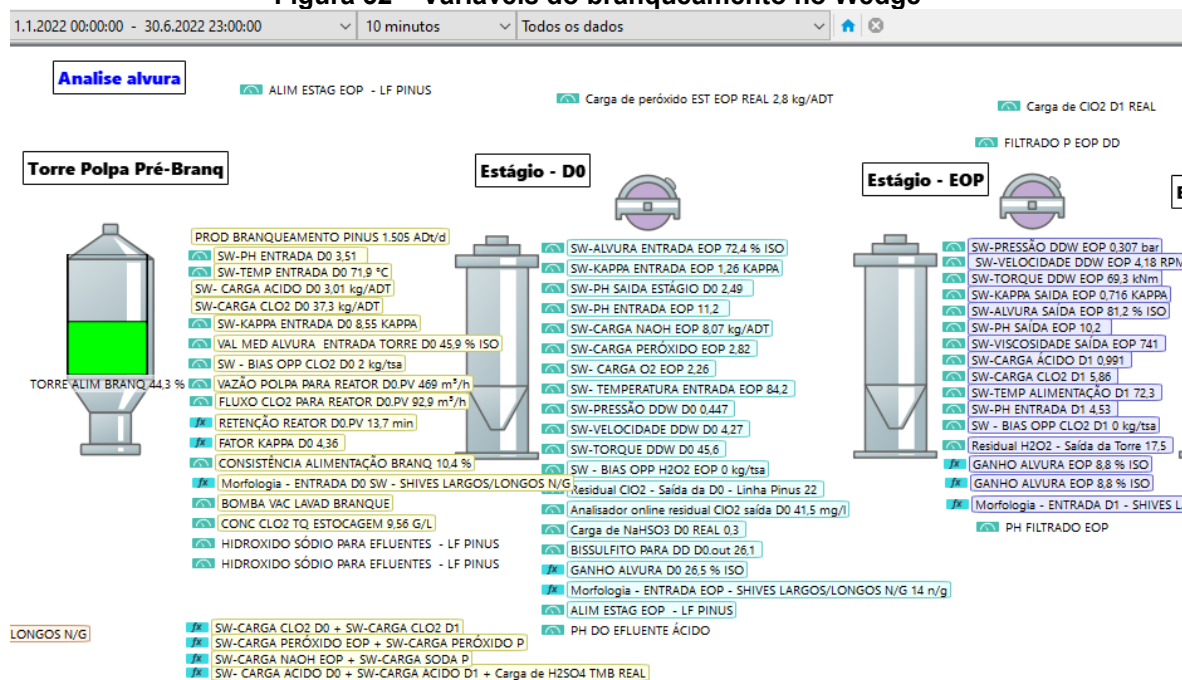
A fim de se obter um conjunto de dados que representasse amplamente o comportamento das variáveis inerentes ao branqueamento *Pinus*, definiu-se o intervalo padrão de tempo para coleta como o primeiro semestre do ano de 2022 – de 01 de janeiro, às 00:00 horas a 30 de junho, às 23:00 horas. Neste período foi possível observar a influência das variações das dosagens e medições em decorrência de paradas, reduções e mudanças no processo, em geral. Para determinadas variáveis como incrustações, foi buscado no histórico intervalos de tempo específicos para a coleta dos dados, todos descritos no decorrer da metodologia do trabalho em questão.

Para organização e manipulação dos dados, utilizou-se o *software* Wedge em sua versão 9.1. O sistema em questão possibilitou organizar as variáveis do processo na ordem linear do fluxo de polpa, considerando a cronologia de coleta dos dados e atrasos aproximados entre os equipamentos decorrentes dos tempos de detenção dos mesmos. A metodologia de cálculo de atrasos levou em consideração o nível das torres de armazenamento e o ritmo de produção do período analisado.

Para escolha das variáveis e produção dos gráficos, foi de extrema importância tomar nota das variáveis cujas medições foram realizadas de forma *online*, ou seja, por meio de instrumentos automáticos de medida – como pH, por exemplo – e realizadas por meio de análise em laboratório segundo cronograma e logística da empresa. As variáveis de análise em laboratório – como a perda alcalina, por exemplo – cujos valores são alimentados no sistema da fábrica e coletados pelo Wedge, foram replicados para os tempos entre uma medição e outra pelo próprio aplicativo. Nas configurações do software, o intervalo de tempo de coleta dos dados foi definido como 10 minutos.

A Figura 32 apresenta um recorte da tela de interação das variáveis do início branqueamento no *software* Wedge, bem como o intervalo de datas e de tempo de entre cada coleta de dados.

Figura 32 – Variáveis do branqueamento no Wedge



Fonte: Autor (2022)

Na investigação em questão, a fim de facilitar o cálculo de tempos de retenção, as paradas de processo não foram excluídas dos dados, o que gerou, em todos os gráficos produzidos, grandes variações visuais súbitas em determinados momentos. Também foi considerado o intervalo crítico de 08/02 a 17/02, no qual ocorreu a Parada Geral da fábrica – um amplo evento programado que ocorre aproximadamente a cada 14 meses que paralisa todos os equipamentos da fábrica para inspeção, manutenção corretiva e preventiva, além de ser o evento reservado para possíveis grandes mudanças ou incrementos no processo.

3.1. Eficiência de Lavagem na dosagem de ácido do primeiro estágio do Branqueamento

Para se estudar a influência da etapa que antecede o D₀, sua efetividade foi avaliada baseando-se em nos parâmetros presentes no Quadro 3. No Quadro 3, assim como em todos quadros da metodologia do presente trabalho, foram identificados os tipos de medição registrada no sistema (*online* ou por análise laboratorial).

Quadro 3 – Parâmetros de eficiência da lavagem da depuração

Parâmetro	Medição
Condutividade da polpa	<i>Online</i>
Demanda Química de Oxigênio (DQO) da polpa	Análise em Laboratório (1 por turno)
Perda Alcalina da polpa	Análise em Laboratório (1 por turno)
Temperatura do filtrado	<i>Online</i>
Torque do lavador e Consistência da polpa	<i>Online</i>
pH do filtrado da depuração	<i>Online</i>

Fonte: Autor (2022).

Cada valor medido foi relacionado ao seu momento de ocorrência juntamente com a medição de dosagem de ácido – a qual é efetuada de maneira *online*. Dessa forma, com a correção aproximada dos valores de atraso realizadas pelo *software*, foi possível realizar a análise e discussão dos resultados.

3.2. pH do primeiro estágio do Branqueamento e incrustações

Os valores de dosagem de ácido sulfúrico na linha de alimentação de polpa do D₀ foram avaliados em função do tempo de análise decorrido como forma de estudar sua influência no controle pH do estágio e efeitos posteriores no processo, como a dosagem de hidróxido de sódio no estágio posterior (extração oxidativa com peróxido).

Para a análise, foi levado em conta que o controle de pH na entrada de cada torre é realizado, em geral, por malhas automáticas por meio de medições online e correções simultâneas: a polpa tem seu pH medido e este instrumento envia um sinal para a malha de controle da válvula automática anterior ao mesmo para a dosagem do ácido sulfúrico ou da soda, dependendo do estágio. Portanto considerou-se que a dosagem é sempre uma resposta à variável pH medida posteriormente.

Já para a incrustação, como estudado, foi avaliada a consistência de saída da polpa do lavador, sendo que consistências baixas indicariam altas retenções de filtrado, portanto, possível incrustação nos orifícios das placas do equipamento rotativo. Sendo um fenômeno que não pode ser observado de forma instantânea, buscou-se analisar a consistência, pH de entrada e saída do estágio ácido e dosagem de H_2SO_4 por longos períodos. Com a troca de informações com a equipe de operação, entendeu-se a necessidade de buscar um período conhecido em que o branqueamento *Pinus* lidou com problemas de incrustação no lavador do D_0 .

Dessa forma, além de focar num intervalo de tempo que concederia os dados necessários, buscou-se arquivos de fotos das chapas do lavador, relatórios e fichas da operação para se avaliar o impacto do pH nas incrustações e como o branqueamento *Pinus* fora afetado. O período específico para análise de incrustações foi de agosto de 2021 até abril de 2022, compreendendo os antecedentes da Parada Geral da fábrica e o andamento do processo logo depois de seu reinício. Os parâmetros avaliados nesta etapa de análise dos dados seguem no Quadro 4.

Quadro 4 – Parâmetros da influência do pH do D_0

Parâmetro	Medição
pH do D_0	<i>Online</i>
Dosagem de ácido sulfúrico na alimentação do D_0	<i>Online</i>
Pressão de sucção da bomba de filtrado do lavador do D_0	<i>Online</i>
Dosagem de Hidróxido de Sódio na alimentação do EOP	<i>Online</i>
Fotos, relatórios e fichas da operação e laboratório das incrustações geradas no lavador	Em parada de produção para manutenção e hidrojateamento do equipamento

Fonte: Autor (2022).

Como é possível notar no Quadro 4, os dados de consistência não foram coletados em sua forma tradicional em porcentagem. Por particularidades no processo, não existe uma medição de consistência direta entre cada estágio do branqueamento, apenas na alimentação e polpa final. Ao invés disso, foram coletados os dados de medição *online* da pressão de sucção da bomba de filtrado, que são uma

medida indireta da consistência da polpa: seu valor, medido em bar, é diretamente proporcional à consistência da polpa. Novamente cada valor medido foi relacionado ao seu momento de ocorrência juntamente com a medição do pH de operação D_0 (*online*).

3.3. Consumo de Hidróxido de Sódio no segundo estágio do Branqueamento

A fim de se observar as variáveis que influenciam no consumo de hidróxido de sódio no EOP, foi avaliado o impacto da dosagem de soda no controle do pH bem como buscou-se determinar quais dosagens anteriores e simultâneas à mesma influenciam em seu comportamento.

Os parâmetros avaliados nesta etapa de análise dos dados seguem no Quadro 5.

Quadro 5 – Parâmetros da influência das dosagens no EOP

Parâmetro	Medição
pH do EOP	<i>Online</i>
Dosagem de Hidróxido de sódio na alimentação do EOP	<i>Online</i>
Dosagem de Peróxido na alimentação do EOP	<i>Online</i>
Dosagem de Ácido Sulfúrico na alimentação do D_0	<i>Online</i>
Dosagem de Dióxido de Cloro na alimentação do D_0	<i>Online</i>

Fonte: Autor (2022).

3.4. pH do primeiro estágio do Branqueamento e efluentes

Como forma de se entender a influência do pH do D_0 nos efluentes da fábrica, foram coletados os dados de entrada e saída do reator e plotados juntamente com os valores de pH do efluente ácido do branqueamento. O efluente ácido, como é possível observar na Figura 12, é proveniente do tanque de filtrado do D_0 , que por sua vez recebe o filtrado do primeiro e terceiro estágio do branqueamento (ambos de dióxido). Dessa maneira, buscou-se avaliar o pH do D_0 não só por ser o objeto de estudo do

presente trabalho, mas também por esperar uma maior influência de sua parte, visto que sua faixa de trabalho é mais baixa do que a do terceiro.

Para correção do pH dos efluentes da fábrica, a Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) unifica o efluente do branqueamento com outros pontos da fábrica para posterior neutralização. Apesar de haver uma válvula de dosagem de NaOH na linha de efluente ácido do branqueamento, a mesma é raramente utilizada, sendo apenas em casos específicos decididos pela ETE. Dessa forma, avaliou-se apenas qualitativamente o impacto do pH do primeiro estágio, visto que, não seria possível uma análise quantitativa precisa da sua relação com a dosagem de soda para efluentes.

3.5. Carga alcalina da Deslignificação com O₂

Uma das principais variáveis de controle na deslignificação é a carga alcalina empregada nos reatores de oxigênio. Entendeu-se a soma das cargas de NaOH ou Licor Branco Oxidado do primeiro reator com a do segundo da linha *Pinus* como a carga alcalina total da deslignificação. Dessa forma, buscou-se relacionar esta variável com o pH da depuração e sua influência na dosagem de ácido objeto de estudo do presente trabalho.

Outro importante fator analisado foi a produção do branqueamento, uma vez que se espera que paradas na planta afetem as dosagens. Portanto, foram cabíveis análises tanto em período de variações da produção quanto em produções altas e estáveis.

3.6 Número *kappa* antes e depois do primeiro estágio

Sabendo que a função do D₀ no branqueamento da celulose *Pinus* é, principalmente, a remoção de lignina residual na polpa, pretendeu-se avaliar a relação da dosagem de ácido e pH com o principal indicador de lignina na polpa – o número *kappa*. Os parâmetros avaliados nesta etapa de análise dos dados seguem no Quadro 6.

Quadro 6 – Parâmetros de análise do número *kappa*

Parâmetro	Medição
Carga de ácido na alimentação do D ₀	<i>Online</i>
pH na alimentação do D ₀	<i>Online</i>
Número <i>kappa</i> na alimentação do D ₀	<i>Online</i>
Dosagem de peróxido na alimentação do EOP	<i>Online</i>
Número <i>kappa</i> na alimentação do EOP	<i>Online</i>

Fonte: Autor (2022).

3.7 Síntese final dos resultados obtidos

Por fim, para que todas as variáveis observadas ao longo do estudo pudessem ser reunidas em uma única estrutura viabilizando o entendimento do leitor, foram produzidos três quadros finais sintetizando resumidamente as discussões abordadas.

O primeiro quadro (Quadro 7) apresenta os indicadores do processo que apenas são medidos através de instrumentação: Condutividade, DQO e Perda Alcalina e pH do filtrado da depuração, pH e *kappa* do primeiro estágio do branqueamento, carga alcalina na saída da deslignificação e pH do efluente ácido do branqueamento. Nesse primeiro quadro foram abordados: o que a variável indica no processo, no que a mesma impacta e a faixa de trabalho adotada.

O segundo quadro (Quadro 8) encarregou-se de apresentar a síntese das dosagens controladas observadas no estudo: Dosagem de H₂SO₄ e ClO₂ na entrada do branqueamento, dosagem de NaOH na entrada do EOP e a Carga Alcalina total da deslignificação. Para as dosagens controladas, foram evidenciados os principais indicadores (que influenciam as variações das mesmas) e os principais impactos no processo, além da faixa de trabalho adotada.

Por fim, um terceiro e último quadro (Quadro 9) foi produzido reunindo outros parâmetros controlados que não fossem dosagens, foram eles: Temperatura do

filtrado da depuração e o Torque do DDW da depuração. Neste caso, foi evidenciado o que tais parâmetros controlam no processo e quais os impactos gerados por suas variações.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

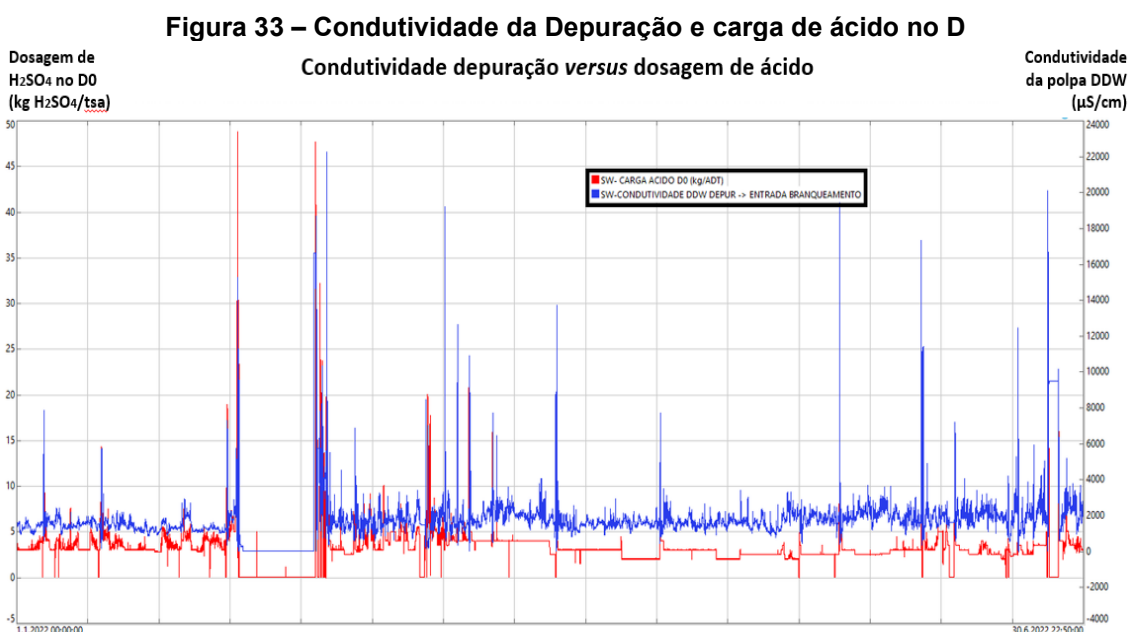
4.1 Efeito da eficiência de Lavagem na dosagem de ácido do primeiro estágio do Branqueamento

Como apresentado no Quadro 3, as variáveis analisadas confrontadas com a dosagem de ácido foram: condutividade da polpa, carga orgânica (DQO) da polpa, perda alcalina da polpa, temperatura do filtrado para lavagem no DDW da depuração, torque do lavador, consistência da polpa na saída do lavador e pH do filtrado da depuração. A faixa de trabalho na operação da empresa em questão para dosagem de H_2SO_4 na alimentação do branqueamento varia entre 3 e 7,25 kg H_2SO_4 /tsa.

Nos gráficos a serem apresentados nos tópicos dos resultados e discussões, as unidades dos eixos y estão listadas acima dos mesmos (esquerda e direita). O eixo x denota a passagem do tempo com as datas de início e fim nos extremos inferiores. Para casos em que mais de duas variáveis analisadas, as de grandezas semelhantes foram colocadas no mesmo lado do eixo y e suas respectivas legendas listadas nos cantos superiores dos gráficos.

