



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**



**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

CARACTERIZAÇÃO DO LICOR NEGRO DE EUCALIPTO NA ETAPA DE EVAPORAÇÃO E CORRELAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES

Autora: Melissa Tatiana Andreuccetti

Orientador: Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo

Dissertação de Mestrado
apresentada à Faculdade de
Engenharia Química da Unicamp
como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia
Química

**Campinas - SP
Outubro/ 2010**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE
ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

An25c Andreuccetti, Melissa Tatiana
Caracterização do licor negro de eucalipto na
etapa de evaporação e correlação de suas
propriedades / Melissa Tatiana Andreuccetti. --
Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: José Vicente Hallak d'Angelo.
Dissertação de Mestrado - Universidade
Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia
Química.

1. Sulfato de Sódio. 2. Evaporadores. 3.
Incrustação. I. D'Angelo, José Vicente Hallak. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Eucalyptus black liquor characterization in the
evaporation process and correlation of its properties

Palavras-chave em Inglês: Sodium Sulfate, Evaporators, Scaling

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e
Informática

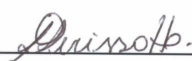
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Danyella Perissoto, Ana Maria Frattini Fileti

Data da defesa: 01/10/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Melissa Tatiana Andreuccetti e aprovada em 01 de Outubro de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Drª Danyella Perissoto
Conpacel

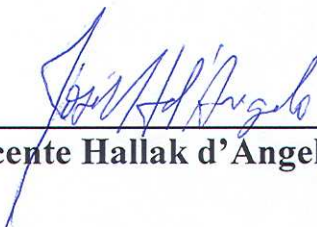


Profª Drª Ana Maria Frattini Fileti
FEQ/UNICAMP



Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo (orientador)
FEQ/UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química da aluna Melissa Tatiana Andreuccetti, defendida e aprovada em 01 de outubro de 2010.

A handwritten signature in blue ink, reading "José Vicente Hallak d'Angelo", is written over a horizontal line.

Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo – FEQ/UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por sempre ter me dado saúde para poder realizar todos os meus sonhos.

Ao apoio e carinho incondicionais de meus queridos pais Délcio e Marina que tantas vezes cuidaram de minha filha Maria Luiza para que eu pudesse finalizar minha dissertação.

Ao meu amado marido Dênis que sempre me apóia e incentiva em todas as minhas decisões.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo por todo o conhecimento cedido, pelo constante apoio, paciência e amizade.

À Danyella Perissoto e à Conpacel pelo apoio ao projeto e ao envio das amostras de licor negro de eucalipto.

Ao Brenno Santos Leite por toda a ajuda prestada no laboratório e pela valiosa amizade.

Ao CNPq pela bolsa cedida.

À Fapesp pelo apoio financeiro cedido para a realização do funcionamento do laboratório.

RESUMO

O cozimento da madeira é a etapa do processo Kraft onde é feita a separação das fibras celulósicas dos demais compostos orgânicos da madeira. A solução utilizada nessa etapa, denominada licor branco, contém hidróxido e sulfeto de sódio gerando, após o cozimento, um resíduo chamado licor negro fraco com concentração entre 15 e 18% de sólidos (em massa). Este licor é enviado à planta de evaporação que tem por finalidade concentrá-lo aumentando o teor de sólidos para valores entre 64 e 75% em massa. Durante a etapa de concentração do licor negro ocorre a precipitação de sais de sódio, que estão completamente dissolvidos quando o licor encontra-se em concentrações inferiores a 45 – 50% de sólidos secos. Quando o licor é concentrado para valores acima de 50% estes sais começam a precipitar, sendo que o limite de solubilidade dos mesmos é definido como a concentração exata na qual estes sais começam a precipitar. O objetivo do presente trabalho consistiu, inicialmente, em validar uma metodologia de análise do sulfato de sódio e avaliar a sua reprodutibilidade. Também foram realizadas análises do teor de sólidos, massa específica e viscosidade. Após a realização de todas as análises, realizou-se um estudo estatístico para a avaliação do comportamento de cada parâmetro obtido experimentalmente e a correlação entre eles. Foi realizada também a avaliação do comportamento entre os parâmetros. Para todas as análises utilizaram-se amostras de licor negro de eucalipto com concentrações diferentes de sólidos (15 %, 29 % e 39 %). Todos os resultados obtidos experimentalmente da análise de sulfato de sódio possibilitaram a validação e a reprodutibilidade da técnica, que poderá ser aplicada a licores mais concentrados para determinar o teor de sulfato de sódio, buscando avaliar, posteriormente, sua influência na formação de incrustações nos evaporadores. Os resultados obtidos para teor de sólidos, massa específica e viscosidade também apresentaram valores coerentes, estando de acordo com a concentração e tipo de amostra analisada. Todos os parâmetros apresentaram boas correlações entre si.

Palavra chave: sulfato de sódio; evaporadores; incrustação

ABSTRACT

Wood digestion is the stage in the Kraft process where the separation of cellulose fibers from other organic compounds is performed. The solution used in this stage, called white liquor, contains sodium and sulfide hydroxide generating, after the cooking, a residue called black liquor with a concentration between 15 and 18 % of solids. This liquor is sent to the evaporation plant which aims to concentrate it by increasing solids content to the range of 64 to 75 % by weight. During this stage of black liquor, occurs the precipitation of sodium salts that are completely dissolved when the liquor is at concentrations below 45 – 50 % of dry solids. When the liquor is concentrated to values above 50 % of solids these salts begin to precipitate and the solubility limit thereof is defined as the exact concentration at which these salts begin to precipitate. The objective of this work was, initially, to validate a methodology for sodium sulfate measure analysis and evaluate its reproducibility. Analysis to solids content, specific mass and viscosity were also performed. After completion of all tests, a statistical study was made to evaluate the behavior of each parameter obtained experimentally and a correlation between them was established. All analyzed samples of eucalyptus black liquor were used with different concentrations of solids (15 %, 29 % and 39 %). All experimental results of the analysis of sodium sulfate have allowed the validation and reproducibility of the technique that may now be applied to more concentrated liquors to determine the content of sodium sulfate, allowing a study of its influence on scale formation in evaporators. The results obtained for solids content, specific mass and viscosity have also shown consistent values, in agreement with the concentration and type of sample analyzed. Good correlations between parameters were showed.

Keywords: sodium sulfate; evaporators; scaling

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. JUSTIFICATIVA	5
1.2. OBJETIVOS	6
2. PROCESSO KRAFT.....	7
2.1. PRODUÇÃO DE PASTA CELULÓSICA	7
2.2. UNIDADE DE RECUPERAÇÃO	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. LICOR NEGRO	18
3.2. PROPRIEDADES FÍSICAS DO LICOR NEGRO	19
3.2.1. Conteúdo de sólidos secos	19
3.2.2. Viscosidade do licor negro	19
3.2.3. Elevação do Ponto de Ebulição (EPE)	24
3.3. PROPRIEDADES QUÍMICAS DO LICOR NEGRO	26
3.3.1. Sais de sódio	26
3.3.2. Limites de solubilidade	26
3.3.3. Nucleação e cristalização	28
3.3.4. Incrustações de Sais Solúveis	32
4. METODOLOGIA	36
4.1. INTRODUÇÃO	36
4.2. PREPARAÇÃO DO LABORATÓRIO	39
4.3. RECEBIMENTO DAS AMOSTRAS	39
4.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO- QUÍMICA DO LICOR	40
4.4.1. Teor de Sulfato de Sódio	40
4.4.2. Massa específica	43
4.4.3. Viscosidade	44
4.4.4. Sólidos Totais.....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
5.1. TEOR DE SULFATO DE SÓDIO	49
5.1.1. Histograma de sulfato de sódio	51
5.1.2. Executando uma ANOVA	53
5.2. VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE DO TEOR SULFATO DE SÓDIO.....	57

5.3. TEOR DE SÓLIDOS	58
5.3.1. <i>Histograma do teor de sólidos</i>	60
5.3.2. <i>Execução da ANOVA</i>	61
5.4. MASSA ESPECÍFICA	65
5.4.1. <i>Histograma de massa específica</i>	67
5.4.2. <i>Execução da ANOVA</i>	69
5.5. VISCOSIDADE.....	73
5.5.1. <i>Execução da ANOVA</i>	77
5.6. CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS	81
5.6.1. <i>Análise de variância – Regressão linear</i>	85
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96
ANEXOS	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Crescimento da produção de celulose e papel (Bracelpa, 2010).....	3
Figura 2.1. Evaporador tipo filme ascendente “Rising Film” (Evaporator Handbook AVP).....	11
Figura 2.2. Evaporador tipo filme descendente “Falling Film” (Evaporator Handbook AVP)...	12
Figura 2.3. Sistema múltiplo efeito de evaporação de licor negro (HTTP://abrinox.com/schemafallfilm.jpg).....	13
Figura 2.4. Esquema de uma caldeira de recuperação (Saturnino, 2003).....	15
Figura 2.5. Diagrama de um processo Kraft (Santos, 2007).....	17
Figura 3.1. Representação esquemática da estrutura do licor negro (Cardoso <i>et al.</i> , 2008)...	18
Figura 3.2. Viscosidade versus % de sólidos em licor negro de pinho Kraft e PSAQ a temperatura de 100 °C (Thompson, 2007).....	21
Figura 3.3. Viscosidade versus temperatura em amostras de licor negro de pinho com 70 % de sólidos (Thompson, 2007).....	22
Figura 3.4. Elevação do ponto de ebulição (EPE) em função da concentração de sólidos do licor negro (Venkatesh & Nguyen, 1985).....	25
Figura 3.5. Sólidos críticos para a precipitação inicial de sais de sódio em licor negro (Adams, 2001).....	27
Figura 3.6. Máximos graus de supersaturação desenvolvidos durante a evaporação de três amostras de licor negro (Adams, 2001).....	28
Figura 3.7. Passos para a formação de cristais em superfícies de troca térmica.....	31
Figura 3.8. Concentrações necessárias de sais para cada mecanismo de nucleação (Adams, 2001).....	31
Figura 3.9. Solubilidade de carbonato de sódio – sulfato de sódio como funções da temperatura em licores negros (Adams, 2001).....	34
Figura 4.1. Viscosímetro <i>Brookfield</i> LV.....	45
Figura 5.1. Histograma dos resultados das 117 análises do teor de sulfato de sódio em amostras de licor negro de eucalipto.....	51
Figura 5.2. Valores individuais das 117 análises do teor de sulfato de sódio x tipos de amostras.....	53
Figura 5.3. Boxplot dos resultados do teor de sulfato de sódio das 117 análises realizadas..	54

Figura 5.4. Valores residuais dos resultados das 117 análises dos teores de sulfato de sódio das amostras de licor negro de eucalipto.....	56
Figura 5.5. Histograma dos resultados das 117 análises do teor de sólidos de sódio em amostras de licor negro de eucalipto.....	61
Figura 5.6. Valores individuais das 117 análises do teor de sólidos de sódio x tipos de amostras.....	62
Figura 5.7. Boxplot dos resultados do teor de sólidos das 117 análises realizadas.....	63
Figura 5.8. Valores residuais dos resultados das 117 análises dos teores de sólidos das amostras de licor negro de eucalipto.....	65
Figura 5.9. Histograma dos resultados das 117 análises da massa específica em amostras de licor negro de eucalipto.....	67
Figura 5.10. Valores individuais das 117 análises da massa específica x tipos de amostras.	70
Figura 5.11. Boxplot dos resultados de massa específica das 117 análises realizadas.....	71
Figura 5.12. Valores residuais dos resultados das 117 análises das massas específicas das amostras de licor negro de eucalipto.....	72
Figura 5.13. Viscosidades dos licores negros versus velocidade rotacional em função dos teores de sólidos (%) e temperatura (20 °C) utilizando-se o dispositivo ULA do viscosímetro <i>Brookfield</i> : (a) licores negros da entrada do evaporador (#1) e (b) licores negros de recirculação do 6º efeito (#2).....	75
Figura 5.14. Viscosidades dos licores negros versus velocidade rotacional em função das concentrações de sólidos (%) e temperatura (20 °C) para licores negros da saída do 2º efeito utilizando-se o dispositivo 63 do viscosímetro <i>Brookfield</i>	76
Figura 5.15. Valores individuais das 117 análises de viscosidade x tipos de amostras.....	77
Figura 5.16. Boxplot dos resultados de viscosidade das 117 análises realizadas.....	78
Figura 5.17. Valores residuais dos resultados das 117 análises das viscosidades das amostras de licor negro de eucalipto.....	80
Figura 5.18. Scatterplot dos teores de sulfato de sódio x viscosidade para as 117 análises das amostras de licor negro de eucalipto.....	81
Figura 5.19. Scatterplot dos teores de sólidos x massa específica para as 117 análises das amostras de licor negro de eucalipto.....	82
Figura 5.20. Scatterplot das viscosidades x teores de sólidos para as 117 análises das amostras de licor negro de eucalipto.....	83

Figura 5.21. Scatterplot dos teores de sulfato de sódio x teores de sólidos para as 117 análises das amostras de licor negro de eucalipto.....	84
Figura 5.22. Erros apresentados pelas 114 análises consideradas no estudo.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Maiores produtores de papel e celulose no mundo (Produção de 2008).....	2
Tabela 1.2. Produção de pastas celulósicas (toneladas).....	3
Tabela 1.3. Resíduos utilizados para a geração de energia elétrica.....	4
Tabela 4.1. Técnica utilizada para a caracterização química do licor negro de eucalipto.....	37
Tabela 4.2. Técnicas utilizadas para a caracterização física do licor negro de eucalipto.....	38
Tabela 4.3. Itens utilizados nas caracterizações físico-químicas.....	38
Tabela 4.4. Valores reais dos volumes de três picnômetros de 50 mL.....	44
Tabela 4.5. Faixas de leitura dos viscosímetros <i>Brookfield</i>	45
Tabela 4.6. Conversão de % torque em unidade (cP).....	47
Tabela 5.1. Valores do teor de sulfato de sódio (kg/m^3) em amostras de licor negro.....	50
Tabela 5.2. Dados fornecidos pelo Boxplot dos resultados das análises em amostras de licor negro de eucalipto.....	55
Tabela 5.3. Resultados da análise do teor de sulfato de sódio realizadas pela FEQ, IPT e IQ.....	58
Tabela 5.4. Valores do teor de sólidos (%) em amostras de licor negro.....	59
Tabela 5.5. Dados fornecidos pelo Boxplot dos resultados das análises em amostras de licor negro de eucalipto.....	64
Tabela 5.6. Valores de massa específica (kg/m^3) em amostras de licor negro.....	66
Tabela 5.7. Dados fornecidos pelo Boxplot dos resultados das análises em amostras de licor negro de eucalipto.....	71
Tabela 5.8. Valores de viscosidade (mPa.s) em amostras de licor negro.....	74
Tabela 5.9. Dados fornecidos pelo Boxplot dos resultados das análises em amostras de licor negro de eucalipto.....	79
Tabela 5.10. Erros encontrados através da aplicação da equação preditiva.....	89

NOMENCLATURA

TS	Teor de sólidos (%)
TDS	Teor de sólidos dissolvidos (%)
T	Temperatura (K)
T _{ref}	Temperatura de referência (373 K)
EPE	Elevação do ponto de ebulição (°C)
EPE ₅₀	Elevação do ponto de ebulição para o licor teor de sólidos secos de 50 % (°C)

Letras gregas

η_L	Viscosidade do licor negro (mPa.s)
η_a	Viscosidade da água (mPa.s)
ρ	Massa específica do licor negro (kg/m ³)

1. INTRODUÇÃO

O setor produtivo brasileiro de papel e celulose contribui de forma relevante para o desenvolvimento do país. O Brasil dispõe de condições favoráveis em termos de qualidade e quantidade de recursos naturais e desenvolveu modernas tecnologias compatíveis com o desenvolvimento sustentável.

As empresas líderes dispõem de escalas adequadas, equipamentos atualizados, produtividade, produtos de qualidade, permanente renovação tecnológica e automação de processos, controle ambiental adequado, capacitação gerencial e tecnológica.

O Brasil é o décimo primeiro maior produtor mundial de papel, quarto maior produtor de celulose de todos os tipos e o primeiro em celulose de fibra curta de mercado. O faturamento na venda de celulose de mercado do Brasil foi de R\$ 5,9 bilhões em 2005 (BNDES, 2010).

Os maiores produtores mundiais de papel e celulose em 2008 são apresentados na Tabela 1.1, no qual o Brasil enquadra-se como sendo um dos principais fornecedores destes produtos.

O grande destaque do país é sua competitividade na produção da celulose de fibra curta de eucalipto: o Brasil é o maior produtor mundial, responde por 60% da capacidade e é um grande exportador desse produto. O crescimento do consumo de fibra curta se deve ao diferencial de preços, já que historicamente é mais barata do que a de fibra longa. Apesar de serem utilizadas para fins diferentes, as fibras longas e curtas permitem certa substituição dentro do “*mix*” de fibras usados nas receitas dos diferentes tipos de papel. (BNDES, 2010).

A utilização do eucalipto no segmento papeleiro data do início do século XX, mas sua produção massiva, só ocorreu por volta de 1957. A partir da espécie

se produz a celulose de fibra curta, usada na fabricação de guardanapos, papel higiênico, papéis para imprimir e escrever, entre outros itens. Hoje, as florestas plantadas de eucalipto cobrem 4,5 milhões de hectares no Brasil. Desse total, 1,62 milhão é cultivado pela indústria de celulose e papel, segundo dados da Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas (Bracelpa, 2010).

Tabela 1.1. Maiores produtores de papel e celulose no mundo (Produção de 2008).

Celulose (10³ toneladas)		Papel (10³ toneladas)	
1. EUA	51.479	1. EUA	79.952
2. China	21.477	2. China	79.800
3. Canadá	20.299	3. Japão	30.617
4. Brasil	12.697	4. Alemanha	22.842
5. Suécia	12.071	5. Canadá	15.756
6. Finlândia	11.720	6. Finlândia	13.126
7. Japão	10.670	7. Suécia	11.663
8. Rússia	7.430	8. Coreia do Sul	10.610
9. Indonésia	6.435	9. Itália	9.481
10. Chile	4.985	10. França	9.418
11. Índia	3.662	11. Brasil	9.409
12. Alemanha	2.902	12. Indonésia	9.203
Demais	26.591	Demais	89.035
Total Mundo	192.418	Total Mundo	390.912

Fonte: Bracelpa (2010).

O consumo mundial de celulose branqueada de mercado atingiu 41,3 milhões de toneladas em 2004, somando as fibras longas e curtas. A distribuição regional do consumo se concentra na Europa, com 42% do total, seguido da Ásia e Oceania, com 34%, da América do Norte, com 18%, da América Latina, com 5%, e da África, com 1% (BNDES, 2010).

Na Tabela 1.2 é apresentada a produção de pastas celulósicas no Brasil, por tonelada, de fibra longa, fibra curta e pastas de alto rendimento, na qual pode-

se observar que a produção de celulose de fibra curta é muito maior comparada às demais pastas celulósicas.

O superávit alcançado com o comércio exterior de papel apresentou a cifra de US\$ 637 milhões em 2004, com exportações de US\$ 1,2 bilhão e importações de US\$ 563 milhões. Segundo dados da Bracelpa, em 2005, esses resultados foram de US\$ 717 milhões, US\$ 1,4 bilhão e US\$ 654 milhões, respectivamente (BNDES, 2010).

Tabela 1.2. Produção de pastas celulósicas (toneladas).

	2009	Jan-Abr/2009	Jan-Abr/2010
Fibra Longa	1.532.807	483.694	529.843
- Branqueada	96.350	31.869	35.823
- Não Branqueada	1.436.457	451.825	494.020
Fibra Curta	11.535.278	3.513.771	3.961.274
- Branqueada	10.980.389	3.323.666	3.764.389
- Não Branqueada	554.889	190.105	196.885
P.A.R	427.962	148.174	140.808
Total	13.496.047	4.145.639	4.631.925

* P.A.R.: Pastas de alto rendimento

Fonte: Bracelpa (2010).

Na Figura 1.1 é possível observar o crescimento atingido na produção brasileira de celulose e papel entre os anos de 1970 a 2009.

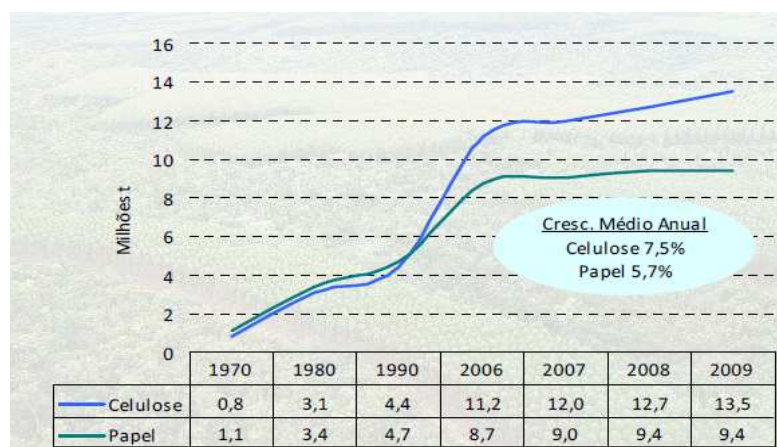


Figura 1.1. Crescimento da produção de celulose e papel (Bracelpa, 2010).

Diante deste panorama do aumento expressivo na produção, a indústria de papel e celulose está gerando uma grande quantidade de um resíduo denominado licor negro fraco. Este resíduo é oriundo da digestão da madeira, constituído de matéria inorgânica (reagentes utilizados no processo de cozimento e pequena quantidade de inorgânicos contidos na madeira) e matéria orgânica, que representa grande parte dos constituintes da madeira, principalmente a lignina.

Visando minimizar o impacto ambiental e maior economia, as indústrias reutilizam este licor negro, através da queima para obtenção de energia e recuperação dos inorgânicos, reciclando-os para o processo de impregnação e digestão da celulose. A recuperação destes resíduos orgânicos e inorgânicos presentes no licor negro são realizados na Unidade de Recuperação que engloba três setores principais: evaporação, caldeira de recuperação e caustificação.

O teor de sólidos do licor negro fraco é de 14 a 17 % em massa e para que possa ser utilizado na produção de energia através da queima na caldeira de recuperação deve ser concentrado para alcançar um teor de sólidos de 65 a 75%. Este processo de concentração do licor é realizado em evaporadores de múltiplos efeitos.

Na Tabela 1.3. é possível verificar a importância do licor negro para a geração de energia, perdendo apenas para o bagaço de cana.

Tabela 1.3. Resíduos utilizados para a geração de energia elétrica.

Biomassa	Setor	Nº Usinas	Potência Nominal (MW)	%
Bagaço de cana	Sucro-alcooleiro	221	2.822	69
Licor Negro	Papel e Celulose	13	783	24
Madeira	Florestal	24	204	6
Biogás	Saneamento	2	20	1
Casca de arroz	Agrícola	2	7	-
TOTAL		262	3.296	100

Fonte: Ministério de Minas e Energia (2009).

As unidades de recuperação das indústrias brasileiras vêm enfrentando, nos últimos tempos, problemas constantes de formação e crescimento de incrustações em evaporadores e concentradores de licor negro. A causa destes transtornos na produção deve-se, principalmente, à supersaturação de alguns sais solúveis de sódio, como o carbonato de sódio e sulfato de sódio, durante a evaporação do licor negro, resultando na nucleação e posterior deposição destes sais nas paredes dos evaporadores, ocasionando a incrustação severa nestes equipamentos. Estas incrustações de sais de sódio ocasionam falhas de funcionamento do equipamento necessitando constantes paradas dos evaporadores e concentradores para limpeza.

1.1. Justificativa

A incrustação nos equipamentos é um dos mais severos problemas apresentados no sistema de evaporação. Esta incrustação se dá através da deposição de sais provenientes do licor negro sobre a superfície de troca térmica dos evaporadores.

Segundo Terry (2001) há pelo menos cinco compostos presentes no licor negro que podem contribuir para a formação de depósitos durante a evaporação: sódio, principalmente na forma de carbonato de sódio e sulfato de sódio; cálcio, na forma de carbonato de cálcio ou pirsonita $[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$ dependendo da concentração do licor; alumínio e silício; fibras de celulose e lignina.

Em função do aumento da produção em empresas do setor de celulose e papel e da ocorrência destes problemas operacionais, torna-se clara a necessidade da realização de estudos mais aprofundados sobre algumas características físicas e químicas de licores negros considerados relevantes, dando-se enfoque ao teor de sulfato de sódio. A obtenção desses resultados e suas correlações poderão se tornar o primeiro passo para a posterior relação de

suas quantidades com a formação da nucleação e posterior incrustação dos evaporadores.

1.2. Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo geral realizar a análise do teor de sulfato de sódio em amostras de licor negro de eucalipto com três tipos de teor de sólidos (15, 29 e 39 %) para validar a metodologia TAPPI T625cm-85 “Analysis of Soda and Sulfate Black Liquor”, a reprodutibilidade da técnica e sua correlação com outros parâmetros como viscosidade, massa específica e teor de sólidos.

Para tanto, paralelo ao objetivo geral, alguns objetivos específicos precisam ser atingidos como:

- determinar a viscosidade através da utilização de um viscosímetro analógico “*Brookfield*” modelo LV;
- analisar a massa específica pelo método de picnometria;
- obter o teor de sólidos pelo método da secagem de uma massa conhecida de licor negro em estufa à temperatura e tempo controlados até atingir massa constante;
- realizar a análise estatística dos dados de sulfato de sódio, teor de sólidos, massa específica e viscosidade, obtidos experimentalmente;
- correlacionar os quatro parâmetros: sulfato de sódio, viscosidade, massa específica e teor de sólidos e realizar a predição de um modelo.

No próximo capítulo são abordadas todas as etapas do Processo Kraft dando-se enfoque ao processo de evaporação e concentração do licor negro. Um fluxograma simplificado do processo também é apresentado para facilitar o entendimento geral.

2. PROCESSO KRAFT

O processo de produção de celulose é designado genericamente de polpação, cujo termo é utilizado para descrever os vários processos de redução da madeira para componentes fibrosos.

A polpação química pode ser dividida em duas classes, conforme a faixa de pH que operam: são denominados processos ácidos e alcalinos. Dentre os alcalinos, o processo Kraft é o de maior importância, sendo que, em 2000 representou 99,6% da polpa química fabricada no Brasil e 94,7% no mundo (Bittencourt, 2004).

O processo Kraft para a produção de celulose consiste em separar as fibras de celulose, em meio alcalino, dos demais componentes da madeira, principalmente a lignina, por meio do processo denominado “digestão”, o qual consiste no cozimento dos cavacos numa solução de hidróxido e sulfeto de sódio conhecida como “licor branco”, sob condições de altas temperaturas e pressões.

A principal vantagem do processo Kraft é o sistema de recuperação de produtos químicos, mas também apresenta algumas desvantagens como o odor de gases oriundos do processo e o alto custo de implantação da planta, com destaque para a caldeira de recuperação. O processo Kraft é atualmente o método mais utilizado em função das altas taxas de eficiência na recuperação pois recupera e reutiliza até 97% das substâncias químicas utilizadas no processo de polpação da madeira (Green & Hough, 1992).

2.1. Produção de pasta celulósica

Para a produção da pasta celulósica utiliza-se a madeira, que é convertida em uma massa fibrosa, pela ruptura de sua estrutura. A madeira é uma matéria-prima formada de fibras em múltiplas camadas, ligadas entre si por forças

interfibrilares e pela lignina que age como ligante. Para a separação dessas fibras, unidas por forças coesivas intermoleculares, é necessário despendar certa quantidade de energia. O processo de polpação Kraft consiste na separação das fibras da madeira mediante a utilização de energia química (Saturnino, 2003).

No processo Kraft os cavacos de madeira são encaminhados a um digestor na qual são aquecidos em um vaso de pressão com o licor de cozimento, que consiste de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S).

Os cavacos e o licor de cozimento, presentes no digestor, atravessam zonas de temperatura crescente até atingir a zona de cozimento, sendo que neste momento a temperatura é mantida constante. O período de cozimento é determinado pelo tempo em que os cavacos atravessam essa zona até serem descarregados do digestor (Saturnino, 2003).

Após o cozimento, o produto final obtido é a pasta de celulose impregnada de licor residual. Este licor residual é conhecido como licor negro, contendo uma variedade de compostos orgânicos dissolvidos obtidos da madeira e quantidades de sódio e enxofre combinados com a matéria orgânica entre si, ou provenientes do licor de cozimento (Cardoso, 1998).

O licor negro e a pasta celulósica são descarregados em um tanque para serem diluídos com licor negro fraco, proveniente da etapa de lavagem da polpa. A próxima etapa é passar a mistura diluída por um separador de nós com o objetivo de remover possíveis resíduos sólidos que estejam presentes. Após a finalização desta etapa, a mistura passa por um sistema de filtros a vácuo, onde a pasta é separada do licor através da lavagem e espessamento da polpa. A pasta obtida é encaminhada à etapa de branqueamento, sendo parte do licor negro fraco encaminhado para alimentar o tanque de descarga do digestor e o restante do licor negro é transportado para a etapa de recuperação.

2.2. Unidade de recuperação

A unidade de recuperação química no processo de polpação Kraft tem por finalidade, assim como o próprio nome já indica, recuperar os reagentes químicos ativos utilizados na etapa de separação das fibras celulósicas dos demais extrativos da madeira.

Tendo em vista que o presente trabalho aborda a recuperação química do licor negro (ou dos reagentes), serão apresentadas as três etapas que representam o processo.

A unidade de recuperação é composta por três etapas distintas:

- Evaporação e Concentração do licor negro no sistema múltiplo efeito de evaporação;
- Queima do licor negro concentrado na caldeira de recuperação;
- Caustificação e calcinação;

- ***Evaporação e concentração do licor negro***

A função dos evaporadores é a de concentrar o licor negro obtido na digestão da madeira a uma concentração tal que, quando injetado na caldeira de recuperação, ignifique e continue a queimar por força da matéria orgânica que contém.

No processo de evaporação, a concentração de licor negro passa de aproximadamente 15% de sólidos suspensos para 68 – 75%, sendo então encaminhados à caldeira de recuperação.

O licor negro é concentrado em evaporadores de múltiplos efeitos, dispostos em série. O princípio destes evaporadores é assegurar o uso do calor

latente da água evaporada em um estágio ao efeito subsequente, suprimindo desta forma, a demanda de energia. No primeiro estágio, onde o licor é descarregado com sua mais alta concentração de sólidos, utiliza-se como fonte de aquecimento parte do vapor superaquecido à baixa pressão ($\pm 3 \text{ kgf/cm}^2$) gerado na caldeira de recuperação. O resultado deste processo é uma alta eficiência energética. Em um sistema de seis efeitos, operando em condições apropriadas, têm-se aproximadamente cinco toneladas de água evaporada por tonelada de vapor superaquecido (Venkatesh & Nguyen, 1985).

