

# AVALIAÇÃO DA SULFIDEZ DO LICOR BRANCO NA QUALIDADE DA CELULOSE *KRAFT*

**Autores:** Lucas Recla Lombardi<sup>1</sup>, Anne Carolini Luiz<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Klabin. Brasil

## RESUMO

A sulfidez do licor branco utilizado para cozimento é uma variável diretamente relacionada com o processo de designificação que acontece dentro do digestor. Vários estudos já comprovaram o benefício da presença do hidrossulfeto na polpação *Kraft*, embora o melhor balanço entre o ciclo de polpação química e o ciclo de recuperação seja específico e dependente de vários fatores intrínsecos a cada processo de produção. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto do aumento de sulfidez do licor branco de 30% para 32% nas propriedades físicas da polpa celulósica *Kraft* mix de eucalipto e pinus produzida na unidade de Monte Alegre da Klabin, assim como no circuito de recuperação química. O teste teve duração de três meses, no período de 5 de dezembro/2014 a 5 de março/2015. Os resultados apontaram que a maior sulfidez proporcionou aumento nas propriedades físicas da polpa celulósica, sendo o maior impacto na viscosidade da polpa *Kraft*, levando a uma elevação de 9,4%; elevação de rendimento no digestor, em que 3,2 pontos de sulfidez ocasionaram rendimento 0,7% maior e redução no consumo de óleo nos fornos de cal. As desvantagens relatadas no período são uma menor geração de vapor nas caldeiras de recuperação e maior geração de metilmercaptanas. A alteração no patamar de sulfidez de 30% para 32% representou redução no custo variável de produção, não comprometendo o andamento do ciclo de recuperação, sendo definido como a nova especificação de processo 32% de sulfidez para o licor branco de cozimento.

**Palavras-chave:** viscosidade, sulfidez, índice de tração.

## INTRODUÇÃO

O processo *Kraft* foi descoberto pelo químico Carl F. Dahl em Danzing (Alemanha), em 1879. Em sua patente, publicada em 15 de abril de 1884 – US Patent 296 935 –, substituiu o carbonato de cálcio por sulfeto de sódio. A grande vantagem foi a melhoria das propriedades de resistência da polpa (em comparação ao processo com hidróxido de sódio). A primeira fábrica de produção de celulose *Kraft* foi a Munksjö, em Jönköping (Suécia), em 1885.

A presença do sulfeto de sódio no chamado “licor de cozimento” para a polpação confere a característica única do processo *Kraft*. In-

dustrialmente, a relação do sulfeto de sódio na composição total do licor branco é chamada de “sulfidez” ou “sulfididade”.

A sulfidez do licor branco é definida como:

$$\text{Sulfidez (\%)} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}} \quad (1)$$

O licor de cozimento no processo *Kraft* é composto por uma mistura de NaOH e Na<sub>2</sub>S, diluídos em água, e compostos minoritários, inertes, gerados no ciclo de recuperação (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

A concentração desses reagentes ativos juntos é denominada “Álcali Ativo” (AA) e expressa normalmente em g/l de NaOH ou Na<sub>2</sub>O:

O enxofre do sulfeto de sódio em solução aquosa pode estar dissociado em três diferentes formas: S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup> e H<sub>2</sub>S. As três formas estão em equilíbrio e suas quantidades relativas são determinadas pelas constantes de equilíbrio, dependentes da temperatura, da força iônica e da concentração do íon hidroxila (Silva, 2001). As Equações 2, 3, 4 e 5 representam todos os estados da dissociação do sulfeto de sódio, bem como sua cinética reversa.



$$\frac{K_{\text{S}^{2-}}}{\text{HS}^-} = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{\text{S}^{2-}} \quad (3)$$



$$\frac{K_{\text{S}^{2-}}}{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]}{\text{HS}^-} \quad (5)$$

O H<sub>2</sub>S dissolvido está, ainda, em equilíbrio com o H<sub>2</sub>S na fase gasosa, de acordo com o equilíbrio:



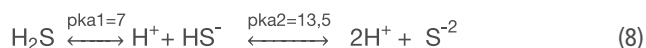
$$K_g = \frac{\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}}{\text{H}_2\text{S}} \quad (7)$$

onde [H<sub>2</sub>S]<sub>g</sub> é a concentração de H<sub>2</sub>S em mol/l no gás.

