



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Estudo Sistemático da Queda de Filtrabilidade de uma Planta de Caustificação: Estudo de Caso

*Autor: Vinicius Agiova Rodrigues*

*Orientador: Edson Cordeiro do Valle*

*Coorientador: Arthur Vinicius Costa*

Porto Alegre, setembro de 2023



Autor: Vinicius Agiova Rodrigues

# Estudo Sistemático da Queda de Filtrabilidade de uma Planta de Caustificação: Estudo de Caso

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de Bacharel em Engenharia  
Química*

Orientador: Edson Cordeiro do Valle

Coorientador: Arthur Vinicius Costa

Banca Examinadora:

Professor Doutor, Pedro Juarez Melo, UFRGS

Engenheira de Processos, Luiza Cordeiro Roim, CMPC

Porto Alegre

2023

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, pelo dom da vida, esta repleta de mistérios, belezas e desafios. E por me proteger dos males do mundo.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Edson Cordeiro do Valle e Eng. de Processos Arthur Vinicius Costa, pelo empenho em me auxiliar na construção deste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho, em especial, Ronaldo Lesnik, Tiago Ávila, Ângelo Porto, Luiza Roim e Pedro Irigoyen, por confiarem no meu trabalho e se preocuparem com o meu desenvolvimento.

Aos meus colegas de faculdade, que junto comigo, trilharam momentos desafiadores, em especial durante a pandemia, porém mantiveram-se resilientes diante as adversidades. Também, aos momentos alegres que tivemos em festas, bares, filas quilométricas do RU e transportes lotados.

A minha namorada, Nathália Colle, que me apoiou a cada segundo nesta reta final e nunca permitiu que eu duvidasse do meu potencial.

Aos meus pais, que através de muito sacrifício, me educaram e deram o seu melhor para inserir o seu único filho na melhor universidade do Rio Grande do Sul. Abdicando de muitos luxos que poderiam ter, cunharam em minha alma o valor da dedicação, do respeito, do amor e da empatia. Mesmo longe de casa, carregou-os em meu coração, Volnei e Gisele.

*“A vida é como uma caixa de bombons, você nunca sabe o que vai encontrar.”* - Forrest Gump

## RESUMO

O forno de cal é um equipamento essencial dentro do processo de caustificação para manter o ciclo de recuperação química no processo Kraft. Contudo, quando o processo de caustificação é comprometido por manutenção não programada do forno de cal, cal virgem é inserido para atender o balanço de massa em substituição à cal produzida pelo forno de cal provendo a continuidade da produção de licor branco. O objetivo deste trabalho foi a investigação das possíveis causas que promoveram a queda de filtrabilidade na lama de cal durante a parada não programada do forno de cal por queda de refratário isolante que durou 8 dias. O diagrama de causa e efeito foi utilizado como ferramenta metodológica, a qual possibilitou o mapeamento das fontes responsáveis pelo problema, assim como oportunidades de melhorias nas operações da fábrica. Os principais resultados obtidos através da metodologia mostraram que a cal virgem dosada durante o evento estava contaminada com fósforo, o que ocasionou a redução de filtrabilidade. Em paralelo, a geração de *grits*, um resíduo gerado na unidade, aumentou aproximadamente 5 vezes, reforçando a hipótese de contaminantes na cal virgem dosada. Além disso, a lavagem da torta no filtro de lama e no filtro de licor branco apresentou dificuldades em seu histórico de remoção do álcali residual, fator que culminou para valores menores de filtrabilidade, dado o acúmulo de inertes ao avançar dos ciclos de recuperação. Não obstante, durante o evento, o controle da reação de caustificação oscilou em maior frequência, efeito observado pelo aumento do desvio padrão nos parâmetros de processo: álcali total titulável, eficiência de caustificação, álcali efetivo e sulfididade. A fábrica também sofreu uma redução da concentração média de álcali total titulável durante o evento o que resultou no deslocamento da reação para o lado dos reagentes promovendo uma maior concentração de  $\text{Ca(OH)}_2$  circulante no sistema. Ademais, sugestões de monitoramento e controle foram propostas para mitigar os efeitos em eventuais paradas do forno de cal, tais como: aumento do álcali total titulável para próximo do limite superior visando o deslocamento da reação para o lado dos produtos; o aumento na frequência de análise dos contaminantes presentes na cal virgem adicionada ao sistema; a adição de análises de álcali residual nas tortas formada nos filtros de licor verde para mapeamento de eficiência na lavagem das tortas. Por fim, a análise da queda de filtrabilidade realizada com o uso do diagrama de causa e efeito foi bem-sucedida.

**Palavras-chave:** *filtrabilidade, lama de cal, caustificação, forno de cal*

## ABSTRACT

The lime kiln is essential equipment within the causticizing process to maintain the chemical recovery cycle in the Kraft process. However, when the causticizing process is compromised by unscheduled maintenance of the lime kiln, quicklime is inserted to meet the mass balance in place of the lime produced by the lime kiln, providing continuity in the production of white liquor. The objective of this work was to investigate the possible causes that promoted the drop in filterability in the lime slurry during the unscheduled shutdown of the lime kiln due to the fall of an insulating refractory that lasted 8 days. The cause and effect diagram was used as a methodological tool, which made it possible to map the sources responsible for the problem, as well as opportunities for improvements in factory operations. The main results obtained through the methodology showed that quicklime dosed during the event was contaminated with phosphorus, which caused a reduction in filterability. In parallel, the generation of grits, a residue generated at the unit, increased approximately 5 times, reinforcing the hypothesis of contaminants in the dosed quicklime. In addition, washing the cake in the lime mud filter and in the white liquor filter presented difficulties in its history of removing residual alkali, a factor that culminated in lower filterability values, given the accumulation of inerts as the recovery cycles progressed. However, during the event, the control of the causticizing reaction oscillated more frequently, an effect observed by the increase in the standard deviation in the process parameters: total titratable alkali, causticizing efficiency, effective alkali and sulfidity. The factory also suffered a reduction in the average concentration of total titratable alkali during the event, which resulted in the reaction shifting to the reagent side, promoting a higher concentration of  $\text{Ca(OH)}_2$  circulating in the system. Furthermore, monitoring and control suggestions were proposed to mitigate the effects of eventual lime kiln stoppages, such as: increasing the total titratable alkali close to the upper limit, aiming at shifting the reaction towards the products side; the increase in the frequency of analysis of contaminants present in quicklime added to the system; the addition of analyzes of residual alkali in the cakes formed in the green liquor filters to map the efficiency in washing the cakes. Finally, the filterability drop analysis performed using the cause and effect diagram was successful.

**Keywords:** *filterability, lime mud, causticizing, lime kiln*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Maiores produções mundiais de celulose no ano de 2021.....	1
Figura 2: Visão geral de uma fábrica de celulose para o processo Kraft.....	2
Figura 3: Produtos gerados em cada etapa do ciclo de recuperação. ....	4
Figura 4: Fluxograma planta de caustificação. ....	5
Figura 5: Curva de Goodwin .....	6
Figura 6: Apagador e caustificadores em série em uma planta de caustificação. ....	6
Figura 7: Forno rotativo para indústria de celulose. ....	7
Figura 8: Filtro rotativo a vácuo.....	10
Figura 9: Filtro tambor à esquerda para remoção de dregs e filtro a disco de lama de cal à direita.....	10
Figura 10: Experimento realizado por Darcy .....	11
Figura 11: Coeficiente de permeabilidade para dados tipos de solo.....	12
Figura 12: Diagrama de Ishikawa.....	12
Figura 13:Evidências de alta temperatura no casco do forno de cal. ....	15
Figura 14: Fluxograma do processo sem a operação do forno de cal e pontos amostragens de lama de cal.....	15
Figura 15: Total em m <sup>3</sup> de licor filtrado por campanha para cada PDG.....	16
Figura 16: Medição da filtrabilidade na lama de cal. ....	16
Figura 17: Diagrama de causa e efeito aplicado ao problema de baixa filtrabilidade na lama de cal.....	18
Figura 18: Fluxograma de processo com pontos de investigação destacados. ....	18
Figura 19: Geração de <i>dregs</i> e <i>grits</i> entre fevereiro e abril de 2023. ....	20
Figura 20: Análise de decantação.....	21
Figura 21: Análises de decantação da lama de cal no apagador.....	22
Figura 22: Análises de decantação da lama de cal no terceiro caustificador. ....	22
Figura 23: Análises de álcali residual em base NaOH na torta do filtro PDW. ....	23
Figura 24: Análises de álcali residual em base NaOH na torta do filtro LMCD. ....	23
Figura 25: Estratégia de controle da reação de caustificação.....	24

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Elementos da lama de cal para uma fábrica típica de celulose.....	9
<b>Quadro 2:</b> Termos característicos para análise dos licores.....	9
<b>Tabela 3:</b> Valores característicos do licor para planta estuda.....	14
<b>Tabela 4:</b> Valores de filtrabilidade na lama de cal durante os primeiros dias de parada não programada.....	17
<b>Tabela 5:</b> Inertes presentes na lama de cal após o LMCD.....	19
<b>Tabela 6:</b> Dados históricos da geração de <i>dregs</i> e <i>grits</i> . ....	19
<b>Tabela 7:</b> Valores históricos dos parâmetros de qualidade do processo.....	21
<b>Tabela 8:</b> Variáveis de entrada para cenários distintos de ATT, EC com sulfididade em 30%. 25	
<b>Tabela 9:</b> Variáveis de Saída para os respectivos cenários discutidos anteriormente.....	25

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PDW	Pressure Disc White – Filtro de Licor Branco
PDG	Pressure Disc Green – Filtro de Licor Verde
LMCD	Lime Mud Compressed Disc – Filtro de Lama de Cal
SDCD	Sistema Digital de Controle Distribuído
ATT	Álcali Total Titulável
AE	Álcali Efetivo
AA	Álcali Ativo
S	Sulfididade ou Sulfidez
EC	Eficiência de Caustificação
Tq	Tanque
ADt	Air dried ton – Tonelada de Celulose Seca ao Ar
PNP	Parada Não Programada
NaOH	Hidróxido de sódio
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de sódio
CaO	Óxido de cálcio
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de cálcio
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de cálcio
H <sub>2</sub> O	Água
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de sódio
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tiossulfato de sódio
MgO	Óxido de Magnésio
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de Silício
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Alumínio
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Ferro III
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de Fósforo
Na <sub>2</sub> O	Óxido de Sódio
K <sub>2</sub> O	Óxido de Potássio
SO <sub>3</sub>	Óxido Sulfúrico
GN	Gás Natural

## SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Processo Kraft	3
2.2	Caustificação e Forno de Cal	5
2.2.1	Problemas Operacionais	8
2.3	Termos Padronizados Processo Kraft	9
2.4	Filtração	10
2.5	Lei de Darcy	11
2.6	Diagrama de Ishikawa	12
3	Estudo de Caso	14
3.1	Particularidades da Planta Estudada	14
3.2	Parada Não Programada	14
4	Resultados e Discussão	19
4.1	Inertes na Cal Virgem	19
4.2	Controle da Reação de Caustificação	20
4.3	Lavagem da Camada nos Filtros	23
4.4	Sugestões de Monitoramento e Controle	24
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	26
	REFERÊNCIAS	27
	ANEXO A	29

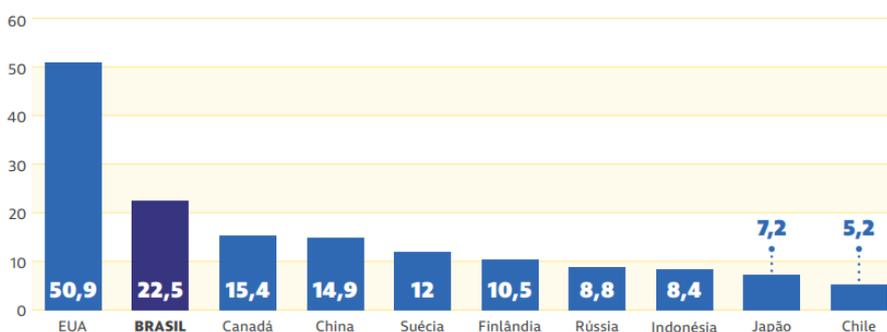
## 1 Introdução

No ano de 2021, a produção brasileira de celulose cresceu cerca de 7,4% em relação ao período anterior. O Brasil mantém a segunda posição como maior produtor de celulose mundial totalizando 22,5 milhões de toneladas, enquanto que os Estados Unidos lideram o placar produzindo 50,9 milhões de toneladas. Mesmo em 2021, ano de recuperação econômica de muitos países impactados pela Covid-19, quase 70% de toda produção brasileira foi destinada ao mercado externo. O mercado doméstico, por sua vez, foi responsável pelo consumo de 6,8 milhões de toneladas, refletindo um aumento de 30% em relação ao mesmo período (IBÁ, 2022).

Figura 1: Maiores produções mundiais de celulose no ano de 2021.

### Principais produções mundiais de celulose (milhões de toneladas)

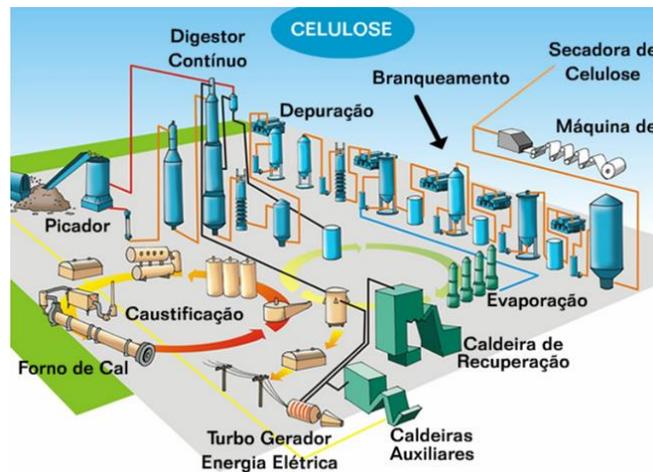
Elaboração: FGV IBRE | Fonte: FAO (2020) e Ibá



Fonte: IBÁ, 2022.

Para garantir tamanho volume de produção de celulose de forma competitiva, o processo Kraft é utilizado entre as indústrias. Ele pode ser dividido em dois ciclos: linha de fibras e recuperação química do licor negro, resíduo líquido efluente da digestão termoquímica da madeira. Dentro do ciclo de recuperação química do licor negro, a planta de caustificação está inserida, escopo deste trabalho. Nela o licor negro, resíduo da digestão da madeira, é convertido em licor verde, que, posteriormente, passa por etapas de filtração e transformação química para chegar ao estágio final: o licor branco, mistura líquida composta de NaOH e Na<sub>2</sub>S, majoritariamente, e que é utilizada como principal componente na digestão termoquímica da madeira. Dentro desta unidade, o forno de cal atua como um recuperador da cal, principal insumo utilizado neste subprocesso (CASTRO, 2009).

Figura 2: Visão geral de uma fábrica de celulose para o processo Kraft.



Fonte: CASTRO, 2009.

Em situações em que o forno de cal não está em operação, ou de baixa produtividade devido a problemas na geração de lama de cal, ou ainda, problemas mecânicos do equipamento, grandes quantidades de cal virgem adquiridas de um fornecedor externo precisam ser inseridas no processo para atender a produção de licor. Em casos que o forno fica indisponível por longos períodos, esta cal adicionada, ao final, terá que ser descartada por indisponibilidade do forno de cal, conseqüentemente, os custos operacionais aumentam. Não obstante, os impactos ambientais também são aumentados pela maior geração de cal a ser descartada em formato de lama de cal, além disso, maior impacto na comunidade local devido a emissões do material em transporte.

Mesmo com o ônus de altos custos operacionais e ambientais, muitas fábricas decidem continuar suas operações evitando a parada da produção celulósica por questões competitivas. No entanto, uma série de distúrbios podem ser observados nos indicadores operacionais com a adição demasiada de cal virgem ao sistema. O aumento do diferencial de pressão interno dos filtros de licor, a exemplo. Além disso, a qualidade do licor pode ser prejudicada caso um controle minucioso não atue durante este evento.

Este trabalho tem como objetivo de estudo o evento de parada não programada do forno de cal por queda de tijolos refratários (isolantes térmicos), com duração de 8 dias em uma unidade de recuperação de licor negro, com a utilização do diagrama de causa e efeito. Ao longo destes 8 dias, a cal virgem foi inserida no sistema de recuperação química a fim de manter operante o setor de produção. O problema investigado, a partir do diagrama de causa e efeito, foi a queda na filtrabilidade na lama de cal evidenciada por análises de laboratório motivadas pela diminuição das campanhas dos filtros de licor verde durante o evento. De forma secundária, a geração de resíduos da planta também será avaliada.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Processo Kraft

O processo Kraft, ilustrado na Figura 2, é um processo amplamente utilizado nas indústrias para a produção de celulose de forma contínua. A grande vantagem deste processo é a capacidade de recuperação dos químicos utilizados tornando o processo economicamente sustentável (DARÉ ALVES et al., 2015).

Pode-se dividir o processo Kraft em dois subprocessos: linha de fibras, responsável pela produção da celulose, e ciclo de recuperação química, responsável pela manutenção dos químicos utilizados no cozimento, garantindo a viabilidade econômica e ambiental do processo. Além disso, todo o processo é suportado pela área de utilidades, plantas químicas e tratamento de efluentes que não serão detalhados neste trabalho (CASTRO, 2009).

A produção de celulose começa com a preparação da madeira na chegada das toras ao setor de picagem, onde ocorrerá a transformação da madeira em cavacos pequenos. O objetivo é facilitar o transporte da madeira pelas correias até o setor de cozimento, e facilitar a penetração do licor de cozimento nos cavacos. Após a picagem, a madeira processada é classificada removendo os cavacos que não atendem as especificações desejadas para o cozimento. Esta madeira rejeitada é processada novamente e inserida no processo novamente (CASTRO, 2009).

O digestor, por conseguinte, é o equipamento responsável pelo cozimento dos cavacos preparados na picagem. O cozimento é realizado em condições de temperatura e pressão controladas, e pode ser operado em modo contínuo ou em modo batelada. No modo batelada, a temperatura é elevada de forma gradual até a temperatura de 170°C, de modo geral, com duração entre 50 e 90 minutos. Mantendo-se a temperatura constante durante o cozimento (CASTRO, 2009).

Para o digestor, em operação contínua, os cavacos e o licor são alimentados continuamente percorrendo zonas de temperaturas crescentes até a zona de cozimento, a qual a temperatura mantém-se constante. O tempo de operação é determinado pelo tempo que os cavacos atravessam as zonas do digestor, sendo descartados de forma contínua (CASTRO, 2009).

O licor de cozimento, também chamado de licor branco, é uma mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) diluídos em água, no entanto, existem outros compostos resultantes dos ciclos de recuperação passados (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Esta solução é também conhecida como álcali total. (LOMBARDI e LUIZ, 2017).

O sulfeto de sódio constituinte do licor branco é responsável por melhorar a seletividade do cozimento degradando a lignina presente na polpa produzida. O aumento da concentração do sulfeto de sódio resulta, ainda, em uma maior resistência da fibra formada.

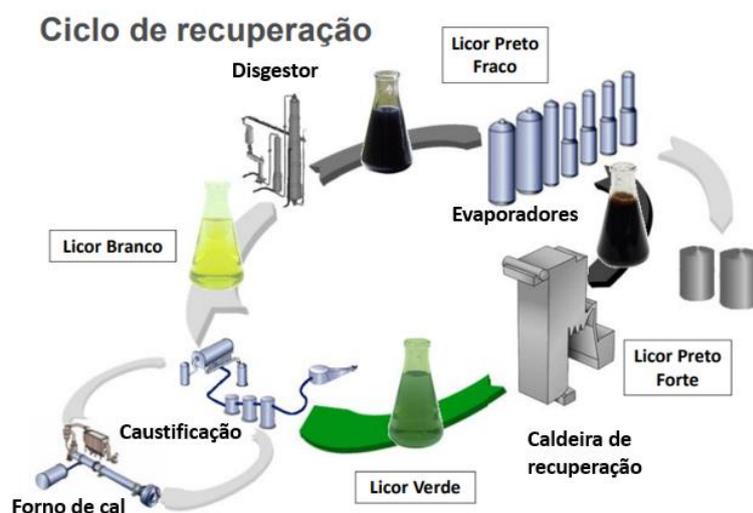
O grau de cozimento é controlado pela estimativa de lignina presente na polpa celulósica produzida. O número de permanganato (número K) é um procedimento bastante comum entre as indústrias para determinar a quantidade de lignina presente na polpa. O

permanganato de potássio oxida a lignina presente na polpa não branqueada, enquanto que a celulose sofre pouquíssima oxidação. O valor de K varia entre 0 e 40, a depender da necessidade de cada fábrica, como por exemplo, 20 para polpas que serão submetidas a etapas de branqueamento químico e 35 para celulose que não serão branqueadas. (CASTRO, 2009).

A polpa lavada, por sua vez, se necessário o branqueamento, realiza o tratamento químico à base de  $\text{ClO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  conforme as especificações ditadas pela unidade fabril e enviada ao setor de secagem. Por fim, na parte final da produção de celulose, a secagem removerá a água em excesso presente na polpa branqueada, produzindo fardos com teor de umidade em torno de 10% aptos ao envio do cliente final (Colodette e Gomes, 2015).