4.1.1 Condutividade da polpa na saída da Depuração

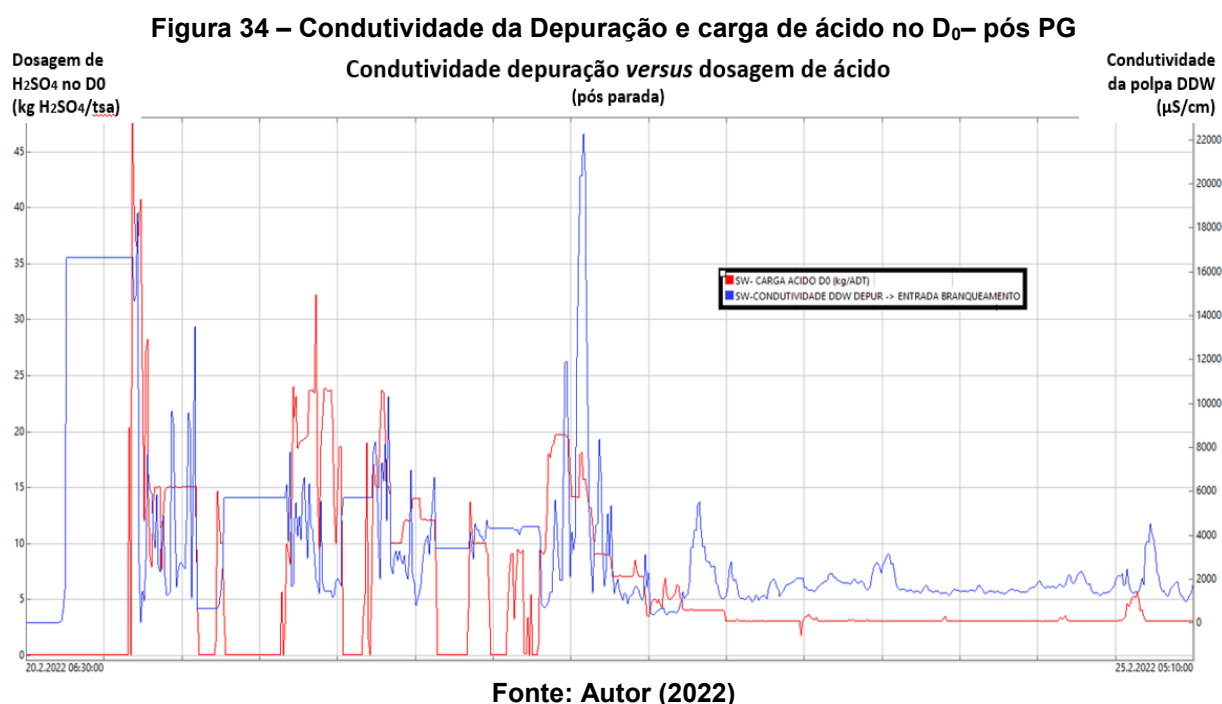
A operação objetiva trabalhar com uma condutividade máxima de 2700 $\mu S/cm$. A Figura 33 apresenta o gráfico que relaciona, no período analisado, o comportamento da condutividade da polpa juntamente com a dosagem de ácido – realizada a devida correção de tempo de retenção – na entrada do branqueamento.



Fonte: Autor (2022)

Como esperado, observa-se a uma relação entre a medida de condutividade da polpa na saída do lavador da depuração e a posterior dosagem de ácido. Nos pontos de instabilidades no processo – decorrentes de paradas, rampas de produção e outros distúrbios por fatores externos – a lavagem não consegue realizar uma boa troca de filtrado na polpa, resultando num produto com altas concentrações de íons (principalmente Na^+ , em razão do hidróxido de sódio utilizado no cozimento e designificação), com pontos de condutividade ultrapassando os 20000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A análise visual do período já permite perceber altas dosagens de ácido para altas condutividades medidas.

A Figura 33 também evidencia o período de Parada Geral da fábrica em fevereiro, visto que ambas as medições ficam zeradas entre altas instabilidades no processo (preparativos de redução e volta de produção depois de manutenções e dias parados). A Figura 34 apresenta os cinco primeiros dias de volta da produção após a Parada Geral.

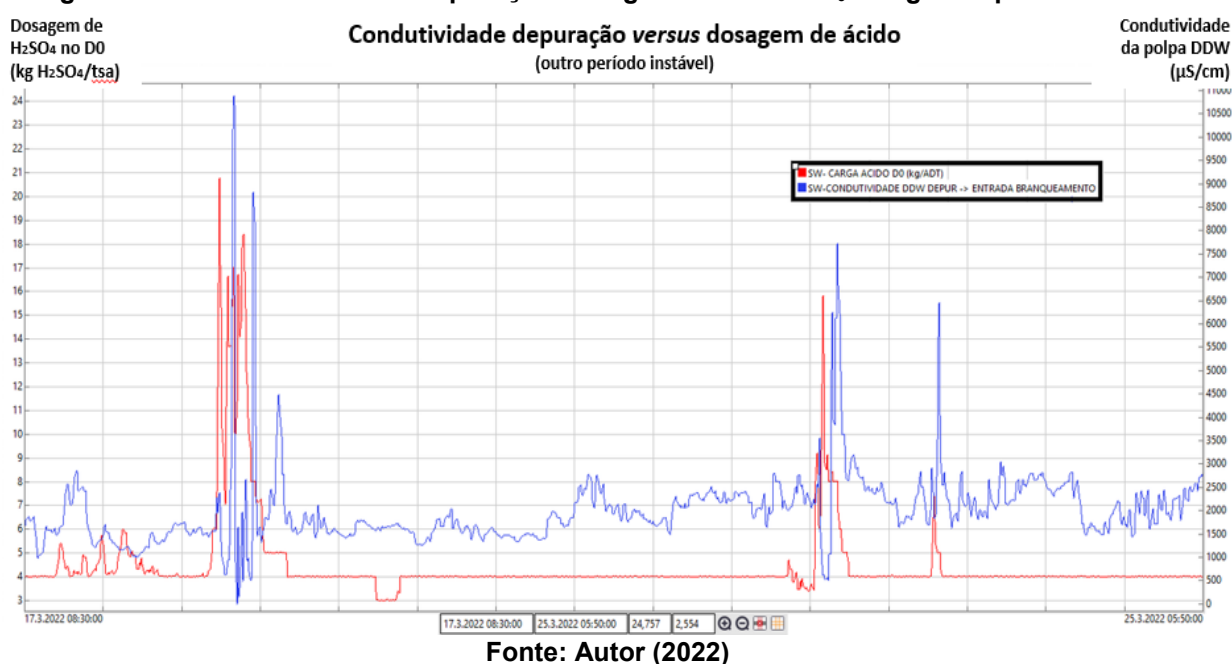


As Figuras 35 e 36 trazem a ampliação de outros dois períodos críticos para o processo – alta variabilidade de condutividade.

Figura 35 – Condutividade da Depuração e carga de ácido no D₀ – período crítico



Figura 36 – Condutividade da Depuração e carga de ácido no D₀ – segundo período crítico



A avaliação dos períodos de instabilidade na condutividade da polpa da depuração evidencia o caráter indicativo de extrema correlação entre seus valores e a dosagem de ácido. Observa-se que para valores superiores ao limite máximo de operação da condutividade (2700 μS/cm) o operador de painel ajustou as dosagens de ácido para correção e obtenção dos parâmetros desejados no D₀, sendo pH o principal.

Notou-se que em alguns casos de condutividade acima da faixa de trabalho em valores intermediários (entre 2700 e 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) a dosagem de ácido se elevou mantendo-se dentro dos limites da operação (entre 3 e 7,25 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{tsa}$). Já para casos mais extremos de instabilidade, com condutividades ultrapassando os 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, as dosagens de ácido indicadas se elevaram intensamente.

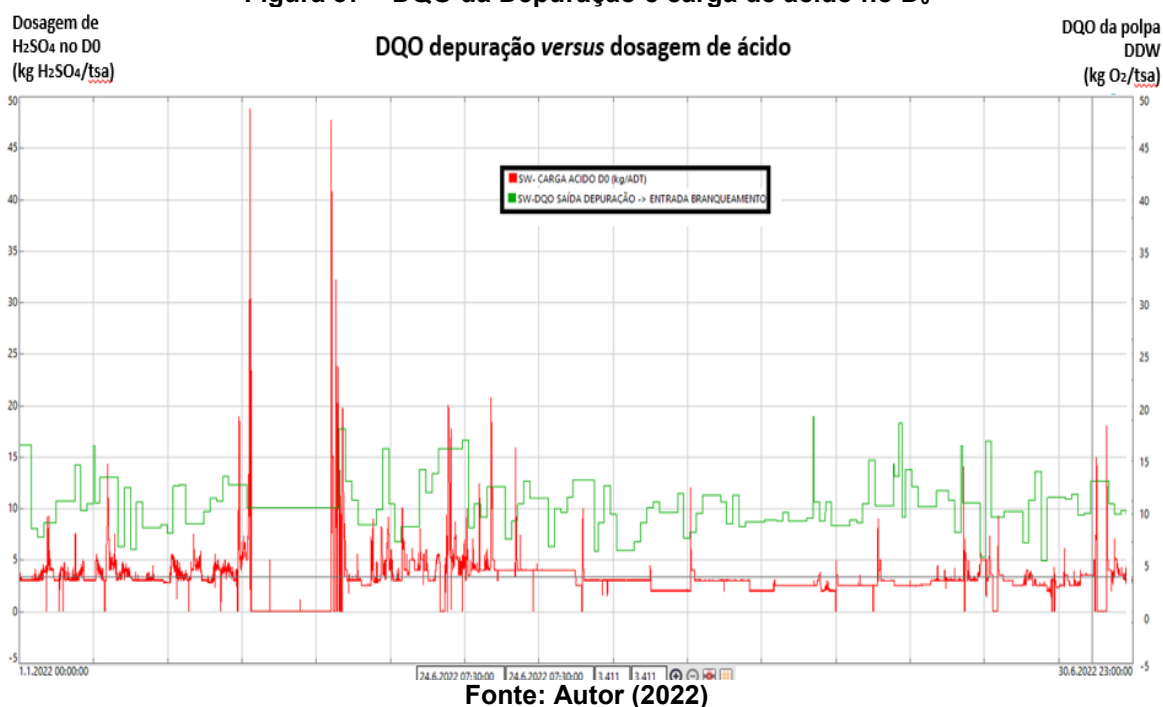
Observa-se também, nas Figuras 34 e 35, momentos em que a carga de ácido foi zerada precedendo ou compondo um período de altas condutividades medidas. Tais valores indicam paradas no processo que levam a rampas de produção, variação das vazões, torques, pressões e temperaturas gerando instabilidades na eficiência de lavagem, e, conseqüentemente, instabilidade nas dosagens.

Sendo sua medida realizada automaticamente (*online*) na saída do DDW, a condutividade da depuração se mostra como um bom indicador e influenciador na dosagem de ácido no primeiro estágio do branqueamento, sendo necessárias análises em outras variáveis, como DQO, perda alcalina e pH para avaliar suas correlações.

4.1.2 DQO da polpa na saída da Depuração

Buscando uma correlação entre a dosagem de ácido e concentração de matéria orgânica, proveniente, principalmente, da lignina dissolvida nas etapas do cozimento e deslignificação da polpa, o comportamento da Demanda Química de Oxigênio da polpa (DQO) na saída do lavador da depuração, foi monitorado juntamente com a carga de H_2SO_4 e segue no período analisado no gráfico da Figura 37.

Figura 37 – DQO da Depuração e carga de ácido no D₀

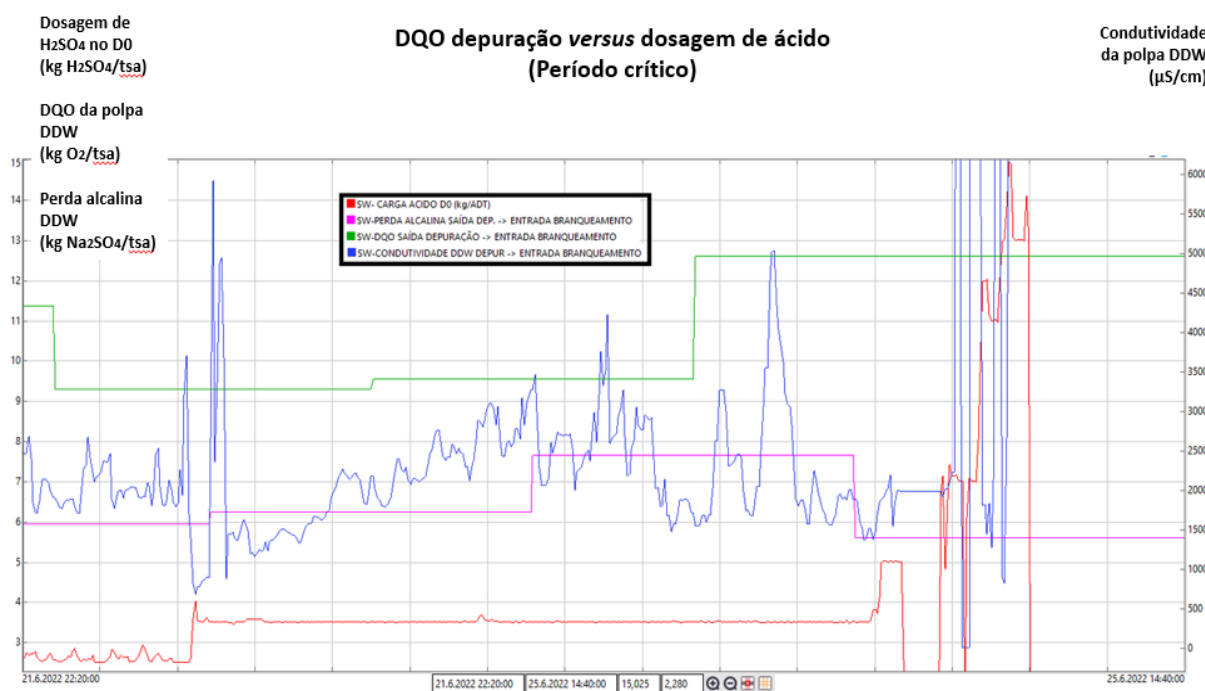


Por representar a carga orgânica presente na polpa, a DQO representaria um forte indicador de eficiência de lavagem no DDW da Depuração, uma vez que, se bem realizadas as trocas entre o filtrado limpo e a polpa, a carga orgânica presente no produto deveria ser diluída. O limite empregado nessa variável da operação é de 4 a 13 kg O_2 /tsa.

A análise de DQO é realizada em laboratório em períodos pré-estabelecidos – em funcionamento normal, uma vez por turno. Por não ser uma análise *online*, há uma grande falta de dados para se realizar um estudo preciso da sua relação com a dosagem de ácido. Um distúrbio no processo pode gerar uma variação em poucos minutos na eficiência de lavagem alterando condutividade, perda alcalina, e DQO de forma que sua correção pode ocorrer dentro de um período no qual não foi realizada nenhuma medição em laboratório. Para tais casos, uma alta condutividade indicaria o distúrbio levando a uma dosagem de ácido maior, enquanto a DQO não expressaria variações.

A Figura 38 apresenta um período crítico onde são observadas variações na DQO, Perda Alcalina e Condutividade, gerando alterações na dosagem de ácido.

Figura 38 – DQO da Depuração e carga de ácido no D₀ – período crítico



Fonte: Autor (2022)

Na análise da Figura 38, é possível observar o tipo de medição realizada em cada variável. Enquanto Condutividade de Dosagem de ácido são variáveis do tipo *online*, DQO e Perda Alcalina são medidas em laboratório. Portanto, quando houve o distúrbio no processo, logo após o dia 21 de agosto, imediatamente a condutividade valores altos (acima de 5000 $\mu\text{S/cm}$) e uma dosagem mais alta de ácido sulfúrico foi administrada na entrada do branqueamento, auxiliando no controle do processo por um certo período, no qual DQO e perda alcalina não expressaram altas, como era de se esperar. Ao longo dos dias desse período crítico, a condutividade voltou a aumentar fazendo-se necessárias maiores alterações na dosagem de ácido e, apenas após essa nova alta, DQO e Perda Alcalina mostraram aumento em suas medições (novas medições no laboratório).

As análises de DQO realizadas na polpa podem sofrer influências de outros compostos orgânicos possivelmente presentes no filtrado retido na polpa. Uma contaminação por metanol (possivelmente proveniente da etapa da evaporação) ou outra substância, por exemplo, como já ocorrido na fábrica, deve ser cogitada ao perceber incongruências entre os valores de DQO, condutividade e perda alcalina.

Momentos de instabilidade do processo indicam dosagens de ácido acima dos 7 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{tsa}$ mesmo com o indicador de DQO dentro da faixa de trabalho, muito provavelmente devido sua periodicidade de coleta para análises. Dessa forma, é

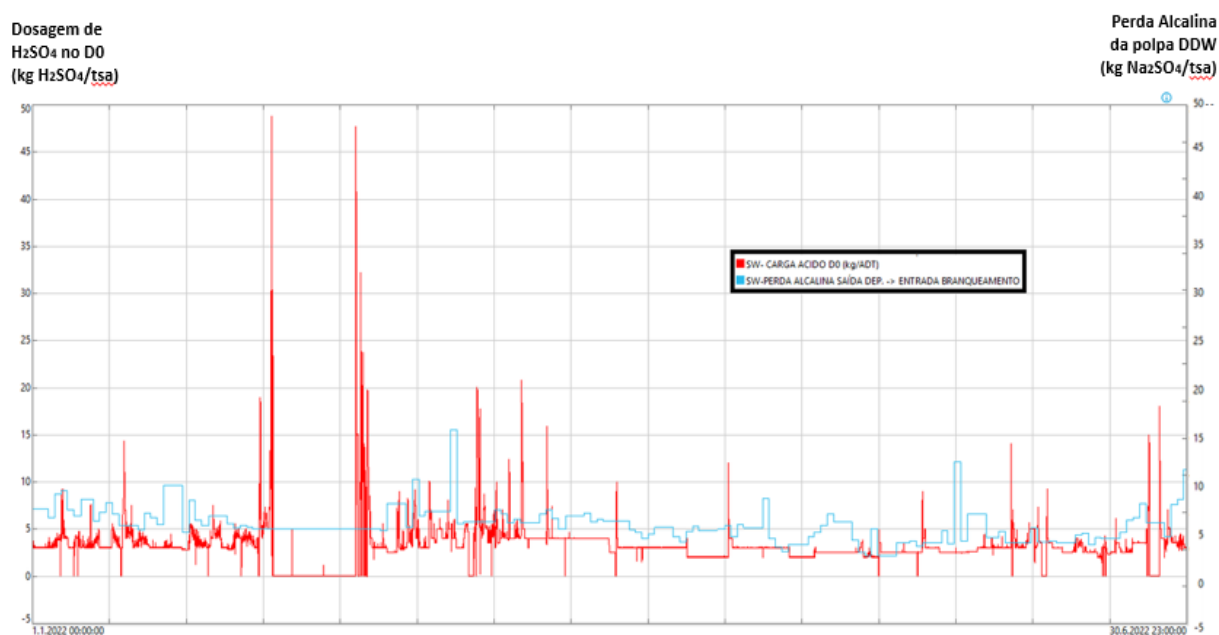
possível afirmar que a DQO atua como um indicador de eficiência de lavagem pré-branqueamento da polpa, porém, maiores quantidades de coletas são necessárias para se correlacionar precisamente com as dosagens de ácido, ou ainda, juntamente com a medição da DQO, uma análise de possíveis contaminações orgânicas para se entender a relação com outras variáveis de processo.

