



GABRIEL DE MARINS

**CARACTERIZAÇÃO DO LICOR NEGRO DE EUCALIPTO
PARA AVALIAÇÃO DO POTENCIAL
DE INCRUSTAÇÃO EM EVAPORADORES**

CAMPINAS

2012



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIEL DE MARINS

CARACTERIZAÇÃO DO LICOR NEGRO DE EUCALIPTO PARA AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE INCRUSTAÇÃO EM EVAPORADORES

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

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química, na área de concentração de Sistemas de Processos Químicos e Informática, da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO GABRIEL DE MARINS E ORIENTADA PELO
PROF. DR. JOSÉ VICENTE HALLAK D'ANGELO

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2012

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

M339c Marins, Gabriel de
Caracterização do licor negro de eucalipto para
avaliação do potencial de incrustação em
evaporadores / Gabriel de Marins. --Campinas, SP:
[s.n.], 2012.

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

1. Licor negro. 2. Caracterização. 3. Carbonato
de sódio. 4. Incrustação. 5. Evaporadores. I.
D'Angelo, José Vicente Hallak, 1967-. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Black liquor characterization to evaluate scaling
potential in evaporators

Palavras-chave em Inglês: Black liquor, Characterization, Sodium
carbonate, Scaling, Evaporators

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

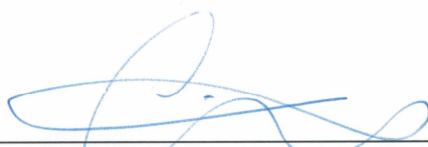
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Cláudio Antônio Andrade Lima,
Francine de Mendonça Fábrega

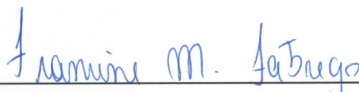
Data da defesa: 14-09-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Gabriel de Marins e aprovada em
14 de setembro de 2012 pela banca examinadora constituída
pelos seguintes professores doutores:



Prof. Dr. Cláudio Antônio de Andrade Lima
ICT/UNIFAL-MG

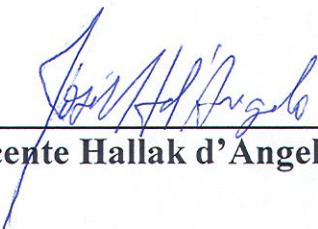


Prof.ª Dr.ª Francine de Mendonça Fábrega
Faculdades Pitágoras



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

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química do aluno Gabriel de Marins, defendida e aprovada pela banca examinadora em 14 de setembro de 2012.



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

Reservada para a assinatura do orientador

“A imaginação é mais importante que o conhecimento, porque o conhecimento é limitado, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro.”

- Albert Einstein

Agradecimentos

A Deus, pela oportunidade e capacidade para este trabalho. E por estar sempre ao meu lado.

Aos meus pais, Jessé e Lourdes, por todo amor, apoio e incentivo.

Ao Professor Doutor José Vicente Hallak d'Angelo, meu orientador, por toda orientação, paciência e atenção. E por sempre me ajudar com minhas dúvidas.

Ao Ralph e Sylvia Heinrich, por toda ajuda no início do curso e por todas as conversas e conselhos que tive durante o período em que morei em Campinas.

Ao professor Lisboa, pelas aulas de inglês e pela amizade.

Aos funcionários Alexandre, Emerson, Daniel, Edgar e Roberto pela ajuda e suporte com os equipamentos utilizados.

À Comunidade Presbiteriana Chácara Primavera, por todo acolhimento, cuidado e ensino.

Aos amigos Marcos, Rodrigo, Cássio e Sérgio, com quem me reunia toda semana para conversar sobre espiritualidade, ciência e cultura. Além dos jantares e disputas esportivas.

Aos amigos Lênio, Fernanda, Diego e Priscila Akemi por todos os momentos e por tornarem a vivência em Campinas muito especial.

À Universidade Estadual de Campinas e à Faculdade de Engenharia Química.

À Suzano Papel e Celulose (ex-Conpacel) pelo fornecimento das amostras do licor negro analisado.

RESUMO

No processo Kraft para produção de papel e celulose, os cavacos de madeira são cozidos em um digestor com uma solução aquosa denominada licor branco, constituída de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na_2S). Durante o cozimento uma pasta fibrosa é produzida. Esta pasta é filtrada e segue para o branqueamento. O produto filtrado chama-se licor negro, devido à mudança da sua cor nesta etapa. O licor negro possui aproximadamente 15 % de sólidos em massa. Ele é bombeado para a unidade de recuperação, na qual ele será concentrado em evaporadores de múltiplos-efeitos até 75 % de sólidos em massa. Em seguida, ele é bombeado para uma caldeira onde é queimado, para recuperar os sais inorgânicos e, principalmente, fornecer calor para geração de calor. Durante a evaporação do licor negro, quando a porcentagem em sólidos ultrapassa 50 %, ocorre a precipitação de sais inorgânicos. Estes sais se depositam nas superfícies de troca térmica dos evaporadores diminuindo sua eficiência e causando prejuízos à indústria. Os principais sais que causam este problema são o carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o sulfato de sódio (Na_2SO_4). O objetivo do presente trabalho foi testar e validar um método experimental para a determinação da quantidade de Na_2CO_3 presente em amostras industriais de licor negro. Além disso, também foram analisadas algumas propriedades físico-químicas do licor negro, como massa específica, teor de sólidos e viscosidade. Com os resultados obtidos, tentou-se obter uma correlação entre o teor de carbonato de sódio e as demais propriedades do licor que foram determinadas. Os resultados das análises das características físico-químicas demonstraram coerência e boa reprodutibilidade, porém, os resultados das análises de teor de carbonato de sódio não foram satisfatórios e mostraram que a técnica deve ser aperfeiçoada.

Palavras-chave: carbonato de sódio; evaporadores; incrustação; licor negro; eucalipto; recuperação.

ABSTRACT

In the Kraft process for pulp and paper production, wood chips are cooked in a digester with an aqueous solution named white liquor, consisted by sodium hydroxide (NaOH) and sodium sulfide (Na_2S). During this cooking process, wood chips are transformed generating a fibrous paste and a liquid solution. This paste is filtered and separated from the liquid solution, named black liquor due to its color. The paste goes to the bleaching stage to produce cellulose. Black liquor contains inorganic and organic (mainly lignin) compounds from wood. Initially this black liquor contains approximately 15 mass/% of solids and is sent to the recovery unit to have this concentration raised to approximately 75 mass/% to be burned in a recovery boiler in order to generate power and recover inorganic reactants, recycling them to the process. The concentration process of black liquor occurs in a multiple effect evaporators unit. During this process, when the concentration of solids exceeds 50%, the precipitation of inorganic salts (mainly Na_2CO_3 and Na_2SO_4) begins. These salts are deposited in the heat transfer surfaces of the evaporator tubes, reducing their efficiency, leading to a reduction in the production capacity. The scope of this work was testing and validate an experimental method to estimate the content of Na_2CO_3 present in industrial black liquor samples. Moreover, some black liquor's physical-chemical properties as density, solids content and viscosity were also analyzed. An attempt to develop a predictive model to evaluate sodium carbonate content from the other properties was made. The results obtained for physical-chemical properties have shown a good consistency. However, the results of sodium carbonate analyses were not satisfactory, showing that the technique must be improved.

Keywords: sodium carbonate; evaporators, scaling; black liquor; eucalyptus; recovery.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XIV
LISTA DE TABELAS	XVIII
NOMENCLATURA.....	XX
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos.....	4
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Processo Kraft	6
2.1.1 Preparação de cavacos	8
2.1.2 Polpação	9
2.1.3 Depuração.....	10
2.1.4 Branqueamento.....	10
2.1.5 Secagem.....	10
2.1.6 Máquinas de papel	11
2.1.7 Unidade de recuperação.....	11
2.1.7.1 Evaporação.....	12
2.1.7.1.1 Evaporadores.....	13
2.1.7.1.2 – Evaporação múltiplo-efeito	15
2.1.7.2 Caldeira de Recuperação	18
2.1.7.3 Caustificação.....	20
2.2 Revisão bibliográfica.....	21
2.2.1 Licor negro	21
2.2.2 Propriedades físicas	23
2.2.2.1 Teor de sólidos secos.....	24
2.2.2.2 Massa específica.....	24
2.2.2.3 Viscosidade.....	25

2.2.3 Composição Química do licor negro	32
2.2.3.1 Teor de carbonato de sódio	35
2.2.4 Solubilidade do licor negro.....	36
3. METODOLOGIA	47
3.1 Massa específica	48
3.1.1 Reagentes.....	48
3.1.2 Equipamentos	48
3.1.3 Calibração e procedimento	48
3.2 Sólidos totais	49
3.2.1 Reagentes.....	49
3.2.2 Equipamentos	49
3.2.3 Princípio	49
3.3 Viscosidade	50
3.3.1 Reagentes.....	50
3.3.2 Equipamento	50
3.3.3 Princípio	51
3.3.4 Obtenção das leituras.....	52
3.4. Teor de carbonato de sódio.....	54
3.4.1 Reagentes.....	54
3.4.2 Equipamentos	54
3.4.3 Aparato utilizado.....	55
3.4.4 Princípio	58
3.4.5 Montagem dos aparelhos	58
3.4.6 Preparação da amostra e procedimento	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
4.1 Massa Específica.....	63
4.2 Teor de sólidos	72

4.3 Viscosidade	79
4.4 Teor de carbonato de sódio.....	90
4.5 Correlação entre teor de carbonato de sódio e massa específica	102
4.6 Correlação entre teor de carbonato de sódio e teor de sólidos	103
4.7 Correlação entre carbonato de sódio e viscosidade.....	105
4.8 Correlação entre as variáveis.....	106
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	110
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114
APÊNDICES	123
APÊNDICE A.....	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Matriz energética da indústria de Celulose e Papel - 1970 – 2009.....	3
Figura 2.1. Etapas do processo Kraft.....	8
Figura 2.2. Evaporador de placas de filme descendente.....	13
Figura 2.3. Esquema de um evaporador de seis efeitos.....	16
Figura 2.4. Quantidade de água no licor negro em função do teor de sólidos.....	17
Figura 2.5. Esquema de uma caldeira de recuperação.....	19
Figura 2.6. Estrutura do licor negro de alta viscosidade.	22
Figura 2.7. Estrutura do licor negro com baixa viscosidade.....	23
Figura 2.8. Viscosidade a cisalhamento zero em função da concentração de sólidos em temperaturas diferentes.	28
Figura 2.9. Viscosidade a cisalhamento zero como função de íons de sódio a 80 % de sólidos e 120 °C.	29
Figura 2.10. Viscosidade a cisalhamento zero como função de íons sulfito a 70 % de sólidos e 100°C.....	30
Figura 2.11. Viscosidade a cisalhamento zero como função de íons sulfito a 80 % de sólidos e 120 °C.....	31
Figura 2.12. Sólidos críticos para a precipitação inicial de sais de sódio em licor negro.	38
Figura 2.13. Relação da solubilidade e limite metaestável com a temperatura em uma solução aquosa de Na_2CO_3 e Na_2SO_4	40
Figura 2.14. Concentrações necessárias de sais para os mecanismos de nucleação.....	41
Figura 2.15. Comparação das composições de cristais obtidos da cristalização de liquor negro a 130 °C, da cristalização de uma solução aquosa a 115 °C e dados de equilíbrio de Grace	43
Figura 2.16. Nucleação da burqueíta e do bicarbonato como função do teor de sólidos pelo número de cristais	44
Figura 3.1. Viscosímetro Brooffield LV.....	51
Figura 3.2. Desenho do aparato utilizado para a análise de carbonato de sódio.	55
Figura 3.3. Fotografia das peças do aparato utilizado para a análise de teor de Na_2CO_3	56

Figura 3.4.	Fotografia do aparato utilizado para a análise de identificação do teor de Na_2CO_3 .	57
Figura 4.1.	Comparação do teor de sólidos encontrado em oito lotes de licor negro de três correntes de uma unidade de evaporação.	65
Figura 4.2.	Histograma de requências e boxplot da massa específica (kg/m^3) presentes no licor negro da entrada do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.	66
Figura 4.3.	Histograma de requências e boxplot da massa específica (kg/m^3) presentes no licor negro da recirculação do sexto efeito do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.	68
Figura 4.4.	Histograma de frequências e boxplot da massa específica (kg/m^3) presentes no licor negro da saída do segundo efeito do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.	69
Figura 4.5.	Valores da média, mediana, desvio-padrão e coeficiente de variação das massas específicas do licor negro proveniente de três correntes de uma unidade de recuperação.	70
Figura 4.6.	Valores individuais de massa específica presentes no licor negro proveniente de três correntes do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.	71
Figura 4.7.	Comparação da média do teor de sólidos encontrado em oito lotes de licor negro em três correntes de uma unidade de evaporação.	73
Figura 4.8.	Histograma de frequências e boxplot do teor de sólidos (%) presentes no licor negro da entrada do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.	74
Figura 4.9.	Histograma de frequências e boxplot do teor de sólidos (%) presentes no licor negro da recirculação do sexto efeito do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.	75
Figura 4.10.	Histograma de frequências e boxplot do teor de sólidos (%) presentes no licor negro da saída do segundo efeito do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.	77
Figura 4.11.	Valores da média, mediana, desvio-padrão e coeficiente de variação dos teores de sólidos do licor negro proveniente de três correntes de uma unidade de recuperação.	78
Figura 4.12.	Valores individuais do teor de sólidos presentes no licor negro proveniente de três efeitos do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.	78
Figura 4.13.	Comparação dos valores de viscosidade encontrados em oito lotes de licor negro proveniente de três correntes de uma	

unidade de evaporação. Os valores da “saída do 2º efeito” estão multiplicados por 10^{-3} .	80
Figura 4.14. Histograma de frequências e boxplot da viscosidade (mPa.s) presente do licor negro da entrada do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.	82
Figura 4.15. Relação entre a viscosidade e o teor de sólidos do licor negro da entrada da evaporação	82
Figura 4.16. Histograma de frequências e boxplot da viscosidade (mPa.s) presente do licor negro da recirculação do sexto efeito do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.	84
Figura 4.17. Relação entre a viscosidade e o teor de sólidos	85
Figura 4.18. Histograma de frequências e boxplot da viscosidade (mPa.s) presente do licor negro da saída do 2º efeito do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.	86
Figura 4.19. Relação entre a viscosidade e o teor de sólidos do licor negro da saída do evaporador.	87
Figura 4.20. Valores da média, mediana, desvio-padrão e coeficiente de variação da viscosidade do licor negro proveniente de três correntes de uma unidade de recuperação. Os valores da mediana e da média da “saída do 2º efeito” foram multiplicados por 10^{-3} .	88
Figura 4.21. Valores individuais de massa específica presentes no licor negro proveniente de três efeitos do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.	89
Figura 4.22. Comparação do teor de Na_2CO_3 encontrado em oito lotes de licor negro em três efeitos de uma unidade de evaporação.	92
Figura 4.23. Histograma de frequências e boxplot do teor de Na_2CO_3 (kg/m^3) presente no licor negro da entrada do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.	93
Figura 4.24. Histograma de frequência e boxplot do teor de Na_2CO_3 do licor negro da recirculação do 6º efeito, de um sistema de evaporação 6 efeitos de uma indústria de papel e celulose.	96
Figura 4.25. Histograma de frequências e boxplot do teor de Na_2CO_3 (kg/m^3) presente no licor negro de saída segundo efeito do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.	99
Figura 4.26. Valores individuais do teor de Na_2CO_3 presentes no licor negro proveniente de três efeitos do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.	100
Figura 4.27. Valores da média, mediana, desvio-padrão e coeficiente de variação dos teores de Na_2CO_3 do licor negro proveniente de três efeitos de uma unidade de recuperação.	101

Figura 4.28. Relação entre a quantidade de Na_2CO_3 e massa específica no licor negro da (a) entrada da evaporação, (b) recirculação do sexto efeito e (c) saída do segundo efeito, de um sistema de evaporação.	102
Figura 4.29. Relação entre a quantidade de Na_2CO_3 e teor de sólidos no licor negro da (a) entrada da evaporação, (b) recirculação do sexto efeito e (c) saída do segundo efeito, de um sistema de evaporação.	104
Figura 4.30. Relação entre a quantidade de Na_2CO_3 e viscosidade no licor negro da (a) entrada da evaporação, (b) recirculação do sexto efeito e (c) saída do segundo efeito, de um sistema de evaporação	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1.	Produção de pastas celulósicas (1000 toneladas).....	1
Tabela 2.1.	Composição típica dos compostos orgânicos presentes nos licores negros provenientes de madeiras do tipo <i>softwood</i> e <i>hardwood</i> da América do Norte.	33
Tabela 2.2.	Composição da matéria seca do licor negro do processo Kraft de pínus e bétula. Valores em % de matéria seca.....	34
Tabela 2.3.	Composição química elementar de licores negros provenientes do processo <i>Kraft e soda</i> de origens distintas.....	34
Tabela 2.4.	Porcentagens de sais de sódio dos licores branco, negro e verde.....	35
Tabela 2.5.	Teor de sais de sódio do licor negro	36
Tabela 2.6.	Limites de composição para regiões de cristalização de sais de sódio do licor negro.....	42
Tabela 3.1.	Faixa de viscosidade (cP) dos <i>spindles</i> do viscosímetro	52
Tabela 3.2.	Conversão de % torque em unidade de centiPoise (cP).....	53
Tabela 3.3.	Conversão de % torque em unidade de centiPoise (cP), para o dispositivo UL.....	53
Tabela 3.4.	Ítems do aparato para análise de Na_2CO_3	56
Tabela 4.1.	Valores da massa específica (kg/m^3) das amostras de licor negro.....	64
Tabela 4.2.	Análise estatística da massa específica do licor negro da entrada do evaporador.....	65
Tabela 4.3.	Análise estatística da massa específica do licor negro da recirculação do sexto efeito	67
Tabela 4.4.	Análise estatística da massa específica do licor negro da saída do evaporador	68
Tabela 4.5.	Valores de teor de sólidos (%) das amostras de licor negro.....	72
Tabela 4.6.	Análise estatística do teor de sólidos de licor negro da entrada do evaporador.....	73
Tabela 4.7.	Análise estatística do teor de sólidos de licor negro	75
Tabela 4.8.	Análise estatística do teor de sólidos de licor negro da saída do segundo efeito.	76
Tabela 4.9.	Valores da viscosidade (mPa.s) das amostras de licor negro.....	79

Tabela 4.10. Análise estatística da viscosidade do licor negro da entrada do evaporador.....	81
Tabela 4.11. Análise estatística da viscosidade do licor negro da recirculação do sexto efeito.	83
Tabela 4.12. Análise estatística da viscosidade do licor negro da saída do segundo efeito.	85
Tabela 4.13. Resultado do fator de correção para a análise de carbonato de sódio.	90
Tabela 4.14. Valores de teor de carbonato de sódio (kg/m ³) das amostras de licor negro.	91
Tabela 4.15. Análise estatística do teor de Na ₂ CO ₃ de licor negro da entrada do evaporador.	92
Tabela 4.16. Análise estatística do teor de Na ₂ CO ₃ de licor negro da recirculação do sexto efeito.....	95
Tabela 4.17. Análise estatística do teor de Na ₂ CO ₃ de licor negro da saída do evaporador.....	98
Tabela 4.18. Erros encontrados através da aplicação da equação preditiva em uma regressão linear.	108

NOMENCLATURA

a	Variação da condutividade da solução padrão de Na_2CO_3 [mS/cm]
b	Variação da condutividade do licor negro [mS/cm]
c	Concentração da solução padrão de carbonato de sódio (Na_2CO_3) [mol/L]
EA	Álcali Efetivo [g/L]
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de efluentes
f	Fator de correção [$\frac{\text{mol.mS}}{\text{cm}}$]
LVT	Evaporador de tubos longos verticais (“ <i>long vertical tube</i> ”)
m	Massa [kg]
MM	Massa molar [kg/kgmol]
P.A.R.	Pasta de alto rendimento
S	Sulfidez [%]
SDC	Sensor de cisalhamento
T	Temperatura [°C]
Ts	Teor de sólidos secos [%]
Ve	Valor estimado para teor de carbonato de sódio [kg/m ³]
Vc	Valor calculado experimentalmente para teor de carbonato de sódio [kg/m ³]
Vr	Volume real do picnômetro [mL]
v ₁	Volume da solução padrão de carbonato de sódio (Na_2CO_3) [L]
v ₂	Volume de licor negro utilizado na análise [L]
w	Massa do licor negro [kg]
X	Concentração de Na_2CO_3 dos licores negros da entrada do evaporador e da recirculação do sexto efeito [kg/m ³]
Y	Concentração de Na_2CO_3 do licor negro da saída do segundo efeito [kg/m ³]

Letras gregas

η_0	Viscosidade a cisalhamento zero [Pa.s]
η_l	Viscosidade do licor negro [mPa.s]
η_a	Viscosidade da água [mPa.s]
ρ	Massa específica [kg/m ³]

1. INTRODUÇÃO

A indústria de papel e celulose tem uma participação importante na economia e desenvolvimento do Brasil. O país é o quarto produtor mundial de celulose e se considerada apenas a celulose de fibra curta (eucalipto), é o maior produtor mundial, responsável por 60 % da produção mundial (BNDES, 2004). Além disso é o nono maior produtor de papel e o décimo segundo maior mercado consumidor (BRACELPA, 2010).

No ano de 2011, as vendas externas de papel e celulose foram responsáveis por 2,8 % das exportações do Brasil e por 17 % do saldo da balança comercial favorável (MDIC, 2011, BRACELPA, 2011).

Na Tabela 1.1 é apresentada a produção de pastas celulósicas, de fibra curta, fibra longa e pastas de alto rendimento (P.A.R). Pode-se observar a grande diferença na produção de celulose de fibra curta em relação às demais.

Tabela 1. 1. Produção de pastas celulósicas (1000 toneladas).

<i>Tipo de pasta</i>	<i>2011</i>	<i>Jan-Fev/2011</i>	<i>Jan-Fev/2012</i>
Fibra longa	1.634	292	272
Fibra curta	11.928	1.994	1.982
P.A.R.	435	68	62
Total	13.997	2.331	2.322

Fonte: Bracelpa (2012)

Nos últimos 10 anos o segmento expandiu cerca de 90 %, com um crescimento médio de 7,5 % e 5,7 % ao ano, para celulose e papel respectivamente. São números singulares se comparados aos mercados mais tradicionais dessa indústria (BRACELPA, 2010). Nos próximos 10 anos, a indústria brasileira de celulose e papel investirá cerca de US\$ 20 bilhões para o aumento da base florestal, construção de novas unidades e modernização de fábricas. Este investimento permitirá elevar a produção anual de celulose em

57% até 2020, que passará de 14 milhões de toneladas para 22 milhões de toneladas por ano. A produção anual de papel crescerá em 34 %, passará de 9,5 milhões de toneladas para 12,7 milhões de toneladas por ano (BRACELPA, 2010).

A otimização do processo produtivo é necessária para aumentar a capacidade de produção, fortalecer a competitividade, manter e conquistar novos mercados e ampliar a oferta de produtos. Desta forma, torna-se necessário o investimento em pesquisa e desenvolvimento nas diversas fases que compõem o processo de fabricação de celulose e de papel, para que assim possam ser tomadas decisões em médio e longo prazo com embasamento científico (Bittencourt, 2004, BRACELPA, 2010).

Uma das fases do processo que merece atenção quanto à pesquisa é o processo de recuperação do licor negro. Um subproduto gerado da digestão da madeira, que recebe este nome devido à sua cor escura. Ele é constituído de matéria inorgânica e orgânica. A primeira consiste dos reagentes utilizados no processo de cozimento e de compostos oriundos da madeira e a segunda é composta principalmente de lignina proveniente da madeira.

Por razões econômicas, energéticas e ambientais, o licor negro é utilizado pelas indústrias de celulose e papel como combustível. Ele é queimado na caldeira para a obtenção de energia e recuperação dos sais inorgânicos utilizados no processo de digestão, além de permitir também a redução de efluente a ser tratado. As etapas que envolvem a concentração e queima do licor negro, a recuperação dos sais inorgânicos e a geração de energia constituem o setor de recuperação das indústrias de celulose e papel.

As principais etapas do processo de recuperação são:

- 1 – Evaporação da água do licor negro até uma concentração suficiente para permitir sua queima na caldeira;
- 2 – Queima do licor negro na caldeira, seguida da dissolução dos fundidos;
- 3 – Caustificação e forno de cal.

O licor negro é um dos principais resíduos (biomassa) utilizados para a geração de energia elétrica no Brasil. Na Figura 1.2 são mostradas as fontes de

energia utilizadas na indústria de papel e celulose nos últimos 40 anos. Pode-se perceber o aumento significativo do uso do licor negro neste período, que atualmente corresponde à principal fonte de energia.

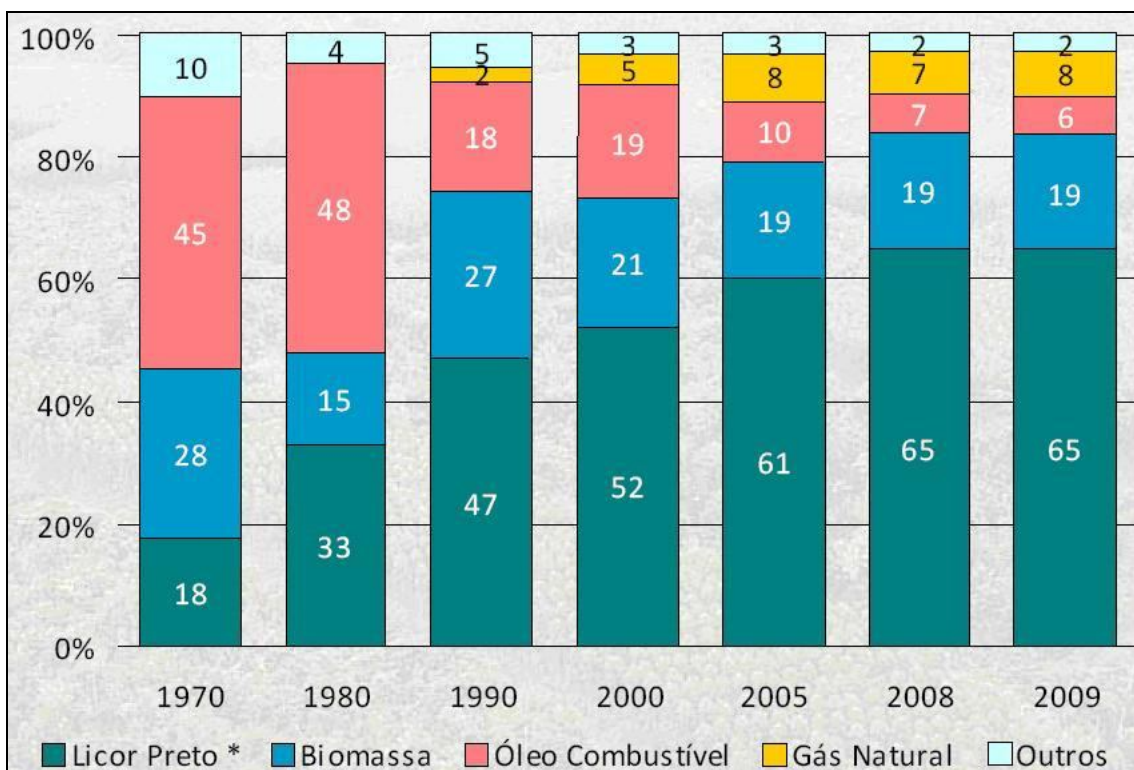


Figura 1. 1. Matriz energética da indústria de Celulose e Papel - 1970 – 2009. (Balanço energético Nacional – BEN – 2010)

*Subproduto (Biomassa)

O licor negro proveniente da etapa da digestão da madeira possui teor de sólidos de aproximadamente 15 % em massa e é concentrado por meio de evaporadores de múltiplos-efeitos até um teor de sólidos entre 65 a 75 %, para ser queimado na caldeira de recuperação.