O licor branco consumido no digestor transforma-se em licor negro, composto basicamente de sais inorgânicos presentes na madeira e lignina, e ele apresenta baixa concentração de sólidos, entre 10% e 15%, o restante é formado por água. Este licor formado é enviado ao ciclo de recuperação química para aumentar sua concentração. Para tal, evaporadores de múltiplos efeitos são empregados levando o licor negro para uma concentração de sólidos 80%, em média (MENESES, 2005).

Figura 3: Produtos gerados em cada etapa do ciclo de recuperação.



Fonte: Valmet, 2023.

A evaporação é feita com o uso de trocadores de calor indiretos, separando o licor e o vapor, utilizando tubos ou placas. O uso de tubos é preferido dada a maior facilidade de limpeza, além de maior resistência à pressão de vapor. Nesta etapa, os problemas com incrustações são comuns e, portanto, a fim de mitigar estes efeitos, apenas o primeiro efeito recebe vapor vivo da caldeira, sendo a água evaporada em cada efeito responsável por aquecer o efeito seguinte. Esta configuração é possível, pois a temperatura de evaporação do licor negro é maior que a temperatura de evaporação da água pura (SILVA, 2016).

A evaporação libera compostos de enxofre, terebentina e metanol. O metanol, por sua vez, pode ser utilizado como combustível auxiliar no forno de cal gerando redução no consumo de combustível externo na fábrica (FREZZATO et al., 2019).

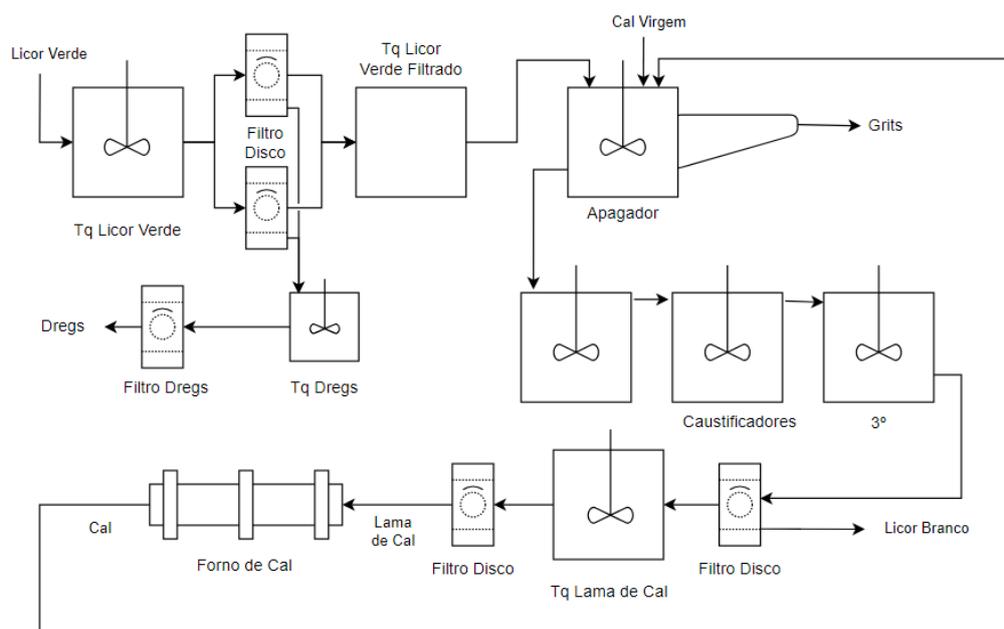
A mistura concentrada na evaporação é composta pela parte orgânica, proveniente da madeira processada, e pela parte inorgânica, proveniente dos químicos empregados. Ao fim da evaporação, o licor negro é enviado para a caldeira de recuperação, responsável por queimar a fonte de carbono do licor negro gerando energia térmica, auxiliando o restante da fábrica produzindo vapor para turbo geradores. Em paralelo, na parte inorgânica, a redução do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $\text{Na}_2\text{S}$  ocorre gerando licor verde ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{S}$  em maior parte). Outro fato relevante da maior concentração do  $\text{Na}_2\text{S}$  é a maior fluidez do *smelt* produzida pela caldeira de recuperação. De forma geral, as fábricas operam com a concentração de sulfeto de sódio em 25% a 35% sobre o álcali total. (LOMBARDI e LUIZ, 2017).

Por conseguinte, o licor verde gerado é enviado à planta de caustificação para continuidade do processo de recuperação (GIGLIO, 2018).

## 2.2 Caustificação e Forno de Cal

A primeira etapa do processo de caustificação é a remoção das impurezas (dregs) remanescentes no licor verde (oriundos da madeira). Tal etapa é realizada a partir de filtros, ou clarificadores, produzindo o licor verde filtrado.

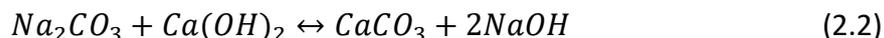
Figura 4: Fluxograma planta de caustificação.



Fonte: Autor.

Este licor purificado é enviado ao apagador para dar início às reações químicas em mistura com a cal ( $\text{CaO}$ ). O apagador possui uma rosca classificadora acoplada para realizar a purga contaminantes (grits) advindos da cal virgem dosada no processo para fins de *make-up* do sistema (SANCHEZ, 2007).

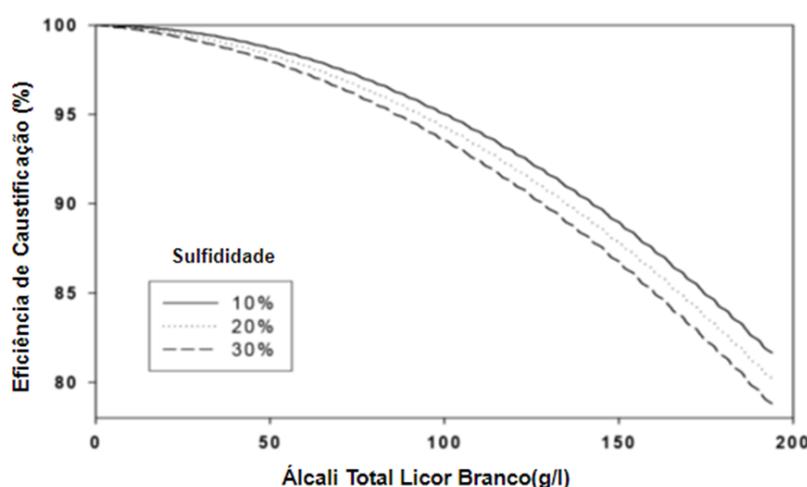
Duas reações ocorrem neste equipamento, a hidratação da cal e, por conseguinte, a reação de caustificação. As duas reações químicas são apresentadas abaixo (GIGLIO, 2018).



A primeira reação é exotérmica, enquanto que a segunda reação é, ligeiramente, exotérmica e trata-se de um equilíbrio químico (ANDREOLA et al., 2011).

Para determinar a eficiência máxima da segunda reação, usa-se a curva de Goodwin, a qual apresenta uma correlação entre o álcali total, a percentagem de  $\text{Na}_2\text{S}$ . No entanto, as fábricas operam, geralmente, com uma margem de 5% de segurança abaixo do limite teórico de conversão. (REN, 2014).

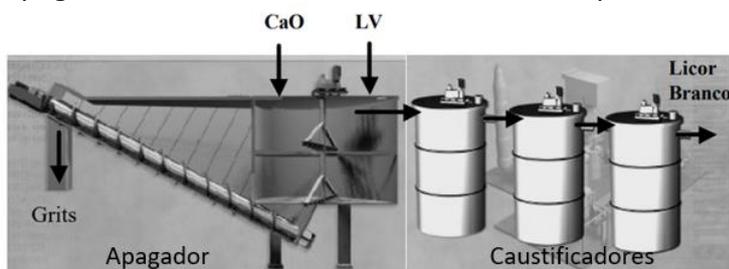
Figura 5: Curva de Goodwin



Fonte: REN, 2014.

Após a mistura inicial dos reagentes no apagador, caustificadores são utilizados para aumentar a conversão da reação de caustificação. Estes caustificadores devem ser agitados e o tempo de retenção varia entre 2 a 4 horas, a depender das características da planta de operação (GIGLIO, 2018).

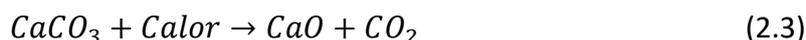
Figura 6: Apagador e caustificadores em série em uma planta de caustificação.



Fonte: MENESES, 2005.

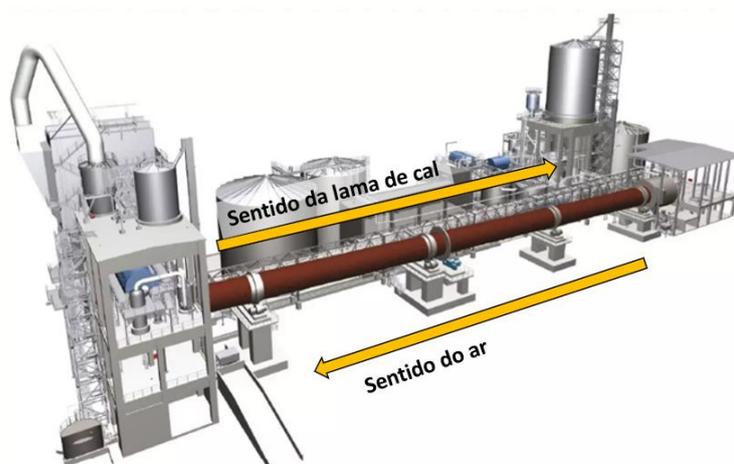
Na sequência, o licor branco produzido está rico em lama de cal ( $\text{CaCO}_3(s)$ ) e precisa ser separado antes de ser armazenado e enviado para o setor de cozimento. Para tal tarefa, um filtro a disco, ou clarificador, é utilizado na maior parte das indústrias (SANCHEZ, 2007).

Em paralelo, a lama de cal separada pelo filtro de licor branco, deve ser lavada para remoção de álcali residual, e filtrada para o aumento da porcentagem de sólidos secos antes de ser enviada ao forno de cal. Ambos papéis, remoção do álcali residual e aumento da porcentagem de sólidos secos, são realizados por um equipamento filtrante, geralmente, filtros a disco ou filtros tambores. Os filtros utilizados são capazes de produzir uma lama de cal acima de 75% de sólidos secos. Por fim, o carbonato de cálcio é enviado ao forno de cal para realizar a reação de calcinação, representada abaixo (SANCHEZ, 2007).