Após a concentração do licor e antes do licor ser alimentado à caldeira, são adicionadas as cinzas provenientes do precipitador eletrostático, para suprir as perdas dos íons inorgânicos retidos na polpa. Isto garante que o material recuperado tenha uma composição adequada para ser utilizado no digestor (Saturnino, 2003).

Com o passar dos anos foi observado um aumento significativo no custo da energia que acabou por demandar um aumento na concentração final do licor negro. Como resultado desta necessidade, foi utilizado o evaporador tipo filme descendente (Falling Film). Este tipo de evaporador é capaz de concentrar o licor negro até aproximadamente 75% de sólidos secos, sendo que, o evaporador tipo filme ascendente (Rising Film) é capaz de concentrar o licor negro no máximo a 50% de sólidos secos (Venkatesh & Nguyen, 1985).

A necessidade de utilização dos evaporadores do tipo “Falling Film” foi devida não somente ao aumento do custo da energia, observado com o passar dos anos, como também pelo aumento das restrições ambientais relativas às emissões das caldeiras de recuperação, que acabou por demandar no aumento da concentração final dos licores processados nas plantas de evaporação (Brown & Gorgol, 1993).

Na Figura 2.1. tem-se um evaporador tipo filme ascendente (Rising Film) e na Figura 2.2. pode-se observar o evaporador tipo filme descendente (Falling Film).

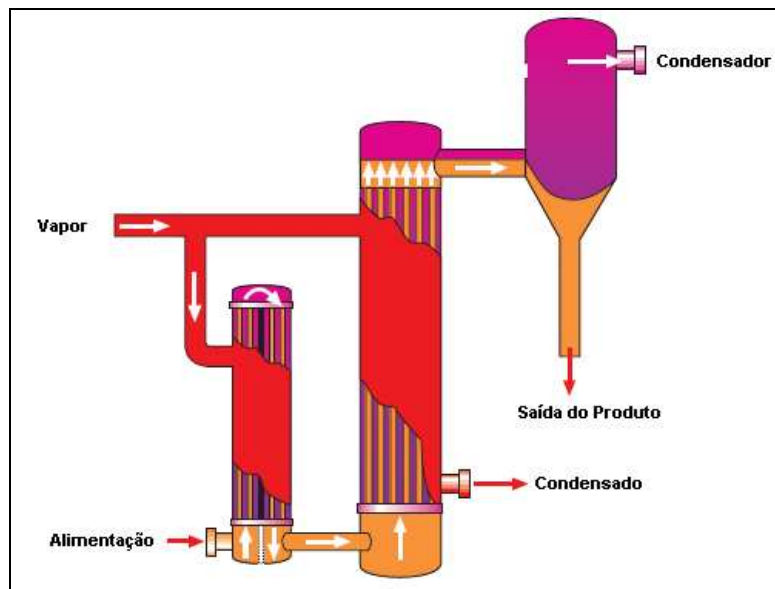


Figura 2.1. Evaporador tipo filme ascendente “Rising Film” (Evaporator Handbook AVP).

Até a década de oitenta utilizavam-se os evaporadores de filme ascendente “rising film” para a evaporação dos licores negros. Este tipo de evaporador também é conhecido como evaporador tipo tubo longo vertical de filme ascendente. Neste tipo de evaporador, o licor é bombeado para a câmara de licor, localizada no fundo do evaporador e flui de maneira ascendente por dentro dos tubos. O vapor a ser utilizado como meio de evaporação do licor é admitido por fora dos tubos, na câmara de aquecimento. A água evaporada resultante da concentração do licor é separada deste na parte superior do evaporador. À medida que o licor flui pelos tubos, calor latente do vapor é absorvido e utilizado na evaporação da água presente no licor (Brown & Gorgol, 1993).

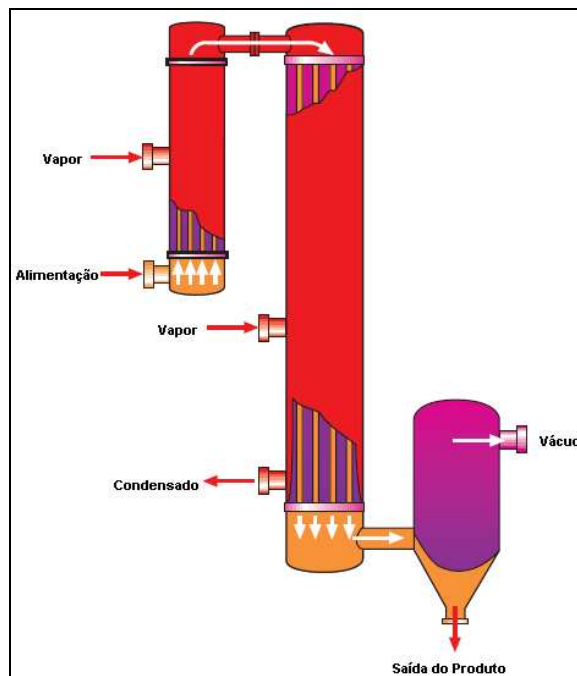


Figura 2.2. Evaporador tipo filme descendente “Falling Film” (Evaporator Handbook AVP).

Nos evaporadores de filme descendente, que podem ser de tubos ou placas, há a formação de um filme de licor no interior destes tubos ou placas que flui de maneira descendente sobre a superfície de aquecimento. Nos evaporadores de filme descendente tubular, o licor é bombeado do topo para o fundo do evaporador onde é distribuído uniformemente sobre os tubos. Uma mistura de licor e vapor flui até a câmara de vapor onde é feita a separação das fases. Parte do licor é recirculado e parte é enviado para o efeito subsequente. Já nos evaporadores de filme descendente tipo placas, as placas são orientadas de maneira paralela no interior do efeito com um coletor comum de vapor vivo, que faz com que o vapor flua por dentro das placas, enquanto que o licor flui sobre as superfícies externas das placas (Brown & Gorgol, 1993).

A vantagem dos evaporadores de filme descendente em relação aos evaporadores de filme ascendente é que estes proporcionam um coeficiente global de troca térmica maior e por isso permitem maior capacidade por unidade de área ou número maior de efeitos para uma mesma diferença de temperatura.

Na Figura 2.3. é apresentado o esquema de um conjunto de evaporadores de seis efeitos para licor negro. A numeração dos efeitos individuais segue o fluxo de vapor através do conjunto. Neste caso o licor é alimentado no sexto efeito e passa através de todas as unidades saindo como licor concentrado no primeiro efeito.

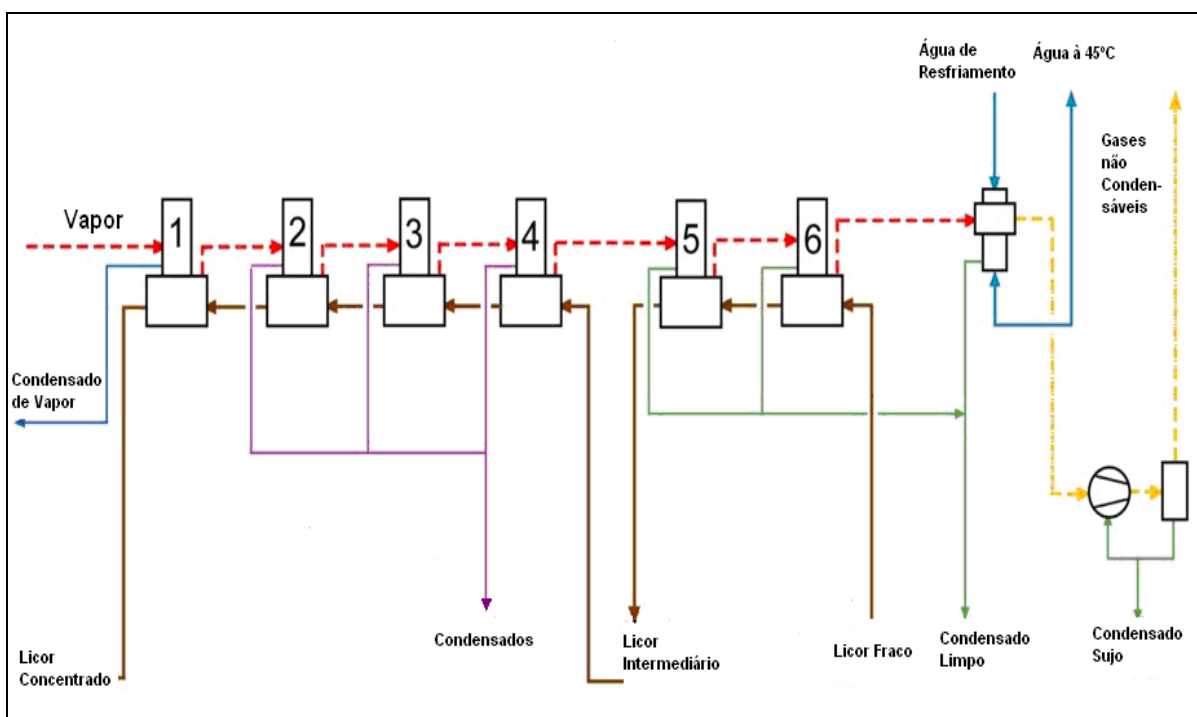


Figura 2.3. Sistema múltiplo efeito de evaporação de licor negro
(<http://abrinox.com/schemafallfilm.jpg>).

Neste tipo de evaporação, como demonstrado na Figura 2.3. e já mencionado anteriormente, as ligações nos evaporadores são feitas de modo que o vapor produzido em um efeito do evaporador serve como meio de aquecimento para o efeito seguinte e prossegue para os demais na seqüência de evaporadores para condensar no lado do casco e causar mais evaporação no lado do tubo.

Na prática, por questões comerciais, e para não elevar os custos de investimento, os números de efeitos são todos semelhantes e a área de transferência de calor é igual. Se o coeficiente de transferência de calor é o

mesmo para cada efeito, a quantidade de vapor utilizado será sempre o mesmo, desde que a temperatura seja a mesma para cada efeito.

- ***Caldeira de Recuperação***

O licor negro concentrado é enviado para queima na caldeira de recuperação que tem por função primária a recuperação do sulfeto de sódio, reagente ativo no processo de cozimento da madeira, e carbonato de sódio, que será posteriormente convertido em hidróxido de sódio na etapa de caustificação.

A caldeira de recuperação possui também outras duas funções importantes dentro do processo produtivo de celulose: gerar vapor, por meio da queima dos compostos orgânicos presentes no licor negro, e recuperar parte de um subproduto (licor negro) da produção de celulose que é gerado no digestor, a fim de reduzir o problema de descarte desta matéria e, ao mesmo tempo, funcionar como incinerador de compostos indesejáveis para a rota produtiva de celulose.

O licor negro é constituído aproximadamente de 2/3 de matéria orgânica e 1/3 de matéria inorgânica. A parte inorgânica do licor constituirá um leito de material fundente que fornecerá parte dos reagentes químicos necessários para a formação da solução alcalina utilizada na etapa de polpação, neste caso o carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S). A queima da parte orgânica tem por finalidade o aproveitamento energético resultante de sua incineração para a produção de vapor, que é utilizado no processo fabril e na geração de energia elétrica para a fábrica.

O leito de material fundente constituído pela parte inorgânica do licor, que está localizado no fundo da fornalha, escorre para um tanque denominado Tanque de Dissolução onde, em contato com água se dissolve, produzindo uma solução denominada Licor Verde constituída basicamente de água, carbonato de sódio (Na_2CO_3), sulfeto de sódio (Na_2S) e hidróxido de sódio (NaOH). A água do tanque de dissolução pode ser, e geralmente é, substituída por uma solução conhecida

por licor branco fraco, que é uma solução alcalina com baixa concentração de álcali gerada nos processos de caustificação e recuperação de óxido de cálcio.

Na Figura 2.4. é possível observar com detalhes uma caldeira de recuperação.

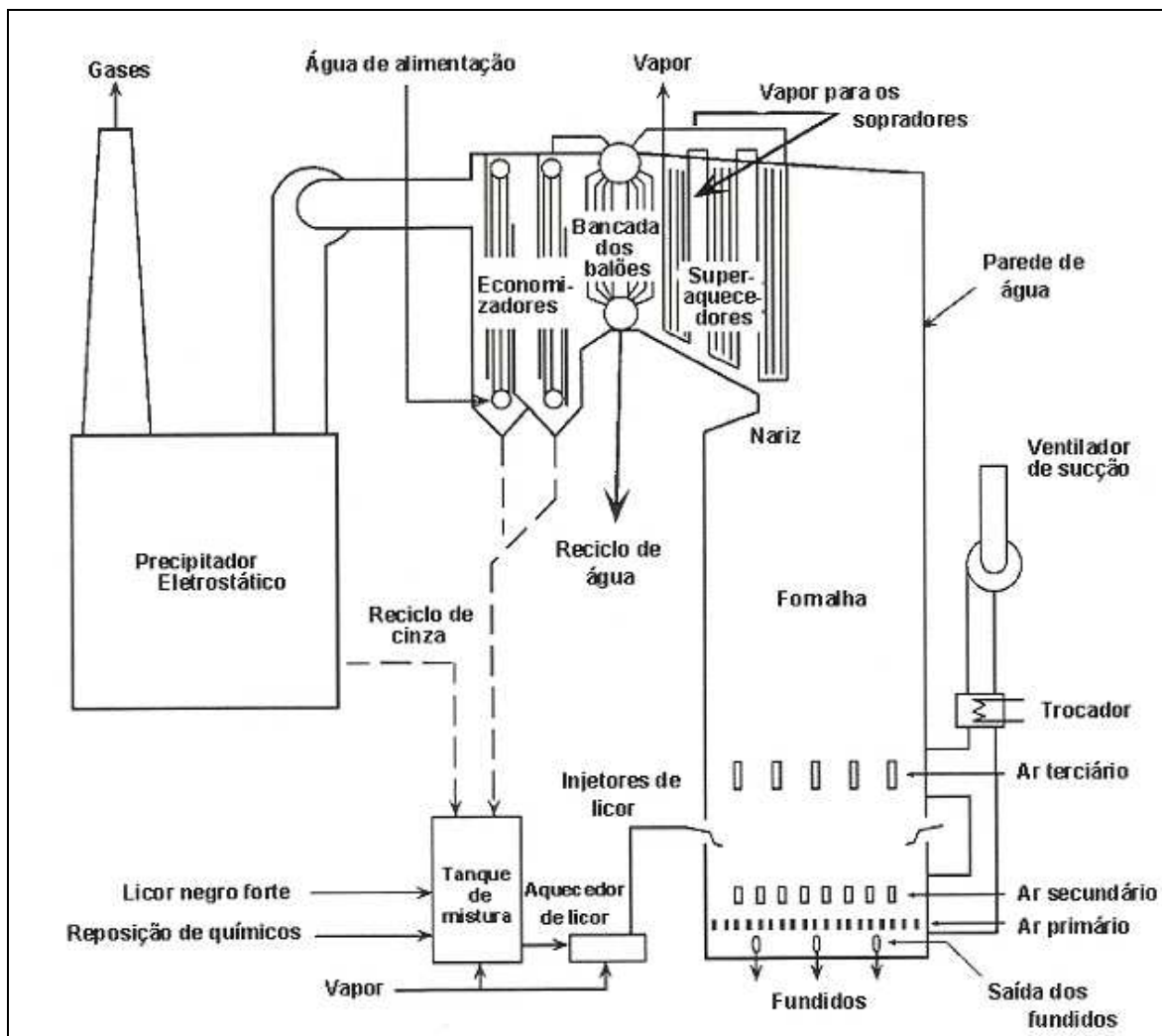


Figura 2.4. Esquema de uma caldeira de recuperação (Saturnino, 2003).

- **Caustificação e Calcinação**

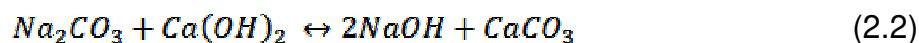
O licor verde proveniente da caldeira de recuperação segue para sua transformação em licor branco. Este licor, encaminhado à caustificação, em um primeiro momento é estocado em um tanque para a decantação de impurezas do licor, os chamados “Dregs”, e em seguida é encaminhado ao apagador de cal onde se adiciona a cal. Logo após a reação, este licor é encaminhado a um decantador, onde separa-se o carbonato de cálcio, na forma de lama, e o licor branco forte que será utilizado na etapa de digestão da madeira.

A seguir podem-se observar as etapas de caustificação.

O hidróxido de cálcio necessário é fornecido através da reação entre óxido de cálcio e a água presente no licor verde:



Em seguida há a reação de produção de hidróxido de sódio e carbonato de cálcio a partir de carbonato de sódio presente no licor verde e hidróxido de cálcio:



O carbonato de cálcio é um subproduto da reação de caustificação que é separado e enviado para calcinação em um forno rotativo a fim de que possa ser convertido novamente em óxido de cálcio:



Um esquema geral do processo Kraft é apresentado na Figura 2.5.

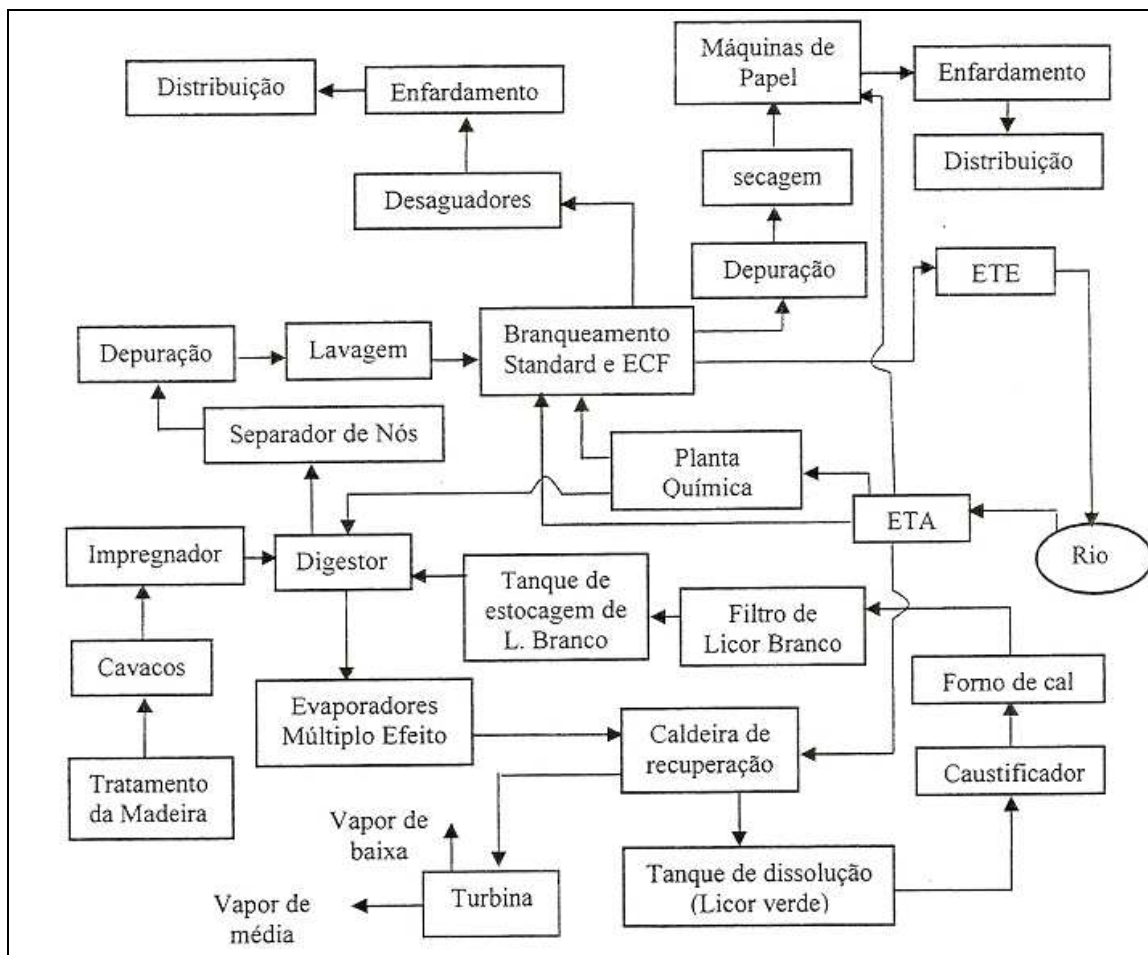


Figura 2.5. Diagrama de um processo Kraft (Santos, 2007).

No capítulo seguinte é apresentada uma ampla revisão bibliográfica abordando, de início, as principais características dos licores negros e suas principais propriedades físicas e químicas. Também é realizada uma abordagem sobre os sais de sódio, seguida pela explicação detalhada sobre a formação das incrustações, iniciando pelos limites de solubilidade e finalizando com os conceitos sobre nucleação e cristalização dos sais de sódio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para a realização do presente trabalho, apresenta-se nesse capítulo a revisão sobre os assuntos relevantes ao tema. Os tópicos para a revisão são: (i) Licor negro; (ii) Propriedades físicas do licor negro e (iii) Propriedades químicas do licor negro.

3.1. Licor Negro

O licor negro é uma solução constituída de água, matéria orgânica e matéria inorgânica, sendo que, a matéria inorgânica constitui-se basicamente do residual dos reagentes químicos utilizados na etapa de cozimento da madeira. Os compostos orgânicos constituem-se de lignina, polissacarídeos, ácidos carboxílicos e extrativos (Gullichsen & Fogelholm, 1999). Na Figura 3.1. pode-se verificar a estrutura do licor negro.

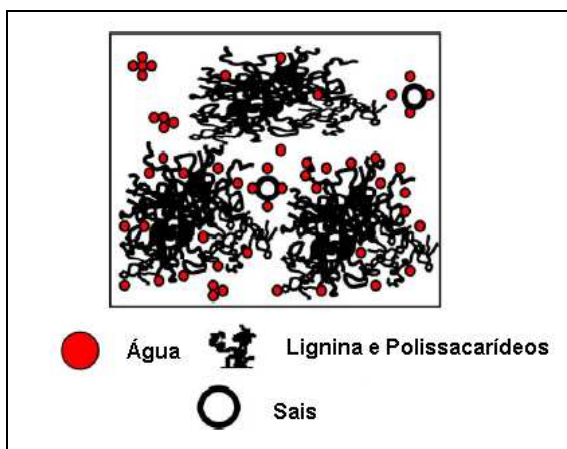


Figura 3.1. Representação esquemática da estrutura do licor negro (Cardoso et. al., 2009).

A composição do licor dependerá não apenas da madeira utilizada, mas também da relação de álcali/madeira empregada no cozimento, rendimento do cozimento e teor residual de lignina presente na polpa (Adams *et al.*, 1997).

Segundo Adams *et al.* (1997), as propriedades físicas do licor são funções de sua composição química e determinam o comportamento do licor negro na unidade de recuperação. O conhecimento das características do licor e de suas propriedades físicas permite obter um melhor reaproveitamento energético de toda a unidade de recuperação.

Algumas propriedades físicas do licor exercem influência direta no processo de evaporação. Estas propriedades são: conteúdo de sólidos secos, viscosidade, elevação do ponto de ebulição e condutividade (Thompson *et al.*, 2007).

3.2. Propriedades físicas do licor negro

3.2.1. Conteúdo de sólidos secos

Segundo Torniainen (2007), o conteúdo de sólidos secos é definido como sendo a razão entre as massas do licor negro depois e antes de submeter à amostra a uma secagem em estufa a 105 °C por um tempo determinado. A diferença da massa é devida à evaporação da água e à perda de outros componentes voláteis.

3.2.2. Viscosidade do licor negro

Viscosidade é uma propriedade física do fluido a qual é comumente associada com a facilidade do fluido em escoar. A viscosidade do licor negro é uma função da concentração de sólidos e da temperatura. A viscosidade aumenta com o aumento dos sólidos secos presentes. Altas massas molares,

particularmente as frações de lignina e polissacarídeos são conhecidas por afetar significativamente a viscosidade (Torniainen, 2007; Thompson *et.al.*, 2007).

O comportamento reológico do licor negro afeta:

- a transferência de calor e as taxas de evaporação nos evaporadores de múltiplo efeito;
- o tamanho e a distribuição das gotas, a estabilidade da combustão e as emissões de SO₂ na caldeira de recuperação;
- o seu transporte nas tubulações que interligam os diversos equipamentos.

Segundo Thompson *et al.* (2007), se a viscosidade não é afetada pela razão de cisalhamento, o líquido é considerado como fluído Newtoniano. Se a viscosidade é diminuída pelo aumento da razão de cisalhamento, o fluído é considerado Pseudoplástico. Se a viscosidade é dependente do tempo e do cisalhamento, o fluído exibe um comportamento tixotrópico.

Quando o licor negro apresenta valores de concentração de sólidos menores que 50 % o fluído comporta-se como newtoniano, semelhante a uma solução polimérica diluída, apresentando como soluto a lignina. Quando a concentração de sólidos é maior que 50 % os licores negros comportam-se como fluídos pseudoplásticos (Cardoso, 1998).

Sandquist (1983) afirmou que, em concentrações elevadas de sólidos (70 a 75 %), há uma mudança no comportamento reológico do licor proveniente de pinho, na qual o licor passa de um fluido newtoniano para um fluido pseudoplástico-tixotrópico. Em tal concentração, o licor torna-se pegajoso, incrustando-se nas paredes dos equipamentos.

O valor da viscosidade aparente varia consideravelmente em função da temperatura, concentração de sólidos e taxa de deformação de licor para licor (Soderhjelm, 1988).

Thompson *et al.* (2007) realizaram um estudo na qual compararam-se os dados de viscosidade de duas amostras diferentes de licor negro de pinho, uma obtida da digestão da madeira na qual foi utilizado o licor branco (Processo Kraft) e a outra na qual utilizou-se como licor de cozimento uma mistura de polisulfeto e antraquinona (PS + AQ). As amostras de licor negro fraco foram evaporadas a 50 - 75 % de sólidos secos e posteriormente analisadas as suas viscosidades. Para a medida da viscosidade utilizou-se um viscosímetro digital *Brookfield*. Os dados obtidos podem ser observados na Figura 3.2 abaixo.

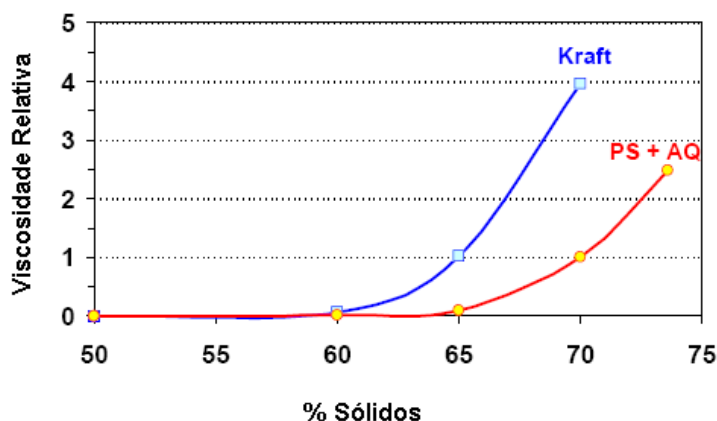


Figura 3.2. Viscosidade versus % de sólidos em licor negro de pinho Kraft e PSAQ a temperatura de 100 °C (Thompson *et al.*, 2007).

Pode-se verificar nesta figura que a viscosidade aumentou exponencialmente à medida que a concentração de sólidos aumentou. A porcentagem de sólidos na qual a viscosidade começa a aumentar está na faixa de 60 % para o licor negro do processo Kraft e 65 % para o licor negro obtido do processo PSAQ (mistura de polisulfeto e antraquinona). O que causa esta diferença são os conteúdos de lignina e hemicelulose das amostras de licores negros.

Tais autores também analisaram o comportamento da viscosidade do licor negro de pinho em relação à temperatura e concluíram que a viscosidade diminui na proporção que a temperatura aumenta. No entanto, para os licores negros

Kraft, a viscosidade não sofre alteração na faixa entre 120 – 125 °C. Tais informações podem ser observadas na Figura 3.3.

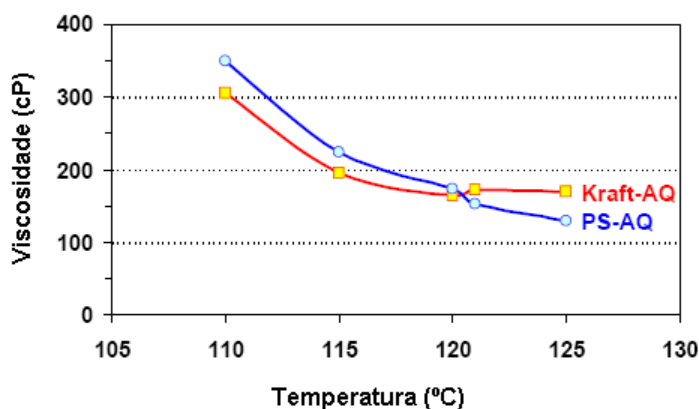


Figura 3.3. Viscosidade versus temperatura em amostras de licor negro de pinho com 70 % de sólidos (Thompson *et al.*, 2007).

Segundo Thompson *et al.* (2007) a viscosidade do licor negro é uma função das espécies da madeira, condições do cozimento, % de sólidos, conteúdo residual alcalino (REA), temperatura e taxa de cisalhamento. Pode também ser afetado pelas operações de recuperação, tais como o óleo da madeira e a oxidação do licor negro.

Licores negros da polpação da fibra curta geralmente possuem viscosidades superiores do que os licores negros da polpação de fibra longa, à mesma temperatura e conteúdo de sólidos, dentro de uma faixa determinada de conteúdo de alcalinos. Há uma viscosidade mínima para cada licor dentro de uma determinada e estreita faixa de alcalinidade. A concentração ótima do conteúdo residual de alcalinos necessária para minimizar a viscosidade de licor negro é bastante coerente para a fibra curta, mas varia amplamente para as diferentes espécies de fibra longa (Thompson *et al.*, 2007).

Ainda segundo os autores, a viscosidade do licor negro determina as propriedades do manuseio e é um parâmetro crítico para o controle da caldeira de recuperação. A viscosidade é também um fator importante na evaporação do licor negro, pois afeta a razão de transferência de calor. Um aumento na viscosidade pode diminuir a capacidade de evaporação e aumentar a propensão à incrustação, particularmente operando os concentradores a altas concentrações de sólidos.

