

ALTERNATIVA PARA O APROVEITAMENTO DE SOLUÇÕES SULFOCÁUSTICAS RESIDUAIS NO PROCESSO DE POLPAÇÃO *KRAFT*

V. M. V. CRUZ¹, M. S. de SOUZA¹, G. L. PENA¹, J. L. da SILVA¹ e R. N. RIBEIRO¹

¹ Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: mellyssa95@gmail.com

RESUMO – Este trabalho estudou a possibilidade de aproveitar uma solução sulfocáustica residual, proveniente da dessulfurização do GLP, no processo *Kraft* de polpação da celulose, objetivando a reposição dos químicos perdidos (NaOH e Na₂S) durante o processo, reduzindo a necessidade de aquisição dos mesmos. Amostras de licor branco, negro e verde e do resíduo sulfocáustico foram analisadas. Realizaram-se análises para a determinação de álcali ativo, efetivo e total, teor de sais de sódio, sulfididade, teor de sulfato de sódio, teor de sólidos totais, sólidos suspensos, e viscosidade. Através do coeficiente de variação de Pearson, determinou-se a dispersão entre as características do resíduo sulfocáustico e cada um dos licores. De acordo com os dados experimentais obtidos e os resultados da determinação estatística, estimou-se que a etapa mais adequada para a inserção do resíduo sulfocáustico no ciclo de recuperação química do licor do processo *Kraft* seja no estágio que antecede à operação de evaporação, no tanque de licor negro fraco, para que possa ser concentrado e em seguida ter seus compostos orgânicos queimados na caldeira de recuperação.

1. INTRODUÇÃO

O Gás Liquefeito de Petróleo é submetido a tratamentos para remoção de poluentes tóxicos e corrosivos contidos na sua corrente. Um exemplo é o tratamento cáustico, que consiste em fazer passar a corrente de gás, contendo os compostos sulfurosos, por uma coluna de absorção recheada, sendo o recheio uma solução cáustica estagnada. Neste processo é gerada uma solução residual, com grande quantidade de NaOH e Na₂S (Ketu, 2013).

Por sua vez, no processo *Kraft* há uma demanda de químicos muito similar a este resíduo gerado no processo de dessulfurização. O licor de cozimento dos cavacos (NaOH e Na₂S) é impregnado com a lignina contida na celulose após o cozimento, originando o licor negro fraco. Este é concentrado em evaporadores, gerando o licor negro forte. Após ser queimado nas caldeiras de recuperação, é gerado o *smelt*. Sua subsequente dissolução em água origina o licor verde, que volta a ser licor branco após a caustificação. A recuperação química dos licores é eficiente, porém, é impossível a regeneração total dos químicos. Assim, parte necessita ser reposta a cada ciclo do processo. A aquisição destes químicos responde por 23% dos custos de produção de celulose no Brasil (DEPEC, 2016; Figueirêdo, 2009).

O presente trabalho propõe o aproveitamento de soluções sulfocáusticas residuais da dessulfurização do GLP no processo *Kraft*, objetivando a reposição dos químicos perdidos (NaOH e Na₂S) durante o processo. Caracterizaram-se amostras de licor branco, negro e verde, e de resíduo sulfocáustico através de ensaios químicos e físicos a fim de propor a melhor etapa do ciclo de recuperação química dos licores para a incorporação do resíduo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras dos licores do processo *Kraft* foram cedidas por uma empresa produtora de polpa celulósica localizada no município de Belo Oriente/MG. As amostras da solução sulfocáustica residual, oriunda da lavagem cáustica do GLP, foram cedidas por uma petroquímica localizada no município de Contagem/MG, e estavam na metade do seu ciclo de vida. As análises realizaram-se no laboratório de química da empresa produtora de polpa celulósica cedente das amostras e nos laboratórios de química do Unileste. As amostras citadas estão presentes na Figura 1, e no Quadro 1 estão presentes as análises realizadas, bem como a metodologia utilizada. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Figura 1 – Amostras analisadas. a) Licores *Kraft*. b) Resíduo Sulfocáustico.