O forno de cal, em simplificada definição, é um cilindro que opera em rotação contínua, com ligeira inclinação para escoar o material ao longo dos giros. Também possui um queimador na ponta oposta à alimentação da lama. Além disso, ar secundário recebido do equipamento de resfriamento da cal, acoplado ao final do forno, atua em contracorrente à lama de cal aumentando a secagem do material com o auxílio de um ciclone acoplado na entre o filtro de lama e o forno, desta maneira, trocando calor com lama inserida. (SANCHEZ, 2007).

Figura 7: Forno rotativo para indústria de celulose.



Fonte: OLIVEIRA (adaptado), 2013.

A reação de calcinação demanda grande quantidade de energia, pois o carbonato de cálcio inicia a calcinação entre 1100°C e 1300°C. Os combustíveis utilizados em fornos de cal, geralmente, são gás natural ou óleo, ou ainda, uma mistura de ambos. Existem também, fornos que utilizam hidrogênio e metanol como combustíveis auxiliares. Combustíveis auxiliares, nestes casos, resultantes de processos paralelos dentro da produção de celulose (XAVIER e SILVA, 2007).

Ao fim do processo, a lama de cal, agora calcinada e convertida em cal, passa por um sistema de resfriamento acoplado ao final do forno de cal. E é enviada aos silos de estocagem para abastecer a planta de caustificação e dar continuidade ao processo de recuperação do licor branco (SANCHEZ, 2007).

### 2.2.1 Problemas Operacionais

O processo de caustificação pode apresentar uma série de problemas quando não controlado de maneira correta. A reação de caustificação, quando ultrapassado o limite teórico de conversão, resulta no excesso de lama livre ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) no sistema. Este hidróxido de cálcio percorre os caustificadores até atingir equipamentos seguintes. Para filtros rotativos, a eficiência da lavagem da camada de lama é reduzida diminuindo a remoção de álcali da torta. Enquanto que em clarificadores, o efeito causado é a redução da velocidade de decantação das partículas resultando em arraste de contaminantes para as fases seguintes do processo (FARNOOD et al., 2010).

Estes efeitos são resultado da baixa filtrabilidade na lama ocasionados pela lama livre no sistema que, ao reduzir a eficiência dos equipamentos reduzem, conseqüentemente, a produção de licor branco da planta pela diminuição das campanhas de filtração. Em fábricas que utilizam filtros a disco pressurizados para a filtração do licor verde, as perdas são ainda maiores dada a necessidade de realizar pré-camadas com lama de cal nas telas com maior frequência devido a saturação (FARNOOD et al., 2010).

A pré-camada nos filtros a disco pressurizados de licor verde são obrigatórias dada a natureza dos dregs possuem um diâmetro da partícula muito pequeno, o que promoveria o entupimento das telas em contato direto. A cada pré-camada realizada uma quantidade X de lama de cal é usada que não retornara ao processo novamente, pois após sua saturação é removida junta aos dregs (SAVOLAINEN, 1999).

Outros distúrbios podem ser observados no forno de cal, uma lavagem ineficiente da lama de cal aumenta a inserção de álcali residual. Estes elementos, além de diminuir a eficiência térmica do equipamento por absorver o calor enviado para a reação de calcinação, promovem a formação de colagens e bolas que entopem o forno forçando sua parada para limpeza. Também cabe citar as emissões de TRS (enxofre reduzido total) devido a evaporação do álcali que em grandes quantidades pode resultar em impactos ao meio ambiente local. (TRAN, 2007).

Problemas relacionados à entupimentos das telas nos filtros e bolas fornos de cal, também, podem ser causados por impurezas na cal virgem adicionada ao processo. Na Tabela 1 pode-se exemplificar a composição da lama de cal para determinada planta de caustificação dentro dos limites aceitáveis de operação (TRAN, 2007).

**Tabela 1:** Elementos da lama de cal para uma fábrica típica de celulose.

Elemento	Média, wt%	Faixa, wt%	
CaCO <sub>3</sub>	95	92-97	
MgO	1,04	0,4-1,6	Impurezas
SiO <sub>2</sub>	0,5	0,1-1,0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,05-0,4	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,01-0,4	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,86	0,2-1,4	
Na <sub>2</sub> O	1,14	0,5-1,6	
K <sub>2</sub> O	0,09	0,04-0,12	
SO <sub>3</sub>	0,91	0,3-2,5	

Fonte: TRAN, 2007.

Contaminações de sílica, ferro e alumínio ocasionam incrustações nas tubulações de processo por toda a planta. Por sua vez, o magnésio e fósforo causam a redução da filtrabilidade na lama de cal (MILANEZ, 2007). Contudo estes contaminantes são purgados de forma constante pelos filtros de dregs e pela rosca de grits (CASTRO, 2009).

### 2.3 Termos Padronizados Processo Kraft

Alguns parâmetros são definidos na literatura para controlar as características operacionais da planta de caustificação. Eles são apresentados no quadro abaixo com suas respectivas definições (GIGLIO, 2018).

**Quadro 2:** Termos característicos para análise dos licores.

Nome	Termo	Definições
Álcali Total Titulável	ATT	$[\text{NaOH}] + [\text{NA}_2\text{CO}_3] + [\text{NA}_2\text{S}]$
Álcali Ativo	AA	$[\text{NaOH}] + [\text{NA}_2\text{S}]$
Álcali Efetivo	AE	$[\text{NaOH}] + 1/2x[\text{NA}_2\text{S}]$
Sulfidez	S	$100x[\text{NA}_2\text{S}]/\text{TTA}$
Eficiência de Caustificação	EC	$100x[\text{NaOH}]/([\text{NA}_2\text{S}] + [\text{NA}_2\text{CO}_3])$

Fonte: GIGLIO, 2018.

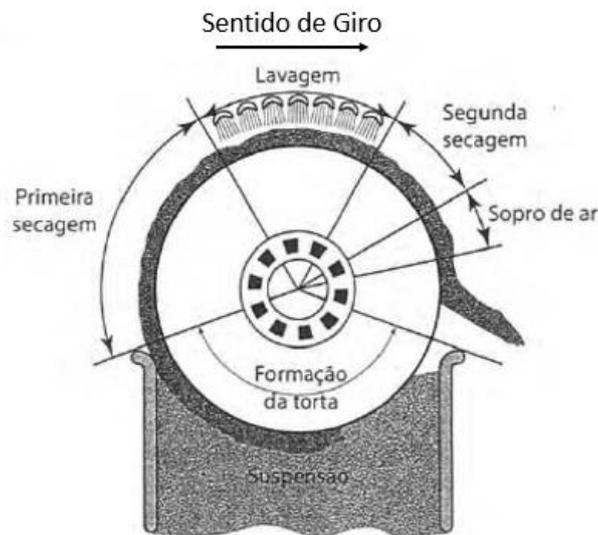
O álcali total titulável expressa a soma das concentrações dos três principais compostos do licor, por sua vez, o álcali ativo representa as concentrações dos compostos usados no cozimento da madeira. No entanto, usualmente, usa-se o álcali efetivo como parâmetro de controle do licor de cozimento dada consideração que metade do sulfeto presente na solução está complexado. A sulfidez é a porção de sulfeto presente no licor. E por fim, a eficiência de caustificação representa a conversão da reação de caustificação (GIGLIO, 2018).

## 2.4 Filtração

A filtração é uma separação mecânica entre fases através de um meio poroso. Na filtração o fluido que abandona o filtro recebe o nome de filtrado, enquanto que a parte sólida recebe o nome de torta. Esta operação unitária é usada em diversas aplicações da indústria química, pode-se citar indústrias cervejeiras, sucroalcooleiras, celulose, dentre outras. O produto desejado nesta separação poderá ser tanto o produto filtrado, como também a própria torta formada no filtro (CREMASCO, 2014).

Os filtros podem ser classificados em filtros de pressão ou filtros à vácuo. Filtros de pressão, normalmente, operam em bateladas, ou de forma contínua, descartando a torta a cada final de ciclo (CREMASCO, 2014).

Figura 8: Filtro rotativo a vácuo.



Fonte: CREMASCO, 2014 (adaptado).

Na filtração à vácuo, destaca-se os filtros rotativos do tipo tambor e do tipo a disco. Estes equipamentos são caracterizados por produzirem tortas com alto teor de sólidos e com baixa espessura (inferior a 10 mm), também, operam de forma contínua sob queda de pressão inferior a 0,8 atm (CREMASCO, 2014).

Figura 9: Filtro tambor à esquerda para remoção de dregs e filtro a disco de lama de cal à direita.

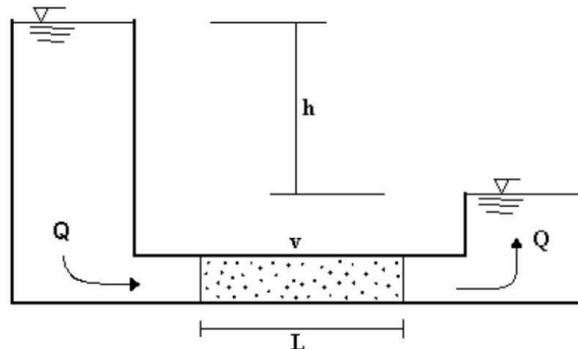


Fonte: SÁNCHEZ, 2007 (adaptado).

## 2.5 Lei de Darcy

A permeabilidade é a propriedade responsável pelo escoamento da água através solo, expressa numericamente pelo coeficiente de permeabilidade (K). O estudo da filtrabilidade permite a análise de diversos problemas práticos, tais como rebaixamento do nível da água, cálculo de vazões, análise de recalques, estudos de estabilidade e drenagens (MARANGON, 2018).

Figura 10: Experimento realizado por Darcy



Fonte: Marangon, 2018.

O engenheiro francês Darcy, em 1856, propôs a determinação do coeficiente de permeabilidade baseado no seu experimento ilustrado na Figura 10. Darcy propôs uma lei que correlaciona a taxa de perda da energia, ou seja, o gradiente hidráulico ( $i$ ), com sua velocidade de escoamento (MARANGON, 2018).

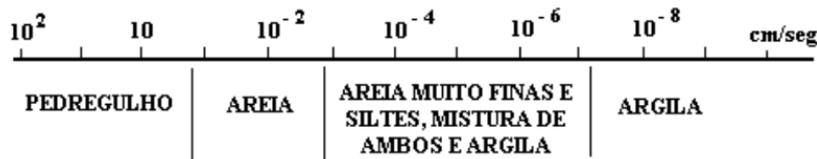
Ao medir a vazão da água ( $Q$ ) para o comprimento de amostra ( $L$ ) com diferença de potencial ( $\Delta h$ ), Darcy mostra que a vazão é diretamente proporcional à diferença de potencial e inversamente proporcional ao comprimento. Enquanto que a área transversal do solo ( $A$ ) permanece constante. Portanto, a existência de gradiente hidráulico promoverá o escoamento da camada de água através do solo (MARANGON, 2018).

$$Q = k \cdot \left(\frac{\Delta h}{L}\right) \cdot A = k \cdot i \cdot A \quad (2.4)$$

A lei de Darcy é válida para maioria dos solos naturais, sendo considerada para escoamentos laminares. Para este tipo de escoamento as partículas de água não se cruzam em sua trajetória entre si mesmas, caso contrário, o escoamento era do tipo turbulento (MARANGON, 2018).