Na equação 3.1 apresenta-se o cálculo para a viscosidade do licor a partir da viscosidade da água (Adams *et al.*, 1997):

$$\log \left(\frac{\eta_L}{\eta_A} \right) = \frac{\frac{TSxT_{ref}}{T}}{0,679 - 0,656x\frac{TSxT_{ref}}{T}} \quad (3.1)$$

Na qual:

η_L : viscosidade do licor negro (Pa.s);

η_A : viscosidade da água (Pa.s);

TS: teor de sólidos (%);

T: temperatura (K);

T_{ref}: temperatura de referência (373K)

A viscosidade da água pode ser obtida por:

$$\eta_A = \frac{1}{36,6T - 10090} \quad (3.2)$$

Na qual: $333 \text{ K} \leq T \leq 473 \text{ K}$

Segundo Venkatesh & Nguyen (1985), o coeficiente de troca térmica em plantas de evaporação diminui com o aumento da viscosidade de acordo com a seguinte relação aproximada:

$$\text{Coeficiente de transferência de calor} = \frac{1}{(\text{viscosidade})^{0.4}} \quad (3.3)$$

Esta última relação demonstra que, se todas as demais propriedades do licor permanecem constantes, a capacidade da planta de evaporação pode diminuir com o aumento da viscosidade. A diminuição da viscosidade por um fator de 10 pode aumentar a capacidade da planta de evaporação entre 1,5 e 2,0 vezes.

3.2.3. Elevação do Ponto de Ebulição (EPE)

A elevação do ponto de ebulição é a diferença entre a temperatura de ebulição do licor preto e da água pura à mesma pressão. É uma propriedade coligativa à concentração molal de um soluto, sendo que, no caso do licor negro, é proporcional à concentração de sólidos secos.

Trata-se de uma importante propriedade para o desenvolvimento dos balanços de massa e energia para projetos de evaporadores. Nestes equipamentos, o calor transferido para o licor depende da diferença de temperatura entre o vapor condensado e o licor a ser evaporado. Elevados valores de EPE implicam na redução significativa da transferência de calor nos evaporadores (Cardoso, 1998).

Na Figura 3.4 é possível observar a influência do teor de sólidos secos na EPE. Segundo Venkatesh & Nguyen (1985), os compostos inorgânicos representam os principais componentes que influenciam na EPE. Como uma aproximação, para avaliar a EPE, estima-se um aumento linear desse parâmetro

em relação à soma das quantidades de sódio e potássio presente nos sólidos secos do licor. Mudanças em quaisquer das variáveis do processo, como por exemplo, carga química, rendimento de polpação, causticidade do licor, sulfidicidade, teor de cloretos ou redução de sulfato, afetam o teor de sódio dissolvido no licor e conseqüentemente a EPE.

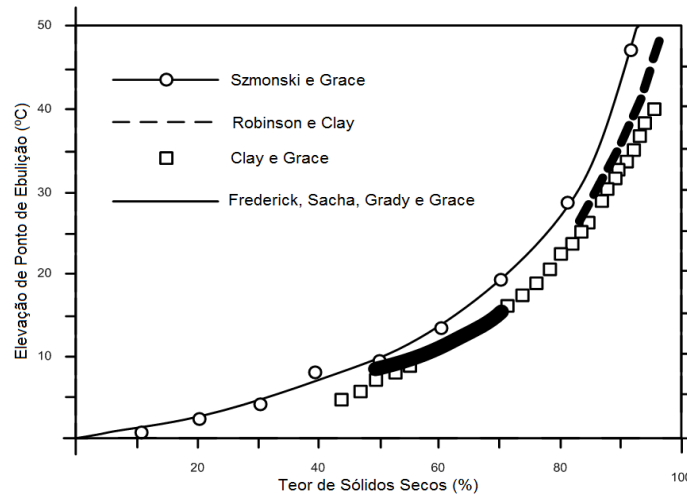


Figura 3.4: Elevação do ponto de ebulição (EPE) em função da concentração de sólidos do licor negro (Venkatesh & Nguyen, 1985).

Adams & Frederick (1991) propuseram uma forma de cálculo para estimar a elevação do ponto de ebulição a qualquer concentração de sólidos secos na qual a expressão somente necessita da determinação da EPE na concentração de 50% de sólidos. Tal expressão pode ser verificada abaixo:

$$EPE = EPE_{50} \left(\frac{TDS}{1 - TDS} \right) \quad (3.4)$$

Na qual:

EPE: elevação do ponto de ebulição (°C);

EPE₅₀: elevação do ponto de ebulição para o licor com teores de sólidos de 50 % (°C);

TDS: teor de sólidos secos dissolvidos (%).

Considerando-se ainda o trabalho realizado por Adams & Frederick (1991), verificou-se que os valores da EPE no teor de sólidos de 50 %, EPE_{50} , está na faixa de 10 a 15 °C (18 a 27 °F) e que utilizando o EPE_{50} igual a 13,3 °C (24 °F), o valor da EPE apresenta um erro inferior a 20 % quando comparado ao valor real.

3.3. Propriedades químicas do licor negro

3.3.1. Sais de sódio

Os sais de sódio mais importantes presentes no licor negro são o carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). O carbonato de sódio é resultante da caustificação incompleta do licor negro, enquanto que o sulfato de sódio resulta da sua incompleta redução na caldeira de recuperação. O sulfato de sódio também pode ser adicionado como “make-up” oriundo do reciclo das cinzas do precipitador eletrostático ou sulfato de sódio anidro adicionados na caldeira de recuperação para manter os níveis de enxofre do processo.

3.3.2. Limites de solubilidade

A matéria inorgânica do licor negro é constituída basicamente de sais de sódio que estão completamente dissolvidos quando o licor encontra-se em concentrações menores que 45 – 50% de sólidos secos. Quando o licor negro é concentrado para valores acima de 50% de sólidos secos estes sais começam a precipitar, sendo que definimos o limite de solubilidade como sendo a concentração exata na qual isso acontece, a qual é função da composição da matéria inorgânica do licor negro (Grace, 1976).

Grace (1976) realizou um estudo no qual comprovou que o comportamento da solubilidade do carbonato de sódio e sulfato de sódio no licor negro era crítico para entender os problemas de incrustação em plantas de evaporação e

desenvolveu a primeira correlação, com o objetivo de prever a exata concentração de sólidos secos do licor negro, no qual o limite de solubilidade de misturas de carbonato e sulfato de sódio era alcançado e a este limite de solubilidade denominou de “sólidos críticos do licor”.

Na Equação 3.5 pode-se observar a correlação proposta por Grace (1976) e uma representação gráfica é demonstrada na Figura 3.5:

$$\text{Sólidos críticos (\%)} = \frac{1}{[1 + 6,18^{*}(\text{Na}_{\text{total}})^{0,365^{*}} (\text{Na}_2\text{SO}_4)^{0,323^{*}} (\text{Na}_2\text{CO}_3)^{0,131}]^{*}} \quad (3.5)$$

Esta correlação é válida para a seguinte faixa de parâmetros:

45 % < sólidos críticos < 65 % em massa
 14 % < sódio total < 22 % em massa
 2 % < Na₂CO₃ < 14 % em massa
 1,5 % < Na₂SO₄ < 10 % em massa
 0,6 < Na₂CO₃/Na₂SO₄ < 6,0
 r² = 88 % e s = 2,3 %

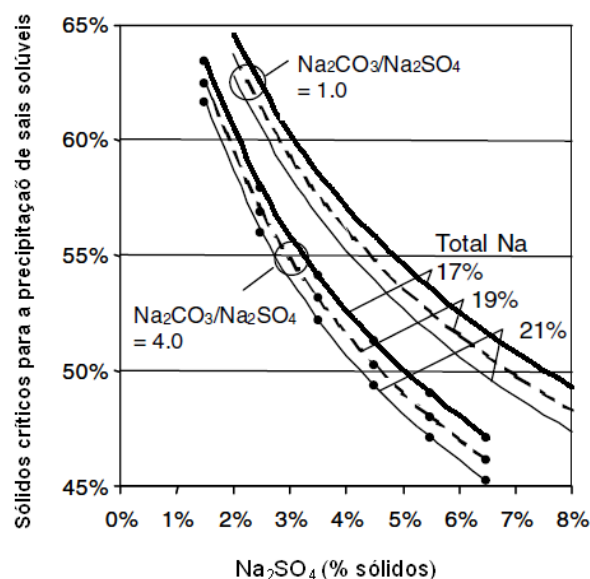


Figura 3.5. Sólidos críticos para a precipitação inicial de sais de sódio em licor negro (Adams, 2001).

Na Figura 3.5 pode-se observar que na razão igual a 4,0 entre a concentração de carbonato de sódio e sulfato de sódio, os sais de sódio começam a apresentar as primeiras precipitações em torno de 55 % de sólidos. Quando a razão apresenta o valor de 1,0, as precipitações de sais de sódio ficam em torno de 63 % de sólidos secos.

Sempre que o conteúdo de sólidos secos do licor negro é elevado acima do seu ponto de sólidos críticos pela evaporação, os sais de sódio são considerados supersaturados. A Figura 3.6 mostra os graus de supersaturação como uma função dos sólidos secos para três licores com diferentes pontos de sólidos críticos. É claro nesta figura que o grau de supersaturação dos licores negros durante a evaporação pode ser muito alto (Adams, 2001).

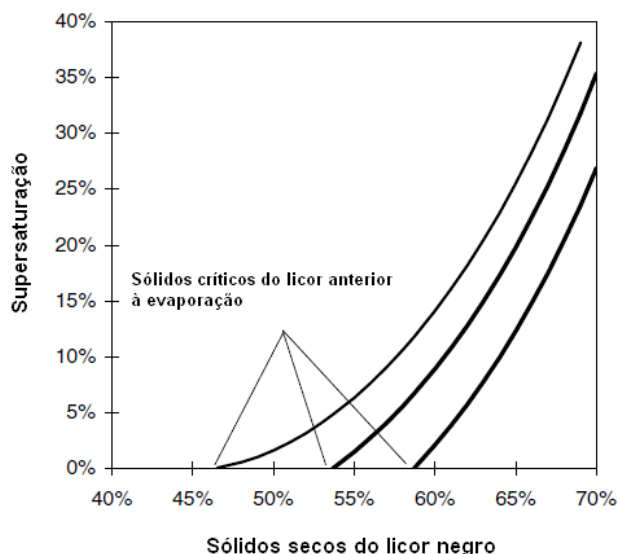


Figura 3.6. Máximos graus de supersaturação desenvolvidos durante a evaporação de três amostras de licor negro (Adams, 2001).

3.3.3. Nucleação e cristalização

Segundo Frederick *et al.* (2004), à medida que inicia-se a evaporação de um solvente, a concentração de soluto pode atingir o seu limite de solubilidade, ou

seja, excede-se o limite termodinâmico para a quantidade de soluto que pode ser dissolvido em equilíbrio. No momento em que o limite de solubilidade é excedido, a solução torna-se supersaturada.

Segundo o mesmo autor, nas soluções supersaturadas há o crescimento de cristais e depósitos cristalinos. Já para as soluções saturadas este fenômeno da cristalização não ocorre.

Logo após a ocorrência da supersaturação do meio, inicia-se a nucleação sendo que Shi (2002) definiu este fenômeno como sendo o processo de formação de novos cristais e pode ser classificada como primária e secundária.

A nucleação é a precipitação inicial do material dissolvido. Há três principais caminhos que podem ocorrer: 1) nucleação primária homogênea; 2) nucleação primária heterogênea e 3) nucleação secundária pelo contato existente dos cristais com outras superfícies sólidas (Adams, 2001).

A nucleação primária baseia-se no fato dos cristais do soluto não possuírem função na formação de novos cristais e geralmente possuir alta dependência do grau de supersaturação do meio. Outro ponto importante é que a nucleação primária ocorre quando se excede o limite metaestável, formando rapidamente um grande número de pequenos cristais (Frederick *et al.*, 2004).

O limite metaestável pode ser definido como sendo a região na qual a solução permanece em estado de supersaturação por um período indeterminado de tempo, mas sem haver a detecção da nucleação. No momento em que este limite for excedido haverá a nucleação e os cristais aparecerão (Shi, 2002).

A nucleação primária pode ser dividida em homogênea ou heterogênea, sendo que, segundo Frederick *et al.* (2004) e Rousseau (2001), a nucleação homogênea ocorre quando o meio encontra-se em alto grau de supersaturação, o que não é alcançável em situações comuns e, portanto, geralmente não ocorre em evaporadores.

A nucleação heterogênea significa que os sais precipitados existem na superfície e formam uma cobertura ou fragmentos de depósitos cristalinos nesta superfície. Os sais podem precipitar onde existem cristais ou outros materiais, como poeira e detritos, ou nas superfícies do equipamento. Nucleação heterogênea produz uma cobertura ou depósito existentes nas superfícies. Isto, de fato, é o mecanismo de deposição (Adams, 2001).

Ainda segundo o mesmo autor, um ponto importante é a existência de sítios de nucleação que fazem reduzir a energia livre associada com a formação de um núcleo estável, tornando a nucleação primária quase sempre heterogênea.

Já a nucleação secundária necessita da participação dos cristais do soluto através dos mecanismos da nucleação de contato. Esta nucleação resulta da colisão de cristais com outros cristais ou superfícies internas do cristalizador (Frederick *et al.* 2004). Segundo Rousseau (2001), este mecanismo de nucleação de contato é o mecanismo mais importante em processos industriais de cristalização. Os cristais produzidos através da nucleação secundária são produzidos de forma estável e menos rápida, quando comparado a nucleação primária.

Na Figura 3.7 podem-se verificar os passos para a formação dos cristais que resultarão na incrustação das superfícies de troca térmica.

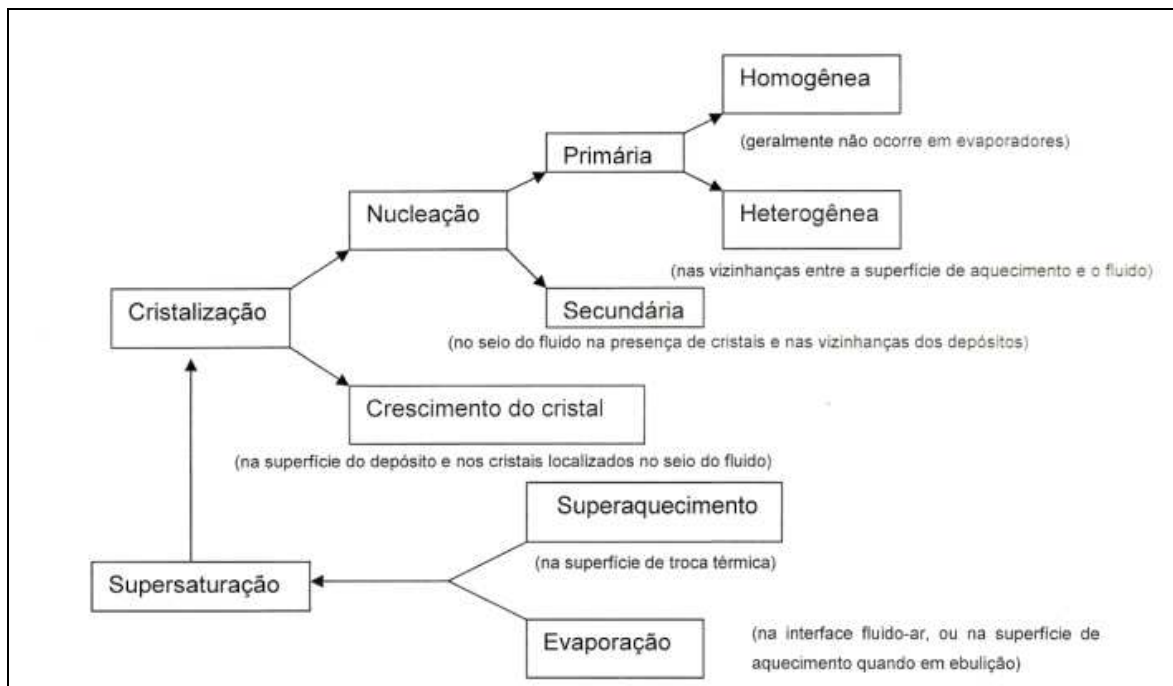


Figura 3.7. Passos para a formação de cristais em superfícies de troca térmica (Shi, 2002).

A Figura 3.8 mostra o gráfico das concentrações de sais em água necessários para cada método de nucleação, comparado com a curva de saturação.

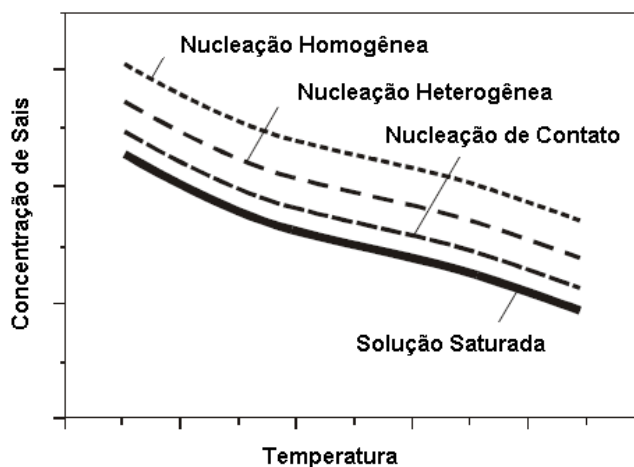


Figura 3.8. Concentrações necessárias de sais para cada mecanismo de nucleação (Adams, 2001).

A nucleação de contato requer menores graus de supersaturação, a nucleação heterogênea requer um alto grau de supersaturação e a nucleação homogênea requer valores mais altos comparados à nucleação heterogênea. Como a solubilidade dos sais em licor negro segue estritamente os padrões de solubilidade para os mesmos sais na água, este padrão de supersaturação para a nucleação é provavelmente razoável para o licor negro (Adams, 2001).

3.3.4. Incrustações de Sais Solúveis

As incrustações de carbonato de sódio e sulfato de sódio são as principais formas de incrustações nos evaporadores de licor negro que são usados no ciclo de recuperação Kraft. Essas incrustações de sais inorgânicos solúveis acontecem devido à supersaturação da solução quando as suas concentrações excedem o limite de solubilidade. Elas ocorrem pela precipitação da burqueíta [$2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$] ou como uma coprecipitação de burqueíta e carbonato de sódio (Na_2CO_3), desde que o sulfato de sódio (Na_2SO_4) seja o componente limitante (Rosier, 1997 e Chen *et al.*, 2003).

Segundo Frederick *et al.* (2004) este tipo de incrustação de sais inorgânicos solúveis ocorre em cerca de um terço desses evaporadores e concentradores. A incrustação formada é freqüentemente referida como incrustação solúvel porque estes sais de sódio são moderadamente solúveis em água e podem ser rapidamente removidas através da lavagem com água quente.

A incrustação causada pela burqueíta é dependente da concentração e pode ser muita rápida quando os sólidos críticos do licor negro forem excedidos. Evaporadores de múltiplo efeito com tubos de aquecimento do tipo falling-film são susceptíveis a incrustações nestas condições. Não há uma forma eficaz de controlar a precipitação da burqueíta uma vez que o limite de solubilidade tenha sido alcançado. Entretanto, a incrustação pode ser controlada através de uma tecnologia de cristalização, ou seja, os sólidos críticos do licor negro podem ser aumentados pela diminuição das concentrações de carbonato de sódio e sulfato

de sódio no licor negro. O nível desses componentes no licor negro é regulado através do controle do processo de recuperação Kraft (Rosier, 1997).

A solubilidade do carbonato-sulfato de sódio, também conhecido como burqueíta, é independente da temperatura na faixa de 100 – 140 °C e é assumido como não sendo afetado pelos licores orgânicos. Os principais componentes que afetam a solubilidade da burqueíta são: sódio efetivo; razão massa-concentração de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ e conteúdo de sólidos do licor negro (Grace, 1976).

Estas incrustações formadas devem ser removidas periodicamente através de lavagem ou “*boiling out*” com pequena quantidade de sólidos no licor negro ou água. Este processo de lavagem ou “*boiling out*” tem por objetivo aumentar a produtividade e a eficiência energética (Soemardji *et al.*, 2004).

A natureza das incrustações ou depósitos em concentradores “*falling-film*” consiste primeiramente dos componentes inorgânicos solúveis como a burqueíta, sulfato de sódio e carbonato de sódio. Água ou licor negro fraco de lavagem podem remover este tipo de incrustação. Entretanto, o concentrador precisa estar fora de operação. Muitos sistemas estão sendo construídos com partes removíveis para facilitar a lavagem (Golike *et al.*, 1998).

Para entender o comportamento da burqueíta é fundamental conhecer o comportamento dos sais que a compõem, como a solubilidade dos sais de carbonato de sódio (Na_2CO_3), sulfato de sódio (Na_2SO_4) e da burqueíta ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$) utilizando-se um intervalo de temperatura de 50 °C a 250 °C. A Figura 3.9 mostra os dados de solubilidade para os sais de sódio em água.

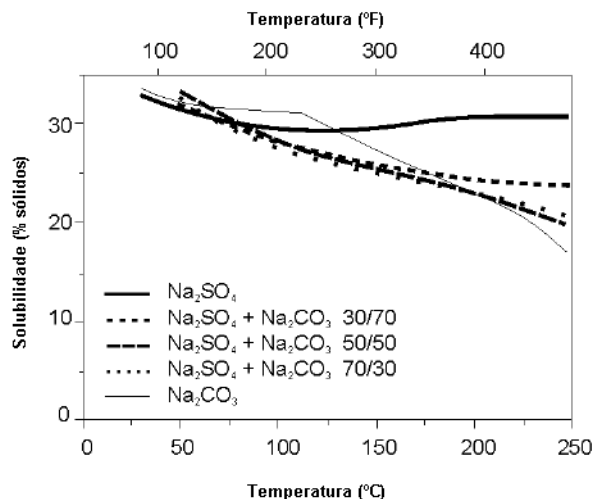


Figura 3.9. Solubilidade de carbonato de sódio – sulfato de sódio como funções da temperatura em licores negros (Adams, 2001).

A Figura 3.9 permite concluir que, independentemente dos tipos de sais, à medida que a temperatura aumenta, tem-se um decréscimo na solubilidade dos sais de sódio. As maiores quedas na solubilidade com o aumento da temperatura são observados com o carbonato de sódio (Na_2CO_3) e burqueíta na proporção de 50/50. Nas proporções de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ entre 30/70 e 70/30, a solubilidade da burqueíta sofre pequenas modificações quando comparada às proporções de 50/50. A menor queda na solubilidade apresentada pela figura foi em relação ao sulfato de sódio, pois este ainda não havia se ligado ao carbonato de sódio para a formação da burqueíta. Segundo Hendrick & Kent (1992), esta figura apresenta o fenômeno de solubilidade inversa para a burqueíta, que corresponde à queda da solubilidade do sal com a elevação da temperatura, sendo que, esta inversão na solubilidade é percebida quando a concentração é elevada a valores superiores a 50 % de sólidos secos.

Após a abordagem de todos os assuntos relevantes na revisão bibliográfica, pode-se observar o importante panorama atual do setor de celulose e papel em relação aos constantes episódios de formação de incrustações nas superfícies de troca térmica dos evaporadores e também perceber que um dos grandes vilões deste problema crônico são os sais solúveis de sódio, como o

carbonato de sódio e o sulfato de sódio. Até o presente momento não há um estudo focado nos teores de sulfato e carbonato de sódio que são de fundamental importância para a posterior relação de suas quantidades com a formação das incrustações. Diante desta necessidade de informações sobre os teores de sais solúveis, o presente trabalho inova na proposta de apresentar os teores de sulfato de sódio em três diferentes concentrações de sólidos (15, 29 e 39%). E paralelo a esta análise, serão também realizadas algumas caracterizações físicas consideradas importantes, como teor de sólidos, massa específica e viscosidade para as mesmas amostras de licor negro.

O próximo capítulo aborda toda a metodologia empregada no estudo, na qual foi utilizada uma técnica química para obtenção dos teores de sulfato de sódio e técnicas físicas para as demais grandezas analisadas. São apresentadas também todas as equações empregadas nas análises.

4. METODOLOGIA

4.1. Introdução

A introdução e revisão bibliográfica permitiram demonstrar o panorama do setor de celulose e papel em relação aos constantes episódios de formação de incrustações nas superfícies de troca térmica dos evaporadores e também demonstrar que um dos grandes vilões deste problema crônico são os sais solúveis de sódio, como o carbonato de sódio e o sulfato de sódio. Tais informações também possibilitaram entender como estes sais são formados e quais são as condições ideais para a sua formação.

Na tentativa de resolver, futuramente, este problema de incrustação para a grande maioria das empresas, o passo inicial realizado foi a caracterização do teor de sulfato de sódio no licor negro e de algumas das propriedades físicas desse licor consideradas relevantes, como viscosidade, teor de sólidos e massa específica.

A determinação dos teores de sulfato de sódio em licores negros de eucalipto é de fundamental importância, pois estes dados são inexistentes na literatura e poderão determinar, futuramente, a diminuição ou até eliminação dos problemas de incrustação nos evaporadores.

A viscosidade foi analisada a uma temperatura constante de 20 °C e com diferentes velocidades rotacionais aplicada ao licor negro de eucalipto. No Brasil, a grande maioria do licor negro gerado é proveniente da madeira de eucalipto, e portanto, os resultados encontrados através de tais análises são fundamentais para o entendimento das mudanças que ocorrem na viscosidade do licor negro durante o processamento. Até o momento, poucas foram as pesquisas direcionadas para este tipo de avaliação. Cardoso (1998) realizou a análise de

viscosidade utilizando um viscosímetro rotativo da série 98936 da Cole-Parmer modelos E-98936-00 e E-98936-20 na qual o teor de sólidos das amostras de licor negro de eucalipto variou entre 6,2 – 45,0 % em massa.

Para a caracterização de tais propriedades, a parte experimental foi dividida em 2 etapas: (a) caracterização química do licor negro de eucalipto e (b) caracterização física do licor negro de eucalipto. Tais técnicas empregadas são apresentadas nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Finalizadas as análises, o próximo passo foi a realização de análises estatísticas do comportamento de cada parâmetro (teor de sulfato de sódio, teor de sólidos, massa específica e viscosidade) através da utilização do programa estatístico *Minitab 15*.

A etapa final dos trabalhos consistiu no uso do programa *ExcelTM* para a realização de uma regressão dos dados para a obtenção de um modelo visando correlacionar as propriedades do licor negro.

Tabela 4.1. Técnica utilizada para a caracterização química do licor negro de eucalipto.

Análise	Parâmetros medidos	Técnica e equipamentos utilizados	Referências
Teor de sulfato de sódio	Sulfato de bário (BaSO ₄)	Combustão de amostra tratada para a determinação de sulfato de bário	Método gravimétrico – norma TAPPI T 625cm-85 “ <i>Analysis of Soda and Sulfate Black Liquor</i> ”

Tabela 4.2. Técnicas utilizadas para a caracterização física do licor negro de eucalipto.

Análise	Parâmetros medidos	Técnica e equipamentos utilizados	Referências
Viscosidade	Viscosidade do licor (η_L)	Viscosidade medida a diferentes velocidades rotacionais – Viscosímetro analógico Brookfield modelo LV	Manual de instrução de operação Brookfield
Massa específica	Massa específica do licor (ρ)	Picnometria – balança digital de precisão Bioprecisa ($\pm 10^{-4}$ g)	Costa <i>et. al.</i> , 1999
Teor de sólidos	Teor de sólidos (TS)	Secagem de uma massa conhecida de licor em estufa à temperatura e tempo controlados até atingir massa constante - balança digital de precisão Bioprecisa ($\pm 10^{-4}$ g)	TAPPI T650 cm-99 “Solids content of Black Liquor”

Na Tabela 4.3 são apresentados todos os equipamentos, porcelana e vidrarias usadas para as caracterizações físico-químicas das amostras de licor negro.

Tabela 4.3. Itens utilizados nas caracterizações físico-químicas.

Equipamentos/ vidrarias	Marcas/ Modelos
Agitador magnético	Nova Ética/ 114
pHmetro	Bel/ 103D
Manta aquecedora	Fisatom/ 300
Bomba à vácuo	Prismatec/ 131
Cadinho de porcelana	Chiarotti/ B36
Estufa de esterilização e secagem	Nova Ética/ 402N
Forno mufla	Fornitec/ 1900
Dessecador	Chiarotti 280
Balança Analítica eletrônica de precisão	Bioprecisa/ Fa 2104n
Picnômetro 50 mL	Vidrolabor
Banho Maria com agitação interna	Nova Ética/ 500/3D
Viscosímetro	Brookfield/ LV
Placa de petri	Schott 100x15 mm

No presente capítulo apresentam-se os detalhes de cada uma das etapas empregadas no estudo, com a descrição da metodologia e apresentação das equações necessárias para os cálculos. Será também apresentada a validação do método de análise do teor de sulfato de sódio.

4.2. Preparação do Laboratório

Para a realização da caracterização do teor de sulfato de sódio e das propriedades físicas do licor negro de eucalipto, foi necessário, inicialmente, montar um espaço físico que permitisse a realização das análises.

A primeira etapa realizada foi a preparação da listagem de toda a parte elétrica e hidráulica do laboratório, como colocação de fiação, tomadas, tubulações, encanamentos e torneiras. A etapa seguinte consistiu na elaboração de toda a listagem de vidrarias, reagentes, equipamentos e acessórios necessários para que os experimentos fossem conduzidos de forma satisfatória. Tendo-se concluído a listagem, realizaram-se quatro orçamentos referentes a cada item. Após a finalização dos orçamentos, solicitou-se junto à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) auxílio financeiro para a aquisição de todos os itens necessários. Tal auxílio foi concedido, o laboratório foi reformado e todos os itens comprados.

4.3. Recebimento das amostras

As amostras utilizadas para a realização das análises foram fornecidas pela empresa Conpacel Consórcio Paulista de Papel e Celulose. Foram escolhidos três diferentes pontos do sistema de evaporação para a coleta das amostras: entrada do evaporador (#1), recirculação do 6º efeito (#2) e saída do 2º efeito. Estas escolhas foram feitas pela própria empresa por se tratar de pontos considerados relevantes para obtenção de maiores informações sobre as características físico-químicas.

Todos os lotes foram coletados pelo funcionário da Conpacel quando o regime de funcionamento dos evaporadores encontrava-se estável.

O primeiro lote de licor negro fornecido pela empresa Conpacel Consórcio Paulista de Papel e Celulose foi em 27/02/2008 e a partir desta data, os demais foram recebidos semanalmente, somando um total de 6 lotes recebidos. O sétimo lote foi fornecido a partir do dia 25/05/2009 totalizando um total de 7 lotes. Ou seja, para o presente trabalho foram analisados 13 lotes de amostras de licor negro de eucalipto. Cada lote corresponde aos três tipos de amostras: entrada do evaporador, recirculação do 6º efeito e saída do 2º efeito.