Durante a evaporação do licor negro, pode ocorrer a supersaturação de alguns sais inorgânicos, que precipitam formando depósitos e incrustações. A incrustação nos evaporadores é um problema que existe há décadas. É um dos mais severos efeitos dos acúmulos dos sais inorgânicos. Ela causa a diminuição do coeficiente de troca térmica nos evaporadores, acarretando na

necessidade de lavagens periódicas para a restauração dos equipamentos, reduzindo a produtividade e causando prejuízos às indústrias.

Os principais elementos que podem contribuir com a incrustação nos evaporadores são: carbonato de sódio (Na_2CO_3), sulfato de sódio (Na_2SO_4), cálcio, na forma de carbonato de cálcio (CaCO_3) ou pirsonita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$), dióxido de silício (SiO_2) e alumínio (Al). (Adams, 2001; Terry 2001). Segundo Euhus (2003), Na_2CO_3 , na forma de $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, é o maior responsável pela formação de incrustação do licor negro.

Para verificar a influência e o impacto das incrustações na unidade de recuperação, especificamente nos evaporadores, é necessária a realização de análises para a caracterização físico-química dos compostos que são as principais responsáveis pela formação de incrustações.

Estas informações permitirão melhorias no processo de fabricação de celulose e papel, pois são importantes para uma futura predição e controle de incrustações. Diante do que foi exposto, são apresentados a seguir os objetivos deste trabalho.

1.1 Objetivos

Esta dissertação tem por objetivo geral caracterizar amostras de licor negro industrial, buscando obter uma equação para a determinação de teor de carbonato de sódio do licor negro em função de sua massa específica, teor de sólidos e viscosidade, que possa ser usada para auxiliar na avaliação do potencial de formação de incrustações em evaporadores.

Esta correlação é necessária devido à complexidade e custo do método analítico para a obtenção do teor de Na_2CO_3 no licor negro. Além disto, a análise exige bastante tempo, com a obtenção da equação será possível determinar o teor de Na_2CO_3 de forma mais rápida, permitindo alterações no processo, se necessário.

Os parâmetros utilizados para a elaboração da equação foram escolhidos pelas seguintes razões:

- são simples e rápidos de serem determinados em indústrias;

- suas análises têm menor custo;
- estão relacionados com o transporte do licor negro nas tubulações de evaporadores, portanto são afetados pela presença de incrustações.

Para alcançar este objetivo, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- caracterizar amostras de licor negro de eucalipto, obtidas no setor de evaporação de uma indústria de celulose, nas concentrações de sólidos de 15, 30 e 45 % (valores nominais do processo);
- determinar a massa específica; teor de sólidos; viscosidade e teor de carbonato de sódio de amostras industriais de licor negro;
- realizar uma análise estatística dessas propriedades do licor negro;
- correlacionar essas propriedades buscando um modelo preditivo do teor de carbonato de sódio a partir das demais.

Ressalta-se que existem poucas pesquisas sobre incrustações destes sais em evaporadores e também sobre a determinação da quantidade destes sais no licor negro. Além disto, a matéria-prima do papel e celulose no Brasil é o Eucalipto, e nos demais grandes produtores mundiais é o pinus, para o qual existem mais dados na literatura.

A possibilidade de se determinar o teor de carbonato de sódio de forma indireta, a partir de grandezas mais fácil e rapidamente medidas, poderá representar uma contribuição importante no acompanhamento e controle de formação de incrustações nos evaporadores.

A fim de contextualizar melhor estes objetivos, faz-se no próximo capítulo um embasamento teórico com uma descrição do processo Kraft de produção de celulose e papel e uma revisão bibliográfica que abordará as características físicas e químicas do licor negro e conceitos sobre seu limite de solubilidade, nucleação e cristalização.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo está dividido em duas partes: Processo Kraft e revisão bibliográfica. Na primeira descreve-se o processo de fabricação de celulose e papel. A segunda parte contém informações relevantes sobre o licor negro, como propriedades físicas, composição e solubilidade.

2.1 Processo Kraft

A madeira é uma matéria prima formada principalmente por três polímeros: celulose, hemiceluloses e lignina. A celulose é o principal constituinte da parede celular (fibra), a hemicelulose e a lignina atuam como agentes ligantes entre as fibras. Os demais componentes da madeira estão em menor quantidade e possuem baixo peso molecular, são constituídos por compostos orgânicos com diversas funções e por compostos inorgânicos. (Klock *et al.*, 2005).

A grande variedade de plantas de madeira é refletida na sua variedade morfológica e composição química. Tipicamente, existem dois grupos gerais: madeira dura (angiospermas), como o eucalipto, e madeira macia (gimnospermas), como o pinho.

A celulose e o papel são produzidos a partir das fibras da madeira. Para a separação dessas fibras, tem-se a necessidade de aplicar uma determinada quantidade de energia.

O processo de desfibramento chama-se polpação e o produto obtido chama-se pasta ou polpa. A qualidade, as características e as utilizações da pasta produzida são funções do tipo de polpação e da madeira.

Os principais processos para extração de fibras são:

- Processo mecânico: as fibras de madeira são desagregadas pelo simples atrito mecânico. Em geral, são pastas utilizadas na fabricação de papel jornal ou de imprensa, assim como na confecção de produtos de baixo valor agregado, a exemplo do papelão.

- Processo termomecânico: compreende uma evolução do processo mecânico. Neste processo o atrito mecânico é facilitado por uma saturação prévia com vapor. São pastas empregadas na fabricação de diversos tipos de papel com destaque para os de imprimir e escrever.

- Processo termo-químico-mecânico: o atrito mecânico é facilitado pela saturação de vapor e por produtos químicos. Proporciona elevado rendimento da madeira e assegura a integridade das fibras, o que contribui para a qualidade dos papéis fabricados com pastas desse tipo (Wastowski, 2009).

As pastas obtidas nestes três processos são chamadas de Pastas de Alto Rendimento (P.A.R.), pois apresentam rendimentos de 90 a 98 %.

- Processo semi-químico: envolve uma mescla da utilização de energia química e mecânica para a deslignificação da madeira. Os produtos gerados dão origem a papéis encorpados, densos e de baixa opacidade com as fibras aproximando-se em resistência das obtidas pela polpação química.

- Processo químico: a lignina é degradada e dissolvida por reagentes químicos a temperaturas entre 130°C e 170°C, e a uma pressão de 0,75 MPa, deixando a maior parte das fibras intactas. Neste processo a polpa obtida apresenta uma melhor qualidade podendo ser posteriormente branqueada, atingindo alvuras elevadas. Entretanto, devido à remoção da lignina, esses processos apresentam rendimento médio de apenas 50 %, com destaque para os processos sulfato (Kraft) e sulfito. A pasta obtida neste processo é comumente chamada de celulose.

O processo Kraft é o mais utilizado no Brasil e no mundo, desenvolvido em 1879, pelo químico alemão Dahl. O processo Kraft corresponde a 95 % da produção nacional (Wastowski, 2009) e suas principais vantagens são:

- a alta qualidade da polpa obtida;
- eficiência na recuperação de reagentes químicos;
- grande flexibilidade com relação às espécies de madeira processada;
- auto-suficiência na produção de energia.

Entretanto também apresenta algumas desvantagens, que são:

- alto custo de investimento na construção da fábrica;

- baixo rendimento de polpação e alto custo de branqueamento.

A Figura 2.1 apresenta um fluxograma de blocos das etapas de produção do processo Kraft, as quais são descritas mais detalhadamente em seguida.

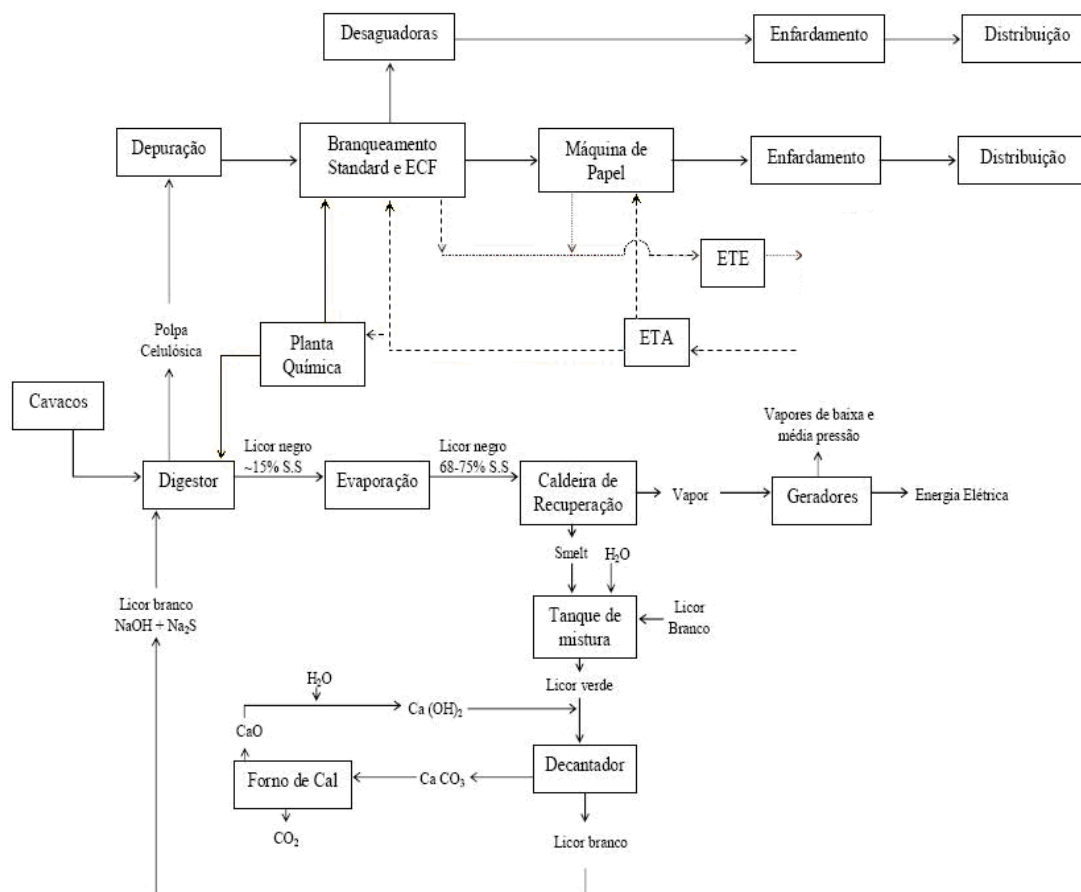


Figura 2.1. Etapas do processo Kraft (Andrade, 2007).

2.1.1 Preparação de cavacos

A preparação da madeira consiste em uma série de operações que têm a finalidade de converter a árvore em uma forma mais apropriada para o processo de polpação, o produto final desta fase é a madeira em forma de cavacos, pronta para alimentar o digestor.

A madeira é cortada, segmentada em toras e despojada dos ramos, depois disso as toras passam por um processo de descascamento. Após estas etapas as toras são lavadas, com o objetivo de se retirar restos de casca e sujeira da superfície das mesmas.

Após estas etapas, as toras são reduzidas em fragmentos menores (cavacos), cujo tamanho facilita a penetração do licor de cozimento na etapa de polpação e também o aproveitamento da madeira na caldeira de biomassa.

Após cortados, os cavacos são selecionados por peneiras vibratórias, os cavacos grandes são repicados em tamanhos menores, os cavacos pequenos são utilizados como biomassa e os cavacos de tamanho adequado vão para a fase da polpação.

2.1.2 Polpação

Polpação ou digestão ocorre num equipamento denominado digestor. Nesse processo os cavacos são transformados em uma massa fibrosa pela ruptura de sua estrutura. Os cavacos são cozidos no digestor em uma solução aquosa chamada licor branco, constituída de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) sob condições de altas temperaturas e pressões.

O ataque alcalino causa a ruptura das moléculas de lignina em segmentos menores, cujos sais de sódio são solúveis no licor de cozimento. Nesta etapa é formado o Na₂CO₃. A concentração dos compostos de NaOH e Na₂S no licor branco é chamada de álcali efetivo (EA), e é expresso em g/L. O quociente da quantidade de sulfeto de sódio (Na₂S) pela soma das quantidades de sulfeto de sódio e hidróxido de sódio (NaOH) é chamada de sulfidez (S), expressa em %.

A mistura diluída de pasta e licor de cozimento, que após o processo é conhecido como licor negro, (sua composição possui muitos compostos provenientes da madeira além dos reagentes iniciais), é dirigida para o sistema de depuração e lavagem.

2.1.3 Depuração

A polpa proveniente do cozimento possui impurezas não desejáveis no produto final. Na depuração os grandes fragmentos (cavacos não cozidos) são removidos e em seguida a pasta é lavada em filtros a vácuo, para a eliminação de todo licor negro aderente. A pasta segue para o branqueamento e o licor negro é transportado para a etapa de recuperação.

2.1.4 Branqueamento

O branqueamento é a penúltima etapa da cadeia produtiva para obtenção de celulose. Consiste de um tratamento físico-químico que visa melhorar as condições de alvura, limpeza e pureza química da celulose. O branqueamento consiste na etapa de deslignificação da celulose por meio de reagentes químicos como: peróxido de hidrogênio (H_2O_2), cloro (Cl_2), ozônio (O_3), dióxido de cloro (ClO_2), dentre outros, visando uma polpa celulósica de excelente alvura e menor degradação da celulose, preservando a resistência da fibra tanto quanto possível.

Assim, durante as fases de branqueamento, busca-se monitorar a resistência física das polpas, através de medidas do grau de polimerização da cadeia celulósica e da viscosidade.

O processo de branqueamento é feito em diferentes estágios. Cada estágio possui duas etapas principais: adição dos reagentes químicos e após a ação destes reagentes tem-se a etapa de lavagem da polpa em diferentes equipamentos tais como prensas e filtros rotativos.

2.1.5 Secagem

A secagem consiste em retirar a água da celulose, reduzindo seu percentual de 75 % para 50 % (em massa), aproximadamente. O produto seco é chamado folha de celulose e está pronto para ser comercializado. Caso o

produto desejado seja o papel, a pasta de celulose é encaminhada para as máquinas de papel.

2.1.6 Máquinas de papel

A celulose encaminhada para as máquinas de papel passa por etapas de retirada de impurezas e adição de produtos químicos, que conferem carga mineral do papel. Nesta fase o papel é prensado para retirada de água.

Carbonato de cálcio precipitado, caulim e amido são os principais componentes desta carga mineral. Outros produtos químicos também são utilizados no processo de fabricação de papel, cuja finalidade é proporcionar maior estabilidade às máquinas, limpeza e controle de qualidade.

2.1.7 Unidade de recuperação

O processo de recuperação química contribui substancialmente para a economia de uma fábrica de papel. É composto basicamente por um sistema de evaporação, no qual o licor negro é concentrado, caldeira, onde ocorre a queima de licor negro e caustificação, na qual o ocorre a formação de licor branco.

As funções desta unidade são:

- Recuperar os reagentes inorgânicos. Com a queima do licor negro na caldeira, os compostos de sódio presentes do licor negro são fundidos, formando o licor verde, que é enviado para o setor de caustificação onde ocorre a recuperação do hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), para serem reutilizados no processo de digestão, reduzindo assim o consumo de produtos químicos;
- Produzir vapor superaquecido, basicamente para geração de energia elétrica em um conjunto turbo-gerador e posterior uso como fonte de calor no processo industrial. Durante a combustão do licor negro, há liberação de energia através das reações de combustão do material orgânico presente no

licor. Esta energia é utilizada para aquecer água que passa por tubulações instaladas nas paredes da caldeira, gerando vapor de alta pressão (4,12 MPa). Através de turbinas, o vapor de alta pressão produzido é utilizado para gerar energia elétrica para o processo. Além disto, parte deste vapor é transformada em vapor de média (1,2 MPa) e baixa (0,6 MPa) pressão, que são utilizados em equipamentos como evaporadores, digestor, trocadores de calor, máquinas de papel entre outros.

- Reduzir a poluição. A queima do licor negro reduz a quantidade de efluentes para tratamento.

A seguir, faz-se uma descrição das unidades principais do sistema de recuperação: evaporação, caldeira e caustificação.

2.1.7.1 Evaporação

O licor negro proveniente do digestor contém normalmente de 13 a 18 % em massa de sólidos, sendo o restante água. Para recuperar a energia presente nos compostos orgânicos do licor negro, é necessário remover a maior parte da água presente nesse licor, denominado licor fraco.

Isto é feito por evaporação, que aumenta a concentração de sólidos do licor negro com o propósito de queimá-lo na caldeira de recuperação. Dependendo do processo utilizado, é possível obter um licor negro com concentração de 85 %. Na maioria dos processos Kraft a concentração está entre 65 % a 80 % de sólidos.

Vapor ou energia elétrica podem ser usados para gerar energia para evaporar a água do licor negro. Como geralmente existe quantidade suficiente de vapor de baixa pressão disponível em uma fábrica, a solução mais econômica, na maioria dos casos, é a evaporação múltiplo-efeito com vapor como fonte de energia.

O uso de recompressão de vapor é economicamente restrito para evaporação de licores com ponto de ebulição elevado. Recompressão de vapor

é viável principalmente para concentrar licor negro do processo Kraft com baixa concentração de sólidos.

2.1.7.1.1 Evaporadores

A maioria das fábricas tem utilizado atualmente evaporadores do tipo filme descendente, com placas ou tubos como elementos de aquecimento. Um diagrama esquemático de um evaporador de filme descendente equipado com placas aquecedoras é mostrado na Figura 2.2. Licor fraco é alimentado no lado de sucção da bomba de circulação a qual ejeta o licor para a distribuição.

A distribuição de licor assegura camadas uniformes nas superfícies dos elementos aquecedores. Enquanto o licor flui para baixo pela superfície quente por gravidade, a água é evaporada e a concentração do licor aumenta. O licor concentrado é coletado pelo reservatório na parte inferior do evaporador. O vapor gerado escapa da região entre as placas para outras seções externas do evaporador, e então procede para o separador de arraste, onde as gotículas líquidas (condensado) são retidas (Sixta, 2006).

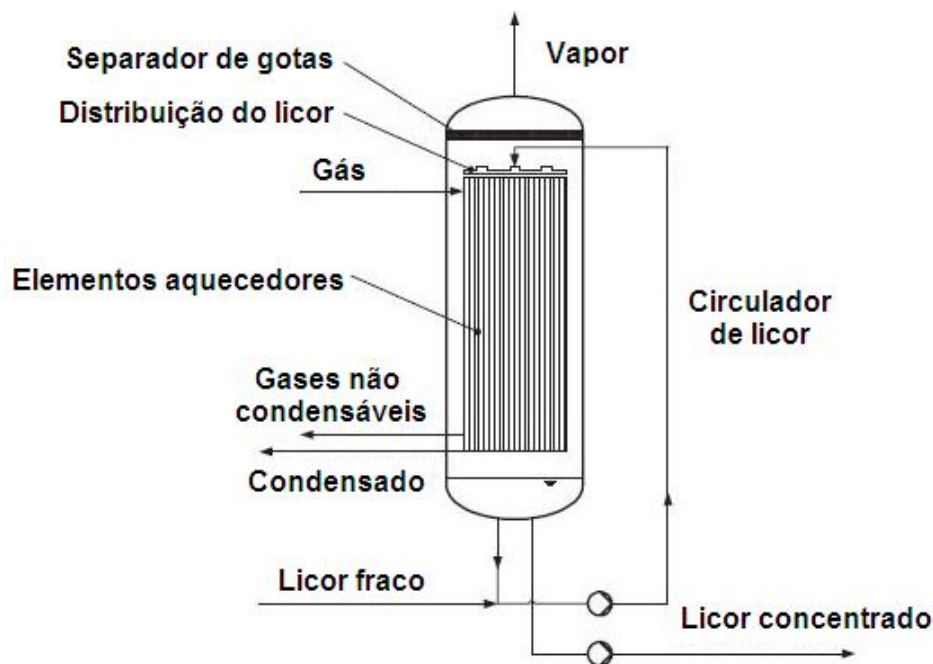


Figura 2.2. Evaporador de placas de filme descendente (Sixta, 2006).

O vapor, que realiza a evaporação no lado do licor, é condensado dentro das placas. O vapor pode ser vapor limpo ou vindo de outro lugar, como outro evaporador, por exemplo. Neste caso, o vapor geralmente contém gases que não são condensáveis sob as condições dadas, como metanol e compostos de enxofre reduzidos do licor negro.

Evaporadores são geralmente organizados em grupos para aumentar a economia, e para acomodar as grandes superfícies de troca térmica. Quando o licor negro é transferido de um evaporador para outro, o licor concentrado pode ser extraído separadamente pelo coletor do evaporador, ou reinserido pela bomba de circulação.

A extração separada do licor concentrado antes da diluição com licor fraco mantém o nível de concentração no evaporador relativamente baixo. Isto é muito útil quando há concentrações de sólidos altas, quando o aumento do ponto de ebulição pode reduzir consideravelmente a performance do evaporador.

Como a concentração aumenta durante a evaporação, incrustações nas superfícies de troca térmica dos evaporadores podem ser causadas pela precipitação de compostos orgânicos e inorgânicos do licor. Inorgânicos com a tendência de incrustar incluem carbonato de cálcio, carbonato de sódio, sulfato de sódio, silicatos ou oxalatos.

A incrustação piora em concentrações e temperaturas altas. Um alto teor de fibras no licor alimentado também acelera a incrustação. Incrustações reduzem a transferência de calor, e com isso a capacidade da planta de evaporação.

Incrustações devem ser removidas por:

- permuta entre evaporador de licor forte com evaporador de licor fraco;
- lavagem com condensado limpo;
- lavagem com produtos químicos (geralmente ácidos), ou hidroblastos.

Estágios com temperaturas e concentrações altas podem precisar de limpeza regular, enquanto estágios com temperaturas e concentrações baixas podem permanecer em atividade por meses sem precisarem de limpeza.

2.1.7.1.2 – Evaporação múltiplo-efeito

A ideia básica da evaporação múltiplo-efeito é reutilizar o vapor gerado em um estágio de evaporação no estágio subsequente, operando com pressões diferentes. Comparado com a evaporação único-efeito, apenas a fração de vapor limpo é necessária para a mesma quantidade de água evaporada.

Uma planta de evaporação múltiplo-efeito consiste de um número de evaporadores conectados em série, com vazões contra-corrente de vapor e licor.

Vapor vivo passa pelos elementos aquecedores do primeiro efeito e é condensado, ao evaporar a água do licor e produzir licor concentrado. A temperatura do licor neste efeito depende do vapor de baixa pressão disponível na fábrica, mas geralmente está entre 125-135°C.

O vapor liberado no primeiro efeito é condensado nos elementos aquecedores do segundo efeito numa temperatura um pouco menor. O vapor liberado do segundo efeito prossegue para o terceiro efeito e para o quarto, até o vapor do último efeito ser condensado no condensador de superfície entre 55-65°C. O vácuo necessário no último efeito é providenciado geralmente por uma bomba de vácuo de anel líquido.

Vapor condensado com graus diferentes de contaminação são provenientes do condensador de superfície e de todos os efeitos com exceção do primeiro. O vapor vivo condensado do primeiro efeito é coletado separadamente do vapor condensado para reuso como água de alimentação da caldeira.

A posição de alimentação do licor fraco em um sistema múltiplo-efeito depende da temperatura do licor fraco, do curso da temperatura sobre os efeitos, e de outras operações unitárias as quais podem ser combinadas com a evaporação. A Figura 2.3 mostra um sistema de evaporação múltiplo-efeito no qual o licor negro é alimentado no quarto efeito.

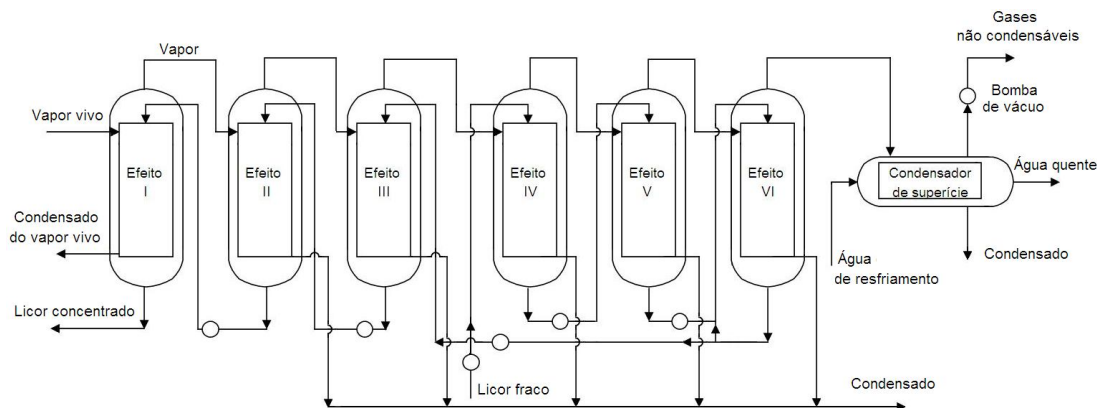


Figura 2.3. Esquema de um evaporador de seis efeitos

O vapor que vai para o último efeito contém a maioria dos compostos voláteis do licor negro. O condensado deste vapor, chamado condensado sujo, é encaminhado para o condensador de superfície. O condensado dos outros efeitos é menos contaminado. O condensado sujo é geralmente submetido ao “stripper” para a remoção de substâncias voláteis como metanol e componentes sulfúricos orgânicos.

Condensados limpos podem ser usados em qualquer lugar na fábrica ao invés de água limpa, na lavagem da polpa na planta de caustificação por exemplo.

Se a concentração do licor concentrado precisa ser aumentada para aproximadamente 75 % o aumento do ponto de bolha associado pode requerer o uso de vapor de média pressão no primeiro efeito.

O primeiro efeito – geralmente chamado de concentrador – geralmente incorpora dois ou três evaporadores devido a frequência maior de limpeza necessária nas temperaturas e concentrações elevadas. Outros efeitos podem também precisar de limpeza durante a operação ao longo do tempo.

