



BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO

CONSULPUC - SERVIÇOS TÉCNICOS LTDA

II Curso De Integração Profissional De Adestrandos

ALTERNATIVAS DE RECUPERAÇÃO DO LICOR NEGRO

MÁRIO DA COSTA

ABRIL DE 1977

II CURSO DE INTEGRAÇÃO PROFISSIONAL DE ADESTRANDOS DO BNDE

ALTERNATIVAS DE RECUPERAÇÃO DO LICOR NEGRO

MÁRIO DA COSTA

Abril de 1977

ROTEIRO

I. INTRODUÇÃO

II. PROCESSAMENTOS QUÍMICOS

II.1. Cozinhamento SULFITO

II.1.1. Preparação do licor de cozinhamento (BISSULFITO DE CÁLCIO)

II.1.2. Variáveis que atuam no cozinhamento SULFITO

II.1.3. Etapas seguintes ao cozinhamento na produção de celulose

II.1.4. Recuperação do licor negro

II.1.5. Uso de outros cálcios como alternativas em licores de cozinhamento

II.1.6. Recuperação do licor negro nas alternativas de cozinhamento SULFITO

II.2. Cozinhamentos SODA e SULFATO

II.2.1. Reações no cozinhamento

II.2.2. Variáveis que interagem nos cozinhamentos SODA e SULFATO

II.2.3. Etapas seguintes ao cozinhamento na produção de celulose

II.2.4. Recuperação do licor negro

II.3. Cozinhamento AMÔNIA

II.3.1. Exposição sucinta do processo, enfocando com ênfase a recuperação dos reagentes

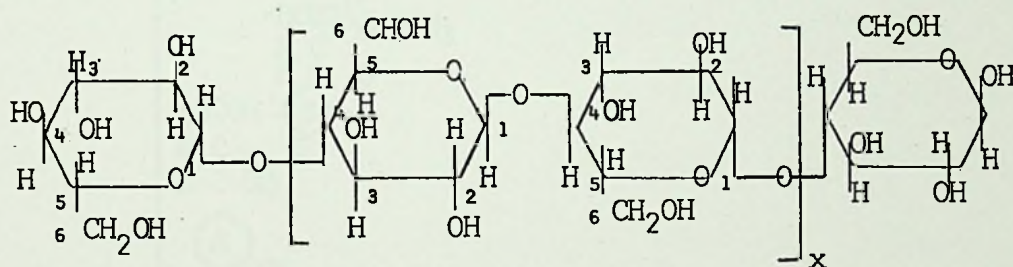
III. CONCLUSÃO

IV. APÊNDICE (Termos Técnicos Usados)

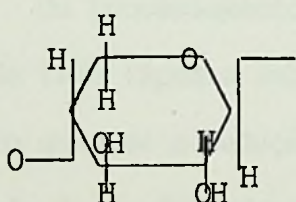
V. BIBLIOGRAFIA

I. INTRODUÇÃO

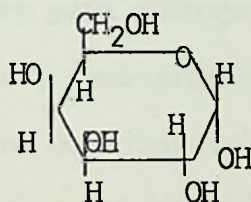
A celulose, conforme apresentado na figura 1, é um polissacarídeo muito comum e abundante no reino vegetal. Raramente aparece na natureza em forma pura (algodão). Frequentemente é encontrada na forma fibrosa em madeiras, misturada com hemi-celuloses (figura 2) e lignina (figura 3). Desta forma, foram desenvolvidos métodos que permitissem separar a celulose dos outros compostos das madeiras.



(figura 1) - Celulose: parte da cadeia polimérica

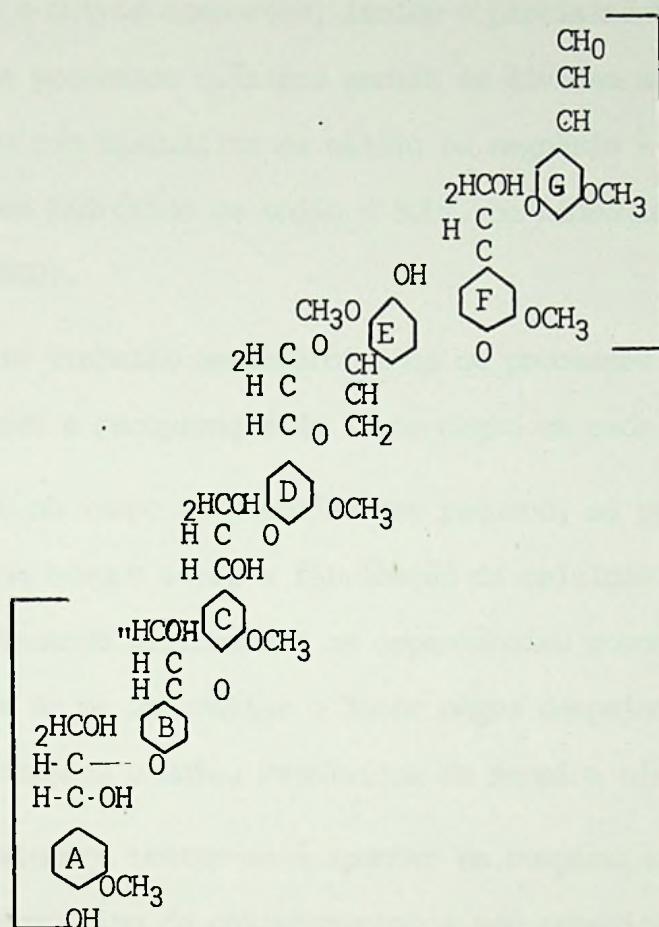


β -anidro-D-xilose



α -D-galaclose

(figura 2) - Exemplos de unidades de sacarídeos que estão presentes nas cadeias de hemicelulose.



(figura 3) - micromolécula que apresenta ligações típicas de ligrina, a ligrina é muito discutida, não tendo fórmula definitiva.

Os processamentos da madeira para obtenção da celulose são principalmente de três tipos a saber: mecânico, semi-químico e químicos. O proces-so mecânico envolve a redução da madeira ou outro material fibroso em celulo-se, por meio de desfibradores adequadamente ajustados para esse fim. O pro-cesso semi-químico envolve um tratamento para amaciar a madeira, acompanhado por redução mecânica que a leva ao estado de fibra. O tratamento inicial po-de variar de um simples aquecimento da madeira com vapor, até um tratamento 'mais drástico com produtos químicos. Finalmente tem-se os processos químicos que consistem no cozinhamento da madeira com reagentes que, seletivamente, re

movem a lignina e outros compostos, isolam e parcialmente purificam as fibras individuais. Os processos químicos usuais se dividem ao cozinhamento em ácido (cozinhamento com bissulfito de cálcio ou magnésio - SULFITO) e alcalino (cozinhamento com hidróxido de sódio - SODA, ou hidróxido de sódio e sulfeto de sódio - SULFATO).

Neste trabalho serão abordados os processos químicos acima referidos tendo em vista a recuperação do licor negro em cada tipo de cozinhamento.

Dado ao tempo de pesquisa ser pequeno, se pretende de maneira breve, apresentar um resumo sobre a fabricação da celulose e a recuperação do licor negro, enfocando basicamente as importâncias econômicas de se controlar a poluição e de se aproveitar o licor negro despejado no meio ambiente que são, nos processos usuais, resolvidos de maneira ainda insatisfatória.

Finalmente tentar-se-á apontar em comparação com os processos atuais, um novo tipo de cozinhamento, a ser apreciado de modo qualitativo, para que possibilite uma discussão futura mais amadurecida, como saída possível para o problema a ser apresentado.

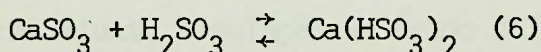
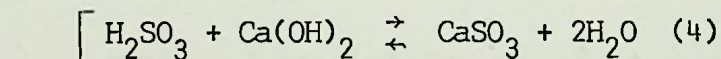
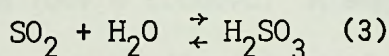
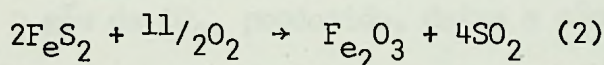
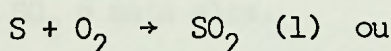
II. PROCESSAMENTOS QUÍMICOS

II.1. Cozinhamento SULFITO (ácido)

O processo SULFITO foi descoberto em 1866 pelo americano Benjamin Tilgman. A primeira fábrica comercial foi estabelecida na Suécia em 1874 sob a direção do químico sueco C.D. Ekman. Desde aproximadamente 1870, este processo foi tido como sendo um processo comercial de produção de celulose e o mais importante até 1937, quando foi superado pelo processo SULFATO.

II.1.1. Preaparação do licor de cozinhamento

Os reagentes ativos no cozinhamento SULFITO mais comum são: o dióxido de enxôfre (SO_2), o ácido sulfuroso (H_2SO_3) e o bissulfito de cálcio ($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$). O licor de cozinhamento, denominado de licor ácido é uma solução de bissulfito de cálcio que contém um excesso de dióxido de enxôfre. O princípio básico da preparação do licor consiste nas seguintes reações:



O dióxido de enxôfre usado é preparado queimando-se enxôfre puro em queimadores rotatórios ou de pulverizadores, na presença de ar. O enxôfre comercial é bastante puro, contendo em geral 99,9% de enxôfre seco. A impureza significativa é somente o selênio, indesejável porque produz efeito catalisador desfavorável na queima do enxôfre.

A pinita contendo de 35 a 40% de enxôfre é as vezes usada, principalmente no Canadá e nos países escandinavos, mas sua queima produz um gás mais pobre em dióxido de enxôfre e oxigênio, do que a queima do enxôfre puro.

Um excesso de 10% na quantidade de ar acima da teórica pode ser empregado, mas além disso não seria admissível, porque tende a favorecer a formação de trióxido de enxôfre (SO_3), enfraquecendo o gás de SO_2 . O SO_3 deve ser evitado por se transformar em sulfato no licor final, reduzindo a resistência da celulose e formando precipitado de sulfato de cálcio no interior dos digestores. O enxôfre livre no gás de SO_2 também deve ser evitado, por tender a precipitar a cal no ácido de cozinhamento. Deve-se tomar cuidado igualmente com as temperaturas nas faixas de 600° a 800°C onde a taxa de formação de SO_3 é mais alta.

O gás de SO_2 , produzido, deixa a câmara de combustão a uma temperatura entre 700° e 1.000°C. A seguir, ele é resfriado rapidamente para 25° a 30°C, evitando-se temperaturas da faixa de 600° a 800°C, pelas razões acima.

O licor ácido é obtido através de duas vias: (a) da produção do licor primário, que compreende a absorção do gás de SO_2 resfriado pela água, e a reação resultante - solução de ácido sulfuroso - com a água de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); e (b) do processo de recuperação onde o ácido obtido (licor primário) é fortificado com os gases auxiliares resultantes do digestor até que ele atinja a força de cozinhamento desejada.

Para a obtenção do licor primário, o gás de dióxido de enxôfre entra em contato com a água formando ácido sulfuroso. O ácido sulfuroso reage então com o calcário (ou água de cal) produzindo sulfito de cálcio que como é bastante insolúvel se separa da solução. Continuando a adição de gás SO_2 , o sulfito é convertido em bissulfito de cálcio. A solução final contém, bissulfito de cálcio, ácido sulfuroso e dióxido de enxôfre livre, sendo conhecida como solução ácida primária. Um excesso de ácido sulfuroso é necessário para manter o tempo todo o bissulfito em solução. O licor sulfito é muito corrosivo ao aço e deve ser estocado em tanques de madeira ou aço inoxidável, devendo ser usado em digestores e válvulas de aço-inoxidável ou outro material ácido resistente.

O licor ácido primário, assim obtido, pode ser em seguida fortificado com o gás de dióxido de enxôfre recuperado dos gases que deixam o digestor, até que atinja a concentração desejada.