Todas as amostras recebidas foram armazenadas em recipientes de plástico de 1 litro e mantidas sob refrigeração para minimização das alterações de suas características. Outro ponto importante para a obtenção de resultados confiáveis foi a realização das análises dentro da semana de recebimento, para, desta forma, evitar a análise de amostras guardadas por muitos dias que poderiam apresentar alterações em suas características.

4.4. Caracterização físico- química do licor

As análises realizadas com as amostras de licor negro de eucalipto foram: teor de sulfato de sódio, viscosidade, massa específica e teor de sólidos totais. Os métodos e técnicas de análise empregados na caracterização físico-química do licor negro de eucalipto bem como o detalhamento destes métodos são descritos abaixo.

4.4.1. Teor de Sulfato de Sódio

Este método é usado para a determinação do teor de sulfato de sódio em licor negro obtido da digestão da madeira pelo processo sulfato. Esta análise é aprovada pela TAPPI e corresponde ao método gravimétrico norma TAPPI T

625cm-85 “Analysis of Soda and Sulfate Black Liquor”. A seguir é apresentada a descrição detalhada desta análise. Todas as amostras foram realizadas em triplicata.

4.4.1.1. Procedimento

- Pipetar 25 mL de licor negro dentro de um béquer de 250 mL contendo 100 mL de água;
- Neutralizar a amostra com HCl concentrado;
- Adicionar mais 5 mL de HCl;
- Agitar a mistura e aquecer a aproximadamente 95 °C em uma placa aquecedora;
- Esfriar a aproximadamente 30 °C (esta etapa demora em torno de 15 minutos);
- Filtrar para um béquer de 400 mL e lavar os sólidos do filtro com água quente até que o béquer de 400 mL esteja 2/3 cheio;
- Adicionar algumas gotas de laranja de metila no filtrado;
- Neutralizar com NH_4OH concentrado e então adicionar 1 mL de HCl concentrado;
- Aquecer até a ebulição, e, enquanto se agita, adicionar lentamente 15 mL de BaCl_2 1,0M a quente (o aquecimento do BaCl_2 1,0M demora em torno de 1 minuto);
- Continuar agitando por um ou dois minutos e deixar a mistura parada e esfriando por aproximadamente uma hora;
- Filtrar por sucção através de um cadinho filtrante de porcelana tarado de fina porosidade;
- Lavar o precipitado e a parede interna do cadinho com pelo menos 250 mL de água morna;

- Secar o cadinho em estufa a 105 °C por aproximadamente 20 minutos e então colocá-lo em um forno a 800 °C por meia hora;
- Esfriar o cadinho em um dessecador a temperatura ambiente (aproximadamente 24 horas) e pesar;
- Colocar novamente o cadinho em forno a 800 °C por meia hora, esperar resfriar por aproximadamente 24 horas e repesar;
- Repetir até que a massa esteja constante para obter a quantidade de sulfato de bário (esta etapa final leva de 3 a 4 dias até obter massa constante).

Realizar os cálculos para cada constituinte em grama/litro e posteriormente converter para o Sistema Internacional de Unidades (kg/m³).

4.4.1.2. Cálculo

$$\text{Concentração de Sulfato} = \frac{\text{g de BaSO}_4 \times 1000}{233,4 \times 25} \times 142,1 = \text{g/l} \quad (4.1)$$

4.4.1.3. Validação do método

Para a validação do método de análise do teor de sulfato de sódio foram considerados os resultados dos 13 lotes de amostras de licor negro de eucalipto que totalizaram 117 análises, pois cada tipo de amostra (entrada do evaporador, recirculação do 6º efeito e saída do 2º efeito) foi analisado em triplicata. Por fim, para uma última confirmação da confiabilidade dos resultados encontrados, foi enviada uma amostra de licor negro correspondente a entrada do evaporador (15 % de sólidos em massa) para o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). O método de análise foi igual ao proposto no item 4.4.1.1 do presente trabalho.

4.4.2. Massa específica

Para a determinação da massa específica utilizaram-se picnômetros de vidro de 50 mL na qual as etapas realizadas são descritas abaixo:

- pesar o picnômetro vazio (com a tampa);
- manter água destilada em banho termostático até atingir a temperatura de 20 °C;
- pesar o picnômetro cheio com a água destilada à 20 °C;

- realizar o cálculo para obtenção do volume real do picnômetro (em mL). Para a obtenção deste valor foi necessário realizar a calibração dos picnômetros. Para o presente trabalho foram utilizados 3 picnômetros de 50 mL na qual os valores reais de cada picnômetro encontram-se na Tabela 4.4. A equação para encontrar o valor real pode ser observada na Equação 4.2. A massa específica da água a 20 °C é igual a 0,998204 (Perry & Green, 1997).

$$V = \frac{\text{massa da água (g)}}{\text{massa específica da água } \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}}\right)} \quad (4.2)$$

- pesar o picnômetro cheio com o licor negro à 20 °C;
- subtrair o peso do picnômetro + licor negro do picnômetro vazio para obter a massa de licor negro;
- realizar o cálculo para obtenção da massa específica em g/mL e depois converter para o Sistema Internacional de Unidades (em kg/m³):

$$\rho = \frac{\text{massa do licor negro (g)}}{\text{volume do picnômetro (mL)}} \quad (4.3)$$

Tabela 4.4. Valores reais dos volumes de três picnômetros de 50 mL.

Picnômetro	Volume real (mL)
1	50,5114
2	50,0699
3	51,3372

4.4.3. Viscosidade

As viscosidades das amostras de licor negro foram obtidas através de um viscosímetro analógico com sistema eletrônico de velocidades da marca *Brookfield* – modelo LV.

Este tipo de viscosímetro mede a viscosidade de fluídos através do gradiente de cisalhamento.

O princípio de operação deste viscosímetro é medir, através de mola calibrada, o torque provocado pelo movimento rotacional de um sensor de cisalhamento (SDC) imerso no fluído para teste. A resistência do fluído contra o SDC é medida pela deflexão da mola. Esta deflexão é indicada por um ponteiro vermelho que está sobre uma escala de torque, sendo proporcional à viscosidade do fluído.

Na Figura 4.1 pode-se verificar um viscosímetro *Brookfield* modelo LV utilizado neste trabalho.

Todas as amostras de licor negro foram mantidas em banho-maria com agitação interna a 20 °C até a finalização dos experimentos.



Figura 4.1. Viscosímetro *Brookfield* LV.

A faixa na qual o viscosímetro *Brookfield* modelo LV realiza leituras encontra-se entre 15 – 2.000.000 cP. Estes valores estão representados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Faixas de leitura dos viscosímetros *Brookfield*.

Faixa de Viscosidade (cP)		
Modelo	Mínimo	Máximo
LVT	15	2.000.000
RVT	100	8.000.000
HAT	200	16.000.000
HBT	800	64.000.000

Fonte: Manual de instruções de operação *Brookfield*.

4.4.3.1. Obtenção das leituras

- Selecionar o sensor de cisalhamento (SDC). O ideal é sempre começar pela menor velocidade rotacional (0,3) e selecionar as demais na sequência até atingir a velocidade rotacional máxima (60);
- Aguardar até a leitura do viscosímetro estabilizar. O tempo requerido para a estabilização dependerá da velocidade na qual o SDC está girando, ou seja, quanto menor a velocidade maior será o tempo necessário para estabilizar, e das características do fluído em teste. Recomendam-se pelo menos cinco revoluções antes de realizar qualquer leitura;
- Para obter leituras, pressionar a trava e mantê-la para baixo. Colocar a chave do motor na posição “Pausa” ou desligado “Off”. Ajustar a posição do dial, se necessário, para permitir que o ponteiro vermelho esteja na área de visão (no visor de vidro);
- Ao abaixar a trava, a mola de deflexão calibrada permanece imóvel. Ao colocar a chave na posição de pausa, o motor pára fazendo com que o dial pare de girar, possibilitando desta forma a realização das leituras;
- Anotar o valor lido no dial. Este valor corresponde à porcentagem de torque (% torque).

4.4.3.2. Cálculo das Viscosidades

Para se obter a medida da viscosidade em centiPoise, a leitura registrada em % de torque deve ser multiplicada pelo fator apropriado para este modelo de viscosímetro, ou seja, LV/SDC/velocidade em uso.

A Tabela 4.6 é utilizada para a conversão de % torque em unidades de centiPoise. Para converter as leituras do dial em unidade de cP é necessário multiplicar a leitura obtida pelo apropriado fator.

Tabela 4.6. Conversão de % torque em unidade de centiPoise (cP).

Viscosímetro LVT							
SDC 1		SDC 2		SDC 3		SDC 4	
RPM	Fator	RPM	Fator	RPM	Fator	RPM	Fator
0,3	200	0,3	1000	0,3	4000	0,3	20000
0,6	100	0,6	500	0,6	2000	0,6	10000
1,5	40	1,5	200	1,5	800	1,5	4000
3	20	3	100	3	400	3	2000
6	10	6	50	6	200	6	1000
12	5	12	25	12	100	12	500
30	2	30	10	30	40	30	200
60	1	60	5	60	20	60	100

Fonte: Manual de instruções de operação *Brookfield*.

A Equação 4.4 apresenta a conversão de % torque em centiPoise:

$$\text{Leitura do dial} \times \text{fator} = \text{viscosidade em cP (mPa. s)} \quad (4.4)$$

4.4.4. Sólidos Totais

Para a realização das análises do teor de sólidos nas amostras de licor negro utilizou-se a norma TAPPI T650 om-99 “Solids content of Black Liquor”. Abaixo tem-se a descrição detalhada desta análise.

- Pesar uma placa de petri com a tampa;
- Pesar 15 g de licor negro na placa de petri previamente tarada;
- Levar a placa com a amostra para a estufa a 105 °C por 24 horas;
- Deixar esfriar em dessecador e pesar;

- Levar para estufa por mais 12 horas;
- Deixar esfriar em dessecador e pesar novamente;
- Todas as amostras são analisadas em triplicata.

4.4.4.1. Cálculo

$$\% \text{ sólidos} = \frac{\text{massa de sólidos secos (g)}}{\text{massa da amostra (g)}} \times 100 \quad (4.5)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A metodologia experimental desenvolvida consistiu na determinação do teor de sulfato de sódio e de algumas propriedades físicas em amostras de licor negro de eucalipto, em diferentes concentrações, obtidas no sistema de evaporação da Conpacel Consórcio Paulista de Papel e Celulose.

Com a obtenção dos resultados utilizou-se a ferramenta estatística *Minitab 15* para a avaliação do comportamento das 39 amostras (que foram analisadas em triplicata totalizando 117 análises) quanto aos quatro parâmetros analisados experimentalmente: teor de sulfato de sódio, teor de sólidos, massa específica e viscosidade. As variáveis quantitativas utilizadas para a avaliação do comportamento dos parâmetros foram: histograma e o teste de hipóteses através da análise da variância pela execução da ANOVA.

Após estas avaliações, procedeu-se com a tentativa de correlacionar estas propriedades, para verificar a possibilidade de inferir uma delas a partir das demais. Inicialmente foram feitas correlações entre duas variáveis através dos gráficos de dispersão do tipo *Scatterplot*. E por fim, realizou-se uma regressão linear em *ExcelTM*, para os quatro parâmetros obtidos experimentalmente, para a predição de um modelo.

5.1. Teor de sulfato de sódio

Os resultados das análises do teor de sulfato de sódio nos 13 lotes, em triplicata, com amostras de licor negro fornecidos pela empresa Conpacel Consórcio Paulista de Papel e Celulose, encontram-se na Tabela 5.1. Enfatizando-se que, cada lote corresponde a três tipos de amostras de licor negro: entrada do

evaporador, recirculação do 6º efeito e saída do 2º efeito e que todos os lotes recebidos foram analisados em triplicata totalizando 117 análises realizadas.

Tabela 5.1. Valores do teor de sulfato de sódio (kg/m^3) em amostras de licor negro.

Triplicata	#1	#2	#3
1ª	2,59	4,96	6,86
1ª	2,62	4,24	7,37
1ª	2,43	4,82	7,12
1ª	2,53	4,41	7,01
1ª	2,56	4,48	6,93
1ª	2,80	4,74	8,65
1ª	2,47	4,15	6,60
1ª	2,76	4,27	6,67
1ª	2,60	4,34	6,82
1ª	2,72	4,54	7,12
1ª	2,08	4,31	7,21
1ª	2,30	4,80	7,56
1ª	2,67	4,55	6,78
2ª	2,60	5,04	6,88
2ª	2,64	4,25	7,42
2ª	2,48	4,84	7,14
2ª	2,60	4,47	7,03
2ª	2,63	4,51	6,95
2ª	2,81	4,83	8,68
2ª	2,52	4,17	6,62
2ª	2,77	4,33	6,75
2ª	2,63	4,41	6,90
2ª	2,73	4,64	7,17
2ª	2,10	4,32	7,25
2ª	2,42	4,82	7,67
2ª	2,75	4,60	6,80
3ª	2,65	5,09	6,93
3ª	2,69	4,29	7,44
3ª	2,53	4,86	7,25
3ª	2,64	4,56	7,05
3ª	2,64	4,57	6,97
3ª	2,82	4,86	8,68
3ª	2,54	4,22	6,70
3ª	2,84	4,33	6,77
3ª	2,69	4,45	6,92
3ª	2,80	4,68	7,19
3ª	2,15	4,39	7,29
3ª	2,45	4,93	7,69
3ª	2,77	4,62	6,85

* #1, #2 e #3 correspondem respectivamente à entrada do evaporador, recirculação do 6º efeito e saída do 2º efeito.

5.1.1. Histograma de sulfato de sódio

Na Figura 5.1 é apresentado o histograma das 117 análises realizadas. Foi também feita uma análise de variância do tipo ANOVA na qual os resultados das 117 análises podem ser verificados através das Figuras 5.2, 5.3 e 5.4.

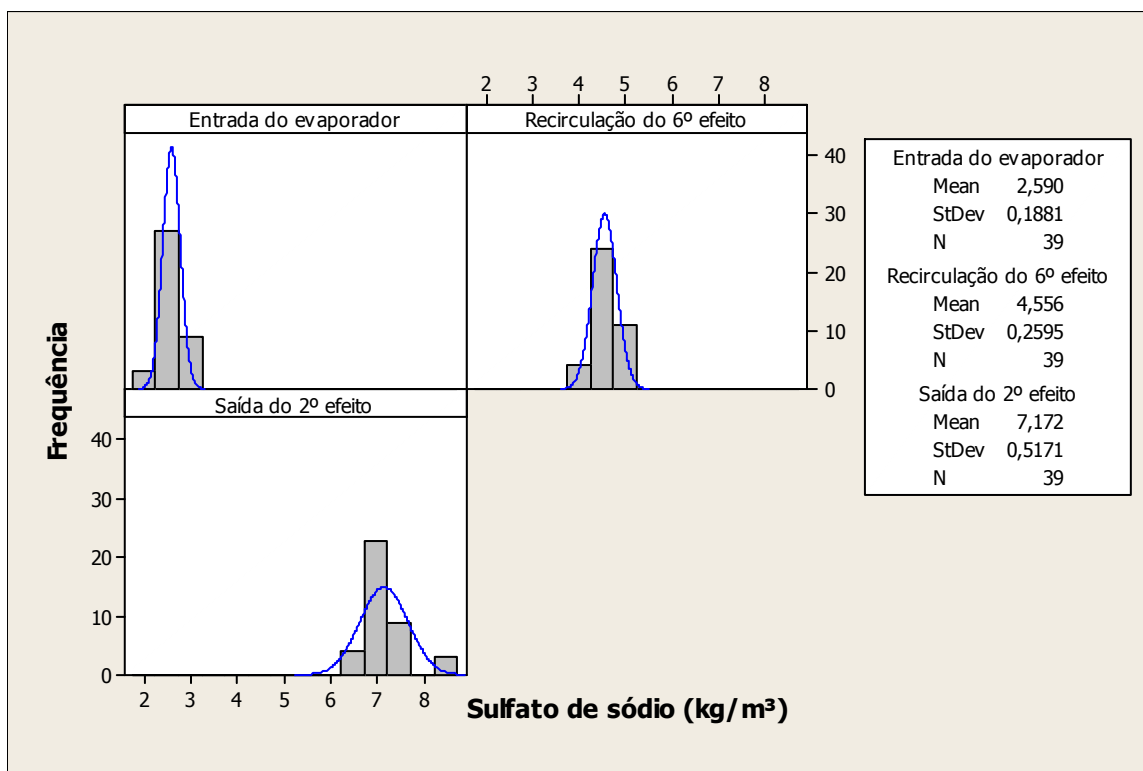


Figura 5.1. Histograma dos resultados das 117 análises do teor sulfato de sódio em amostras de licor negro de eucalipto.

Analisando primeiramente os teores de sulfato de sódio na entrada do evaporador pode-se observar que no intervalo de 1,75 – 2,25 kg/m³ foram encontradas 3 amostras, de um total de 39. A frequência relativa é, portanto, igual a 0,077. Isto significa que 7,7 % dos valores obtidos ficaram entre 1,75 e 2,25 do teor de sulfato de sódio. Para o intervalo de 2,25 – 2,75 kg/m³ foram observadas 27 amostras, de um total de 39 amostras. A frequência relativa é igual a 0,693, o que significa que 69,3 % dos valores obtidos para o teor de sulfato de sódio

ficaram entre 2,25 e 2,75 kg/m³. O intervalo final ficou entre 2,75 – 3,25 com 9 amostras de um total de 39, sendo a frequência relativa igual a 0,2308, ou seja, 23,08 % dos valores ficaram dentro desta faixa de valores.

Para os teores de sulfato de sódio de recirculação do 6º efeito observa-se que no intervalo de 3,75 – 4,25 kg/m³ foram encontradas 4 amostras, de um total de 39. A frequência relativa encontrada é igual a 0,1025, o que significa que 10,25 % dos valores obtidos ficaram dentro desta faixa de valores. Para o intervalo de 4,25 – 4,75 kg/m³ foram encontradas 24 amostras. A frequência relativa é, portanto, igual a 0,6154, podendo-se concluir que 61,54 % dos valores obtidos para o teor de sulfato de sódio ficaram entre 4,25 e 4,75 kg/m³. No intervalo de 4,75 – 5,25 foram encontradas 11 amostras, sendo a frequência relativa igual a 0,2820, ou seja, 28,20 % dos valores encontrados ficaram entre 4,75 e 5,25 kg/m³.

Finalizando as conclusões para os teores de sódio da saída do 2º efeito pode-se verificar que no intervalo de 6,25 – 6,75 kg/m³ foram encontradas 4 amostras, de um total de 39, sendo a frequência relativa igual a 0,1025 correspondendo a 10,25 % dos valores que ficaram entre 6,25 e 6,75 kg/m³. Já no intervalo de 6,75 – 7,25 kg/m³ observou-se 23 amostras gerando uma frequência relativa igual a 0,5897, correspondendo a 58,97 % dos valores de sulfato de sódio que ficaram dentro desta faixa. No intervalo de 7,25 – 7,75 kg/m³ foram encontradas 9 amostras, sendo a frequência relativa igual a 0,2308, ou seja, 23,08 % dos valores encontrados ficaram entre 7,25 e 7,75 kg/m³. E por final, no intervalo de 8,25 – 8,75 kg/m³ foram observadas 3 amostras. A frequência relativa é igual a 0,0769, o que significa que apenas 7,69 % dos valores obtidos para o teor de sulfato de sódio ficaram dentro desta faixa de valores.

Os valores dos desvios padrão apresentados pelos três tipos de amostras foram baixos, ou seja, são pequenas as dispersões dos valores individuais em torno da média.

5.1.2. Executando uma ANOVA

Após a execução da ANOVA para os teores de sulfato de sódio em função dos tipos de amostras analisadas, foi fornecida uma estatística descritiva que resume e descreve as principais características dos dados. Estas informações encontram-se no Anexo 1. A ANOVA também forneceu as Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 para melhor interpretação dos resultados.

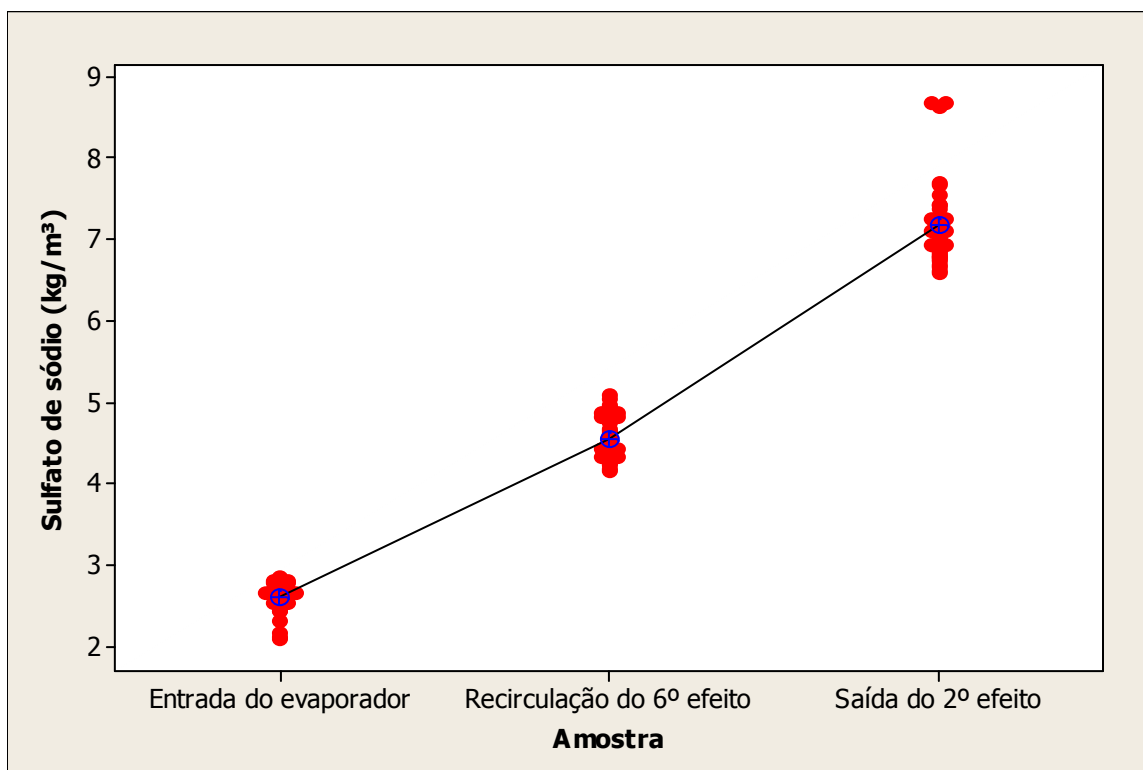


Figura 5.2. Valores individuais das 117 análises do teor de sulfato de sódio vs tipos de amostras.

O gráfico de valores individuais da Figura 5.2 mostra que cada tipo de amostra (ou seja, entrada do evaporador, recirculação do 6º efeito e saída do 2º efeito) possui uma dispersão diferente do teor de sulfato de sódio. Os teores de sulfato de sódio na entrada do evaporador apresentam média igual a 2,59 kg/m³ e também as menores variações nos teores. Os teores de sulfato de sódio nas amostras correspondentes à recirculação do 6º efeito apresentam a média de 4,56

kg/m^3 e já começa a apresentar algumas variações, mesmo que pequenas, nos teores de sulfato e os maiores variações nos teores de sulfato são apresentadas na saída do 2º efeito na qual a média é igual a $7,17 \text{ kg/m}^3$. Pode-se concluir através deste gráfico que à medida que a concentração do licor negro de eucalipto aumenta, tem-se uma elevação nas variações nos teores de sulfato de sódio de tais licores.

Na Figura 5.3 são fornecidas as principais informações sobre os lotes de licores negros de eucalipto gerados pelo *Boxplot* em relação às análises de sulfato de sódio. As informações relevantes da Figura 5.3 também podem ser observadas na Tabela 5.2.

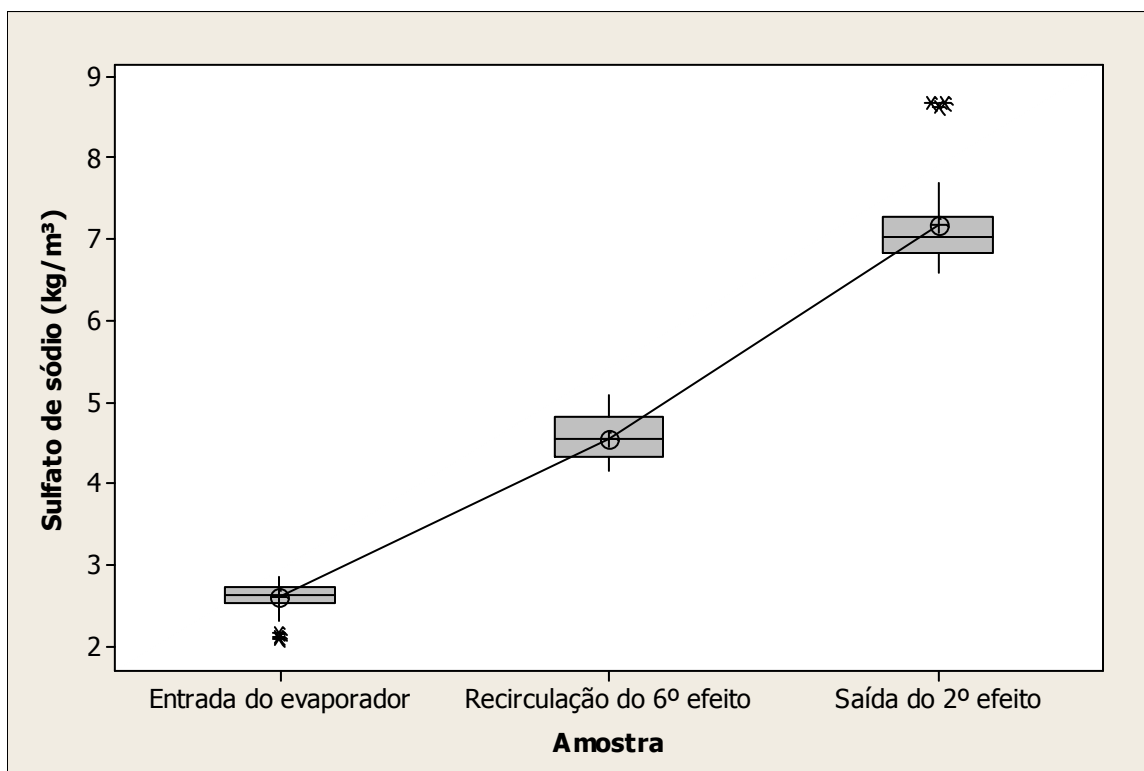


Figura 5.3. Boxplot dos resultados do teor de sulfato de sódio das 117 análises realizadas.

Tabela 5.2. Dados fornecidos pelo Boxplot dos resultados das análises em amostras de licor negro de eucalipto.

Boxplot	#1	#2	#3
Primeiro quartil (Q1)	2,52	4,33	6,85
Mediana	2,63	4,54	7,03
Terceiro quartil (Q3)	2,73	4,82	7,29
Menor valor	2,3	4,15	6,60
Maior valor	2,84	5,09	7,69
N	39	39	39
Média	2,59	4,56	7,17

Pode-se concluir através da Figura 5.3 que as amostras da entrada do evaporador apresentam dois valores abaixo da média, sendo estes valores iguais a 2,08 e 2,10 kg/m³. Em relação às amostras correspondentes a saída do 2º efeito pode-se verificar que 3 valores apresentaram um alto teor de sulfato de sódio, nas amostras de valores iguais a 8,65, 8,68 e 8,68 kg/m³. Esta situação de se encontrar valores abaixo e acima das médias podem ser consideradas normais, pois indica apenas uma condição de operação da planta de evaporação um pouco diferente nos dias que tais amostras foram coletadas. Pode-se concluir que os três tipos de amostras apresentam a distribuição dos dados de forma aproximadamente simétrica, pois as médias aproximaram-se das medianas.

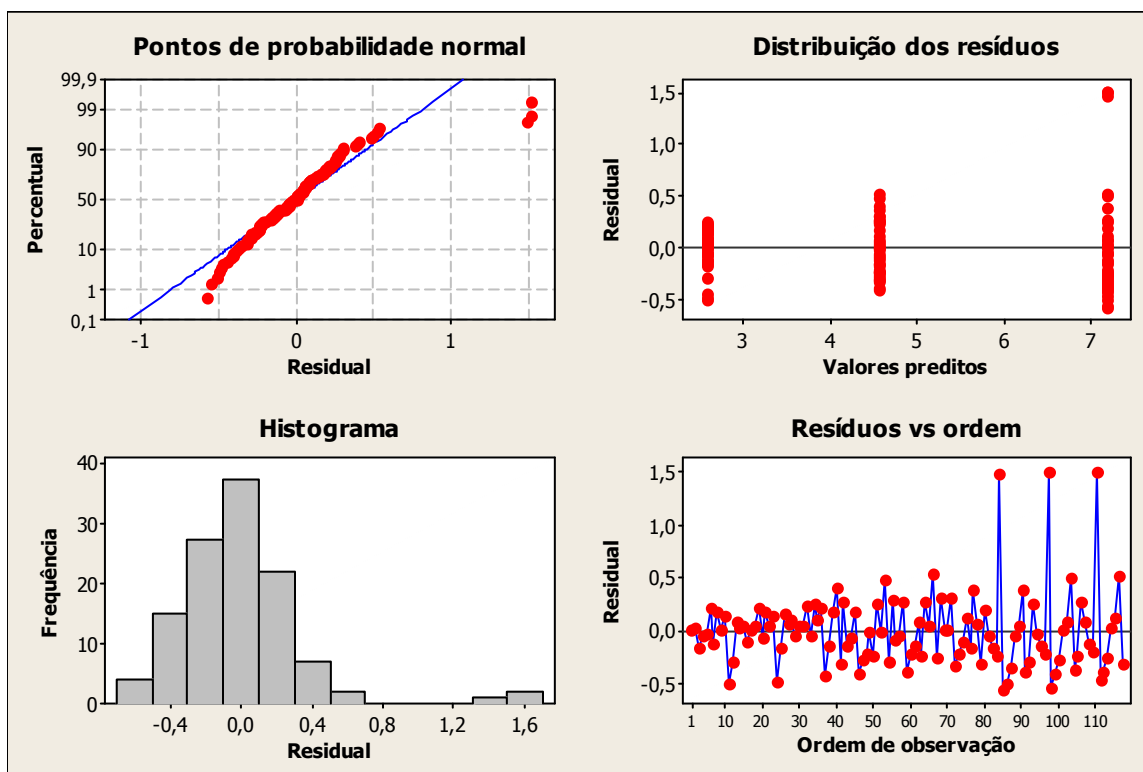


Figura 5.4. Valores residuais dos resultados das 117 análises dos teores de sulfato de sódio das amostras de licor negro de eucalipto.