Dependendo do procedimento de limpeza, arranjos podem ser feitos para permutação entre os evaporadores de um efeito, ou fazer um “by-pass” por um evaporador que estiver em limpeza.

Nos últimos estágios de uma evaporação múltiplo-efeito, a concentração de sólidos do licor negro muda pouco. Isto acontece por causa das grandes quantidades de água evaporada nas concentrações baixas.

A Figura 2.4 mostra a variação da concentração de água em função do teor de sólidos do licor negro de um sistema de evaporação cinco efeitos. Nota-se que o aumento da concentração de sólidos é de apenas 7 % entre os efeitos 5 e 4, entre os efeitos 2 e 1 o aumento é maior que 30 %.

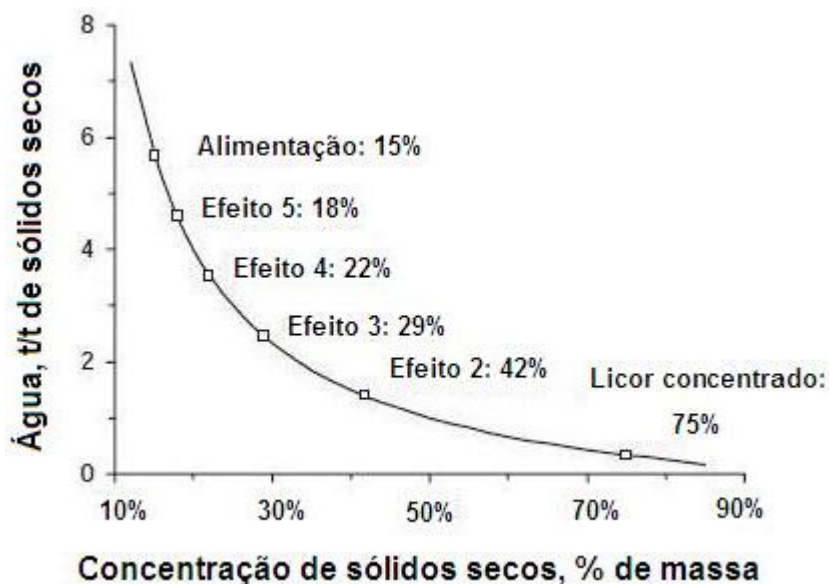


Figura 2.4. Quantidade de água no licor negro em função do teor de sólidos (Sixta, 2006).

Segundo Rao e Kumar (citado por Bhargava *et al.* 2008), um sistema de evaporação múltiplo-efeito consome em torno de 24-30 % do total de vapor necessário para uma grande fábrica de papel e celulose. Kam (citado por Johansson *et al.* 2009) afirma que aproximadamente um terço do consumo de vapor de uma fábrica de papel e celulose ocorre no sistema de evaporação.

A economia de vapor em um sistema de evaporação múltiplo-efeito depende principalmente do número de efeitos do sistema e da temperatura do licor fraco. Outros fatores que influenciam a economia, são, por exemplo o uso de energia residual contida em condensados por flash e procedimentos de limpeza para a remoção de incrustações.

Plantas de evaporação múltiplo-efeito típicas na indústria possuem de 5 a 7 efeitos e têm um consumo específico bruto de vapor entre 0,17 e 0,25 t de vapor por água evaporada (Sixta, 2006).

As unidades de evaporação que produzem licor negro altamente concentrado geralmente têm uma mistura de cinzas da caldeira de recuperação com produtos químicos para um licor intermediário antes do concentrador.

Os sólidos suspensos então atuam como sementes de cristalização para precipitação de sais no concentrador tornando as superfícies aquecedoras mais suscetíveis a incrustações. O licor com alta concentração de sólidos necessita de um tanque pressurizado para armazenagem à temperaturas entre 125-150 °C. O aumento da concentração de sólidos traz um número considerável de vantagens para a etapa seguinte que é a queima na caldeira.

2.1.7.2 Caldeira de Recuperação

A caldeira de recuperação do processo Kraft converte a energia química dos sólidos do licor negro para produzir vapor de alta pressão, além de recuperar os sais inorgânicos do licor negro e reduzir os sulfatos (SO_4^{2-}) para sulfetos (SO_3^{2-}).

Um coletor de vapor encaminha parte do vapor de alta pressão a uma unidade turbo-geradora, onde a energia desse vapor é transformada em energia elétrica para ser consumida em outras unidades da fábrica. Outra parte do vapor é encaminhada para turbinas nas quais serão geradas energia elétrica e vapores de média e baixa pressão. O vapor de média pressão é utilizado em caldeiras, equipamentos diversos no processo, sistema de aquecimento e soprador de fuligem. O vapor de baixa pressão é consumido nas máquinas de papel e evaporadores. Depois de passar pelo processo, este vapor retorna como condensado para o sistema de alimentação de água das caldeiras.

A caldeira de recuperação consiste principalmente de uma caldeira e diversos trocadores de calor, como ilustrado na Figura 2.5. O licor negro pré-aquecido é pulverizado na forma de spray, através bicos injetores, dentro da

caldeira. As gotas formadas pelos bicos injetores têm geralmente entre 2-3 mm de diâmetro. No caminho para o fundo da caldeira as gotículas primeiro secam rapidamente e então entram em ignição e queimam para formar cinzas.

Depois que as partículas de cinzas alcançam o leito de cinzas situado no fundo da caldeira, o carbono reduz o sulfato para sulfeto, formando gases de monóxido de carbono e dióxido de carbono.

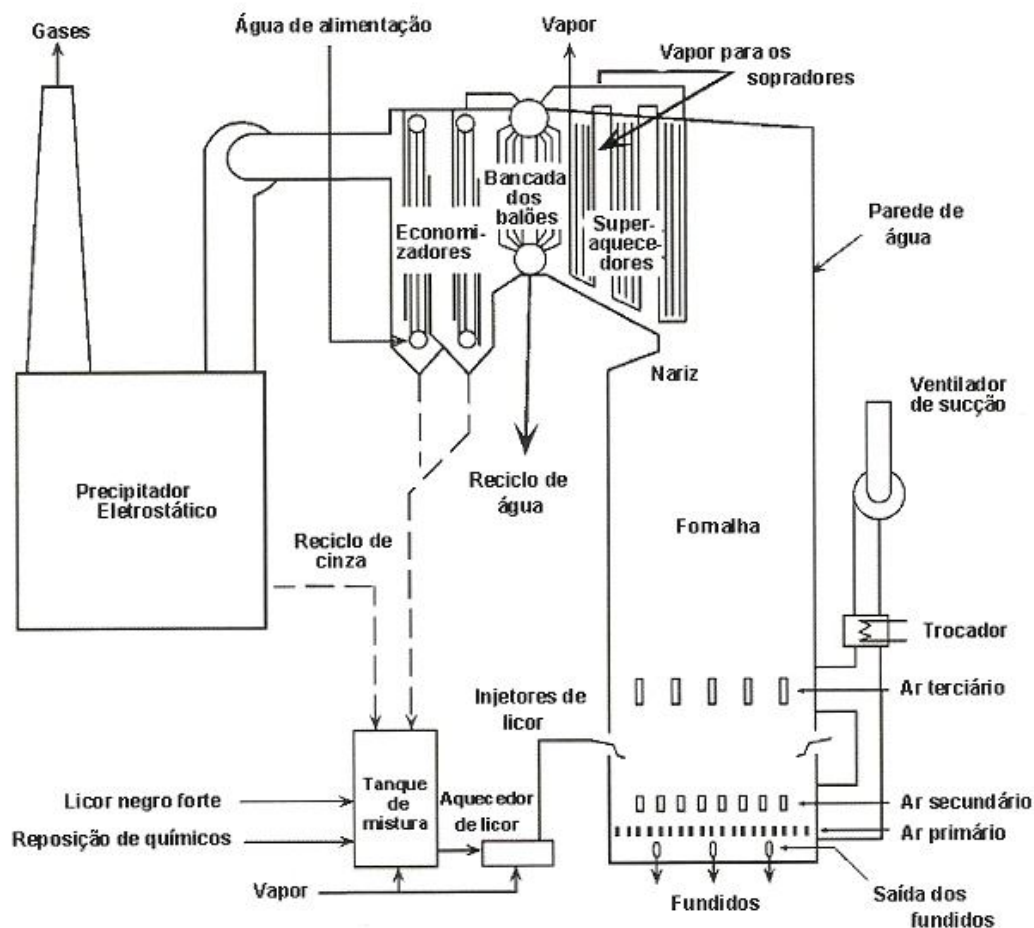


Figura 2. 5. Esquema de uma caldeira de recuperação (Saturnino, 2003)

A maior parte da matéria inorgânica do liquor negro constituirá um leito de material fundido (*smelt*), 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). O fundido líquido deixa a caldeira através de diversas válvulas de dreno.

O leito de material fundido constituído escorrerá para um tanque denominado Tanque de Dissolução onde, em contato com água se dissolverá, produzindo uma solução denominada Licor Verde.

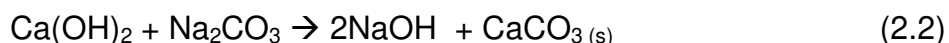
Após deixar a caldeira, o gás de combustão ainda carrega uma quantidade considerável de carga inorgânica em forma de cinzas. Um precipitador eletrostático realiza a retenção destas cinzas, impedindo que elas avancem para o ventilador de sucção. Estas cinzas são posteriormente readicionadas no sistema de evaporação.

2.1.7.3 Caustificação

A etapa da caustificação consiste em transformar o licor verde em licor branco. O licor verde é primeiramente estocado em um tanque para a retirada de impurezas em suspensão. A remoção destas impurezas aumenta a eficácia das etapas de caustificação e lavagem do licor.

A composição do licor verde é sulfeto de sódio (Na_2S) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). Como o Na_2CO_3 é um reagente inativo no cozimento, a sua caustificação envolve a adição de óxido de cálcio (CaO) ao licor verde para converter o carbonato de sódio em hidróxido de sódio (NaOH), que junto com o Na_2S produzirá o licor branco.

A reação de caustificação se processa em duas etapas, que estão mostradas nas Reações 2.1 e 2.2:



Inicialmente, o óxido de cálcio (CaO) reage com a água para formar o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). O hidróxido de cálcio reage com o carbonato de sódio para formar o hidróxido de sódio. O carbonato de cálcio (CaCO_3), também formado nesta reação, precipita e é separado do licor. O licor, neste ponto é denominado licor branco e é armazenado em um tanque para ser reutilizado no digestor (Cardoso, 1998).

O carbonato de cálcio é encaminhado ao forno de cal onde ocorre a recuperação da cal, pela reação:



O óxido de cálcio formado é apagado com água, para formar hidróxido de cálcio que é reutilizado na caustificação do licor verde.

2.2 Revisão bibliográfica

Para uma melhor compreensão deste trabalho é necessária a apresentação de uma revisão bibliográfica sobre os assuntos relevantes ao tema estudado, como as propriedades físico-químicas do licor negro e também conceitos relacionados à solubilidade de sais no licor e formação de incrustações. Essa revisão é apresentada no presente capítulo.

2.2.1 Licor negro

O licor negro do processo Kraft é uma complexa solução aquosa. Contém a maioria dos compostos orgânicos removidos da madeira durante a digestão, e compostos inorgânicos provenientes do licor branco ou formados na digestão, principalmente na forma de sais solúveis (Gullichsen e Fogelholm., 1990).

O licor negro é composto por lignina, reagentes, produtos químicos residuais, numerosos extrativos orgânicos da madeira, e outros constituintes produzidos por reações de fragmentação da lignina durante o processo de polpação (Singh e Anaya, 2006, Adams 1997).

O propósito da caracterização físico-química dos licores negros é obter informações sobre seus aspectos de qualidade e propriedades especiais. Estas análises poderão ser usadas principalmente para controle de processo, mas também para ensaios pilotos, pesquisa e desenvolvimento.

Na Figura 2.6 é possível ver um esquema gráfico da estrutura do licor negro. É possível perceber que a lignina é o agente ligante entre as fibras da madeira. Durante a operação de polpação, a lignina é fragmentada e os carboidratos são dissolvidos e convertidos em ácidos de baixa massa molar que compõem o licor negro (Cardoso *et al.*, 2009).

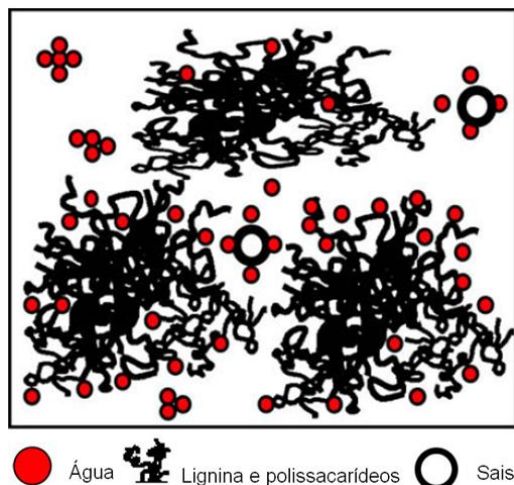


Figura 2.6. Estrutura do licor negro de alta viscosidade (Cardoso *et al.* 2009).

A concentração, massa e estrutura molar da lignina e dos polissacarídeos presentes no licor negro afetam fortemente seu comportamento reológico. A Figura 2.6 mostra, além da estrutura, um licor com alta viscosidade, pois possui altas concentrações de lignina e polissacarídeos. Estes dois compostos podem se agrupar em moléculas amorfas e volumosas com massa molar grande (Cardoso *et al.*, 2009).

Na Figura 2.7, é mostrado um licor negro com baixas concentrações de lignina e polissacarídeos, que resultam num licor com baixa viscosidade, uma vez que estes compostos podem se aglomerar em estruturas moleculares mais compactas e esféricas (Cardoso *et al.*, 2009).

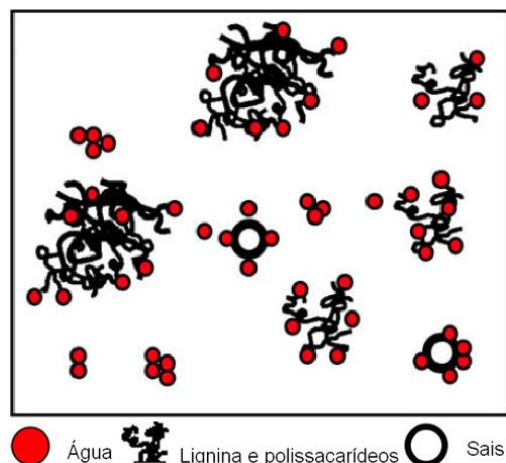


Figura 2.7. Estrutura do licor negro com baixa viscosidade (Cardoso *et al.*, 2009).

Entender a relação entre as propriedades físicas e químicas e o comportamento do licor negro é essencial para melhorar a eficiência dos ciclos de uma fábrica de papel e para o projeto de evaporadores e caldeiras de recuperação (Torniainen, 2007).

As propriedades físicas do licor são funções de sua composição química e determinam o comportamento do licor negro na unidade de recuperação (Adams *et al.*, 1997).

2.2.2 Propriedades físicas

Algumas propriedades físicas do licor negro exercem influência direta no processo de evaporação. Estas propriedades são: teor de sólidos secos, viscosidade, elevação do ponto de ebulição, massa específica e condutividade térmica (Thompson *et al.*, 2007). Dentre essas, optou-se nesse trabalho pela determinação do teor de sólidos secos, viscosidade e massa específica, que são as propriedades que reúnem as características de fácil obtenção e grau de importância para a formação de incrustações. Uma descrição mais detalhada sobre estas propriedades é mostrada a seguir.

2.2.2.1 Teor de sólidos secos

O teor de sólidos secos é normalmente definido pela razão da massa do licor negro depois de ser seco, pela massa antes de secar por um tempo determinado e temperatura específica, normalmente 105 °C (Torniainen, 2007).

A diferença de massa é devido à evaporação de água e, em menor quantidades, de outros compostos voláteis como metanol, terebentina e compostos de enxofre reduzidos. Para um grau menor, a perda de massa é compensada pela oxidação do sulfeto em tiosulfato (Sixta, 2006).

Portanto, a perda de massa não pode ser tomada como uma medida exata do teor de água da amostra original.

2.2.2.2 Massa específica

A massa específica do licor negro é predominantemente influenciada pela concentração de compostos inorgânicos, além de ser uma função não linear do teor de sólidos.

A massa específica do licor negro a 25° C pode ser determinada, para um teor de sólidos de 50 %, pela Equação 2.1 (Fricke. Citado por Sixta, 2006):

$$\rho_{25} = 997 + 649.Ts \quad (2.1)$$

na qual,

Ts: fração mássica de sólidos secos no licor negro.

ρ_{25} : massa específica do licor negro a 25 °C , em $\frac{kg}{m^3}$.

A influência da temperatura na massa específica do licor negro pode ser estimada pela Equação 2.2:

$$\frac{\rho_T}{\rho_{25}} = 1 - 3,69.10^{-4} . (T - 25) . 1,94 . (T - 25)^2 \quad (2.2)$$

na qual T é a temperatura em °C.

A massa específica de licor negro também pode ser determinada pelo método analítico de picnometria, que será apresentado no Capítulo 3.

2.2.2.3 Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade diretamente associada à capacidade de escoamento do fluido, sendo definida como a razão entre as forças cisalhantes aplicadas ao fluido, e a taxa de deformação que o fluido apresenta perante estas forças.

A viscosidade do licor negro é uma propriedade que desempenha um papel importante na operação de recuperação do processo Kraft. A viscosidade determina a potência necessária para as bombas, o coeficiente de transferência de calor nos evaporadores, a dispersão e a distribuição do tamanho das gotas do licor quando este é introduzido na caldeira (Ramamurthy *et al.*, 1993), além de ser um fator importante no consumo de energia da fábrica (Small e Fricke, 1985).

A espécie da madeira, condições de cozimento, teor e composição de sólidos, quantidade de sais de sódio, temperatura, grau de fragmentação da lignina e taxa de cisalhamento são fatores que influenciam a viscosidade do licor negro (Thompson *et al.*, 2007; Zaman e Fricke, 1994). Além disso, licores negros de polpa de madeiras moles geralmente têm viscosidades maiores que licores negros de madeira dura, sob as mesmas condições.

Segundo Zaman e Fricke (1996), constituintes diferentes do licor negro afetam a viscosidade de licores concentrados e têm um efeito importante nas propriedades de evaporação e combustão na caldeira de recuperação. Portanto, o conhecimento dos efeitos dos diferentes constituintes do licor negro na viscosidade com alto teor de sólidos é essencial para:

- evitar dificuldades que podem ocorrer na unidade de recuperação;
- definir procedimentos para diminuir a viscosidade de diferentes licores negros para melhorar suas propriedades de combustão;
- determinar a variação da viscosidade com a composição do licor.

Quando o licor negro possui teor de sólidos menor que 50 % o fluido comporta-se como newtoniano. Quando a concentração de sólidos é maior que 50 % os licores comportam-se como fluídos pseudoplásticos. (Cardoso, 1998). Este comportamento também é afetado pela diminuição de temperatura (Zaman e Fricke, 1994). Quando o licor negro está numa concentração de sólidos acima de 70 %, ele se comporta como um fluido pseudoplástico-tixotrópico (Sandquist, 1983).

Fluídos newtonianos têm a mesma viscosidade independentemente da taxa de cisalhamento aplicada. Fluidos pseudoplásticos apresentam diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Fluidos tixotrópicos são dependentes do tempo, apresentam uma diminuição da viscosidade sobre uma taxa de cisalhamento constante.

Os custos de energia e regulamentações ambientais tornam necessário que o licor negro seja queimado com a maior concentração de sólidos possível (Söderhjelm em Roberts *et al.* 1996). Queimar o licor negro com um alto teor de sólidos melhora a eficiência energética do processo Kraft (Boone em Roberts *et al.* 1996), reduz a emissão de SO₂ (Ryham e Nikkanen em Roberts *et al.* 1996) e aumenta a viscosidade.

A viscosidade do licor negro aumenta exponencialmente com o teor de sólidos, quando este se encontra com no mínimo 60 %. Este aumento causa problemas no processamento para a indústria de papel por ser um fator limitante no processo Kraft (Roberts *et al.*, 1996). Uma relação entre teor de sólidos e viscosidade a baixa taxa de cisalhamento é mostrada na Equação 2.3 (Frederick em Adams, 1997).

$$\log\left(\frac{\eta_l}{\eta_a}\right) = \left(\frac{\frac{T_s \cdot 373}{T}}{0,679 - 0,656 \cdot \frac{T_s \cdot 373}{T}} \right) \quad (2.3)$$

na qual:

η_l : viscosidade do licor negro (em Pa.s); η_a : viscosidade da água (em Pa.s);

Ts: fração mássica do teor de sólidos do licor negro; T: temperatura (em K).

Estudos demonstraram que tanto frações de lignina (Small e Fricke, 1985) e de polissacarídeos (Söderhjelm em Roberts *et al.* 1996) podem ser responsáveis pelo aumento exponencial na viscosidade do licor negro. Polissacarídeos até mesmo em concentrações baixas podem causar viscosidade alta. Isto ocorre porque estes polímeros adotam uma geometria espiralada expandida, enquanto as moléculas de lignina dissolvidas adotam uma estrutura esférica compacta (Torniainen, 2007).

A viscosidade do licor negro é dominada pela massa molar e concentração da lignina (Small e Fricke, 1985). Segundo Söderhjelm (em Roberts *et al.* 1996), há uma grande diminuição na viscosidade do licor negro quando a porção de lignina é removida por ultrafiltração.

Licor negro com viscosidade alta não flui bem, produz gotas grossas, e resulta em maior e mais camadas de cinza. Licor negro com viscosidade baixa, por outro lado, tende a produzir poucas camadas de cinza e gotas finas que podem facilmente ser arrastadas pelo gás de combustão. (McCabe *et al.*, 2007).

Se uma fábrica não é equipada com um sistema pressurizado para tratamento de licor, em que temperaturas altas podem ser utilizadas para reduzir a viscosidade, um método de redução de viscosidade pode ter que ser empregado a fim de facilitar o aquecimento de licor com alto teor de sólidos (Thompson *et al.*, 2007).

Métodos como tratamento térmico (Söderhjelm em Roberts *et al.* 1996) e oxidação (Milanova e Dorris em Roberts *et al.* 1996) foram desenvolvidos e são constantemente empregados para reduzir a viscosidade do licor negro para ser possível a obtenção de licor com alto teor de sólidos.

No processo de tratamento térmico, o licor é concentrado por evaporadores múltiplo efeitos e aquecido numa temperatura elevada por um período extenso de tempo (ex.: 140° C por 2 horas) (Söderhjelm em Roberts *et al.* 1996). Este procedimento resulta num decréscimo irreversível na viscosidade devido à degradação das cadeias de polímeros presentes no licor (Ryham e Nikkanen em Roberts *et al.* 1996).

No processo de oxidação, o licor negro é exposto ao ar para converter sulfetos em tiossulfatos (Milanova e Dorris em Roberts *et al.* 1996), desta forma diminuindo a viscosidade através da redução na concentração de álcali residual. Entretanto, este decréscimo de viscosidade é reversível, isto é, adição de álcalis após a oxidação do licor faz este retornar à sua viscosidade original (Roberts *et al.*, 1996).

Zaman e Fricke (1996) realizaram uma pesquisa sobre o efeito da concentração de sólidos, temperatura e composição química na viscosidade a cisalhamento zero do licor negro concentrado. Viscosidade a cisalhamento zero é o nome dado quando taxas de cisalhamento muito baixas são aplicadas a um fluido pseudoplástico, fazendo que este se comporte similarmente como fluido newtoniano.

Eles mostraram a viscosidade do licor negro como uma função tanto da concentração quanto da temperatura. Pode-se ver isto na Figura 2.8, que representa a viscosidade a cisalhamento zero como uma função da concentração de sólidos em duas amostras diferentes.

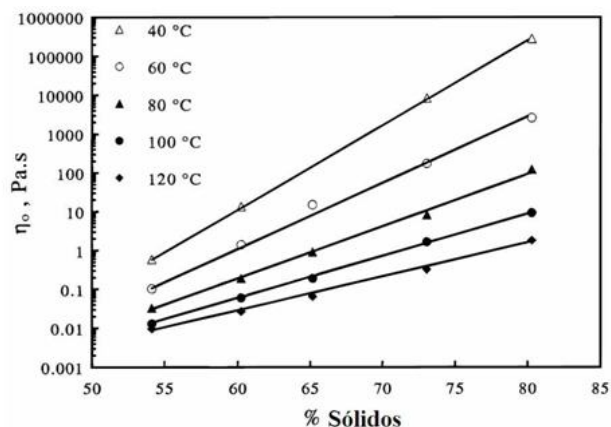


Figura 2.8. Viscosidade a cisalhamento zero em função da concentração de sólidos em temperaturas diferentes (Zaman e Fricke. 1996).

De acordo com a Figura 2.8, a uma temperatura fixa, existe mudança na viscosidade entre 2-6 ordens de magnitude com o teor de sólidos aumentando

de 55 % para 80 %. Os efeitos de teor de sólidos na viscosidade são mais significantes a baixas temperaturas.

Ao relacionarem a viscosidade a cisalhamento zero dos licores negros com o teor de íons de sódio, observaram que com um aumento destes, a viscosidade tem um decréscimo significativo.

Esta relação está indicada na Figura 2.9, na qual a viscosidade a cisalhamento zero a 80 % de sólidos e 120 °C está em função da concentração de íons de sódio para quatro licores com álcali efetivo e sulfidez diferentes.

O nível de decréscimo de viscosidade pela adição de íons de sódio depende da concentração de outros constituintes do licor negro. Para licores que correspondem a altos níveis de sulfidez, existe um baixo decréscimo na viscosidade a baixas concentrações de íons de sódio e então haverá uma queda brusca na viscosidade com o aumento da concentração de íons de sódio no licor.