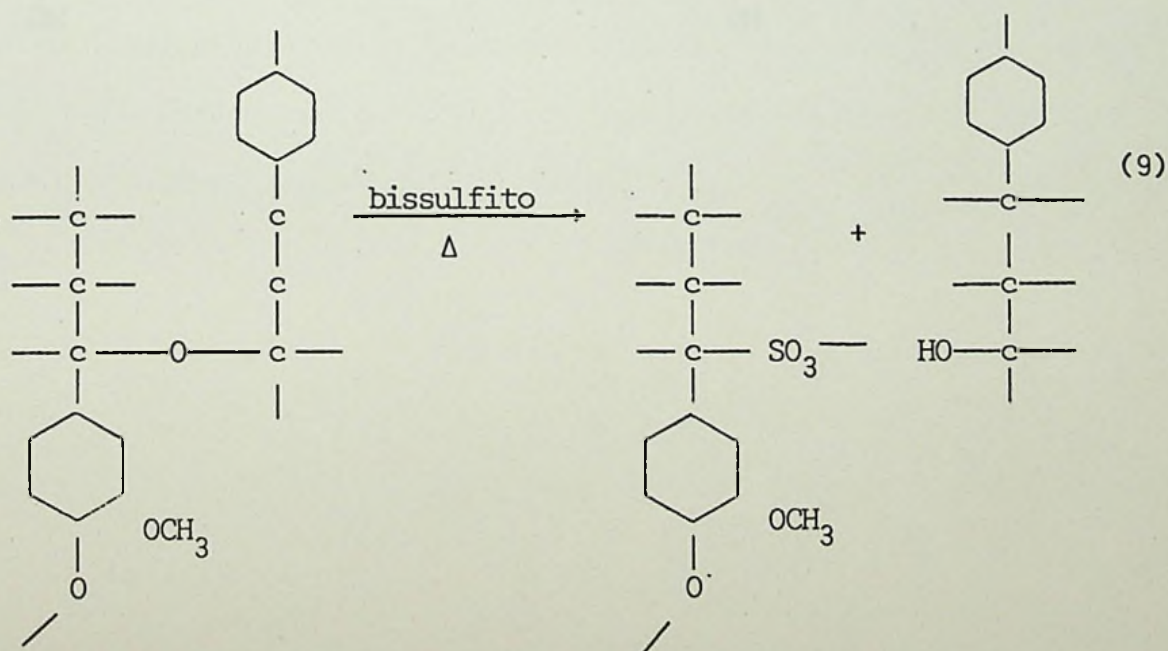
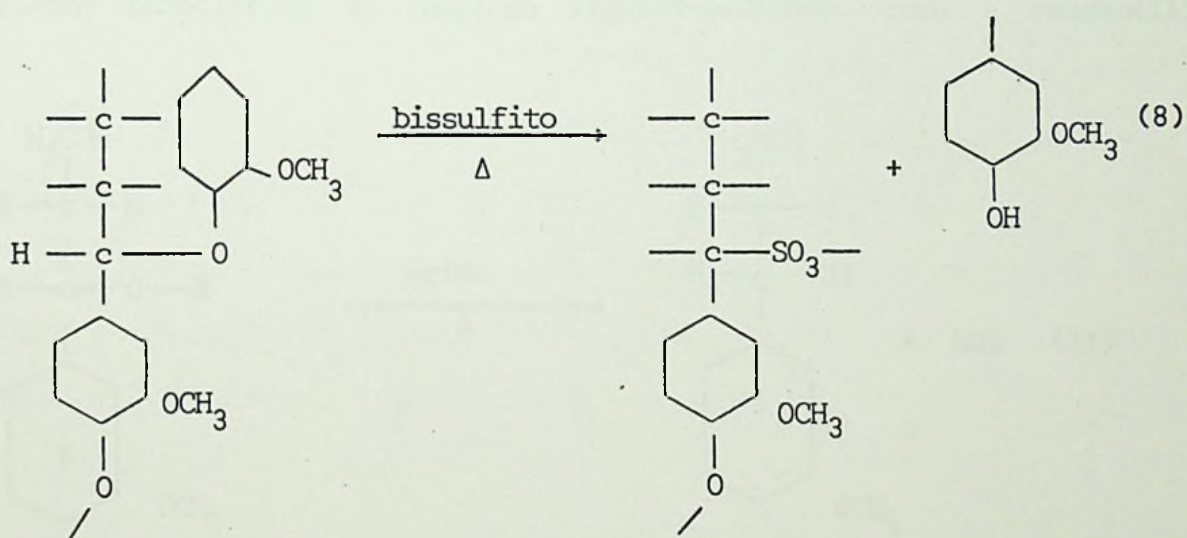
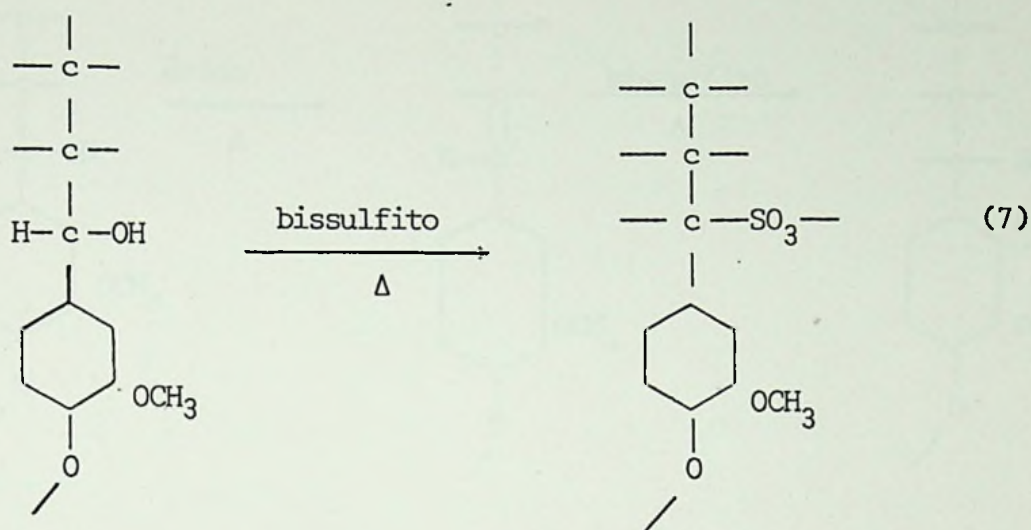
II:1.2. Variáveis que atuam no cozinhamento

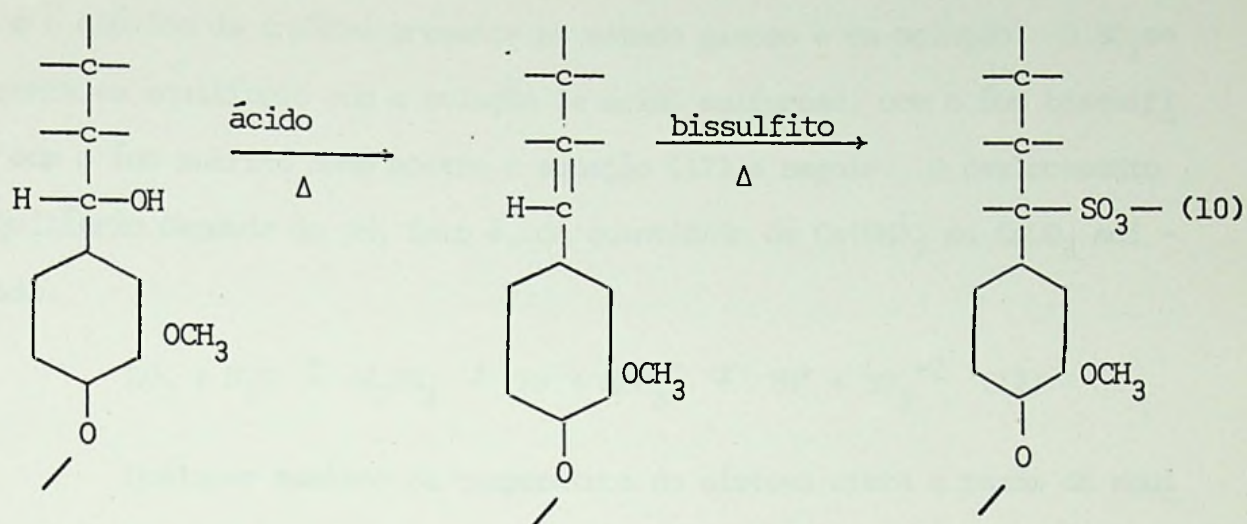
O cozinhamento da madeira se dá em digestores grandes. A madeira é primeiramente cortada, picada em cavacos e então jogada no digestor. Adiciona-se o licor, aplica-se calor, e o cozinhamento se processa até que se obtenha um grau de purificação de celulose desejado. O cozinhamento, entretanto, depende de muitas variáveis tais como:

a) Temperatura

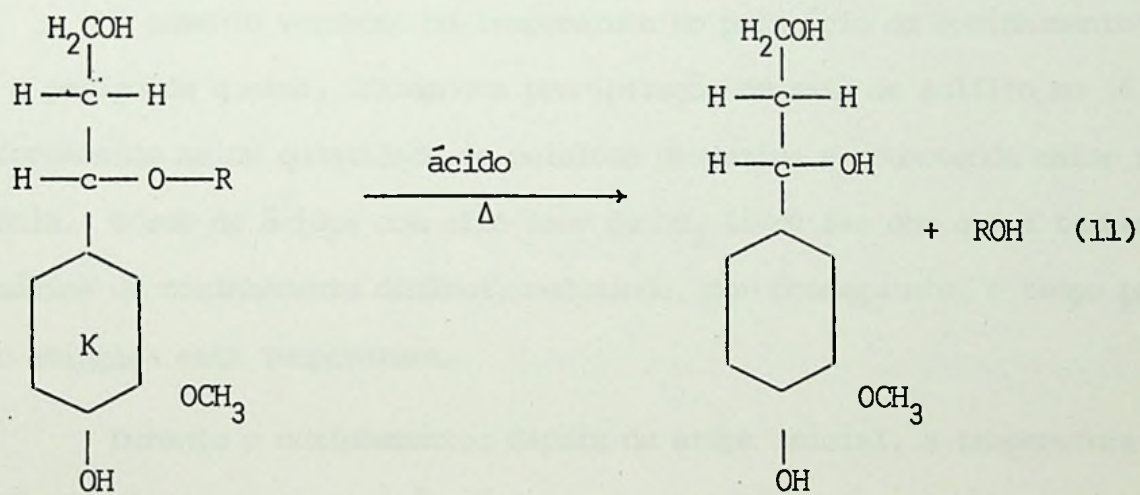
As reações que ocorrem durante a produção da celulose sulfito são heterogêneas e não muito bem conhecidas. Esse cozinhamento envolve dois tipos principais de reações mais prováveis: a sulfonação e a solubilização da

lignina pelo bissulfito, conforme as reações (7), (8), (9) e (10).

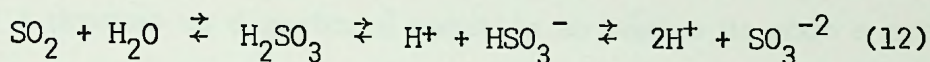




e a quebra hidrolítica do complexo lignina-celulose como a reação(11)



Os constituintes ativos do licor são os íons, hidrogênio, bissulfito e o dióxido de enxôfre presente no estado gasoso e em solução. O SO_2 se apresenta em equilíbrio com a solução de ácido sulfuroso, com o íon bissulfito e com o íon sulfito como mostra a equação (12) a seguir. O deslocamento do equilíbrio depende do pH, isto é, da quantidade de Ca(OH)_2 ou CaCO_3 adicionado.



Qualquer aumento na temperatura do sistema afeta a razão de equilíbrio deslocando a reação para a esquerda, e decrescendo a concentração de íons bissulfito. Com esse aumento da temperatura a quantidade de SO_2 removida da solução é tal, que há precipitação de sulfito de cálcio.