4.1.3 Perda alcalina da polpa na saída da Depuração

A perda alcalina, também entendida como uma medida da quantidade soda do Cozimento e Deslignificação retida na polpa decorrente de uma lavagem ineficaz, foi registrada juntamente com a dosagem de ácido na entrada do branqueamento e encontra-se, para o período analisado, na Figura 39.

Figura 39 – Perda Alcalina da Depuração e Carga de ácido no D₀

Perda Alcalina depuração versus dosagem de ácido



Fonte: Autor (2022)

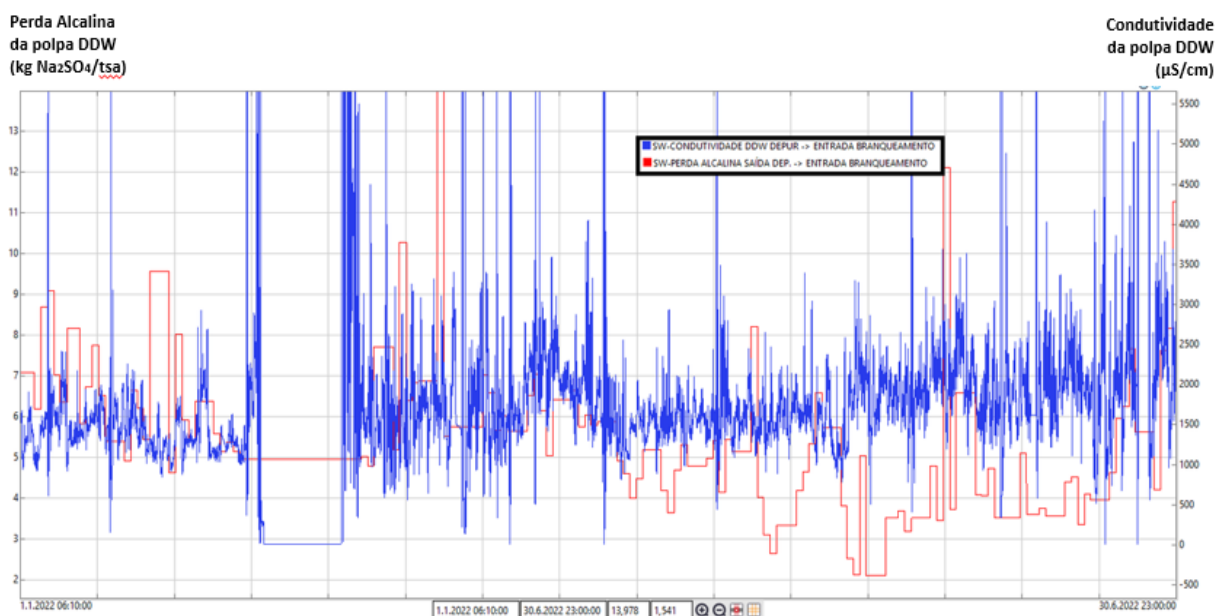
A perda alcalina, expressa em kg Na₂SO₄/tsa, expressa a quantia de álcali não retirada da polpa pela etapa da lavagem e sua faixa de trabalho para a operação está na faixa de 0 a 10 kg Na₂SO₄/tsa. Espera-se que, quanto maior seu valor, maior o valor da condutividade, pela presença dos íons Na⁺, e, consequentemente, maior a dosagem de ácido na alimentação do D₀, uma vez que boa parte da carga de ácido utilizada para a adequação do pH será consumida pelo álcali presente na polpa. Ao se observar a Figura 39, é possível perceber que os períodos de instabilidade do

processo anteriormente estudados nas Figuras 33 a 38 não acompanham necessariamente altas concentrações de perda alcalina.

Assim como a DQO, a Perda Alcalina é uma variável de processo medida em laboratório nos turnos da operação e, não sendo também uma variável *online*, enfrenta os mesmos problemas de correlação precisa com distúrbios do processo pela escassez de dados por longos períodos. A título de observação do comportamento descrito, é possível observar que as altas dosagens de ácido do mês de fevereiro, decorrente das instabilidades do processo imediatamente antes e depois da Parada Geral da fábrica não acompanham variações nas medidas de perda alcalina, pois as análises de laboratório cessaram antes da redução de produção e retornaram após a normalização do processo pós parada.

A fim de se observar a relação da perda alcalina com a condutividade da polpa, sendo esperado resultados diretamente proporcionais, as variáveis plotadas para o período estudado seguem presente na Figura 40.

Figura 40 – Perda Alcalina e Condutividade da Depuração



Fonte: Autor (2022)

Além da escassez de dados por longos períodos, é possível discutir outros motivos da falta de relação entre altas Condutividades da polpa e Perda Alcalina. A análise de perda alcalina é extremamente dependente da temperatura e consistência da polpa em que é realizada o teste, dessa forma, com mudanças nas condições do

laboratório, as quais não são especificadas no sistema, a análise de perda alcalina se torna ainda mais inconclusiva ao relacionar-se com a condutividade.

4.1.4 pH da polpa na saída da Depuração

Sabendo-se que a principal função da adição de ácido no primeiro estágio do Branqueamento *Pinus* é a adequação do pH do primeiro reator, a variável pH da polpa da saída do DDW da depuração foi avaliada para o período de análise e encontra-se juntamente com os valores de produção do Branqueamento e dosagem de ácido na Figura 41.

Figura 41 – pH da depuração, dosagem de ácido e produção no Branqueamento

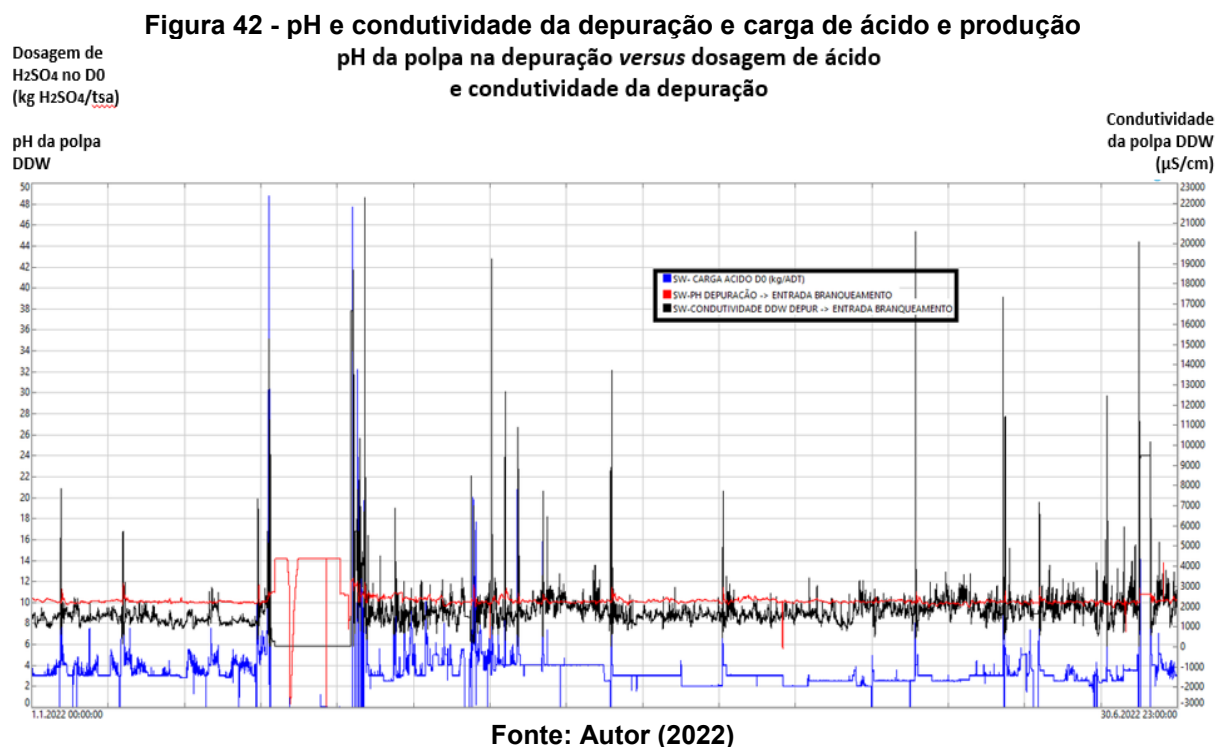


Fonte: Autor (2022)

O gráfico presente na Figura 41 permite correlacionar as reduções de produção decorrentes de paradas com alterações e instabilidades no processo. Percebe-se que as paradas geram dificuldades para operação durante as rampas de produção para adequação das dosagens e variáveis de processos, gerando maiores pH's na polpa na saída da depuração (pH acima de 11, enquanto a faixa de trabalho é entre 10 e 10,5). Como esperado, faixas de pH mais altas na saída da depuração exigem maior dosagem de ácido para adequação na alimentação do branqueamento – valores ultrapassando os 6 kg H₂SO₄/tsa chegando a níveis extremos acima dos 15 kg H₂SO₄/tsa em alguns casos. É possível observar que algumas reduções de produção geraram neutralização do pH da saída da depuração,

e conseqüentemente, redução e das cargas de ácido, seguido de instabilidades no processo, como é possível observar nos últimos dias do mês de junho no período analisado.

Sendo uma variável de medição *online*, o pH da depuração pôde ser visualizado juntamente da condutividade, a fim de se estudar correlações com a carga de ácido, como é possível observar na Figura 42.



Como esperado, altas condutividades (acima de 4000 $\mu S/cm$) acompanham aumentos expressivos do pH da depuração. Em geral, para pH's da saída da depuração dentro da faixa de trabalho (10 a 10,5) observam-se condutividades acima do limite superior da operação (entre 2700 e 4000 $\mu S/cm$) e aumentos modestos da dosagem de ácido. Tal fato indica que, apesar do pH ser um bom indicador de eficiência de lavagem que influencia na dosagem do ácido, a condutividade é uma variável de processo mais sensível e precisa para tal correlação.

As Figuras 43 e 44 apresentam períodos de aproximadamente uma semana no mês de janeiro onde pôde-se observar altas dosagens de ácido decorrente de aumentos do pH da saída da depuração e condutividade.

Figura 43 – pH e condutividade da depuração e carga de ácido – período crítico

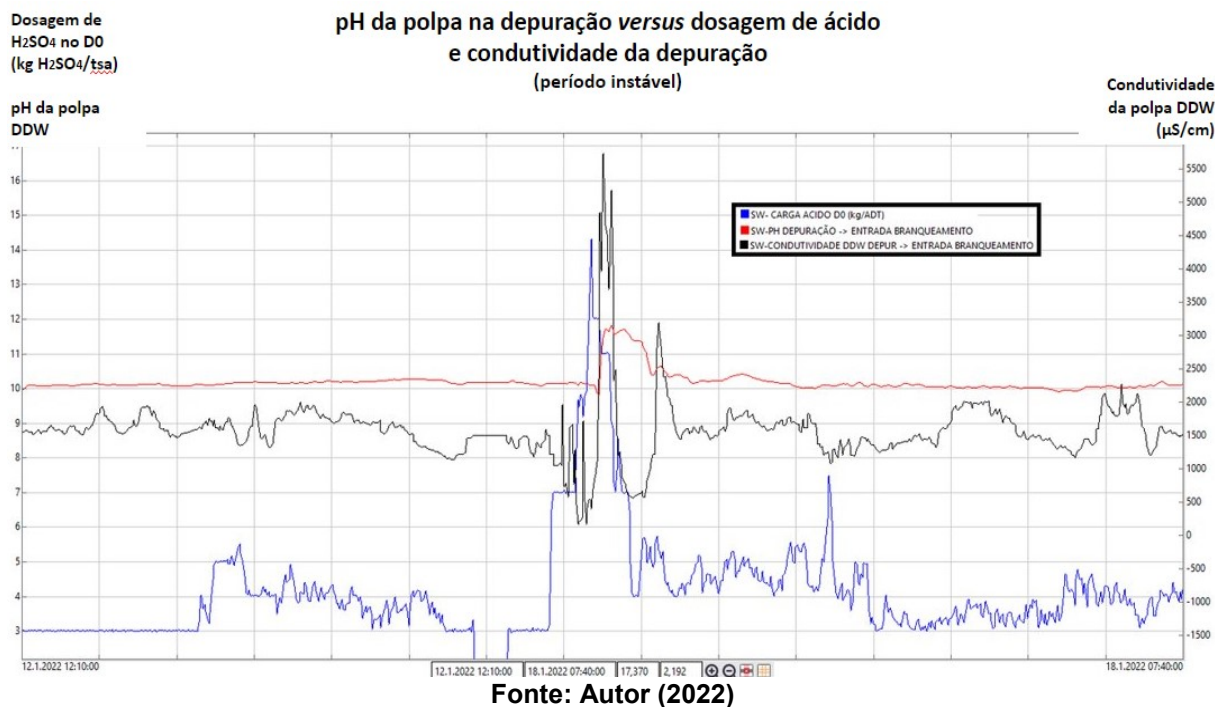
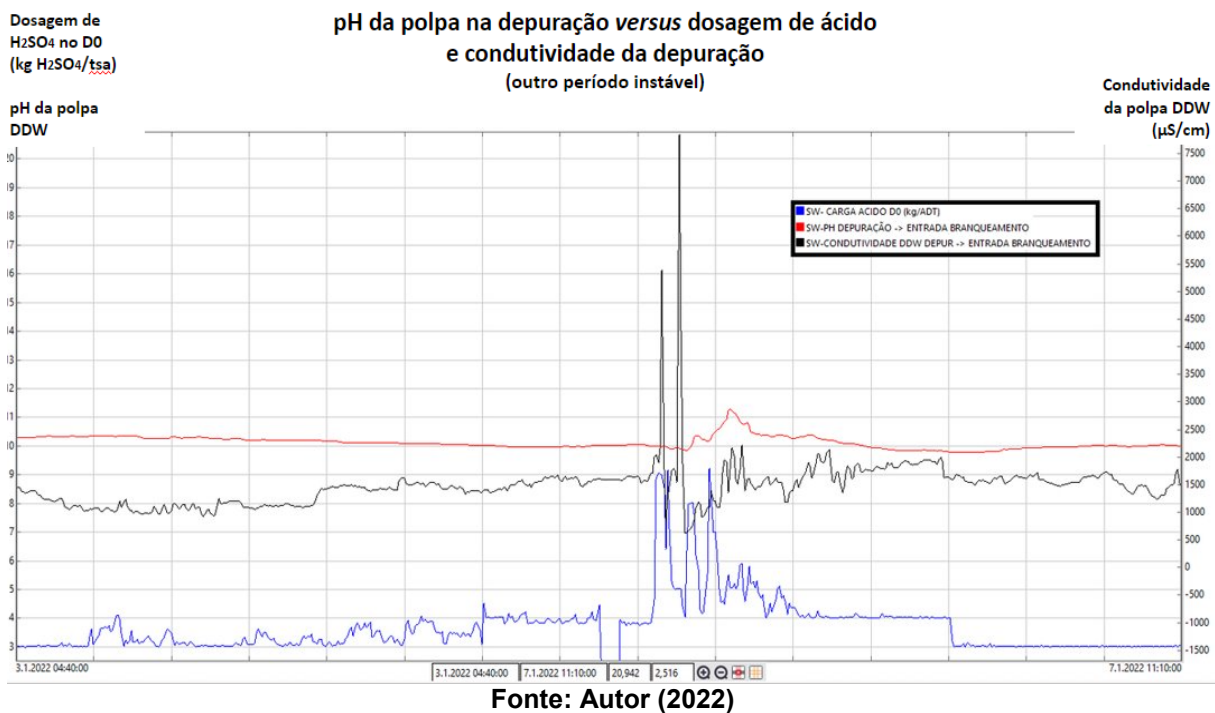


Figura 44 – pH e condutividade da depuração e carga de ácido – outro período crítico



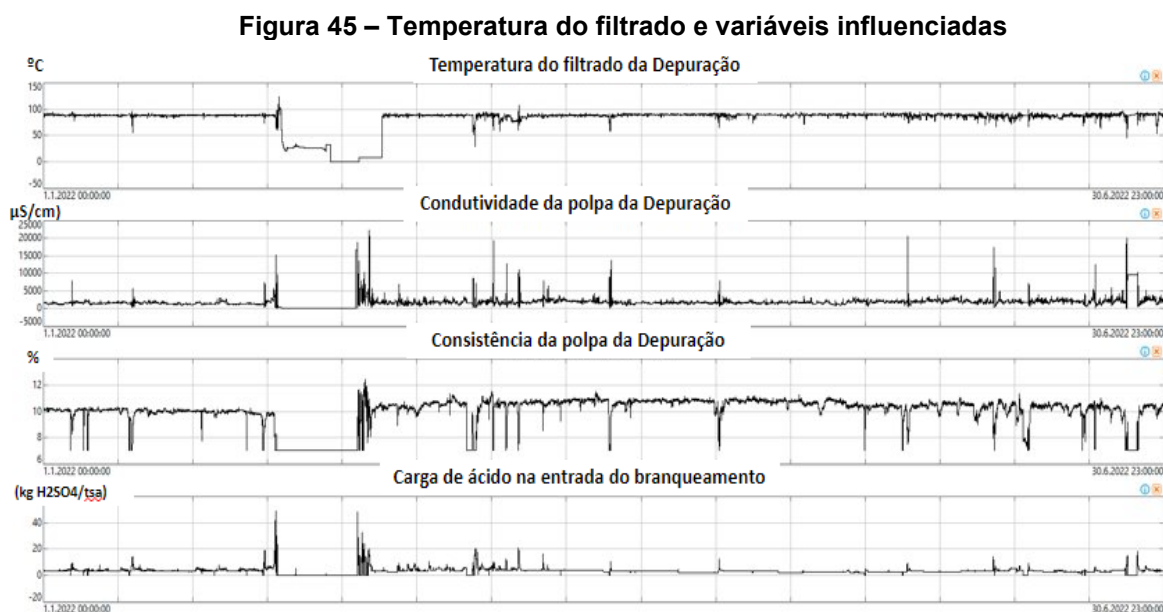
É possível correlacionar o aumento da condutividade com a alteração do pH acima da faixa de trabalho (pH acima de 10,5). De fato, a concentração de íons Na^+ afetam a condutividade da polpa e está diretamente ligada à concentração de álcali retida na mesma, decorrentes de uma alta dosagem em etapas anteriores ou ineficiência da lavagem da depuração. O impacto da instabilidade de tais variáveis é

evidente na dosagem de ácido para correção do pH de trabalho do branqueamento, que se eleva acima dos 8 kg H₂SO₄/tsa.