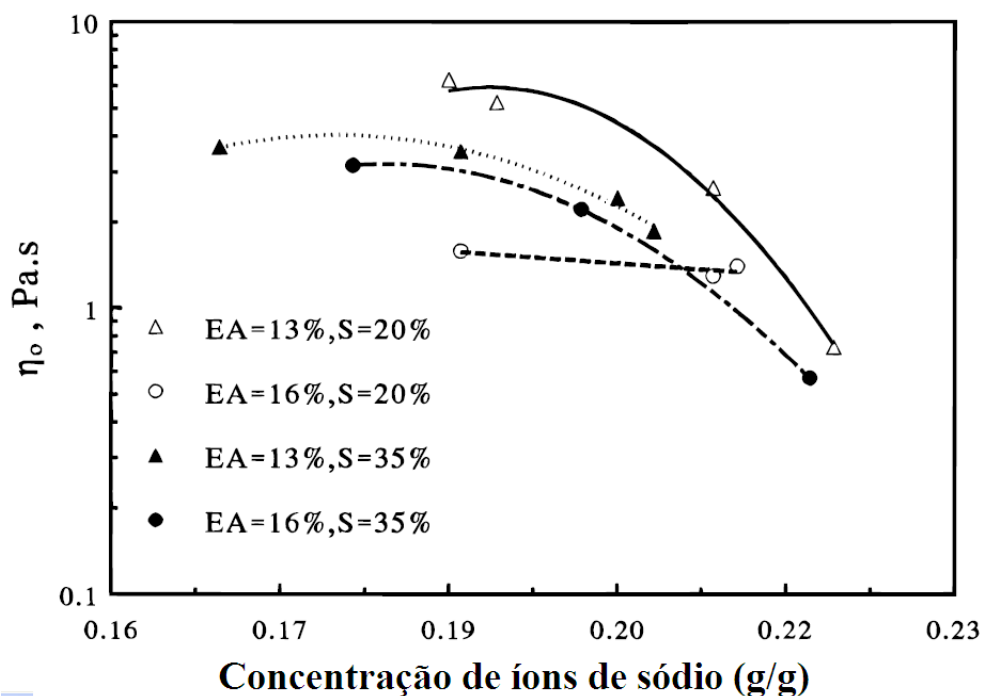


Figura 2. 9. Viscosidade a cisalhamento zero como função de íons de sódio a 80 % de sólidos e 120 °C. (Zaman e Fricke. 1996)

A adição de hidróxido de sódio no licor fragmenta a lignina (Lindström in Zaman e Fricke, 1996), e portanto reduzirá a viscosidade do licor. Além disto,

um aumento na concentração de íons de sódio ajuda na dissociação física da lignina para formar hidroxilas fenólicas ionizadas e grupos carboxilas que manterão a lignina na solução (Hermans e Grace in Zaman e Fricke, 1996) e, como consequência, a viscosidade do licor abaixará.

Para os licores negros analisados por Zaman e Fricke (1996), a viscosidade a cisalhamento zero mostrou um aumento significativo com o aumento da concentração de íons sulfito. Esta relação é mostrada na Figura 2.10, na qual viscosidades newtonianas de licores com 70 % de sólidos e 120 °C estão em função de íons sulfito em níveis diferentes de alcalinidade e sulfidez.

Pode-se perceber que o aumento na viscosidade é mais significativo para licores cujo cozimento possui ambos os níveis de álcali efetivo (13 %) e sulfidez (20 %) baixos, ou que possui ambos os níveis de álcali efetivo (16 %) e sulfidez (35 %) altos.

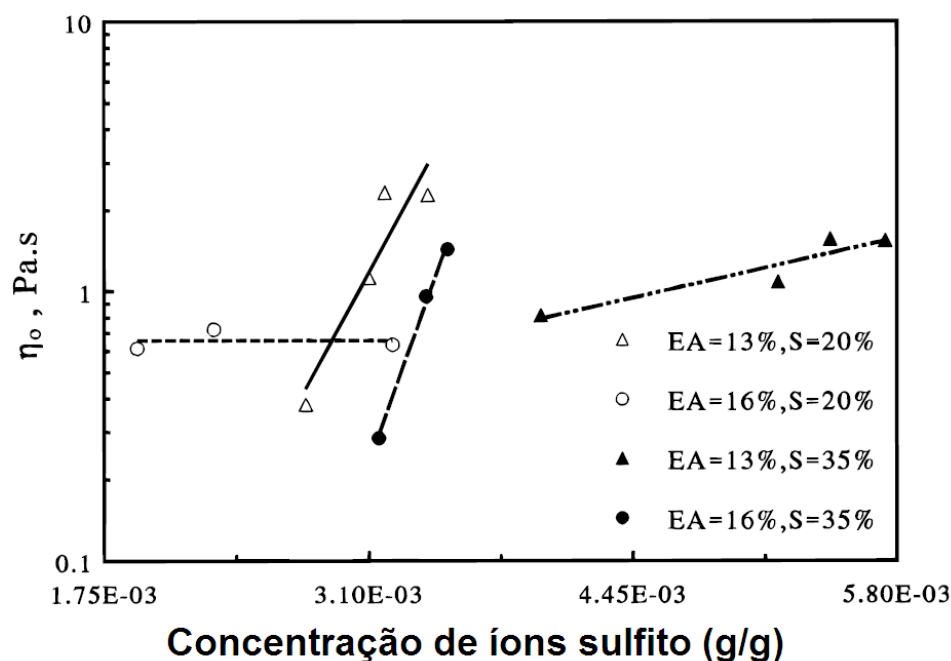


Figura 2.10. Viscosidade a cisalhamento zero como função de íons sulfito a 70 % de sólidos e 100°C. (Zaman e Fricke. 1996)

A influência de carbonatos na viscosidade a cisalhamento zero também foi verificada. Podemos ver na Figura 2.11, a qual mostra a viscosidade de licores

com 80 % de sólidos e 120 °C com diferentes níveis de alcalinidade e sulfidez. Como pode ser observado nesta figura, o comportamento da viscosidade de licor negro com alto teor de sólidos em relação a concentração de íons carbonato varia com o nível de álcali efetivo e sulfidez.

Em níveis baixos de alcalinidade (13 %) a viscosidade aumenta com o aumento da concentração de íons carbonato. O aumento na viscosidade é mais significativo em baixos níveis de sulfidez. Em níveis altos de alcalinidade (16 %), a viscosidade decresce com o aumento da concentração de íons carbonato. A taxa de decréscimo é maior quando os níveis de sulfidez são maiores.

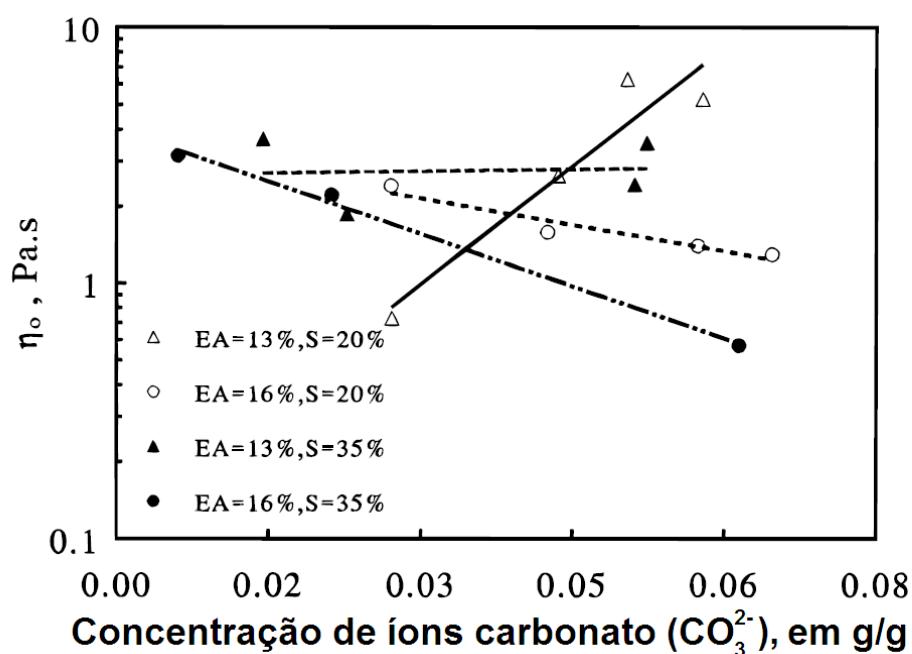


Figura 2.11. Viscosidade a cisalhamento zero como função de íons sulfito a 80 % de sólidos e 120 °C. (Zaman e Fricke. 1996)

Zaman e Fricke (in Zaman *et al.*, 1996), ao medir a viscosidade cinemática do licor negro com baixo teor de sólidos (≤ 50), observaram que existe um pequeno decréscimo na viscosidade com o aumento da concentração de íons carbonato.

Entretanto, os resultados com licores com alto teor de sólidos indicam que carbonatos podem tanto aumentar ou diminuir a viscosidade do licor negro, dependendo do nível de álcali efetivo e sulfidez.

Para uma melhor compreensão do licor negro, serão apresentadas informações sobre suas propriedades químicas.

2.2.3 Composição Química do licor negro

A composição química do licor negro depende da espécie e idade da madeira, do teor de água presente, das condições e rendimento do processo de polpeamento, além da forma como o licor é transformado de fraco à forte na etapa de evaporação (Orsa *et al.*. Citado por Johansson *et al.*, 2009).

O licor negro é constituído por cerca de 60 % de matéria orgânica e 40 % de matéria inorgânica em base seca (Sricharoenchaikul *et al.*, 2003). O material orgânico é proveniente da madeira e consiste principalmente de uma mistura de fragmentos da lignina com ácidos carboxílicos alifáticos (Sixta, 2006). Os fragmentos da lignina, cuja maior parte possui massa molar alta, são um produto da reação da lignina com os reagentes de cozimento (Stefanov e Hoo, 2003). Os ácidos carboxílicos alifáticos formados possuem massa molar baixa, e são originados dos carboidratos da madeira, celulose e hemicelulose (Johansson, 2009).

O licor negro também contém carboidratos, os quais geralmente estão presentes como polímeros ou oligômeros, ambos em formas dissolvidas e coloidais (Orsa *et al.*, em Johansson *et al.*, 2009). Segundo Lisboa (2004), o licor negro do processo Kraft com *Eucalyptus globulus* contém quantidades substanciais de polissacarídeos dissolvidos. Estes representam 20 % do total de polissacarídeos dissolvidos ou degradados da madeira.

O teor de celulose da madeira varia entre 40 e 50 % em massa e o teor de lignina é composta por entre 15 e 25 % em massa, enquanto que a hemicelulose varia de 15 a 25 % em massa (Blanchette *et al.*. Citado por Popescu, 2009).

Madeiras macias (*softwoods*) possuem maiores concentrações de lignina, cerca de 5-10 % a mais do que em madeiras duras (*hardwoods*), porém possuem menos hemicelulose. Mas a quantidade de celulose é a mesma, de

40-50 %. Fatores como clima e composição do solo também alteram a composição da madeira (Blanchette *et al.*, em Popescu, 2009).

A Tabela 2.1 apresenta a análise elementar do licor negro em função do tipo de madeira utilizada e da localização da fábrica. Esta análise corresponde ao percentual em massa de cada elemento químico presente em sua composição em base seca.

Tabela 2. 1. Composição típica dos compostos orgânicos presentes nos licores negros provenientes de madeiras do tipo *softwood* e *hardwood* da América do Norte.

Principais componentes (sem os extrativos)	<i>Softwood</i>	<i>Hardwood</i>
Lignina	29 %	21 %
Hemicelulose	28 %	34 %
Celulose	43 %	45 %
Extrativos	≅ 10 %	2 - 3 %
Composição dos extrativos		
Resinas ácidas	42 %	-
Ácidos graxos livres	12 %	19 %
Gorduras	35 %	55 %
Substâncias não saponificáveis	11 %	24 %

Fonte: Frederick (citado por Adams, 1997)

A parte inorgânica do licor negro é constituída principalmente por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), que são provenientes do licor branco, além de carbonato de sódio (Na₂CO₃) que é formado durante a digestão e outros sais minerais naturais da madeira (Stefanov e Hoo, 2003).

A composição aproximada de compostos orgânicos e inorgânicos do licor negro de bétula e pinus do processo Kraft é mostrado na Tabela 2.2.

Cardoso *et al.* (2009), realizaram uma análise elementar do licor negro produzido no Brasil e compararam com dados de licores de outros países. Eles observaram que o licor negro de eucalipto, proveniente das indústrias do Brasil, possui teores mais elevados de sódio, potássio, cloro, de matéria orgânica e lignina e menor massa molar de lignina quando comparados com licores provenientes de países do hemisfério norte. Estes resultados são mostrados na Tabela 2.3.

A análise elementar fornece resultados importantes para identificar algumas propriedades dos licores, por exemplo, licores com alto poder calorífico

tendem a apresentar um alto percentual de carbono e baixos teores de oxigênio e de sódio.

Tabela 2. 2. Composição da matéria seca do licor negro do processo Kraft de pinus e bétula. Valores em % de matéria seca.

Componentes	Pinus	Bétula
Lignina	33	27
Ácidos carboxílicos alifáticos	31	32
Outros orgânicos	8	12
Inorgânicos	28	29
Sódio de produtos orgânicos	12	12
Compostos inorgânicos	16	17

Fonte: Sixta (2006)

Tabela 2. 3. Composição química elementar de licores negros provenientes do processo Kraft e soda de origens distintas.

Tipo de madeira processada	Localização da indústria	Composição Elementar Percentual em Base Seca (%)							
		C	H	N	Na	K	S	Cl	Si
Hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i>	Brasil/ Fábrica A (processo Kraft)	30,8	3,6	0,01	21,8	1,8	3,7	4,5	0,1
	Brasil/ Fábrica B (processo Kraft)	35,2	3,7	-	21,2	2,1	3,0	4,3	-
	Brasil/ Fábrica C (processo Kraft)	29,6	3,6	-	18,7	2,2	4,4	2,6	-
	Brasil/ Fábrica D (processo Kraft)	34,8	3,4	0,04	18,3	2,1	3,6	3,2	-
	Brasil/ Fábrica E (processo Kraft)	32,3 ± 0,3	3,1 ± 0,1	0,04 ± 0,1	23,5 ± 3,2	1,8 ± 0,3	4,9 ± 0,5	2,2 ± 0,3	-
Plantas Fibrosas/ <i>Bambusa vulgaris</i>	Brasil/ Fábrica F (processo Kraft)	35,4	3,6	0,30	19,3	3,3	0,2	1,3	3,8
Softwood/ <i>Pinus sylvestris</i> and <i>Pinus caribaea</i>	Escandinávia e América do Norte (processo Kraft)	33,9 a 35,8	3,3 a 3,6	0,06 a 0,07	17,2 a 19,8	1,4 a 2,2	4,6 a 5,7	0,3 a 0,9	-
Hardwood	Escandinávia (processo Kraft)	33,2	3,3	0,08	20,8	2,6	5,2	0,3	-
Hardwood/ <i>Eucalyptus</i>	América do Norte (processo Kraft)	37,3	3,6	0,09	17,3	1,8	3,4	1,6	-
Plantas Fibrosas/ Palha	América do Sul (processo soda)	39,1	4,5	1,0	8,8	4,1	0,8	3,5	0,23

Fonte: Cardoso *et al.* (2009)

Nota-se que licor negro possui variações na sua composição. Estas variações são causadas pela variação da composição da matéria prima utilizada, árvores de eucalipto. Além disto, a variação da composição do licor branco e a sua quantidade utilizada na etapa de polpação também influenciam significativamente a composição do licor negro.

Estas mudanças de variação tornam o comportamento do licor negro bastante específico. Portanto, as propriedades físico-químicas de uma amostra de licor negro podem ser diferentes se comparadas com propriedades de outro licor negro.

2.2.3.1 Teor de carbonato de sódio

Segundo Grace et al. (citado por Green e Hough, 1992) o carbonato de sódio corresponde de 6,6 % a 12,3 % do material inorgânico do licor negro seco.

Zaman et al. (1996) analisaram os sólidos de três licores negros e encontraram as concentrações de carbonato de sódio de $2,89.10^{-2}$, $6,56.10^{-2}$ e $6,02.10^{-2}$, em g/g de sólidos.

Bhargava et al. (2008) encontraram em licores negros fracos de fábricas indianas a concentração de carbonato de sódio na faixa de 6-15 gramas por litro.

Na Tabela 2.4, encontram-se as porcentagens de sais de sódio nos licores branco, negro e verde (Kocurek et al., 1989).

Tabela 2. 4. Porcentagens de sais de sódio dos licores branco, negro e verde (Kocurek et al., 1989).

Composto	Licor Branco % total	Licor negro % total	Licor verde % total
NaOH	53	6	8
Na ₂ S	21	19	52
Na ₂ CO ₃	15	36	60
Na ₂ SO ₃	3	9	3
Na ₂ SO ₄	5	13	6
Na ₂ S ₂ O ₃	3	16	3

A Tabela 2.5 mostra as concentrações de Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ e Na_2S obtidas por Schmidl e Frederick (1998) e por Grace (1974-1975).

Tabela 2. 5. Teor de sais de sódio do licor negro (Schmidl e Frederick, 1998)

Composto	Schmidl e Frederick			Grace (1974-1975)		
	Média	Desvio-padrão	Faixa	Média	Desvio-padrão	Faixa
Na_2CO_3 *	10,00	2,6	4,77 - 14,5	8,7	1,45	6,6 12,3
Na_2SO_4 *	6,03	4,18	1,94 - 16,1	3,2	1,5	0,9 8,3
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$	2,49	1,67	0,51 - 6,33			
Na_2S *	0,79	0,92	0,06 - 2,97			

* Dados em porcentagem de sólidos secos

Além das características físicas e químicas do licor negro, um estudo mais específico sobre a solubilidade dos sais de sódio do licor negro e a incrustação causada por eles em evaporadores é essencial para a realização deste trabalho.

2.2.4 Solubilidade do licor negro

O Na_2CO_3 resulta da caustificação incompleta de licor verde e o Na_2SO_4 é utilizado como make-up em vários locais do processo de recuperação. Na caldeira o Na_2SO_4 é reduzido para Na_2S e quando sua redução é incompleta, ele permanece no processo.

O licor negro possui elementos que incrustam nas superfícies de transferência de calor durante a evaporação.

A incrustação nos evaporadores de licor negro é um problema crônico em muitas fábricas de papel. Existem pelo menos seis compostos ou grupos de compostos no licor negro que podem contribuir para a incrustação durante a evaporação (Adams, 2001):

- 1 – Sais de sódio, principalmente Na_2CO_3 e Na_2SO_4 ;
- 2 – Compostos de Cálcio, na forma de CaCO_3 ou pirsonita.
- 3 – Alumínio e Silício;

- 4 – Fibras de celulose;
- 5 – Sabão do licor negro;
- 6 – Lignina

Cada um destes compostos possui um mecanismo particular próprio para incrustação, exigindo procedimentos diferentes para evitar ou amenizar seus efeitos. Os sais de sódio são os compostos mais comuns de incrustarem nos evaporadores.

Entender a solubilidade e o comportamento destes sais de sódio no licor negro é uma etapa essencial para controlar ou tentar evitar o problema das incrustações.

A incrustação em evaporadores ocorre se o licor negro estiver concentrado acima do limite de solubilidade de Na_2SO_4 e Na_2CO_3 (Grace, 1975. Citado por Frederick *et al.*, 2004). Grace (1975) chamou esta concentração de ponto crítico de sólidos para a formação de incrustação solúvel. Quando o limite de solubilidade é excedido, os sais precipitam.

O limite de solubilidade é o limite termodinâmico para a quantidade de soluto que pode ser dissolvida no equilíbrio. A solubilidade depende dos solutos específicos, solventes e temperatura (Frederick, 1998).

A Figura 2.12 mostra um método gráfico para a determinação dos pontos críticos de sólidos do licor negro.

Grace (1975) também identificou que nos evaporadores LVT, a incrustação era causada pelo sal duplo burqueíta, de composição $2\text{Na}_2\text{SO}_4.\text{Na}_2\text{CO}_3$, quando o limite de solubilidade deste sal era excedido.

Nos evaporadores “*falling film*”, a incrustação solúvel na forma de burqueíta ($2\text{Na}_2\text{SO}_4.\text{Na}_2\text{CO}_3$) ainda é comum, além de misturas de burqueíta e Na_2CO_3 (Verril, 2002). Os fatores que mais contribuem para a solubilidade da burqueíta são: sódio efetivo, razão da concentração mássica de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ e teor de sólidos do licor negro (Rosier, 1997).

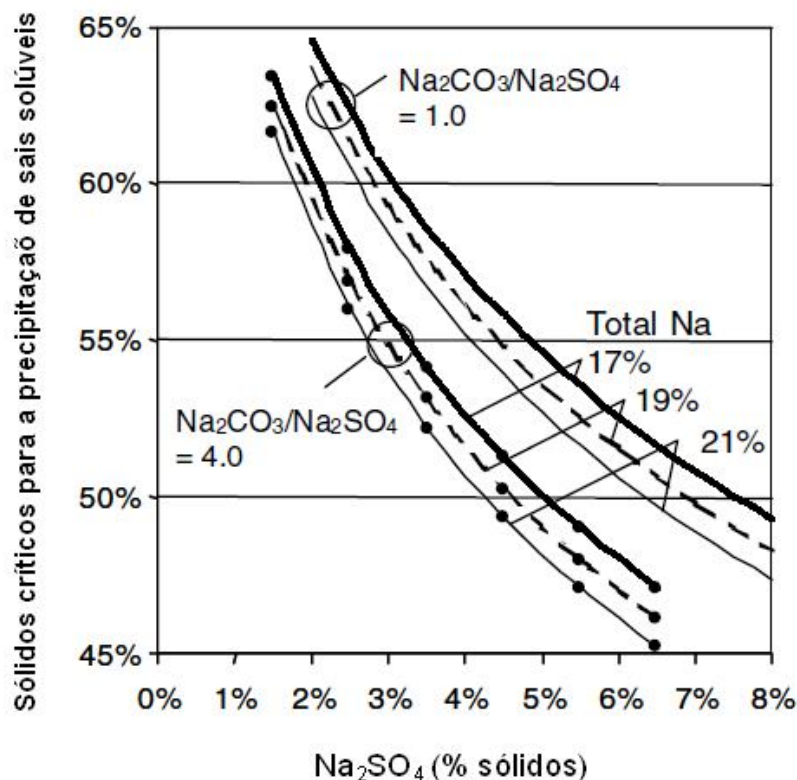


Figura 2.12. Sólidos críticos para a precipitação inicial de sais de sódio em licor negro (Adams, 2001).

Em 1998, Frederick e colaboradores identificaram a presença de um sal duplo cuja composição é $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. Este sal causa incrustação solúvel nos evaporadores, e em soluções aquosas é estável somente acima de 115°C (Bayuadri, 2006). Neste trabalho, este sal será chamado de bicarbonato.

A burqueíta pode ser um sal composto com a seguinte composição: $n\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, onde $1,4 \leq n \leq 2,2$. De forma semelhante, o bicarbonato pode ter composição de $m\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, onde $1,6 \leq m \leq 2,2$ (Frederick *et al.*, 1994).

DeMartini e Verril (2005) fizeram experimentos em uma solução aquosa de Na_2CO_3 e Na_2SO_4 entre as temperaturas de 115°C a 145°C e perceberam que o bicarbonato possui solubilidade inversa nesta faixa, porém seu valor é menor que o da burqueíta. Solubilidade inversa é quando a solubilidade diminui com o acréscimo de temperatura.

Suren (Citado por Chen, 2003) encontrou que uma concentração de sólidos de aproximadamente 48 % é o ponto de início da formação de incrustação para licor negro típico.

O limite de solubilidade dos sais pode ser excedido se o licor negro é aquecido para produzir uma alta concentração de sólidos, quando isto acontece, a solução é chamada supersaturada. O resultado disto será a precipitação de sais na solução e nas superfícies de transferência de calor, levando a uma diminuição do coeficiente de transferência de calor (Frederick, 1998).

Quando uma solução torna-se supersaturada, uma fase sólida de composição definida começa a coexistir com a solução. Numa solução supersaturada, ocorre o crescimento de cristais e depósitos cristalinos, mas isto não ocorre em soluções saturadas (Frederick, 2004).

Enquanto uma solução está supersaturada, ela pode ser mantida estável até certo limite, chamado limite metaestável. A Figura 2.13 ilustra a solubilidade e limites metaestáveis para soluções de Na_2CO_3 e Na_2SO_4 em água. A região entre a solubilidade e limites metaestáveis é conhecida como região metaestável.

Quando uma solução é concentrada até o limite metaestável, uma nucleação primária de cristais ocorre espontaneamente. O limite metaestável depende da taxa de solvente removido, da presença de compostos dissolvidos ou partículas suspensas diferentes das que cristalizam e impurezas (Frederick et al., 2004).

Nucleação é a precipitação inicial do material dissolvido. Existem três principais formas de ocorrer: 1 - Nucleação primária homogênea; 2 - Nucleação primária heterogênea; 3 - Nucleação secundária por contato entre cristais (Adams, 2001).

A nucleação primária ocorre quando o limite metaestável é excedido. Neste ponto, um grande número de pequenos cristais se forma muito rápido, e a concentração do soluto dissolvido diminui para abaixo do limite metaestável (Frederick et al., 2004).

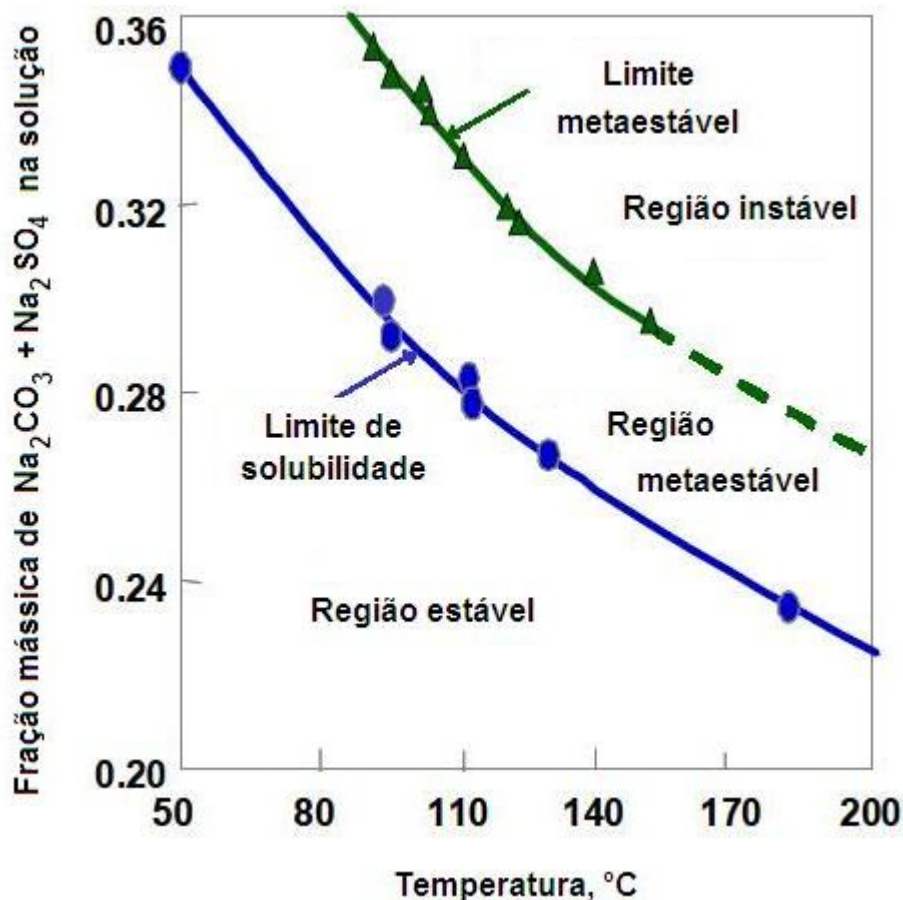


Figura 2.13. Relação da solubilidade e limite metaestável com a temperatura em uma solução aquosa de Na_2CO_3 e Na_2SO_4 (Shi e Rousseau. Citado por Verrill, 2005)

Quando a nucleação primária é homogênea, ocorre a união de várias moléculas de sal formando um grupo termodinamicamente estável. Isto requer muitas moléculas e resulta em um núcleo sub-micro de sal precipitado. Nucleação homogênea ocorre na maior parte do líquido e produz pequenos núcleos individuais (Adams, 2001).