O aumento vagaroso da temperatura no princípio do cozinhamento reduz o perigo da queima, inibindo a precipitação de sais de sulfito no licor, fornecendo maior quantidade de celulose produzida e promovendo maior resistência. O uso de ácidos com alto teor de SO_2 livre faz com que a temperatura máxima de cozinhamento diminua, reduzindo, por conseguinte, o tempo para ser atingida esta temperatura.

Durante o cozinhamento, depois da etapa inicial, a temperatura é a variável mais importante, e é o único meio realizável de controlar o cozinhamento durante o processo. A temperatura máxima usada no processo sulfito ordinariamente se encontra na faixa de 130° a 15°C.

b) Pressão

A pressão desenvolvida no digestor durante o cozinhamento sulfito é devida à pressão de vapor d'água mais a pressão do dióxido de enxôfre livre. A variação da pressão não afeta somente a temperatura de cozinhamento.

to como também altera a pressão parcial do SO_2 no digestor, que, por sua vez, afeta a composição do licor de cozinhamento. O controle da pressão e da temperatura serve para fixar a concentração do SO_2 no licor.

Para o ciclo final de cozinhamento é vantajoso diminuir a pressão do digestor gradualmente de cerca de 15 a 20 psi, para minimizar o ataque à celulose, e aumentar assim a quantidade obtida de celulose. Ao final do cozinhamento a pressão no digestor é reduzida ao máximo de modo a prevenir a fragmentação das lascas e obter uma recuperação máxima de SO_2 .

c) SO_2 Total

O licor sulfito geralmente contém 6% de SO_2 total (que em geral propicia a maior redução de temperatura), mas a tendência recentemente é no sentido de usar-se concentração de 7% a 8%, chegando algumas fábricas a usarem um extremo de 10% de SO_2 total.

Um licor forte permite um cozinhamento mais rápido usando-se um máximo de temperatura mais baixa que, por sua vez, resulta numa alta produção da quantidade de celulose, com maior resistência, embora as resistências ao rasgo e à dobra diminuam para algumas espécies de madeira.

Aumentando-se a concentração do SO_2 total de 5% para 20%, reduz-se o tempo de digestão de 9 para 5 $\frac{1}{2}$ horas, tomando-se por base uma digestão efetuada a uma temperatura constante de 140°C.

d) SO_2 Livre

A quantidade comercial de SO_2 livre no licor sulfito é dependente da curva temperatura - pressão. Uma vez o digestor levado a uma determinada pressão, a quantidade de SO_2 livre no licor é uma função dada da temperatura.

Além do SO_2 combinado (sais de sulfito), o SO_2 livre no licor de cozinhamento é um agente ativo do cozinhamento (para que ocorra o cozinhamento deve haver uma quantidade mínima de SO_2 livre), e ordinariamente de 80% a 85% do dióxido de enxofre total deveria estar presente sob esta forma. Assim a carga inicial de um cozinhamento típico sulfito contém cerca de 48% de SO_2 livre (sendo o SO_2 total de 6%).

O aquecimento da madeira à temperatura de cerca de 100°C com soluções fracas de SO_2 (solução de 1%) promove a conversão da lignina numa forma inerte. Sob essas condições a função do SO_2 fraco é principalmente atuar mais como ácido do que como agente de sulfonação. A madeira tratada desta maneira não pode ser prontamente deslignificada mesmo com tratamento subsequente com licor forte, devido ao efeito de insolubilização do ácido na lignina. Assim, a taxa de deslignificação está diretamente relacionada com a concentração do SO_2 livre no licor.

O conteúdo de SO_2 livre deve ser mantido acima de um valor mínimo de 0,1% o tempo todo, de modo a prevenir a conversão do bissulfito de cálcio solúvel em sulfito insolúvel, e para prevenir o escurecimento da celulose. Se o SO_2 livre ficar abaixo desse mínimo, o que pode acontecer ao final do cozinhamento quando estiver sendo esvaziado o digestor, pode ocorrer o escurecimento da celulose, devido a separação do SO_2 frouxamente ligado às substâncias dissolvidas da madeira.

e) SO_2 Combinado

A carga inicial do licor sulfito tem cerca de 1,2% de SO_2 combinado (no caso em que o SO_2 total é de 6%) que é estabelecida pela quantidade de hidróxido de cálcio e água no licor e que não pode ser acima da solubilidade

do bissulfito de cálcio. A quantidade de SO_2 combinado no licor controla in diretamente o conteúdo de SO_2 livre de modo que o SO_2 total permaneça o mesmo.

A função principal do SO_2 combinado é de prevenir a polimeriza-ção dos ácidos lignosulfônicos fortes, que produzem compostos de coloração escure insolúveis, e que ocorre a temperatura acima de $100^\circ - 110^\circ\text{C}$ na ausên-cia de íons básicos. A ação só do SO_2 na lignina a temperaturas superiores a 100°C leva a formação de produtos insolúveis. A presença de íons básicos e-vita que isto ocorra, sendo assim muito importante não se levar o cozinhamento além da exaustão do combinado, obtendo-se celulose mais brilhante e requerendo menor branqueamento.

É possível se cozinhar somente com o SO_2 livre, o que teria que ser feito necessariamente a formação temperaturas inferiores a $100^\circ - 120^\circ\text{C}$.

Devido ao SO_2 combinado contornar a diminuição do pH promovida ' pela formação dos ácidos lignosulfônicos e orgânicos produzidos durante o cozinhamento (o pH em redor de 2,0 no início do cozinhamento, cai para 1,0 ao final), o efeito hidrolizante do licor na fração carboidratada da madeira é minimizado. Como resultado desta ação a quantidade produzida e a resistência de celulose aumentam, embora a taxa de deslignificação possa ser reduzida e o tempo de cozinhamento total aumentado.

II.1.3. Etapas seguintes ao cozinhamento ácido

No final do processo de cozinhamento o conteúdo do digestor é descarregado num tanque. A celulose é separada do licor usado, licor negro, e lavada com água. O licor negro separado é evaporado e vai para a unidade de recuperação a ser comentada a seguir.

A celulose lavada é bombeada do tanque para uma série de câmaras, onde os nós e os montes aglomerados de fibras são removidos. O estoque aceito pelas câmaras é mandado para os refinadores ou centrífugas para remover as matérias estranhas.

A celulose relativamente pura é concentrada por meio de peneiradores que são superfícies cilíndricas formadas de malha de fio de bronze. A água passa e a celulose é retida na tela.

A seguir ela é mandada para o branqueamento, sem cloro livre ou dióxido de cloro. Depois do cloro ter sido exausto adiciona-se água de cal à massa.

A batelada é lavada, compactada e mandada para a câmara de estocagem.

A celulose da câmara é transformada em camadas de fibra com aproximadamente 35% de umidade, que são secas em rolos aquecidos por meio de vapor, transformada em celulose seca, e enfardada em camadas como um produto seco de 80% a 90%.

II.1.4. Recuperação do Licor Negro (Cozinhameto com bissulfito de cálcio)

Muitas fábricas de celulose sulfito além de não utilizarem o licor negro, consideram-no um produto perdido. Nestas fábricas 50% da madeira é desperdiçada e 9.500 litros do licor negro com conteúdo de 10 a 12% de sólidos são despejados no meio ambiente (rios, riachos), para cada tonelada de celulose produzida. Esta situação é altamente indesejada do ponto de vista do gasto econômico e de produção ambiental. A reação do público contra a poluição e a grande necessidade de economia na produção de celulose sulfito tem forçado as indústrias a acharem caminhos eficientes de utilizarem os produtos des-

perdiçados. Praticamente não se tem dado atenção alguma no sentido da recuperação dos reagentes dos licores negros sulfito, porque os custos dos produtos químicos não garantem as despesas da recuperação. Existe, entretanto, algum interesse na recuperação do calor e na utilização dos subprodutos do licor negro. Como a recuperação não é empregada, se tem voltado para o tratamento do licor de modo a reduzir a poluição do ambiente.

Uma das maneiras consiste na queima do licor negro concentrado, para utilização de calor. O valor do calor de combustão do licor negro sulfito seco varia entre 4.000 a 5.000 Kcal/kg, que é aproximadamente 2/3 do valor do calor do carvão industrial.

A falta de capacidade de se obter o licor da lavagem suficientemente concentrado para fornecer calor, a partir da evaporação e combustão, tem sido um dos problemas que bloqueiam a utilização da queima.

O licor negro que sai do digestor contém normalmente 10 a 12% de sólidos totais e tem que ser concentrado a 50% ou mais para poder ser utilizado como combustível ou como combustível suplementar. Acima de 60% a 65% é suficiente para ser queimado sem combustível adicional. Para isso são requeridas grandes quantidades de energia para evaporação, o que constitui um sério entrave para o aproveitamento do licor negro.

Na queima do licor que contém sais de cálcio, em condições oxidantes se obtém quantidades razoáveis de gás SO_2 , sulfato de cálcio (CaSO_4) e óxido de cálcio (CaO). Já em condições redutoras os produtos gasosos são SO_2 e ácido sulfídrico (H_2S), e outros compostos da redução do enxofre como, sulfito de cálcio (CaSO_3) e pequenas quantidades de CaSO_2 e CaO . No entanto parece que a regeneração dos reagentes do processo a partir destes produtos não é economicamente fácil.

Recuperação do SO_2 e calor dos gases despreendidos durante o cozinhamento

No método convencional, os gases do digestor no cozinhamento sulfito são liberados na atmosfera. Eles contêm principalmente, vapor d'água, ar, SO_2 , como também quantidades pequenas de metanol, etanol, cumeno, acetona, amônia e outros gases. Sendo liberados na atmosfera, existe uma perda de 11 litros de vapor e 0,9 toneladas de SO_2 para cada 20 litros do despreendido pelo digestor. Isto representa uma perda econômica e constitui perturbação no meio ambiente.

As instalações de equipamentos adequados possibilitam em determinadas fábricas a recuperação de grande parte do calor e do SO_2 desses gases. O processo consiste em passar os gases despreendidos por um condensador de fluxo contecorrente de modo a condensar o vapor, que é recolhido num acumulador de água quente. Os gases não condensados são a seguir resfriados e o SO_2 presente é absorvido numa torre de absorção em contracorrente, através de uma chaminé de absorção. Este SO_2 recuperado é usado novamente como matéria-prima na fabricação do licor do cozinhamento.

O processo serve para economizar 18kg de enxôfre e 430kg de vapor d'água (100kg, 40°C superaquecido) por tonelada de celulose sulfito branqueada seca ao ar. Na maioria das fábricas a água quente obtida do vapor recuperado tem pequeno uso pela fábrica, embora seja em alguns casos usada para aquecer o ácido primário no caminho para o acumulador de licor à quente.

II.1.5. Uso de outros cátions como alternativa em licores de cozinhamento

Dado o problema que o bissulfito de cálcio provoca no referente a recuperação de reagentes, por não se decompor em SO_2 e CaO tão facilmente co-

mo o bissulfito de magnésio (em SO_2 e MgO), por exemplo, o uso de licores de sais mais solúveis em substituição ao de cálcio começou a atrair a atenção na década de 20. Já eram conhecidas certas vantagens devidas à substituição do hidróxido de cálcio, normalmente usado, pelos hidróxidos de sódio, magnésio e amônio.

As vantagens principais eram: a redução grande do tempo de cozinhamento; a recuperação mais fácil de reagentes; a redução da corrente poluidora; a produção de subprodutos mais comerciais; e a utilização das espécies de madeira ainda são aproveitadas. Outras vantagens seriam do menor escurecimento dos produtos do cozinhamento, da precipitação menos perigosa (menor encrustação) dos sais durante o cozinhamento, de menor quantidade de resíduos e de brilho maior nas celuloses branqueadas.

No entanto, as vantagens oferecidas quanto ao tempo de cozinhamento, branqueamento e resistência, que podem ser obtidas usando-se esses sais solúveis, não são tão grandes para justificarem seus altos custos, de quatro a cinco vezes maiores aos dos sais de cálcio, sem recuperação. As possibilidades da recuperação do licor, no entanto, tem aumentado o interesse no uso desses sais solúveis. Os sais de sódio para licor de cozinhamento tem sido usados na Suécia e os de amônio e magnésio nos Estados Unidos.