A Figura 5.4 mostra os valores residuais de todas as análises de sulfato de sódio realizadas nas quais é possível verificar as suposições estatísticas. O gráfico de pontos de probabilidade normal determina que quanto maior a proximidade e maior o número de pontos em cima da reta, os dados poderão ser representados através de uma distribuição normal. O gráfico de pontos de probabilidade normal da Figura 5.4 mostra uma linha aproximadamente reta e a maioria dos pontos encontram-se em cima da reta, o que indica que os resíduos estão normalmente distribuídos. O gráfico histograma mostra os resíduos próximos do zero, com alguns picos múltiplos de forma aproximadamente simétrica e em forma de sino o que sugere que há poucos pontos com valores distantes da média e que os resíduos estão normalmente distribuídos. O gráfico de distribuição dos resíduos determina que quanto maior o número de pontos dispersos próximos do resíduo zero, os dados poderão ser considerados como apresentando uma variância constante dos dados obtidos experimentalmente,

sendo que, o gráfico de distribuição dos resíduos da Figura 5.4 confirma esta condição. O gráfico de resíduos vs ordem determina que quanto maior o número de pontos próximos do resíduo zero, os dados obtidos experimentalmente poderão ser considerados através de uma distribuição normal e o gráfico de resíduos vs ordem da Figura 5.4 também confirma esta condição.

5.2. Validação do método de análise do teor sulfato de sódio

A validação do método de análise do teor de sulfato de sódio consiste em uma etapa fundamental para a comprovação de que os teores de sulfato de sódio encontrados nos 13 lotes de licores negros são confiáveis. Para tanto, duas foram as etapas realizadas para a validação do método. A primeira foi a realização da análise das 39 amostras de licor negro, em triplicata, que totalizou 117 análises realizadas, sendo que todas as informações relevantes foram apresentadas no item 5.1, o que permitiu concluir a validade de todos os resultados encontrados experimentalmente.

A segunda etapa foi enviar uma amostra da entrada do evaporador coletada no dia 07 de outubro de 2008 pela empresa Conpacel Consórcio Paulista de Papel e Celulose, ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e a mesma amostra também foi analisada no laboratório da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp para confirmação da validade dos resultados encontrados. O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) realizou a análise pelo mesmo método proposto no presente trabalho. O relatório fornecido pelo IPT pode ser verificado no ANEXO 2. É possível concluir através de tais resultados a validação da análise realizada no laboratório da FEQ. Na Tabela 5.3 é possível verificar os resultados apresentados pelo IPT e pela FEQ.

Deve-se ressaltar que não foram solicitadas mais análises pelo IPT devido ao alto custo para a realização da análise do teor de sulfato de sódio.

Tabela 5.3. Resultados da análise do teor de sulfato de sódio realizados pela FEQ e IPT.

Local	Teor de sulfato de sódio (kg/m ³)
FEQ	2,41
IPT	2,34

5.3. Teor de sólidos

A obtenção dos teores de sólidos nas amostras de licores negros é de fundamental importância, pois os seus valores apresentam relação direta com as demais grandezas analisadas, como por exemplo, através do teor de sólidos de determinada amostra, pode-se tentar prever, em média, qual será o valor de sulfato de sódio, viscosidade e massa específica que determinado lote apresenta.

Na Tabela 5.4 encontram-se os resultados das análises dos teores de sólidos dos 13 lotes de licores negros. Todos os lotes foram analisados em triplicata totalizando 117 análises.

Tabela 5.4. Valores dos teores de sólidos (%) em amostras de licor negro.

Triplicata	#1	#2	#3
1 ^a	15,26	25,96	38,72
1 ^a	15,78	23,38	40,50
1 ^a	14,65	26,05	40,29
1 ^a	15,19	23,71	39,52
1 ^a	15,08	23,94	39,39
1 ^a	15,91	25,16	41,25
1 ^a	14,83	23,01	38,13
1 ^a	15,90	23,49	37,90
1 ^a	15,14	23,95	37,48
1 ^a	15,68	24,76	39,00
1 ^a	13,11	22,73	39,55
1 ^a	14,29	25,13	43,51
1 ^a	15,68	24,73	38,52
2 ^a	15,31	25,99	38,74
2 ^a	15,81	23,40	40,53
2 ^a	14,72	26,07	40,33
2 ^a	15,20	23,73	39,54
2 ^a	15,18	23,99	39,43
2 ^a	15,93	25,24	41,27
2 ^a	14,86	23,03	38,14
2 ^a	15,94	23,52	37,99
2 ^a	15,15	23,97	37,50
2 ^a	15,69	24,78	39,07
2 ^a	13,13	22,75	39,64
2 ^a	14,31	25,14	43,55
2 ^a	15,70	24,77	38,54
3 ^a	15,33	25,99	38,82
3 ^a	15,81	23,45	40,59
3 ^a	14,73	26,15	40,34
3 ^a	15,27	23,78	39,59
3 ^a	15,19	24,01	39,44
3 ^a	15,98	25,26	41,29
3 ^a	14,98	23,05	38,19
3 ^a	15,95	23,55	38,02
3 ^a	15,16	23,99	37,58
3 ^a	15,70	24,89	39,08
3 ^a	13,15	22,77	39,67
3 ^a	14,36	25,18	43,56
3 ^a	15,72	24,78	38,56

5.3.1. Histograma do teor de sólidos

É possível verificar na Figura 5.5 o histograma de todas as análises realizadas. Foi também feita uma análise de variância do tipo ANOVA na qual os resultados podem ser verificados através das Figuras 5.6, 5.7 e 5.8.

Observando-se a Figura 5.5 na entrada do evaporador pode-se concluir que no intervalo de 13 – 15 % foram encontradas 12 amostras, de um total de 39. A frequência relativa é, portanto, igual a 0,3077, o que significa que 30,77 % dos valores obtidos ficaram entre 13 e 15 % do teor de sólidos. Para o intervalo de 15 – 17 observaram-se 27 amostras. A frequência relativa é igual a 0,6923, na qual 69,23 % dos valores obtidos para o teor de sólidos ficaram entre 15 e 17 % do teor de sólidos.

Para os teores de sólidos da recirculação do 6º efeito observa-se que no intervalo de 21 – 23 % foram encontradas 3 amostras, de um total de 39. A frequência relativa é igual a 0,0769, ou seja, 7,69 % dos valores obtidos ficaram dentro desta faixa de valores. Para o intervalo de 23 - 25 foram observados 24 amostras, sendo a frequência relativa igual a 0,6154, o que significa que 61,54 % dos valores obtidos para o teor de sólidos ficaram entre 23 e 25 %. No intervalo de 25 – 27 % foram encontradas 12 amostras, na qual a frequência relativa é igual a 0,3077, ou seja, 30,77 % dos resultados analisados ficaram entre 25 e 27 % do teor de sólidos.

As amostras referentes à saída do 2º efeito mostraram que no intervalo de 37 - 39 foram encontradas 15 amostras, de um total de 39 amostras, sendo a frequência relativa igual a 0,3846, correspondendo a 38,46 % dos valores que ficaram entre 37 e 39 % do teor de sólidos. Já no intervalo de 39 - 41 observaram-se 18 amostras gerando uma frequência relativa igual a 0,4615, correspondendo a 46,15 % dos valores de sólidos que ficaram dentro desta faixa de valores. No intervalo de 41 – 43 % foram encontradas 3 amostras na qual a frequência relativa é igual a 0,0769, ou seja, 7,69 % dos resultados encontrados ficaram entre 41 e 43 % do teor de sólidos. E por final, no intervalo de 43 – 45 foram observados 3

amostras. A frequência relativa é igual a 0,0769, o que significa que 7,69 % dos valores obtidos ficaram dentro desta faixa de valores para os teores de sólidos.

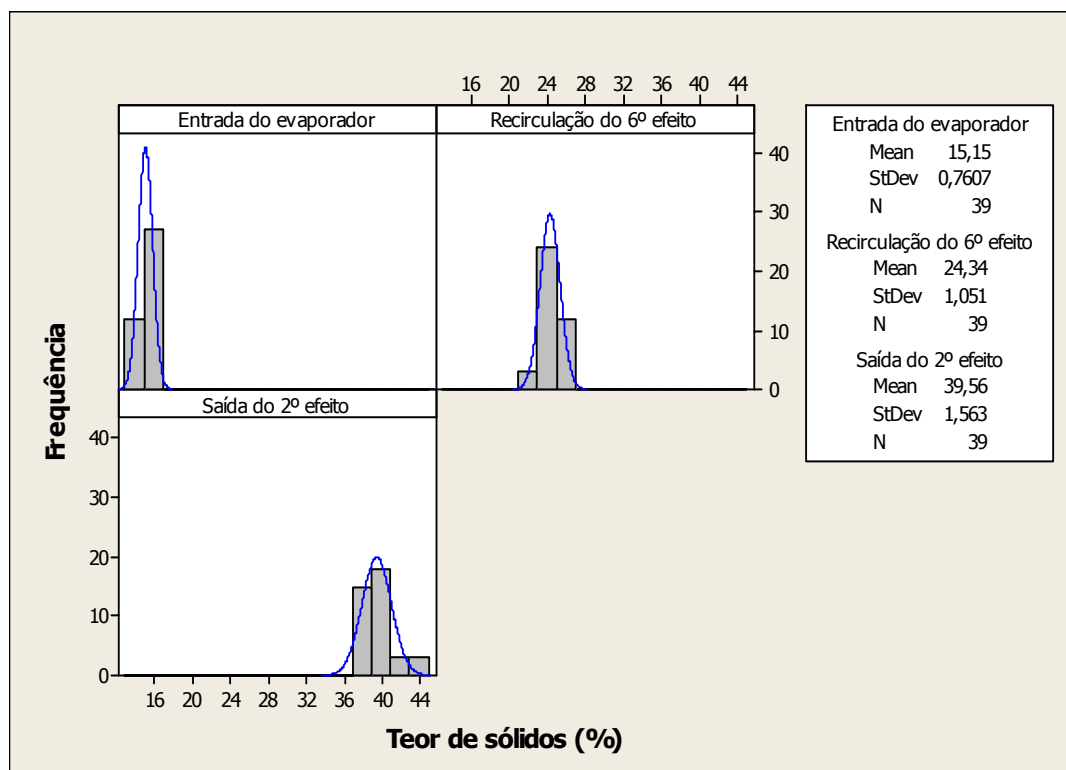


Figura 5.5. Histograma dos resultados das 117 análises dos teores de sólidos em amostras de licor negro de eucalipto.

De forma similar aos dados dos teores de sulfato de sódio, os desvios padrão apresentados pelos três tipos de amostras na Figura 5.5 apresentaram baixos valores, ou seja, são pequenas as dispersões dos valores individuais em torno da média.

5.3.2. Execução da ANOVA

Após a execução da ANOVA para os teores de sólidos em função dos tipos de amostras analisadas experimentalmente, foi fornecida uma estatística

descritiva que resume e descreve as principais características dos dados. Estas informações encontram-se no ANEXO 3. A ANOVA também forneceu as Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 para melhor interpretação dos resultados.

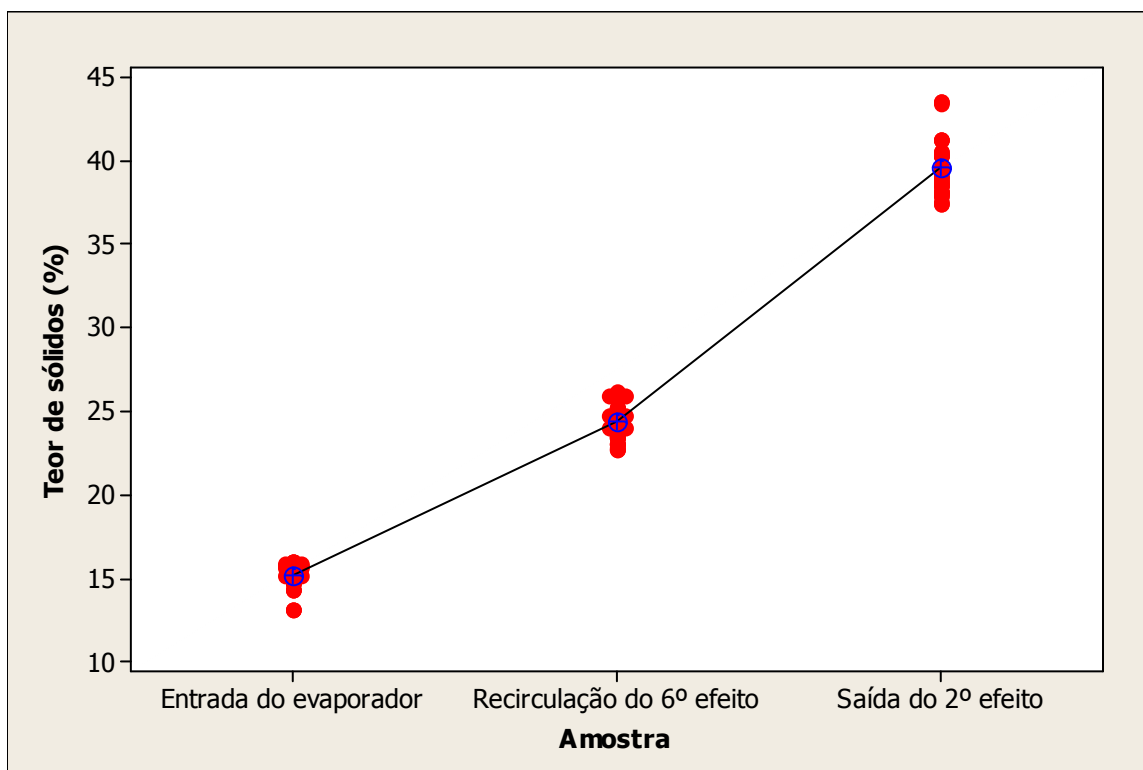


Figura 5.6. Valores individuais das 117 análises dos teores de sólidos vs tipos de amostras.

É possível verificar na Figura 5.6 que cada tipo de amostra (ou seja, entrada do evaporador, recirculação do 6º efeito e saída do 2º efeito) possui uma dispersão diferente dos teores de sólidos. Em relação às amostras correspondentes a entrada do evaporador, estas apresentam média igual a 15,15 % e também as menores variações nos valores. Os teores de sólidos nas amostras de recirculação do 6º efeito apresentam a média de 24,34 % e seus valores também apresentam pequenas variações. As maiores variações nos teores de sólidos, mesmo que pequenas, aparecem na saída do 2º efeito na qual a média é igual a 39,56 %.

Na Figura 5.7 são fornecidas as principais informações sobre os lotes de licores negros de eucalipto gerados pelo *Boxplot* em relação às análises dos teores de sólidos. As informações relevantes da Figura 5.7 também podem ser observadas na Tabela 5.5.

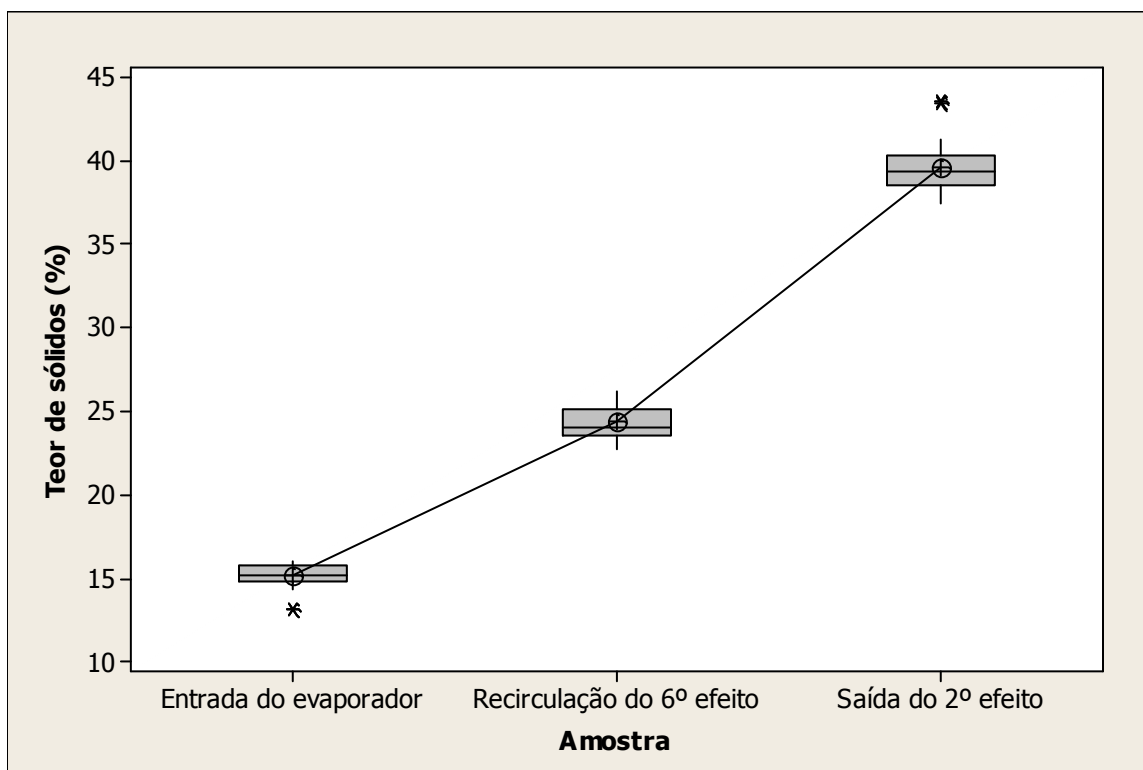


Figura 5.7. Boxplot dos resultados do teor de sólidos das 117 análises realizadas.

Na Figura 5.7 pode-se verificar que, as amostras da entrada do evaporador apresentam um valor abaixo da média, sendo este igual a 13,11 %. Já nas amostras correspondentes a saída do 2º efeito pode-se verificar que 1 amostra apresenta valor acima da média, sendo seu valor igual a 43,51 %. Esta situação de se encontrar valores abaixo e acima das médias podem ser consideradas normais, pois indica apenas uma condição de operação da planta de evaporação um pouco diferente nos dias que tais amostras foram coletadas. Pode-se também concluir através do gráfico *Boxplot* que os três tipos de amostras apresentam a distribuição dos dados de forma aproximadamente simétrica, pois as médias aproximaram-se das medianas.

Tabela 5.5: Dados fornecidos pelo Boxplot dos resultados das análises em amostras de licor negro de eucalipto.

Boxplot	#1	#2	#3
Primeiro quartil (Q1)	14,83	23,49	38,52
Mediana	15,20	23,99	39,43
Terceiro quartil (Q3)	15,72	25,16	40,34
Menor valor	14,29	22,73	37,48
Maior valor	15,98	26,15	41,29
N	39	39	39
Média	15,15	24,34	39,56

O primeiro gráfico da Figura 5.8 representa o gráfico dos pontos de probabilidade normal na qual este tipo de gráfico determina que quanto maior a proximidade e maior o número de pontos em cima da reta os dados poderão ser representados através de uma distribuição normal. O gráfico de pontos de probabilidade normal da Figura 5.8 confirma esta condição. O gráfico histograma mostra todos os resíduos próximos do zero com alguns picos múltiplos de forma aproximadamente simétrica e em forma de sino o que sugere que há poucos pontos distantes da média e que os resíduos estão normalmente distribuídos. O gráfico de distribuição dos resíduos mostra que os resíduos estão dispersos aleatoriamente em torno de zero o que permite concluir que ocorre uma variância constante entre os teores de sólidos obtidos experimentalmente. O gráfico de resíduos vs ordem apresenta todos os resíduos próximos do zero o que também confirma uma distribuição normal dos dados obtidos experimentalmente.

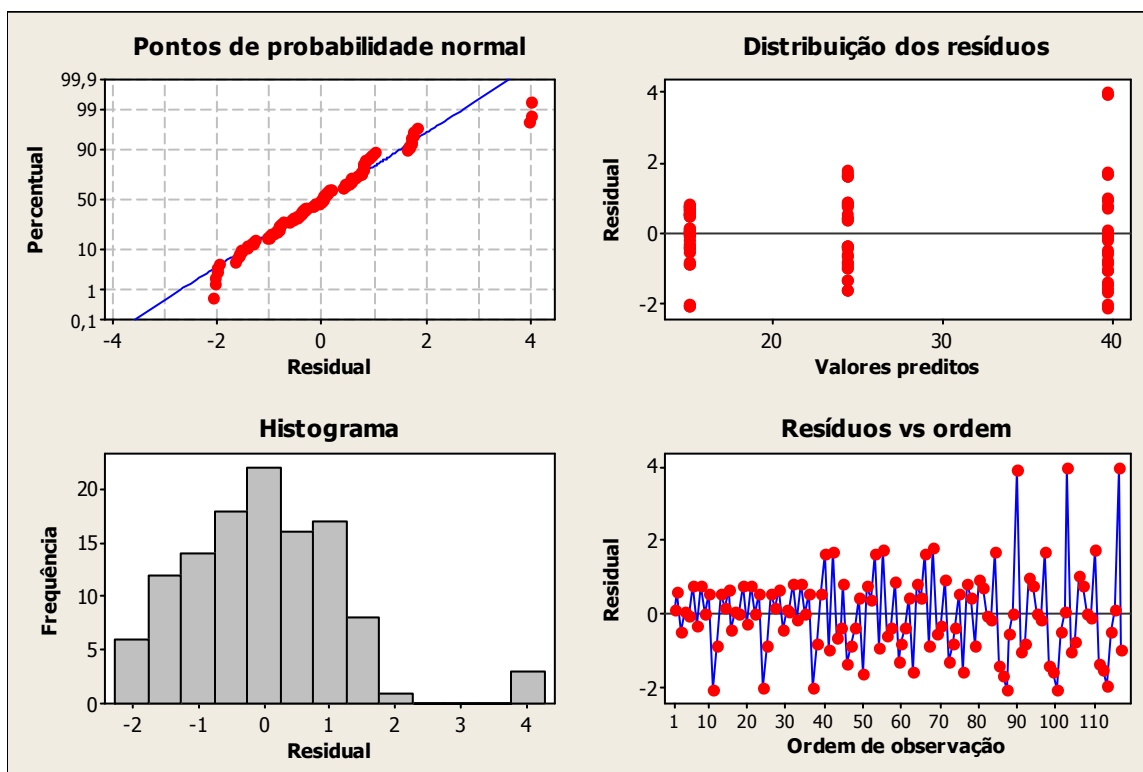


Figura 5.8. Valores residuais dos resultados das 117 análises dos teores de sólidos em amostras de licor negro de eucalipto.

5.4. Massa específica

A determinação dos valores de massa específica é importante porque esta é uma propriedade que possui relação direta com a presença e concentração de compostos inorgânicos que os licores negros contêm. Os valores encontrados para massa específica nos 13 lotes de licores negros são apresentados na Tabela 5.6, sendo que cada amostra (#1, #2 e #3) foi analisada em triplicata totalizando 117 análises.

Tabela 5.6. Valores de massa específica (kg/m^3) em amostras de licor negro.

Triplicata	#1	#2	#3
1 ^a	1,0861	1,1640	1,2279
1 ^a	1,0870	1,1315	1,2436
1 ^a	1,0818	1,1692	1,2430
1 ^a	1,0859	1,1350	1,2371
1 ^a	1,0854	1,1393	1,2353
1 ^a	1,0887	1,1613	1,2475
1 ^a	1,0836	1,1293	1,2203
1 ^a	1,0857	1,1323	1,2185
1 ^a	1,0854	1,1390	1,2132
1 ^a	1,0866	1,1481	1,2334
1 ^a	1,0702	1,1270	1,2395
1 ^a	1,0802	1,1577	1,2515
1 ^a	1,0868	1,1462	1,2235
2 ^a	1,0865	1,1641	1,2287
2 ^a	1,0872	1,1318	1,2438
2 ^a	1,0822	1,1692	1,2433
2 ^a	1,0860	1,1352	1,2371
2 ^a	1,0858	1,1395	1,2354
2 ^a	1,0889	1,1614	1,2477
2 ^a	1,0837	1,1293	1,2212
2 ^a	1,0858	1,1324	1,2188
2 ^a	1,0855	1,1393	1,2137
2 ^a	1,0870	1,1483	1,2334
2 ^a	1,0705	1,1274	1,2395
2 ^a	1,0804	1,1582	1,2518
2 ^a	1,0871	1,1466	1,2236
3 ^a	1,0866	1,1645	1,2289
3 ^a	1,0877	1,1318	1,2443
3 ^a	1,0823	1,1695	1,2436
3 ^a	1,0864	1,1354	1,2374
3 ^a	1,0859	1,1397	1,2355
3 ^a	1,0891	1,1618	1,2482
3 ^a	1,0841	1,1296	1,2215
3 ^a	1,0940	1,1331	1,2188
3 ^a	1,0859	1,1393	1,2139
3 ^a	1,0871	1,1485	1,2337
3 ^a	1,0705	1,1275	1,2398
3 ^a	1,0809	1,1584	1,2518
3 ^a	1,0871	1,1467	1,2243

5.4.1. Histograma de massa específica

A Figura 5.9 mostra o histograma de todas as análises realizadas. Da mesma forma que nas análises anteriores, foi realizada uma análise de variância do tipo ANOVA na qual os resultados podem ser verificados através das Figuras 5.10, 5.11 e 5.12.

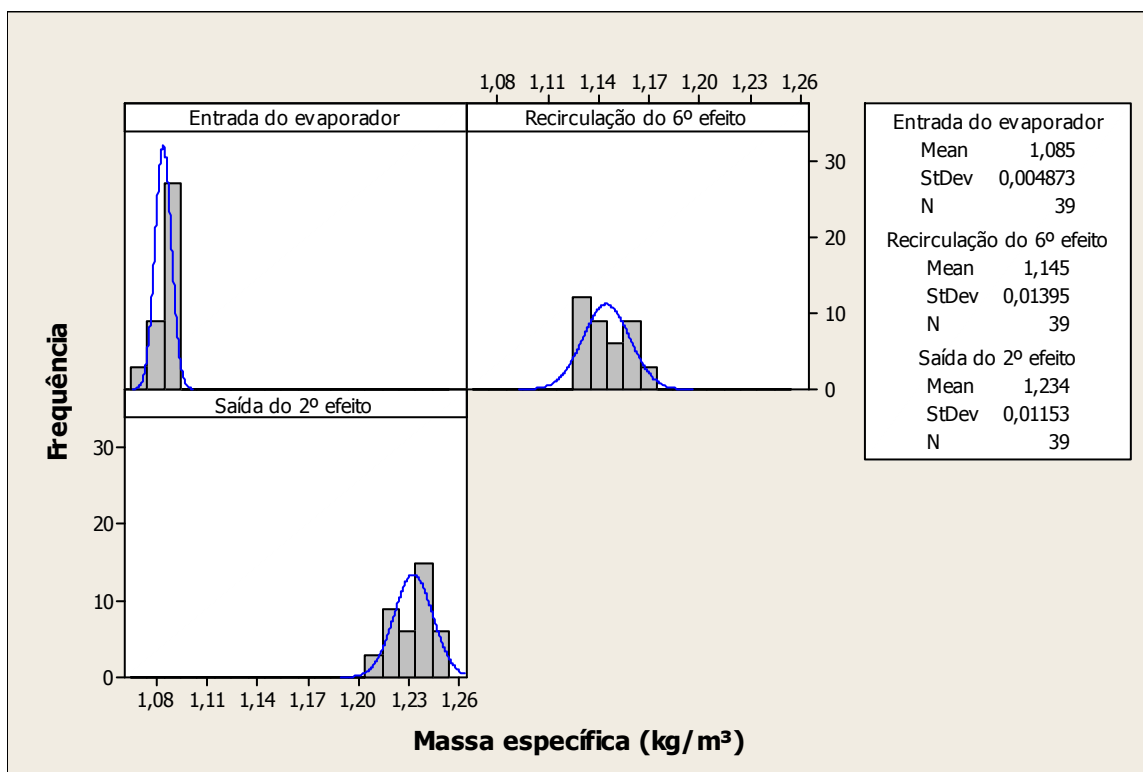


Figura 5.9. Histograma dos resultados das 117 análises da massa específica em amostras de licor negro de eucalipto.

O histograma da Figura 5.9 mostra que as amostras na entrada do evaporador apresentam um intervalo de 1,065 – 1,075 kg/m³ na qual foram encontradas 3 amostras, de um total de 39. A frequência relativa é, portanto, igual a 0,0769 significando que 7,69 % dos valores obtidos ficaram entre 1,065 e 1,075 kg/m³. Para o intervalo de 1,075 – 1,085 kg/m³ observaram-se 9 amostras sendo a frequência relativa igual a 0,2308, na qual 23,08 % dos valores obtidos para a

massa específica ficaram dentro desta faixa. No intervalo de $1,085 - 1,095 \text{ kg/m}^3$ foram encontradas 27 amostras na qual a frequência relativa é igual a 0,6923, ou seja, 69,23 % dos valores encontrados experimentalmente ficaram dentro desta faixa de valores.

Em relação à massa específica da recirculação do 6º efeito observa-se que no intervalo de $1,125 - 1,135 \text{ kg/m}^3$ foram encontradas 12 amostras, de um total de 39, sendo portanto, a frequência relativa igual a 0,3077, ou seja, 30,77 % dos valores obtidos ficaram dentro da faixa acima. Para o intervalo de $1,135 - 1,145 \text{ kg/m}^3$ observaram-se 9 amostras, sendo a frequência relativa igual a 0,2308, o que significa que 23,08 % dos valores obtidos para a massa específica ficaram dentro desta faixa. No intervalo de $1,145 - 1,155 \text{ kg/m}^3$ foram encontradas 6 amostras na qual a frequência apresentada por tais amostras é igual a 0,1538, ou seja, 15,38 % dos valores encontrados ficaram dentro de tal faixa de valores. Já no intervalo de $1,155 - 1,165 \text{ kg/m}^3$ foram observadas 9 amostras, com frequência igual a 0,2308, onde pode-se concluir que 23,08 % dos valores ficaram entre 1,155 e $1,165 \text{ kg/m}^3$. E por fim, 3 amostras ficaram dentro da faixa de $1,165 - 1,175 \text{ kg/m}^3$ gerando uma frequência relativa igual a 0,0769, ou seja, 7,69 % dos valores ficaram dentro desta faixa.