Sob condições de cozimento *kraft*, o enxofre no licor de cozimento está praticamente presente como íons hidrossulfeto, desde que o equilíbrio 2 esteja quase completamente deslocado para a direita e

a concentração do íon hidroxila seja substancialmente maior que a constante de equilíbrio  $K[\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}]$ .

A reação 4 é insignificante no cozimento *Kraft*, pois só irá ocorrer em pH inferior ao de cozimento. Segundo Gomide (1979), as reações de dissociação do sulfeto podem ser resumidas conforme o seguinte equilíbrio químico da Equação 8:



No início do cozimento *Kraft*, em virtude da alta carga de álcali ativo, o pH da solução encontra-se próximo a 14. Consequentemente, a dominância do enxofre está no estado ionizado como  $\text{S}_2^{2-}$ ; mas, à medida que o cozimento progride, o  $\text{OH}^-$  é consumido em reações com os componentes da madeira e o  $\text{S}_2^{2-}$  é hidrolisado em  $\text{HS}^-$  e  $\text{OH}^-$ , que também vão reagir com a madeira; assim, ao fim da polpação, quase todo  $\text{S}_2^{2-}$  foi hidrolisado em hidrossulfeto ( $\text{HS}^-$ ) e hidroxila ( $\text{OH}^-$ ).

Como mostra a reação 2, parte do sulfeto de sódio gera um íon hidroxila. Para facilitar o controle de álcali aplicado no cozimento, utiliza-se o "Álcali Efetivo" (AE), expresso como:



Em estudos em que há variação da sulfidez, é preciso estar atento, também, para o fato de que a concentração dos íons  $\text{OH}^-$ , advindos do hidróxido de sódio e do sulfeto de sódio, deve permanecer constante para não mascarar seu efeito. Para isso, a prática mais comum é fixar a carga de álcali efetivo, ou seja, a concentração dos íons  $\text{OH}^-$ , e variar somente a concentração de íons  $\text{HS}^-$ .

O sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) presente no licor branco é responsável pela melhor seletividade do cozimento, que eficientemente degrada a lignina e limita o ataque aos carboidratos pelos íons  $\text{OH}^-$  (RYDHOLM, 1965 apud SILVA F. J., 2001).

O aumento da sulfidez do licor branco resulta em uma taxa de deslignificação mais rápida, aumento na preservação de hemiceluloses,

maior rendimento na polpação e melhores propriedades de resistência da fibra. Segundo Gomide (1979), acima de 30% de sulfidez os benefícios são mínimos.

A Figura 1, conforme apresentado por Gomide (2012), mostra o impacto da sulfidez no rendimento da polpação para diferentes números kappa e em diferentes temperaturas de cozimento.

Observa-se que o referenciado autor genericamente indica para madeira do gênero de *Pinus* resultados de rendimento crescentes quando partindo de sulfidez de 5% até 30%, sendo o mesmo comportamento apontado para madeira de folhosas (Birch) com kappa de polpa marrom no valor de 25.

Além disso, observando-se o efeito da temperatura na polpação *Kraft* de polpa de *Pinus*, a Figura 1 reforça que em sulfidez de 20% as perdas de rendimento para cozimento à temperatura de 175 °C são mais acentuadas que para cozimentos com 40% de sulfidez nessa mesma condição de temperatura, ou seja, ressalta-se a preservação de hemiceluloses com a maior presença do hidrossulfeto no licor de cozimento.