Nas Figuras 43 e 44, em razão do menor período abordado, a ampliação visual dos gráficos permitiu uma visualização mais exata das alterações nas variáveis, evidenciando, nos dois casos, um aumento do pH da depuração levemente atrasado em relação à condutividade e dosagem de ácido no branqueamento. Tal desvio ocorre devido à correção automática dos tempos de retenção do *software* Wedge, a qual, para curtos períodos, pode apresentar pequenas imprecisões.

4.1.5 Temperatura do filtrado da Depuração

A eficiência de lavagem é intensamente influenciada pelas condições do filtrado utilizado no lavador. A temperatura do filtrado, que opera entre os 80 e 90°C, é uma das variáveis mais importantes nesse ponto. A Figura 45 apresenta os gráficos separados para o período estudado de temperatura, condutividade, consistência e carga de ácido.

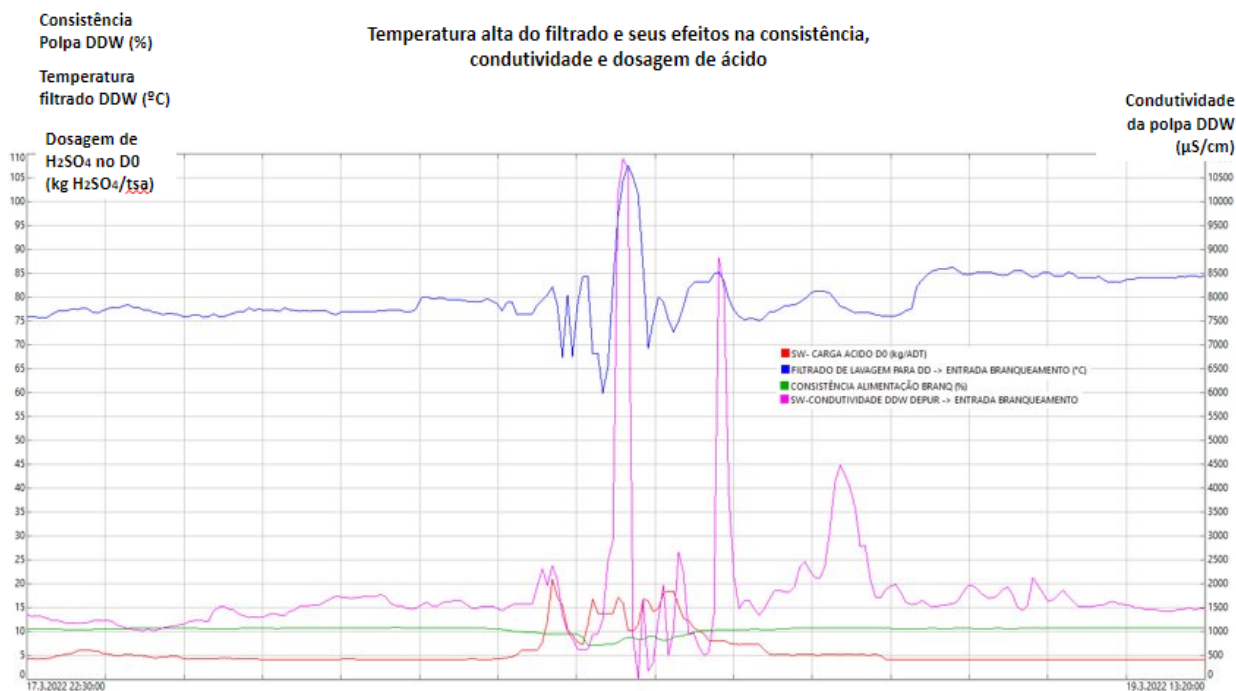


Fonte: Autor (2022)

Percebe-se em geral, que baixas temperaturas afetam negativamente a capacidade de lavagem da polpa pelo filtrado, dadas mudanças nas condições de solubilização no processo do transporte de massa entre a polpa e a solução. Por outro lado, há uma faixa ideal de temperatura de trabalho, pois, como é relatado pela operação, altas temperaturas no filtrado podem gerar formação de vapor, o que afeta consideravelmente a efetividade da lavagem dentro do depurador.

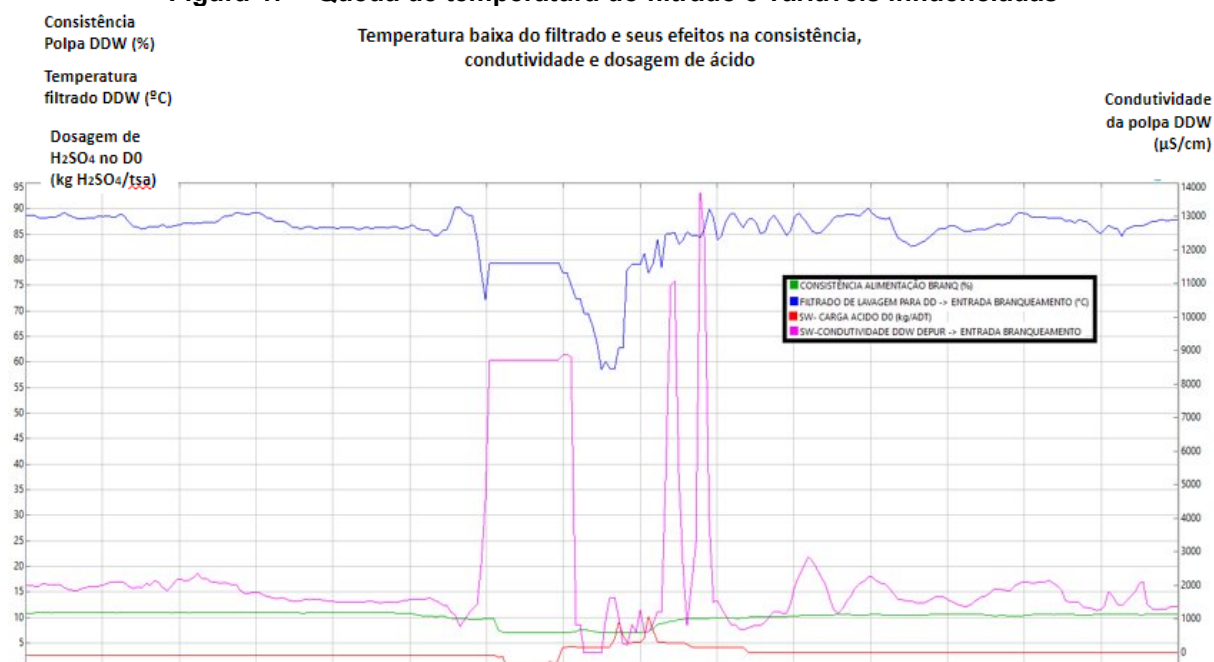
As Figuras 46 e 47 apresentam, respectivamente, momentos em que foram registrados alta e queda na temperatura do filtrado e seus impactos em outras variáveis como condutividade, consistência e, por fim, na dosagem de ácido no branqueamento.

Figura 46 – Alta de temperatura do filtrado e variáveis influenciadas



Fonte: Autor (2022)

Figura 47 – Queda de temperatura do filtrado e variáveis influenciadas



Fonte: Autor (2022)

Como esperado, temperaturas acima dos 100°C implicaram em altas condutividades na polpa pela provável geração de vapores que complica a eficiência

do lavador. Também é evidenciado que tal eficiência de lavagem é reduzida quando temperaturas inferiores a 75°C são utilizadas, resultando também em altas indicações de condutividade. Em ambos os casos a consistência não indicou variações significativas e a dosagem de ácido para correção do pH ultrapassou a faixa dos 10 kg H₂SO₄/tsa.

Dessa maneira, é possível afirmar que o estudo da temperatura do filtrado empregado na lavagem da polpa na depuração é um bom indicador de como a eficiência da lavagem pode ser afetada, e consequentemente, como influencia a dosagem de ácido na alimentação do branqueamento.

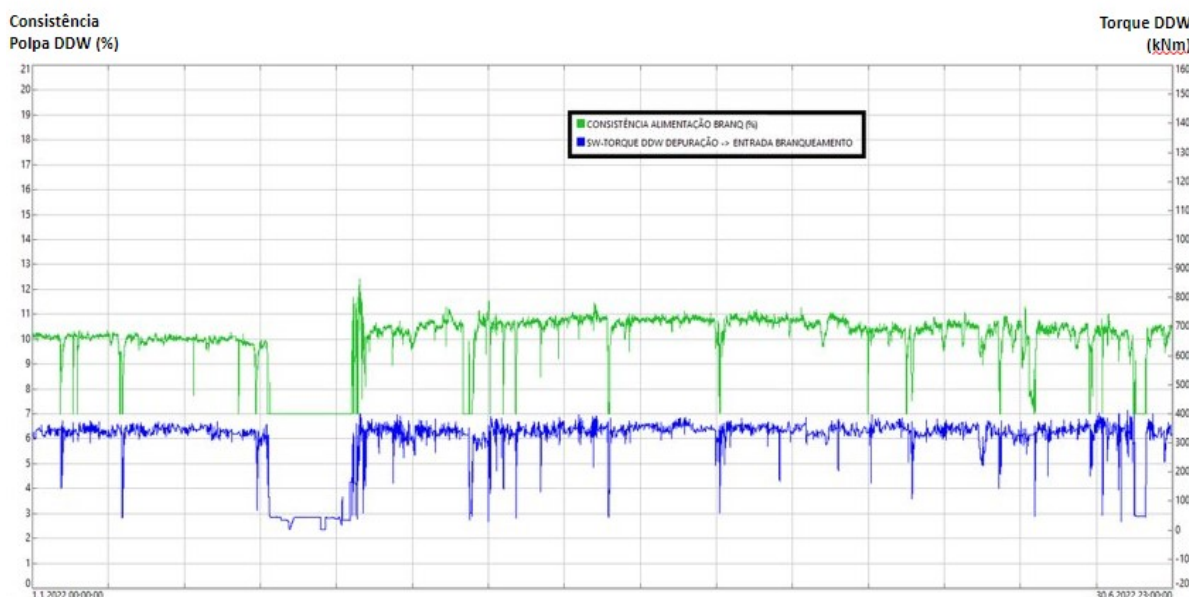
4.1.6 Torque do lavador e consistência da polpa da Depuração

O ajuste de torque do lavador rotativo da depuração, chamado DDW, afeta diretamente na espessura da torta de polpa formada na face externa do lavador. Quanto maior o torque, em geral, espera-se obter uma maior pressão e uma espessura de torta menor. Quanto menor a espessura da torta, menor também é sua capacidade de retenção de filtrado, aumentando assim sua consistência.

Portanto, com quedas na aplicação de torque no lavador, seja por paradas no processo ou outros distúrbios, espera-se que a polpa obtenha quedas em sua consistência. Tal efeito pode ser visualizado no período analisado na Figura 48.

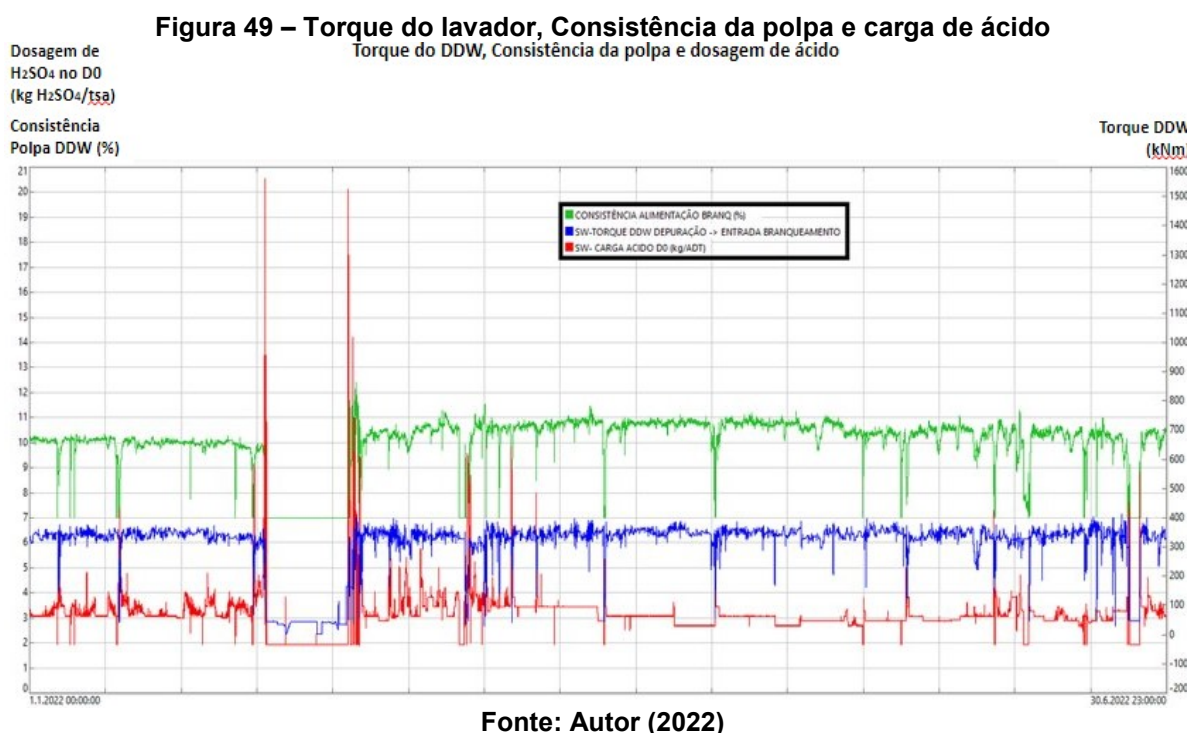
Figura 48 – Torque do lavador e Consistência da polpa

Torque do DDW e Consistência da polpa



Fonte: Autor (2022)

Adicionando a visualização da dosagem de ácido no período estudado na Figura 48, na Figura 49 é possível observar sua correlação com a aplicação do torque.

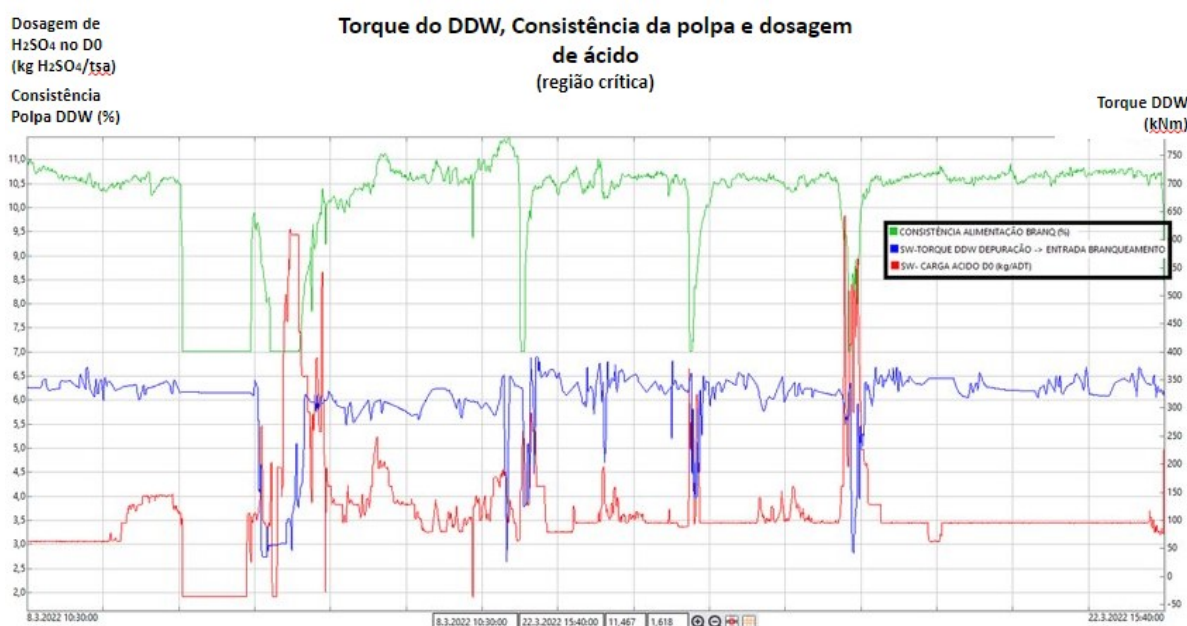


A análise da Figura 49 permite afirmar que nem sempre as quedas no torque e, conseqüentemente, na consistência da polpa na saída da depuração estão relacionadas a altas dosagens de ácido, uma vez que, em poucas situações de instabilidade no processo se observaram dosagens que superassem os 5 kg H_2SO_4 /t_{sa} – o que é dentro da faixa de trabalho da operação.

Estudando-se o histórico das variáveis já analisadas é possível compreender que a maior parte das quedas no torque do depurador ocorreram por paradas no processo (tanto programadas quanto de emergência), o que geram inúmeros distúrbios na lavagem da polpa.

Por outro lado, ao se ampliar a visualização de determinados períodos, observa-se quedas no torque do DDW que não indicam parada na produção (torques ainda superiores a 20 kNm), e conseqüentemente quedas na consistência da polpa. Dessa forma, a polpa, carregada de filtrado não arrastado por ausência de boa lavagem, consome uma maior quantidade de ácido para o ajuste de seu pH na entrada do branqueamento, como é possível observar no período analisado na Figura 50.

Figura 50 – Torque do lavador, Consistência da polpa e carga de ácido – período crítico



Fonte: Autor (2022)

Dessa forma, por ser uma variável de controle do lavador e que afeta sua eficiência de maneira indireta, o torque pode sim ser um indicador correlacionado com a dosagem de ácido na entrada do branqueamento. Infere-se que manter a faixa de trabalho da operação para o torque do DDW entre os limites de 300 e 400 kNm garante uma espessura de torta ideal para a boa eficiência da lavagem e retenção adequada de filtrado, resultando em boas faixas de dosagem de ácido. Porém ainda assim, outras medidas diretas da própria polpa, como a condutividade, se apresentam mais precisas para tal predição.