As amostras referentes à saída do 2º efeito mostraram que no intervalo de $1,205 - 1,215 \text{ kg/m}^3$ foram encontradas 3 amostras, de um total de 39, sendo a frequência relativa igual a 0,0769, correspondendo a 7,69 % dos valores que ficaram dentro desta faixa. Já no intervalo de $1,215 - 1,225 \text{ kg/m}^3$ observaram-se 9 amostras gerando uma frequência relativa igual a 0,2308, correspondendo a 23,08 % dos valores de massa específica que ficaram dentro desta faixa. No intervalo de $1,225 - 1,235 \text{ kg/m}^3$ foram observadas 6 amostras, o que corresponde a uma frequência de 0,1538, na qual 15,38 % dos valores encontrados experimentalmente ficaram dentro desta faixa. Foram encontradas 15 amostras que ficaram entre $1,235 - 1,245 \text{ kg/m}^3$ onde a frequência relativa é igual a 0,3846, ou seja, 38,46 % dos valores enquadram-se nesta faixa de valores. Por fim, 6 amostras ficaram entre $1,245 - 1,255 \text{ kg/m}^3$ apresentando uma frequência igual a

0,1538 na qual pode-se interpretar que 15,38 % dos valores de massa específica ficaram entre os valores do intervalo acima.

De forma similar aos dados dos teores de sulfato de sódio e sólidos, os desvios padrão apresentados pelos três tipos de amostras apresentaram valores muito pequenos, principalmente as amostras da entrada do evaporador, ou seja, também são pequenas as dispersões dos valores individuais em torno da média.

5.4.2. Execução da ANOVA

Após a execução da ANOVA para os valores de massa específica em função dos tipos de amostras analisadas experimentalmente, foi fornecida uma estatística descritiva que resume e descreve as principais características dos dados. Estas informações encontram-se no ANEXO 4. A ANOVA também forneceu as Figuras 5.10, 5.11 e 5.12 para melhor interpretação dos resultados.

Através da Figura 5.10 pode-se perceber que cada tipo de amostra possui uma dispersão diferente nos valores de massa específica. As amostras da entrada do evaporador apresentam média de $1,084 \text{ kg/m}^3$ além de apresentarem as menores variações nos valores. Os valores da massa específica nas amostras de recirculação do 6º efeito apresentam a média de $1,145 \text{ kg/m}^3$ e seus valores também apresentam pequenas variações. Quanto às amostras referentes da saída do 2º efeito, estas também apresentam variações pequenas, sendo que as mesmas apresentam a média de $1,234 \text{ kg/m}^3$. Estas pequenas variações nos valores de massa específica são esperadas devido ao fato que cada amostra de licor negro apresenta um valor diferente nos teores de sólidos e conseqüentemente há uma variação nos valores de massa específica.

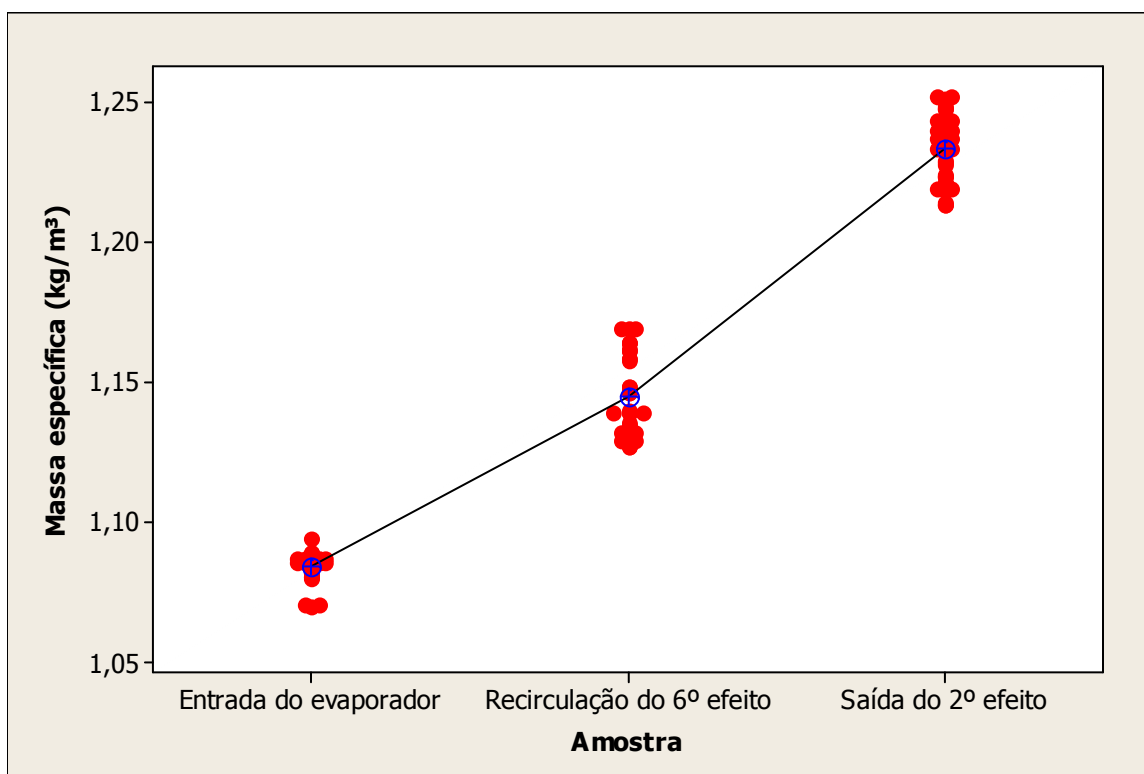


Figura 5.10. Valores individuais das 117 análises das massas específicas vs tipos de amostras.

A Figura 5.11 fornece as principais informações sobre os lotes de licores negros de eucalipto gerados pelo *Boxplot* em relação às análises de massa específica. As informações relevantes da Figura 5.11 também podem ser observadas na Tabela 5.7.

Na Figura 5.11, as amostras da entrada do evaporador apresentam um ponto com valor igual a $1,0940 \text{ kg/m}^3$ e superior à média. Ainda em relação às amostras da entrada do evaporador, pode-se verificar que três pontos apresentam valores abaixo da média, sendo correspondentes aos valores de massa específicas iguais a $1,0702$, $1,0705$ e $1,0705 \text{ kg/m}^3$ respectivamente. A observação de valores abaixo e acima das médias pode ser considerada normal, pois indica apenas uma condição de operação da planta de evaporação um pouco diferente nos dias que tais amostras foram coletadas. Também é possível concluir através do gráfico *Boxplot* que os três tipos de amostras apresentam a distribuição

dos dados de forma aproximadamente simétrica, pois as médias aproximaram-se das medianas.

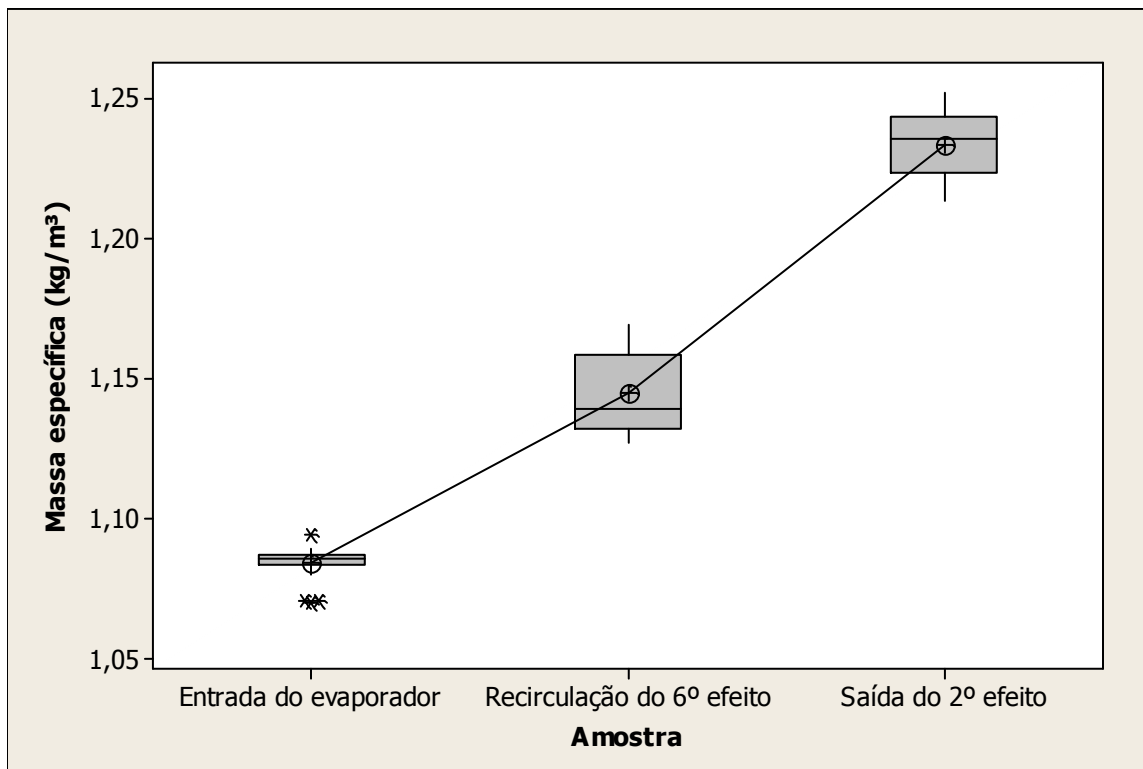


Figura 5.11. Boxplot dos resultados das massas específicas das 117 análises realizadas.

Tabela 5.7: Dados fornecidos pelo Boxplot dos resultados das análises em amostras de licor negro de eucalipto.

Boxplot	#1	#2	#3
Primeiro quartil (Q1)	1,0836	1,1323	1,2235
Mediana	1,0859	1,1395	1,2354
Terceiro quartil (Q3)	1,0870	1,1584	1,2436
Menor valor	1,0802	1,1270	1,2132
Maior valor	1,0891	1,1695	1,2518
N	39	39	39
Média	1,0845	1,1448	1,2336

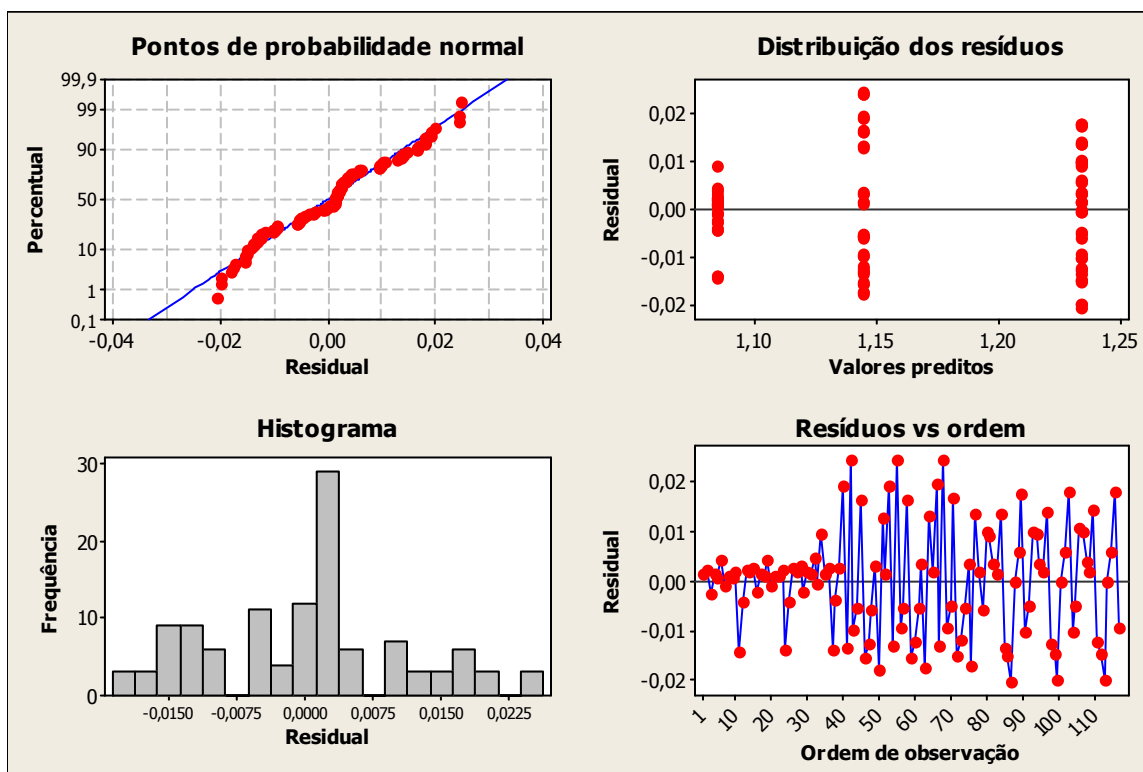


Figura 5.12. Valores residuais dos resultados das 117 análises das massas específicas das amostras de licor negro de eucalipto.

Na Figura 5.12, é apresentado os valores residuais das 117 análises de massa específica nas amostras de licor negro nas quais é possível verificar as suposições estatísticas. O gráfico de pontos de probabilidade normal mostra uma linha aproximadamente reta nas quais todos os pontos estão próximos da reta, o que indica que os resíduos estão normalmente distribuídos. O gráfico histograma mostra todos os pontos próximos do zero com alguns picos múltiplos de forma aproximadamente simétrica e em forma de sino o que sugere que há poucos pontos distantes da média e que os resíduos estão normalmente distribuídos. O gráfico de distribuição dos resíduos mostra que os resíduos estão dispersos aleatoriamente em torno de zero o que permite concluir que ocorre uma variância constante entre as massas específicas obtidas experimentalmente. O gráfico de resíduos vs ordem apresenta todos os resíduos próximos do zero o que também confirma uma distribuição normal dos dados obtidos experimentalmente.

5.5. Viscosidade

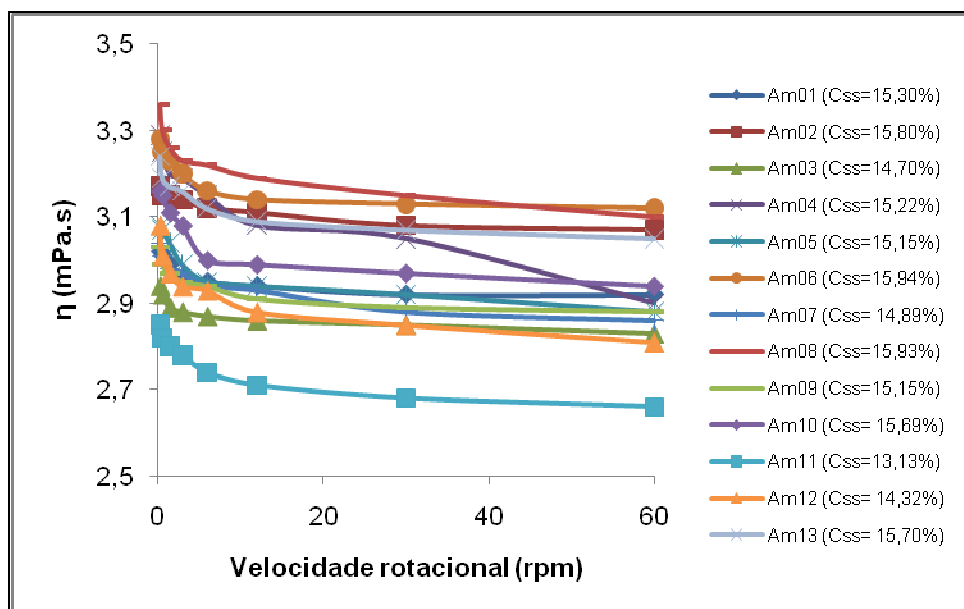
As análises de viscosidade foram conduzidas utilizando-se lotes de licor negro com teores médios de 15 %, 25 % e 39 % de sólidos secos. O equipamento usado para a realização das análises foi um viscosímetro analógico *Brookfield* modelo LV. Para as concentrações médias de 15 % e 25 % de sólidos secos o dispositivo usado para a medição da viscosidade foi o ULA e para a concentração média de 39 % de sólidos secos utilizou-se o dispositivo 63. Para encontrar o dispositivo correto para a realização da medição das amostras a 39 % de sólidos, todos os demais dispositivos, ou seja, ULA, 61, 62 e 64 também foram empregados, mas somente o dispositivo 63 se ajustou à análise. Todas as análises foram feitas em triplicatas totalizando 117 análises. Na Tabela 5.8 é possível verificar os valores encontrados.

As Figuras 5.13a, 5.13b e 5.14 correspondem à análise de viscosidade realizada utilizando-se os 13 lotes de amostras de licores negros, enfatizando-se que, cada lote corresponde a três concentrações diferentes (15, 25 e 39 % de sólidos). Os dados apresentados possibilitam concluir que o comportamento reológico das amostras de licor negro à temperatura de 20°C comporta-se como um fluído Newtoniano para uma faixa de concentração de sólidos até 30,15% na qual é possível observar que a viscosidade apresentou pequenas variações quando foram aplicadas diferentes velocidades rotacionais.

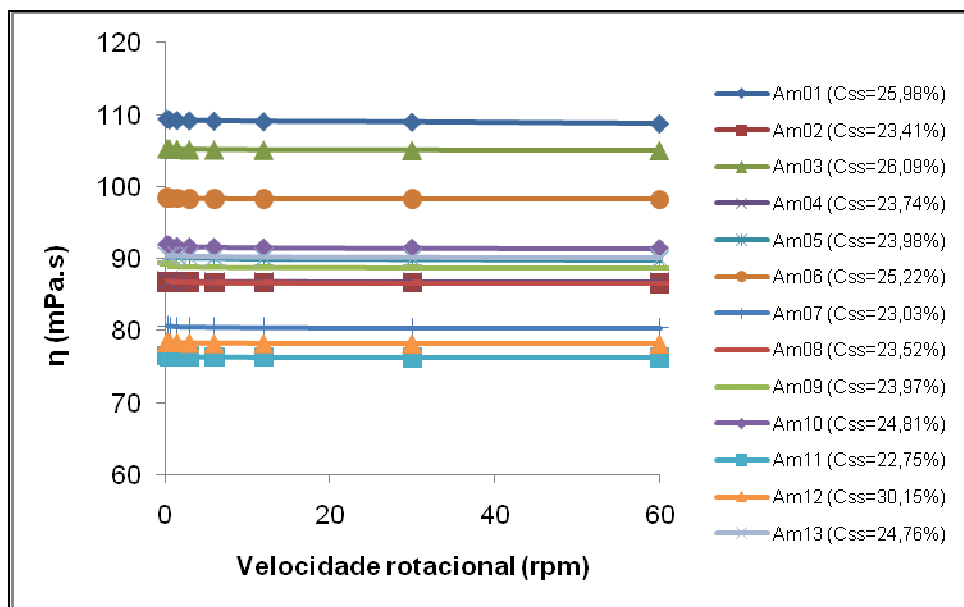
Para concentrações superiores a 30,15% (Figura 5.14), as amostras de licor negro começam a apresentar uma diminuição da viscosidade com o aumento da velocidade rotacional. Isto é característico de um comportamento pseudoplástico que os licores negros apresentam. A viscosidade de tais amostras apresenta uma queda acentuada com o aumento da velocidade rotacional aplicada a esses licores. Isto significa que, aumentando-se a velocidade rotacional há uma redução na resistência ao escoamento.

Tabela 5.8. Valores de viscosidade (mPa.s) em amostras de licor negro.

Triplicata	#1	#2	#3
1 ^a	2,90	108,42	1000
1 ^a	3,05	86,12	1237
1 ^a	2,81	104,70	1186
1 ^a	2,85	86,26	1127
1 ^a	2,85	89,14	1152
1 ^a	3,10	97,52	1352
1 ^a	2,84	80,01	1028
1 ^a	3,03	85,73	975
1 ^a	2,79	88,17	922
1 ^a	2,91	90,74	1106
1 ^a	2,60	75,87	1182
1 ^a	2,74	77,00	1512
1 ^a	3,03	89,32	1029
2 ^a	2,91	108,84	1125
2 ^a	3,06	86,34	1261
2 ^a	2,84	105,15	1289
2 ^a	2,92	86,82	1140
2 ^a	2,86	89,40	1171
2 ^a	3,12	98,05	1374
2 ^a	2,85	80,49	1059
2 ^a	3,12	86,95	979
2 ^a	2,91	88,31	977
2 ^a	2,95	91,69	1149
2 ^a	2,68	76,11	1186
2 ^a	2,82	78,38	1534
2 ^a	3,03	90,35	1128
3 ^a	2,95	109,02	1187
3 ^a	3,10	87,28	1354
3 ^a	2,84	105,27	1308
3 ^a	2,93	86,99	1288
3 ^a	2,93	90,89	1187
3 ^a	3,14	99,15	1447
3 ^a	2,89	80,76	1144
3 ^a	3,15	87,24	1013
3 ^a	2,94	89,77	984
3 ^a	2,96	91,83	1171
3 ^a	2,70	76,80	1247
3 ^a	2,87	79,07	1664
3 ^a	3,09	90,54	1137



(a)



(b)

Figura 5.13. Viscosidades dos licores negros versus velocidade rotacional, em função de TS (%) e temperatura (20 °C) utilizando-se o dispositivo ULA do viscosímetro *Brookfield*: (a) licores negros da entrada do evaporador (#1) e (b) licores negros de recirculação do 6º efeito (#2).

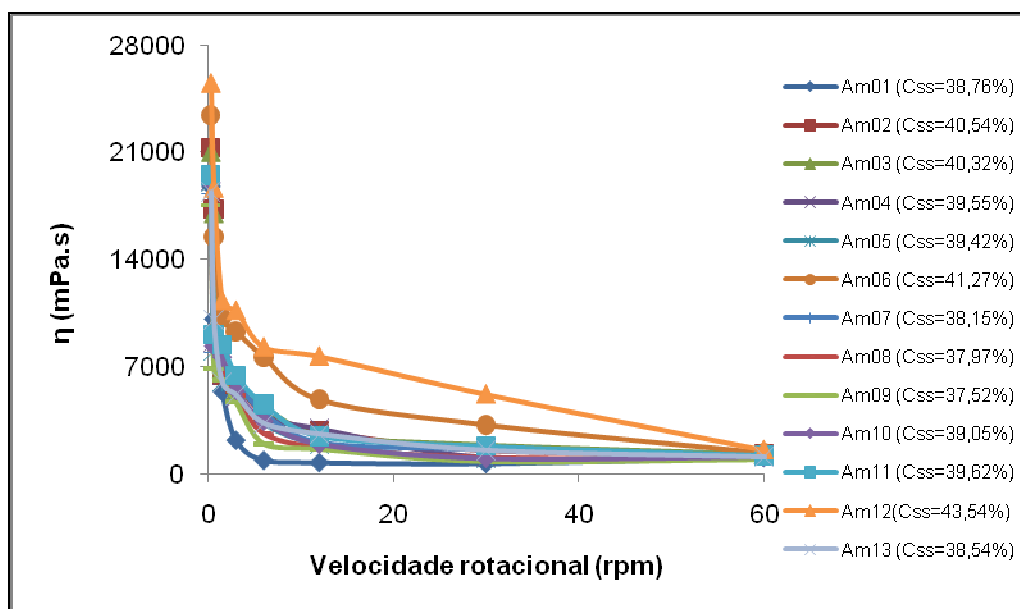


Figura 5.14. Viscosidades dos licores negros versus velocidade rotacional, em função de TS (%) e temperatura (20 °C) para licores negros da saída do 2º efeito utilizando-se o dispositivo 63 do viscosímetro *Brookfield*.

Segundo Cardoso *et al.* (2009), a viscosidade é influenciada pela composição química, principalmente pela concentração de compostos orgânicos como a lignina e os polissacarídeos. Quando são aplicadas baixas velocidades rotacionais nas amostras de licores negros, as macromoléculas de ligninas apresentam a característica de estarem emaranhadas aumentando a viscosidade do licor negro. Contudo, aplicando-se altas velocidades rotacionais, estas macromoléculas de lignina tendem a se soltarem, reduzindo a viscosidade do licor e a resistência ao escoamento.

Por fim, foi também feita uma análise de variância do tipo ANOVA na qual os resultados podem ser verificados através das Figuras 5.15, 5.16 e 5.17.

5.5.1. Execução da ANOVA

Após a execução da ANOVA para os valores de viscosidade em função do tipo de amostra analisada experimentalmente, foi fornecida uma estatística descritiva que resume e descreve as principais características dos dados. Estas informações encontram-se no ANEXO 5. A ANOVA também forneceu as Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 para melhor interpretação dos resultados.

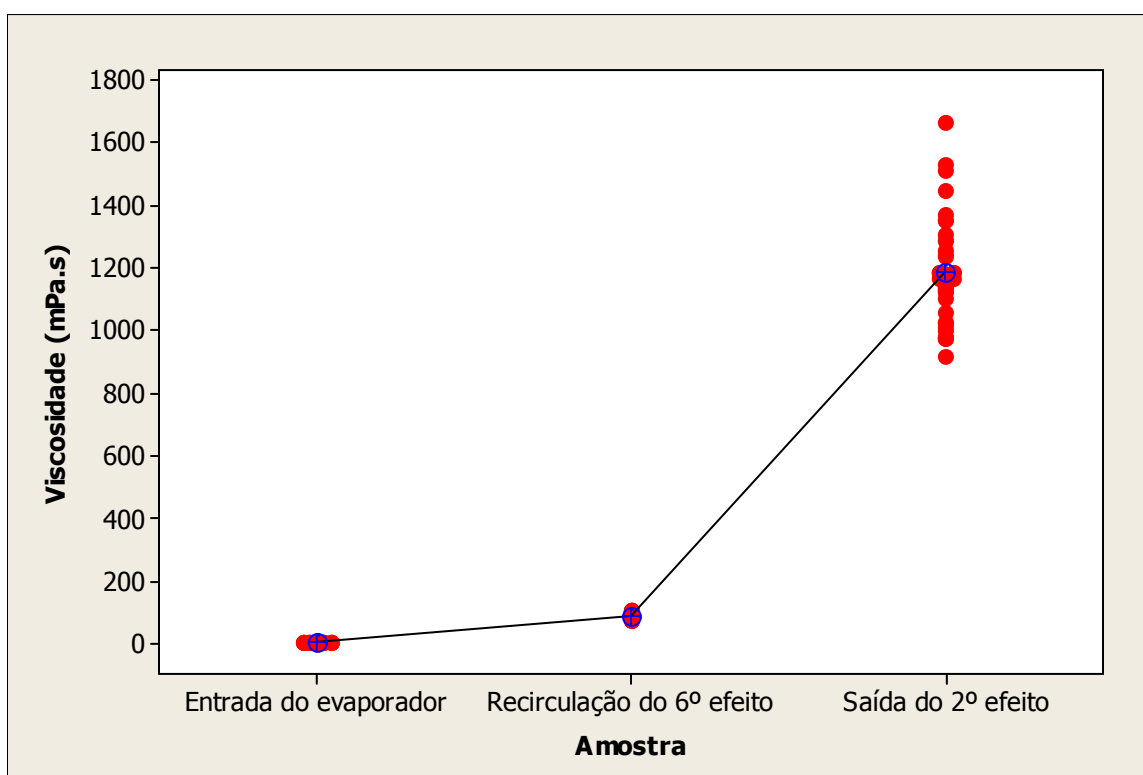


Figura 5.15. Valores individuais das 117 análises da viscosidade vs tipos de amostras.

Os valores individuais das viscosidades da Figura 5.15 mostram que as amostras referentes à entrada do evaporador e de recirculação do 6º efeito apresentam variações mínimas. As amostras da entrada do evaporador apresentam média de 2,92 mPa.s e as amostras de recirculação apresentam a média igual a 89,76 mPa.s. Quanto às amostras referentes à saída do 2º efeito, pode-se verificar que as mesmas apresentam a média igual a 1187,46 mPa.s e

com algumas variações em seus valores. Estas variações nos valores de viscosidade nas amostras da saída do 2º efeito podem ser devidas ao alto teor de sólidos que estas amostras apresentam e também devido ao fato de tais amostras apresentarem uma característica pegajosa, o que acaba por dificultar a leitura por parte do viscosímetro.

A Figura 5.16 fornece as principais informações sobre os lotes de licores negros de eucalipto gerados pelo *Boxplot* em relação às análises de viscosidade. As informações relevantes da Figura 5.16 também podem ser observadas na Tabela 5.9.

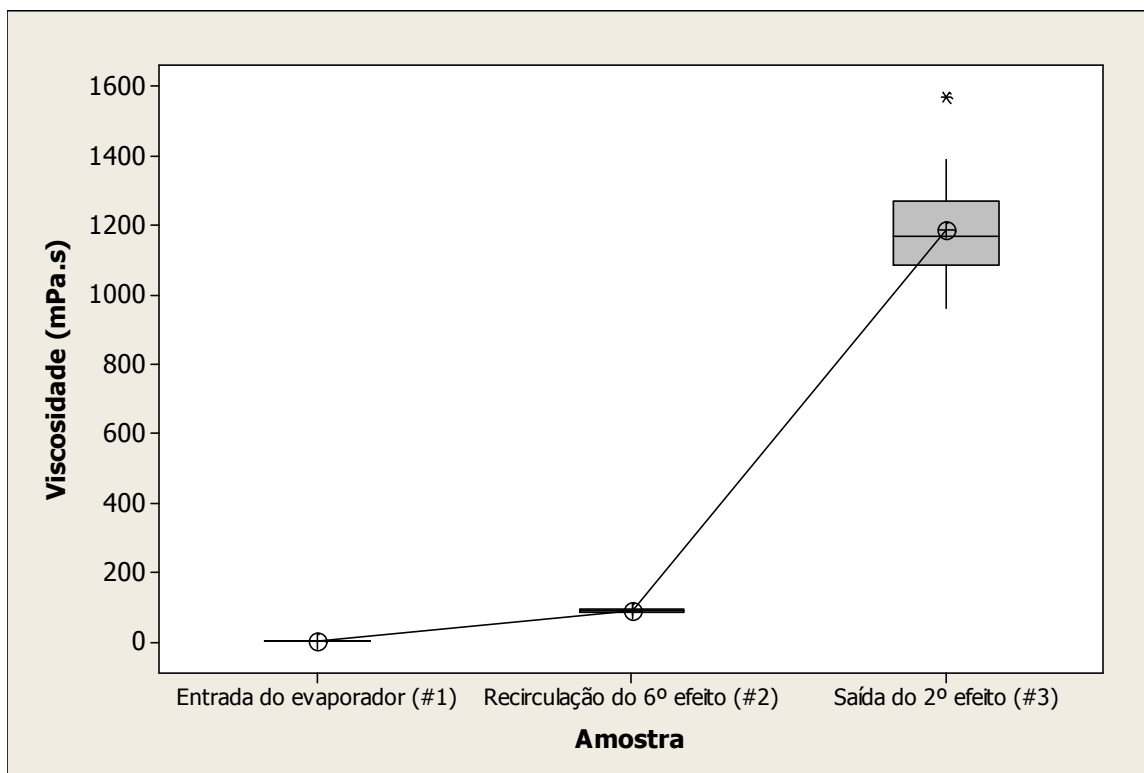


Figura 5.16. Boxplot dos resultados das viscosidades das 117 análises realizadas.