Quadro 1 - Métodos utilizados para caracterização das amostras e referências.

Determinação	Método	Referências
Teor de sais de sódio	Titulação com 3 pontos de inflexão	SCAN-N 2:88
Álcali efetivo, ativo e total	Titulação com 3 pontos de inflexão	SCAN-N 2:88
Sulfididade	Razão entre conteúdo de Na ₂ S e o álcali ativo (LN) ou total (LV)	SCAN-N 2:88
Teor de sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄)	Titulação por excesso de BaCl ₂	TAPPI T 624 cm-84
Teor de sólidos totais	Secagem da amostra, diluída, em estufa, a temperatura controlada	SCAN-N 22:96
Teor de sólidos suspensos	Gravimetria	TAPPI T 692 om-93
Viscosidade	Viscosímetro rotacional Viscosímetro do tipo capilar	NBR 15184:2004 NBR 7730:1998
Dispersão entre as amostras	Coefficiente de variação de Pearson (CV)	Correa, 2003; Lopes, 2003

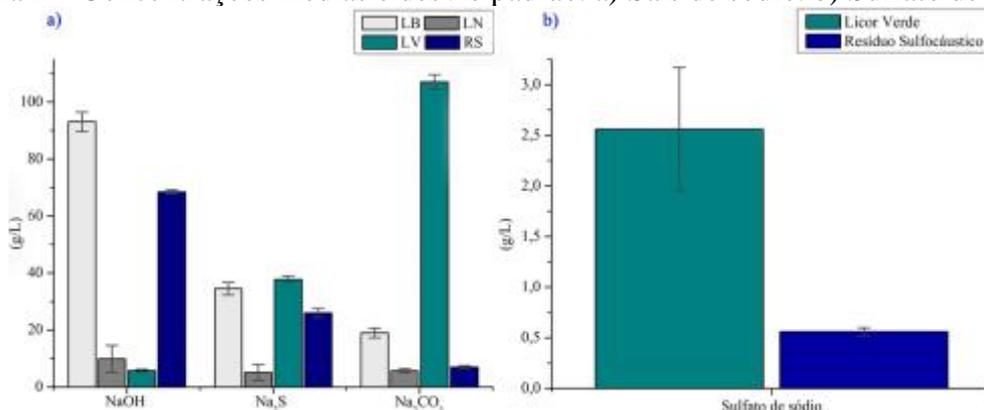
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinar o teor de sais de sódio (NaOH, Na₂S e Na₂CO₃) é importante, pois possibilita quantificar os químicos perdidos ao longo do processo de polpação, que precisam ser repostos. Na caldeira de recuperação, adiciona-se Na₂SO₄ ao licor negro, para reagir com a matéria orgânica presente, produzindo CO₂ e Na₂S. Assim, o teor de Na₂SO₄ também é um parâmetro importante de caracterização, por ser o Na₂S um dos agentes ativos no licor de cozimento (Klock *et al.*, 2013). Na Figura 2 estão presentes os valores médios e desvio padrão obtidos para o teor de sais de sódio tituláveis (a) e para o sulfato de sódio (b) das amostras.

A maior concentração de NaOH encontrada foi para o licor branco, de 93,05 ± 3,41 g/L, seguido pelo resíduo sulfocáustico, 68,47 ± 0,72 g/L, pelo licor negro, 9,90 ± 4,67 g/L, e pelo licor verde, 5,73 ± 0,43 g/L. O Na₂S está presente em maior quantidade no licor verde, 37,72 ± 1,10 g/L, em seguida está o licor branco, com 34,52 ± 2,20 g/L, o resíduo sulfocáustico, 25,97 ± 1,54 g/L, e o licor negro, 5,12 ± 2,83 g/L. O licor verde apresenta em maior quantidade o Na₂CO₃, 107,04 ± 2,59 g/L, seguido pelo licor branco, 19,00 ± 1,69 g/L, resíduo

sulfocáustico, $6,95 \pm 0,55$ g/L, e licor negro, $5,71 \pm 0,68$ g/L. Klock *et al.* (2013) afirmam que no licor verde predomina o conteúdo de Na_2S e Na_2CO_3 , conforme resultados obtidos.