4.2 Efeitos do pH do primeiro estágio no Branqueamento

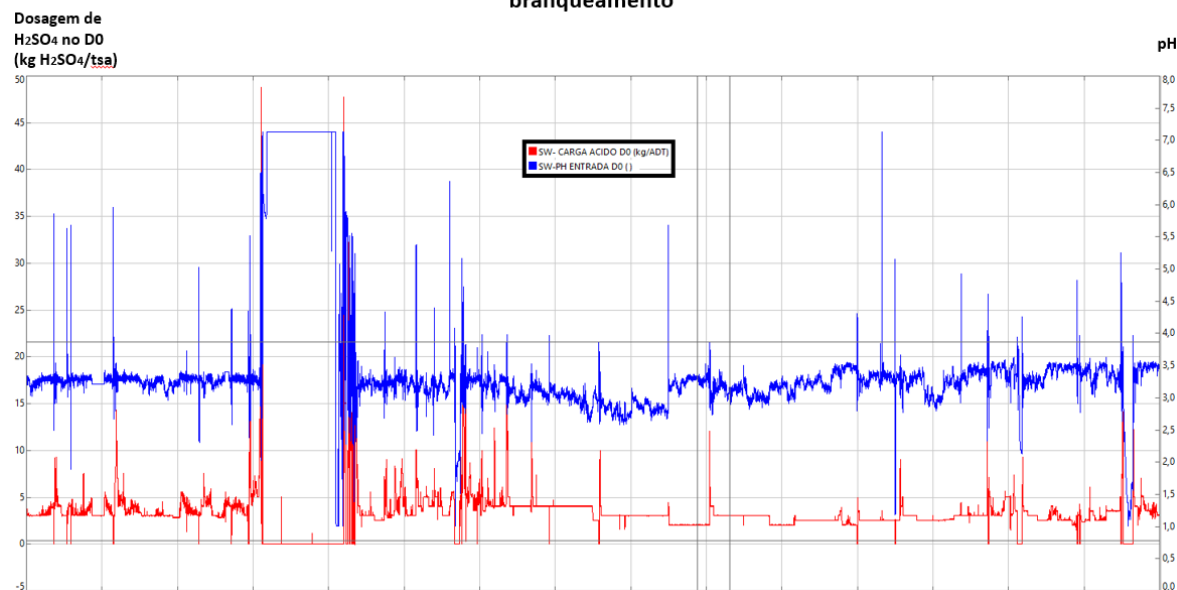
A análise dos efeitos do pH no primeiro estágio do branqueamento seguiu buscando evidenciar os efeitos na dosagem de ácido e formação de incrustações.

4.2.1 Efeito da dosagem de ácido no pH

Os dados do primeiro semestre de 2022 para as dosagens de ácido e pH de alimentação do branqueamento seguem na Figura 51.

Figura 51 – Dosagem de ácido e pH no D₀

Dosagem de ácido e pH no primeiro estágio do branqueamento



Fonte: Autor (2022)

Nota-se evidências da parada geral da fábrica no período de fevereiro, precedidas e antecedidas de momentos de instabilidade no processo. Em meados do período analisado é possível observar um abaixamento da dosagem de ácido empregada, ficando na faixa dos 3 kg H_2SO_4 /tsa com alguns picos espalhados. É possível notar também uma tendência de aumento do pH empregado durante o mês de abril – que anteriormente vinha trabalhando em faixas de 3 – 3,1 e passou a empregar valores por volta dos 3,4 – 3,5.

O funcionamento do controle pelas malhas manuais pode ser observado na Figura 52, que evidencia um período relativamente curto do processo – 12 dias – com várias instabilidades registradas.

Figura 52 – Dosagem de ácido e pH no D₀ – período de instabilidade

Dosagem de ácido e pH no primeiro estágio do

branqueamento

(regiões de variação)



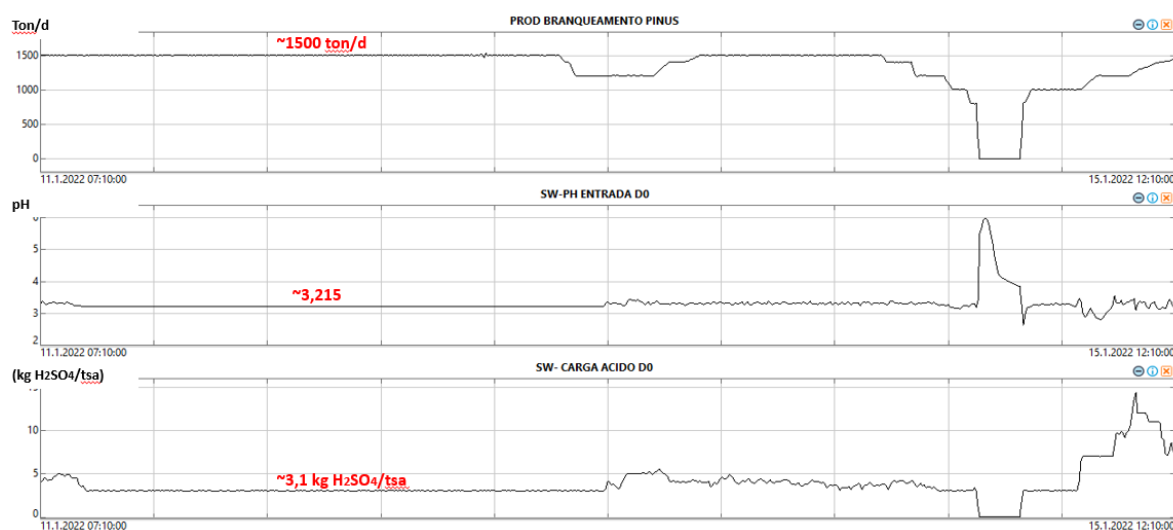
Fonte: Autor (2022)

Observa-se grande relação entre o pH e dosagem de ácido, uma vez que assim que recebem o sinal de medição do pH, a dosagem realiza um incremento positivo ou negativo, dependendo de seu valor. Quando, por algum motivo de instabilidade, o pH da polpa cai para valores próximos a 2,5, logo no primeiro distúrbio observado, observa-se em seguida uma queda brusca da dosagem (quase zerada). Por outro lado, tal queda gerou um aumento também muito brusco no pH da polpa, que saltou para valores acima de 5,5, fazendo-se necessário um aumento da dosagem. Sempre que há um distúrbio na variável controlada – pH – o processo se torna flutuante por um certo período até que os incrementos sucessivos na variável manipulada – dosagem – realizem sua estabilização.

Dessa forma, uma análise focada em um período de estabilidade da produção se torna pertinente, como é possível observar na Figura 53.

Figura 53 – Importância da estabilidade do processo na dosagem de ácido e pH

Dosagem de ácido e pH no primeiro estágio do
branqueamento
(importância da estabilidade do processo)



Fonte: Autor (2022)

O período de aproximadamente 4 dias exposto no gráfico da Figura 53 permite entender o quão importante uma produção estável e alta – próxima à produção máxima do equipamento – é positivo para o processo. Sabe-se que, antes do aumento de capacidade da linha *Pinus* realizado em fevereiro de 2022, na Parada Geral da fábrica, a produção máxima do branqueamento era na faixa das 1500 ton/dia. Observa-se que nos primeiros dias do período estudado além do pH se manter dentro da faixa de trabalho desejado, uma dosagem muito baixa de ácido sulfúrico foi empregada, o que gera economia no OPEX da fábrica.

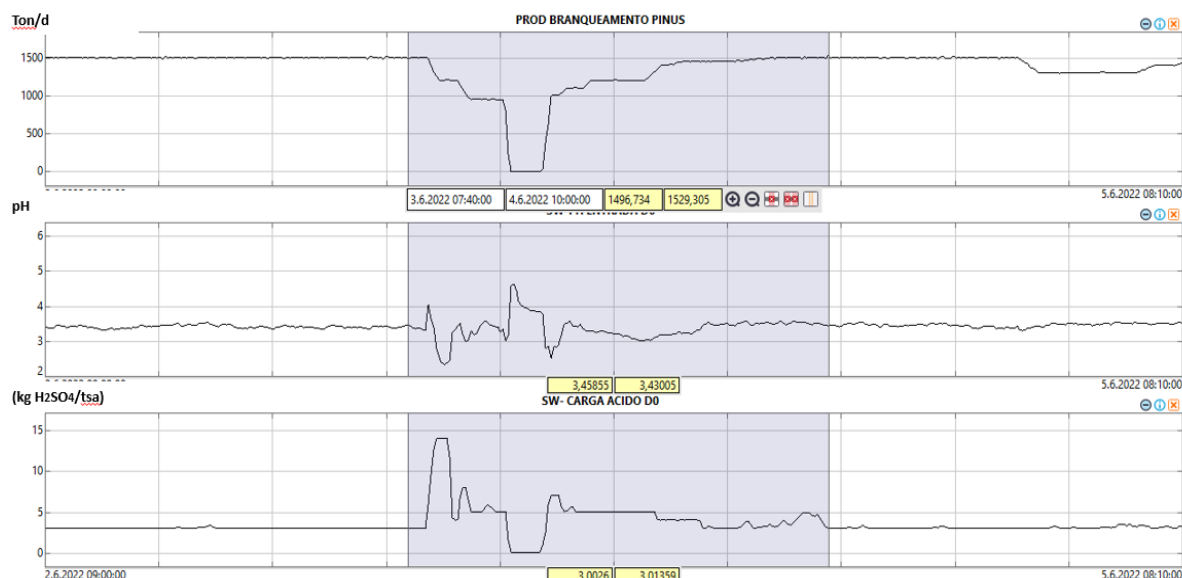
A pequena redução da produção ocorrida na metade do intervalo exposto imediatamente já gerou oscilações no pH, o que, por sua vez, também gerou distúrbios na dosagem de ácido, na intenção de controlá-lo, atingindo-se valores superiores a 5 kg H₂SO₄/tsa. Tal dosagem ainda se mantém na faixa de trabalho da operação, porém por se tratar de um período de flutuações e instabilidade, uma dosagem mais alta de ácido é utilizada na tentativa de manter um pH mais alto do que o empregado no período anterior. Ao final do intervalo exposto observa-se que a parada da produção gerou grandes instabilidades empurrando o pH e a dosagem bem acima de sua faixa de trabalho.

A Figura 54 auxilia complementando a análise do impacto de uma parada no processo destacando o período de aproximadamente 26 horas onde é observado o

efeito da redução e parada de produção que aumenta o pH e dosagens gerando oscilações e desvios das faixas de trabalho da operação.

Figura 54 – Efeito de redução e parada de produção na dosagem de ácido e pH

**Dosagem de ácido e pH no primeiro estágio do
branqueamento
(impacto de uma parada de processo)**



Fonte: Autor (2022)

4.2.2 Efeitos do pH e dosagem de ácido nas incrustações do lavador

Registros no sistema da fábrica evidenciaram a ocorrência de uma manutenção no DDW do D₀ para, entre outras atividades, hidrojateamento e troca das chapas perfuradas do lavador, na qual a polpa entra em contato com o filtrado durante a operação do lavador. A manutenção ocorreu durante a Parada Geral de 2022 e gerou material para análise. A Figura 55 apresenta uma foto registrada do lavador aberto, sem as chapas externas.

Figura 55 – DDW do D₀ aberto na Parada Geral 2022



Fonte: Autor (2022)

É possível observar grandes quantidades de incrustação gerada na parte interna das canaletas onde a polpa fica contida, na qual o chuveiro de alta pressão não tem alcance, durante o processo. A Figura 56 exibe com mais detalhes a chapa perfurada e o espesso depósito mineral nela formada.

Figura 56 – Incrustações da chapa perfurada do lavador



Fonte: Autor (2022)

Ao observar a Figura 56, é evidente a obstrução causada pelas incrustações. Por fim, a fim de se observar a ação do chuveiro de alta pressão, uma comparação entre as chapas internas e externas é pertinente, uma vez que, como o espaço interno

da canaleta é limitado, não permite a instalação de bicos do chuveiro de alta pressão, fazendo com que a lavagem só ocorra na parte externa da chapa. A Figura 57 apresenta as duas chapas lado a lado, retiradas no mesmo dia de manutenção.

Figura 57 – Diferenças da chapa externa e interna do lavador – ação do chuveiro de alta pressão



Fonte: Autor (2022)

Como resultado da formação de incrustações na parte interna do lavador, espera-se que o escoamento de filtrado seja afetado, aumentando sua retenção na polpa. Dessa forma, a consistência da polpa na saída do lavador foi medida indiretamente por meio da pressão de recalque da bomba de sucção e seu histórico para os meses antecedentes da Parada Geral encontra-se na Figura 58.

Figura 58 – Consistência no período Pré e Pós Parada Geral 2022

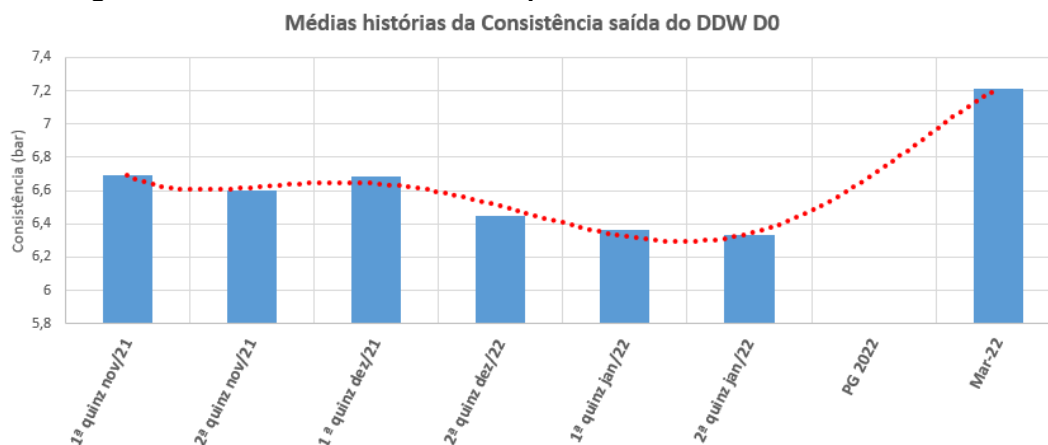


Fonte: Autor (2022)

Na Figura 58, o período correspondente à Parada Geral encontra-se destacado em amarelo. Para sua confecção, foram retiradas paradas no processo que não fizessem parte da parada geral, afim de se excluir as quedas bruscas de consistência geradas pelas pequenas paradas. Sendo assim, já é possível notar visualmente uma queda leve na consistência ao longo dos meses que antecederam a troca e limpeza das chapas, principalmente a partir de dezembro de 2021. Porém, após a normalização do processo no reinício da fábrica, nota-se um aumento considerável da consistência, indicando que as chapas incrustadas realmente afetavam na retenção de filtrado pela da polpa.

Para que os longos períodos de dados coletados pudessem ser analisados com maior exatidão (além da precisão visual) os dados de consistência média ao longo dos períodos foram observados e encontram-se no gráfico presente na Figura 59.

Figura 59 – Consistência médias no período Pré e Pós Parada Geral 2022



Fonte: Autor (2022)

De fato, houve uma queda gradativa na consistência no final de 2021 até o final de janeiro de 2022, como já foi possível observar visualmente na Figura 58. E, da mesma maneira, o salto dos valores da consistência logo após a manutenção do lavador é expressivo, indicando a desobstrução dos furos da chapa do lavador consequentemente o aumento do rendimento da lavagem do primeiro estágio do branqueamento *Pinus*.

Para se investigar as causas das incrustações majoritárias por BaSO_4 , foram analisadas as dosagens médias antecedentes de H_2SO_4 na alimentação do branqueamento, principal fonte de íon sulfato que aumenta as chances de formação do sal. Além disso, os pH's médios de entrada e saída do D_0 foram juntamente observado e tais dados encontram-se na Tabela 5:

Tabela 5 – Parâmetros de eficiência da lavagem da depuração

Período	Dosagem de ácido média (kg H_2SO_4/t_{sa})	pH de entrada do D_0	pH de saída do D_0
Agosto de 2021	6,686	3,252	2,437
Setembro de 2021	7,206	3,394	2,467
Outubro de 2021	5,503	3,310	2,528
Novembro de 2021	6,097	3,308	2,655
Dezembro de 2021	4,614	3,262	2,597
Janeiro de 2021	3,535	3,265	2,558
Março de 2021	4,387	3,115	2,568

Fonte: Autor (2022).

Ao se observar a tendência das médias de pH de operação do reator e de saída do mesmo, observa-se relativa manutenção na faixa de 3,1 a 3,3, faixa propícia para a formação do BaSO_4 , quando há altas dosagens de ácido sulfúrico. Observa-se uma faixa de trabalho alta para a dosagem de ácido de agosto a novembro de 2021,

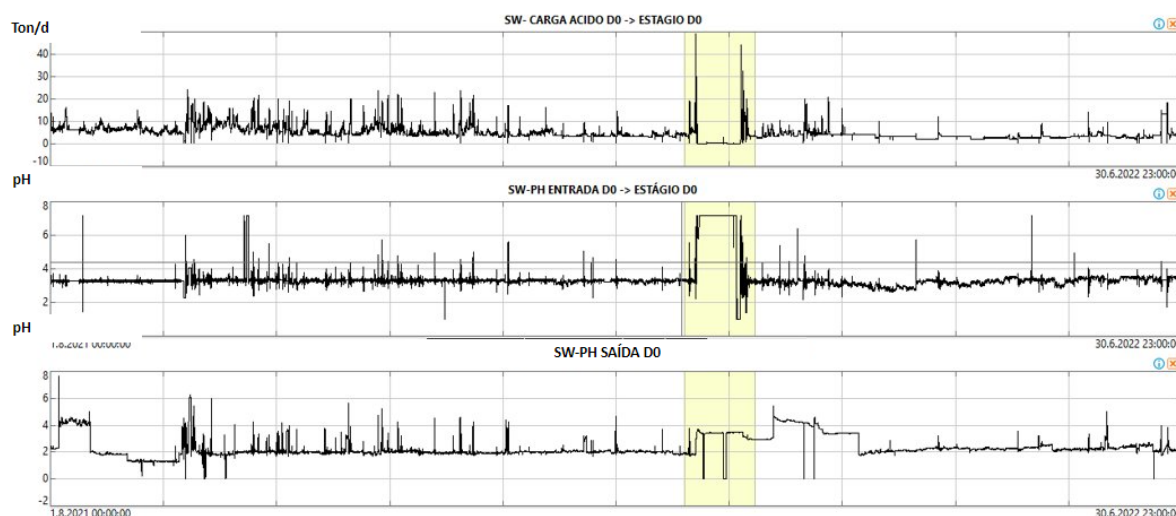
sendo a possível causa da formação do sulfato de bário observada nas Figuras 55 a 57.

Outra importante observação é como a dosagem média de ácido foi reduzida através dos meses e após a Parada Geral, o que, além de ter gerado economia nos gastos com produtos químicos, indica uma estabilidade maior do processo, pois o mesmo pôde manter uma faixa desejada de pH com sucessivas reduções de gastos de produtos químicos. Porém, a incrustação formada só pôde ser retirada com hidrojateamento em fevereiro de 2022, o que justifica a manutenção da consistência baixa até o momento da Parada Geral.

