



ISSN: 2447-5580

Disponível em: <http://periodicos.ufes.br/BJPE/index>



Campus São Mateus
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

ARTIGO ORIGINAL

OPEN ACCESS

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE GERAÇÃO DO ClO_2 EM UMA INDÚSTRIA DE FABRICAÇÃO DE PAPEL

SIMULATION OF THE ClO_2 GENERATION PROCESS IN A PAPER MANUFACTURING INDUSTRY

Samantha Cardoso Ferreira^{1*}, Hídila Souza Teixeira da Silva², Elisa Barbosa Marra³,
Marcela Galdino de Freitas⁴, Luis Felipe Caraméz Berteges⁵, Cristiane de Souza
Siqueira Pereira⁶

^{1 2 3 6} Curso de Engenharia Química da Universidade de Vassouras, Vassouras, RJ, Brasil.

⁴ Departamento de Engenharia Química da UFRRJ, Seropédica, RJ, Brasil,

⁵ Curso de Engenharia de Produção da Universidade de Vassouras, Vassouras, RJ, Brasil.

*samanthacardoso2010@bol.com.br

ARTIGO INFO.

Recebido em: 12/11/2018

Aprovado em: 14/11/2018

Disponibilizado em: 24/04/2019

PALAVRAS-CHAVE:

ProsimPlus; Destilação; dipropilenoglicol.

KEYWORDS:

ProsimPlus; Distillation; Dipropylene Glycol.

Copyright © 2019, Ferreira et al. Esta obra está sob uma Licença Creative Commons Atribuição-Uso.

*Autor Correspondente: Samantha Cardoso Ferreira

RESUMO

Na fabricação do papel e da celulose as condições ótimas de processo tais como temperatura, pH e nutrientes devem ser monitoradas para crescimento de microrganismos. Para impedir a proliferação destes microrganismos o dióxido de cloro (ClO_2) é utilizado como biocida, apresentando excelentes resultados quando comparado a outros agentes sanitizantes. Embora o cloro gasoso seja menos oneroso, o custo geral do tratamento com ClO_2 geralmente é menor, devido à sua melhor eficiência. Objetivou-se no presente trabalho a simulação do processo de geração do ClO_2 desenvolvida em um simulador de processos a fim de avaliar a eficiência da planta geradora de ClO_2 . Foi utilizado o simulador de processos comercial SuperProDesigner v9.0 e para desenvolvimento do fluxograma do processo

considerou-se um reator do tipo tanque agitado contínuo (CSTR). Os resultados obtidos com a simulação foram satisfatórios alcançando-se 95% de eficiência e corroboram os dados experimentais. Os resultados obtidos mostraram também que a dosagem indicada para desinfecção do meio reacional sem agredir as tubulações e vestimentas foi alcançada.

ABSTRACT

In paper and cellulose manufacture, optimum process conditions such as temperature, pH and nutrients should be monitored for growth of microorganisms. To prevent the proliferation of these microorganisms chlorine dioxide (ClO_2) is used as a biocide, presenting excellent results when compared to other sanitizing agents. Although chlorine gas is less expensive, the overall cost of treatment with ClO_2 is generally lower because of its better efficiency. The objective of this work was to simulate the ClO_2 generation process developed in a process simulator in order to evaluate the kinetics of the reaction, the optimum dosage for effective disinfection, to evaluate the residual ClO_2 and the efficiency of the generation plant. The commercial process simulator SuperPro Designer v9.0 was used and for the development of the flowchart of the process a continuous stirred tank reactor (CSTR) was considered. The results obtained with the simulation were satisfactory reaching 95% efficiency and corroborate the experimental data. The results also showed that the indicated dosage for disinfection of the reaction medium without attacking the pipes and clothing was reached.



Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial-CompartilhaIgual 4.0 Internacional. **Brazilian Journal of Production Engineering**, São Mateus, Editora UFES/CEUNES/DETEC.