Os métodos de recuperação do licor são empregados nos processos que usam sais de sódio e de magnésio de modo a compensarem os altos custos dos reagentes.

Os sais de sódio permitem uma percentagem mais alta de SO_2 combinado no licor ácido de cozinhamento. É até mesmo possível se preparar licor de sódio contendo base livre onde todo o SO_2 esteja na forma de sulfito, licor este conhecido como de sulfito de sódio neutro. Usado no processo semi-químico, mas não utilizado como processo químico usual dada a baixa produção

de celulose e em alguns casos, até mesmo de celulose com baixa resistência.

Quando usado no processo sulfito, o bissulfito de sódio não produz celulose em quantidade e resistência muito diferente do de cálcio. A vantagem marcante do bissulfito de sódio é o baixo requerimento de branqueamento da celulose, comparado com a celulose sulfito regular de cálcio. A redução do consumo de branqueamento chega em alguns casos até 40 a 50%.

O sal de amônio (bissulfito de amônio) para produção de celulose sulfito foi sugerido por patentes americanas primitivas e, recentemente, tem havido interesse em revivê-las. Certas vantagens como, a alta solubilidade dos sais de amônio e da alta mobilidade do íon amônio em relação aos cálcios são apontadas. Os resultados são similares ao de sódio. O licor com sal de amônio pode produzir celulose de certas madeiras duras que não são processadas com sal de cálcio. As vantagens do sal de amônio incluem um cozinhamento mais rápido e uma redução de materiais que promovem destruições. Comparando-se numa instalação comercial, o licor de amônio com o licor com dolomita, o SO_2 combinado pode ser reduzido de 1,3 a 0,85%, sem piora na qualidade da celulose, excetuando na cor, podendo-se reduzir a temperatura do digestor de 69°C , e resultando ainda num aumento da produção da quantidade de celulose de 15% com redução dos resíduos à mais da metade.

Até recentemente não havia significante para o sal de magnésio (bissulfito de magnésio), sugerido também em patentes primitivas. Algumas fábricas empregam dolomita misturada em duas partes de cálcio para uma de magnésio. A maioria das fábricas sulfito usam grande quantidade de carbonato de cálcio, como matéria-prima, porque ele atua melhor no método de torres, para obtenção do licor de cozinhamento. Em geral não há grande diferença entre o cozinhamento com sais de magnésio e de cálcio.

O bissulfito de magnésio é mais solúvel que o de cálcio na mesma pressão parcial de SO_2 , e assim, uma quantidade maior de combinado pode ser obtida no licor com magnésio, aumentando o produto. Um aumento no combinado acima de 2,0 a 2,5%, entretanto, decresce a taxa de deslignificação acen - tuadamente. Como via de regra, a celulose do licor com sal de magnésio é mais macia e mais flexível do que com o de cálcio, mas a grande vantagem do licor com magnésio está na grande facilidade de recuperação do licor negro.

II.1.6. Recuperação do Licor Negro nas alternativas do cozinhamento sulfito

a) Bissulfito de magnésio

De todos os sais que podem ser empregados no cozinhamento sulfito, o de magnésio por si só fornece prontamente recuperação dos reagentes devido a tendência do sulfato de magnésio, contido no licor negro concentrado (que aqui no caso possui coloração avermelhada) decompor-se com o aquecimento em óxido de magnésio (MgO) e dióxido de enxofre (SO_2), ao invés de se reduzir a sulfeto de magnésio.

Essa recuperação é efetuada em processo cíclico, onde o licor negro (contendo 12 a 14% de sólidos) é coletado e neutralizado a pH de 7 a 8 com o MgO recuperado a fim de evitar perdas de SO_2 livre durante a evaporação. O licor é concentrado em evaporadores de múltiplo-efeito de aço-inoxidável até um conteúdo de sólidos de 50 a 55%.

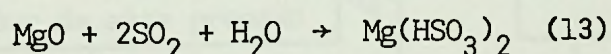
O licor negro, contendo sais de magnésio, tem a tendência de se degradar durante a evaporação, mas não é tão mal quanto a do licor com cálcio. A recuperação do licor de magnésio está coberta por patentes.

O licor concentrado é queimado numa caldeira de recuperação onde o sal de magnésio é convertido em MgO que sai na forma de suspensão nos gases

e é coletado numa série de separadores com ciclone. A queima é efetuada em temperaturas baixas pra prevenir a conversão do MgO na forma inativa.

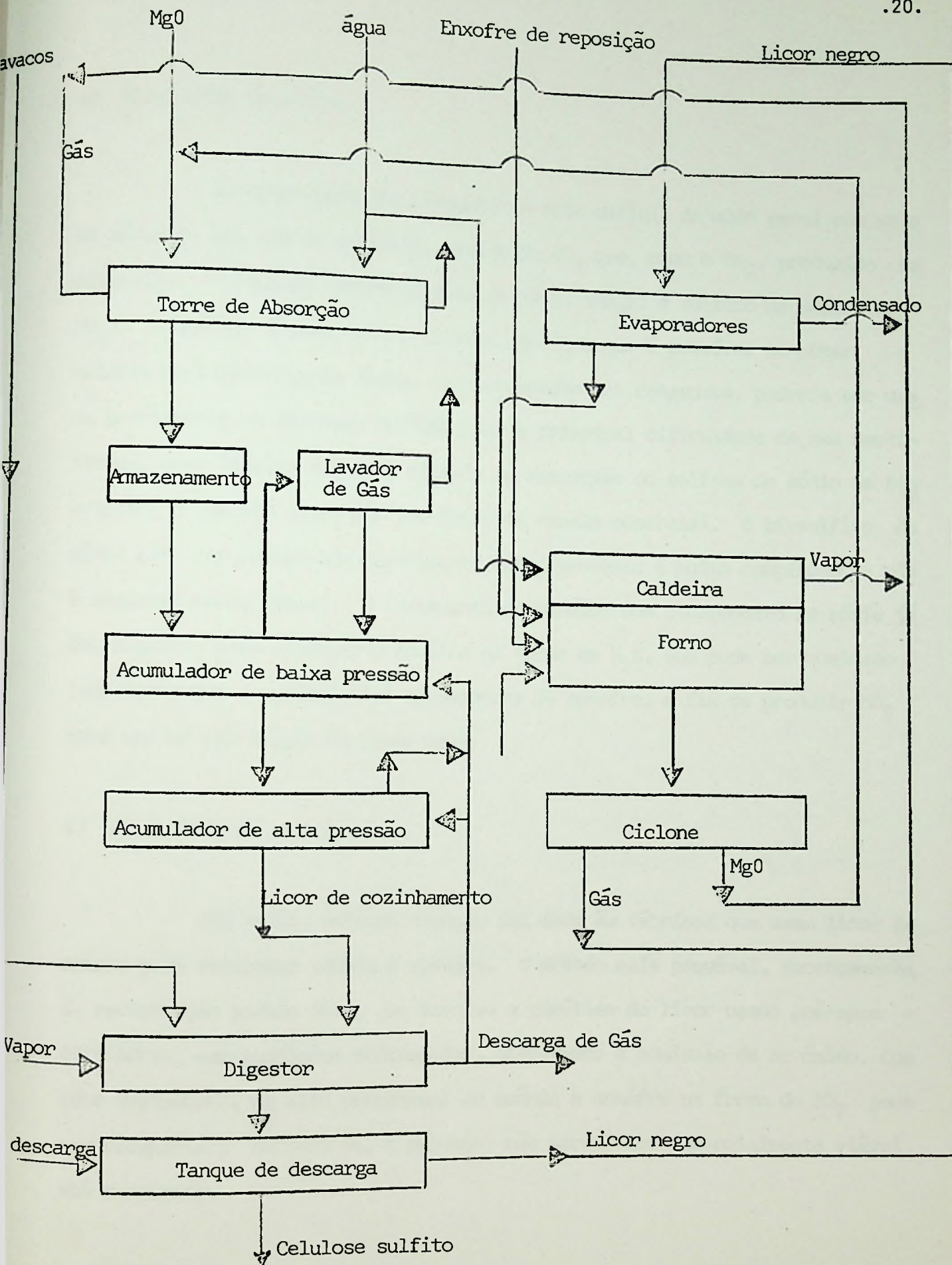
Durante a queima o SO₂ é arrastado com o fluxo de gases que são esfriados e armazenados. Cerca de 3.600kg de vapor d'agua são produzidas ' por tonelada de celulose.

No estágio final de recuperação, o MgO recuperado (sob a forma de lama) é introduzido na parte superior de uma série de torres grandes de absorção de gases, enquanto que o fluxo resfriado dos gases (contendo cerca de 1% de SO₂) é injetado por baixo dessas torres. Neste sentido o MgO e o SO₂ recuperados são convertidos em bissulfito de magnésio para ser reutilizado como licor de cozinhamento. O pH é controlado entre 4 e 5 para remover o cálcio do sistema e manter a concentração do sulfito de magnésio entre os limites de 0,0 a 0,5%. A recuperação necessária, em formas econômicos, é de 75 a 88% de MgO e de 65 a 70% de enxôfre. A reação principal que ocorre na obtenção do bissulfito de magnésio é:



O total transformado é, em geral, de 9 a 23kg de MgO e cerca de 32 a 44 kg de enxôfre por tonelada de celulose. As vantagens do processo, a parte da recuperação dos reagentes são: (a) a recuperação do calor na queima do licor concentrado em fornalhas de combustão auto-alimentáveis; (b) a redução do problema da corrente poluidora.

Na figura 4 tem-se um diagrama de fluxo simplificado do processo de obtenção de celulose sulfito com sal de magnésio, com recuperação do calor e dos reagentes.



(Figura 4) - Diagrama de fluxo simplificado do processo de obtenção de celulose sulfito com sal magnésio, com recuperação de calor e reagentes.

b) Bissulfito de sódio

A recuperação dos reagentes é mais difícil de modo geral com sais de sódio do que com de magnésio, devido ao SO_3 que, como o SO_2 , produzido na combustão. O fundido contém sulfeto de sódio (Na_2S) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). O sulfato é reduzível a sulfeto, de modo que é possível se obter a maioria do enxôfre nesta forma. A recuperação dos reagentes, poderia ser usada prontamente em fábricas SULFATO, mas a principal dificuldade de sua reutilização numa fábrica sulfito, estaria na conversão do sulfeto de sódio em bissulfito, o que até agora não foi feito em escala comercial. O bissulfito de sódio pode ser recuperado diretamente mas o processo é muito complicado e não é comercialmente viável. O tratamento do fundido com bicarbonato de sódio já foi sugerido para eliminar o enxôfre na forma de H_2S , que pode ser queimado juntamente com o enxôfre, nos queimadores de enxôfre, a fim de produzir SO_2 para uso na fabricação de licor novo.

c) Bissulfito de amônio

Até então, nenhuma atenção foi dada às fábricas que usam licor de amônio para recuperar amônia e enxôfre. O método mais provável, recentemente, de recuperação parece ser o que envolve a pirólise do licor usado pré-seco a 500°C - 600°C , sob condições contraladas, envolvendo a admissão de ar úmido. Com este tratamento, um alto percentual de amônia e enxôfre na forma de SO_2 pode ser recuperado. Entretanto, o processo não parece ser comercialmente viável até o momento.

II.2. Cozinhamento SODA e SULFATO (alcalino)

Os dois tipos principais de cozinhamento alcalino usados na produção de celulose são: SODA e SULFATO. Em ambos os processamentos o NaOH está presente como o maior reagente do cozinhamento, sendo que no SULFATO além dele tem-se também o Na_2S . Em um senso comum o cozinhamento com o NaOH só pode ser considerado como cozinhamento SULFATO onde o teor de Na_2S é zero (sulfidez zero). Entretanto, a maioria das fábricas de processo SODA utilizam pequenas quantidades de enxôfre no licor de cozinhamento (sulfidez em torno de 5%) e assim o processo SULFATO pode ser compreendido como um processo SODA modificado.