O coeficiente de permeabilidade é expresso em potencias negativas de 10, na Figura 11 é apresentado valores característicos para cada tipo de solo. Em diversos problemas de engenharia  $K = 1,3 \times 10^{-8}$  cm/s é usado para considerar solos impermeáveis (MARANGON, 2018).

Figura 11: Coeficiente de permeabilidade para dados tipos de solo.



Fonte: Marangon, 2018.

Onde  $K$  com carga constante, pode ser definido por:

$$K = \frac{V.L.Rt}{h.A.t} \quad (2.5)$$

Sendo o volume do fluido utilizado percolado na coluna  $V$  em cm<sup>3</sup>, a altura da coluna  $L$  em cm, o fator de correção do equipamento  $Rt$  adimensional, a diferença de carga  $h$  em cm, a área da seção transversal da coluna em cm<sup>2</sup> e o tempo medido em seg. (SANTOS et al., 2016).

## 2.6 Diagrama de Ishikawa

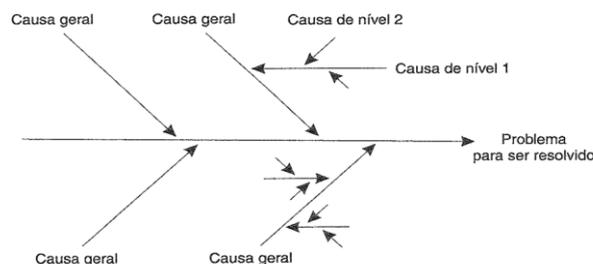
O diagrama de Ishikawa, também conhecido como diagrama de causa e efeito, é uma ferramenta utilizada para revelar fatores que contribuem para dado problema, ou ainda, investigar a causa raiz para dado distúrbio de processo (AGUIAR, 2014).

Para aplicar este método, segue-se os seguintes passos:

1. Para iniciar a construção do diagrama pelo problema a ser resolvido;
2. Buscar as categorias para as possíveis causas do problema, um modelo padrão pode ser utilizado, classificado como: método, máquina, materiais, meio ambiente, mão-de-obra e medida (6Ms);
3. Investigar fatos que contribuíram para a ocorrência;
4. Classificá-los dentro das categorias escolhidas colocando-os no diagrama de causa e efeito.

Desta forma, o diagrama preenchido apresentará um formato semelhante a uma espinha de peixe, um exemplo é mostrado na Figura 12 (SLACK et al., 2022).

Figura 12: Diagrama de Ishikawa



Fonte: IPQ, 2001, Ferramentas da qualidade.

Esta ferramenta, a exemplo, foi aplicada em uma indústria cervejeira, e responsável por mapear 10 possíveis causas para certo problema. Nesta análise, nem todos os 6Ms foram preenchidos com as possíveis causas, porém, a análise do problema não ficou fragilizada chegando a resultados satisfatórios (FERLA, 2021).

Também foi aplicado o diagrama de causa efeito na investigação do alto coeficiente de variabilidade na produção de açúcar. As causas elencadas, desta vez, não estão diretamente classificadas em 6Ms indicando a possibilidade de organizá-las, diretamente, ao problema investigado (CAMARGO e ANUNCIAÇÃO, 2017).

### 3 Estudo de Caso

#### 3.1 Particularidades da Planta Estudada

O estudo de caso parte como motivação a parada não programada do forno de cal por queda de refratário (isolante térmico), o qual cal virgem necessitou ser dosada para atender a produção de celulose da fábrica. O estudo restringe-se aos limites do setor de caustificação, o qual é analisado os possíveis motivos da queda de filtrabilidade na lama de cal.

A planta de caustificação analisada utiliza dois filtros a disco pressurizados para realizar a filtração do licor verde (PDG) e um filtro a disco pressurizado para separação licor branco da lama de cal (PDW). A vazão de licor verde para o apagador é de 630 m<sup>3</sup>/h e a produção do forno de cal é de 1000 ton/dia em condições normais de operação. Neste ritmo, a planta é capaz de produzir cerca de 13600 m<sup>3</sup>/dia de licor branco atendendo a produção de 5200 toneladas de celulose secas ao ar (Adt) por dia do digestor.

A lama gerada no sistema de caustificação alimenta o forno de cal, mas também é usada na formação de pré-camada nos PDGs, conforme Figura 4. A lavagem da lama de cal para o forno, e aumento de sua concentração, é realizada, também, por um filtro a disco (LMCD). Enquanto que a concentração dos *dregs* para descarte é feita por filtro tambor rotativo.

Os principais parâmetros definidos do licor podem ser visualizados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Valores característicos do licor para planta estuda.

Termo	Und. Eng.	Média	Faixa	Ponto amostral
ATT	g/l	172	160-175	Tq Licor Verde Bruto
AE	g/l	113,2	111-119	Tq de Licor Branco
S	%	31,2	31-37	Tq de Licor Branco
EC	%	79,1	77-84	Saída 3° Caustificador

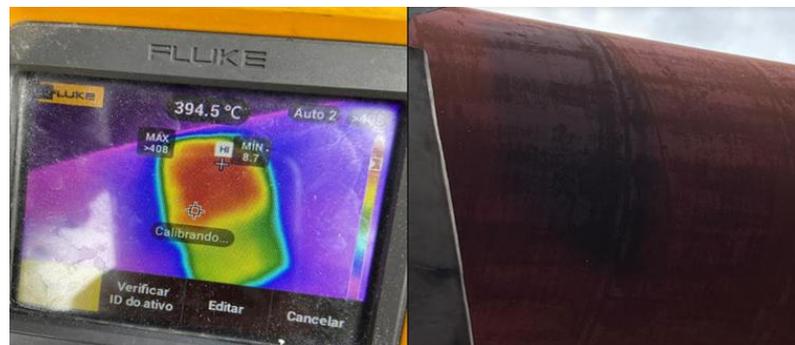
O álcali total é medido logo na entrada da planta de caustificação, o álcali efetivo e a sulfidez são medidos no tanque de licor branco, e por fim, a eficiência de caustificação na saída do terceiro caustificador.

#### 3.2 Parada Não Programada

Durante uma chuva torrencial no dia 20/03/2023, o forno de cal da unidade estudada, sofreu uma queda brusca na temperatura do casco. Logo nos momentos seguintes, o casco apresentou elevação da temperatura atingindo 390°C forçando a parada emergencial do equipamento. Antes de qualquer movimento de repartida, o operador de área deslocou-se ao local para verificar em campo o forno e comprovou a alta temperatura no casco pelo uso

de uma câmera termográfica, além de, visualizar uma mancha no casco indicativo de queda dos refratários isolantes.

Figura 13: Evidências de alta temperatura no casco do forno de cal.

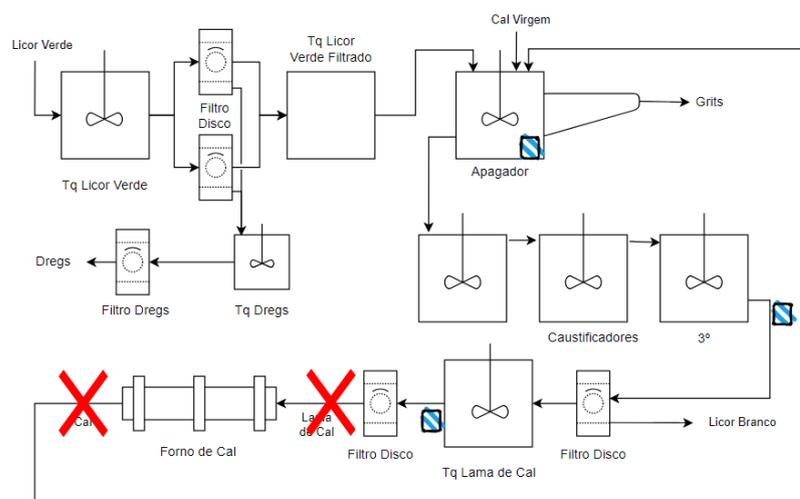


Fonte: Autor.

Portanto, constatou-se o ponto quente e 5 metros lineares de refratários precisaram ser substituídos, totalizando 8 dias, incluindo resfriamento e curva de aquecimento, de parada do forno. Em contrapartida, as operações fabris não pararam, sendo necessária a dosagem de cal virgem no sistema de forma contínua a atender o balanço de massa. Mesmo com eventuais reduções no ritmo de trabalho do digestor, o sistema de recuperação se manteve operante. Ao todo, estima-se uma dosagem de 825 ton/dia de cal virgem durante os 8 dias de manutenção do forno de cal.

A geração de licor branco sofreu impactos evidenciados via Sistema Digital de Controle Distribuído (SDCD) através de malhas de controle alarmadas, tais como diferencial de pressão dos filtros PDG, PDW e LMCD.

Figura 14: Fluxograma do processo sem a operação do forno de cal e pontos amostragens de lama de cal



Fonte: Autor.

No primeiro dia de parada não programada, já com a alimentação de cal virgem, os operadores de SDCD notaram dificuldades operacionais nos filtros pelo aumento do diferencial de pressão nos

mesmos filtros ao longo das campanhas. As horas de campanhas dos PDGs apresentaram quedas significativas (intervalo entre linhas tracejadas em vermelho Figura 15), o que motivou a operação de área realizar análises de campo na lama de cal produzida durante o evento.

Figura 16: Total em m<sup>3</sup> de licor filtrado por campanha para cada PDG



Fonte: Autor

As análises foram feitas a partir do uso de um filtro de bancada, do qual era medido o tempo para dada quantidade de água pura, em temperatura ambiente, escoasse através de uma camada de lama formada, com espessura medida, no fundo do filtro.

Figura 17: Medição da filtrabilidade na lama de cal.



Fonte: Autor.

As amostras de lama foram coletadas nos três pontos destacados em azul na Figura 14, apagador, saída do terceiro caustificador e saída do tanque de lama. O experimento foi realizado durante os três primeiros dias de parada do forno e os valores obtidos comparados com média de filtrabilidade na lama da planta em condições normais de operação. Os dados são apresentados na Tabela 4.

A filtrabilidade na lama de cal é um parâmetro ajustado do coeficiente de permeabilidade presente na lei de Darcy, dado que o  $K$  na lama de cal é da ordem de grandeza de  $1.10^{-13}$  a  $9.10^{-13}$ , desse modo, não é prático trabalhar com estes valores. Além disso, o coeficiente  $K$  é ajustado conforme parâmetros do equipamento para facilitar a obtenção dos resultados.

$$K = \frac{L_v \cdot L_b \cdot \eta}{t \cdot \Delta p} \quad (3.1)$$

Em que:

- $L_v$  – a altura da coluna de líquido;
- $L_b$  – a espessura da camada de lama formada;
- $\eta$  – a viscosidade do líquido;
- $t$  – o tempo necessário para a coluna de líquido passar através da camada;
- $\Delta p$  – o diferencial de pressão através da camada.