Tran e Villaruel (2015) mencionam que na área de Recuperação Química as vantagens de se trabalhar com alta sulfidez são: menor requerimento da caustificação e fornos de cal, aumento da fluidez do *smelt* e redução do teor de cloreto no ciclo de licor. As desvantagens, por sua vez, são: aumento da corrosividade do licor, maior emissão de gases malcheirosos e redução da produção de vapor nas caldeiras de recuperação. Além desses pontos, o aumento da sulfidez pode provocar maior emissão de  $\text{SO}_2$  nas caldeiras de recuperação.

Em *benchmarking* realizado com as principais produtoras de celulose do Brasil, o objetivo de sulfidez do licor branco pode variar conforme produto, problemas sociais associados às emissões de metilmercaptanas ou mesmo capacidade de reposição de sulfato de sódio no processo. De modo geral, os valores variam entre 25% e 35%.

Outros fatores explanados pela literatura ressaltam que o aumento de sulfidez aumenta a fluidez do *smelt*, isso reduz as ocorrências de fluxo excessivo de *smelt* para as bicas da caldeira, favorecendo a fragmentação e posterior dissociação no tanque de dissolução

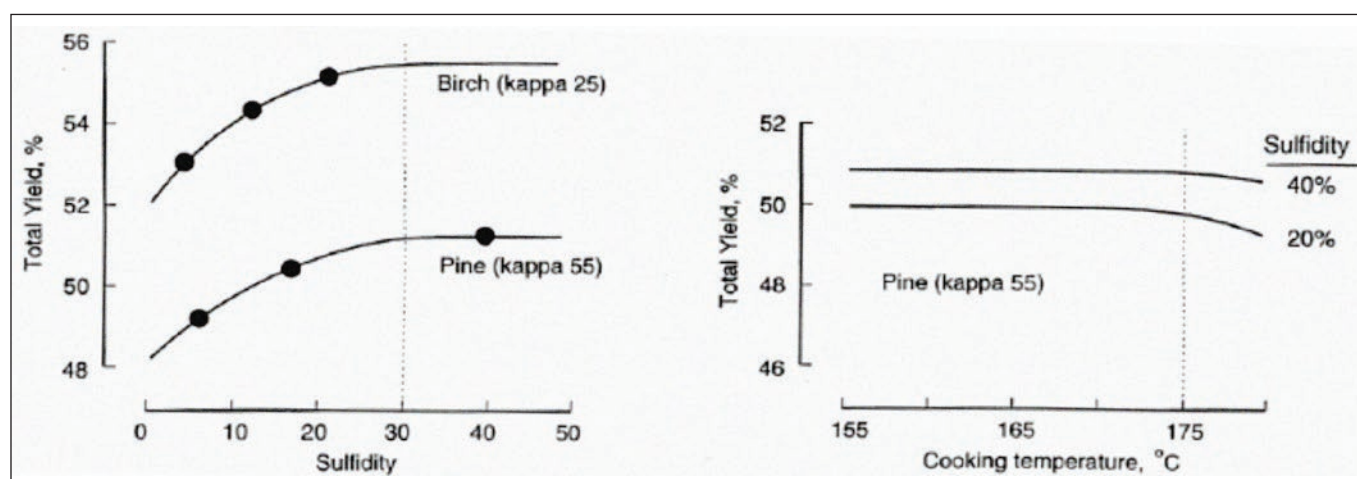


Figura 1. Impacto da sulfidez do licor branco no rendimento de polpação

(TRAN e VILLARROEL 2015). Outro fator destacado por Tran e Vilarroel (2015) relaciona-se à menor admissão de cloreto no ciclo de recuperação, uma vez que a reposição de sódio via hidróxido de sódio é menor, sendo o hidróxido de sódio uma grande fonte de admissão de cloretos.

Wensley e Champagne (1999), contudo, ressaltam a maior corrosividade de licores com maior sulfidez. Em seu estudo, o aumento de 30% para 40% na sulfidez implicou aumento de 20% na taxa de corrosão do aço-carbono.