Quando a nucleação primária é heterogênea, os sais precipitam numa superfície e formam uma cobertura de depósito de estrutura cristalina nesta superfície. Os sais podem precipitar em outros cristais existentes, ou em outros materiais, como detritos e poeira, ou nas superfícies do equipamento. Nucleação heterogênea produz uma cobertura ou depósito existente nas superfícies. Este é o mecanismo da deposição (Adams, 2001)

A nucleação secundária resulta de colisões entre os cristais existentes, formando um pequeno núcleo deslocado da superfície. Também pode ocorrer da colisão dos cristais com as superfícies do equipamento. A nucleação secundária produz cristais mais lentamente e mais estáveis (Frederick et al., 2004, Adams, 2001).

Segundo Adams (2001), independente do mecanismo real, o contacto energético de cristais existentes com superfícies resulta na formação de núcleos, e este é o principal método de nucleação para a maioria dos processos de cristalização.

Além disto, após a formação dos núcleos por qualquer um destes métodos, a supersaturação do liquor causa depósito de materiais adicionais nos cristais já depositados, aumentando o tamanho destes. Devido ao alto grau de supersaturação dos sais de licor negro durante a evaporação, o principal método de nucleação é a heterogênea.

A Figura 2.14 mostra um diagrama geral da concentração de sais em solução aquosa necessárias para cada método de nucleação, comparado com a curva de saturação. Percebe-se nesta figura, que a nucleação por contato exige o menor grau de supersaturação, enquanto que a nucleação homogênea requer o maior grau de supersaturação.

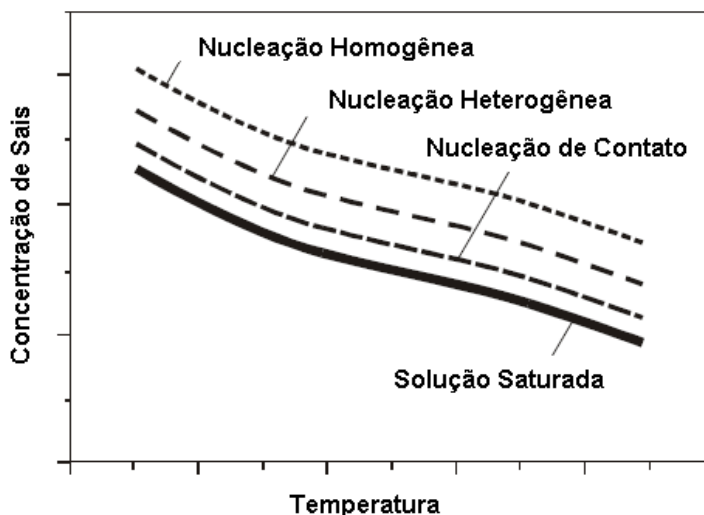


Figura 2.14. Concentrações necessárias de sais para os mecanismos de nucleação (Adams, 2001).

Como a solubilidade de sais no licor negro é próxima da solubilidade dos mesmos sais em água, estes dados de supersaturação para água são razoáveis para o licor negro (Adams, 2001).

Uma vez que os cristais são formados, eles continuarão a crescer enquanto a solução permanecer supersaturada. Eles deixarão de crescer e começarão a se dissolverem novamente, de forma lenta, numa solução cuja concentração está abaixo do limite de solubilidade (Frederick et al., 2004).

Três condições são necessárias para a formação de incrustação em evaporadores: supersaturação de sais, cinética da cristalização e condições da superfície (Ouderkirk, 2009).

A natureza das incrustações nos evaporadores consiste primariamente da solubilidade de compostos inorgânicos como burqueíta, sulfato de sódio, carbonato de sódio (Golike et al., 1998) e bicarbonato, o qual, de acordo com Euhus (2003), é o maior responsável pela formação de incrustação solúvel durante a evaporação de licor com alto teor de sólidos.

O problema da incrustação está relacionado com o aumento da razão de Na_2CO_3 dissolvido para Na_2SO_4 dissolvido, quando o licor negro é concentrado (Golike et al., 1998). A Tabela 2.4, mostra a dependência da cristalização dos sais de sódio com a razão de $\text{Na}_2\text{CO}_3/(\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{CO}_3)$ e com a razão de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$. (DeMartini e Verrill, 2005).

Tabela 2. 6. Limites de composição para regiões de cristalização de sais de sódio do licor negro (Shi. Citado por DeMartini e Verrill, 2005)

Região de cristalização	Fração molar de $\text{CO}_3/(\text{CO}_3+\text{SO}_4)$ dissolvido no licor negro	Fração mássica de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ dissolvida no licor negro
Burqueíta	<0,68	<1,6
Burqueíta + Bicarbonato	0,62-0,83	1,6-3,7
Bicarbonato	0,83-0,89	3,7-6,0
Carbonato	>0,90	>6,7

A Tabela 2.4 fornece a ordem de cristalização dos sais. A burqueíta é o primeiro sal de sódio a cristalizar da solução quando a maioria dos licores negros é concentrada acima de 50 % de sólidos. Sua incrustação é dependente da concentração e pode acontecer muito rápida quando o limite crítico de sólidos é excedido (Rosier, 1997).

Com o decréscimo da burqueíta no sistema, as razões de $\text{Na}_2\text{CO}_3/(\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{CO}_3)$ e de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ aumentam, favorecendo a formação de bicarbonato.

A maioria dos licores contém mais Na_2CO_3 que Na_2SO_4 , tipicamente na razão 2/1 a 4/1 numa base mássica ou numa razão molar de $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{SO}_4$ de 2.7:1 a 5.4:1. (Frederick *et al.* 2004).

A Figura 2.15 mostra uma comparação das composições de cristais obtidos pela cristalização de duas soluções de licor negro, uma solução aquosa de Na_2CO_3 e Na_2SO_4 e dados de equilíbrio obtidos por Grace em 1976.

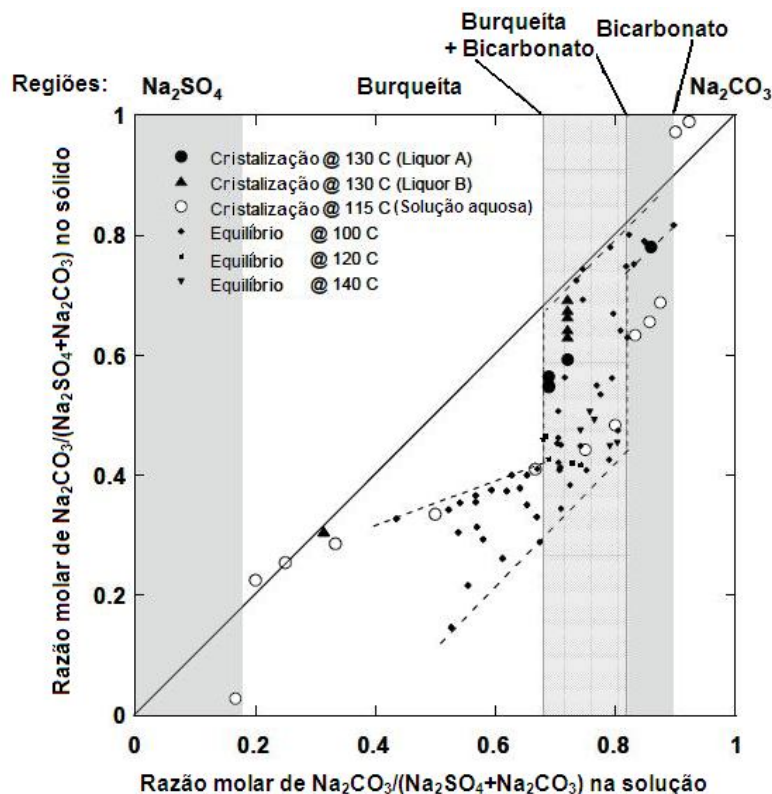


Figura 2.15. Comparação das composições de cristais obtidos da cristalização de licor negro a 130 °C, da cristalização de uma solução aquosa a 115 °C e dados de equilíbrio de Grace (Shi. Citado por Frederick *et al.*, 2004)

Pode-se observar na Figura 3.15 a influência da composição e proporção dos sais para a cristalização. No intervalo de 0,68 a 0,89 no eixo x estão as regiões onde bicarbonato e bicarbonato mais a burqueíta são encontradas em fase cristalina. Estas regiões são importantes para os evaporadores industriais de licor negro, por serem as regiões com maior incidência de cristalização (Frederick *et al.*, 2005).

Durante a evaporação, a composição de sólidos da solução é alterada, isto permite que mais de uma fase sólida seja cristalizada. A Figura 2.16 mostra dados de uma solução aquosa de carbonato e sulfato, cuja composição está inicialmente na região de cristalização da burqueíta, com uma razão molar de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ de 3:1.

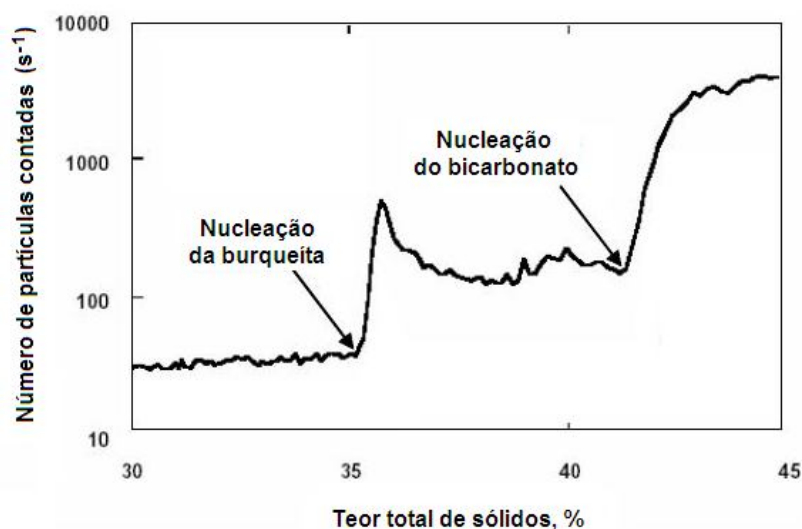


Figura 2.16. Nucleação da burqueíta e do bicarbonato como função do teor de sólidos pelo número de cristais (Shi. Citado por Verrill e Frederick, 2005).

Durante a evaporação da água, duas nucleações primárias foram observadas: a nucleação da burqueíta teve início com um teor de sólidos de aproximadamente 35 %, seguida pela nucleação do bicarbonato com o teor de sólidos em 42 %.

Em ambos os casos, numerosos e minúsculos cristais foram criados abruptamente, mas o número de cristais era cerca de 5 vezes maior na cristalização do bicarbonato.

A burqueíta é o primeiro sal de sódio a cristalizar da solução quando a maioria dos licores negros é concentrada acima de 50 % de sólidos. Sua incrustação é dependente da concentração e pode acontecer muito rápida quando o limite crítico de sólidos é excedido. Não existe um meio efetivo para controlar a precipitação da burqueíta quando a solubilidade desta é atingida (Rosier, 1997).

Experimentos mostraram que dois tipos de incrustação podem ocorrer nas condições em que o licor negro é evaporado. A primeira é uma deposição lenta, estável que ocorre a uma taxa de evaporação relativamente baixa, quando a supersaturação de sais é moderada. A segunda é uma deposição rápida que ocorre simultaneamente com uma nucleação primária. A incrustação é pelo bicarbonato. Burqueíta não incrusta desta maneira (Euhus, 2002)

Conforme citado anteriormente, a cinética da cristalização e condições da superfície também influencia para a formação de incrustação em evaporadores.

Cinética da cristalização é o termo utilizado para descrever as condições que contribuem para a formação de incrustações. Estas podem incluir choques térmicos, forças intensas de cisalhamento mecânica e hidrodinâmica, condições do pH e mudanças súbitas de pressão. (Ouderkirk, 2009)

Além disto, cinética da cristalização controla o tempo e a velocidade em que os sais cristalizam. A relação da cinética da cristalização e comportamento da solubilidade com as taxas de transferência de calor determinam onde os sólidos se formam, em suspensão ou nas superfícies de transferência de calor, e as características físicas e químicas da matéria do precipitado. (Euhus *et al.*, 2003).

As condições de superfície se referem às superfícies não uniformes. Estas superfícies não uniformes incluem superfícies tubulares de trocadores de calor rugosas, devido a corrosão ou erosão, “*washer face aires*” e “*screen plates*”. Estas superfícies providenciam pontos de apoio para depósitos de microcristais crescerem. (Ouderkirk, 2009)

Lavagens com água ou licor negro fraco podem remover alguns tipos de incrustação. No entanto, o evaporador não deve estar funcionando. Alguns

sistemas são construídos com sistemas paralelos para facilitar uma lavagem contínua. Além disto, a incrustação também depende do tempo e comprimento do evaporador *falling film* (Golike et al., 1998, Chen, 2004).

Diversas indústrias utilizam evaporadores com grande área de transferência de calor, ciclos de limpeza automáticos, e estratégias para controlar a entrada de produtos químicos e cinzas da caldeira no licor negro em pontos do sistema de evaporação. Enquanto estes métodos diminuem o problema em algumas fábricas, nenhuma solução geral para a incrustação em evaporadores foi encontrada (Euhus *et al.*, 2002).

Este capítulo apresentou assuntos relevantes para o desenvolvimento deste trabalho. Além de informações sobre as características do licor negro, também foram mostrados estudos sobre a solubilidade e mecanismo de nucleação dos sais Na_2CO_3 e Na_2SO_4 e sua posterior incrustação nas superfícies de transferência de calor.

O próximo capítulo apresenta toda a metodologia utilizada nas análises realizadas neste trabalho.

3. METODOLOGIA

Com o intuito de estudar e investigar a concentração de carbonato de sódio no licor negro visando obter uma correlação com outras variáveis, foram realizadas as seguintes análises:

- massa específica;
- teor de sólidos secos;
- viscosidade;
- teor de carbonato de sódio;

Todas as análises foram realizadas em triplicata e foram utilizadas amostras de licores negros obtidos dos seguintes pontos no processo:

- Entrada do quarto efeito da evaporação, correspondente à alimentação do sistema, licor com 15 % de sólidos (amostra 1).
- Recirculação do 6º efeito do evaporador. Licor com 30 % de sólidos (amostra 2).
- Saída do segundo efeito da evaporação. Licor com 45 % de sólidos (amostra 3).

Todas as amostras do licor negro analisadas são provenientes do setor de evaporação do licor negro obtido da digestão da madeira de eucalipto e foram fornecidas pela Suzano Papel e Celulose (ex-Conpacel) localizada na cidade de Limeira/SP a aproximadamente 40 km de Campinas/SP.

Os pontos do processo de evaporação dos quais foram retiradas amostras foram definidos por profissionais da Suzano Papel e Celulose, os quais foram considerados os mais importantes para a obtenção de informações sobre as características físico-químicas do licor negro.

Ao todo foram recebidos oito lotes de amostras de cada um dos pontos mencionados. Todos os lotes foram coletados por funcionários da Suzano quando os evaporadores encontravam-se operando em regime estacionário, com o processo estável.

Visando obter análises confiáveis, as amostras eram analisadas no menor intervalo de tempo possível após a coleta e ficavam armazenadas sob refrigeração

a 4 °C, entre os procedimentos de análise. Estas ações são necessárias para evitar a degradação das amostras.

Os métodos e técnicas das análises utilizados neste trabalho são descritos nos próximos itens.

3.1 Massa específica

3.1.1 Reagentes

- Água destilada.
- Licor negro.

3.1.2 Equipamentos

- Picnômetro de 50 mL, marca Laborglas, modelo E 5186, precisão de 0,001 cm³;
- Balança eletrônica, marca Bioprecisa, modelo FA-2104N, precisão de 0,1 mg;
- Termômetro de -10°C a 110°C, graduado em 1°C, marca Incoterm, modelo 5032, limite de erro de +-1°C;
- Banho marca Nova Ética, modelo 500 -2 D.

3.1.3 Calibração e procedimento

- Medir a massa em gramas do picnômetro inicialmente limpo, vazio e seco (m_1);
- Encher o picnômetro com a água destilada a 20 °C e medir a massa (m_2);
- Calcular a diferença entre os valores do picnômetro cheio e vazio para obtenção da massa de água presente (m_{H_2O});
- Dividir este valor pela massa específica da água a 20 °C (ρ_{H_2O}). O resultado obtido é o volume real do picnômetro (V_r), pois o volume deste não é 50 mL exato.
- Esvaziar e secar o picnômetro. Colocar o picnômetro na balança analítica e tará-la.
- Encher o picnômetro completamente com a amostra, e medir sua massa (m).
- Este valor deve ser dividido pelo volume real do picnômetro para a obtenção da massa específica (ρ).

A seguir, apresentam-se as equações utilizadas na calibração do picnômetro.

$$m_{H_2O} = m_2 - m_1 \quad (3.1)$$

$$V_r = m_{H_2O} / \rho_{H_2O} \quad (3.2)$$

Equação para a obtenção da massa específica do licor negro:

$$\rho = m / V_r \quad (3.3)$$

Está análise deve ser feita em triplicata para cada amostra, além de utilizar um banho termostático para deixar a água destilada e a amostra a 20 °C.

3.2 Sólidos totais

Este método é usado para a determinação do teor de sólidos em amostras de licor negro. Esta análise é aprovada por “*Standard Specific Interest Group for this Test Method – TAPPI (T650 om-05)*”. Abaixo tem-se a descrição detalhada desta análise.

3.2.1 Reagentes

- Licor negro.

3.2.2 Equipamentos

- Balança eletrônica, marca Bioprecisa, modelo FA-2104N, precisão de 0,1 mg;
- Placa de Petri, marca Schott, tamanho 100x15 mm.
- Forno marca Nova Ética, modelo 402- 2 N.
- Béquer 50 mL, marca Pyrex;
- Dessecador, Chiarotti 280.

3.2.3 Princípio

- Medir a massa de uma placa de petri com a tampa (m_1);
- Colocar 15 g de licor negro (m_2) dentro da placa de petri;

- Levar a placa com a amostra para a estufa a 105 °C por 24 horas;
- Deixar esfriar em dessecador, medir a massa (m_3) e calcular a quantidade de massa da amostra (m');
- Levar para estufa por mais 12 horas;
- Deixar esfriar em dessecador, medir a massa (m_4); e calcular a quantidade de massa da amostra (m);
- Calcular a percentagem de sólidos secos da amostra;

Todas as amostras são analisadas em triplicata.

As equações que devem ser utilizadas são:.

$$m' = m_3 - m_1 \quad (3.4)$$

$$m = m_4 - m_1 \quad (3.5)$$

$$\%sólidos = \frac{m}{m_2} \cdot 100 \quad (3.6)$$

3.3 Viscosidade

As análises de viscosidade do licor negro foram realizadas com o Viscosímetro Analógico com Sistema Eletrônico de Velocidades da marca *Brookfield* – modelo LV. Este viscosímetro mede a viscosidade, em centipoise (cP), de fluidos através do gradiente de cisalhamento.

3.3.1 Reagentes

- Licor negro

3.3.2 Equipamento

- Viscosímetro analógico com sistema eletrônico de oito velocidades, modelo Brookfield LV, com cinco *spindles*.

3.3.3 Princípio

O princípio de operação do Viscosímetro Analógico é medir, através de uma mola calibrada, o torque provocado pelo movimento rotacional de um SDC (Sensor De Cisalhamento, também chamado de *spindle*) imerso no fluido analisado. A resistência do fluido contra o *spindle* é medida pela deflexão da mola.

Esta deflexão é indicada por um ponteiro vermelho que está sobre uma escala de % de torque, chamado *dial*, sendo proporcional à viscosidade do fluido (BRASEQ, 2008). A escala de torque vai de 1 a 100.

A viscosidade é obtida pela multiplicação do valor encontrado no *dial* por um fator de conversão dado pelo fabricante. A Figura 3.1 apresenta uma foto do viscosímetro que foi utilizado.



Figura 3. 1 Viscosímetro Brookfield LV

O campo de medida de um Viscosímetro Analógico é determinado pela velocidade rotacional, tamanho e forma do spindle, recipiente onde este se encontra, além do torque da mola calibrada.

O viscosímetro utilizado possui 8 velocidades, 5 SDCs de tamanhos e formas diferentes, o recipiente utilizado foi um copo de borosilicato de 100 mL feito sob medida para o equipamento e o torque da mola é de 673,7 dina-cm.

Na Tabela 3.1, é mostrada a faixa de viscosidade que cada *spindle* abrange.

Tabela 3. 1. Faixa de viscosidade (cP) dos *spindles* do viscosímetro

Spindle	faixa de viscosidade (cP)
UL*	1,1 – 2.000
61	11 – 20.000
62	55 - 100.000
63	220 - 400.000
64	1.100 - 2.000.000

**Spindle* especial para fluidos com baixa viscosidade. Utiliza um recipiente próprio para as amostras.

3.3.4 Obtenção das leituras

- Selecionar o *spindle* e colocá-lo no viscosímetro;
- Colocar a amostra no recipiente adequado;
- Inserir e centralizar o *spindle* no fluido;
- Ligar o equipamento;
- Aguardar até o valor mostrado no *dial* estabilizar. Esperar no mínimo cinco revoluções da escala de torque antes de realizar qualquer leitura. O equipamento possui uma trava que permite ver o valor do *spindle* quando a rotação estiver alta;
- O valor observado corresponde à porcentagem de torque (% torque). Este valor deve ser multiplicado por um fator de correção fornecido pelo fabricante para obtenção da viscosidade em mPa.s, conforme mostrado na Equação 3.7.

$$\eta = \text{número do } dial \cdot \text{fator} \quad (3.7)$$

A Tabela 3.2 fornece os fatores de correção para cada *spindle* e a velocidade de rotação utilizada.

Tabela 3. 2. Conversão de % torque em unidade de centiPoise (cP).

Viscosímetro LV							
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 Tabela 3.3 fornece os fatores para o dispositivo UL.

Tabela 3. 3 Conversão de % torque em unidade de centiPoise (cP), para o dispositivo UL.

Velocidade (RPM)	Fator
60	0,10
30	0,20
12	0,50
6	1,00
3	2,00
1,5	4,00
0,6	10,00
0,3	20,00

Fonte: Manual de instruções de operação *Brookfield*.

Para maior exatidão, não fazer leituras abaixo de 10 % da escala de torque. Isto é necessário por causa da exatidão do equipamento. Este viscosímetro analógico tem uma exatidão de fundo de escala de ± 1 % para qualquer combinação velocidade/SDC. Não se aconselha realizar leituras abaixo de 10 % de escala porque o erro potencial na viscosidade é um número relativamente grande comparado à leitura do instrumento.

3.4. Teor de carbonato de sódio

A análise realizada para a determinação do teor de carbonato de sódio do licor negro está baseada na norma SCAN-N 32:98, a qual é aprovada pelo “*Central Laboratories of the Pulp, Paper and Board Industries in Denmark, Finland, Norway and Sweden*”. Esta norma é utilizada para a determinação do conteúdo de carbonato em licores branco, verde e negro obtidos no processo Kraft.

3.4.1 Reagentes

- Ácido clorídrico (HCl) P.A., marca Nuclear, pureza 36,5-40%;
- Nitrato de prata (AgNO_3) P.A., marca Plat-Lab, pureza 99,78%;
- Hidróxido de sódio (NaOH) marca Ecibra, pureza 97%;
- Solução padrão de carbonato de sódio (Na_2CO_3) 1 M marca Dinâmica.
- Nitrogênio gasoso, 5.0 analítico, marca White Martins, pureza 99,999%;
- Cápsulas de gelatina tamanho 00;
- Graxa de silicone;
- Licor negro.

3.4.2 Equipamentos

- Condutímetro modelo Seven Easy S30 110V, marca Metler Toledo, precisão 0,005 μS ;
- Banho Ultratermostático modelo TE-184 220V, marca Tecnal, precisão de 0,05 $^{\circ}\text{C}$;

- Manta elétrica Modelo 22 115V, marca Fisatom;
- Seringa de 1,0 mL B-D Yale Tuberculina;
- Mangueiras de silicone;
- Esferas de vidro;
- Termômetro de -10°C a 110°C, graduado em 1°C, marca Incoterm, modelo 5032, limite de erro de $\pm 1^\circ\text{C}$;
- Frasco de reação, vidro de lavagem e célula de absorção;

3.4.3 Aparato utilizado

Esta análise é baseada na norma SCAN-N 32:98. Esta norma fornece o desenho do aparato utilizado, que pode ser observado na Figura 3.2.

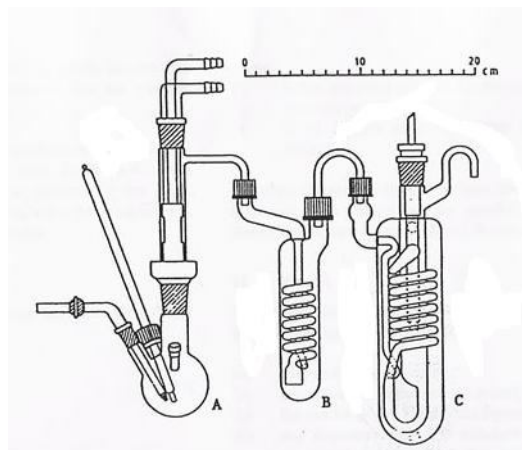


Figura 3. 2. Desenho do aparato utilizado para a análise de carbonato de sódio (SCAN-N 32:98).

A norma não fornece detalhes específicos sobre as dimensões de cada peça, por isso tentou-se entrar em contato com os responsáveis para a obtenção das medidas, porém estas não foram cedidas. Optou-se então pela contratação de uma empresa para construir o conjunto de vidrarias baseado no desenho fornecido pela norma e considerando as funções específicas de cada parte.

A Figura 3.3 mostra uma fotografia com todas as peças utilizadas e a Tabela 3.4 contém o nome das peças.



Figura 3. 3. Fotografia das peças do aparato utilizado para a análise de teor de Na_2CO_3 .

Na Tabela 3.4 há a descrição das peças do aparato.

Tabela 3. 4. itens do aparato para análise de Na_2CO_3

Número	Descrição
1	Frasco de reação
2	Conector com válvula para gás nitrogênio
3	Termômetro
4	Rolha de Teflon 14/20 vazada para entrada do termômetro*
5	Rolha de vidro 14/20
6	Condensador
7	Recipiente de lavagem
8	Conector
9	Frasco de absorção

* A rolha de teflon foi produzida sob medida para o frasco e para o termômetro

A Figura 3.4 exibe uma fotografia do aparato montado.