O período de maior instabilidade que gerou as médias de dosagens de agosto a novembro de 2021 anterior à parada – região destacada em amarelo claro – pode ser observado no gráfico presente na Figura 60.

Figura 60 – Dosagem de ácido e pH's no período Pré e Pós Parada Geral 2022.

Dosagem de ácido e pH Pré e Pós Parada



Fonte: Autor (2022)

É possível constatar, tanto nos pH's de entrada e saída do reator, quanto na dosagem, que os meses que antecederam a Parada Geral apresentaram muitas oscilações, gerando médias de alimentação superiores a 5 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{tsa}$. A concentração elevada de íons SO_4^{2-} é, provavelmente, o principal motivo de formação das incrustações nas superfícies externas das chapas dos lavadores.

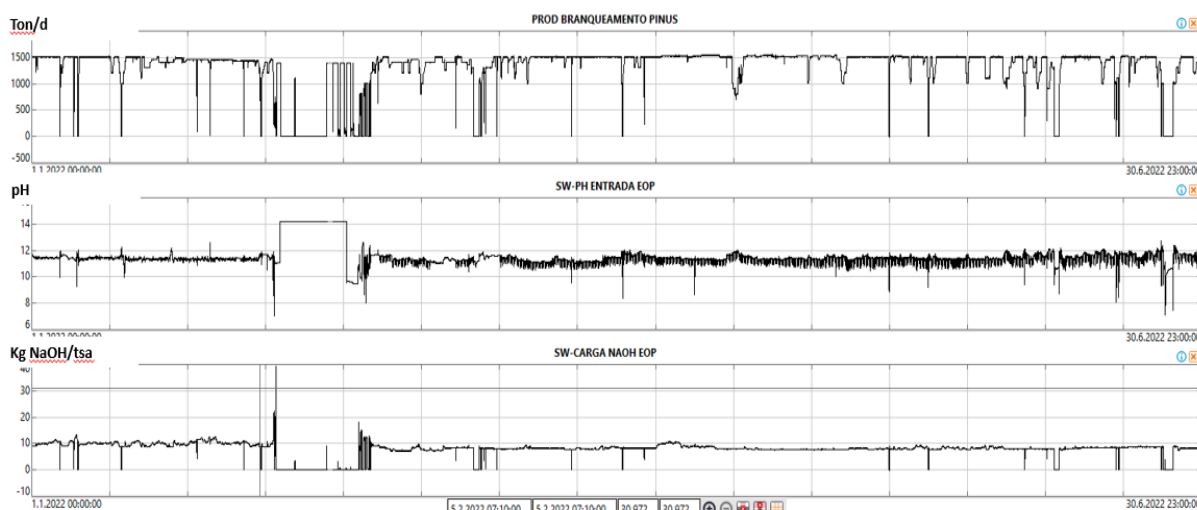
4.3 Efeitos das dosagens de produtos químicos no consumo de Hidróxido de Sódio no segundo estágio do Branqueamento

Conhecendo-se as faixas de trabalho da operação para a dosagem de NaOH na alimentação do EOP – 8 a 11 kg NaOH/tsa - e do pH do estágio – 10,8 a 12 – buscou-se analisar o comportamento ao longo do período determinado para ambas, bem como identificar o funcionamento da malha automática e o efeito das dosagens de Peróxido, Ácido Sulfúrico e Dióxido de Cloro.

4.3.1 Comportamento do pH e da dosagem de Soda

O comportamento da dosagem de hidróxido de sódio na alimentação do EOP e o pH ajustado pela mesma encontra-se no gráfico presente na Figura 61.

Figura 61 – Dosagem de NaOH e pH's do EOP.
Dosagem de NaOH e pH de entrada no Eop



Fonte: Autor (2022)

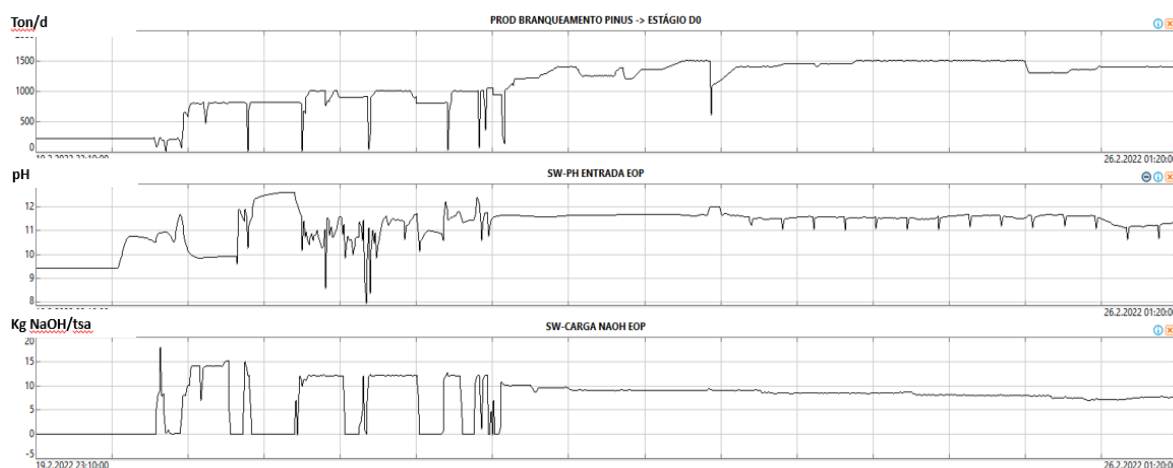
Pode-se perceber que, diferentemente do pH e dosagens do D₀, tais variáveis se comportam de maneira mais estável para a extração com peróxido. Observa-se uma tendência de manutenção do pH entre 10 e 12 com pequenos desvios, em geral, ocasionados por paradas na produção. Os dados de pH que se mostram oscilantes seguindo um padrão, principalmente depois do período de Parada Geral ocorrem em razão das limpezas automáticas dos instrumentos de medida.

A dosagem, salvas pequenas exceções e paradas de produção – onde a mesma por vezes é zerada – respeita a faixa de trabalho empregada na fábrica, o que demonstra que a segunda etapa do branqueamento é menos susceptível a

instabilidades quando comparada à primeira. Ainda assim, pode-se investigar o comportamento da malha automática de controle da dosagem de soda em um período instável da fábrica, logo após a Parada Geral. Tal período encontra-se no gráfico presente na Figura 62.

Figura 62 – Dosagem de NaOH e pH's pós a Parada Geral 2022.

Dosagem de NaOH e pH de entrada no Eop
(período pós Parada Geral 2022)



Fonte: Autor (2022)

Como esperado, as paradas sucessivas e instabilidades no processo que ocasionam no fechamento automático da válvula de dosagem de soda geram variações bruscas no pH medido. A malha automática, por sua vez, busca compensar a redução do pH de entrada no estágio com o aumento da dosagem, muitas vezes ultrapassando a faixa de trabalho. O pico de dosagem gera também um pico de pH, que por vezes ultrapassa o limite da operação. Dessa forma, novamente a malha automática busca adequar a dosagem para redução do pH.

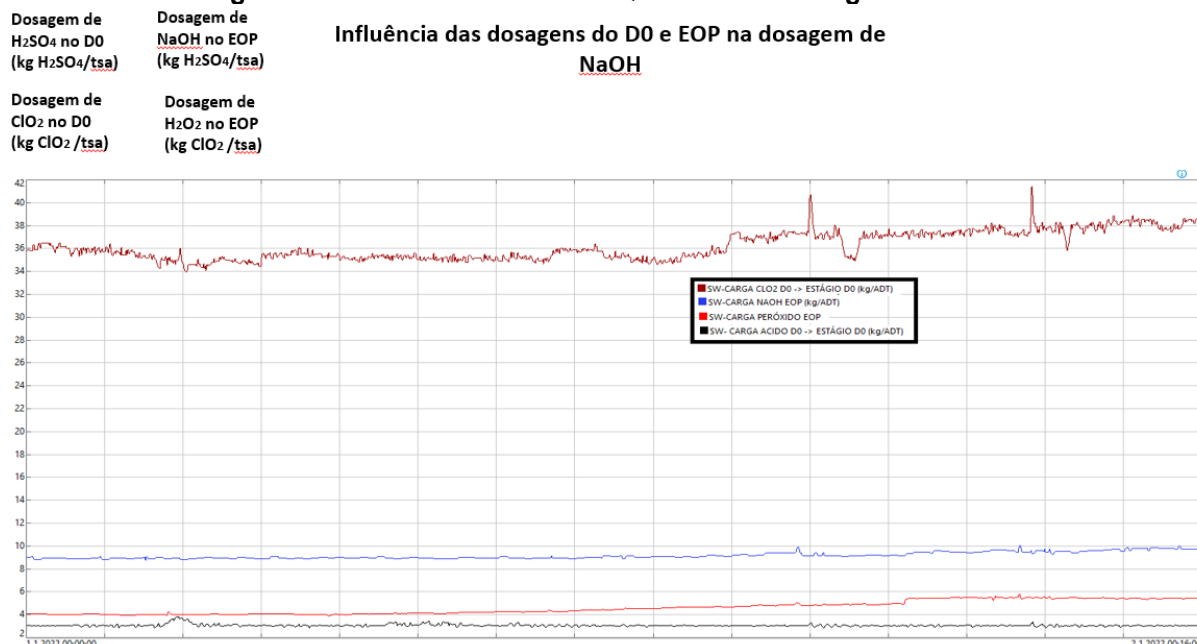
Apenas após a normalização do processo, com produções mais constantes e maiores, que a carga de soda consegue se normalizar e a medida de pH torna a apresentar um comportamento regular – valores dentro da faixa com quedas periódicas decorrentes da limpeza automática do instrumento de medida.

4.3.2. Efeito dos produtos químicos alimentados anteriores e simultâneos à dosagem de Soda

Sabendo-se que a principal função da soda no EOP é propiciar as condições de pH adequadas para a extração com peróxido auxiliando na redução do número *kappa* e ganho de alvura da polpa, buscou-se avaliar o efeito da dosagem de ClO_2 ,

H_2SO_4 que precedem o estágio de extração e da própria dosagem de H_2O_2 simultânea à Dosagem de NaOH. Um período de aumento da dosagem de soda encontra-se no gráfico presente na Figura 63.

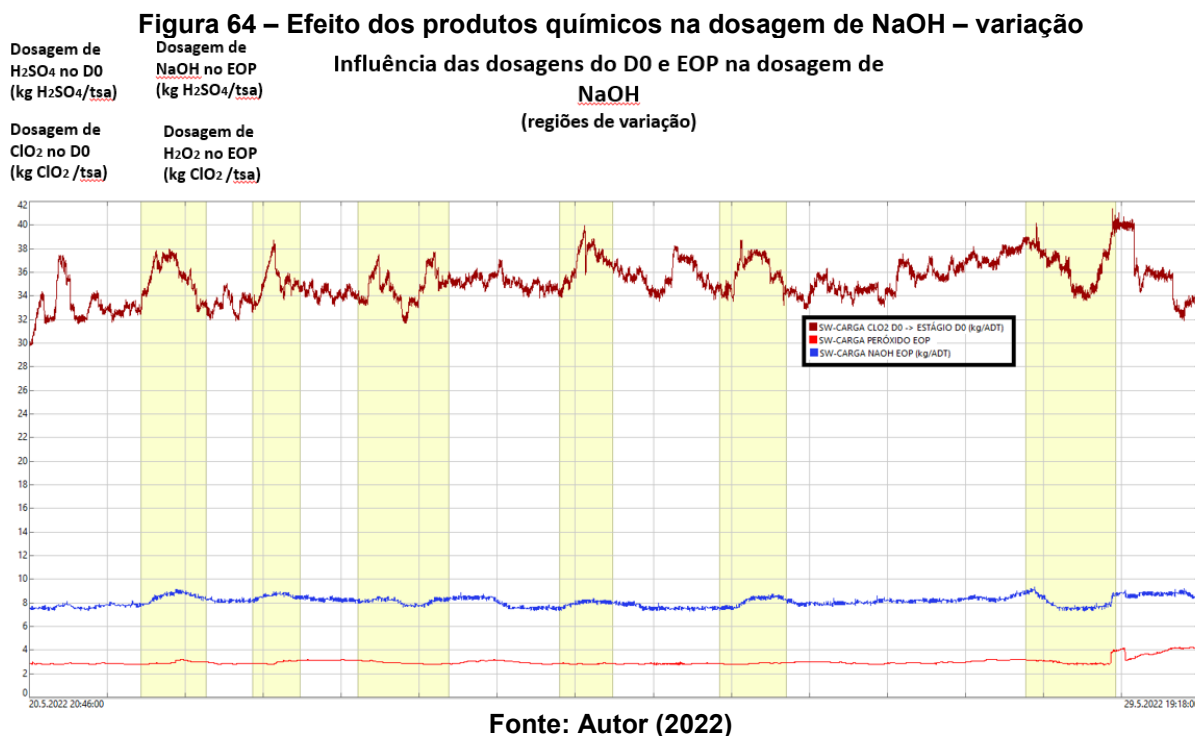
Figura 63 – Efeito dos Produtos Químicos na dosagem de NaOH



Fonte: Autor (2022)

É possível observar que, mesmo se mantendo dentro da faixa de operação, a dosagem de NaOH sofreu um aumento considerável no período de aproximadamente um dia analisado – de 9 para quase 10 kg NaOH/tsa. Juntamente a esse aumento, observa-se também o crescimento dos consumos de H_2O_2 e ClO_2 . Para que o pH do estágio seja mantido, a Soda aumenta seu consumo quando há grandes quantidades de produtos químicos que abaixam o pH da polpa. Apesar disso, não se observou aumento na dosagem de H_2SO_4 .

Além do período apresentado na Figura 63, buscou-se uma região de maior instabilidade no processo com maiores variações na dosagem dos produtos químicos anteriores e simultâneos ao segundo estágio para análise. As dosagens do período de 20 a 29 de maio encontram-se no gráfico presente na Figura 64 com destaques para as regiões de variações.



De fato, o produto químico que se apresentou com maior influência sobre a dosagem de NaOH foi o dióxido de cloro, tendo seu efeito superior ao do peróxido e do ácido sulfúrico. Como o dióxido é dosado a fim de se reagir com a polpa para sua deslignificação e branqueamento, altas taxas desse produto químico não indicam necessariamente pH's baixos, porém elevam o residual pós reação, o que consome soda. Isso também pode ser explicado pela diferença dos volumes empregados dos produtos químicos em questão (uma diferença de quase 10 vezes mais para o dióxido em relação do ácido), além de que, justificando a influência do H_2O_2 , apesar de ácido, o pH do peróxido é muito próximo da neutralidade (entre 6 e 7) e dosado em quantidades menores, geralmente proporcionais às dosagens de NaOH.

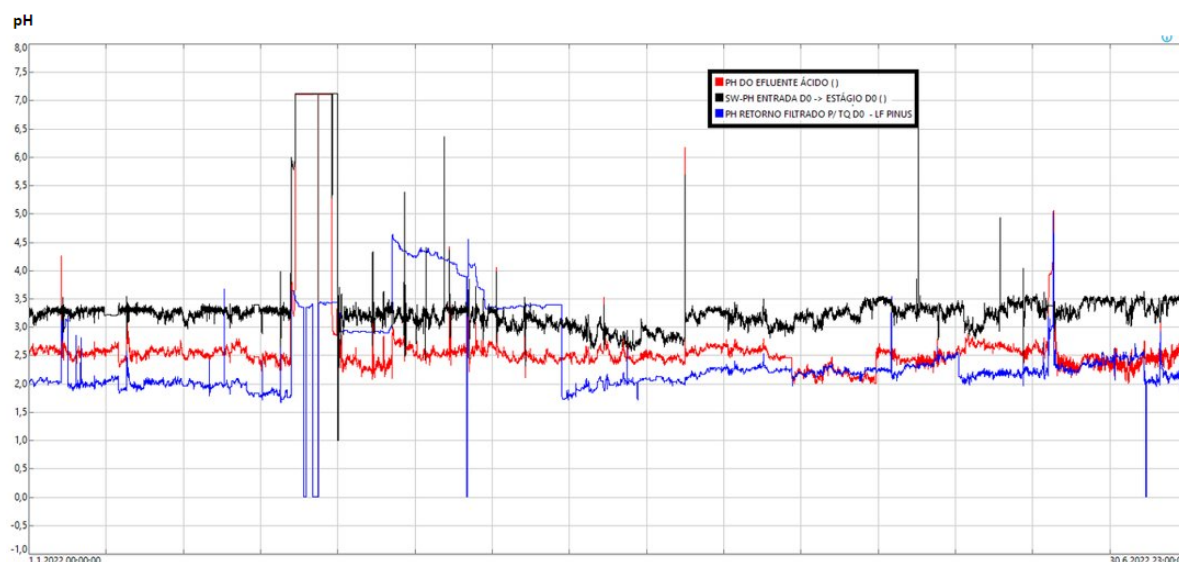
O ácido sulfúrico não afeta demasiadamente a dosagem de soda pois é alimentado com o objetivo de adequar o pH de operação do primeiro reator, permanecendo no meio aquoso em que a polpa está inserida. Dessa forma, o H_2SO_4 impacta mais no pH medido do que o dióxido, porém consumindo menos soda posteriormente. Os incrementos no consumo de ClO_2 alteram quase que imediatamente os de NaOH no estágio seguinte. Mesmo que a faixa de trabalho se mantenha, é desejável para o processo o mínimo de consumo possível para que seja viabilizado o OPEX da fábrica.

4.4 Efeitos do pH do primeiro estágio nos efluentes

Os dados de pH do efluente ácido e de entrada e saída do D₀ foram plotados para período estudado e seguem no gráfico presente na Figura 65.