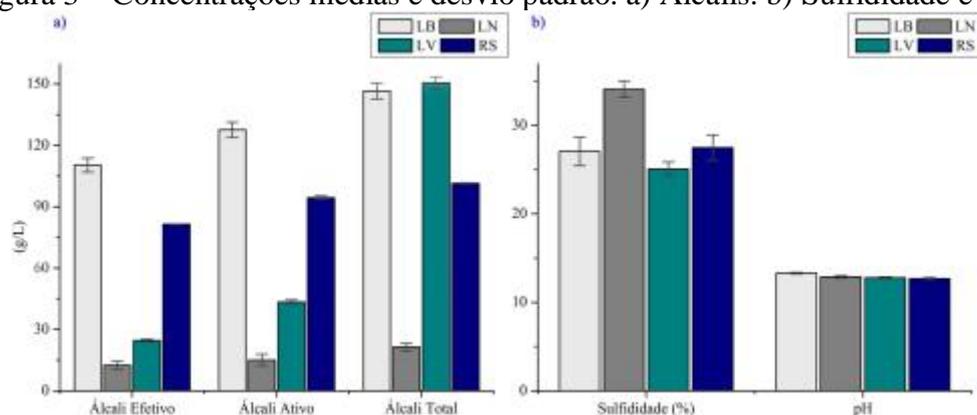
Figura 2 – Concentrações médias e desvio padrão. a) Sais de sódio. b) Sulfato de sódio.



Sixta *et al.* (2006) citaram como composição típica do licor branco, 90 g/L de NaOH, 40 g/L de Na_2S e 19,8 g/L de Na_2CO_3 , estando os valores experimentais em concordância com os dados teóricos. Observa-se ainda quantidade significativa de NaOH e Na_2S no resíduo sulfocáustico, conforme a composição teórica citada por Ketu (2013). Em relação ao sulfato de sódio, o resíduo sulfocáustico apresentou concentração igual a $0,56 \pm 0,04$ g/L, um valor quase cinco vezes menor que o valor obtido para o licor verde, de $2,56 \pm 0,61$ g/L.

A concentração de produtos químicos ativos no processo *Kraft* é expressa em termos de Álcalis. Esses parâmetros são considerados os mais importantes para a caracterização dos licores. A sulfididade também é um indicativo importante, pois o Na_2S contribui para a remoção da lignina no processo de polpação. O pH do processo é outro fator determinante, sendo a eficiência do processo dependente deste (Klock *et al.*, 2013; Sixta *et al.*, 2006). Na Figura 3 estão presentes os valores médios e desvio padrão obtidos para os álcalis efetivo, ativo e total (a), bem como para a sulfididade e o pH (b) das amostras.

Figura 3 – Concentrações médias e desvio padrão. a) Álcalis. b) Sulfididade e pH.