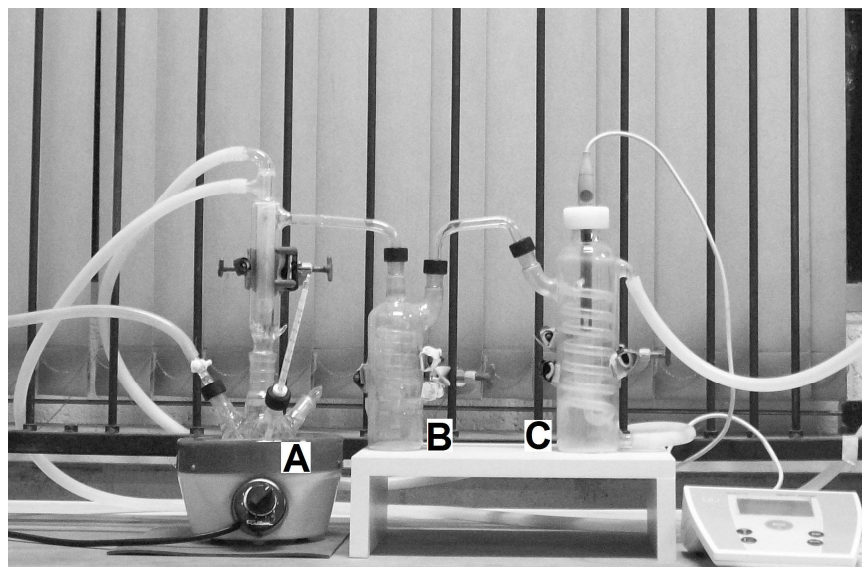


Figura 3. 4. Fotografia do aparato utilizado para a análise de identificação do teor de Na_2CO_3 .

Vidraria A: Composta por um recipiente de reação e por um condensador. O Recipiente da reação é constituído por um balão volumétrico de 250 mL com três juntas de 14/20 e uma de 24/40. As juntas de 14/20 são utilizadas para entrada do gás nitrogênio, adição da amostra e registro de temperatura. A entrada de nitrogênio ocorre através de um conector com uma válvula. A junta utilizada para adição da amostra fica fechada com uma rolha de vidro e é aberta apenas para a adição desta. O registro de temperatura é feito com um termômetro conectado em um adaptador de teflon justo à junta. A junta de 24/40 é utilizada para conectar o frasco de reação ao condensador.

O condensador de refluxo possui entrada e saída para água de refrigeração, que serve para arrefecer o vapor de HCl gerado no aquecimento do frasco de reação. Por ele passam os gases de dióxido de carbono e sulfetos para o recipiente de lavagem. Além do conector para a junta 24/40 do condensador, possui uma junta 14/20 para a conexão com o recipiente de lavagem.

Vidraria B: Constituída por um recipiente de lavagem. É neste recipiente que ocorre a absorção dos sulfatos. Seu volume é de 380 mL e possui um conector para a junta 14/20 da vidraria C.

Vidraria C: Célula de absorção. Neste frasco o CO_2 reage com os íons OH^- . Possui um invólucro para circulação de água de refrigeração a temperatura

constante, e uma entrada para o eletrodo do condutivímetro. Um pouco abaixo da entrada do condutivímetro, há um pequeno orifício para a saída do nitrogênio. O volume da região da água de circulação é 425 mL, e o volume da região da solução é 125 mL.

3.4.4 Princípio

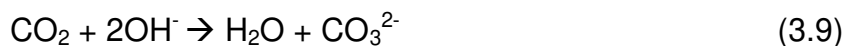
A amostra é adicionada em um recipiente de reação que contém HCl 3 M aquecido. Os carbonatos e sulfatos presentes na amostra são decompostos e liberam gases (dióxido de carbono e sulfetos). A decomposição do carbonato presente no licor é representada pela Equação 3.8.



Os gases liberados são carregados por meio de nitrogênio gasoso, passam por um condensador, que resfria o vapor de HCl liberado, e adentram no frasco de lavagem.

O frasco de lavagem contém uma solução tampão de AgNO_3 0,1 M que absorve os sulfetos. O CO_2 passa pelo frasco de lavagem e é absorvido em uma célula de absorção contendo solução de NaOH 0,1 M.

Na célula de absorção, o CO_2 reage com a solução de NaOH, 0,1M. Esta reação gera um decréscimo na condutividade elétrica da solução de NaOH. O decréscimo é verificado por um condutivímetro. Pela variação de condutividade desta solução, calcula-se a quantidade de carbonato no licor negro. A Equação 3.9 mostra a absorção do CO_2 .



3.4.5 Montagem dos aparelhos

Conectar todas as vidrarias conforme a Figura 3.2. O recipiente de reação deve ser colocado sobre uma manta de aquecimento. A mangueira da válvula de nitrogênio deve ser conectada neste frasco.

O condensador, o recipiente de lavagem e o recipiente de absorção devem ser fixados com garras em um suporte. Graxa de silicone deve ser utilizada para lubrificar as conexões de vidro.

Adicionar 50 mL de HCl 3 M no recipiente da reação, 100 mL de AgNO_3 0,1 M no frasco de lavagem e 50 mL de NaOH 0,1 M na célula de absorção. Inserir esferas de vidro na célula de absorção para aumento da área contato entre a solução de NaOH e o gás CO_2 , e para diminuição do tamanho das bolhas de gás geradas.

Inserir o suporte do eletrodo na célula de absorção e conectá-lo ao condutivímetro.

Conectar as mangueiras de silicone para a passagem de água. Uma mangueira é conectada à saída do banho ultratermostático, e sua extremidade na entrada do condensador. Na saída deste, conectar outra mangueira, cuja extremidade deve ser presa na entrada do invólucro da célula de absorção, na parte de baixo, e outra mangueira deve ser conectada na saída deste invólucro (parte de cima) para a água retornar ao banho.

Ligar a bomba de circulação de água de banho ultratermostático, verificar se a vazão e a temperatura da água estão constantes. A temperatura da água utilizada nas análises foi de 10°C.

Abrir a válvula do gás nitrogênio e manter uma vazão constante de 100 mL/min.

3.4.6 Preparação da amostra e procedimento

Montar a vidraria como descrito no item 3.4.5. Aquecer o recipiente da reação com a manta elétrica até que a temperatura do ácido clorídrico esteja em aproximadamente 100 °C. O aquecimento leva em torno de quatro minutos.

Durante o aquecimento, abrir a válvula do gás nitrogênio. Abrir primeiramente a válvula conectada ao frasco de reação e em seguida a(s) válvula(s) do cilindro do nitrogênio.

A condutividade da solução de absorção (NaOH 0,1 M) deve apresentar um valor constante antes de se iniciar a análise. Oscilações no valor inicial podem

modificar e prejudicar os resultados. Na célula de absorção, quando se inicia a recirculação da água, ocorrem variações no valor da condutividade da solução de NaOH, devido a mudança de temperatura. Com o equilíbrio térmico o valor da condutividade se mantém constante.

Colocar com o uso de uma seringa 0,8 mL de licor negro dentro de uma cápsula de gelatina. Colocar esta cápsula dentro do frasco de reação, que deve ser aberto e fechado rapidamente. A utilização da cápsula de gelatina é importante porque garante que toda a amostra seja colocada em contato com o HCl, evitando que fiquem resíduos nas paredes do frasco.

Para o licor forte, deve-se medir a massa de uma cápsula de gelatina vazia, enchê-la com o licor e medir a massa novamente para a obtenção da massa de licor adicionado, pois devido ao teor de sólidos, não é possível que este seja coletado com seringa. O volume da amostra de licor negro deve ser calculado através do valor da massa específica medida.

Após a adição do licor negro no frasco de reação, a condutividade da solução da célula de absorção começará a variar. Esperar que a condutividade atinja um valor constante. Nas análises realizadas observou-se que 10 minutos são necessários para a condutividade da solução parar de variar e manter um valor constante, sendo este o critério de equilíbrio adotado para se tomar o valor da condutividade a ser utilizado nos cálculos. Anotar a diferença entre o valor da condutividade inicial e da condutividade final. Esta diferença será usada no cálculo para determinar o teor de carbonato de sódio.

Depois da análise, desmontar, esvaziar e lavar todas as partes da vidraria. Uma cobertura preta no frasco de lavagem consiste de sulfeto de prata, pode ser dissolvido em ácido nítrico.

Para uma melhor eficiência da análise, deve-se obter um fator de correção. Este fator é determinado através de uma análise conforme o procedimento descrito neste item, porém, ao invés de se utilizar licor negro, utiliza-se uma solução padrão de carbonato de sódio (Na_2CO_3) de 1 M.

O cálculo do fator de correção é mostrado na Equação 3.10.

$$f = \frac{v_1 \cdot c}{b} \quad (3.10)$$

na qual

v_1 : volume da solução padrão de carbonato de sódio (Na_2CO_3), em L.

c : concentração da solução padrão de carbonato de sódio (Na_2CO_3), em mol/L.

b : variação da condutividade, em mS/cm.

f : fator de correção.

De posse do fator de correção, o cálculo da concentração de carbonato de sódio (Na_2CO_3) é feito pela Equação 3.11:

$$X = \frac{f \cdot a}{v_2} \cdot MM \cdot 1000 \quad (3.11)$$

na qual,

f : fator de correção obtido pela equação 3.10.

a : variação de condutividade, em mS/cm.

v_2 : volume de licor negro utilizado na análise, em L.

MM : massa molar do Na_2CO_3 , em kg/mol

X : concentração de Na_2CO_3 , kg/m³

Para o licor forte a formula é dada pela Equação 3.12:

$$Y = \frac{a \cdot f}{w} \cdot \rho \cdot MM \quad (3.12)$$

na qual,

a : variação de condutividade, em mS/cm.

MM : massa molar do Na_2CO_3 , em kg/mol.

w : quantidade de massa do licor negro, em kg.

ρ : massa específica do licor negro, em kg/m³.

Y : teor de Na_2CO_3 , em kg/m³.

Neste capítulo foram apresentadas todas as metodologias, materiais e reagentes necessários para a execução das análises realizadas para o cumprimento dos objetivos deste trabalho. No próximo capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos neste trabalho. Primeiramente os resultados serão analisados e interpretados individualmente, e posteriormente procura-se obter uma correlação entre as propriedades do licor negro e do teor de carbonato de sódio.

O software Minitab[®] 15 foi utilizado para a análise estatística e exploração dos dados, visando avaliar as relações entre as variáveis. O software Excel[®] também foi utilizado na elaboração de alguns gráficos e para a realização de uma regressão linear com os quatro parâmetros obtidos experimentalmente, para a predição de um modelo.

Foram analisados 8 lotes de licor negro provenientes de três pontos de um sistema de evaporação de seis efeitos. Os licores negros eram armazenados sob refrigeração, a 4°C. Porém, eram analisados a 20°C. Para aumentar sua temperatura, os licores negros eram retirados da refrigeração algumas horas antes de serem analisados, para atingirem a temperatura desejada.

Isto foi realizado porque observou-se que a consistência do licor negro era melhor quando atingia lentamente a temperatura de 20°C em relação a métodos mais rápidos de aquecimento, como o banho, por exemplo. Utilizou-se o banho apenas quando foram necessários pequenos ajustes na temperatura do licor negro, de 18°C para 20°C, por exemplo.

4.1 Massa Específica

A massa específica do licor negro foi determinada através da metodologia proposta no item 3.1. A relevância desta análise está no fato de que a massa específica é influenciada pela quantidade de compostos inorgânicos, entre eles o Na_2CO_3 .

A discussão destes resultados será feita primeiramente de forma individual para cada tipo de licor. Será apresentada uma tabela com resultados de cada lote e em seguida um histograma de frequência para os licores de cada efeito.

A Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos das análises das vinte e quatro amostras.

Tabela 4. 1. Valores da massa específica (kg/m³) das amostras de licor negro.

Lote	Amostra	Licor de Entrada	Licor de Recirculação	Licor de Saída
1	1	1097,70	1209,50	1296,60
1	2	1097,00	1211,50	1302,40
1	3	1098,80	1208,30	1299,80
2	1	1091,70	1183,20	1293,10
2	2	1092,30	1182,80	1291,80
2	3	1091,90	1182,90	1292,00
3	1	1095,30	1191,90	1296,00
3	2	1095,00	1192,20	1295,10
3	3	1096,00	1192,30	1295,80
4	1	1091,80	1189,40	1299,90
4	2	1091,30	1189,90	1300,60
4	3	1091,60	1189,60	1298,50
5	1	1096,50	1195,70	1301,50
5	2	1096,50	1195,90	1301,40
5	3	1096,50	1192,20	1301,40
6	1	1094,80	1187,60	1287,50
6	2	1099,20	1182,10	1295,20
6	3	1097,20	1193,50	1296,10
7	1	1088,20	1192,20	1279,90
7	2	1092,50	1186,60	1286,50
7	3	1090,10	1198,70	1225,10
8	1	1087,60	1179,00	1272,90
8	2	1091,90	1174,00	1280,50
8	3	1089,50	1185,50	1281,70

Estes resultados também podem ser vistos na Figura 4.1, a qual mostra um gráfico de colunas com as médias aritméticas de massa específica de cada lote.

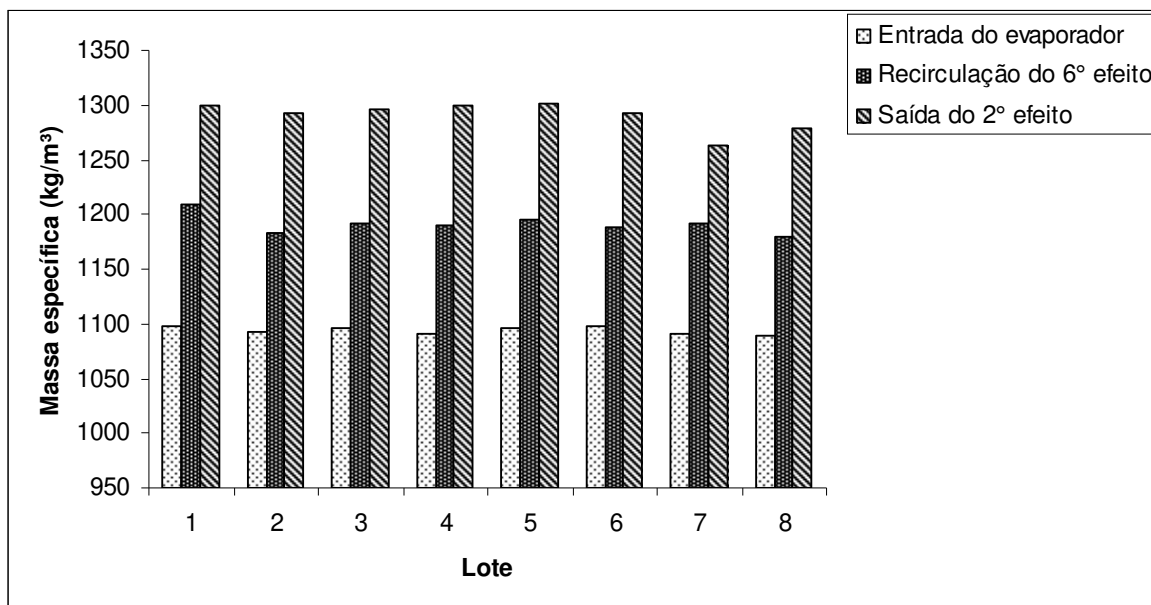


Figura 4. 1. Comparação do teor de sólidos encontrado em oito lotes de licor negro de três correntes de uma unidade de evaporação.

A Figura 4.1 expõe a semelhança entre os resultados de cada lote. Além disso, pode-se perceber o aumento dos valores de massa específica do licor de entrada para o de saída do segundo efeito.

Na Tabela 4.2 é possível ver dados estatísticos das análises em relação a cada lote.

Tabela 4. 2. Análise estatística da massa específica do licor negro da entrada do evaporador.

Lote	Média (kg/m³)	Mediana (kg/m³)	Desvio-padrão (kg/m³)	Coefficiente de variação (%)
1	1097,80	1097,70	0,91	0,08
2	1092,00	1091,90	0,31	0,09
3	1095,40	1095,30	0,51	0,26
4	1091,60	1091,60	0,25	0,06
5	1096,50	1096,50	0,00	0,00
6	1096,50	1097,20	1,50	2,26
7	1089,70	1090,10	1,35	1,82
8	1089,10	1089,50	1,39	1,93
Total	1093,80	1093,7	3,33	0,30

Na Tabela 4.2 pode-se verificar que praticamente não houve variações entre as amostras da maioria dos lotes. No lote 4, média e mediana são iguais, 1091,6 kg/m³, e no lote cinco o desvio padrão e o coeficiente de variação são zero. Isto ocorreu porque as três análises realizadas em cada lote apresentaram o mesmo resultado. Entretanto, os lotes 6, 7 e 8, apresentaram desvios-padrão de 1,50, 1,35 e 1,39, respectivamente.

A Figura 4.2, mostra o histograma de freqüências e boxplot, para os resultados de massa específica do licor negro da entrada do evaporador.

Neste histograma os valores de massa específica estão distribuídos em sete classes. Estes resultados vão de 1087,6 kg/m³ a 1099,2 kg/m³. A média destes valores é 1093,6 kg/m³, e o desvio padrão é 3,3 kg/m³ e o menor entre os três efeitos.

Pode-se observar também uma classe com baixa freqüência entre duas classes com freqüências altas. Isto ocorre quando o histograma é composto por médias diferentes que foram obtidas em condições diferentes.

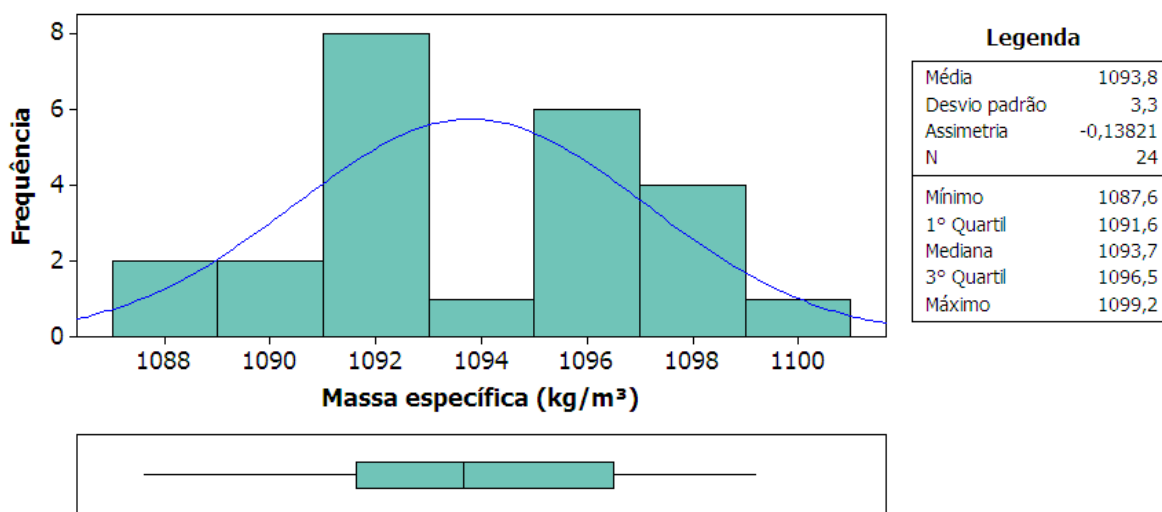


Figura 4. 2. Histograma de freqüências e boxplot da massa específica (kg/m³) presentes no licor negro da entrada do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.

No boxplot da Figura 4.2 é possível observar uma distribuição simétrica dos valores, a mediana, cujo valor é 1093,8 kg/m³ (igual à média), marca a metade dos valores. A distribuição apresenta dois picos com uma freqüência baixa entre eles.

Esta distribuição pode ser considerada comum porque são de amostras diferentes cuja composição sofre variações. A distância dela para o primeiro e terceiro quartil é respectivamente, 2,6 kg/m³ e 2,9 kg/m³.

Na Tabela 4.3 são apresentados os valores estatísticos da análise da massa específica do licor negro da recirculação do sexto efeito.

Tabela 4. 3. Análise estatística da massa específica do licor negro da recirculação do sexto efeito

Lote	Média (kg/m ³)	Mediana (kg/m ³)	Desvio-padrão (kg/m ³)	Coeficiente de variação (%)
1	1209,80	1209,50	1,62	0,13
2	1183,00	1182,90	0,21	0,02
3	1192,10	1192,20	0,21	0,02
4	1189,60	1189,60	0,25	0,02
5	1194,60	1195,70	2,08	0,17
6	1187,70	1187,60	5,75	0,45
7	1192,50	1192,20	6,04	0,51
8	1179,50	1179,00	5,77	0,49
Total	1191,10	1190,9	9,21	0,77

A Tabela 4.3 mostra que todos os resultados possuem valores de média e mediana semelhantes, além de desvios-padrão e coeficientes de variação baixos. O lote 4, por exemplo, apresentou média e mediana iguais a 1189,6 kg/m³, desvio padrão de 0,25 kg/m³ e coeficiente de variação de 0,02 %. Este valor de coeficiente de variação se repetiu em mais dois lotes.

O histograma de frequências, e o boxplot dos resultados da massa específica do licor negro de recirculação do sexto efeito são mostrados na Figura 4.3.

O histograma da Figura 4.3 possui sete classes. A distribuição é normal, e a classe isolada corresponde aos valores do lote 1, o qual também obteve os maiores teores de sólidos.

A média dos valores é 1191,1 kg/m³, valor praticamente igual à mediana, 1190,9 kg/m³. O boxplot da Figura 4.17 apresenta uma variação entre as metades, isto ocorre porque no lado direito deste gráfico, o resultado 1192,2 kg/m³ se repete três vezes, enquanto não há repetições na outra metade.

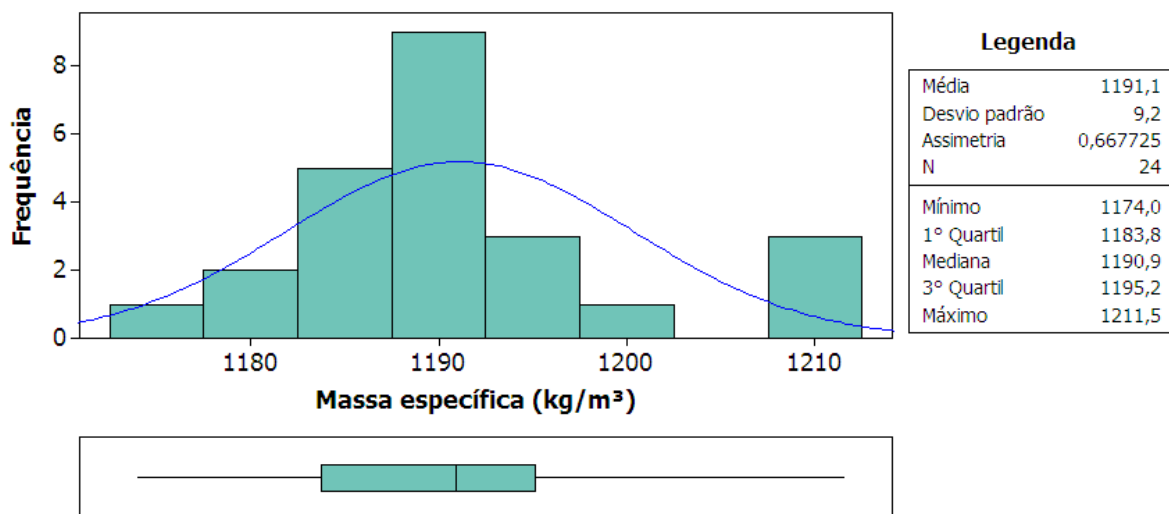


Figura 4. 3. Histograma de frequências e boxplot da massa específica (kg/m³) presentes no licor negro da recirculação do sexto efeito do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.

Além disso, o maior valor obtido, 1211,5 kg/m³, está a uma distância numérica de 20,6 kg/m³ da mediana, e o menor valor encontrado, 1174 kg/m³, está a uma distância de 16,9 kg/m³. Esta diferença proporciona ao gráfico um comprimento de cauda direita maior que o da esquerda. Os resultados do lote 1, por serem os maiores valores encontrados, fazendo parte de uma classe isolada, influenciaram o valor do desvio-padrão, 9.2 kg/m³.

A Tabela 4.4 fornece os resultados da análise estatística realizada com os valores de massa específica de cada lote do licor negro da saída do evaporador.

Tabela 4. 4. Análise estatística da massa específica do licor negro da saída do evaporador

Lote	Média (kg/m³)	Mediana (kg/m³)	Desvio-padrão (kg/m³)	Coefficiente de variação (%)
1	1299,60	1299,80	2,91	0,22
2	1292,30	1292,00	0,70	0,05
3	1295,60	1295,80	0,47	0,04
4	1299,70	1299,90	1,07	0,08
5	1301,40	1301,40	0,06	0,00
6	1292,90	1295,20	4,73	0,37
7	1284,80	1286,50	4,28	0,33
8	1278,40	1280,50	4,74	0,37
Total	1293,10	1295,5	8,06	0,62

Verifica-se nesta tabela uma baixa variação dos resultados de cada lote. Destacam-se os lotes 2 e 5. O primeiro obteve média de 1292,3 kg/m³, mediana 1292 kg/m³, desvio padrão de 0,7 kg/m³ e coeficiente de variação de 0,05 %. O segundo possui média e mediana iguais, 1301,4 kg/m³, desvio padrão de 0,06 kg/m³ e coeficiente de variação 0 %.

Nota-se também que os lotes 6, 7 e 8, apresentaram valores de desvio padrão maiores que os demais, 4,73 kg/m³, 4,28 kg/m³ e 4,74 kg/m³.

O histograma de frequências e o boxplot dos resultados de massa específica do licor negro da saída do segundo efeito estão na Figura 4.4. De acordo com o histograma de frequências, as amostras foram divididas em seis classes. A distribuição destas classes apresenta uma assimetria à esquerda, mostrando uma distribuição de massa específica diferente das mostradas nas Figuras 4.2 e 4.3.

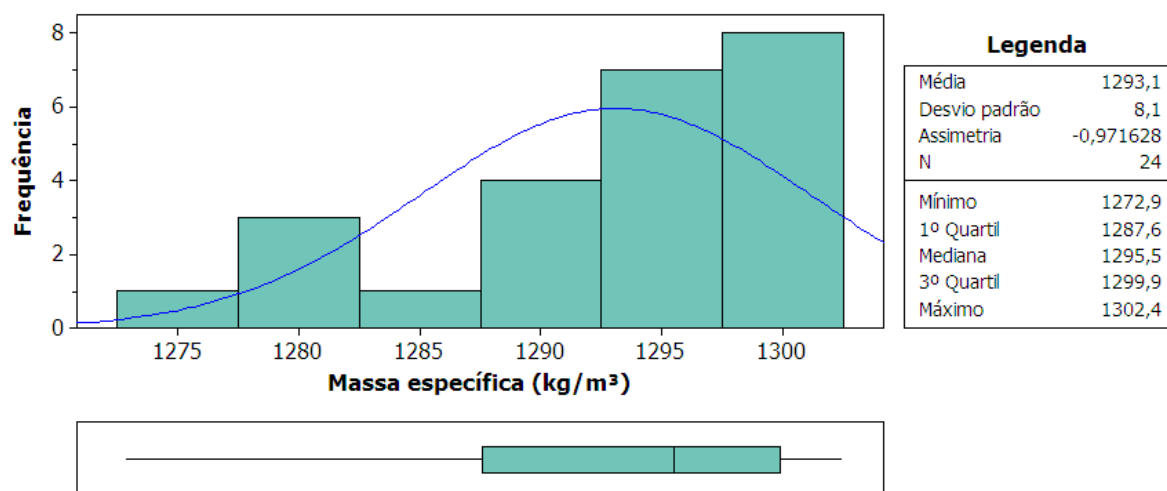


Figura 4. 4. Histograma de frequências e boxplot da massa específica (kg/m³) presentes no licor negro da saída do segundo efeito do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.