INTRODUÇÃO

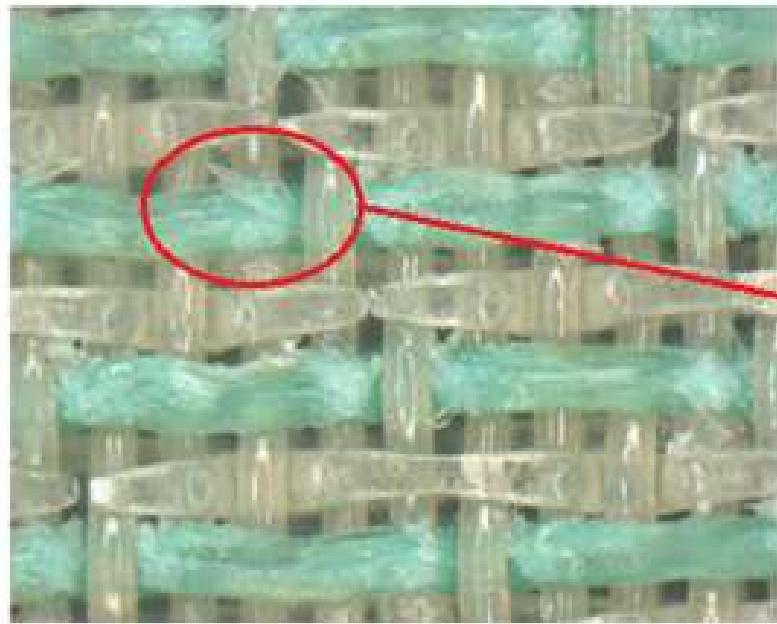
O ramo de papel e celulose no Brasil é uma área bastante competitiva, fruto da alta produtividade da atividade florestal, derivada de décadas de investimentos intensivos em pesquisa e desenvolvimento, assim como das condições edafoclimáticas do Brasil. Entre os anos de 1970-2013, houve um aumento da produção brasileira de celulose cerca de 7,1% ao ano, onde conseqüentemente refletiu na produção de papel, com uma taxa de 5,4% ao ano, colocando o Brasil como um dos maiores produtores de celulose no mundo (IBÁ, 2015).

Há um grande consumo de matérias-primas orgânicas na indústria papelreira, dentre elas podemos citar como exemplo a celulose que é consumida no processo numa média de 80% em receita e também de água, para diluição das massas de matéria-prima ou para diluente de seus efluentes, aproximadamente 12.000 litros para cada tonelada de papel é consumida, o que coloca o Brasil em uma escala favorável para a produção de papel e celulose, uma vez que as reservas brasileiras favorecem isso (CABRAL, 2016).

O meio reacional da fabricação de papel é propício para o desenvolvimento de microrganismos levando em consideração a temperatura, pH e nutrientes orgânicos, ambiente ao qual as bactérias podem se multiplicar facilmente, onde há um grande interesse do uso de mecanismos que possam inibir a proliferação desses, uma vez que, as bactérias são um dos fatores desfavoráveis no processo de produção de papel. O cloro apresenta baixa estabilidade e possui função biocida somente em pH ácido devido a sua faixa de aplicação a $\text{pH} < 7.0$, quando no processo de fabricação de papel o meio reacional apresenta uma faixa de pH entre 6.0 a 9.0, nessas condições não tem ação biocida efetiva, outro ponto importante, é o fato da hidrólise de fibras sintéticas de poliamida (matéria-prima de telas formadoras e feltros úmidos) devido a geração do íon cloreto favorecendo o ataque químico de vestimentas reduzindo sua vida útil, conforme a Figura 1 (ROBUSTI *et al.*, 2015).



Figura 1. Representação da tela formadora que sofreu hidrólise nas fibras de poliamida.



Hidrólise da
tela
formadora

Fonte: Os autores.

Todavia o uso do hipoclorito e de outros sais de cloro considerados os primeiros quando se trata da formação de cloraminas orgânicas tem se tornado uma grande preocupação, pois a interação do cloro com a matéria orgânica do meio produz subprodutos da desinfecção, entre eles ostrihalometanos (THMs), presumidos como carcinogênicos, sendo assim, há um estímulo na procura por um desinfetante alternativo, passando-se a investigar o dióxido de cloro (ClO₂) (BAIRD, 2001).