O presente trabalho teve o objetivo de avaliar o impacto do aumento de sulfidez do licor branco de 30% para 32% nas propriedades da celulose *Kraft* composta pelo *mix* de fibras de eucalipto e pinus, assim como no circuito de recuperação química da unidade da Klabin – Monte Alegre.

## MÉTODOS

O período de teste realizado foi entre 5 de dezembro de 2014 e 5 de março de 2015.

Os métodos utilizados na coleta de dados dos resultados estão dispostos na Tabela 1.

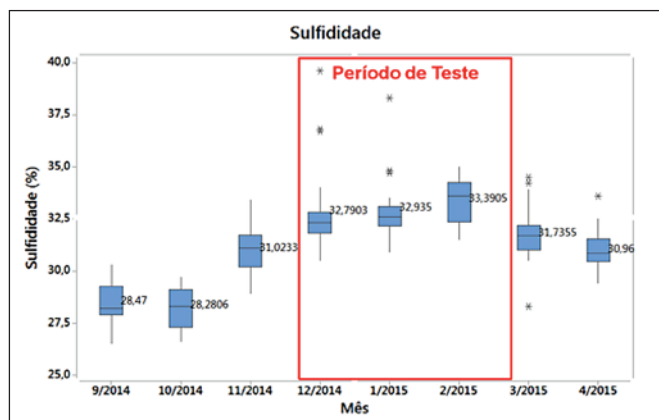
**Tabela 1.** Métodos aplicados

Análises	Metodologia
Gramatura	TAPPI 410 om-08
Sulfidez	TAPPI T 624
Índice de rasgo	TAPPI 414 om-04
Índice de tração	TAPPI 494 om-01
Elongamento	TAPPI 494 om-01

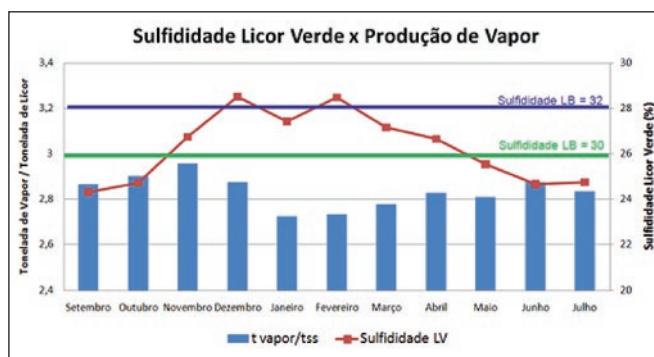
Para análise estatística dos resultados foi utilizado o *software* Minitab 17, aplicando equações múltiplas de regressão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para análise do comportamento da sulfidez do licor branco, a Figura 2 traz os resultados mensais, bem como sua variabilidade.



**Figura 2.** Sulfidez do licor branco – setembro/2014 – abril/2015



**Figura 3.** Produção específica de vapor nas caldeiras de recuperação Vs sulfidez do licor verde

Observa-se que no período de teste de dezembro/2014 a fevereiro/2015 a mediana dos resultados de sulfidez ficaram próximos a 33%. Além disso, outra boa referência é o período de setembro e outubro/2014, em que se trabalhou com medianas próximas a 28%. A variabilidade dos dados no período de teste também não diferiram significativamente dos demais meses do ano.

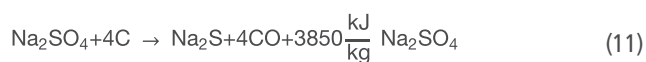
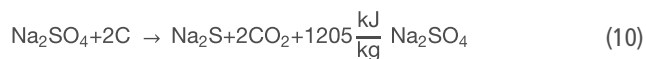
Com base nesses resultados de sulfidez do licor branco de cozimento, a Figura 3 apresenta o impacto dessa variável na geração de licor vapor nas caldeiras de recuperação.

Observou-se que com o aumento da sulfidez, temos menor geração de vapor. Tecnicamente, essa redução está associada a dois fatores:

redução do poder calorífico do licor negro devido à redução do teor de orgânicos do licor (menor solubilização de carboidratos);

menor disponibilidade de energia para geração de vapor, uma vez que a reação de redução do sulfato de sódio a sulfeto de sódio é endotérmica.