O boxplot da Figura 4.4 mostra duas metades diferentes. Isto ocorre porque os valores menores que a mediana estão mais dispersos que os valores maiores.

O valor mínimo obtido, 1272,9 kg/m³ está a uma distância de 22,6 kg/m³ da mediana, cujo valor é 1295,5 kg/m³. O valor máximo, 1302,4 kg/m³ está a uma distância de 6,9 kg/m³ da mediana. Esta diferença também ocorre entre a mediana

e os quartis. Nos quais o primeiro quartil, $1287,6 \text{ kg/m}^3$, está a uma distância de $7,9 \text{ kg/m}^3$ da mediana. Enquanto o terceiro quartil, $1299,9 \text{ kg/m}^3$, está a uma distância de $4,4 \text{ kg/m}^3$.

A Figura 4.5 mostra uma comparação entre as médias, medianas, desvios-padrão e coeficientes de variação obtidos nos três efeitos.

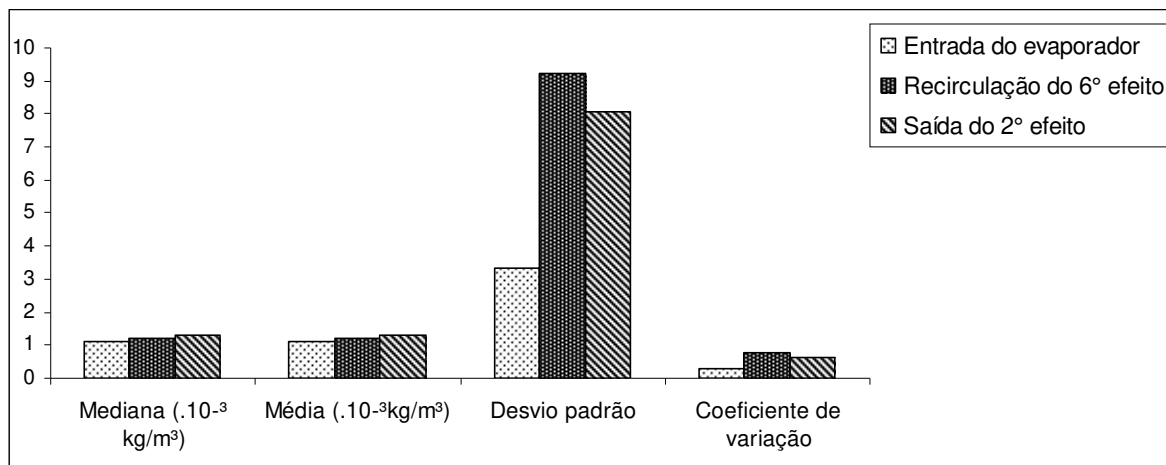


Figura 4. 5. Valores da média, mediana, desvio-padrão e coeficiente de variação das massas específicas do licor negro proveniente de três correntes de uma unidade de recuperação.

Na Figura 4.5 pode-se visualizar as semelhanças entre as médias e medianas dos licores negros da entrada e da recirculação do sexto efeito, e também a diferença entre média e mediana no licor negro da saída do segundo efeito.

Na Figura 4.5, os valores da média e mediana foram divididos por 10^3 , devido aos baixos valores dos desvios-padrão e coeficientes de variação. O maior desvio padrão e coeficiente de variação obtido foram referentes ao licor negro da recirculação do sexto efeito, seus valores são, respectivamente, $9,2 \text{ kg/m}^3$ e $0,77 \%$. Valores baixos se comparados com o valor total da média, $1191,1 \text{ kg/m}^3$.

A Figura 4.6 mostra um gráfico com os valores individuais de massa específica.

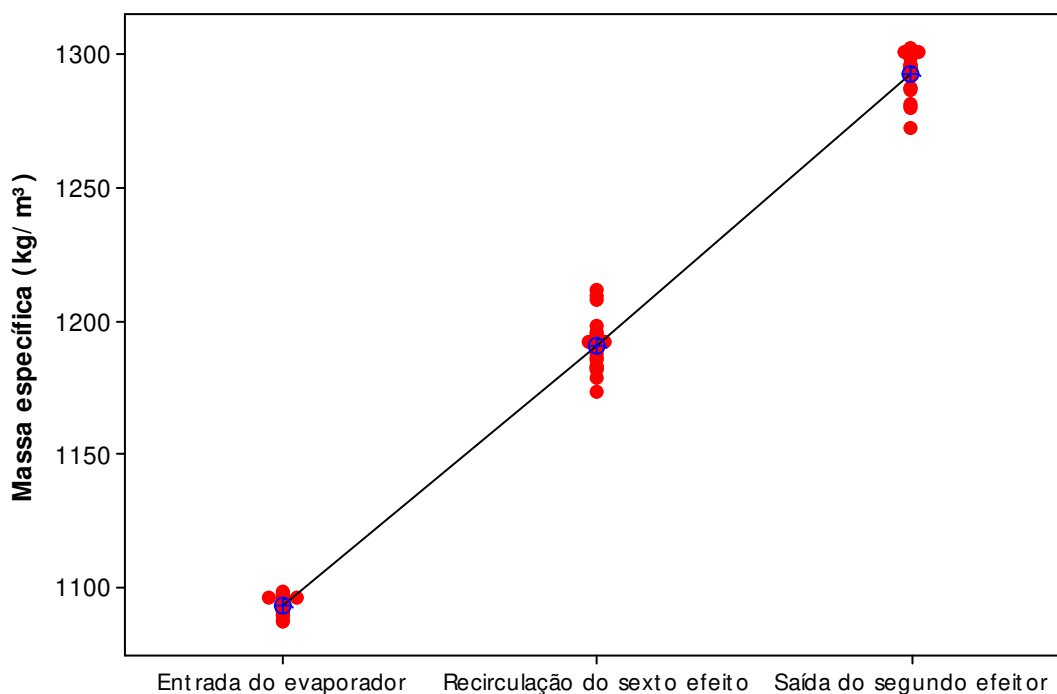


Figura 4. 6. Valores individuais de massa específica presentes no licor negro proveniente de três correntes do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.

Na Figura 4.6, pode-se perceber a diferença na dispersão dos valores. Verifica-se também um aumento linear da massa específica entre os efeitos. A massa específica na entrada do evaporador é $1093,6 \text{ kg/m}^3$, e aumenta para $1191,1 \text{ kg/m}^3$ na recirculação do sexto efeito, um aumento de $97,5 \text{ kg/m}^3$ ou $8,9 \%$. A massa específica do licor negro na recirculação do sexto efeito aumenta para $1293,1 \text{ kg/m}^3$ na saída do segundo evaporador, um aumento de 102 kg/m^3 ou $8,5 \%$. Conclui-se, portanto, que as análises de massa específica mostraram resultados satisfatórios, nos quais não houve resultados discrepantes e a distribuição dos resultados foi normal.

A seguir, serão mostrados os resultados obtidos das análises de teor de sólidos.

4.2 Teor de sólidos

A análise de teor de sólidos foi realizada de acordo com a metodologia descrita no item 3.2 deste trabalho. A relevância desta análise está no fato que o teor de sólidos possui relação direta com as grandezas analisadas. A Tabela 4.9 mostra os resultados obtidos.

Tabela 4. 5. Valores de teor de sólidos (%) das amostras de licor negro.

Lote	Amostra	Licor de Entrada	Licor de Recirculação	Licor de Saída
1	1	16,77	35,20	48,22
1	2	16,73	35,31	47,86
1	3	16,80	35,24	48,01
2	1	16,13	29,83	45,15
2	2	16,12	30,12	45,72
2	3	16,32	30,27	45,99
3	1	16,75	31,65	46,82
3	2	16,76	31,88	46,95
3	3	16,89	32,10	47,15
4	1	16,36	32,14	46,70
4	2	16,45	33,12	47,26
4	3	16,72	32,57	47,62
5	1	16,74	32,05	45,83
5	2	16,96	31,91	46,31
5	3	16,99	32,15	46,70
6	1	16,80	31,13	46,33
6	2	16,92	30,75	46,40
6	3	17,01	31,55	46,58
7	1	15,94	30,02	45,61
7	2	15,93	30,23	45,46
7	3	16,03	30,65	45,87
8	1	16,14	32,06	47,02
8	2	16,20	32,19	47,64
8	3	16,36	32,47	47,62

A Figura 4.7 exibe um gráfico de barras com os teores de sólidos obtidos em cada lote nos três efeitos.

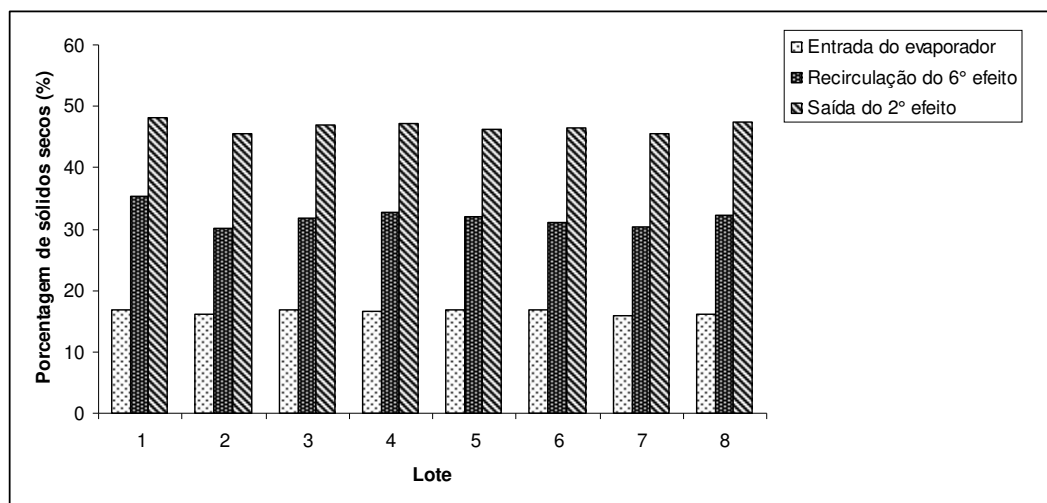


Figura 4. 7. Comparação da média do teor de sólidos encontrado em oito lotes de licor negro em três correntes de uma unidade de evaporação.

É possível observar na Figura 4.7 a diferença da quantidade de sólidos em cada efeito. As amostras da entrada do evaporador possuem os menores teores e menores variações, as amostras da recirculação do sexto efeito mostram as maiores variações e as amostras da saída do segundo efeito apresentam os maiores valores.

Foram realizadas análises estatísticas com os resultados obtidos. Na Tabela 4.6, observam-se valores estatísticos referentes ao teor de sólidos dos lotes de licor negro, da entrada do sistema de evaporação. Nesta tabela é possível verificar a proximidade dos valores das amostras de cada lote, o que indica uma homogeneidade das soluções analisadas e também a reprodutibilidade do experimento.

Tabela 4. 6. Análise estatística do teor de sólidos de licor negro da entrada do evaporador.

Lote	Média (%)	Mediana (%)	Desvio-padrão (%)	Coeficiente de variação (%)
1	16,77	16,77	0,04	0,21
2	16,19	16,13	0,11	0,70
3	16,80	16,76	0,08	0,46
4	16,51	16,72	0,19	1,13
5	16,90	16,99	0,14	0,81
6	16,91	17,00	0,12	0,63
7	15,97	16,03	0,05	0,33
8	16,24	16,36	0,11	0,70
Total	16,53	16,73	0,36	2,18

No lote 1, por exemplo, a média e a mediana foram iguais, 16,77 %, e no lote 7, o desvio padrão foi 0,05 e o coeficiente de variação 0,33 %.

Na Figura 4.8 é mostrado o histograma de frequências e o boxplot referente ao teor de sólidos do licor negro da entrada do evaporador.

Pode-se observar nesta figura que todos os resultados estão representados em oito classes, cujos valores variaram de 15,9 % a 17 % de sólidos.

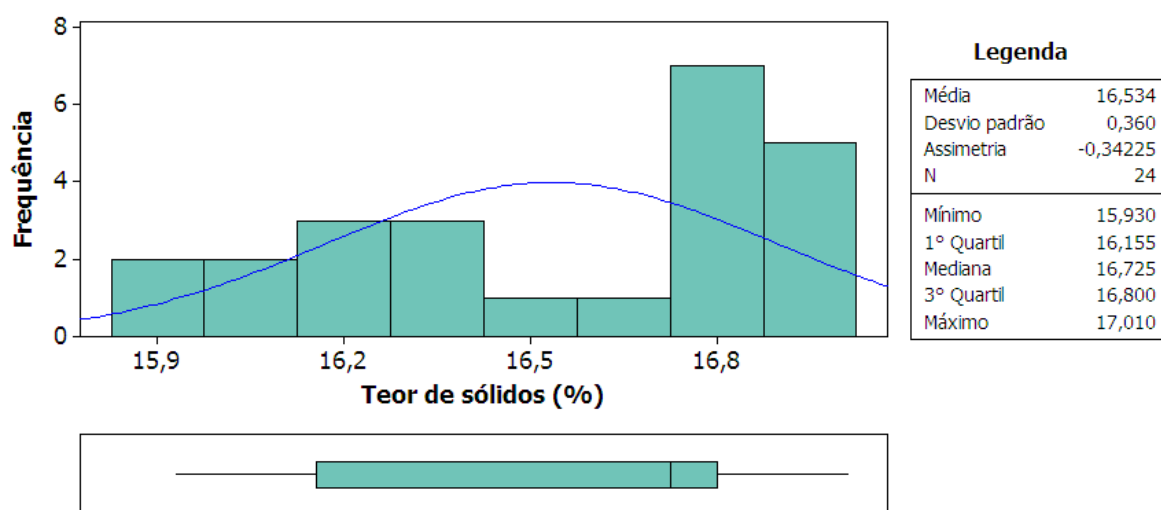


Figura 4. 8. Histograma de frequências e boxplot do teor de sólidos (%) presentes no licor negro da entrada do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.

A distribuição deste histograma apresenta uma assimetria, que pode ser consequência da variação da composição de cada amostra. Esta assimetria também pode ser verificada pela comparação entre a média e a mediana, o valor da primeira é 16,53 %, enquanto que a segunda é 16,73 %. No boxplot da Figura 4.8 também é possível notar a assimetria.

No boxplot da Figura 4.8 percebe-se uma diferença entre as metades do boxplot. Isto ocorre pela diferença dos valores do primeiro e terceiro quartis com a mediana. Enquanto a diferença entre a mediana, 16,725 %, e o primeiro quartil, 16,156 %, é de 0,569 %, a diferença entre o terceiro quartil, 16,8 %, e a mediana é de 0,074 %.

A Tabela 4.7 exibe resultados de uma análise estatística do teor de sólidos de cada lote do licor negro da recirculação do sexto efeito. Nesta tabela é possível

observar o baixo desvio padrão e coeficiente de variação dos resultados. No lote 1, por exemplo, o desvio padrão foi 0,06 % e o coeficiente de variação 0,16 %. No lote 5 o desvio padrão foi 0,12 % e o coeficiente de variação 0,38 %.

Também houve uma grande semelhança entre as médias e medianas. Destaca-se a lote 3 em que a média e mediana são iguais, 31,88 %.

Tabela 4.7. Análise estatística do teor de sólidos de licor negro da recirculação do sexto efeito.

Lote	Média (%)	Mediana (%)	Desvio-padrão (%)	Coeficiente de variação (%)
1	35,25	35,24	0,06	0,16
2	30,07	30,12	0,22	0,74
3	31,88	31,88	0,23	0,71
4	32,61	32,57	0,49	1,51
5	32,04	32,05	0,12	0,38
6	31,14	31,13	0,40	1,30
7	30,30	30,23	0,32	1,06
8	32,24	32,19	0,21	0,65
Total	31,94	31,98	1,56	4,90

A Figura 4.9, mostra, o histograma de frequências e o boxplot do teor de sólidos do licor negro do sexto efeito da recirculação.

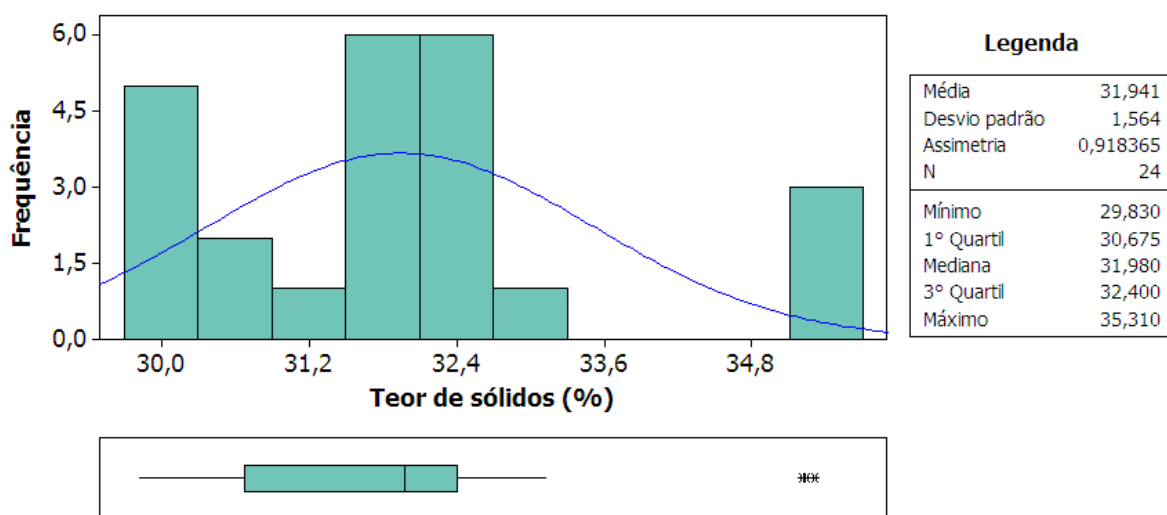


Figura 4. 9. Histograma de frequências e boxplot do teor de sólidos (%) presentes no licor negro da recirculação do sexto efeito do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.

Os resultados estão divididos em sete classes. Pode-se observar que há dois picos de valores além de uma classe isolada.

A média de teor de sólidos encontrada no licor negro da recirculação do sexto efeito foi de 31,9 %, a mediana 31,9 %, ou seja, são iguais.

Além disto, podemos observar através do boxplot da Figura 4.9, que a mediana está no centro dos valores, ela é maior que onze valores, e menor que onze valores também. Dos valores maiores que a mediana, três são maiores que o limite superior do gráfico, e correspondem aos valores de 35,2 %, 35,2 % e 35,3 %, são pertencentes ao lote 1.

Na Tabela 4.8 é possível verificar os resultados obtidos de uma análise estatística dos valores de teor de sólidos para cada lote de amostras do licor negro saída do segundo efeito.

Tabela 4.8 Análise estatística do teor de sólidos de licor negro da saída do segundo efeito.

Lote	Média (%)	Mediana (%)	Desvio-padrão (%)	Coeficiente de variação (%)
1	48,03	48,01	0,18	0,38
2	45,62	45,72	0,43	0,15
3	46,97	46,95	0,17	0,03
4	47,19	47,26	0,46	0,22
5	46,28	46,31	0,44	0,19
6	46,44	46,40	0,13	0,02
7	45,65	45,61	0,20	0,04
8	47,43	47,62	0,35	0,13
Total	46,70	46,70	0,86	1,85

Observa-se na Tabela 4.8 que houve pouca variação entre os resultados dentro de cada lote. No lote 1, por exemplo, a média foi 48,03 % e a mediana 48,01 %, o desvio padrão 0,18 % e o coeficiente de variação 0,38 %. No lote 6, a média obtida foi 46,44 % e a mediana 46,40 %, enquanto que o desvio padrão foi 0,13 % e o coeficiente de variação 0,02 %.

O histograma de frequências e o boxplot do teor de sólidos do licor negro da saída do segundo efeito é apresentado na Figura 4.10.

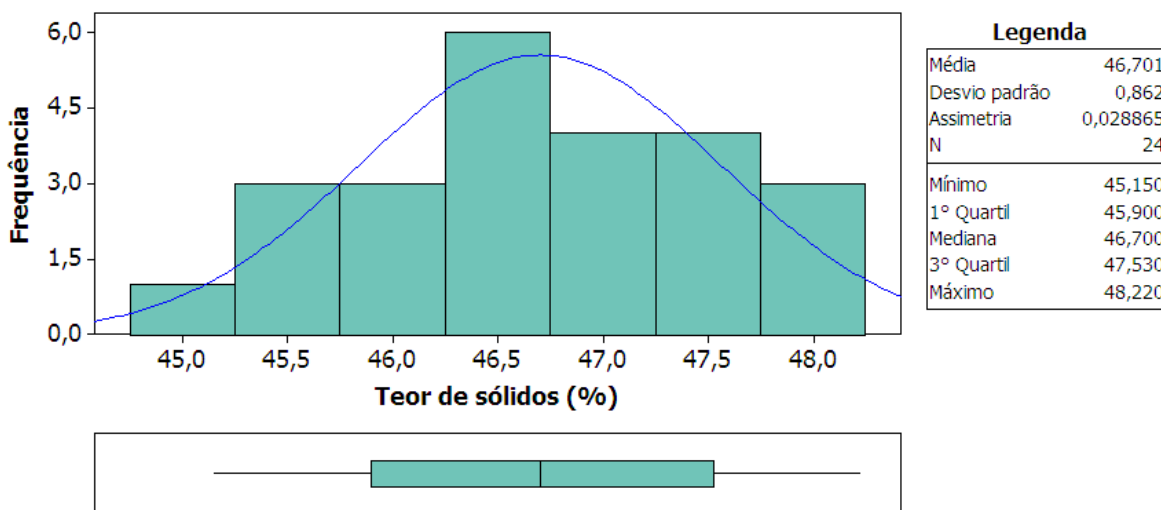


Figura 4. 10. Histograma de frequências e boxplot do teor de sólidos (%) presentes no licor negro da saída do segundo efeito do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.

Na Figura 4.10, os resultados estão divididos em sete classes, e seus valores vão de 44,75 % a 48,25 %. Entre as distribuições de classes dos teores de sólidos, esta apresentou a melhor distribuição, possui a menor assimetria, 0,02.

O boxplot da Figura 4.10, comparado aos outros boxplots de teor de sólidos, possui a maior semelhança entre as suas metades. Isto também pode ser verificado pelo fato de que a distância entre o primeiro quartil, 45,9 %, e a mediana, 46,7 %, é de 0,8 %. E a distância da mediana para o terceiro quartil, 47,5 %, é de 0,8 %, as distâncias são iguais. Além disto, a mediana está na metade dos valores, é maior que onze valores e também é menor que onze valores, e seu valor é igual a média.

A Figura 4.11 mostra uma comparação entre as médias, medianas, desvios-padrão e coeficientes de variação obtidos nos três efeitos.

Na Figura 4.11 pode-se visualizar as semelhanças entre as médias e medianas dos licores negros da entrada e da recirculação do sexto efeito, e também a diferença entre média e mediana no licor negro da saída do segundo efeito. Os desvios-padrão foram baixos e o licor da recirculação do sexto efeito apresenta o maior coeficiente de variação.

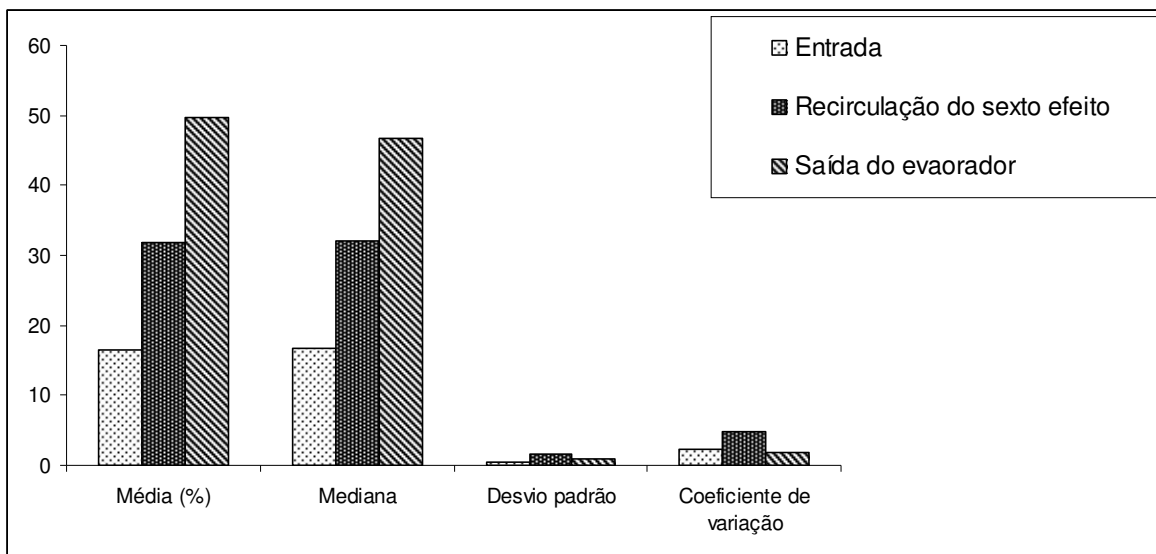


Figura 4. 11. Valores da média, mediana, desvio-padrão e coeficiente de variação dos teores de sólidos do licor negro proveniente de três correntes de uma unidade de recuperação.

A Figura 4.12 mostra um gráfico com os valores individuais de teor de sólidos obtidos. Nesta figura, pode-se observar uma distinção entre os valores de cada efeito, não há valores em comuns entre os efeitos.