A descoberta do dióxido de cloro (ClO₂) foi feita por Sir Humphrey Davy em 1811, acidificando clorato de potássio com ácido sulfúrico e por fim, produzindo um gás verde-amarelo vindo a chamar-lhe “euchlorine”(SHIN & JUNG, 2006).

O dióxido de cloro é um gás à temperatura ambiente, pois não sofre qualquer alteração com as variações de temperatura atmosféricas, além disso, é um forte agente oxidante, que geralmente, reage por meio da transferência de elétrons operando na membrana celular, desidratando, penetrando,oxidando internamente a célula microbiana sem causar ação tóxica como ocorre na maioria dos compostos de cloro (FELKEY, 2003).

Destaca-setambém que é eficaz com os microrganismos gram negativos e gram positivos. Os compostos fenólicos são hidrolisados e assim há a diminuição da formação de sabores e odores anormais. Outro fator importante é a sua ação esporicida e sanitizante que se dá em



menores concentrações de cloro, que é consequência de ser solúvel em óleos e soluções de composição mistas como, por exemplo, células de bactérias e vírus, onde as membranas penetram facilmente, diferentes de outras substâncias polares. Recentemente, vários trabalhos com o dióxido de cloro foram realizados em diferentes países (RASH, 2003).

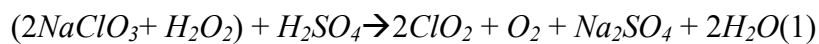
Com isso observa-se a necessidade que sejam desenvolvidas rotas tecnológicas visando à produção de dióxido de cloro.

Os simuladores de processos são ferramentas indispensáveis nos estudos e no planejamento de projetos, assim como em processos já em operação, permitindo prever as condições do processo produtivo.

O SuperPro Designer, fornece dimensionamento de equipamentos, cálculo de custos, avaliação econômica, balanços de massa e energia, por isso, este software foi escolhido para a simulação e um reator do tipo tanque agitado contínuo (CSTR) foi proposto (INTELLIGEN, INC.).

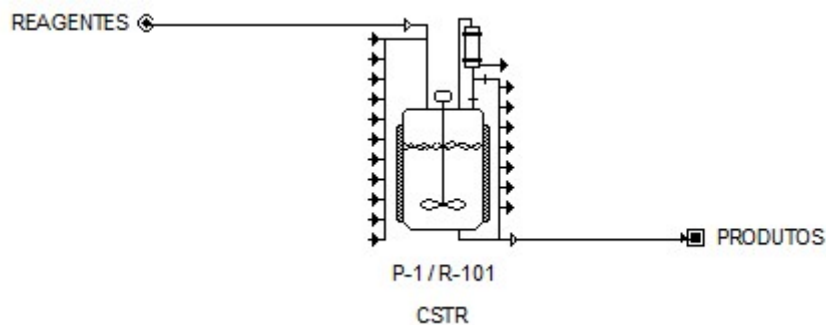
MATERIAIS E MÉTODOS

Para a simulação da geração do Dióxido de Cloro um reator do tipo CSTR (*continuousstirred-tankreactor*) foi desenvolvido no simulador de processos, como pode ser visualizado na figura 2. As variáveis de processo analisadas foram fluxo mássico e vazão de alimentação baseadas na reação conforme equação 1.



Onde: NaClO₃ = Clorato de Sódio, H₂O₂ = Peróxido de Hidrogênio, H₂SO₄ = Ácido Sulfúrico, ClO₂ = Dióxido de Cloro, O₂ = Oxigênio, Na₂SO₄ = Sulfato de Sódio e H₂O = Água.

Figura 2. Representação esquemática da produção de dióxido de cloro no reator do tipo CSTR.



Fonte -SuperPro Designer v9.0.