Mokfienski (2012) resalta alguns fatores que influenciam na geração de vapor na caldeira de recuperação. Abaixo apresentamos a equação de redução do sulfato de sódio descrita pelo autor.



O autor resalta ainda que a reação carbono/sulfato depende da temperatura, dobrando o consumo energético a cada 40 °C de aumento. Na ausência da fonte de calor, essa reação pode comprometer a temperatura de fornalha.

Nesse trabalho, verificou-se uma redução de 0,08t vapor/tss, representando mensalmente 7.100 toneladas de vapor a menos. Inevitavelmente, esse balanço de vapor seria suprido via caldeira de força, o que gera a demanda de 3 mil toneladas de biomassa/mês.

Outra variável a ser destacada no processo de recuperação química é o consumo de óleo para calcinação da lama de cal. Na Figura 4 está ordenado o aumento da sulfidez e seu referente consumo médio de óleo no forno de cal.

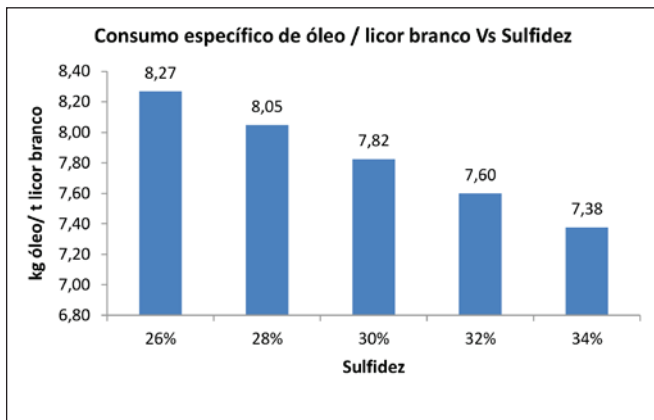


Figura 4. Consumo específico de óleo no forno de cal para produção de licor branco

A produção da lama de cal é uma variável diretamente associada à sulfidez do processo, uma vez que maior sulfidez implica menor teor de carbonato de sódio no licor verde. Assim, o consumo de óleo é reduzido em virtude da menor disponibilidade de lama de cal destinada à queima e consequente recuperação no ciclo.

Os resultados do impacto do aumento da sulfidez na polpa celulósica foram significativamente superiores para a variável "viscosidade".

A Figura 5 mostra a relação entre aumento de viscosidade da polpa marrom, *mix* de fibra curta e fibra longa.

O aumento de sulfidez de 28% para 32% contribuiu para um aumento de 9,5% na viscosidade da polpa marrom (K1) de 850 para 930cm<sup>3</sup>/g.

Além da viscosidade da celulose, as propriedades físicas da polpa não refinada também foram analisadas. A Figura 6 mostra a relação entre índice de tração da polpa marrom e a sulfidez do licor branco, ressaltando o comportamento das curvas de ajuste polinomial de regressão.

A análise de regressão multivariável envolveu as principais variáveis que conduzem a deslignificação no digestor e podem influenciar na qualidade final da polpa celulósica. Surpreendentemente, anali-

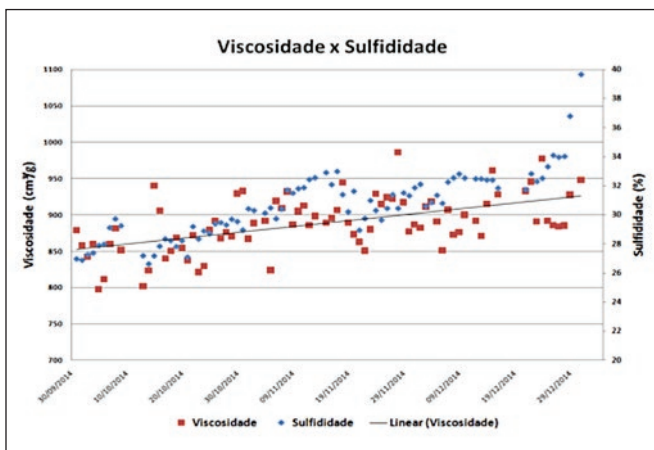


Figura 5. Comportamento da viscosidade da celulose marrom com o aumento da sulfidez do licor branco