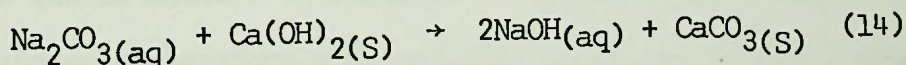
O processo SULFATO é mais novo que o SODA, tendo sido inventado por DAHL, químico alemão, em 1889. É similar ao processo SODA a menos que o álcali consumido no cozinhamento é repostado com sulfato de sódio em vez de carbonato de sódio. Durante o processo de recuperação do álcali o sulfato é reduzido a sulfeto. O termo "sulfato" é enganador porque implica dizer que o sulfato é agente de cozinhamento ativo embora na realidade sejam NaOH e o Na_2S . O processo SULFATO é usado a fim de se produzir celuloses que variam de escuras a macias de fácil branqueamento. O processo KRAFT é uma variação do processo SULFATO regular onde a madeira é intencionalmente sub-cozida obtendo-se celulose escura de resistência excepcional. KRAFT é um termo tirado do alemão que significa FORTE. O processo SULFATO é superior ao SODA quanto a quantidade de celulose produzida, qualidade e custo de produção. Existe considerável similaridade, no entanto, nos processos SODA e SULFATO e por esta razão eles serão discutidos juntamente a seguir.

A celulose alcalina é processada em digestores rotatórios de aço. Eles podem ser aquecidos com vapores diretos ou indiretos e, em alguns casos,

é usado um sistema externo de licor circulante. A maioria das fábricas mais novas SULFATO tem circulação e aquecimento indireto do licor, usando trocadores de calor de aço inoxidável. O aquecimento direto é usado às vezes quando fabrica-se celuloses por um cozinhamento rápido. As vantagens da circulação forçada e do aquecimento indireto estão na redução dos custos de vapor, que retorna condensado em aquecedores, na diminuição dos volumes de licor e na grande uniformidade de cozinhamento. Alguns outros melhoramentos na engenharia do processo SULFATO estão nos picadores de cavacos para aumentar a capacidade do digestor, no sistema de recuperação do despejado do digestor para utilizar o calor perdido, e nos precipitadores elétricos nas chaminés para remover os sólidos dos gases que escapam.

II.2.1. Reações no cozinhamento

A composição mais comum do licor alcalino é: hidróxido de sódio (Na OH)- solução 12,5%, sulfeto de sódio (Na_2S) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). A ação dissolvente é devida ao NaOH e ao Na_2S , e o Na_2CO_3 inativo representa o equilíbrio residual entre a cal e o Na_2CO_3 na formação de NaOH, conforme apresentado na equação. (14)



A penetração do licor de cozinhamento alcalino nos cavacos é bastante diferente da penetração sulfito. A penetração do licor alcalino é aproximadamente a mesma em todas as direções dos cavacos porque o NaOH é capaz de passar pelas paredes celulares, ao passo que as soluções neutras e ácidas dependem grandemente da difusão longitudinal. A grande difusão transversal que ocorre com os licores alcalinos acredita-se que é devida à inchação que abre

a estrutura da parede celular. O resultado é que os licores alcalinos penetram na madeira mais rapidamente que o licor ácido sulfito e assim, a penetração é um problema menor nos processos SODA e SULFATO do que no SULFITO. O comprimento do cavaco e a direção da fibra não são mais fatores como no processo sulfito, embora seja importante de se ter cavacos de comprimentos uniformes, em geral de 1,3 a 2,0 centímetros.

Durante o cozinhamento alcalino, o NaOH é consumido na: (a) reação com a lignina, (b) solução de caboidratos, (c) reação com vários ácidos orgânicos como os laninos, presentes na madeira ou produzidos pela hidrólise, (d) reação com matérias resinosas da madeira e (e) absorção nas fibras em pequeno percentual. O consumo de NaOH é rápido até que o cozinhamento atinja a temperatura máxima. É consumido em grau menor e constante durante o cozinhamento integral (temperatura máxima constante), até que desapareça completamente.

Acredita-se que metade do álcali seja consumido por caboidratos se processando a reação com estes, nas primeiras etapas do cozinhamento, mais rapidamente do que a reação com a lignina.

Os licores alcalinos são tidos como menos degradantes para as celulosas do que os ácidos. A celulose é suscetível às soluções alcalinas fortes a qualquer temperatura e às soluções alcalinas fracas a temperaturas acima de 100°C.

O exato mecanismo com que o álcali reage com a lignina não é bem conhecido. É razoavelmente certo que o hidróxido de sódio reage com os éteres (como por exemplo o grupo metoxila). Isto é substantiado pela presença de metanol no licor negro e pelo fato de que o conteúdo metoxilado da lignina removida no processo é menor do que na lignina primitiva.

Esta hidrólise também produz mercaptans e sulfetos que são responsáveis pelo familiar "mau cheiro" das fábricas de celulose.

A ação do sulfeto de sódio (Na_2S) não é discutida de forma unânime. Foi sugerido que ele atua como um tampão químico, tendendo a reduzir os efeitos degradantes do NaOH na celulose. Sugeriu-se também que ele atua como um acelerador na hidrólise da lignina. Uma terceira sugestão foi de que o sulfeto de sódio reage com a lignina produzindo tiolignina, reação responsável pela solução pronta lignina em álcali, reduzindo a temperatura e o tempo requerido para o cozinhamento. Na base da literatura disponível, entre tanto, não foi possível encontrar uma resposta definitiva.

No final do cozinhamento SULFATO a concentração de álcali fica bastante reduzida, enquanto que a de sulfeto de sódio fica relativamente alta, que é a situação reversa a do início do cozinhamento.

II.2.2. Variáveis que interagem no cozinhamento

As variáveis importantes no cozinhamento alcalino são: (a) razão reagentes-madeira, (b) concentração do licor de cozinhamento, (c) tempo e temperatura e (d) sulfidez.

(a) Efeito da razão reagentes - madeira

No processo comercial SODA são usados 18% a 35% de NaOH em peso de madeira. No processo SULFATO o total de reagentes ativos expressos em Na_2O é de 15% a 28% em peso de madeira, sendo em alguns casos acima de 30%. Na fabricação de celulose não refinadas Kraft para material corrugado, isolante ou papelão, onde o cozinhamento é processado no sentido de se obter uma alta produção de celulose, um baixo teor de álcali ativo é usado. A celulose

passa por discos refinadores na presença de licor negro a quente. As cel^{ulo}ses Kraft fornecem maior quantidade em comparação as cel^{ulo}ses sulfato bran^{que}adas.

Alguns álcalis devem estar presentes o tempo todo durante o co^zinhamento. Reagentes em quantidade insuficiente fornecem cel^{ulo}ses escuras difíceis de branquear. Se o pH cai abaixo de 9, a lignina fica insolubilizada e os materiais coloridos ficam absorvidos nas fibras.

A quantidade de álcali consumida pela madeira durante o co^zinhamento alcalino geralmente varia de 15% a 18% em peso de madeira. Aumentando a razão reagentes-madeira, aumenta o total de álcali consumido, mas o consumo baseado nos reagentes totais adicionados é menor.

(b) Efeito da concentração

O fator mais importante no co^zinhamento alcalino é a concentra^{ção} do licor de co^zinhamento. A razão reagentes-madeira é apenas um fator que em combinação com a taxa de licor serve para estabelecer a concentra^{ção}.

Aumentando a concentra^{ção} dos reagentes aumenta a taxa de deslignificação e também afeta maior rapidez no incremento da remoção da celulose. A medida que a concentra^{ção} do licor aumenta, a razão de ataque a celulose ^{au}menta com maior intensidade do que a do ataque a lignina tendo como resultado a diminuição da resistência e da quantidade de celulose produzida, e reque^{re}ndo aumento de branqueamento. Numa concentra^{ção} muito alta de reagentes, a solução de materiais não ligníneos passam por um máximo. Assim, quando o co^zinhamento é efetuado à razão de reagentes-madeira de 30%, o aumento da con^{centra}ção do licor diminui a quantidade e a qualidade da celulose produzida.

É conveniente ter-se em mente que a concentração dos reagentes ' no processo alcalino varia durante o curso da reação. A maior variação ocorre no estágio inicial do cozinhamento quando grande parte do álcali é consumido na neutralização de substâncias ácidas derivadas da hidrólise dos componentes da madeira. Se o cozinhamento é iniciado com baixa concentração de álcali, o decréscimo na concentração do álcali livre é tão rápido que o efeito dos agentes de cozinhamento praticamente termina no início da digestão. Somente quando as concentrações iniciais forem altas se terá uma reação completa. Os licores de baixa concentração comparativamente poderiam ser suficientes para o cozinhamento se a concentração pudesse ser mantida a um valor constante durante o ciclo de cozinhamento.

A tendência moderna no processo SULFATO é de usar-se razões licor-madeira mais altas para uma mesma aplicação de reagentes. As desvantagens de se usar uma alta razão de licor são do requerimento alto de vapor na recuperação e no cozinhamento.

(c) Efeito do tempo e temperatura

O ciclo do cozinhamento alcalino consiste em três períodos: (1) o período de crescimento da pressão e penetração, (2) o período de pressão constante, (3) o período de redução da pressão. Quando se quer produzir celulose dura Kraft, adequada para caixas de papelão, o terceiro estágio é por vezes eliminado e os digestores são despejados tão rapidamente quanto possível quando a pressão completa é atingida. No cozinhamento regular o digestor é aliviado em intervalos de modo a reduzir a falsa pressão causada pelos mercaptans voláteis e outros gases que se desprendem. É importante substituí-los porque eles interferem na reação de deslignificação. A substituição é

as vezes controlada automaticamente por controladores de tempo-pressão-temperatura.

A pressão máxima usada no processo SULFATO varia de 100 a 140 psi e a temperatura máxima de 160 a 180°C que é mais alta as temperaturas usadas no processo sulfito. O ciclo de cozinhamento varia de pouco acima de 1 hora até 5-6 horas, dependendo do tipo de celulose desejada. A celulose SULFATO de madeira macia não branqueada para revestimento são geralmente cozidas em cerca de 1 1/1 a 2 3/4 horas e a temperatura é aumentada rapidamente.

Os álcalis, nas concentrações usuais, dissolvem apreciável quantidade de certos compostos da madeira a temperatura ambiente. A taxa de solução é grandemente aumentada a altas temperaturas, dobrando a cada 10°C de aumento de temperatura na região normal de produção. A temperatura tem relativamente pequeno efeito nas propriedades de resistência da celulose, embora a quantidade produzida de celulose tende a decrescer com o aumento da temperatura. A temperaturas muito altas a remoção de carboidratos excedem a remoção de lignina; então, temperaturas muito altas devem ser evitadas. O cozinhamento processado com aumento vagaroso de temperatura produz celulose mais forte que o de rápido aumento, provavelmente porque a concentração do álcali é menor quando o digestor atinge o máximo de temperatura e assim, existe menor ataque a celulose, mas considerável remoção de lignina.

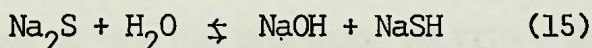
Para uma mesma concentração e uma mesma aplicação de reagentes o aumento do tempo de cozinhamento aumenta a solubilização dos componentes de madeira. As maiores quantidades de solução ocorrem no início do ciclo de cozinhamento. Normalmente o cozinhamento é completado no processo SODA depois de 1 hora à temperatura máxima.

(d) Efeito da sulfidez

Os compostos de enxôfre a muito são conhecidos pelos efeitos benéficos na produção alcalina. A adição de quantidades pequenas de sulfetos no licor de cozinhamento SODA é conhecido como fornecedor de melhorias no aproveitamento, branqueabilidade, resistência e quantidade produzida de celulose, obtida das espécies macias de madeira. A quantidade recomendada é de 1% a 2% em peso de madeira sendo que uma quantidade maior do que esta não traz benefícios.