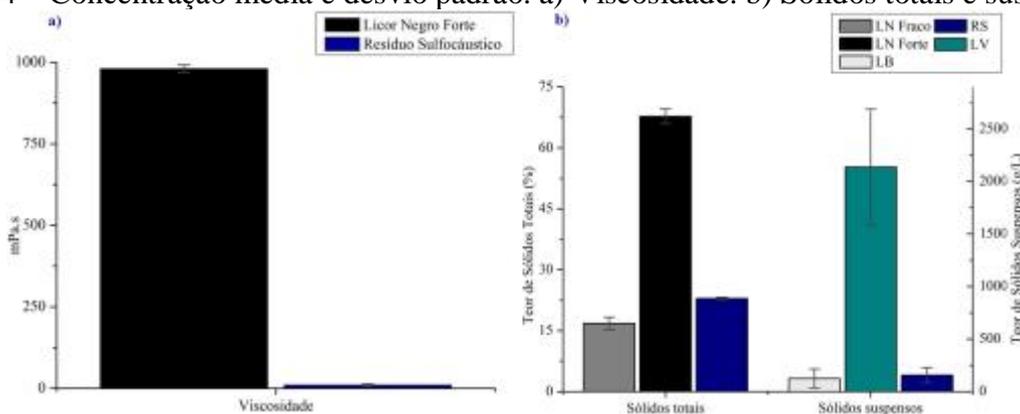
O álcali efetivo é a concentração total de NaOH e $\frac{1}{2}$ Na_2S . O licor branco apresentou o maior valor, de $110,31 \pm 3,40$ g/L, seguido pelo resíduo sulfocáustico, $81,46 \pm 0,06$ g/L, pelo licor verde, $24,58 \pm 0,56$ g/L, e pelo licor negro, $12,46 \pm 2,13$ g/L. O álcali ativo é a concentração total dos componentes alcalinos (NaOH e Na_2S), exceto carbonatos. O maior valor obtido foi para o licor branco, de $127,57 \pm 3,73$ g/L, seguido pelo resíduo sulfocáustico, $94,45 \pm 0,83$ g/L, licor verde, $43,44 \pm 1,02$ g/L, e licor negro, $15,02 \pm 2,86$ g/L.

O álcali total compreende todos os componentes alcalinos tituláveis, incluindo NaOH, Na₂S, Na₂CO₃. O maior valor encontrado foi para o licor verde, de $150,49 \pm 2,92$ g/L, seguido pelo licor branco, com $146,57 \pm 3,90$ g/L. O resíduo sulfocáustico apresentou $101,40 \pm 0,28$ g/L, e o licor negro apresentou o menor valor, de $21,43 \pm 1,95$ g/L, confirmando assim a grande perda dos componentes alcalinos do licor durante o processo de cozimento.

O licor negro fraco gerado no processo de cozimento é enviado a um conjunto de evaporadores, que objetiva elevar sua concentração de sólidos totais, tornando-o o licor negro forte. Esta evaporação é necessária para que o licor entre na caldeira de recuperação em condições que possibilitem sua combustão, objetivando a geração de energia elétrica para a fábrica, vapor para o processo, e a consequente formação do *smelt* (Klock *et al.*, 2013).

No processo *Kraft*, a quantificação de sólidos suspensos é importante para as etapas de clarificação do licor verde e do licor branco, gerando um licor de cozimento de clareza adequada (Alves *et al.*, 2015). A viscosidade é definida como a taxa de deformação do fluido, ou ainda como a resistência ao escoamento. Através de sua determinação, é possível prever o comportamento dos licores nas tubulações e nas caldeiras de recuperação do processo *Kraft* (Cardoso *et al.*, 2006). Na Figura 4 estão presentes os valores médios e desvio padrão obtidos para o teor de sólidos totais e de sólidos suspensos (a), e para a viscosidade (b) das amostras.

Figura 4 – Concentração média e desvio padrão. a) Viscosidade. b) Sólidos totais e suspensos.



O licor negro fraco apresenta teor de sólidos totais entre 13-17%, e o licor negro forte entre 62-73% (Cardoso *et al.*, 2006). O licor negro fraco apresentou $16,81 \pm 1,53\%$ e, após passar pela etapa de evaporação, concentrou-se para $67,76 \pm 1,81\%$, estando esses valores na faixa teórica citada. O resíduo sulfocáustico apresentou $22,9 \pm 0,31\%$ de sólidos totais.

Em relação ao teor de sólidos suspensos, o licor branco apresentou $124,18 \pm 90,91$ mg/L, sendo o conteúdo adequado, de acordo com Alves *et al.* (2015), de 50 a 100 mg/L. No licor verde o conteúdo de sólidos foi de $2.138,62 \pm 550,34$ mg/L. De acordo com Figueirêdo (2009), os *dregs* presentes no licor verde devem ser removidos, pois podem atrapalhar a etapa de caustificação. O resíduo sulfocáustico apresentou $156,00 \pm 73,00$ mg/L.