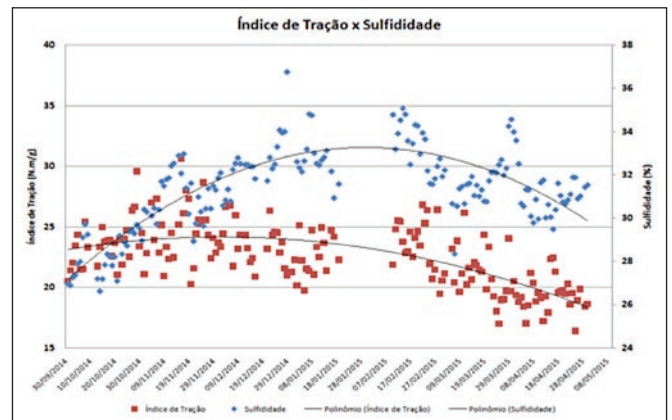


Figura 6. Comportamento do índice de tração da polpa marrom com as variações de sulfidez do licor branco

sando apenas quatro variáveis (sulfidez, álcali aplicado, densidade aparente dos cavacos e dosagem e vapor de baixa pressão), foi obtido índice de correlação de 51,06%, ou seja, em um processo complexo de reações de deslignificação passíveis de diferentes interferências de processo, o mapeamento de quatro variáveis-chave contribui para decisões mais assertivas na tomada de decisão quando o foco recai na qualidade da polpa marrom.

O rendimento do digestor também foi analisado com o aumento da sulfidez no período de teste. A avaliação foi realizada por meio do consumo específico de cavacos para produção de celulose. De forma geral, observou-se redução da demanda de cavacos para a mesma produção de celulose, motivada pelo aumento da sulfidez e mantendo os mesmos valores de número kappa do cozimento. Abaixo a Figura 7 ilustra o comportamento da variável consumo de cavacos *versus* sulfidez.

A análise mostrou que o aumento de 3,2% de sulfidez no licor branco implicou redução do consumo de cavacos para produção de celulose, representando 0,7% de incremento de rendimento bruto. Esse incremento responde por cerca de 15 mil toneladas de madeira economizadas anualmente. Os resultados apresentados corroboram com Gomide (2012), principalmente na variável temperatura de cozimento, visto que, para o processo de produção de Monte Alegre, o

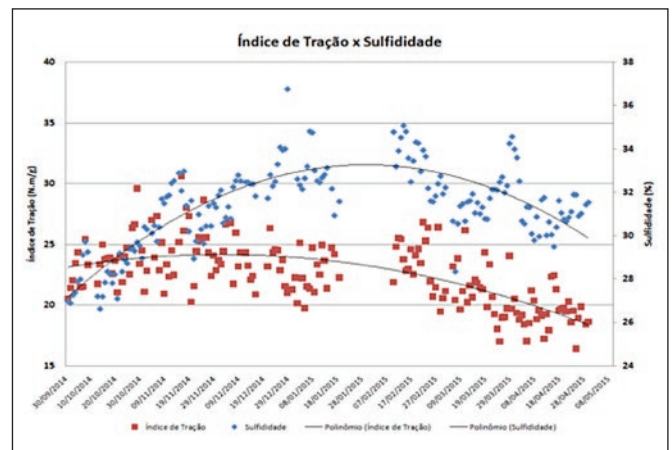


Figura 7. Consumo específico de cavacos para produção de celulose marrom *versus* sulfidez do licor branco

digestor em estudo trabalha com temperatura de cozimento da ordem de 174 °C, ou seja, alta temperatura, potencialmente prejudicial para a manutenção de hemiceluloses e a qualidade da polpa. Dessa forma, a maior sulfidez do licor branco assegura melhores índices de rendimento e qualidade, conforme apresentados nas Figuras 5, 6 e 7.