No processo SULFATO o enxôfre é adicionado na forma de sulfato de sódio (matéria-prima), que é então reduzido no processo de recuperação a sulfeto. O sulfeto de sódio não pode ser usado como o único agente de produção de celulose. Existe uma quantidade mínima de NaOH requerida na produção de celulose, e daí a necessidade de se usar álcali adicional sob a forma de NaOH. Quando usado somente o Na_2S tem-se como resultado uma penetração rápida na madeira, uniformidade e baixo tempo de cozinhamento, alta quantidade de celulose produzida, mas um fornecimento de celulose com coloração escura. Os efeitos benéficos do Na_2S são realizados em parte no cozinhamento SULFATO.

O Na_2S no licor de cozinhamento é hidrolizado como se segue produzido hidróxido de sódio e sulfeto ácido de sódio.



Desta forma o Na_2S aumenta o conteúdo de NaOH do licor, e, o mais importante, produz sulfeto ácido que exerce um efeito altamente favorável nas reações da produção de celulose. Os reagentes ativos do cozinhamento são o NaSH. É costumeiro, entretanto, se expressar as quantidades dos compostos de sódio presentes no licor em termos de Na_2O , mesmo que não exista este composto no licor de cozinhamento.

O percentual do Na_2S no licor branco (de cozinhamento) em relação ao álcali total titulável é conhecido como sulfidez do licor. A eficiência da recuperação química é responsável pela quantidade de sal adicionado, como reconstituente do licor branco que, por sua vez, controla a sulfidez.

Cerca de 2 a 8% do enxôfre presente no licor de cozinhamento é perdido na atmosfera sob a forma de gases pelos digestores, filtros, evaporadores e sob a forma de sólidos finamente divididos arrastados pelos gases das chaminés das caldeiras de recuperação. O uso do licor negro para diluição do licor de cozinhamento primário (que em alguns casos chega a até 50%, sem afetar a taxa de cozinhamento, a quantidade produzida e a resistência da celulose) ajuda a crescer a sulfidez do licor branco. Em casos onde a concentração de enxôfre é baixa para ser adicionado novamente ao licor branco, foi suferida a adição de sulfato, tanto na caldeira, quanto na lama do queimador de cal, como no licor verde ou, de sulfeto ao licor branco que vai para o digestor. Outros sais de enxôfre para adição ao sistema são: o sulfeto de sódio, o biosulfato de sódio (mais comumente usados no processo SULFATO), sal sintético (carbonato de sódio e enxôfre juntamente sintetizados), gesso e efluentes desperdiçados de indústrias químicas (como por exemplo, fábrica de rayon).

A presença de Na_2S no licor de cozinhamento alcalino também possibilita a produção de celulose de praticamente qualquer espécie de madeira. Devido a ele a produção de celulose é mais rápida, de maior resistência e em maior quantidade do que nos processos SULFITO e SODA.

Qualquer diminuição da sulfidez abaixo do valor ótimo resulta em perda sensível das propriedades de resistência. O processo SULFATO, então, tende a produzir fibras longas e bem elásticas, ao passo que o processo SODA tende a produzir fibras curtas e quebradiças, tratando-se de uma mesma espécie de madeira usada.

Os primeiros licores de lavagem obviamente serão ricos em compostos de Na_2O e, por conseguinte, irão à unidade de recuperação. Os licores subsequentes são relativamente diluídos, atingindo-se finalmente um ponto onde a recuperação é anti-econômica e os licores, então, são despejados. Por meio de um sistema de tanques de armazenamento se consegue usar o licor obtido da segunda lavagem na primeira lavagem seguinte a nova digestão. Da mesma maneira, o licor da terceira lavagem é usado na segunda lavagem, e depois utilizado na primeira lavagem após a digestão subsequente. Deste modo os licores mais fracos podem ser concentrados continuamente e aproveitados numa recuperação econômica.

As etapas dos processos de recuperação são:

(A) Evaporação - Os licores de lavagem (licores negros) que se acumularem, primeiramente são concentrados, em geral, em um evaporador de múltiplo efeito, numa operação efetuada em várias (normalmente 4) etapas. Esta operação foi tirada da que se usa com fins de evaporação na indústria açucareira, e se baseia em dois princípios fundamentais, a saber:

(a) A água ferve em temperatura mais baixa a vacuo que nas condições normais de pressão atmosférica.

(b) A água é convertida em vapor a 100°C e a pressão ambiente, absorvendo considerável quantidade de calor, e liberando-a, quando o vapor a 100°C é condensado para formar água.

Na prática tem-se adotado vários desenhos de equipamento para facilitar a evaporação (do licor negro, que geralmente contém 20% de sólidos totais) e de modo a separar o vapor para um lado e o licor para outro. No que se refere ao licor, todos os sistemas tendem a distribuí-lo na maior área, ou em camadas mais finas possíveis, por meio de dispositivos de asper-

são, ou de formação de películas. Nos evaporadores de tubos o licor diluído entra em direção ascendente através de vários tubos verticais e ângulos, saindo mais concentrado. Repete-se a operação até que se tenha um licor com concentração ao redor de 55% de sólidos totais.

(B) Incineração - O licor concentrado, já contendo 55% de sólidos, passa para o forno de recuperação. Esta unidade de recuperação só pode ser justificada numa fábrica relativamente grande. Uma unidade eficiente deste tipo recuperará duas terças partes do poder calorífico dos sólidos do licor negro, geralmente suficiente para operar a unidade de recuperação e a fábrica de celulose.

Nas fábricas menores o forno geralmente é cilíndrico, metálico, horizontal e revestido com material refratário, que gira lentamente sobre eixos acionados mecanicamente. O licor concentrado e quente é alimentado pela boca, sendo que o calor dos gases do forno, que veem em direção contrária, completam a secagem do material, depositando um material sólido, negro, parcialmente carbonizado numa forma parecida com o coque. Este resíduo a miúdo é lixiviado, eliminado-se o carbono (presente em quantidades de 5 a 25%), por sedimentação e lamisação, e finalmente o licor resultante (licor verde) é caustificado, sem dúvida é conveniente levar o processo a um maior grau de combustão passando-se as cinzas por um queimador de alta temperatura alimentado com combustível. Assim, garante-se que todo o carbono é queimado, tendo-se a segurança que todo o álcali será dissolvido (na lixiviação), e de que na caustificação será obtido um licor quase incolor.

Nas unidades mais modernas (fábricas maiores) são usados fornos estacionários. O material (que no caso do processo SULFATO contém sulfato de sódio de reposição ou enxôfre) é pulverizado à pressão (de $2,8\text{kg/Cm}^2$) por meio

de atomizadores rotatórios e oscilantes, sobre o forno e pelas suas paredes. Os gases quentes mantêm a queima dos sólidos pulverizados. Depois da queima esses gases são retirados e passam por um recuperador de calor.

O carbono é queimado no forno numa zona redutora com temperatura de aproximadamente 800°C convertendo 90% do sulfato de sódio em sulfeto com absorção de calor. Pode-se admitir ar, mas deve-se controlar cuidadosamente tanto sua quantidade quanto sua temperatura. O ar demasiadamente quente impede a manutenção das condições redutoras, e pouco quente, faz falhar a combustão. Por esta razão, as vezes, são usadas entradas de ar secundárias nas partes mais altas da fornalha. A mistura resultante de sulfato e sulfeto de sódio livre praticamente de carbono, passa rapidamente, como uma massa fundida à etapa de lixiviação.

Precipitadores eletrostáticos são usados para recolher o pó fino do álcali arrastado pela corrente de gases, através da chaminé. A aplicação de uma alta tensão nos eletrodos ioniza o gás existente entre eles, de modo que os íons de gás se chocam com as partículas de álcali em suspensão, obrigando-as a se depositarem nos eletrodos de carga oposta. Estes eletrodos são mantidos em vibração, para que o pó de álcali que se deposita sobre ele caia no chão da chaminé, seja recolhido por meio de esteiras e ensacado.

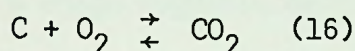
Como a combustão do carbono é uma reação exotérmica, ela continua por si só, desprendendo calor. Este calor pode ser reutilizado em um recuperador localizado acima do extremo do cilindro rotatório por onde entra o material a ser queimado. O calor de combustão desse material sólido é em média, igual a metade de uma quantidade igual de carvão combustível.

Na trajetória dos gases do forno são colocadas grades que barram o álcali, que de outra maneira seria arrastado mecanicamente acarretando perdas no sistema de recuperação. Esteiras colocadas abaixo da câmara de aque-

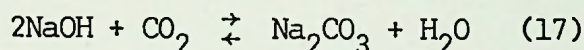
cimento recolhem o pó de álcali, periodicamente, que é adicionado aos tanques de lixiviação.

As reações que ocorrem na incineração são muito complicadas e aqui é mostrado só as mais importantes delas:

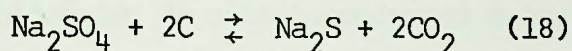
(a) Conversão do carbono (da matéria orgânica) em dióxido de carbono,



(b) Reação deste gás (CO_2) com qualquer hidróxido de sódio remanescente do licor de cozinhamento, para formar carbonato de sódio,

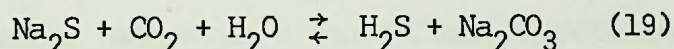


(c) No processo sulfato se tem a redução do sulfato a sulfeto de sódio,



A reação (18) requer uma temperatura de 850° a 1.100°C, e, por conseguinte, é efetuada perto do extremo do forno onde a temperatura é mais alta. Ao contrário das reações envolvidas na combustão do carbono; esta última é endotérmica, e seu efeito de diminuição de temperatura deve ser contrabalançado.

(d) O sulfeto também reage com o dióxido de carbono formado, produzindo carbonato de sódio,

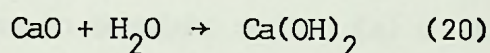


(e) No processo sulfato parte do enxôfre presente também forma compostos complexos de enxôfre incluindo mercaptans, sulfeto de metila, ácido sulfídrico e dióxido de enxôfre. O odor desagradável é característico relacionado com as fábricas de celulose sulfato é devido a estes compostos, apesar de se formarem em pequenas quantidades.

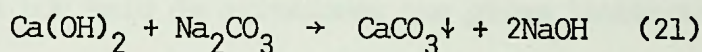
(C) Lixiviação - O material fundido que sai do forno de recuperação cai em vários tanques com água. Estes tanques tem fundos falsos e perfurados para reterem as cinzas negras. O licor é separado do carvão depositado por decantação e filtração.

Esse licor, clarificado, livre de carbono, recebe o nome de licor verde, e vai para a etapa seguinte de caustificação. A função do clarificador é separar as impurezas por decantação. Essas impurezas são sólidos não dissolvidos (carbono) provenientes da fusão da fornalha de recuperação, tais como partículas da combustão incompleta, alguns compostos de ferro e outras partículas.

(D) Caustificação - É a conversão do carbonato de sódio em hidróxido de sódio pela ação de hidróxido de cálcio, produzido durante a extinção da cal. Nestas condições tem-se:



e



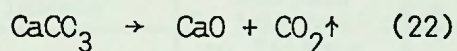
A caustificação pode ser efetuada intermitentemente, realizando-se todas as operações em um só tanque. Pode-se também instalar e usar vários tanques em série ou em ciclo. Em alguns casos, inclusive a extinção da cal é efetuada no mesmo tanque que a caustificação, retirando-se as pedras e o material grosso com uma peneira. Pode-se desta forma contar com o calor, a agitação e injeção de ar, como dispositivos para se extrair por separação o licor caustificado do lodo assentado (CaCO_3), seguido de decantação e filtros rotatórios a vácuo. Desta forma, a cal, a água e o licor verde, pronto para ser caustificado, são agregados nas proporções requeridas (a saber 56 partes de cal para 106 partes de carbonato de sódio - porque a cal não contém 100% de CaO , como também um excesso de 6% de cal acelera a reação), e o

movimento rotatório completa a mistura e a desintegração da cal. A temperatura ótima para a reação é de 80° a 85°C.