Portanto, a filtrabilidade na lama é determinada da seguinte forma, assumindo os seguintes parâmetros:

- $L_v = 0,1$  m;
- $L_b$  = a espessura da camada de lama em mm;
- $\eta = 0,894 \cdot 10^{-3}$  Ns/m<sup>3</sup> (viscosidade da água a 25 °C);
- $t$  = o tempo necessário para a coluna de líquido de 0,1 m passar através da camada em seg.;
- $\Delta p = 50 \cdot 10^3$  N/m<sup>2</sup>.

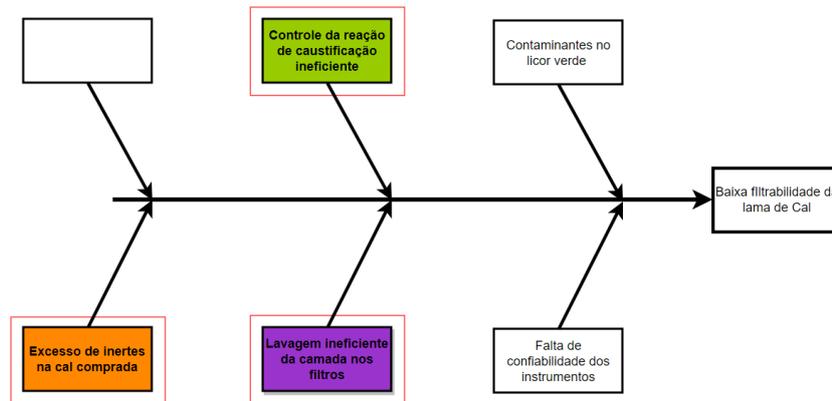
$$F = K \cdot 10^{13} = \frac{L_v \cdot L_b \cdot \eta}{t \cdot \Delta p} \cdot 10^{13} = \frac{0,1 \cdot L_b \cdot 0,894 \cdot 10^{13}}{1000 \cdot t \cdot 50 \cdot 10^3} \cdot 10^{13} = 17,9 \cdot \frac{L_b}{t} m^2 \quad (3.2)$$

**Tabela 4:** Valores de filtrabilidade na lama de cal durante os primeiros dias de parada não programada.

Filtrabilidade (m <sup>2</sup> )	Saída 3°Caustrificador	Tq Lama	Apagador
Dia 1	3,50	2,30	4,52
Dia 2	3,50	2,09	3,72
Dia 3	3,74	2,03	5,22
Operação Normal	6,48	2,78	6,40

A partir dos resultados, um trabalho de investigação das possíveis causas da redução de filtrabilidade foi iniciado. Para isto, o diagrama de causa e efeito foi aplicado a partir de um *brainstorm* realizado com a equipe de engenharia de processo e especialistas de produção da planta. Algumas hipóteses foram levantadas, neste trabalho serão expostas as destacadas em vermelho na Figura 18.

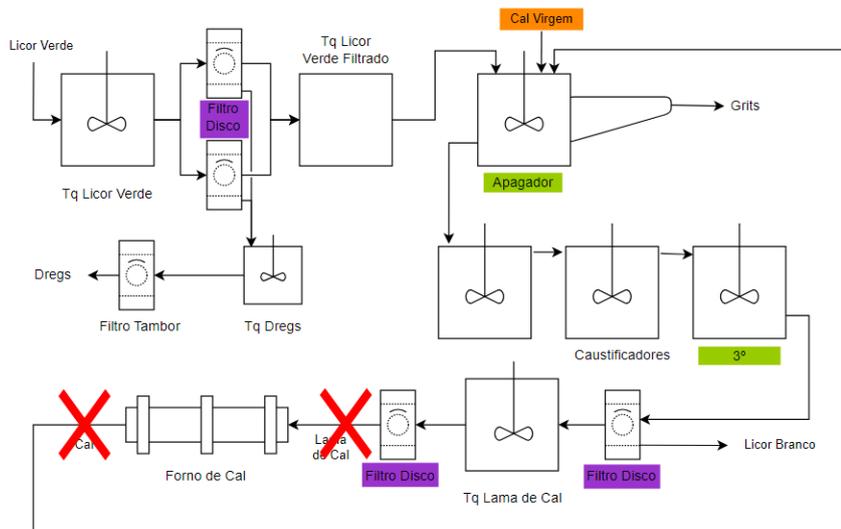
Figura 18: Diagrama de causa e efeito aplicado ao problema de baixa filtrabilidade na lama de cal



Fonte: Autor.

Os resultados das hipóteses destacadas são apresentados no próximo capítulo, além disso, é possível identificar o local de análise destacado com a respectiva cor no diagrama de processo da Figura 19.

Figura 19: Fluxograma de processo com pontos de investigação destacados.



Fonte: Autor.

A partir das hipóteses levantadas durante, e após, o evento de parada não programa do forno de cal, os resultados são apresentados com suas respectivas discussões no capítulo seguinte.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Inertes na Cal Virgem

A lama de cal circulante no processo é analisada mensalmente para verificar, quantitativamente, os inertes presentes em sua composição. A lama é coletada na saída do filtro LMCD. Os resultados obtidos com o uso de espectroscopia, são apresentados na tabela abaixo.

O equipamento utilizado no laboratório da fábrica estava fora de operação durante os meses de março e abril e, portanto, neste intervalo de tempo não se obteve a quantidade de inertes presentes na lama de cal produzida.

**Tabela 5:** Inertes presentes na lama de cal após o LMCD.

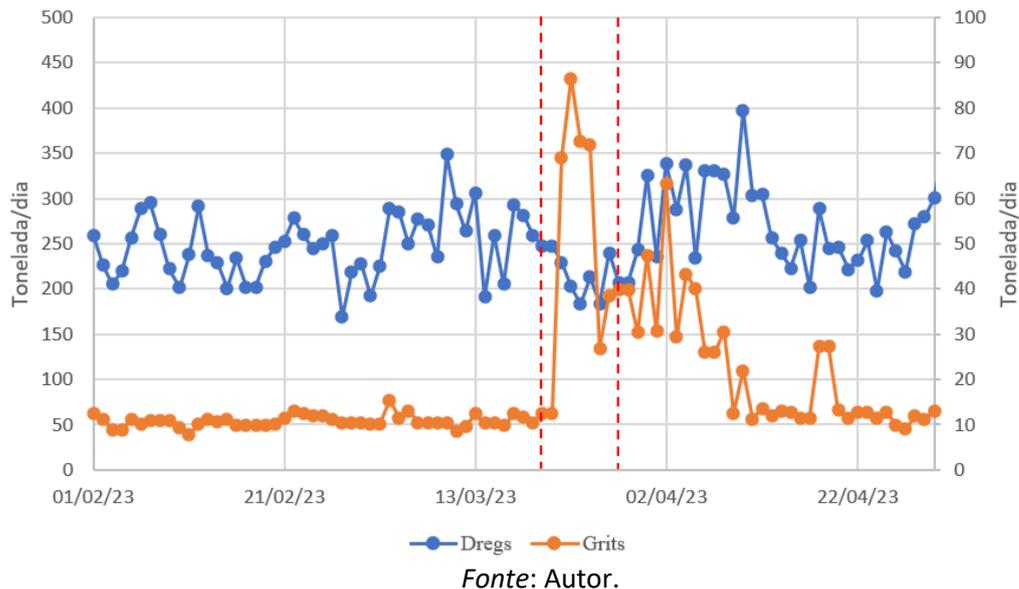
Elemento	Faixa % wt	02/01/2023 % wt	06/02/2023 % wt	29/05/2023 % wt	Média último ano % wt
MgO	0,4-1,6	0,54	0,33	0,36	0,59
SiO <sub>2</sub>	0,1-1,0	0,20	0,26	0,48	0,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05-0,4	0,06	0,04	0,23	0,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01-0,4	0,04	0,03	-	0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2-1,4	1,89	1,87	0,87	3,02
Na <sub>2</sub> O	0,5-1,6	0,75	0,66	-	0,72
K <sub>2</sub> O	0,04-0,12	-	-	0,03	0,02
SO <sub>3</sub>	0,3-2,5	-	-	0,11	0,03

É possível observar que o pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) está fora dos limites usuais de operação citados no tópico 2.2.1., sendo um fator promotor da redução da filtrabilidade na lama de cal.

A fim de monitorar a geração de resíduos da planta, a Tabela 6 ilustra a média, em kg, de *dregs* e *grits* dia a dia para o período de 90 dias anteriores ao evento, durante o evento e 90 após o evento. Estes valores são computados a partir da pesagem dos caminhões responsáveis pelo recolhimento do material.

**Tabela 6:** Dados históricos da geração de *dregs* e *grits*.

	90 dias antes ao evento		Durante o evento		90 dias após o evento	
<b>Kg/dia</b>	Média	Desv. padrão	Média	Desv. padrão	Média	Desv. padrão
<b>Dregs</b>	239.586	48.388	213.314	22.615	245.407	108.411
<b>Grits</b>	11.048	2.962	52.210	24.549	26.467	13.892

Figura 20: Geração de *dregs* e *grits* entre fevereiro e abril de 2023.

A geração de *grits* sofreu um drástico aumento durante a PNP, a média durante o evento atingiu o patamar de 52 toneladas geradas por dia. Enquanto que valores antecessores indicam geração de 11 toneladas por dia. Ressaltando que os grits são retirados na rosca classificadora presente no apagador, portanto, indicando material não reagente entrando no sistema.

Por sua vez, os *dregs* mantiveram comportamento semelhante sendo a diminuição do volume gerado relacionado com eventuais reduções na produção de licor verde filtrado.

#### 4.2 Controle da Reação de Caustificação

Para monitorar a qualidade do licor branco produzido, analisadores, em operação contínua, atuam em determinados pontos da planta. O ATT é medido na linha que alimenta o tanque de licor verde bruto, a EC na saída do terceiro caustificador, o AE e a S medidos no tanque de licor branco forte. Estes analisadores retornam valores de concentração dos principais componentes em solução, e outros parâmetros já definidos anteriormente.

A Tabela 7 apresenta os valores dos 90 dias antecedentes ao evento, valores durante o evento e valores de 90 dias após o evento. No mês seguinte ao evento ocorreu a parada geral de manutenção programada da unidade, portanto, estes dias foram desconsiderados nos cálculos, além de uma semana seguinte de estabilização da planta.