## CONCLUSÃO

A elevação de sulfidez de 30% para 32% do licor branco proporcionou os seguintes benefícios:

- aumento nas propriedades físicas da fibra não branqueada, principalmente nas variáveis associadas a viscosidade e índice de tração;
- maior rendimento no digestor: 3,2 pontos aumentaram o rendimento em 0,7%, o que implica menor custo de produção.

Embora não mensurado pelo trabalho, conceitualmente é referen-

ciado que a sulfidez elevada aumenta a corrosividade do licor negro e aumento na geração de metilmercaptanas.

Outro ponto a ser destacado é que o aumento da sulfidez está associada à reposição de sulfato de sódio, o qual atua como *make-up* de sódio também. Esse *make-up* indireto proporcionou economia em custo de reposição com hidróxido de sódio, mas essa variável é associada aos preços intrínsecos de cada unidade fabril.

Diante dos resultados apresentados, o objetivo de sulfidez do licor branco na unidade de Monte Alegre passou de 30% para 32% a partir do dia 20 de julho de 2015.

## AGRADECIMENTOS

À Klabin, pelo apoio na realização do trabalho e na concessão das informações para compartilhamento. ■

## REFERÊNCIAS

1. Silva, F. J. "Impactos da sulfidez e adição de antraquinona nas emissões de metilmercaptana nas características e na branqueabilidade de polpas Kraft de Eucalyptus", *Tese (Mestrado em Ciência Florestal)*, Universidade Federal de Viçosa, 129 p. Viçosa. (2001)
2. Gomide, J. L. "Polpa de celulose: química dos processos alcalinos de polpação", Universidade Federal de Viçosa, 50 p. (1979)
3. Gomide, J. L. "Tecnologia e química da produção de celulose", Universidade Federal de Viçosa, notas de aula. 250 p. Viçosa. (2012)
4. Tran, H.; Villaroel, R. "Operational challenges in energy and chemical recovery in Kraft pulp mills", in *VII International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, p. 26-29. Maio, 2015 - Vitória, Brasil. (2015)
5. Technical association of the pulp and paper industry. *Tappi Standard Methods*, Atlanta. (1993) (1996) (2000)
6. Mokfienski, A. "Ciclo de Recuperação Química do Processo Kraft", Universidade Federal de Viçosa, notas de aula, 192 p. Viçosa. (2012)
7. Wensley, A.; Champagne, P. Effect of sulfidity on the corrosivity of white, green and black liquors, in *Conference NACE Corrosion*, San Antonio, USA. (1999)



## ABTCP 2017 - 50.º CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL/TRABALHOS MELHOR AVALIADOS ABTCP 2017 - 50TH PULP AND PAPER INTERNATIONAL CONGRESS/BEST PAPERS