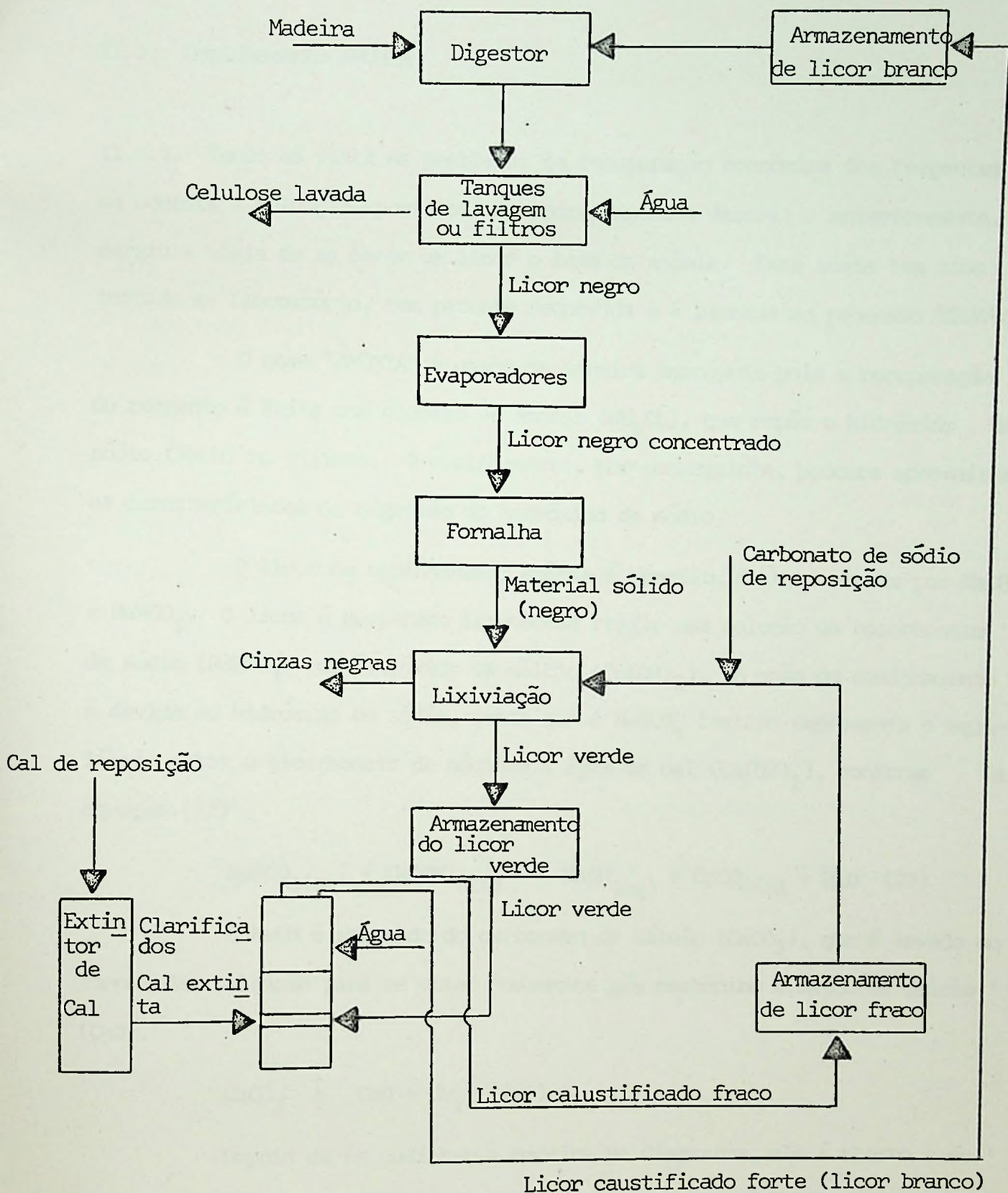
Com o objetivo de compensar as perdas de compostos de sódio nos processos de lavagem e combustão, é usual se adicionar ao licor nesta fase ' seu equivalente em forma de carbonato de sódio, de modo que tanto este carbonato, como o que provém do forno sejam caustificados juntos. Isto é preferível a se agregar hidróxido de sódio ao licor final caustificado, porque carbonato comercial é muito mais barato (mesmo admitindo-se que tem que ser caustificado). A densidade do licor nesta etapa é, em geral, de 1,10 a 1,12 (13° a 15° B_e).

(E) Sedimentação - Esta é a última etapa do processo. É a separação do hidróxido de sódio regenerado, do lodo de carbonato de cálcio. Em um método contínuo a mistura de sólido e licor flui em série por três tanques cilíndricos que funcionam do seguinte modo: (a) a sedimentação normal no primeiro ' tanque é ajudada por meio de agitadores que giram lentamente sobre o fundo ' inclinado do tanque, arrastando a matéria sólida para o centro. Desta maneira o lodo que contém uma quantidade relativamente alta de álcali é retirado da base do tanque ("corrente inferior"), enquanto que o licor caustificado , derramado em um canal que rodeia a borda superior do tanque, regressa aos tanques de armazenamento pronto para ser reutilizado nos digestores. (b) No segundo tanque, o lodo, da corrente inferior do primeiro tanque, é lavado outra vez com o licor derramado do terceiro tanque (ver adiante) e se repete o mesmo sistema de clarificação. O novo derramado e ou das lavagens seguintes são adicionados ao licor de lixiviação do forno, para poderem ser complementados com o carbonato de sódio comercial, por serem fracos, e a fim de que possam ser utilizados novamente como licor branco. (c) O lodo da corrente inferior do segundo tanque é misturado, então, com água fresca de lavagem e se deposita no fundo do terceiro tanque. Como já indicado anteriormente, o der

ramado (contendo o mais fraco dos licores caustificados) regressa ao segundo tanque, enquanto que o lodo lavado é retirado neste ponto. Pode-se recalciná-lo com o objetivo de obter-se cal para a caustificação,



mas isto não é sempre econômico em fábricas pequenas. Também pode ser empregado como material de carga para papéis não colados, ou como corretivo de solo. A recuperação global de uma fábrica moderna é de 85 a 88% do álcali originalmente usado, sendo que a eficiência da parte de caustificação do processo é em torno de 98%. A figura 5 mostra um diagrama de fluxo simplificado de um processo contínuo de recuperação.



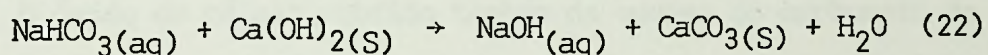
(Figura 5) - Diagrama de fluxo simplificado de um processo contínuo de recuperação.

II.3. Cozinhamento AMÔNIA

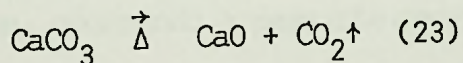
II.3.1. Tendo em vista os problemas de recuperação econômica dos reagentes e de combate a poluição apontados nos processamentos descritos anteriormente, surgiu a idéia de se obter um licor a base de amônia. Esta idéia tem sido testada em laboratório, tem patente requerida e é baseada no processo SOLVAY.

O nome "AMÔNIA" é usado de maneira imprópria pois a recuperação do reagente é feita com cloreto de amônio (NH_4Cl), que repõe o hidróxido de sódio (NaOH) no sistema. O cozinhamento, por conseguinte, procura aproveitar as características de digestão do hidróxido de sódio.

O licor de cozinhamento amônia é constituído basicamente por NaOH e NaHCO_3 . O licor é preparado fazendo-se reagir uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) com hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). A ação do cozinhamento é devida ao hidróxido de sódio, sendo que o NaHCO_3 inativo representa o equilíbrio entre o bicarbonato de sódio e a água de cal (Ca(OH)_2), conforme a equação.(22)



O NaOH é separado do carbonato de cálcio (CaCO_3), que é levado ao forno de calcário para se obter novamente gás carbônico e óxido de cálcio (CaO).

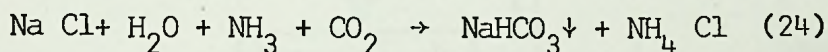


Depois de se cozinhar a madeira no digestor, ele é aberto e se faz a separação do licor negro da celulose. A celulose é lavada e segue nos trâmites normais do processo SULFATO. O licor negro vai para a caldeira de recuperação, onde também se introduz o cloreto de amônio.

Da caldeira de recuperação tira-se como produto: gás amoníaco (NH_3), cloreto de sódio (Na Cl) e água.

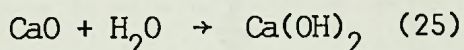
O gás amoníaco é separado e estocado em armazém apropriado. A solução restante de cloreto de sódio e água é levada a um misturador e, posteriormente esta salmoura passa para um tanque de preparação da solução de bicarbonato de sódio que será novamente utilizada na preparação do licor de cozinhamento.

No tanque de preparação do bicarbonato adiciona-se, assim, a salmoura, o gás amoníaco e o gás carbônico (obtido na queima do carbonato de cálcio, como mencionado anteriormente). Obtem-se deste modo o bicarbonato e novamente o cloreto de amônia, conforme a equação. (24)

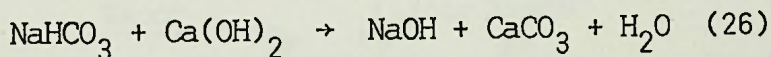


O bicarbonato é separado do cloreto de amônio, indo o primeiro para o tanque de preparação do licor, e o segundo para ser reutilizado na recuperação dos reagentes (sendo adicionado a caldeira de recuperação).

O óxido de cálcio, obtido também da queima do carbonato de cálcio, é extinto formando-se água de cal como se segue:

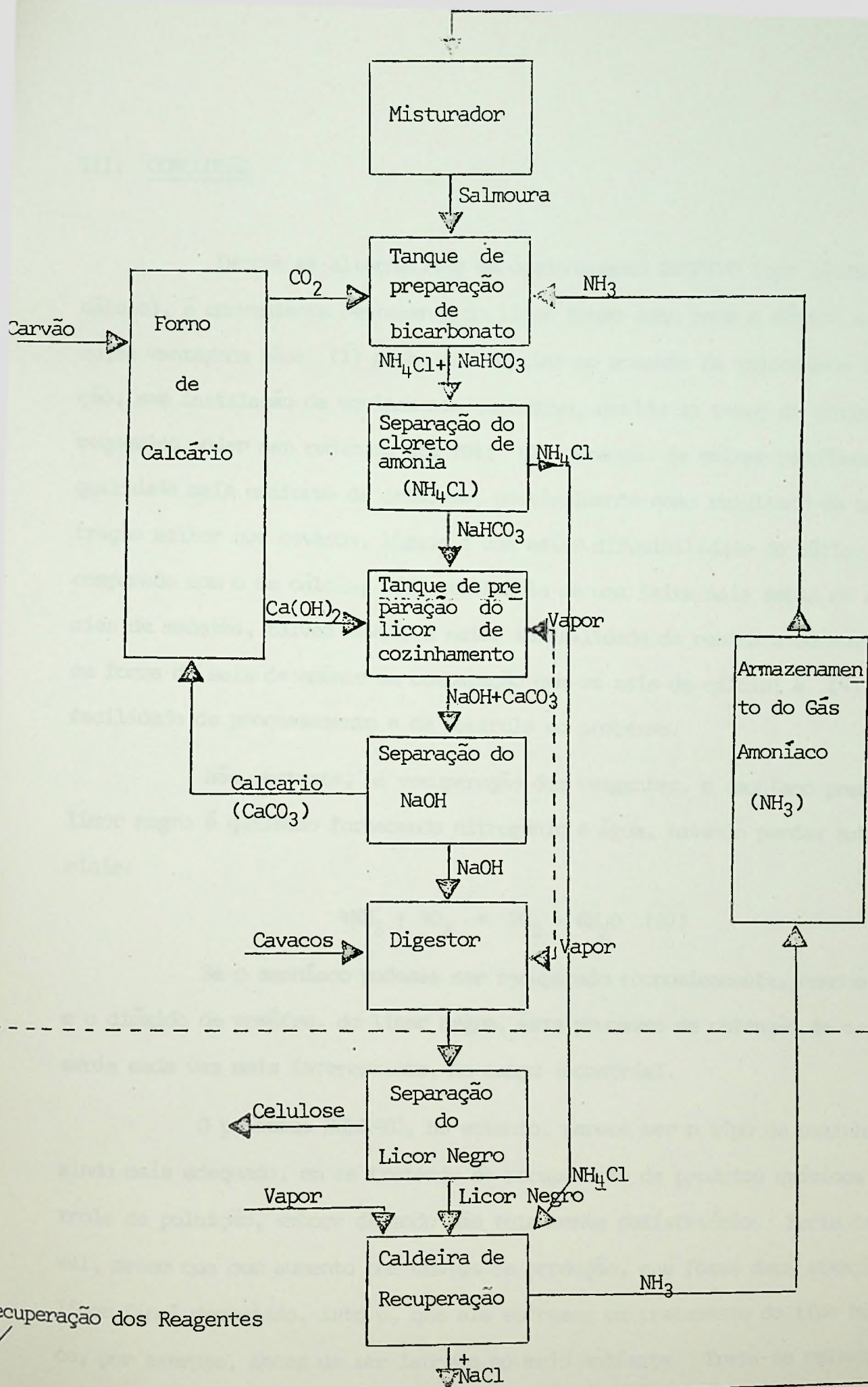


A água de cal é adicionada ao bicarbonato, no tanque de preparação do licor, ocorrendo a seguinte reação.