**Tabela 7:** Valores históricos dos parâmetros de qualidade do processo.

	90 dias antes ao evento		Durante o evento		90 dias após o evento*	
	Média	Desv. padrão	Média	Desv. padrão	Média	Desv. padrão
ATT (g/l)	164,2	2,2	160,7	3,5	163,6	5
AE (g/l)	118,1	2,4	111,6	5	117,5	4,2
EC (%)	81,0	1,6	76,7	3,7	79,5	2,6
S (%)	31,7	1	30,5	1,9	28,7	1,7

Além disso, durante o evento de parada não programada, experimentos de decantação foram realizados para monitorar a quantidade de lama decantável em dois pontos: apagador e saída do terceiro caustificador (destacados em verde na Figura 19). A análise é feita com a coleta de 500 ml de amostra que são inseridas em uma proveta graduada. A amostra fica em repouso durante 5 minutos e o tamanho da coluna de líquido sobrenadante é medida.

Figura 21: Análise de decantação.

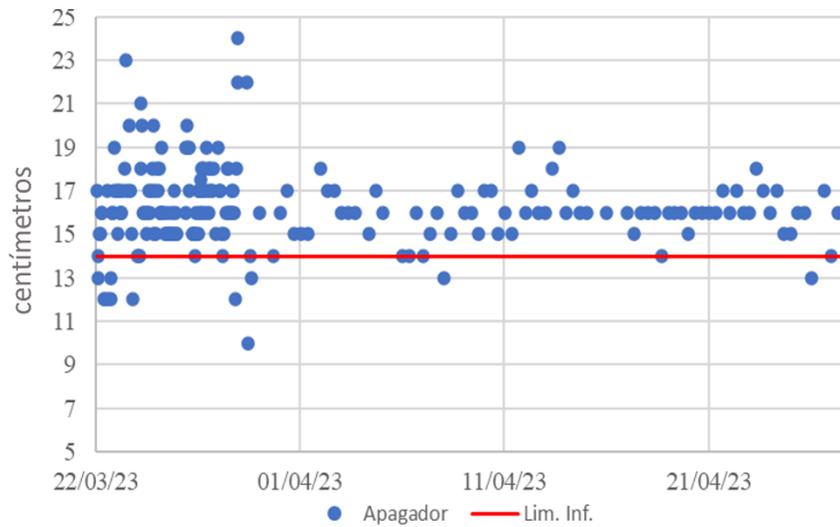


Fonte: Autor

O limite inferior para o apagador é de 14 cm, enquanto terceiro caustificador possui limite inferior de 18cm. Caso a amostra apresente valor abaixo de seu limite inferior, respectivamente, indica uma demasiada quantidade de lama livre no sistema.

A primeira imagem abaixo mostra o cenário operacional enfrentado pelo apagador durante a retirada do forno de cal de operação e os dias seguintes de retomada do forno de cal.

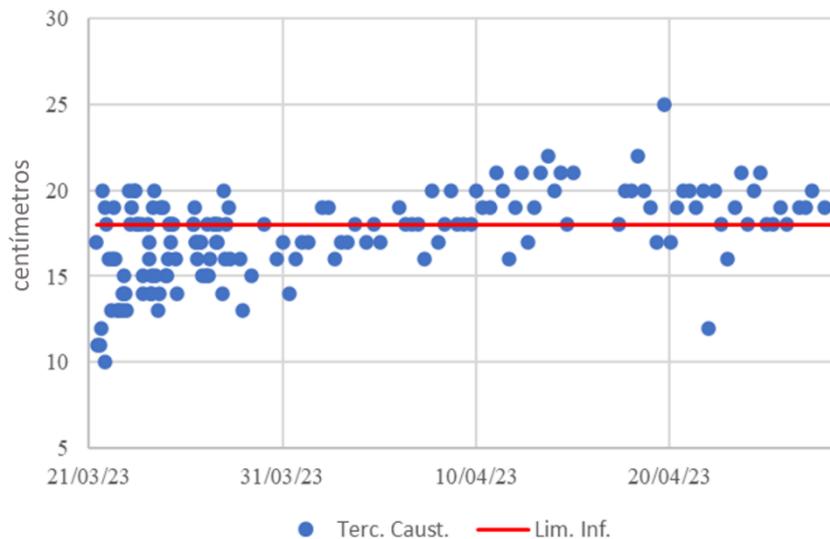
Figura 22: Análises de decantação da lama de cal no apagador.



Fonte: Autor.

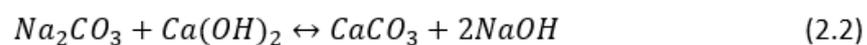
A segunda imagem ilustra o mesmo cenário, porém para o terceiro caustificador.

Figura 23: Análises de decantação da lama de cal no terceiro caustificador.



Fonte: Autor.

É evidente que após a partida do forno de cal, os valores de decantação retornaram para dentro dos limites operacionais estabelecidos indicando, portanto, distúrbios no controle da reação de caustificação durante o evento gerando uma maior quantidade de cal livre no sistema. Em primeira análise o promotor deste excesso de lama livre circulante é causado pela cal virgem adicionada exclusivamente, no entanto, a dificuldade de ajuste do ATT durante o evento contribuiu para o deslocamento da reação para o lado dos reagentes.

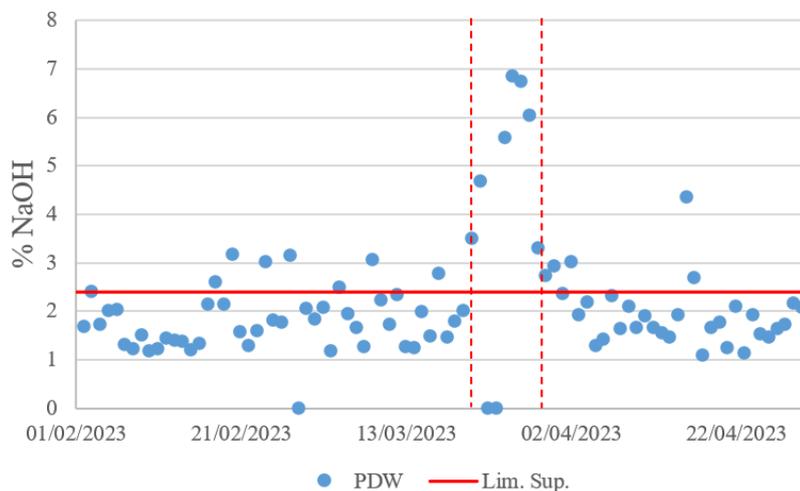


Na Tabela 7 pode-se observar a concentração média do ATT teve redução de aproximados 4 g/l durante o evento , na medida que o desvio padrão aumentou em mais de 1 g/l no mesmo período. Portanto, o efeito do controle da reação atuou, em segundo momento, como promotor de menor filtrabilidade devido à falta de ajustes sendo um efeito cascata no processo.

### 4.3 Lavagem da Camada nos Filtros

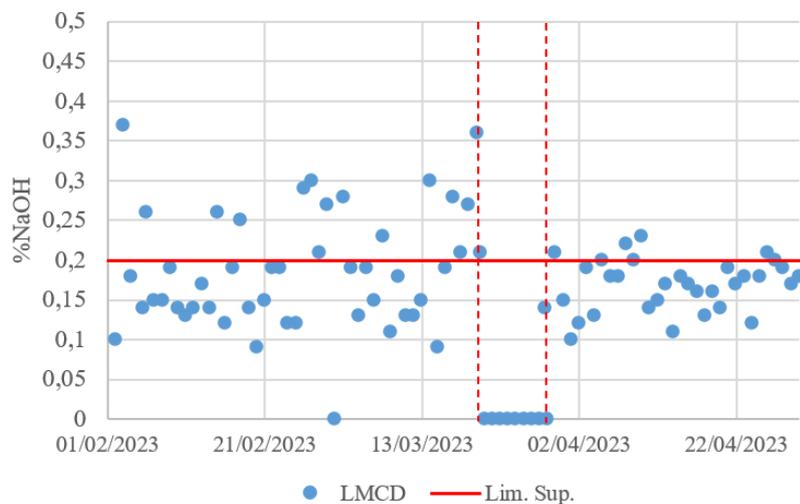
Para verificar a eficiência de lavagem da torta formada nos filtros, destacados com um retângulo em roxo na Figura 19, pode-se comparar as análises de laboratório de sódio residual realizadas na torta, estas convertidas para base NaOH, periodicamente, pela operação. Visto que uma lavagem ineficiente promoveria um residual de sódio acima do limite superior estabelecido na torta produzida.

Figura 24: Análises de álcali residual em base NaOH na torta do filtro PDW.



Fonte: Autor.

Figura 25: Análises de álcali residual em base NaOH na torta do filtro LMCD.



Fonte: Autor.

O período entre as linhas tracejadas em vermelho indica o momento de parada do forno de cal, o qual não foi realizado amostragens na lama processada pelo LMCD devido ao descarte direto, portanto, não sendo necessário o controle deste parâmetro. Do mesmo modo, o PDW atuou com menor fluxo de lavagem para gerar menor volume de lama para o taque de lama.

Ao analisar historicamente a amostragem de sódio residual da torta gerada nos filtros PDW e LMCD, pode-se indicar uma lavagem com oportunidade de melhoria, uma vez que algumas amostras fogem do parâmetro definido pela engenharia de processo da unidade. Como não foi necessário produzir lama de cal para o forno durante o período estudado, não se pode vincular redução da eficiência de lavagem com a queda de filtrabilidade na lama de cal.

Contudo, os pontos históricos com desvios podem contribuir para um maior acúmulo de impurezas durante os ciclos de processo promovendo uma queda na filtrabilidade, sendo possível que os valores históricos de filtrabilidade denominados de “Operação normal” da Tabela 4 seja capaz de atingir médias ainda maiores. Conforme discutido no capítulo 4.2, a lavagem ineficiente pode atuar como um efeito cascata caso não remova de forma eficaz os contaminantes durante os ciclos operacionais.

Ademais, amostragens nos filtros PDGs não são realizadas pela operação, o que impossibilita uma análise direta da eficiência de lavagem das tortas.

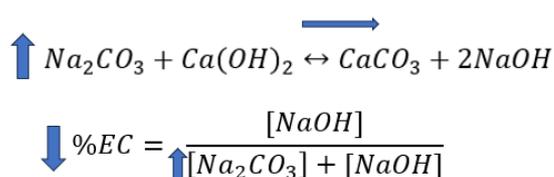
#### 4.4 Sugestões de Monitoramento e Controle

Algumas medidas podem ser tomadas para mitigar o efeito da queda de filtrabilidade durante eventos de grandes dosagens de cal virgem, ou ainda, melhorar a operação da planta de forma geral.