Tabela 5.9: Dados fornecidos pelo Boxplot dos resultados das análises em amostras de licor negro de eucalipto.

Boxplot	#1	#2	#3
Primeiro quartil (Q1)	2,84	85,73	1059
Mediana	2,91	88,31	1171
Terceiro quartil (Q3)	3,03	91,83	1288
Menor valor	2,60	76,80	922
Maior valor	3,15	99,15	1534
N	39	39	39
Média	2,92	89,76	1187,46

Na Figura 5.16 as amostras correspondentes a recirculação do 6º efeito apresentam um ponto com valor igual a 108,42 mPa.s e superior à média. Em relação às amostras referentes a saída do 2º efeito pode-se observar que o ponto com valor igual a 1664,00 mPa.s também é superior à média. Estes valores acima das médias podem ser considerados normais, pois indica apenas uma condição de operação da planta de evaporação um pouco diferente nos dias que tais amostras foram coletadas. Também é possível concluir através do gráfico *Boxplot* que os três tipos de amostras apresentam a distribuição dos dados de forma aproximadamente simétrica, pois as médias aproximaram-se das medianas.

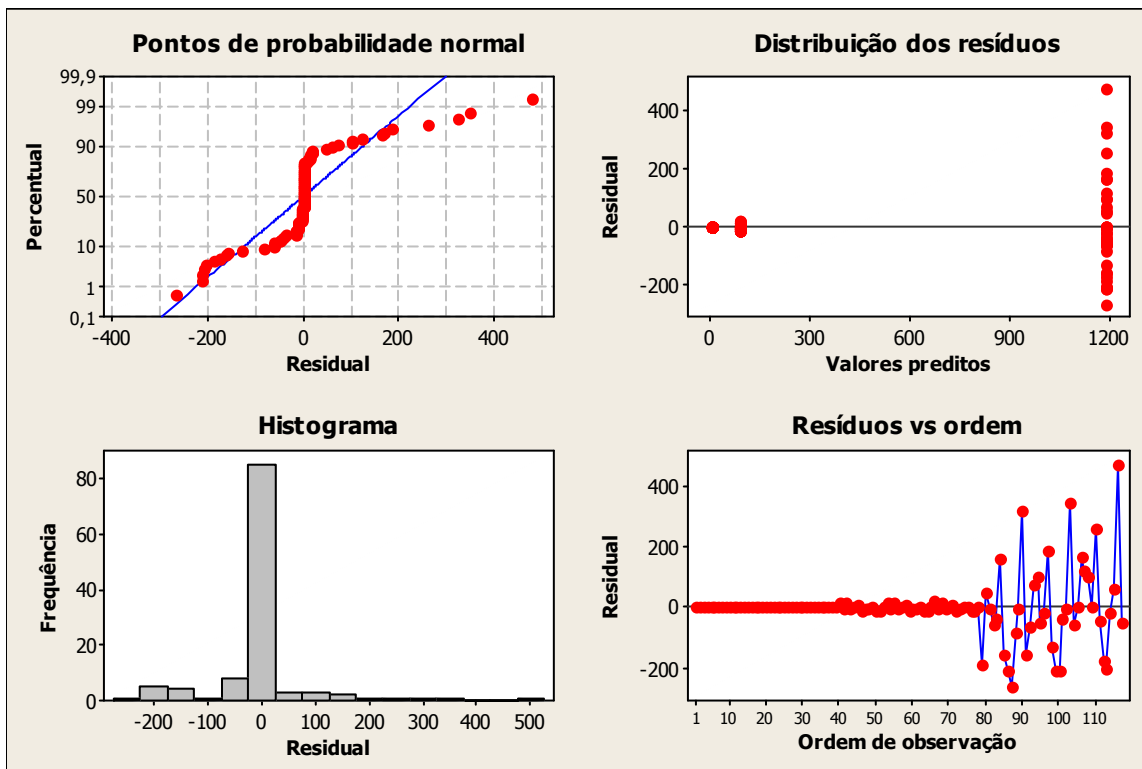


Figura 5.17. Valores residuais dos resultados das 117 análises de viscosidade das amostras de licor negro de eucalipto.

A Figura 5.17 apresenta os valores residuais das 117 análises de viscosidade nas amostras de licor negro nas quais é possível verificar as suposições estatísticas. O gráfico de pontos de probabilidade normal mostra uma linha aproximadamente reta na qual somente alguns pontos estão próximos da reta, o que indica que os resíduos não estão normalmente distribuídos. O histograma mostra que os resíduos não estão próximos do zero, o que sugere que os resíduos não estão normalmente distribuídos. O gráfico de distribuição de resíduos mostra que os resíduos estão dispersos aleatoriamente e que poucos pontos estão próximos do ponto zero o que permite concluir que ocorre uma variância inconstante entre as viscosidades obtidas experimentalmente. O gráfico de resíduos vs ordem mostra vários pontos próximos do zero, contudo, 22 pontos apresentam resíduos com valores distantes do ponto zero, o que indica que os resíduos não estão normalmente distribuídos.

5.6. Correlação entre as variáveis

Após as avaliações das características dos quatro parâmetros analisados experimentalmente, deu-se início às interpretações de suas correlações para o entendimento das relações mantidas entre estas propriedades. Para tais interpretações utilizou-se o relacionamento entre duas variáveis através dos gráficos de dispersão do tipo *Scatterplot*.

E por fim, realizou-se uma regressão linear para os quatro parâmetros encontrados experimentalmente para a obtenção de um modelo.

A Figura 5.18 mostra os pontos de dispersão entre os parâmetros sulfato de sódio e viscosidade para as 117 análises realizadas. Na Figura 5.19 é possível verificar o comportamento mantido entre os parâmetros teor de sólidos e massa específica. Já os pontos de dispersão entre os valores de viscosidade e teor de sólidos podem ser observados na Figura 5.20. E por fim, é apresentada na Figura 5.21, as relações mantidas entre os parâmetros sulfato de sódio e teor de sólidos.

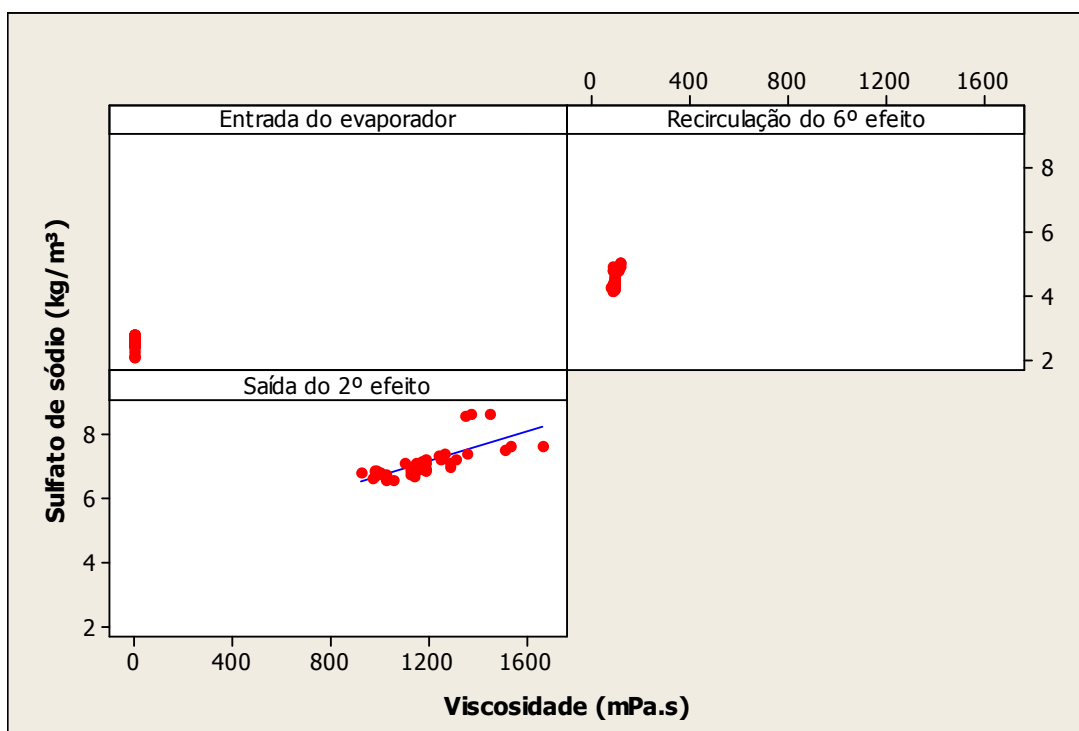


Figura 5.18. Scatterplot dos teores de sulfato de sódio vs viscosidade para as 117 análises das amostras de licor negro de eucalipto.

Os pontos de dispersão na Figura 5.18 mostram um padrão aparente nos três tipos de amostras de licores negros. Os pontos apresentados na entrada do evaporador e na recirculação do 6º efeito apresentam uma relação constante e com mínimas variações entre os teores de sulfato de sódio e as viscosidades. Observando-se os pontos apresentados na saída do 2º efeito pode-se perceber uma relação linear entre os teores de sulfato de sódio e as viscosidades. Estas diferenças são devidas aos maiores teores de sólidos que tais amostras apresentam (em média 39,63% de sólidos) e também ao fato de tais amostras começarem a apresentar uma característica pegajosa nestas concentrações, o que acaba por dificultar a leitura por parte do viscosímetro.

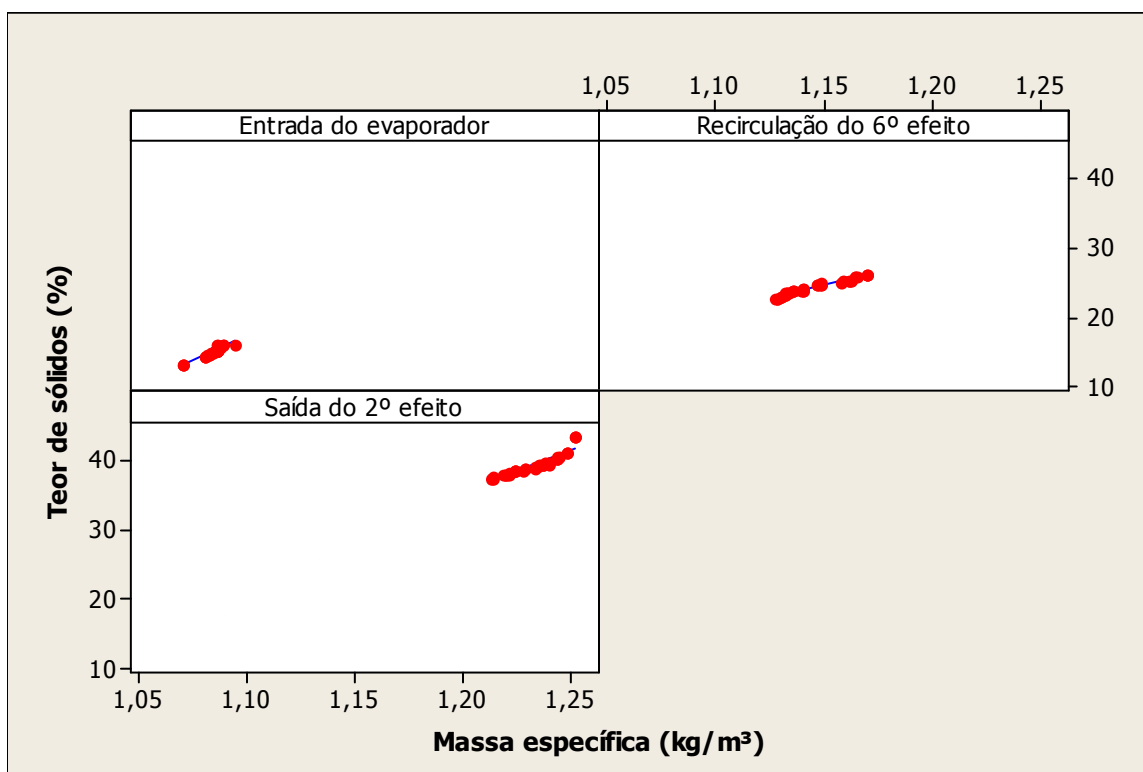


Figura 5.19. Scatterplot dos teores de sólidos vs massas específicas para as 117 análises das amostras de licores negros de eucalipto.

Em relação à Figura 5.19 pode-se perceber que os pontos mostram um padrão aparente nos três tipos de amostras de licor negro. Pode-se verificar uma relação linear nos três tipos de amostras, pois as mesmas apresentam uma relação constante e com pequenas variações. Tais variações, mesmo que

pequenas, são esperadas, pois à medida na qual se aumenta o teor de sólidos, há um aumento na massa específica de determinada amostra.

Frederick *et. al.* (1997), afirmaram após vários estudos que a variação da massa específica do licor negro com o teor de sólidos é fortemente influenciada pela presença e concentração de compostos inorgânicos nos licores negros. Tais informações podem ser confirmadas pelos dados apresentados na Figura 5.19, onde as diferenças nos valores apresentados, tanto para a massa específica quanto para o teor de sólidos, mesmo com pequenas variações, ocorrem devido ao fato de que cada amostra de licor negro apresenta uma quantidade distinta de compostos inorgânicos.

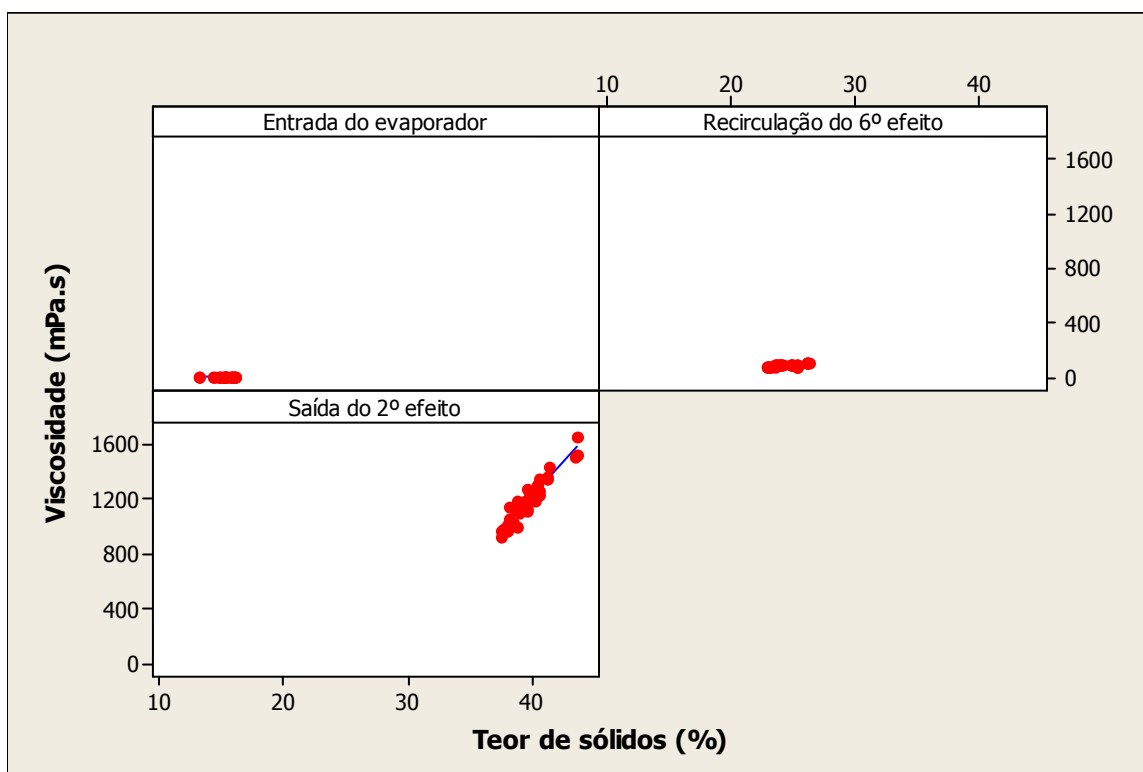


Figura 5.20. Scatterplot das viscosidades vs teores de sólidos para as 117 análises das amostras de licor negro de eucalipto.

A Figura 5.20 mostra que os pontos de dispersão apresentam um padrão aparente nos três tipos de amostras de licores negros. Os pontos apresentados na entrada do evaporador e na recirculação do 6º efeito apresentam uma relação

linear e constante, com mínimas variações entre as viscosidades e os teores de sólidos. Observando-se os pontos apresentados na saída do 2º efeito pode-se perceber uma relação linear entre os parâmetros. Estas diferenças já são previstas devido às variações nos teores de sólidos que tais amostras apresentam (em média 39,63% de sólidos), pois quanto maior o teor de sólidos maior será o valor de viscosidade encontrado.

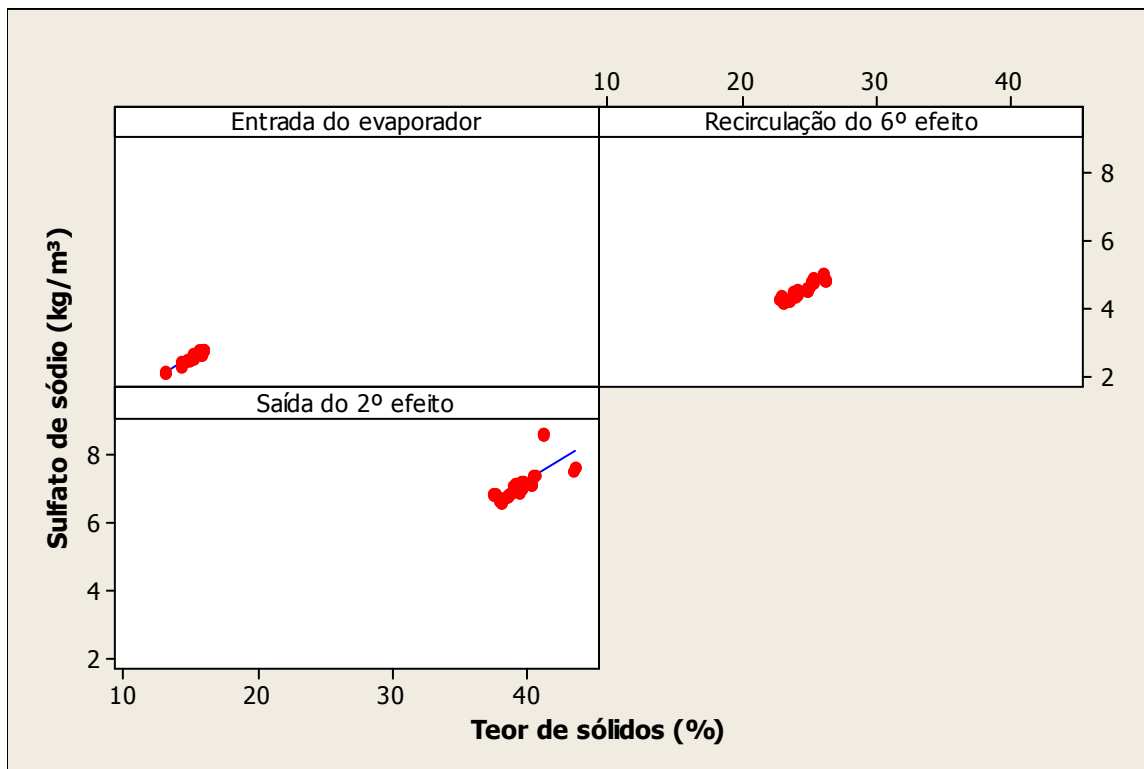


Figura 5.21. Scatterplot dos teores de sulfato de sódio vs teores de sólidos para as 117 análises das amostras de licor negro de eucalipto.

De forma similar às demais figuras de dispersão, a Figura 5.21 mostra um padrão aparente nos três tipos de amostras de licor negro. Os três tipos de amostras apresentam uma relação linear e com pequenas variações entre os teores de sulfato de sódio e os teores de sólidos. Estas diferenças já são esperadas e são devidas aos teores de sólidos que cada amostra apresenta.

As afirmações de Frederick *et. al.* (1997) também podem ser consideradas em relação à Figura 5.21, pois se a presença e concentração de compostos

inorgânicos presentes no licor influenciam diretamente a massa específica e o teor de sólidos, pode-se concluir que, há uma relação direta com variação nas proporções entre o teor de sólidos e a presença de sulfato de sódio, ou seja, quanto maiores os teores de sólidos contidos em determinada amostra, maiores serão os teores de sulfato de sódio encontrados no mesmo.

É possível concluir que todos os parâmetros analisados experimentalmente apresentaram satisfatórias correlações entre si.

5.6.1. Análise de variância – Regressão linear

Utilizou-se o programa *ExcelTM* para a predição de um modelo. A tela completa de resposta fornecida pelo programa está apresentada no Anexo 6. A equação gerada de predição do modelo pode ser verificada através da Equação (5.1). Esta equação apresenta uma confiabilidade de 99,73% (R^2 da equação preditiva).

$$\text{Sulfato de sódio} = 0,17577 \text{ TS} + 6,4825 \rho + 0,0006591 \eta - 7,09480 \quad (5.1)$$

Na Equação 5.1, **TS** é o teor de sólidos, **ρ** é a massa específica e **η** é a viscosidade.

Após o fornecimento da equação preditiva, realizou-se o cálculo do valor estimado sobre os valores obtidos experimentalmente, para desta forma, obter os erros. Os valores dos erros foram retirados do programa *ExcelTM* e podem ser verificados através da Tabela 5.10. A equação utilizada pelo programa para encontrar os erros pode ser verificada na Equação 5.2.

$$\text{Erro} = \text{ABS} \left(\left(\frac{\text{valor estimado} - \text{valor calculado experimentalmente}}{\text{valor calculado experimentalmente}} \right) \right) \times 100 \quad (5.2.)$$

Tabela 5.10. Erros encontrados através da aplicação da equação preditiva.

Experimental	Estimado	Erro (%)	Experimental	Estimado	Erro (%)
2,59	2,63	1,40	2,80	2,71	3,22
2,62	2,72	3,94	2,15	2,15	0,20
2,43	2,49	2,52	2,45	2,43	0,64
2,53	2,61	3,27	2,77	2,71	2,04
2,56	2,59	1,17	4,96	4,94	0,36
2,80	2,76	1,53	4,24	4,29	1,25
2,47	2,53	2,61	4,82	4,99	3,62
2,76	2,74	0,87	4,41	4,37	0,83
2,60	2,60	0,02	4,48	4,44	0,90
2,72	2,70	0,62	4,74	4,79	1,08
2,08	2,15	3,14	4,15	4,22	1,63
2,30	2,42	5,11	4,27	4,32	1,12
2,67	2,70	1,29	4,34	4,44	2,31
2,60	2,64	1,44	4,54	4,64	2,20
2,64	2,73	3,40	4,31	4,16	3,57
2,48	2,51	1,05	4,80	4,78	0,49
2,60	2,61	0,58	4,55	4,62	1,61
2,63	2,61	0,75	5,04	4,95	1,83
2,81	2,76	1,71	4,25	4,30	1,13
2,52	2,54	0,81	4,84	5,00	3,26
2,77	2,74	0,95	4,47	4,38	2,06
2,63	2,60	1,03	4,51	4,45	1,33
2,73	2,71	0,82	4,83	4,81	0,50
2,10	2,15	2,42	4,17	4,22	1,22
2,42	2,42	0,09	4,33	4,32	0,17
2,75	2,71	1,46	4,41	4,45	0,81
2,65	2,64	0,31	4,64	4,64	0,09
2,69	2,73	1,60	4,32	4,16	3,65
2,53	2,51	0,85	4,82	4,78	0,82
2,64	2,63	0,38	4,60	4,63	0,70
2,64	2,61	1,04	5,09	4,95	2,74
2,82	2,77	1,70	4,29	4,31	0,38
2,54	2,56	0,94	4,86	5,01	3,16
2,84	2,80	1,46	4,56	4,39	3,77
2,69	2,61	3,08	4,57	4,45	2,55

Experimental	Estimado	Erro (%)	Experimental	Estimado	Erro (%)
4,86	4,81	1,00	6,97	7,06	1,35
4,22	4,23	0,14	6,70	6,78	1,23
4,33	4,33	0,06	6,77	6,82	0,76
4,45	4,45	0,04	6,92	6,73	2,73
4,68	4,66	0,33	7,19	7,00	2,64
4,39	4,17	5,11	7,29	7,09	2,70
4,93	4,79	2,87	7,69	7,58	1,43
4,62	4,63	0,32	6,85	6,87	0,29
6,86	7,01	2,21	4,81	4,78	0,59
7,37	7,27	1,35			
7,12	7,26	2,01			
7,01	7,13	1,69			
6,93	7,08	2,13			
6,60	6,84	3,64			
6,67	6,82	2,30			
6,82	6,75	1,03			
7,12	7,03	1,31			
7,21	7,11	1,35			
7,56	7,67	1,45			
6,78	6,93	2,20			
6,88	6,94	0,84			
7,42	7,26	2,14			
7,14	7,20	0,90			
7,03	7,12	1,33			
6,95	7,07	1,76			
6,62	6,83	3,13			
6,75	6,84	1,31			
6,90	6,72	2,60			
7,17	7,01	2,22			
7,25	7,13	1,71			
7,67	7,66	0,08			
6,80	6,87	1,00			
6,93	6,91	0,25			
7,44	7,21	3,04			
7,25	7,20	0,75			
7,05	7,04	0,19			

Das 117 análises realizadas experimentalmente, foram consideradas 114 para a realização do estudo. Pode-se verificar, através da Tabela 5.10, que apenas 2 amostras apresentaram erros iguais a 5%. As demais amostras apresentaram erros inferiores a 5% onde é possível concluir que os valores estimados aproximaram-se muito bem dos valores experimentais, apresentando erros inferiores a 5% e que todas as análises realizadas experimentalmente apresentaram ótimos valores.

Por fim, utilizaram-se os erros apresentados na Tabela 5.10 para a construção da Figura 5.22 para melhor visualização dos erros apresentados pelas 114 amostras consideradas no estudo.

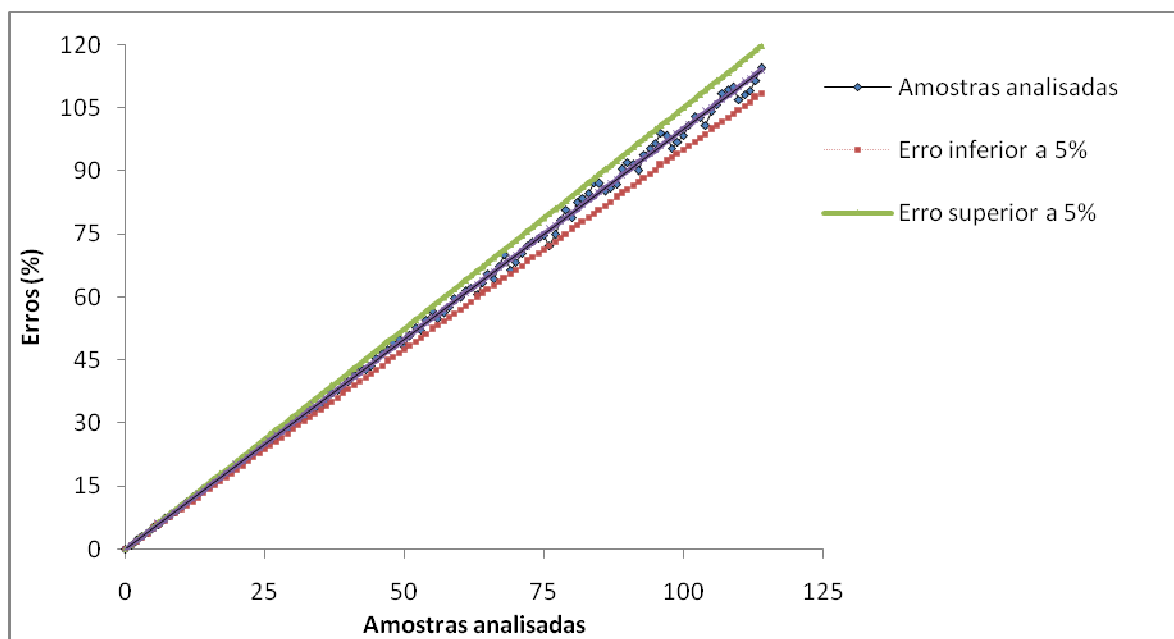


Figura 5.22. Erros apresentados pelas 114 análises consideradas no estudo.

Foi realizada mais uma análise experimental nas quais foram misturadas três amostras correspondentes a um lote (ou seja, os três tipos de licor com concentrações de sólidos diferentes foram misturados) e foram feitas as análises do teor de sulfato de sódio, teor de sólidos, massa específica e viscosidade. Todas as análises foram conduzidas seguindo a metodologia das demais amostras e realizadas em triplicata totalizando 12 análises, ou seja, foram realizadas as análises de sulfato de sódio, teor de sólidos, massa específica e viscosidade,

todas em triplicata. Após a obtenção dos resultados, as médias de seus valores foram aplicadas na Equação (5.1) e o valor estimado e o obtido experimentalmente foram aplicados na Equação (5.2) para verificar se tais resultados apresentariam um erro pequeno. Os resultados do valor calculado experimentalmente, valor estimado e do erro encontram-se na última linha da Tabela 5.10. É possível concluir que esta amostra também se ajustou bem a equação na qual o valor estimado ficou próximo do valor experimental, apresentando erro igual a 0,59 %.

No capítulo seguinte apresentam-se as conclusões desse trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A formação de incrustações nos corpos dos evaporadores utilizados para concentrar o licor negro em indústrias de celulose e papel é um problema sério, que pode causar freqüentes interrupções na operação do processo. Este processo se dá através da deposição de sais provenientes do licor negro, em especial sulfato de sódio e carbonato de sódio, sobre a superfície térmica dos evaporadores.

Em função do constante aumento da capacidade produtiva das indústrias brasileiras de celulose e papel, o problema das incrustações requer a realização de estudos mais aprofundados sobre algumas propriedades físico-químicas do licor negro, que podem auxiliar na compreensão do mecanismo de formação dessas incrustações consideradas relevantes, como por exemplo, a concentração de sais presentes e também as correlações existentes entre essas propriedades.