Para reatores do tipo CSTR o SuperPro Designer conta com uma ferramenta que propõe o fluxo mássico da alimentação do processo. Esse fluxo foi calculado através da equação 2.

$$Fluxo = \frac{k \cdot (C_i^{\alpha_i})}{K_1 + C_i + \frac{C_i}{K_2}} \quad (2)$$

Onde α é a ordem da reação, k é a constante cinética, K_1 e K_2 são constantes de inibição em kmol/m^3 e C_i é a concentração da espécie i . A Tabela 1 apresenta as condições de alimentação do reator:

Tabela 1. Fluxos mássicos da alimentação proposta pelo SuperProDesigner

Dados entrada do sistema	
Componente	Fluxo mássico (kg/s)
Clorato de Sódio	$5,78333 \cdot 10^{-6}$
Peróxido de Hidrogênio	$5,78333 \cdot 10^{-6}$
Ácido Sulfúrico	$5,88333 \cdot 10^{-6}$

Fonte própria

Nesse cenário, operou-se o reator a uma temperatura de 323,15 K e uma pressão de 100KPa. Tendo como base, o balanço estequiométrico da reação, que é representado na tabela 2.

Tabela 2. Balanço estequiométrico da reação proposto pelo SuperPro Designer

Reagentes		Produtos	
Componente	Coefficiente	Componente	Coefficiente
Clorato de Sódio	212,882	Dióxido de Cloro	143,903
Peróxido de Hidrogênio	34,014	Oxigênio	31,99
Ácido Sulfúrico	98,073	Sulfato de Sódio	142,037
Total	344,969	Água	36,039
		Total	344,969

Fonte-(Adaptado) SuperPro Designer v9.0.

Para a realização do balanço de massa, foram definidos os reagentes sendo o fluxo de entrada e o fluxo de saída o produto dióxido de cloro.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

A solução aquosa de dióxido de cloro produzida está substancialmente livre de ácido cloroso e de preferência está livre de outros subprodutos, tais como cloreto de sódio e cloro livre. A tabela 3 representa as correntes da saída do sistema.

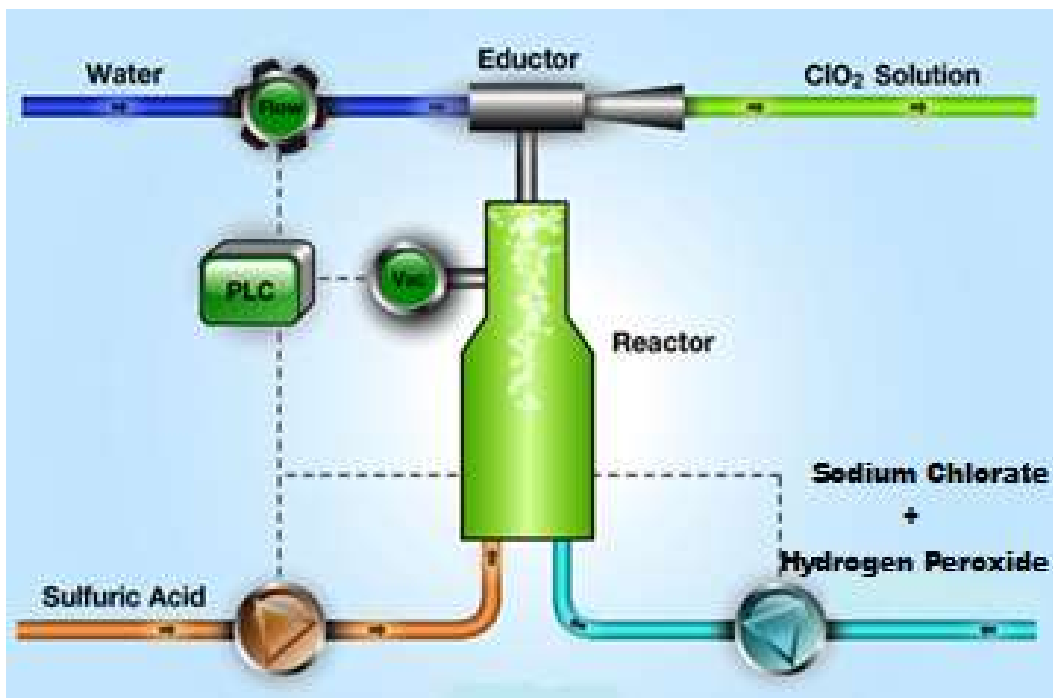
Tabela 3. Fluxo mássico da saída do reator CSTR

Saída do sistema	
Componente	Fluxo mássico (kg/s)
Dióxido de Cloro	0,00012627
Oxigênio	$6,26944 \cdot 10^{-5}$
Sulfato de Sódio	$8,79722 \cdot 10^{-5}$
Água	$5,55277 \cdot 10^{-5}$

Fonte - (Adaptado) Relatório do SuperPro Designer v9.0.