A primeira sugestão cabe a cal virgem dosada, as análises dos contaminantes possuem um tempo de frequência mensal, o que dificulta o tempo de resposta do setor de engenharia de processos nas ações de correção, além disso, houve meses que estas análises não foram realizadas. Desta forma, sugiro a realização de análises quinzenais na lama de cal gerada.

Para garantir a quantidade de AE requisitada pelo digestor, em situações de parada não programada do forno de cal ou repartida da unidade com cal virgem, sugere-se também o aumento do ATT como forma de deslocar a reação de caustificação no sentido dos produtos sem adição demasiada de cal virgem no apagador. No entanto deve-se atentar em não extrapolar a faixa de 175 g/l de ATT dado a incrustações que podem ocorrer nas tubulações do processo.

Figura 26: Estratégia de controle da reação de caustificação



Fonte: Autor.

Três cenários podem ser simulados a partir dos limites teóricos da curva de Goodwin (Figura 5) e baseado nas equações apresentadas no Quadro 2: , além de assumir 3% como margem de segurança e a sulfididade da planta em 30%.

**Tabela 8:** Variáveis de entrada para cenários distintos de ATT, EC com sulfididade em 30%.

Variáveis de Entrada	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Unidade
Álcali Total Titulável	160,0	165,0	170,0	g/l
Álcali Efetivo Licor Branco	115,8	118,9	121,3	g/l
Efic. Caustificação	82	81,5	80,5	%
Sulfididade	30,0	30,0	30,0	%

Nota-se que ao subir a concentração de álcali total titulável, a eficiência de caustificação teórica máxima cai, respeitando os 3% de margem de segurança, no entanto, a concentração de álcali efetivo aumenta. O resultado prático deste aumento de álcali total titulável é a maior geração de NaOH, em contrapartida, um maior consumo de combustível no forno de cal, quando em operação, e um maior consumo de cal virgem são necessários para atender o balanço de massa. Contudo, frente à maior geração de hidróxido de sódio, estes consumos podem ser desprezados em termos financeiros, por fim, sendo esta uma alternativa para contornar o problema de baixa produção de licor branco.

**Tabela 9:** Variáveis de Saída para os respectivos cenários discutidos anteriormente

Saída	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Unidade
Efic. Caustif.	82,0	81,5	80,5	%
NaOH	1.413,9	1.453,0	1.487,0	t/d
CaO Virgem	63,6	65,4	66,9	t/d
GN	160.490,8	164.928,2	168.783,7	Nm <sup>3</sup> /d

Quando investigado a eficiência dos filtros, não são realizadas análises que mensuram a quantidade de sódio residual presente nos dregs após os PDGs, portanto, uma oportunidade de melhoria. Sugiro, análises semanais nestes equipamentos, com esta informação pode-se verificar a eficiência de lavagem do filtro de forma direta. Além disso, cabe a investigar a possibilidade de aumentar a temperatura ou mitigar a variação da temperatura do condensado ou da água quente enviada aos chuveiros de lavagem, fora que se prefere sempre por utilizar água quente, em vez de condensado, por apresentar menor quantidade de contaminantes diluídos.

Outra sugestão pertinente, é diminuir o tempo entre as análises de filtrabilidade e realiza-las durante todo o evento de parada não programada, desta maneira, ter maiores informações de como a planta está reagindo frente as adições de cal virgem ao apagador.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

O uso do diagrama de causa efeito cumpriu seu objetivo de determinar as causas raízes do problema de filtrabilidade encontrada durante a parada não programada do forno de cal, além disso, a metodologia empregada facilitou a visualizações de oportunidades de melhoria nas operações da planta.

Os principais resultados observados foram o excesso de fósforo na cal virgem inserida no processo, bem como, o aumento da variação da eficiência caustificação diminuindo o AE e levando o sistema para pontos de *overlime* que resultaram na queda da filtrabilidade na lama. Em paralelo, a geração de grits teve aumento significativo indicando grande contaminação por inertes na cal que culminam para menor filtrabilidade nos meios filtrantes.

Como sugestões para trabalhos futuros, determinar o diâmetro médio da partícula da lama de cal produzida através de experimentos em laboratório relacionando com a filtrabilidade na lama e o diferencial interno de pressão dos filtros através de ferramentas de regressão multivariáveis prevendo contaminações na cal virgem. Além disso, avaliar, quantitativamente, os contaminantes no licor verde filtrado, hipótese mapeada no diagrama de causa efeito, porém não verificada.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. C. *Análise De Causa Raiz: Levantamento Dos Métodos E Exemplificação*. 2014.
- ANDREOLA, R.; MARIA MATOS JORGE, R.; APARECIDA ANDREO DOS SANTOS, O.; et al. Modeling, Simulation, and Analysis of a Reactor System for the Generation of White Liquor of a Pulp and Paper Industry. **Arch. Biol. Technol.** v. 54, n. 1, p. 197–206, 2011.
- CAMARGO, C. H. F. DE; ANUNCIÇÃO, J. A. **Aplicação de Ferramentas da Qualidade Na Solução de Problemas Industriais**. [s.l: s.n.].
- CASTRO, H. F. DE. **Processos Químicos Industriais II Papel e Celulose**. [s.l: s.n.].
- COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. **Braqueamento De Polpa Celulósica**. [s.l: s.n.].
- CREMASCO, M. A. **Operações Unitárias Em Sistemas Particulados E Fluidomecânicos**. [s.l: s.n.].
- DARÉ ALVES, É.; SOARES PINHEIRO, O.; OLIVEIRA SOUZA DA COSTA, A.; et al. Estudo Do Processo de Obtenção Celulose Kraft Com Ênfase No Forno De Cal. **Revista Liberato**, v. 16, n. 26, p. 205–218, 2015.
- FARNOOD, R.; TRAN, H.; AZGOMI, F. **Effects of liming ratio on lime mud settling and filterability**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/289468614>>.
- FERLA, J. V. K. **Utilização Da Metodologia Agile Para Diminuir A Quantidade De Oxigênio Incorporado Na Cerveja**. [s.l: s.n.].
- FRESSATO; TOCCHIO, B.; LOPES, C. S. **Estudo De Caso: Impacto Econômico E Ambiental Relacionado À Recuperação E Queima Estável Em Fornos De Cal De Metanol >85%**. [s.l: s.n.].
- GIGLIO, A. **Calcite Scale Formation in the Green Liquor Handling System of the Kraft Chemical Recovery Process**. [s.l: s.n.].
- IBÁ. **Relatório Anual IBA 2022**. [s.l: s.n.].
- LOMBARDI, L. R.; LUIZ, A. C. **Avaliação Da Sulfidez Do Licor Branco Na Qualidade Da Celulose Kraft**. [s.l: s.n.].
- MARANGON, M. **Mecânica Dos Solos II**. [s.l: s.n.].
- MENESES, R. F. DE. **Modelagem Do Sistema De Recuperação Do Licor De Cozimento Na Produção De Celulose**. [s.l: s.n.].
- MILANEZ, A. F. **Caracterização Da Concentração De Ions Nos Sistemas De Produção Industrial De Celulose E De Recuperação Química**. [s.l: s.n.].
- REN, W. **Development Of A Free Lime Monitoring System For The Kraft Recovery Process Using Zeta Potential**. [s.l: s.n.].
- SANCHEZ, D. R. **Recausticizing Principles And Practice**. [s.l: s.n.].
- SANTOS, A. D. S.; ANDRADE, S. F. R.; VELASCO, F. D. L. C. G.; et al. Coefficient Of Permeability For Fluid In Saturated Means (Ks): Estimate By Flow Columns And Variable Matrix Potential. **Ambiência**, v. 12, n. 2, 2016.
- SAVOLAINEN, K. **O X-Filter Em Ação - O Efeito no Circuito Da Cal**. [s.l: s.n.].

SILVA, R. M. DA. Estudo de aumento de eficiência e produção de uma Caldeira de Recuperação Química. 2016.

SLACK, N.; CHAMBERS, S.; ROBERT JOHNSTON. **Administração da Produção**. [s.l: s.n.].

TRAN, H. **Lime Kiln Chemistry And Effects On Kiln Operations**. [s.l: s.n.].

XAVIER, A. G.; SILVA, A. M. B. **Otimização Energética Do Forno De Cal De Uma Fábrica De Celulose Kraft**. [s.l: s.n.].

## ANEXO A

A1. Tabela com as variáveis de entrada para o balanço dos possíveis do tópico 4.4

A	B	C	D
	Variáveis de Entrada	Unidade	Valores
3	Álcali Total Titulável	g/l	INPUT
4	Álcali Efetivo Licor Branco	g/l	INPUT
5	Ef. Caustificação	%	INPUT
6	Sulfididade Licor Branco	%	INPUT
7	CaO Útil (Produzida)	%	INPUT
8	CaO Útil (Virgem)	%	=D7
9	Relação Cal Comprada /Cal Total	%	INPUT
10	Vazão Licor Verde	m <sup>3</sup> /h	INPUT
11	Consumo Específico GN	MJ/ton	INPUT
12	Poder Calorífico GN	MJ/m <sup>3</sup>	INPUT
13	Sólidos Secos	%	INPUT

A2. Tabela com as variáveis de saída para o balanço dos possíveis do tópico 4.4

	G	H	I
	Variáveis de saída	Unidade	Valores
3	<b>Álcali Ativo</b>	<b>g/l</b>	<b>=D3-((1-(D5/100))*D4)</b>
4	Na <sub>2</sub> S Licor Branco (expresso como NaOH)	g/l	=I3*D6/100
5	NaOH Licor Branco	g/l	=I3-I4
6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Não Reagido Caustificação (como NaOH)	g/l	=(15/(D5/100))-I5
7	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Estequiométrico Reagido (como Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	g/l	=I5*(106/80)
8	<b>CaO Necessário p/ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Reagido</b>	<b>g/l</b>	<b>=(I7*(56/106))/(D7/100)</b>
9	Vazão Cal Produzida	t/h	=(18*(100-D9)/100)*(D10)*(1/1000)/(D7/100)
10	<b>Vazão Cal Virgem</b>	<b>t/h</b>	<b>=(18*(D9)/100)*(D10)*(1/1000)/(D8/100)</b>
11	Vazão Cal Total	t/h	=I9+I10
12	<b>Relação Cal / Licor Verde</b>	<b>kg/m<sup>3</sup></b>	<b>=I11/(D10/1000)</b>
13	Licor Branco Gerado	m <sup>3</sup> /d	=(D10)*24*0,96
14	NaOH Gerado	t/d	=(113*15)/1000
15	CaO Gerado	t/d	=I14*(56/80)
16	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Não Reagido	t/d	=I6*113/1000
17	<b>Produção do Forno</b>	<b>t/d</b>	<b>=I15/(D7/100)/(D13/100)</b>
18	<b>Consumo de GN</b>	<b>Nm<sup>3</sup>/d</b>	<b>=(I17*D11*1000)/(D12*1000)</b>