O licor negro forte apresentou um valor para viscosidade de $980,00 \pm 220,00$ mPa.s. A uma temperatura de 100°C, a viscosidade do licor negro forte pode variar de 500 a 1.000 mPa.s (Isenmann, 2012), estando o valor obtido contido na faixa citada. Para o resíduo sulfocáustico, a 20°C, obteve-se $1,66 \pm 0,02$ mPa.s. Este valor é coerente com seu moderado teor de sólidos totais, o que configura em geral, valores mais baixos de viscosidade.

Obtidos os dados experimentais, determinou-se estatisticamente o quanto as características do resíduo sulfocáustico se dispersam dos licores analisados. O coeficiente de variação de Pearson (CV) determinado para cada conjunto está presente na Tabela 1:

Tabela 1 - Coeficiente de variação de Pearson entre o resíduo sulfocáustico e os licores.

Parâmetro analisado	CV RS-LB (%)	CV RS-LN Fraco (%)	CV RS-LN Forte (%)	CV RS-LV (%)
NaOH (g/L)	21,52	105,69	105,69	119,58
Na ₂ S (g/L)	19,99	94,84	94,84	26,09
Na ₂ CO ₃ (g/L)	65,67	13,85	13,85	124,18
Álcali efetivo (g/L)	21,28	103,90	103,90	75,86
Álcali ativo (g/L)	21,10	102,61	102,61	52,32
Álcali total (g/L)	25,76	92,07	92,07	27,56
Sulfididade (%)	1,14	15,13	15,13	6,54
pH	3,32	1,05	1,05	0,50
Na ₂ SO ₄ (g/L)	n/d	n/d	n/d	90,65
Sólidos totais (%)	n/d	21,69	69,98	n/d
Sólidos suspensos (g/L)	16,06	n/d	n/d	122,19
Viscosidade (mPa.s)	n/d	n/d	140,94	n/d
CV médio (%)	21,76 ± 18,53	61,20 ± 46,30	74,01 ± 47,59	64,55 ± 48,51

Observa-se que as características químicas e físicas do resíduo sulfocáustico se assemelham em sua maioria ao licor branco e se dispersam mais às do licor negro forte. Considerando que as características do licor de cozimento ditam o processo de polpação, que resíduo sulfocáustico é oriundo de petroquímicas, que obteve-se em sua caracterização considerável quantidade de sólidos totais, e que o licor branco deve estar livre de sólidos e de compostos orgânicos, a incorporação do resíduo ao licor branco é inviável.

Em relação ao licor verde, suas características apresentaram alta dispersão das características do resíduo sulfocáustico, principalmente pelo teor de Na₂CO₃. O licor verde é rico em Na₂CO₃, e a adição do resíduo sulfocáustico a este comprometeria principalmente a etapa de caustificação, etapa em que se recupera o NaOH necessário ao licor de cozimento, através da reação do Na₂CO₃ contido com Ca(OH)₂ adicionado.

A dispersão entre o resíduo sulfocáustico e o licor negro forte foi o maior valor encontrado. As diferenças relacionadas ao teor de sólidos totais e a viscosidade foram determinantes para esta alta dispersão. Sendo assim, a adição do resíduo sulfocáustico ao licor negro forte não seria adequada, pois levaria à sua diluição. Considera-se então a alternativa de adição do resíduo sulfocáustico ao licor negro fraco, antes da evaporação.

O resíduo apresentou valores superiores ao licor negro fraco em relação aos sais de sódios e álcalis em geral. Contudo, essas características teoricamente não impedem de adicioná-lo ao licor negro fraco. O resíduo apresentou ainda teor de sólidos totais próximo ao encontrado para o licor negro fraco. Submetendo-os ao processo de evaporação, ao final desta operação, obter-se-ia um licor negro forte rico em matéria orgânica.