O carbonato é separado para ser queimado e reutilizado no processo que assim se completa.

A seguir é apresentado (figura 6) um diagrama de fluxo simplificado do processo AMÔNIA.

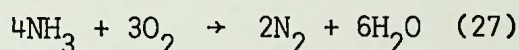


(Figura 6) - Diagrama de fluxo simplificado do processo AMONIA.

III. CONCLUSÃO

Dentre as alternativas de cozinhamento SULFITO (com bissulfito de cálcio), é conveniente destacar a do licor tendo como base o cátion amônio, cujas vantagens são: (1) ganho substancial no aumento da velocidade de produção, sem instalação de equipamento excessivo, devido ao tempo de cozinhamento requerido poder ser reduzido até 20%; (2) obtenção de melhor rendimento e qualidade mais uniforme da celulose, possivelmente como resultado de uma penetração melhor nos cavacos, ligada a uma maior difusibilidade do cátion amônio, comparado com o de cálcio; (3) utilização de uma faixa mais ampla de espécies de madeira, talvez devido a maior solubilidade da resina e outros ácidos, em forma de sais de amônio em comparação com os sais de cálcio; e (4) maior facilidade de processamento e de controle do processo.

Não obstante, na recuperação dos reagentes, o amoníaco presente no licor negro é queimado fornecendo nitrogênio e água, havendo perdas substanciais:



Se o amoníaco pudesse ser recuperado economicamente, como o calor e o dióxido de enxofre, do licor negro, este processo de obtenção de celulose seria cada vez mais interessante, no campo industrial.

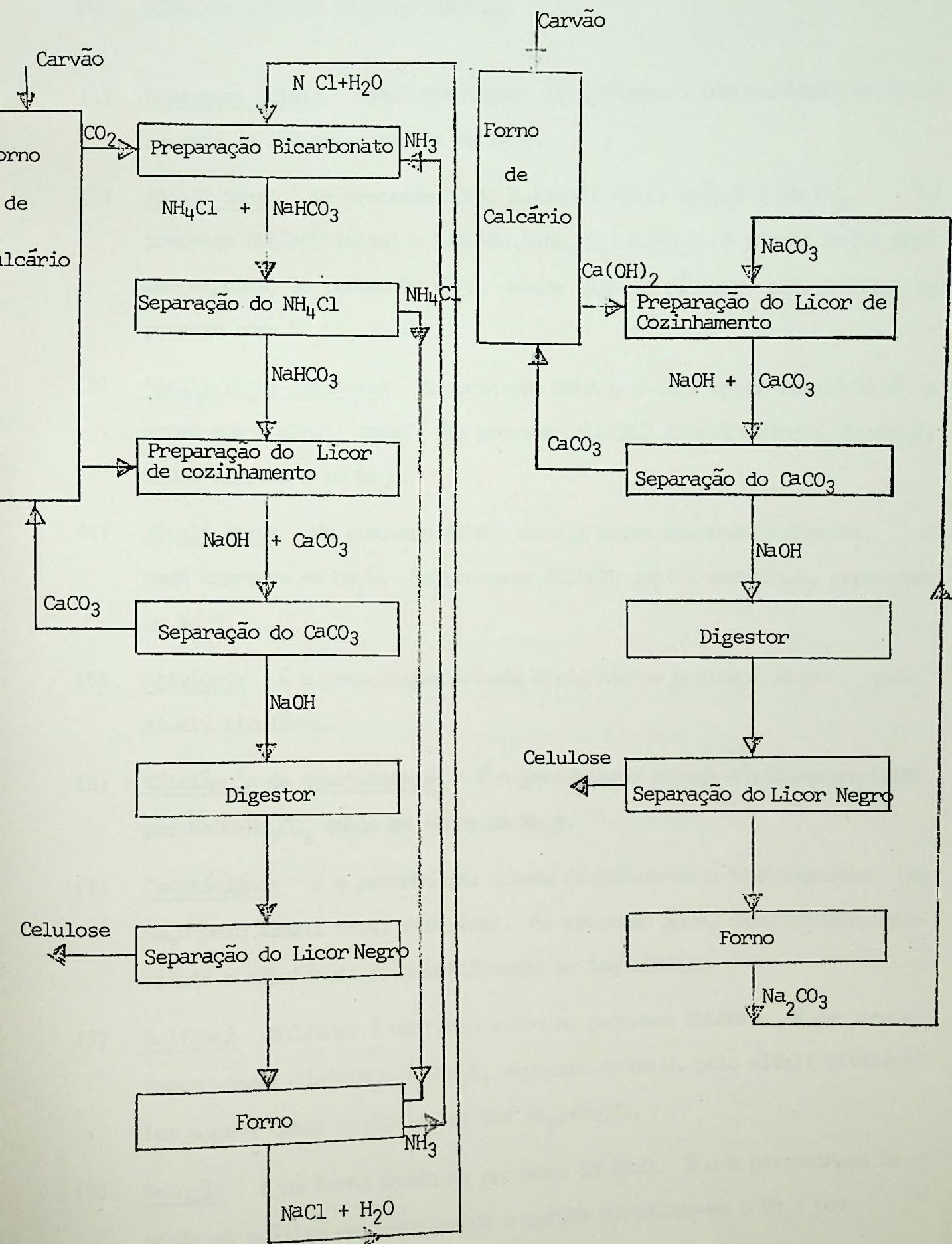
O processo SULFATO, no entanto, parece ser o tipo de cozinhamento ainda mais adequado, em se tratando de recuperação de produtos químicos e controle de poluição, embora de modo não totalmente satisfatório. Seria desejável, mesmo que com aumento nos custos de produção, que fosse dada atenção ao licor final despejado, isto é, que ele sofresse um tratamento do tipo biológico, por exemplo, antes de ser lançado no meio ambiente. Trata-se relevante - mente da preservação da flora e da fauna dos nossos lagos, rios e mares.

Comparando o processo AMÔNIA com o SODA, descritos anteriormente, podemos observar que o cozinhamento é feito da mesma maneira, ou seja, com hidróxido de sódio em ambos os casos. A diferença está nas fontes de matéria-prima para a preparação do licor de cozinhamento. No processo SODA usa-se carbonato de sódio comercial para se obter NaOH, enquanto que, no processo AMÔNIA utiliza-se cloreto de sódio, aplicando o processo SOLVAY para se obter o NaOH. Este último processo, dessa forma, parece uma complicação do processo SODA, pois aumenta o número de operações conforme pode-se observar na figura 7, que mostra comparativamente o diagrama de fluxo simplificado de cada um dos processos acima referidos.

De outra maneira, poderia se pensar em introduzir o NH_4Cl no digestor ao invés de no forno de recuperação. Isto, no entanto, baixaria o pH do licor de cozinhamento. O resultado da quantidade e da qualidade da celulose produzida deveria ser investigado experimentalmente.

PROCESSO AMÔNIA

PROCESSO SODA



(Figura 7) - Diagrama de fluxo simplificado dos processos AMÔNIA e SODA.

IV. APÊNDICE (Termos Técnicos Usados)

- (1) Reagentes Totais Reagentes totais se denomina a concentração de todos os sais de sódios expressos em Na_2O .
- (2) Alcali Total No processo SODA, o alcali total inclui o Na_2CO_3 . No processo SULFATO inclui o $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. O alcali total pode ser expresso em termos de Na_2O , embora algumas fábricas mais antigas expressam como Na_2CO_3 ou NaOH .
- (3) Alcali Total Titulável No processo SODA o alcali total titulável é o mesmo que o alcali total. No processo SULFATO inclui $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$, todos expressos em Na_2O .
- (4) Alcali Ativo No processo SODA o alcali ativo compreende somente o NaOH expresso em Na_2O . No processo SULFATO inclui $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$, expressos em Na_2O .
- (5) Atividade é a percentagem achada dividindo-se o alcali ativo pelo alcali titulável.
- (6) Eficiência de Caustificação é a percentagem achada dividindo-se NaOH por $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ambos em termo de Na_2O .
- (7) Causticidade é a percentagem achada dividindo-se o NaOH expresso em Na_2O pelo alcali total titulável. No processo SODA, causticidade, atividade e eficiência de caustificação se identificam.
- (8) Sulfidez Sulfidez é um termo usado no processo SULFATO. É uma percentagem achada dividindo-se Na_2S , expresso em Na_2O , pelo alcali titulável (em alguns casos dividindo-se por $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$).
- (9) Redução é um termo usado no processo SULFATO. É uma percentagem baseada na análise do licor verde e obtida dividindo-se o Na_2S por $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$, todos expressos em Na_2O .

- (10) Bolo de Sal não Reduzido é dado pela concentração de Na_2SO_4 no licor verde, expresso em gramas Na_2SO_4 /litro.
- (11) Consumo Químico No processo SODA é o peso de Na_2CO_3 adicionados por dia, dividido pelas toneladas de celulose seca ao ar produzida por dia.
- (12) Recuperação de Reagentes No processo SODA a recuperação de reagentes é a percentagem achada dividindo-se o álcali total no digestor menos o Na_2CO_3 no novo produto químico, pelo álcali total nos digestores de - pois de corrigir alguma mudança no licor obtido. A recuperação química é calculada da mesma maneira no processo SULFATO, substituindo-se o Na_2CO_3 pelo Na_2SO_4 .
- (13) Perdas de Reagentes pode ser expressa como: todos os itens devem ser corrigidos para quaisquer mudanças no licor obtido. a) Total: é uma percentagem achada dividindo-se o Na_2CO_3 (processo SODA) ou o Na_2SO_4 (processo SULFATO) no novo produto químico pelo álcali total no digestor, todos expressos em Na_2O . b) Perda na lavagem da celulose: percentagem achada dividindo-se o álcali total nos digestores, menos o álcali total nos evaporadores pelo álcali total nos digestores. c) Perda nos evaporadores e na cadeia: percentagem achada dividindo-se o álcali total nos evaporadores (mais Na_2SO_4 adicionado como reagente novo no processo SULFATO) menos o álcali total no licor verde pelo álcali total nos digestores. d) Perdas na recaustificação e lavagem da lama: percentagem achada dividindo-se o álcali total no licor verde, menos o álcali total no licor branco, pelo álcali total nos digestores.
- (14) Licor Verde nome aplicado ao licor constituído da solução dos produtos recuperados em água e o licor fraco preparatório para a caustificação.