Para fins de comparação, analisou-se os resultados experimentais obtidos por uma planta de processo de produção de dióxido de cloro *in situ* representada na figura 3.

Figura 3. Representação da planta de produção do dióxido de cloro.



Fonte - arquivo da empresa em estudo



A solução aquosa de clorato de sódio com peróxido de hidrogênio e o ácido sulfúrico são bombeadas separadamente através de bombas dosadoras eletromagnéticas e misturadas em um reator onde é gerado o gás ClO₂. No topo do gerador existe um ejetor por onde passa a água industrial e forma-se um vácuo, esse vácuo que é gerado pela passagem de água de arraste no ejetor faz com que o ClO₂ seja solubilizado na água e removido do reator. A solução de ClO₂ então é aplicada em diversos pontos do processo de fabricação de papel. Na prática, o que é observado, é uma solução líquida amarela. A planta geradora possui sistemas de alarme e na hipótese de falta de água ou a bomba de água não funcionar, o vácuo não é gerado, logo o equipamento é desligado. Em caso da falta do componente A ou ácido, ou as respectivas bombas não funcionarem, o vácuo formado será maior comparado à produção normal e o equipamento será desligado. A planta em análise, opera a uma vazão de alimentação de 23,2 mL/min, composta de uma mistura aquosa de clorato de sódio com peróxido de hidrogênio e 23,6 mL/min de H₂SO₄ (ácido sulfúrico), produzindo 0,49 kg/h de ClO₂ a -520,9 mmHg de vácuo conforme figura 4.

Figura 4. Fluxograma da produção do dióxido de cloro.



Fonte: Os autores.

Nessas condições de operação para avaliar a eficiência da planta calculou-se a concentração teórica e concentração medida. Com os dados obtidos o processo de geração foi avaliado em termos de eficiência (%) calculada a partir da Equação 3.

$$Eficiência = Valor \frac{Medido}{Teórico} \times 100 \quad (3)$$

Os resultados obtidos após a simulação indicaram uma eficiência de 95% na produção de dióxido de cloro. Este valor atende as expectativas visto que a planta geradora *in site* da



empresa em estudo apresentou uma eficiência de 97%. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos da planta geradora da empresa.

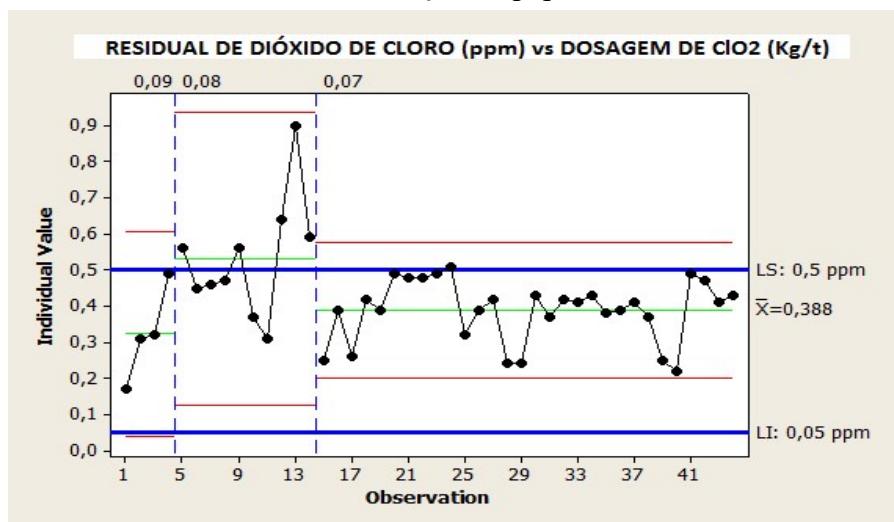
Tabela 4. Resultados obtidos para cálculo da eficiência da planta geradora