Um aspecto muito importante do processo é a adição de Na₂SO₄ ao licor negro forte, nas caldeiras de recuperação, objetivando recuperar um dos compostos ativos do licor de cozimento, o Na₂S, através da redução do sulfato adicionado. O resíduo sulfocáustico apresentou teor de Na₂SO₄, que embora pequeno, permite associar que a possível adição do resíduo ao licor negro pode reduzir a quantidade a ser adquirida e, desta forma conseguir, além do ganho energético com a queima, um ganho econômico, pois além de possuir este químico, já possui um teor considerável de Na₂S, um dos agentes ativos no licor de cozimento. O NaOH contido no resíduo sulfocáustico também pode ser convertido a Na₂CO₃

- reação que também ocorre na caldeira de recuperação - gerando um licor verde com maior teor de carbonato de sódio - o que aumentaria a eficiência de caustificação – composto este que, na etapa de caustificação, retorna a NaOH, o outro agente ativo no licor de cozimento.

Sendo assim, a etapa mais adequada para a inserção do resíduo sulfocáustico no ciclo de recuperação química dos licores é no estágio que antecede à operação de evaporação.

4. CONCLUSÕES

A adição do resíduo sulfocáustico ao licor branco mostrou-se inviável, pois as características do resíduo poderiam prejudicar o processo de deslignificação. O baixo conteúdo de Na_2CO_3 no resíduo inviabiliza sua incorporação ao licor verde, dado que este está diretamente ligado à eficiência de caustificação. A baixa viscosidade e o reduzido teor de sólidos totais inviabilizam a adição do resíduo ao licor negro forte, dado que esta adição levaria a diluição do licor concentrado. Concluiu-se que a melhor etapa para adição do resíduo sulfocáustico ao processo *Kraft* é no estágio que antecede a evaporação, ao licor negro fraco.

Na etapa de evaporação, os mesmos serão concentrados, para então serem queimados na caldeira de recuperação, gerando eletricidade para a fábrica e vapor para o processo. A adição do resíduo sulfocáustico ao licor negro fraco tem potencial de reduzir a aquisição de Na_2SO_4 , bem como seu conteúdo de NaOH resultaria em uma maior conversão deste composto em Na_2CO_3 , etapas ocorridas na caldeira de recuperação. Um maior teor de Na_2CO_3 no licor verde aumentaria a conversão deste a NaOH na etapa de caustificação.

Portanto, conclui-se que o resíduo sulfocáustico possui grande similaridade com os licores do processo *Kraft*, bem como pode reduzir os custos com químicos de reposição, e beneficiando ainda a petroquímica responsável pela geração deste resíduo, com a redução do volume de efluente gerado e dos custos de tratamento do mesmo.

5. REFERÊNCIAS

- ALVES, E. D.; PINHEIRO, O. S.; COSTA, A. O. S. da; COSTA JUNIOR, E. F. da. Estudo do processo de obtenção celulose *Kraft* com ênfase no forno de cal. *Rev. Liberato*, Novo Hamburgo, v. 16, n. 26, p. 101-220, jul./dez. 2015.
- CARDOSO, M.; PASSOS, M. L.; OLIVEIRA, E. D. de. Licor negro de eucalipto *Kraft* proveniente de indústrias brasileiras: características químicas, físicas e seu processamento na unidade de recuperação. *O Papel*, São Paulo, v. 67, n. 2, p. 57-83, mai. 2006.
- FIGUEIRÊDO, L. S. *Modelagem matemática do estado estacionário de um real sistema de caustificação em uma fábrica de celulose*. 2009. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Unileste, Coronel Fabriciano, 2009.
- ISENMANN, A. F. *Química a partir de recursos renováveis*. 1. ed. Timóteo: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG, 2012. 105 p.
- KETU, J. A. *Treatment and disposal of spent caustic at Tema Oil Refinery (TOR)*. 2013. 70 f. Thesis (Master of Science in Environmental Resources Management) - Kwame Nkrumah University, Kumasi, 2013.
- KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. de; HERNANDEZ, J. A. *Manual didático polpa e papel*. 3.ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2013. 118 p.
- SIXTA, H.; POTTHAST, A.; KROTSCHKEK, A. W. Chemical Pulping Processes. In: SIXTA, H. (Ed.). *Handbook of Pulp*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. Parte 1, Cap. 4, p. 109-509.