Figura 65 – Influência no pH dos efluentes – período completo

pH's de entrada e saída do primeiro estágio do branqueamento e pH do efluente ácido

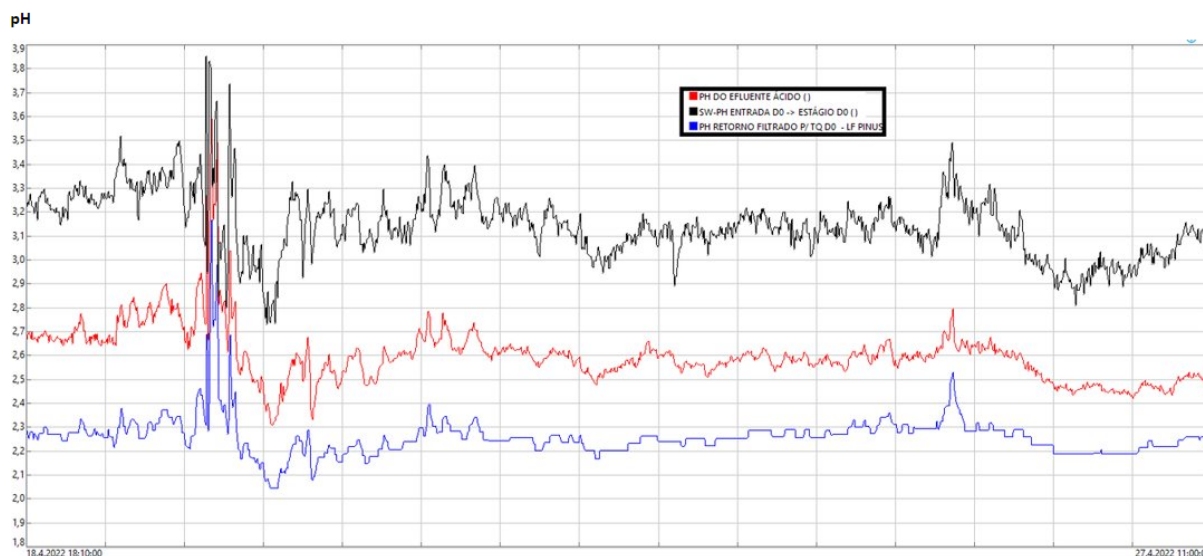


Fonte: Autor (2022)

Ignorando-se o período de Parada Geral da Fábrica e alguns pontos medidos extremos, observa-se primeiramente que o pH de entrada e saída do D₀ seguem uma tendência semelhante. A faixa praticada pela operação entre 3 e 3,5 para o pH de alimentação sofre uma redução para valores entre 2 e 2,5 após as reações com o dióxido no branqueamento, sendo fortemente afetada pelos valores de entrada.

Também se observa a tendência do pH do efluente ácido acompanhar os aumentos e reduções dos valores do estágio, o que pode ser mais bem observado na Figura 66, na qual o gráfico foi ampliado para o período de variação entre 18/04 e 27/04.

Figura 66 – Influência no pH dos efluentes – período de variação
 pH's de entrada e saída do primeiro estágio do
 branqueamento e pH do efluente ácido
 (região de variação)



Fonte: Autor (2022)

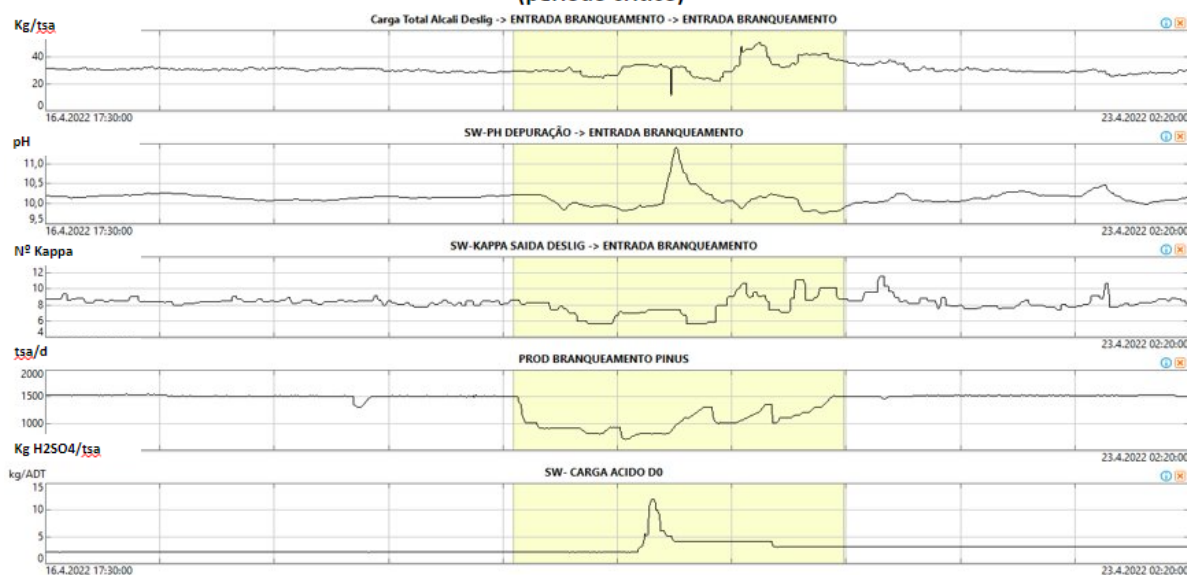
Com a ampliação, as curvas se tornam mais detalhadas e permitem compreender como o pH de entrada, e consequentemente o de saída, influencia o pH do efluente. Este, possui sua faixa de operação (entre 2,3 e 3) muito mais próxima dos valores de saída do D₀ (entre 2 e 2,5) do que do terceiro (entre 4 e 4,3). Isso se explica pela menor carga de ácido e dióxido aplicada no D₁ – pelo menos três vezes menor para o ácido e quatro vezes menor para o dióxido – além de que parte do volume de filtrado do D₁ é direcionado à lavagem do EOP.

Dessa forma, mesmo que não sendo possível uma análise quantitativa da dosagem de NaOH posterior para neutralização do efluente, pode-se afirmar que o pH do D₀ é o principal fator de influência no pH do efluente ácido do branqueamento, que por sua vez é um dos principais geradores de efluente ácido da fábrica. Também se espera que um filtrado com altas condutividade, perda alcalina e DQO consuma maiores quantidades de produtos químicos na ETE.

4.5 Efeitos da carga alcalina na dosagem de ácido

De forma a estudar efeitos de variações na produção, destacou-se um período no intervalo de 16/04 a 23/04 apresentado nos gráficos da Figura 67.

Figura 67 – Carga alcalina e dosagem de ácido em período instável
Carga alcalina da deslignificação e dosagem de ácido
no primeiro estágio do branqueamento
(período crítico)



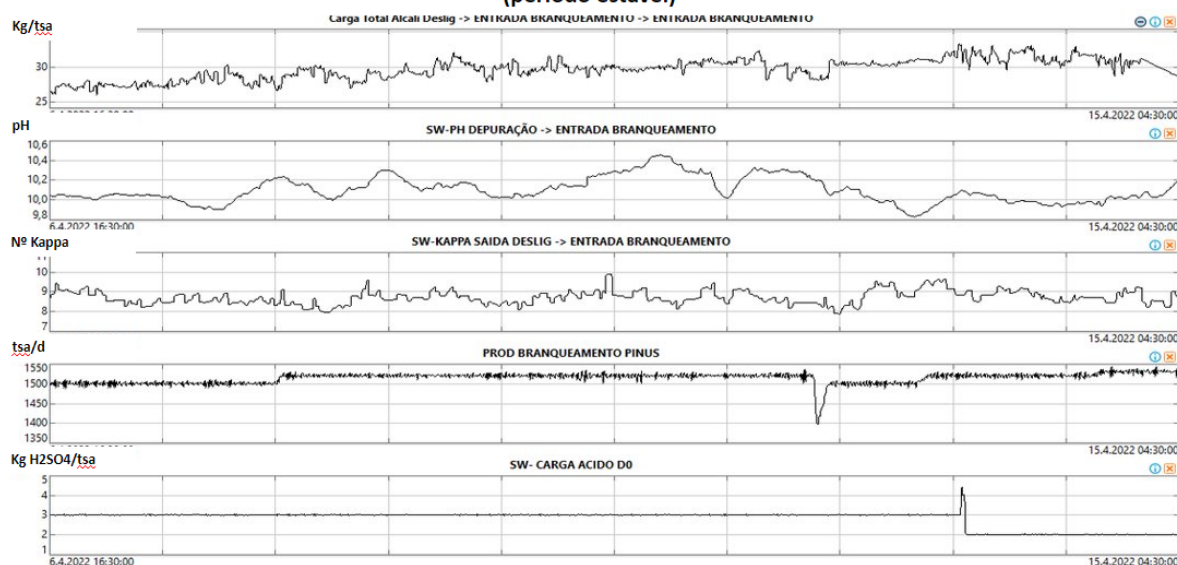
Fonte: Autor (2022)

Pôde-se perceber na área destacada em amarelo, um aumento expressivo da carga alcalina empregada. Tal distúrbio, pode ter ocorrido por problemas no cozimento ou na lavagem pré-deslignificação, ou até mesmo por variações na qualidade da madeira, fazendo-se necessário o emprego de uma carga maior de soda. Conhecendo-se o pH de trabalho da deslignificação – entre 9,5 e 10,3 – foi possível observar que a carga alcalina o afetou diretamente elevando seu valor. Tal incremento, que tinha como objetivo contornar um distúrbio do processo, gerou uma deslignificação excessiva, explicada pelos números *kappa* na saída da deslignificação mais baixos que 8, o limite inferior de trabalho.

Por fim, o caráter básico adquirido pela polpa pela dosagem excessiva de álcali, por mais que tenha cumprido o objetivo de redução do número *kappa* além do necessário, gerou uma necessidade de dosagem excessiva de ácido na entrada do branqueamento, elevando sua carga para além dos 10 kg H₂SO₄/tsa. Dessa forma, pode-se entender que paradas ou reduções no processo, podem gerar consumo excessivo dos produtos químicos antes do branqueamento, aumentando também o consumo de ácido em seu primeiro estágio.

Por outro lado, ao observar um período de altas produções em ritmo constante, pôde-se compreender que um incremento na carga alcalina nem sempre significa alteração na dosagem de ácido, como a Figura 68 demonstra.

Figura 68 – Carga alcalina e dosagem de ácido em período estável
Carga alcalina da deslignificação e dosagem de ácido
no primeiro estágio do branqueamento
(período estável)



Fonte: Autor (2022)

Ao longo do período de quase 9 dias estudado, observou-se um gradativo aumento na carga alcalina. O pH da depuração, o qual é análogo ao pH de saída da deslignificação, por outro lado, mostrou variações pequenas, mantendo-se dentro da faixa de trabalho. O mesmo ocorreu com o número *kappa* na saída da deslignificação. A carga de ácido se manteve por volta dos 3 kg H₂SO₄/tsa até que o branqueamento tivesse uma pequena redução devido a algum distúrbio no processo. Após o evento, registrou-se rápido aumento seguido de estabilização numa carga mais baixa ainda: 2 kg H₂SO₄/tsa.

Entendeu-se que o gradativo incremento da carga alcalina teve como objetivo a normalização de outras variáveis do processo, como por exemplo o número *kappa*, devido à parâmetros anteriores à deslignificação. Porém, por se manter a produção estável, tal aumento não gerou instabilidades para o branqueamento, ressaltando a importância de uma produção alta e constante para a manutenção de baixas cargas de alimentação de ácido no D₀.

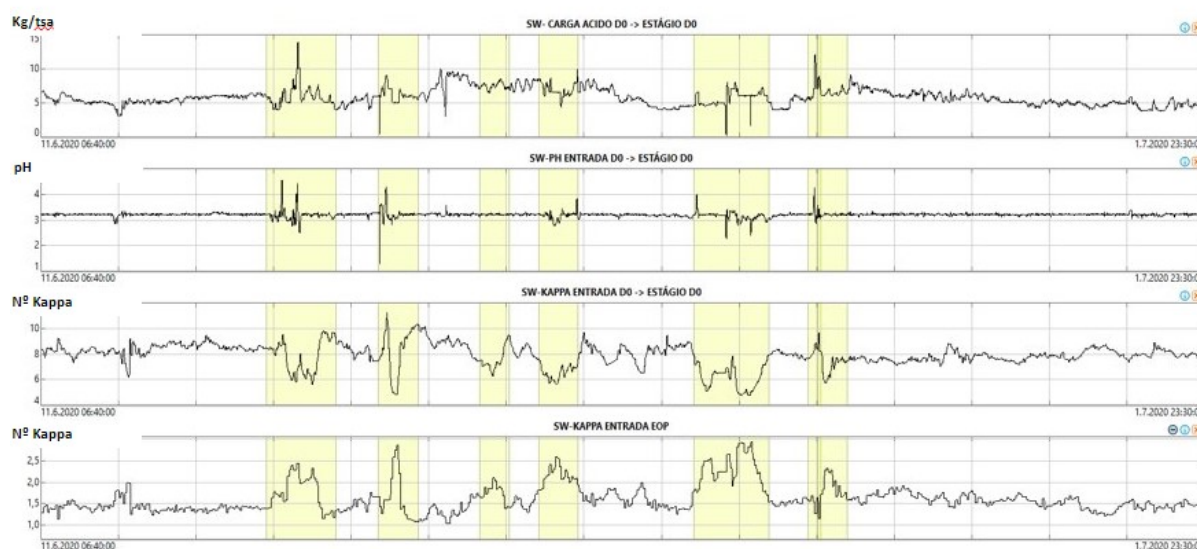
4.6 Efeito do número kappa na dosagem de ácido e pH

Como já avaliado, a dosagem de ácido se mostrou influenciada diretamente pelo pH medido logo após sua alimentação na entrada do reator. Portanto, um pH alto gera imediatamente um incremento na dosagem por meio da malha de controle automática. Por outro lado, quando dosado excessivamente, o ácido produz uma

queda brusca de pH, que por sua vez acarreta numa queda da dosagem, a fim de se regular o processo.

Os motivos pelos quais uma polpa com pH alto pode vir a ser alimentada no branqueamento são variados: desde uma má lavagem na depuração até dosagem excessiva de dióxido de sódio na designificação. Um provável indicador de dosagem excessiva de soda nas etapas anteriores ao branqueamento pode ser o número *kappa* de entrada do D₀. O gráfico da Figura 69 destaca períodos em que a hipótese descrita pode ser observada.

Figura 69 – Quedas nos *kappas* de entrada do branqueamento
Número *Kappa* e dosagem de ácido no primeiro estágio do branqueamento (períodos críticos)



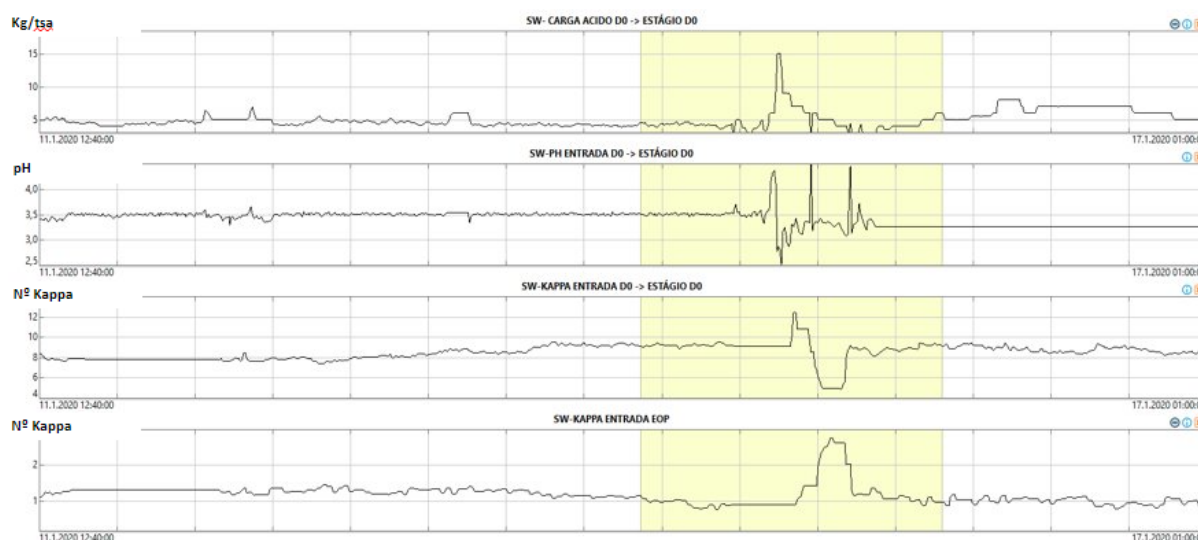
Fonte: Autor (2022)

Observou-se, em todas as áreas destacadas, que um número *kappa* baixo (abaixo de 8) na alimentação do D₀ também veio acompanhado de incrementos no pH. Uma explicação para tal fenômeno pôde ser entendida como uma dosagem excessiva de produtos químicos na etapa da designificação, gerando perda excessiva de *kappa* e diminuição da acidez da polpa pela adição excessiva de NaOH. Em todas os cenários destacados, a resposta da dosagem de ácido foi um incremento, em muitas ocasiões, extrapolando o limite superior da faixa de trabalho (7 kg H₂SO₄/tsa). Porém, o número *kappa* de saída do reator não se regulou imediatamente após os incrementos da dosagem de ácido, dada a manutenção do indicador acima do limite superior de 1,5 por longos períodos. Percebeu-se que o pH de trabalho do D₀ é

determinante na eficiência de reações de deslignificação do início do branqueamento, mostrando valores ótimos para a faixa de pH 3,1 a 3,3.

Em contrapartida, o cenário inverso também pôde ser avaliado: quando uma polpa com baixo número *kappa* é alimentada. Observou-se, como confirma o gráfico da Figura 70, que uma alta no *kappa* também pode estar relacionada com elevações no pH, o que, como já conhecido, produz incrementos na dosagem de H_2SO_4 .

Figura 70 – Alta no *kappa* de entrada do branqueamento
Número *Kappa* e dosagem de ácido no primeiro estágio do branqueamento (período crítico)



Fonte: Autor (2022)

Dessa forma, foi possível abordar o número *kappa* e entendê-lo como um indicador secundário da dosagem de ácido, uma vez que variações fora da sua faixa de trabalho resultaram em instabilidades na dosagem. Em geral, espera-se que o nível de deslignificação da polpa irá prever uma alta carga de ácido quando tal evento vem acompanhado de uma alta no pH ou condutividade da polpa.

4.7 Quadros de síntese dos resultados analisados

O Quadro 7 apresenta os indicadores analisados que são medidos ao longo do processo.