Concentração teórica (ppm)	Concentração medida (ppm)	Eficiência (%)
37	36	97%

Fonte - Empresa em estudo

Tendo em vista a eficiência da produção de dióxido de cloro, baseado em dados fornecidos pela empresa, a dosagem de ClO₂kg/Tde papel produzidos o seu residual (ppm) em valores acima de 0,5 ppm (concentração estabelecida após análises laboratoriais) afeta as tubulações e vestimentas com ataques químicos, desta forma foram realizados testes com dosagens diferentes. Analisando os fluxos de 0,09e 0,08 kg/Tobservou-seinstabilidade e valores acima da tolerância. Considerando a análise do residual, após correção da dosagem para 0,07 kg/T de papel produzido na planta geradora, os valores do residual de ClO₂apresentaram-seestabilidade dentro da faixa de tolerância que é de 0,05 a 0,5 ppm conforme carta de controle apresentadano gráfico 1. Obteve-se assim aconcentraçãoótima de dióxido de cloro para promover a desinfecção através da oxidação.Em relação ao controle da dosagem ótima de 0,07 kg deClO₂/T de papel produzido, o gerador oferece informações de vazão volumétrica da solução, taxa de geração que são monitorados pela sala de controle, garantindo um processo estável de geração não excedendo o valor preestabelecido após estudos.

Gráfico 1. Representação gráfica da dosagem de ClO₂vs residual de ClO₂ no processo de fabricação de papel



Fonte - (Adaptado) Minitab®



Considerando a sua ação rápida e suas propriedades de oxidação seletiva, o dióxido de cloro é capaz de reduzir a atividade microbiológica de modo significativo, rápida e eficientemente, a uma taxa de alimentação menor do que os biocidas oxidantes tradicionais. O controle microbiológico é obtido com o uso de menos dióxido de cloro e as taxas de corrosão são reduzidas.

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos a partir do simulador de processos SuperPro Designer, foi possível prever a eficiência da planta geradora e após experimentos realizados na empresa em estudo, concluiu-se que foi possível obter a dosagem ideal de dióxido de cloro para o processo de fabricação, alcançando a expectativa e permitindo avaliar que é possível maximizar lucros reduzindo os custos com manutenções de tubulações, compra de novas vestimentas e perda de papel na fabricação. Na simulação, os resultados encontrados corroboram que o processo de geração de ClO₂ na indústria de papel pode gerar melhorias ao processo, aumentando a eficiência da planta, além de minimizar impactos ao processo produtivo. O estudo da simulação de processo, permitiu concluir que os Softwares comerciais desenvolvidos para simulação facilitam a modelagem do sistema, permitem prever alterações e melhorias que podem ser feitas nas variáveis, otimizando o processo.

REFERÊNCIAS

BAIRD, Colin. Química ambiental. Reverté, 2001.

FELKEY, K. D. et al. Optimization of chlorine treatments and the effects on survival of *Salmonella* spp. on tomatos surfaces. In: ANNUAL MEETING OF IAFP (International Association for Food Protection), 90th., 2003, New Orleans. Program and Abstract Book... New Orleans, 2003. Abstract P212, p. 132

IBÁ - Indústria Brasileira de Árvores. Relatório IBÁ 2015. Brasília, 2015.

INTELLIGEN, INC. Superpro designer®. Disponível em: <http://www.intelligen.com/superpro_overview.html>. Acesso em: 31 out. 2018.

RASH, V. A. Physical and chemical treatments for control of *Salmonella* on catalop periods. In: ANNUAL MEETING OF IAFP (International Association for Food Protection), 90th., 2003, New Orleans. Program and Abstract Book... New Orleans, 2003. Abstract P240, p. 142.



Citação (APA): FERREIRA, S. C. et al. (2019). Simulação do Processo de Geração do ClO₂ em uma Indústria de Fabricação de Papel. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 5(2): 181-190.

ROBUSTI, et al. Papel. 1 ed. São Paulo - SESI SENAI Editora, 2015. 566 p. ISBN: ISBN 978-85-8393-930-6

SHIN, Ho-Sang; JUNG, Dong-Gyun. Determination of chlorinated dioxine in water by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1123, n. 1, p. 92-97, 2006.