SESSÃO TÉCNICA/ TEMÁTICA	AUTOR	TÍTULO EM PORTUGUÊS	TÍTULO EM INGLÊS	FORMA DE APRESENTAÇÃO
SESSÃO TÉCNICA DE CELULOSE	GABRIEL MORGAN DA SILVA	OTIMIZAÇÃO EM PLANTAS DE BRANQUEAMENTO COM TECNOLOGIAS DE MEDIÇÕES INOVADORAS COM SISTEMA DE CONTROLE AVANÇADO DE PROCESSOS	BLEACH PLANT OPTIMIZATION UTILIZING INNOVATIVE MEASUREMENT TECHNOLOGIES COUPLED WITH ADVANCED PROCESS CONTROL SYSTEM	ORAL
SESSÃO TÉCNICA PAPEL	ANDREW FINDLAY	IMPACTO DA SUPERFÍCIE DE ENERGIA LIVRE NAS PROPRIEDADES DO PAPEL E NA CAPACIDADE DE IMPRESSÃO OFF-SET	IMPACT OF SURFACE FREE ENERGY ON PAPER PROPERTIES AND OFFSET PRINTABILITY	ORAL
SESSÃO TÉCNICA PAPEL	AFONSO HENRIQUE TEIXEIRA MENDES	PERFIL DE ESTABILIDADE DIMENSIONAL DE PAPEL REPROGRÁFICO FORMADO EM CONDIÇÃO DE ALTA RAZÃO MD-CD DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	DIMENSIONAL STABILITY PROFILE OF COPY PAPER FORMED IN HIGH MD-CD TENSILE STRENGTH RATIO CONDITION	ORAL
SESSÃO TÉCNICA DE CELULOSE	MARIA EMILIA DRUMMOND BLONSKI	ANÁLISE DE DISTÚRBIOS DE COMPACTAÇÃO DE CAVACOS DE EUCALIPTO EM UM DIGESTOR CONTÍNUO COMPACT COOKING G2	COMPACTION DISTURBANCE ANALYSIS OF EUCALYPTUS CHIPS IN A COMPACT COOKING G2 CONTINUOUS DIGESTER	ORAL
SESSÃO TÉCNICA PAPEL	FABRICIO NICOLAO	PROPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO DE MELHORIAS DE PROCESSO COM BASE NO MÉTODO MASP: ESTUDO DE CASO EM UMA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE DO ESTADO DO PARANÁ	PROPOSITION AND IMPLEMENTATION OF PROCESS IMPROVEMENTS BASED ON THE MASP METHOD: CASE STUDY IN A PULP AND PAPER COMPANY IN PARANÁ STATE	ORAL
SESSÃO TÉCNICA DE CELULOSE	THANH TRUNG	MEDIÇÕES AVANÇADAS DE KAPPA ATLINE COM NIR-ESPECTROSCÓPIA PARA OTIMIZAÇÃO DE FIBRELINA	ADVANCED ATLINE KAPPA MEASUREMENTS WITH NIR-SPECTROSCOPY FOR FIBRELINA OPTIMIZATION	ORAL
SESSÃO TÉCNICA DE CELULOSE	MARCUS VINÍCIUS GOMES VELOSO	AVALIAÇÃO DA REINTRODUÇÃO NA LINHA DE FIBRAS DOS REJEITOS GERADOS NAS ETAPAS DE DEPURAÇÃO DA POLPA NÃO BRANQUEADA	REINTRODUCTION EVALUATION OF REJECTS GENERATED IN THE UKP STAGES	ORAL
SESSÃO TÉCNICA PAPEL	MARIA ELISA MARCIANO MARTINEZ	MAPEAMENTO DAS TECNOLOGIAS DO SETOR DE CELULOSE E PAPEL POR MEIO DE DOCUMENTOS PATENTÁRIOS DEPOSITADOS NO BRASIL NO PERÍODO DE 2009 A 2013	TECHNOLOGY MAPPING OF THE PULP AND PAPER SECTOR USING PATENT DOCUMENTS DEPOSITED IN BRAZIL BETWEEN 2009 AND 2013	ORAL
SESSÃO TEMÁTICA FLORESTAL	JORGE LEPIKSON NETO	EFEITOS A LONGO PRAZO DA SUPLENÇÃO DE FLAVONÓIDES NA FORMAÇÃO DA MADEIRA EM EUCALIPTO	LONG-TERM EFFECTS OF FLAVONOID SUPPLEMENTATION ON EUCALYPTUS CELL WALL FORMATION	POSTER
SESSÃO TÉCNICA DE CELULOSE	LEONARD DE ALMEIDA BATISTA	INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE COZIMENTO NA BRANQUEABILIDADE DA POLPA MARROM – UMA NOVA ABORDAGEM	INFLUENCE OF COOKING CONDITIONS ON PULP BLEACHABILITY - A NEW APPROACH	ORAL