O presente trabalho teve por objetivo validar uma metodologia de análise do teor de sulfato de sódio e avaliando sua confiabilidade e reprodutibilidade. Algumas outras propriedades físicas em amostras de licor negro de eucalipto em diferentes concentrações também foram analisadas, a saber: teor de sólidos, massa específica e viscosidade.

Após a realização de todas as análises, foi realizado um estudo estatístico para a avaliação do comportamento das 117 análises realizadas em amostras de licor negro quanto aos quatro parâmetros obtidos experimentalmente (teor de sulfato de sódio, teor de sólidos, massa específica e viscosidade). Para a avaliação do comportamento dos parâmetros foram utilizadas duas variáveis quantitativas: histograma e o teste de hipóteses através da análise da variância pela execução da ANOVA.

Ao finalizar estas avaliações foi feita uma tentativa de correlacionar estas propriedades, para a verificação da possibilidade de inferência de uma a partir das demais. O primeiro passo foi realizar as correlações entre duas variáveis através dos gráficos de dispersão do tipo *Scatterplot*. Por fim, realizou-se uma regressão linear para os quatro parâmetros obtidos experimentalmente visando à obtenção de um modelo simples de predição do teor de sulfato de sódio. Tendo-se a equação, realizou-se o cálculo do valor estimado sobre os valores obtidos experimentalmente.

Com os resultados obtidos experimentalmente do teor de sulfato de sódio, teor de sólidos, massa específica e viscosidade foi possível concluir que:

- todos os resultados obtidos experimentalmente da análise do teor de sulfato de sódio possibilitaram a validação e a reprodutibilidade da técnica, que poderá ser aplicada a licores mais concentrados, buscando avaliar, futuramente, sua influência na formação de incrustações em evaporadores, utilizando amostras coletadas em outros pontos do processo;

- os resultados das análises do teor de sulfato de sódio, teor de sólidos e massa específica nos 13 lotes com amostras de licor negro apresentaram pequenas variações para os três tipos de amostras (#1 = 15% de sólidos, #2 = 29% de sólidos e #3 = 39% de sólidos). As maiores variações, mesmo pequenas, foram observadas nos licores da saída do 2º efeito (#3);

- os valores de viscosidade encontrados nos 13 lotes de amostras de licor negro demonstraram que os licores de entrada do evaporador (#1) apresentaram mínimas variações devido à pequena concentração de sólidos, característica desse licor. Contudo, as amostras de licor negro de recirculação do 6º efeito (#2) e saída do 2º efeito (#3) apresentaram pequenas variações e ocorreram devido ao aumento na concentração de sólidos de tais amostras. Tais informações possibilitaram concluir que o comportamento reológico das amostras de licor negro à temperatura de 20 °C comporta-se como um fluido Newtoniano para uma faixa de concentração de sólidos até 30,15 % na qual é possível observar que a

viscosidade apresentou pequenas variações quando submetidas a diferentes velocidades rotacionais. Para concentrações superiores a 30,15 %, as amostras de licor negro começam a apresentar uma diminuição da viscosidade com o aumento da velocidade rotacional. Isto é característico de um comportamento pseudoplástico que os licores negros apresentam. As viscosidades de tais amostras apresentam uma queda acentuada com o aumento da velocidade rotacional aplicada a esses licores. Isto significa que, aumentando-se a velocidade rotacional há uma redução na resistência ao escoamento.

A partir dos dados obtidos experimentalmente, realizou-se um estudo estatístico para a avaliação do comportamento das 39 amostras (que corresponde a 117 análises realizadas) de licor negro, quanto aos quatro parâmetros obtidos experimentalmente (teor de sulfato de sódio, teor de sólidos, massa específica e viscosidade). As duas variáveis quantitativas utilizadas foram o histograma e o teste de hipóteses através da análise da variância pela execução da ANOVA. O teste de hipóteses ANOVA forneceu três gráficos: valores individuais, *Boxplot* e valores residuais, sendo que, o gráfico de valores residuais forneceu como informações quatro gráficos: pontos de probabilidade normal, distribuição dos resíduos, histograma e resíduos vs ordem. Após a interpretação de todos os gráficos pode-se concluir que:

- o gráfico histograma foi utilizado para os parâmetros sulfato de sódio, teor de sólidos e massa específica onde é possível concluir que os valores dos desvios padrão, apresentados pelos três tipos de amostras (#1, #2 e #3), foram baixos, ou seja, foram pequenas as dispersões dos valores individuais em torno da média;

- o gráfico de valores individuais para os quatro parâmetros obtidos experimentalmente (teor de sulfato de sódio, teor de sólidos, massa específica e viscosidade) permitiu concluir que à medida que a concentração do licor negro de eucalipto aumenta, tem-se uma elevação nas dispersões dos valores obtidos experimentalmente;

- quanto ao gráfico *Boxplot*, para os quatro parâmetros, pode-se concluir que todos os valores encontrados experimentalmente apresentaram poucos valores fora da média e que os três tipos de amostras apresentaram a distribuição dos dados de forma aproximadamente simétrica, pois as médias aproximaram-se das medianas;

- em relação aos gráficos de valores residuais pode-se concluir, para os valores de teor de sulfato de sódio, teor de sólidos e massa específica que ocorreu uma variância constante entre os dados obtidos experimentalmente e que todos os dados apresentaram uma distribuição normal;

- em relação aos gráficos de valores residuais pode-se concluir, para os valores de viscosidade, que os resíduos não ficaram normalmente distribuídos e que ocorreu uma variância inconstante entre as viscosidades obtidas experimentalmente.

O próximo passo realizado foi tentar correlacionar os quatro parâmetros para verificar a possibilidade de inferir uma delas a partir das demais. As correlações foram feitas entre duas variáveis através dos gráficos de dispersão do tipo *Scatterplot* onde as conclusões encontradas foram:

- a primeira correlação realizada foi entre os parâmetros teor de sulfato de sódio e viscosidade na qual, pode-se concluir que as dispersões mostraram um padrão aparente nos três tipos de amostras de licores negros;

- foi realizada também uma correlação entre os parâmetros teor de sólidos e massa específica na qual as conclusões feitas foram que os pontos mostraram um padrão aparente nos três tipos de amostras de licores negros;

- as conclusões em relação à correlação entre os parâmetros teor de sólidos e viscosidades foram que os pontos de dispersão apresentaram um padrão aparente nos três tipos de amostras de licores negros;

- por fim, foi feita a correlação entre os parâmetros teor de sulfato de sódio e teor de sólidos na qual foi possível concluir que, de forma similar às demais correlações, foi demonstrado um padrão aparente nos três tipos de amostras de licores negros;

- foi possível concluir que todos os parâmetros analisados experimentalmente apresentaram satisfatórias correlações entre si.

A etapa final do trabalho foi à realização de uma regressão linear para os quatro parâmetros obtidos experimentalmente para a predição de um modelo onde foi possível concluir que:

- a equação fornecida pelo ExcelTM apresentou uma confiabilidade de 99,73 % (R^2 da equação preditiva);

- foi realizado o cálculo do valor estimado sobre os valores obtidos experimentalmente, para desta forma, obter os erros, sendo possível concluir que os valores estimados aproximaram-se muito bem dos valores experimentais e, portanto, apresentam erros pequenos;

- foi realizada mais uma análise experimental nas quais foram misturadas três amostras correspondentes a um lote (ou seja, os três tipos de concentrações de sólidos foram misturados) e foram feitas as análises do teor de sulfato, teor de sólidos, massa específica e viscosidade. Os resultados obtidos experimentalmente foram também aplicados à equação e foi possível concluir que esta amostra também se ajustou bem a equação apresentando o valor estimado próximo do valor experimental e como consequência, um erro igual a 0,59 %.

Ao final deste trabalho, pode-se concluir que as correlações aqui obtidas representam um importante passo inicial para futuros estudos dos processos de formação de incrustações em evaporadores de licor negro, uma vez que não foram encontrados dados semelhantes na literatura da área, principalmente no que diz respeito às propriedades do licor negro de eucalipto, que é a principal madeira utilizada nas indústrias nacionais. Além disso, o uso dessas correlações

poderá permitir a inferência do teor de sulfato de sódio, que é uma propriedade cuja determinação demanda análises demoradas e/ou de alto custo, a partir da determinação de propriedades mais facilmente mensuráveis.

As conclusões desse trabalho também permitiram algumas sugestões para trabalhos futuros, as quais são apresentadas a seguir:

- realização de uma quantidade maior de análises do teor de sulfato de sódio e das demais grandezas físicas (teor de sólidos, massa específica e viscosidade) para o desenvolvimento de um modelo baseado em Redes Neurais;
- realizar análises de elevação do ponto de ebulição pois esta é uma propriedade fundamental para a operação das plantas de evaporação, tendo-se em vista que a transferência de calor é função da diferença de temperatura entre o vapor e o licor negro.
- posteriormente, iniciar um estudo aprofundado sobre a solubilidade de sais no licor negro de eucalipto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, T, N., FREDERICK, W. J. *Kraft Recovery Operations Seminar. TAPPI Orlando*, 1991.
- ADAMS, T.N., FREDERICK, W.J., GRACE, T.M. , HUPPA, M. , LISA, K. , JONES, A.K. , TRAN, H.N. *Kraft recovery boilers. Tappi Press*, Atlanta, 1997.
- ADAMS, T. Sodium salt scaling in black liquor evaporators and concentrators. *Tappi Journal Peer Reviewed Paper*, v. 84, nº6, p. 1-18, june 2001.
- BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. *Panorama Setorial: setor florestal, celulose e papel (BNDES)*. Disponível em:
<http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/liv_perspectivas/04.pdf> . Acesso em: Fev, 2010.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. *Planejamento e otimização de experimentos*. Campinas: Editora da Unicamp, 1995.
- BITTENCOURT, E. *Parâmetros de otimização no processo de fabricação de celulose e papel*. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2004, p.1. Dissertação (Mestrado). apud BRACELPA – Associação Brasileira dos Fabricantes de Celulose e Papel. *Evolução histórica da produção de celulose*. Disponível em:
http://www.bracelpa.org.br/Estatisticas/pasta/historico_celulose.htm. Acesso em: Junho, 2004.

- BRACELPA – Associação Brasileira dos Fabricantes de Celulose e Papel. Estatísticas do setor 2007. Disponível em: <http://bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/mensal/celulose.pdf> e <http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/booklet/booklet.pdf> Acesso em : Abr, 2010.
- BROWN, J.T., GORGOL, R.G. Convension of pulp mill rising film evaporators to falling film. *26th Pulp and paper annual meeting, ABTCP*. São Paulo: 1993.
- CARDOSO, M. *Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo "Kraft", avaliando alternativas de processamento*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998. P.1-32 e 43-61. Tese (Doutorado).
- CARDOSO, M., OLIVEIRA, E.D., PASSOS, M.L. Chemical composition and physical properties of black liquor and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. *Fuel* 88, p. 756-763, 2009.
- CHEN, Z., SAROFIM, A.F., BOCKELIE, M.J., WHITTY, K.J. Modeling of black liquor gasification in a bubbling fluidized bed. *Pittsburgh Coal Conference. Pittsburgh*, Pennsylvania, USA, 2003.
- COSTA, A. O. S; M. L. PASSOS e M. CARDOSO. Comportamento reológico do licor negro de eucalipto. *Anais, 6ª Jornada de Engenharia Química UFU/UFMG*, p. 57-60, Uberlândia, MG, 1999.
- EVAPORATOR HANDBOOK AVP. Disponível em : <http://www.p2pays.org/ref/15/14357.pdf>. Acesso em: Fev, 2009.
- FREDERICK, W.J., SHI, B., EUHUS, D.D., ROUSSEAU, R.W. Crystallization and control of sodium salt scales in black liquor concentrators. *Tappi Journal*, v. 3, nº 6, p. 7-13, June 2004.

- GOLIKE, G.P., PU, Q., HOLMAN, K.L., CARLSON, K.T. NAELS: A new method for calculating equilibrium solubility of burkeite and sodium carbonate in black liquor. *Internacional Chemical Recovery Conference, TAPPI Proceedings*, p. 403-418, 1998.
- GRACE, T. M., Solubility limits in black liquor. *AIChE Symp. Ser. 72* (157):73, 1976.
- GREEN, R.P., HOUGH, G. Chemical recovery in the alkaline pulping process. *Alkaline pulping committee of the pulp manufacture, Tappi Press*, nº 3, Atlanta, p. 1-24, 1992.
- GULLICHSEN, J., FOGELHOLM, J., Chemical Pulping. 1ed. *Finnish Paper Engineers Association, Helsinki*, 1180p, 1999.
- HENDRICK, R.H., KENT, J.S. Crystallization sodium salts from Black liquor. *TAPPI Journal*, p. 107-111, December, 1992.
- MANUAL DE INSTRUÇÕES DE OPERAÇÃO *BROOKFIELD*. *Viscosímetro analógico com sistema eletrônico de velocidades Brookfield*, p. 1-26, Braseq.
- MANUAL DE INSTRUÇÕES E OPERAÇÃO *BROOKFIELD*. *Dispositivo UL e dispositivo DIN-UL*. P-1-12, Braseq.
- MANUAL MINITAB 15 PARA WINDOWS®. Janeiro de 2007.
- MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. Resíduos utilizados para a geração de energia elétrica. Brasília: Ministério das Minas e Energia (MME). Disponível em: <http://www.mme.gov.br/site>. Acesso em: Fev, 2009.
- PERRY, R.H., GREEN, D.W. Perry's Chemical Engineers' Handbook. United States of América: McGraw-Hill, 7 th ed., p. 2-91, 1997.

- ROSIER, M.A. Model to predict the precipitation of burkeite in the multiple-effect evaporator and techniques for controlling scaling. *Tappi Journal*, v. 80, nº 4, p. 203-209, April 1997.
- ROUSSEAU, R.W. Crystallization process. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3º ed, Meyers, San Diego, 2001.
- SANDQUIST, K. Rheological properties and evaporation of black liquor at high dry-solids contents. *Pulp and paper Canada*. v. 84, nº 2, p. 30-34, 1983.
- SANTOS, P.R. Análise termodinâmica de um sistema de cogeração com gaseificação de licor negro. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. P. 18. Dissertação (Mestrado).
- SATURNINO, D. M. *Redução dos teores de íons cloreto e potássio na unidade de recuperação do licor negro das indústrias de papel e celulose*. Belo Horizonte: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2003, p. 13. Dissertação (Mestrado) apud ADAMS, T.N., FREDERICK, W.J., GRACE, T.M., HUPPA, M., LISA, K., JONES, A.K., TRAN, H.N. Kraft recovery boilers. *Tappi Press*, Atlanta, 1997.
- SHI, B. *Crystallization of solutes the lead to scale formation in black liquor evaporation*. Georgia: Institute of Technology, April 2002. Thesis (PHD).
- SODERHJELM, L. Factors affecting the viscosity of strong black liquor. *Appita Journal*, p. 389-392, 1988.
- SOEMARDJI, A.P., VERRIL, C.L., FREDERICK, W.J., THELIANDER, H. Prediction of crystal species transition in aqueous solutions of Na_2CO_3 and Na_2SO_4 and kraft black liquor. *Tappi Journal*, v. 3, nº 11, p. 27-32, November 2004.
- TAPPI T 625 cm-85. "Analysis of soda and sulfate black liquor", p.1-8, 1990.

- TAPPI 650 cm-99. “ Solids content of Black Liquor”. p. 1-10, 2003.
- TERRY, N. A. Sodium salt scaling in Black liquor evaporators and concentrators. *TAPPI Journal Peer Reviewed Paper*. V.84, p.1-18, 2001.
- THOMPSON, R., ULOTH, V., WONG, P. Black liquor characterization – initial studies. *Internacional chemical recovery conference*. P. 631-642, 2007.
- TORNIAINEN, J. Chemical and physical analysis of black liquors. *Internacional chemical recovery conference*. p. 495-498, 2007.
- VENKATESH, V., NGUYEN, X.N. Evaporation and concentration of black liquor, in: Chemical recovery in the alkaline pulping processes. *Alkaline pulping committe of the pulp manufacture division, Tappi Press*, nº 2, Salem, EUA, p. 15-85, 1985.

ANEXOS

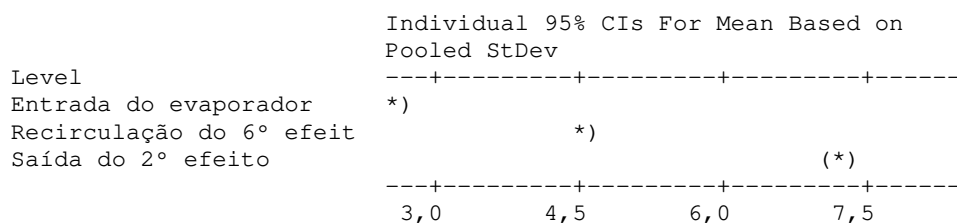
Apresenta-se neste item a estatística descritiva que resume e descreve as principais características dos dados obtidos dos teores de sulfato de sódio através do software estatístico *Minitab 15*.

One-way ANOVA: Sulfato de sódio (kg/m³) versus Amostra

Source	DF	SS	MS	F	P
Amostra	2	411,989	205,994	1669,74	0,000
Error	114	14,064	0,123		
Total	116	426,053			

S = 0,3512 R-Sq = 96,70% R-Sq(adj) = 96,64%

Level	N	Mean	StDev
Entrada do evaporador	39	2,5904	0,1881
Recirculação do 6º efeito	39	4,5562	0,2595
Saída do 2º efeito	39	7,1715	0,5171



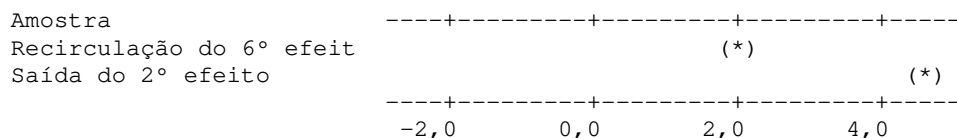
Pooled StDev = 0,3512

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Amostra

Individual confidence level = 98,08%

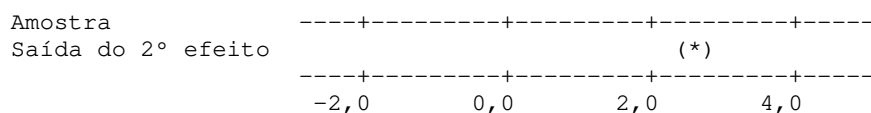
Amostra = Entrada do evaporador subtracted from:

Amostra	Lower	Center	Upper
Recirculação do 6º efeito	1,7768	1,9658	2,1547
Saída do 2º efeito	4,3922	4,5812	4,7701



Amostra = Recirculação do 6º efeito subtracted from:

Amostra	Lower	Center	Upper
Saída do 2º efeito	2,4264	2,6154	2,8044



ANEXO 2



RELATÓRIO TÉCNICO Nº 107 666-205

ANÁLISE QUÍMICA EM LICOR PRETO

**Centro de Tecnologia de Recursos Florestais
Laboratório de Papel e Celulose**

**Cliente: Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP
Av. Albert Einstein, 500 - Bloco A
Cidade Universitária Zeferino Vaz
Bairro Barão Geraldo
13083-852 - Campinas-SP**

Novembro / 2008



Instituto de Pesquisas Tecnológicas

Relatório Técnico nº 107 666-205 - i/ii

RESUMO

Este Relatório apresenta os resultados obtidos na análise química efetuada em uma amostra de licor preto enviada pela Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Palavras-chave: licor preto; ensaio químico.



RELATÓRIO TÉCNICO Nº 107 666-205

Título: Análise química em licor preto

1 INTRODUÇÃO

A UNICAMP enviou a este Instituto uma amostra de licor preto, que foi designada pelo Cliente e identificada no IPT como mostra a **Tabela 1**.

Tabela 1 - Identificação do material

Designação do Cliente	Identificação do IPT
Licor entrada do EVP 12 Bé 07/10/08	LPC 08235

O Cliente solicitou o teor de sulfatos.

2 MÉTODO E EQUIPAMENTOS

2.1 Metodologia

- Teor de sulfatos - Método gravimétrico - norma Tappi T 625cm-85 "*Analysis of Soda and Sulfate Black Liquor*".

2.2 Equipamentos

- **Balança analítica** - EQ-041 - Certificado de Calibração nº 86502-101, emitido pelo Laboratório de Metrologia Mecânica do Centro de Metrologia Mecânica e Elétrica do IPT, com validade até abril de 2009.
- **Termômetro** - EQ-112 - Certificado de Calibração nº 89306-101, emitido pelo Laboratório de Metrologia do Centro de Metrologia Mecânica e Elétrica do IPT, pertencente à Rede Brasileira de Calibração, com validade até maio de 2010.
- **pHmetro** - EQ-021 - Calibrado com soluções padrões de pH 7 e 9.
 - solução padrão pH 7 - Labsynth - Certificado de análise realizada pela Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda. - Lote: 111601, com validade até abril de 2009.



Instituto de Pesquisas Tecnológicas

Relatório Técnico nº 107 666-205 - 2/2

- solução padrão pH 9 - Merck - Certificado de análise realizada pela MERCK nº 1.09461.1000, rastreado ao NIST (National Institute of Standards and Technology-USA) e PTB (Physikalisch Technische Bundesanstalt - Alemanha), com validade até agosto de 2010.

3 RESULTADOS

A Tabela 2 apresenta o resultado obtido na análise da amostra enviada.

Tabela 2 - Resultado obtido

Ensaio	"Licor entrada do EVP 12 Bé 07/10/08"
Teor de sulfato, em g/L	2,34 (0,03)

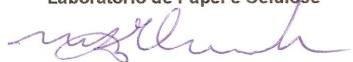
- Notas:** 1) O número entre parênteses refere-se ao desvio padrão de cinco determinações paralelas.
 2) O licor preto encaminhado possui um teor de sólidos de 150g/L, determinado segundo procedimento descrito na norma Tappi T 625cm-85 (resultado de 5 determinações com desvio padrão de 1g/L).

4 OBSERVAÇÕES

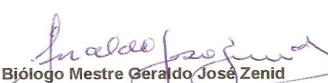
O resultado apresentado neste documento tem significação restrita e se aplica somente ao espécime ensaiado e não pode ser utilizado para fins promocionais. A reprodução deste documento só poderá ser efetuada integralmente sem nenhuma alteração.

São Paulo, 25 de novembro de 2008.

CENTRO DE TECNOLOGIA DE RECURSOS FLORESTAIS
Laboratório de Papel e Celulose


Química Mestre Maria Luiza Otero D'Almeida
Responsável pelo laboratório
CRB nº 04201949 - RE 2497.6

CENTRO DE TECNOLOGIA DE RECURSOS FLORESTAIS


Biólogo Mestre Geraldo José Zenid
Diretor interino
CRB nº 01410/84 RE 3178.1

EQUIPE TÉCNICA

Laboratório de Papel e Celulose

Maria Luiza Otero D'Almeida - Química
Arlete Sanches de Lima - Técnica Química

Apoio Administrativo

Andrea de Jesus Teixeira Macedo - Secretária

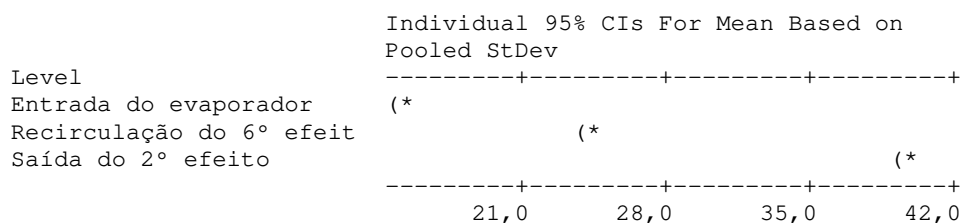
Apresenta-se neste item a estatística descritiva que resume e descreve as principais características dos dados obtidos dos teores de sólidos através do software estatístico *Minitab 15*.

One-way ANOVA: Teor de sólidos (%) versus Amostra

Source	DF	SS	MS	F	P
Amostra	2	11855,41	5927,70	4308,69	0,000
Error	114	156,84	1,38		
Total	116	12012,24			

S = 1,173 R-Sq = 98,69% R-Sq(adj) = 98,67%

Level	N	Mean	StDev
Entrada do evaporador	39	15,148	0,761
Recirculação do 6° efeito	39	24,339	1,051
Saída do 2° efeito	39	39,558	1,563



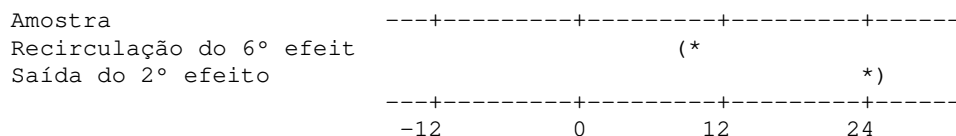
Pooled StDev = 1,173

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Amostra

Individual confidence level = 98,08%

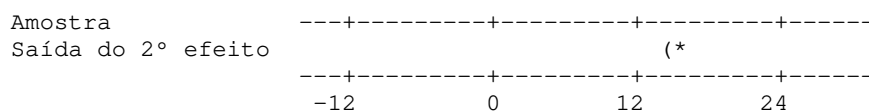
Amostra = Entrada do evaporador subtracted from:

Amostra	Lower	Center	Upper
Recirculação do 6° efeito	8,560	9,192	9,823
Saída do 2° efeito	23,779	24,410	25,041



Amostra = Recirculação do 6° efeito subtracted from:

Amostra	Lower	Center	Upper
Saída do 2° efeito	14,588	15,219	15,850



Apresenta-se neste item a estatística descritiva que resume e descreve as principais características dos dados obtidos das massas específicas através do software estatístico *Minitab 15*.

One-way ANOVA: Massa específica (kg/m³) versus Amostra

Source	DF	SS	MS	F	P
Amostra	2	0,439035	0,219518	1874,68	0,000
Error	114	0,013349	0,000117		
Total	116	0,452384			

S = 0,01082 R-Sq = 97,05% R-Sq(adj) = 97,00%

Level	N	Mean	StDev
Entrada do evaporador	39	1,0846	0,0049
Recirculação do 6° efeito	39	1,1448	0,0139
Saída do 2° efeito	39	1,2337	0,0115

Level	Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev
Entrada do evaporador	+-----+-----+-----+-----+ (*)
Recirculação do 6° efeito	(*)
Saída do 2° efeito	+-----+-----+-----+-----+ (*)
	1,080 1,120 1,160 1,200

Pooled StDev = 0,0108

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Amostra

Individual confidence level = 98,08%

Amostra = Entrada do evaporador subtracted from:

Amostra	Lower	Center	Upper
Recirculação do 6° efeito	0,05445	0,06028	0,06610
Saída do 2° efeito	0,14332	0,14914	0,15496

Amostra	-----+-----+-----+-----+-----
Recirculação do 6° efeito	(*)
Saída do 2° efeito	(*)
	-----+-----+-----+-----+-----
	-0,070 0,000 0,070 0,140

Amostra = Recirculação do 6° efeito subtracted from:

Amostra	Lower	Center	Upper
Saída do 2° efeito	0,08304	0,08886	0,09468

Amostra	-----+-----+-----+-----+-----
Saída do 2° efeito	(*)
	-----+-----+-----+-----+-----
	-0,070 0,000 0,070 0,140

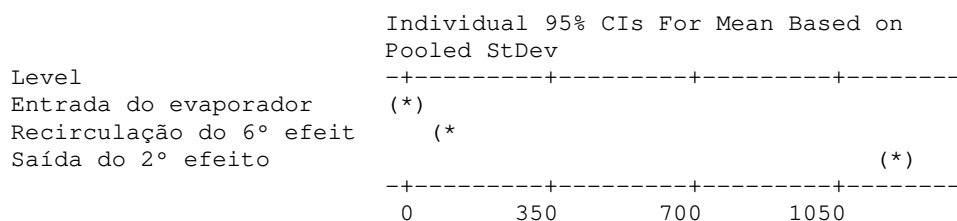
Apresenta-se neste item a estatística descritiva que resume e descreve as principais características dos dados obtidos das viscosidades através do software estatístico *Minitab 15*.

One-way ANOVA: Viscosidade (mPa.s) versus Amostra

Source	DF	SS	MS	F	P
Amostra	2	34003119	17001560	1821,16	0,000
Error	114	1064252	9336		
Total	116	35067371			

S = 96,62 R-Sq = 96,97% R-Sq(adj) = 96,91%

Level	N	Mean	StDev
Entrada do evaporador	39	2,9	0,1
Recirculação do 6° efeito	39	89,8	9,4
Saída do 2° efeito	39	1187,5	167,1



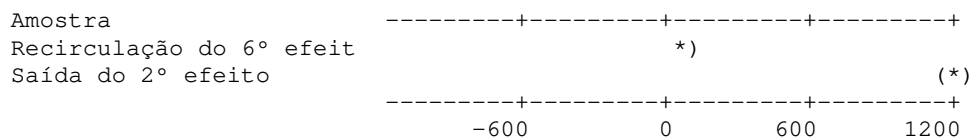
Pooled StDev = 96,6

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Amostra

Individual confidence level = 98,08%

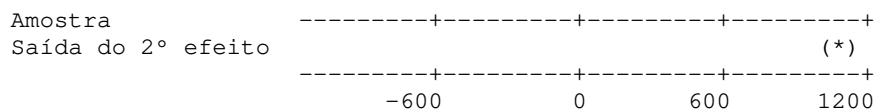
Amostra = Entrada do evaporador subtracted from:

Amostra	Lower	Center	Upper
Recirculação do 6° efeito	34,8	86,8	138,8
Saída do 2° efeito	1132,6	1184,5	1236,5



Amostra = Recirculação do 6° efeito subtracted from:

Amostra	Lower	Center	Upper
Saída do 2° efeito	1045,7	1097,7	1149,7



No Anexo 6 é apresentado os resultados fornecidos pelo Excel™ após a regressão linear.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,998629323
R-Quadrado	0,997260525
R-quadrado ajustado	0,997185812
Erro padrão	0,097192482
Observações	114

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	3	378,2677975	126,0893	13347,89	9,9242E-141
Resíduo	110	1,039101631	0,009446		
Total	113	379,3068991			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>
	-				
Interseção	7,094802748	1,75134887	-4,05105	9,53E-05	-10,56556503
Variável X 1	0,175770937	0,012358586	14,22258	1,12E-26	0,151279121
Variável X 2	6,48248138	1,783224036	3,635259	0,000424	2,948550003
	-				
Variável X 3	0,000659101	5,61226E-05	-11,7439	3,93E-21	-0,000770323

<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
-3,624040468	-10,56556503	-3,624040468
0,200262753	0,151279121	0,200262753
10,01641276	2,948550003	10,01641276
-0,000547879	-0,000770323	-0,000547879