Quadro 7 – Quadro resumo dos indicadores medidos

Indicador	O que indica	No que vai impactar	Faixa adotada (período de análise do trabalho)
Condutividade da depuração	Concentração de íons, principalmente Na ⁺ . Alta condutividade indica má eficiência da lavagem e instabilidades no processo	Forte impacto na dosagem de ácido na entrada do branqueamento. Altas condutividades geram altas dosagens.	0 – 2700µS/cm
DQO da depuração	Concentração de matéria orgânica na polpa. Alta DQO indica má eficiência da lavagem ou contaminantes orgânicos no processo	Carga de dióxido e pouco impacto na carga ácido na entrada do branqueamento. Altas DQO's geram altas dosagens.	4 – 13kg O ₂ /tsa
Perda Alcalina da Depuração	Quantidade de álcali retida na polpa. Alta Perda Alcalina indica má eficiência da lavagem e instabilidades no processo.	Pouco impacto na carga de ácido na entrada do branqueamento. Altas perdas alcalinas geram altas dosagens.	0 – 10kg Na ₂ SO ₄ /tsa
pH (filtrado) da depuração	Concentração de íons H ⁺ na polpa. Alto pH do filtrado da depuração geralmente indica altas cargas de álcali na designificação com O ₂ ou má eficiência da lavagem.	Forte impacto na carga de ácido na entrada do branqueamento. Altos pH's geram altas dosagens.	10,2 – 10,6
pH do primeiro estágio do branqueamento	Concentração de íons H ⁺ na polpa. Alto pH na entrada do branqueamento geralmente indica insuficiência da dosagem de ácido anterior à medição levando a malha automática aumentar a dosagem. Variações bruscas de pH indicam instabilidade do processo.	Forte impacto no desempenho das reações no primeiro estágio do branqueamento. A longo prazo, é um indicador formação de incrustações no lavador. Impacta e é impactado pela a dosagem de ácido (malha manual).	3 – 3,6
Carga alcalina na saída da designificação	Soma das dosagens de NaOH ou Licor Branco oxidado do primeiro reator e segundo reator da designificação. Altas cargas indicam má suficiência no cozimento ou lavagem anterior na redução do <i>kappa</i> .	Forte impacto na redução do <i>kappa</i> . Alta dosagem pode gerar excessiva redução do <i>kappa</i> e aumento do pH, levando a altas dosagens de ácido no branqueamento.	25 – 40kg/tsa
Número <i>kappa</i> na entrada do branqueamento	Quantidade total de material oxidável com KMnO ₄ na polpa (lignina, ácido hexaurônicos e grupos carbonila). Altos números <i>kappa</i> indicam baixa eficiência da designificação. Valores baixos indicam dosagem excessiva de álcali.	Pouco impacto direto na dosagem de ácido, a qual é mais influenciada pelo pH de entrada e condutividade. Seu maior impacto ocorre na carga de dióxido.	8 – 10
pH do efluente ácido do branqueamento	Concentração de íons H ⁺ nos filtrados dos tanques do D ₀ e D ₁ . Seus valores indicam de maneira indireta os pH's de trabalho dos estágios, principalmente do D ₀ .	Impacto na dosagem de NaOH na ETE (não foi possível analisar quantitativamente).	2 – 2,6

Fonte: Autor (2022)

O Quadro 8 expõe a síntese dos resultados observados para as dosagens controladas no processo enquanto o Quadro 9 apresenta outros indicadores que são medidos no decorrer do processo do presente trabalho.

Quadro 8 – Quadro resumo das dosagens controladas

Variável analisada	Principais indicadores	Principais impactos no processo	Faixa adotada (período de análise do trabalho)
Dosagem de ácido no D ₀	Condutividade da depuração, pH de operação do D ₀ , variação da produção.	pH de operação do D ₀ , incrustações no DDW do D ₀ , carga de NaOH na alimentação do EOP, pH do efluente ácido do branqueamento, rendimento das reações de deslignificação.	3 – 7,25 kg H ₂ SO ₄ /tsa
Dosagem de dióxido na entrada no D ₀	DQO, <i>kappa</i> da polpa na saída da deslignificação, alvura da polpa na saída da deslignificação.	Rendimento das reações para ganho de alvura e deslignificação, carga de NaOH na alimentação do EOP.	30 – 37,7 kg ClO ₂ /tsa
Dosagem de NaOH no EOP	pH de operação e saída do D ₀ , carga de ClO ₂ , consistência da polpa na saída do DDW do D ₀ .	pH de operação do EOP. Posteriores dosagens ácidas.	8 – 11 kg NaOH/tsa
Carga alcalina total da deslignificação	pH de operação da deslignificação, <i>kappa</i> de entrada na deslignificação (saída cozimento).	Rendimento das reações de deslignificação, pH de operação da deslignificação, fatores de lavagem da depuração, carga de ácido e dióxido no D ₀ .	25 – 40kg/tsa

Fonte: Autor (2022)

Quadro 9 – Quadro resumo de outros parâmetros controlados

Parâmetro	O que controla no processo	No que vai impactar	Faixa adotada (período de análise do trabalho)
Temperatura do filtrado da depuração	Temperatura do líquido utilizado na lavagem que varia dependendo da sua composição (origem do filtrado na fábrica).	Carga de ácido na entrada do branqueamento (baixas temperaturas afetam solubilidade e eficiência de lavagem da depuração, altas temperaturas podem afetar a eficiência devido ao desprendimento de gases e formação de espuma)	80 – 90°C
Torque do lavador da depuração	Força aplicada no lavador para formação da torta de polpa a ser lavada na face externa do lavador. Quanto maior o torque, menos espessa é manta formada.	Consistência da polpa na saída do lavador e consequentemente a dosagem de ácido no primeiro estágio do branqueamento. Baixos torques geram baixas consistências que, por sua vez, geram altas dosagens de ácido.	300 – 400kNm

Fonte: Autor (2022)

4.8 Sugestões para trabalhos futuros

Com a revisão dos quadros finais do presente trabalho, observou-se a possibilidade de complemento dos mesmos com informações das ações a serem tomadas pela operação (principalmente o operador de painel) em cada um dos desvios dos indicadores avaliados. Os quadros finais seriam incrementados de uma coluna extra intitulada: “ação a ser tomada”. Para isso, o estudo de caso seria continuado entrevistando-se a operação para conhecer seu *modus operandi* em situações de parada e retorno do processo, distúrbios na lavagem, etc.

Outra sugestão para trabalhos futuros é o estudo das principais variáveis que afetam a dosagem de ácido de forma quantitativa. O estudo de caso poderia correlacionar, por exemplo, o quanto um ponto na variação da unidade de DQO ou condutividade gera de incremento na dosagem de ácido, e conseqüentemente o valor gasto. Para isso, um longo período no qual não houvesse distúrbios significativos na fábrica deveria ser considerado. Levar-se-ia em conta as médias do período para parâmetros de laboratório (medidos uma vez por turno ou menos) e para parâmetros *online*.

5 CONCLUSÕES

O controle do processo de produção da celulose se trata de uma área vasta e com inúmeras oportunidades de aprofundamentos e melhorias. O branqueamento da celulose tem mostrado nos últimos anos uma grande evolução no que diz respeito à busca por otimização de carga de produtos químicos para obtenção de uma polpa de alvura elevada e redução da utilização do Cloro elementar (ascensão do branqueamento ECF).

Tendo em vista a importância evidenciada do estágio de dióxido na redução do número *kappa* (lignina residual), ganho de alvura (degradação de grupos cromóforos) e prevenção de *shives* na polpa proveniente da fibra longa do *Pinus*, a abordagem utilizada no estudo realizado se mostrou eficiente em reunir informações conhecidas do processo. A utilização do histórico recente e o acesso a períodos de produção antes e depois de paradas e repartidas da fábrica colaboraram para que se conhecesse o proceder da operação nas mais adversas situações, bem como entender a importância da faixa de trabalho de cada parâmetro controlado.

Evidenciou-se que os principais indicadores da dosagem de ácido sulfúrico no branqueamento são a condutividade da depuração e o pH de entrada no reator. Também se entendeu que variáveis como perda alcalina, pH da depuração e *kappa* de entrada no branqueamento colaboram para o incremento ou redução da carga de ácido de maneira secundária. O impacto da dosagem de ácido foi assimilado ao longo do estudo como a principal variável de controle do pH, sendo seu controle necessário para a manutenção do rendimento da produção (ação do dióxido). Também se observou a influência no consumo de soda no estágio seguinte e de que modo variáveis secundárias como temperatura de filtrado de lavagem e torque do lavador podem condicionar o processo a um gasto mais elevado de ácido.

Desse modo, pretende-se que a relação entre os fatores estudados, a qual foi sintetizada nos quadros-resumo do presente trabalho, agregue conhecimento à operação da fábrica em questão, desempenhando a função de um material que aglutina as principais informações que giram em torno do controle do pH do primeiro estágio de dióxido do branqueamento. Também é esperado que o conteúdo produzido incentive a pesquisa e inovação do próprio processo em busca de faixas de trabalho

mais otimizadas e, futuramente, a obtenção de correlações quantitativas entre os parâmetros aqui estudados que colaborem para o conhecimento do processo.

REFERÊNCIAS

ANDRITZ. Andritz DD-WASHER™. Andritz, c2022. **Products**. Disponível em: <https://www.andritz.com/products-en/group/pulp-and-paper/pulp-production/kraft-pulp/fiberline/dd-washer>. Acesso em 06 maio de 2022.

ANDRITZ. Andritz Pulp and Paper. Fibers Technologies Division. Training. **Apresentação interna da linha de fibras Puma Klabin para treinamento de operadores**. 2015.

ANDRITZ. Andritz Medium Consistency (MC) technology. Andritz, c2022. **Products**. Disponível em: <https://www.andritz.com/products-en/group/pulp-and-paper/pulp-production/kraft-pulp/fiberline/mc-technology>. Acesso em 05 maio de 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 14529:2002**. Papel, cartão e pasta celulósica – Determinação do fator de reflectância. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 302:2018**. Pastas celulósicas – Determinação do número Kappa. Rio de Janeiro, 2018.

BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. **A Utilização da Madeira na Produção de Celulose**. In: Circular Técnica (pp. 1-16). Piracicaba: IPEF. 1979.

BIAZUS, A.; DA HORA, A. B.; LEITE, B. G. P. Panorama de mercado: celulose. Biblioteca digital. **BNDES Setorial 32**, p. 311-370. Disponível em: <http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/1763>. Acesso em 18 abr. 2022.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. **Considerações sobre a produção de carvão vegetal com madeiras da Amazônia**. n.2. 1981. 25p. (Série Técnica. IPEF)

CARDOSO, G. S. **Secagem da Celulose**. Curso Secagem da Celulose. Fiep. 2012. E-book. Disponível em: https://issuu.com/fieppr/docs/secagem_celulose. Acesso em: 06 ago. 2022.

CELULOSE DE FIBRA LONGA. Klabin. c2022. **Negócios e Produtos**. Disponível em: <https://klabin.com.br/negocios-e-produto/celulose/celulose-de-fibra-longa>. Acesso em 19 abr. de 2022.

CONNELL, D.; HART, P. Improving chlorine dioxide bleaching efficiency by selecting the optimum pH targets. **Tappi Journal**. v. 7 n. 7. Tappi Engineering. Pulping and Environmental Conference, 2008.

CORREIA, F. M.; D'ANGELO, J. V. H.; SILVA JUNIOR, F. G. Revisitando o número kappa: conceitos e aplicações na indústria de celulose. **O Papel**, São Paulo, v. 80, p. 77-89, 2019.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J.L. The impact of kappa number composition on eucalyptus kraft pulp bleachability. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 61-71, 2007.

COSTA, M. M.; OLIVEIRA, M. J.; SANTOS, C. A.; FILHO, C. L. Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpa branqueada de Eucalyptus spp. **1º Colloquium**

Internacional on Eucalyptus Kraft. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2003.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel** - tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2. ed. São Paulo: IPT/SENAI, 1988. v. 1. 492p .

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. (EDS.). *Pulping chemistry and technology.* Berlin, Germany: De Gruyter, 2009. 471p.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. *A Indústria de Papel e Celulose no Brasil e no Mundo. BEN 50 anos. Publicações.* 2020. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/ben-50-anos>. Acesso em 18 abr. de 2022.

FOELKEL, C. **Estudo das características físicas, anatômicas e químicas da madeira de Pinus caribaea Mor. Var hondurensis Barr. e Golf. Para produção de celulose kraft.** Tese (Livre Docente). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo. Piracicaba, 1979.

GOMES, A. F. **Avaliação dos processos kraft convencional e Lo-Solids® para madeira de Pinus taeda.** Tese (Mestrado em Recursos Florestais com opção em Tecnologia de Produtos Florestais) – Escola de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracaba, 2009.

GOMES, F. J. B. **Aperfeiçoamento do branqueamento de polpa kraft da mistura de madeira de Pinus spp. e Eucalyptus spp. pela sequência OQD*(PO)D e OQD*(PO)DP.** Dissertação (Mestrado Profissional e Tecnologia de Celulose e Papel) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2010.

GRACE, T. M.; LEOPOLD, B.; MALCOLM, E. W.; KOCUREK, M. J. **Pulp and Paper Manufacture.** Volume 5: Alkaline Pulping. v. 5. 3. ed. Atlanta, Joint Textbook Committee of the Paper Industry, 1996.

GREEN, R. P.; HOUGH, G. **Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Process.** 3. ed. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Tappi Press. Atlanta, 1992.

HART, P. W.; SANTOS, R. B. Kraft ECF pulp bleaching: A review of the development and use of techno-economic models to optimize cost, performance and justify capital expenditures. **Tappi Journal.** v. 12. n. 10, 2013.

HART, P.; RUDIE, A. Modeling of Bleach Plant Washer Mineral Scale. **Proceedings of the TAPPI 2004 Fall Conference.** TAPPI PRESS. Atlanta, 2004.

HUBER, P.; BURNET, A.; PETIT-CONIL, M. Scale deposits in kraft pulp bleach plants with reduced water consumption: A review. **Journal of Environmental Management.** Elsevier BV, ago. 2014.

IBÁ. 2021. Relatório Anual IBÁ 2021. Indústria Brasileira de Árvores. **Publicações.** Relatórios. São Paulo: FGV, 2021. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorioiba2021-compactado.pdf>. Acesso em 21 ago. 2022.

KLOCK, U. **Qualidade da madeira juvenil de Pinus maximioi H. E. Moore**. Tese (Doutorado em Ciências Florestais). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2000.

LITVAY, C.; RUDIE, A.; HART, P. Use of Excel ion Exchange equilibrium solver with WinGEMS to model and predict NPE distribution in the MEad/Westvaco Evandale, TX, hardwood bleach plant. **Proceedings of the TAPPI 2003 Fall Conference**. TAPPI. Atlanta, 2003.

MANFREDI, V. Tecnologia do Papel. **Curso de especialização em Celulose e Papel**, 2011, São Paulo. Depuração e peneiramento, São Paulo: Mackenzie, 2011. 1 CD-ROM.

MATTIO, E. C. L.; BAUER, P. E. Avaliação Econômica do uso de Licor Branco Oxidado na Deslignificação. **Revista Da Graduação**, v. 2, n. 2, 2009.

MENDES, A. F. **Impact of brown pulp washing in bleaching, and in evaporation and environment**. 2013. 66 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade da madeira; Tecnologia de celulose e papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

MOKFIENSKI, A. Ciclo de Recuperação do Processo Kraft. **Curso de especialização em celulose e papel**, 2011, São Paulo. Depuração da polpa marrom, São Paulo: Mackenzie, 2011. 1 CD-ROM.

MORAES, M. Celulose: Descubra o que é e sua utilização. **Agropós**, c2022. Disponível em: <https://agropos.com.br/celulose/>. Acesso em 18 abr. 2022.

MORAIS, S. A. L. DE; NASCIMENTO, E. A. DO; MELO, D. C. DE. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**. Fap. UNIFESP (SciELO). jun. 2005

MOUNTEER, A; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L. Introdução a biossíntese, ocorrência, estrutura e reações da lignina. **1º Congresso Latino-Americano de Deslignificação**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 1994.

PERKINS, J. K., COWAN, B. **Post Digester Treatment of Sulfate Pulp**. Pulp and Paper Manufacture. 3. ed. v. 5. Technical Section C.P.P.A, Montreal, 1983.

POPA, V. I. (ED.). **From papermaking to High-Tech Products**. Rapra Technology. Shewsbury: De Gruyter, 2013.

RONQUIM, F. M.; COTRIM, M. E. B.; GUILHEN, S. N.; BERNARDO, A.; SECKLER, M. M. Improved barium removal and supersaturation depletion in wastewater by precipitation with excess sulfate. **Journal of Water Process Engineering**. Elsevier BV, 2018.

ROWELL, R. (ED.). **Chemistry of solid wood**. Washington, D.C: American Chemical Society, 1984.

ROWELL, R. M. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Compositites**. 2. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2012.

SANTOS, G. L. **Estudo sobre branqueamento de celulose em duas espécies de Pinus em uma planta de produção industrial na região de Bauru**. Monografia

(Graduação em Engenharia Química) – Centro Universitário Sagrado Coração. Unisagrado. Bauru, 2021.

SANTOS, J. A. C. **Sistemas de depuração de polpa virgem e reciclada em fabricas de papel e cartão, com ênfase no conceito de dispersão à quente.** Monografia (Pós-graduação em Tecnologia em celulose e papel) – Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo, 2012.

SILTALA, M., WINBERG, K., HENRICSON, K. LONNBERG, B. Mill scale application for selective hydrolysis of hexenuronic acid groups in TCFz bleaching of kraft pulp. **International Pulp Bleaching Conference**, 1998, Helsinki. Proceedings, v.1. 1998. p.279-287.

SUARDI JUNIOR, L. M. M. **Avaliação da qualidade da madeira de cisco espécies de Pinus destinadas à produção de celulose.** Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Faculdade de Ciências Agronômicas. Universidade Estadual de São Paulo. Botucatu, 2016.

SUESS, H. U. **Pulp bleaching today.** Berlin, Germany: De Gruyter, 2010.

SUESS, H. U.; LALLY, D. D. Progress in bleaching to top brightness with low reversion. **91ª Paptac anual meeting.** Montreal, 2005.

SUESS, H. U.; NIMMERFROH, J. M. Environmental aspects of short sequence bleaching. **Tappi Pulping Conference Proceedings.** p 527-537, 1989.

SUESS, H. U.; NIMMERFROH, J. M. Organically bound chlorine in chemical pulp. **Tappi Pulping Conference Proceedings.** p 705-711, 1991.

SUNDIN, J; HARTLER, N. Precipitation of kraft lignina by metal cations in alkaline solutions. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 15. n. 4, 2000. p 306 – 312.

TELEMAN, A.; HARJUNPAA, V.; TENKANEN, M.; BUCHERT, J.; HAUSALO, T.; DRAKENBERG, T.; VUORINEN, T. **Characterisation of 4-deoxy- β -l-threo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy Carbohydrate.** Research Elsevier BV, 1995.

VENSON, I.; ANDRADE, A. S.; KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S.; CARDOSO, G. S. Influência da lavagem intermediária na deslignificação com oxigênio em polpa kraft. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 25, n. 4, p. 991-999, 2015.

WANG, M; BOUTILIER, S. Bleach plant scale control best practices to minimize barium sulfate and calcium oxalate scale, down time and cost. **Tappi Peers**, 2019.