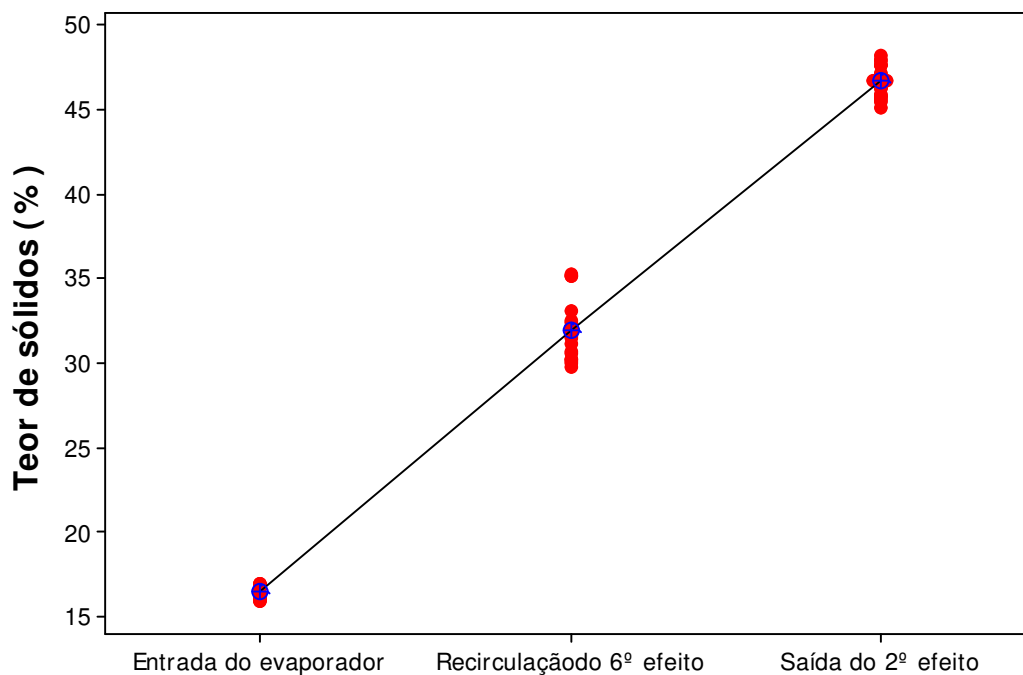


Figura 4. 12. Valores individuais do teor de sólidos presentes no licor negro proveniente de três efeitos do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.

Além disto, na Figura 4.12 percebe-se um aumento linear da quantidade de sólidos entre os efeitos. A variação média entre os teores de sólidos do licor negro da recirculação e da entrada do evaporador é 15,41 % de sólidos. E a diferença entre os teores de sólidos da saída do evaporados e da recirculação é 17,76 % de sólidos.

4.3 Viscosidade

As análises de viscosidade foram realizadas conforme explicado no item 3.3. Utilizou-se o Viscosímetro Analógico com Sistema Eletrônico de Velocidades da marca *Brookfield* – modelo LV. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Valores da viscosidade (mPa.s) das amostras de licor negro.

Lote	Amostra	Licor de Entrada	Licor de Recirculação	Licor de Saída
1	1	3,10	18,70	2040,00
1	2	3,10	18,70	1920,00
1	3	3,10	18,70	2000,00
2	1	2,80	11,30	440,00
2	2	2,80	11,60	520,00
2	3	2,80	11,40	480,00
3	1	2,80	14,00	520,00
3	2	2,60	13,80	460,00
3	3	2,80	14,20	480,00
4	1	2,60	14,20	720,00
4	2	2,60	14,00	700,00
4	3	2,60	14,00	740,00
5	1	3,00	14,00	720,00
5	2	3,00	14,00	720,00
5	3	2,80	14,00	720,00
6	1	3,00	13,60	680,00
6	2	2,90	14,10	665,00
6	3	2,90	13,88	617,00
7	1	2,70	11,30	630,00
7	2	2,70	10,90	625,00
7	3	2,70	10,80	610,00
8	1	2,60	16,00	690,00
8	2	2,60	14,40	650,00
8	3	2,60	15,20	610,00

As amostras de licor negro da entrada do evaporador tiveram suas viscosidades medidas com o dispositivo UL do viscosímetro. Este dispositivo é específico para fluidos com baixa viscosidade. A velocidade do viscosímetro utilizada na medição foi de 30 rpm.

Observa-se na Tabela 4.9, que nas amostras do lote 1 referentes ao licor negro da saída do 2º efeito, os valores da viscosidade foram maiores que os demais. Devido a esta variação, os resultados da viscosidade do lote 1 foram desconsiderados nas análises.

A Figura 4.13 apresenta um gráfico comparativo da viscosidade média de cada lote. Os valores de viscosidade da saída do 2º efeito estão multiplicados por 10^{-3} devido à escala do gráfico.

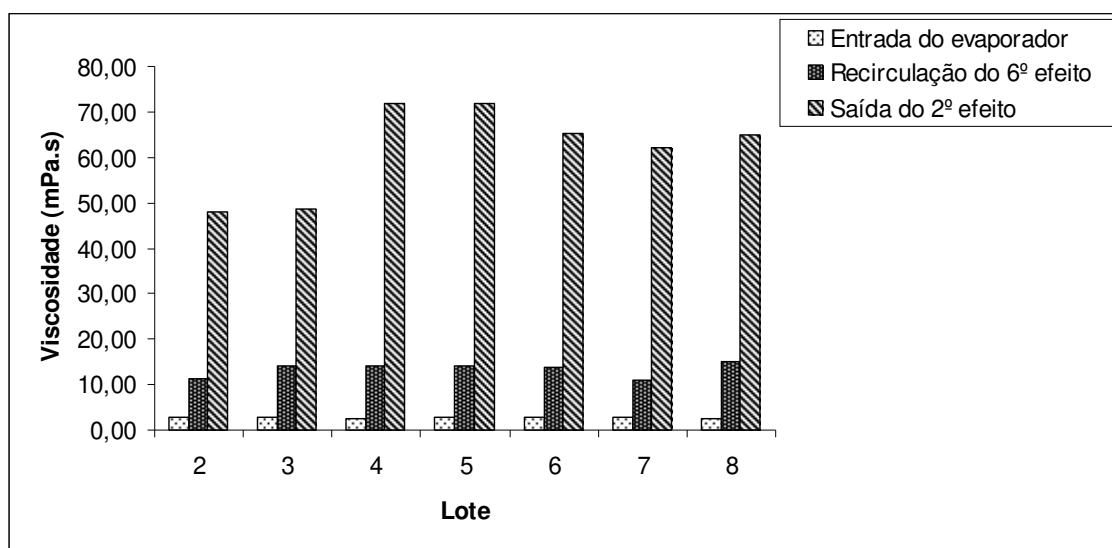


Figura 4. 13. Comparação dos valores de viscosidade encontrados em oito lotes de licor negro proveniente de três correntes de uma unidade de evaporação. Os valores da “saída do 2º efeito” estão multiplicados por 10^{-3} .

Pode-se observar na Figura 4.13 a diferença de valores de viscosidade entre as correntes. A viscosidade do licor negro da saída do 2º efeito é muito maior comparada às viscosidades dos demais efeitos porque está muito mais concentrada. Além disso, percebe-se também mais variações de valores do licor negro deste efeito.

A Tabela 4.10 mostra a média, mediana, desvio padrão e coeficiente de variação dos lotes de licor negro analisados.

Tabela 4.10. Análise estatística da viscosidade do licor negro da entrada do evaporador.

Lote	Média (mPa.s)	Mediana (mPa.s)	Desvio-padrão (mPa.s)	Coeficiente de variação (%)
2	2,80	2,80	0,00	0,00
3	2,73	2,80	0,12	4,22
4	2,60	2,60	0,00	0,00
5	2,93	3,00	0,12	3,94
6	2,93	2,90	0,06	1,97
7	2,70	2,70	0,00	0,00
8	2,60	2,60	0,00	0,00
Total	2,76	2,80	0,14	5,20

Na Tabela 4.10, verifica-se que 4 lotes tiveram, cada um, sua média e mediana iguais, mostrando uma distribuição simétrica. Nos demais lotes, média e mediana ficaram próximas e seus valores de desvio-padrão e coeficiente de variação foram baixos.

A Figura 4.14 mostra um gráfico de histograma de frequências e um boxplot dos resultados.

O histograma de frequências da Figura 4.14, mostram os vinte e um resultados distribuídos em cinco classes, cujos valores vão de 2,6 mPa.s a 3,0 mPa.s. Da esquerda para a direita, a primeira e maior classe possui sete frequências, porém os menores valores. A segunda classe possui três frequências, a terceira classe apresenta seis frequências, a classe seguinte possui apenas duas frequências, e a quinta classe possui três frequências. A média obtida foi 2,8 mPa.s, valor igual à mediana.

No boxplot da Figura 4.14, o primeiro quartil, cujo valor é 2,6 mPa.s, e que é também o valor mínimo, está a uma distância de 0,2 mPa.s da mediana. Esta, por sua vez, está a uma distância de 0,175 mPa.s do terceiro quartil, cujo valor é 2,975 mPa.s. Além disto, a mediana, 2,8 mPa.s, é maior que dois resultados, 2,6 mPa.s e 2,7 mPa.s, porém é menor que três resultados, 2,9 mPa.s 3,0 mPa.s e 3,1 mPa.s.

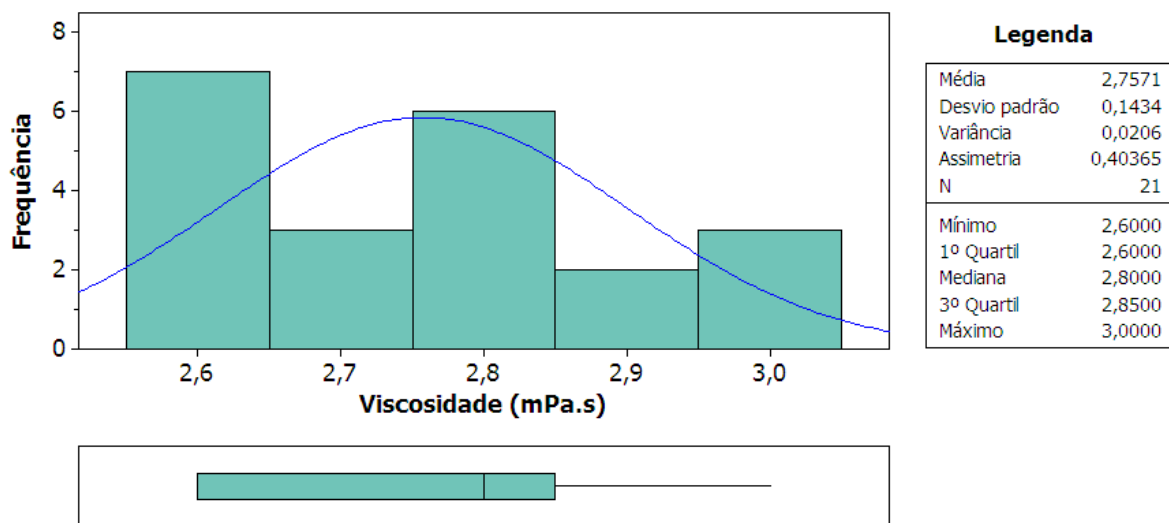


Figura 4. 14. Histograma de frequências e boxplot da viscosidade (mPa.s) presente do licor negro da entrada do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.

Segundo Cardoso *et al.* (2009), a viscosidade é influenciada pela composição química, principalmente pela concentração de compostos orgânicos como a lignina e os polissacarídeos.

Portanto, como a viscosidade é influenciada pela quantidade de sólidos, a Figura 4.15 foi elaborada para mostrar a relação entre o teor de sólidos e a viscosidade das amostras de licor negro da entrada do evaporador.

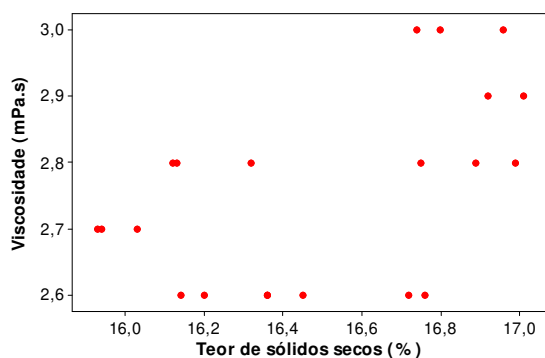


Figura 4. 15. Relação entre a viscosidade e o teor de sólidos do licor negro da entrada da evaporação

O licor fraco, por ter uma grande quantidade de água, apresenta pouca variação na quantidade de sólidos e variação da viscosidade. Apesar disto, é possível observar na Figura 4.15 que os menores valores de viscosidade são

também os pontos com os menores teores de sólidos. E de maneira análoga, os maiores valores de viscosidade são também os maiores valores de teor de sólidos.

Da mesma forma que o licor negro da entrada do evaporador, as amostras de licor negro do sexto efeito da recirculação também tiveram sua viscosidade medida com o dispositivo UL na velocidade de 30 rpm. A Tabela 4.11 fornece os dados da média, mediana, desvio-padrão e coeficiente de variação das viscosidades dos lotes analisados.

Tabela 4.11. Análise estatística da viscosidade do licor negro da recirculação do sexto efeito.

Lote	Média (mPa.s)	Mediana (mPa.s)	Desvio-padrão (mPa.s)	Coeficiente de variação (%)
2	11,43	11,40	0,15	1,34
3	14,00	14,00	0,20	1,43
4	14,07	14,00	0,12	0,82
5	14,00	14,00	0,00	0,00
6	13,86	13,88	0,25	1,81
7	11,00	10,90	0,27	2,41
8	15,20	15,20	0,80	5,26
Total	13,37	14,00	1,49	11,15

Pode-se verificar na Tabela 4.11 que não houve discrepância entre os resultados de cada lote. Nota-se a semelhança entre médias e medianas, e também os baixos valores dos desvios-padrão e coeficientes de variação. Destaca-se o lote 5, que possui média e mediana iguais a 14 mPa.s, e desvio-padrão e coeficiente de variação iguais a zero.

A Figura 4.16 mostra um histograma de freqüências e um boxplot dos resultados.

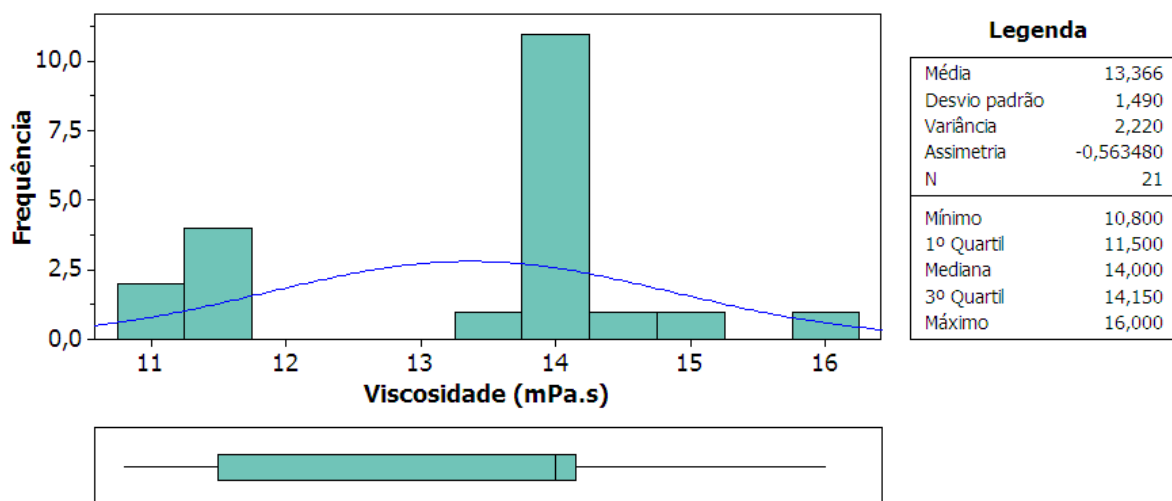


Figura 4. 16. Histograma de freqüências e boxplot da viscosidade (mPa.s) presente do licor negro da recirculação do sexto efeito do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.

O histograma de freqüências da Figura 4.16 apresenta uma distribuição que se distingue das demais distribuições de viscosidade. Ele possui três grupos de classes isoladas entre si. Um grupo possui duas classes: uma com cinco freqüências e outra com uma freqüência. O grupo que ocupa o meio da distribuição é composto por quatro classes, três delas possuem uma freqüência cada, e uma classe possui treze freqüências, é maior classe encontrada; o terceiro grupo é composto por uma classe com uma freqüência.

Os valores de viscosidade variam de 10,8 mPa.s a 16,0 mPa.s, a média é 13,36 mPa.s e a mediana é 14 mPa.s. No boxplot da Figura 4.16, pode-se observar uma assimetria entre as metades do boxplot.

Os valores de viscosidade deste efeito foram relacionados com os valores de teor de sólidos do mesmo efeito. Esta relação é mostrada na Figura 4.17.

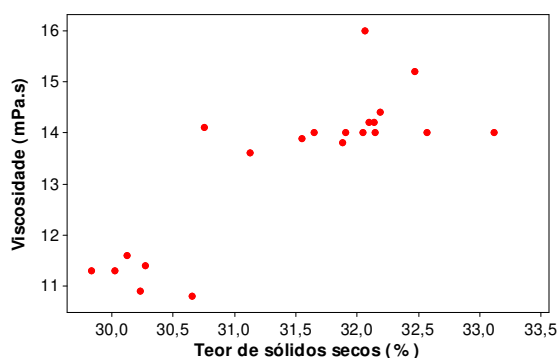


Figura 4. 17. Relação entre a viscosidade e o teor de sólidos do licor negro recirculação do 6º efeito.

No gráfico da Figura 4.17 observa-se um agrupamento de pontos na canto inferior esquerdo, com os menores valores de viscosidade e teor de sólidos, um agrupamento de pontos na região central e alguns pontos dispersos. Observa-se que nos agrupamentos há um aumento da viscosidade junto com o teor de sólidos. Porém este comportamento não é observado em alguns dos pontos dispersos, fatores como a concentração de lignina e a concentração de polissacarídeos, que são as maiores influencias da viscosidade, podem ser responsáveis por este comportamento.

Para a medição da viscosidade do licor negro da saída do segundo efeito, foi utilizado o *spindle* nº 62 na velocidade de 30 rpm. Na Tabela 4.12 pode-se ver os valores de média, mediana, desvio-padrão e coeficiente de variação dos valores de viscosidade dos lotes analisados.

Tabela 4.12. Análise estatística da viscosidade do licor negro da saída do segundo efeito.

Lote	Média (mPa.s)	Mediana (mPa.s)	Desvio-padrão (mPa.s)	Coeficiente de variação (%)
2	480,00	480,00	40,00	8,33
3	486,70	480,00	60,30	6,28
4	720,00	720,00	20,00	2,78
5	720,00	720,00	0,00	0,00
6	654,00	665,00	32,90	5,03
7	621,67	625,00	10,41	1,67
8	650,00	650,00	40,00	6,15
Total	618,90	630,00	97,40	15,74

Percebe-se na Tabela 4.12 que os resultados encontrados são os maiores dentre os três efeitos. Também observa-se os maiores valores de desvio padrão e coeficiente de variação. O lote 3, por exemplo, possui desvio padrão de 60,3 mPa.s e coeficiente de variação 6,28 %.

Mas há também valores de desvios baixos, como o lote 5, por exemplo, que apresenta média e mediana iguais a 720 mPa.s, e seu desvio-padrão e coeficiente de variação são iguais a zero. Porque as análises em triplicata apresentaram os mesmos valores.

A Figura 4.18 mostra o histograma de frequências e o boxplot dos resultados obtidos.

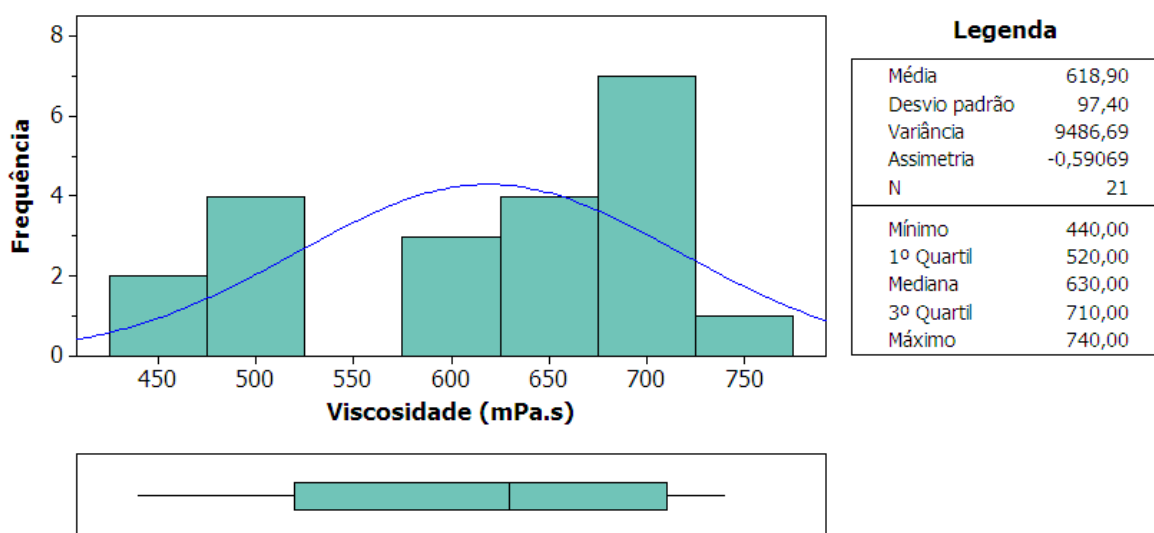


Figura 4. 18. Histograma de frequências e boxplot da viscosidade (mPa.s) presente do licor negro da saída do 2º efeito do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.

O histograma de frequências da Figura 4.26, apresenta seis classes divididas em dois grupos: um grupo no intervalo de 440,0 mPa.s a 520,0 mPa.s, com duas classes, uma com duas frequências e outra com quatro frequências; o segundo grupo possui quatro classes com respectivamente, três, quatro, sete e uma frequência no intervalo de 630,0 mPa.s a 740,0 mPa.s.

A diferença entre os valores de viscosidade causou uma assimetria na distribuição dos dados. A média, 618,9 mPa.s, é menor que a mediana, 630,0 mPa.s, esta diferença indica uma assimetria à esquerda.

Esta assimetria também pode ser verificada no boxplot da Figura 4.18, o qual mostra uma diferença entre as metades e os limites do boxplot. O valor mínimo, 440,0 mPa.s, está a 190,0 mPa.s de distância da mediana, e o primeiro quartil, cujo valor é 520,0 mPa.s, está a 110,0 mPa.s de distância da mediana. A mediana está a uma distância de 80,0 mPa.s do terceiro quartil, 710,0 mPa.s, e a uma distância de 30,0 mPa.s do valor máximo, 740,0 mPa.s. Nota-se que a diferença entre o primeiro quartil e a mediana é maior que a distância desta com o terceiro quartil. E que a distância da mediana entre o valor máximo é menor que a diferença com o valor mínimo.

A relação entre a viscosidade e o teor de sólidos do licor negro da saída do segundo efeito é mostrada no gráfico da Figura 4.19.

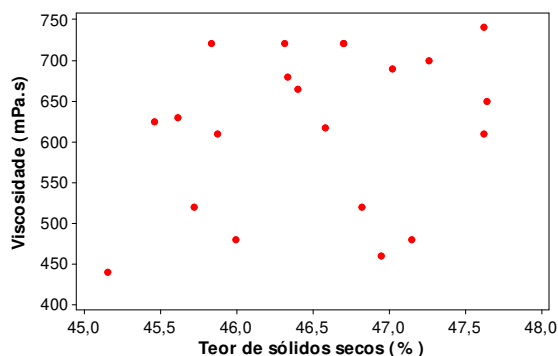


Figura 4. 19. Relação entre a viscosidade e o teor de sólidos do licor negro da saída do evaporador.

O gráfico da Figura 4.19 apresenta pontos mais dispersos em relação aos gráficos mostrados na Figura 4.15 e 4.17. Porém, observa-se que a faixa de valores do teor de sólidos e da viscosidade são maiores.

Na Figura 4.20 pode-se observar uma comparação entre a mediana, média, desvio-padrão e coeficiente de variação dos resultados obtidos nas três correntes. Nesta figura, a mediana e a média da “saída do 2º efeito” foram multiplicados por 10^{-3} .

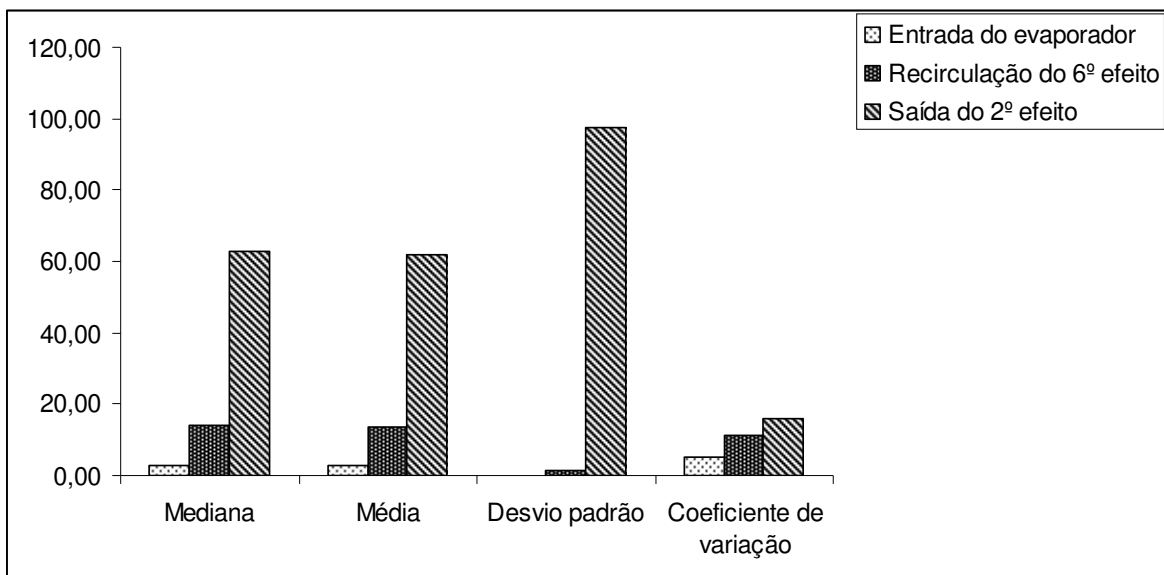


Figura 4. 20. Valores da média, mediana, desvio-padrão e coeficiente de variação da viscosidade do licor negro proveniente de três correntes de uma unidade de recuperação. Os valores da mediana e da média da “saída do 2º efeito” foram multiplicados por 10^{-3} .

Na Figura 4.20, observa-se que menor coeficiente de variação obtido foi dos valores referentes ao licor negro da entrada do evaporador, e o maior coeficiente de variação foi dos valores correspondentes ao licor negro da saída do evaporador.

A Figura 4.21 exibe um gráfico com os valores individuais da viscosidade de todas as amostras nos três efeitos. Nesta figura é possível observar o aumento da viscosidade entre os efeitos. A viscosidade do licor negro da recirculação do sexto efeito é cerca de 5 vezes maior que a viscosidade do licor negro da entrada do evaporador, e aproximadamente 45 vezes menor que a viscosidade do licor negro da saída do segundo efeito.

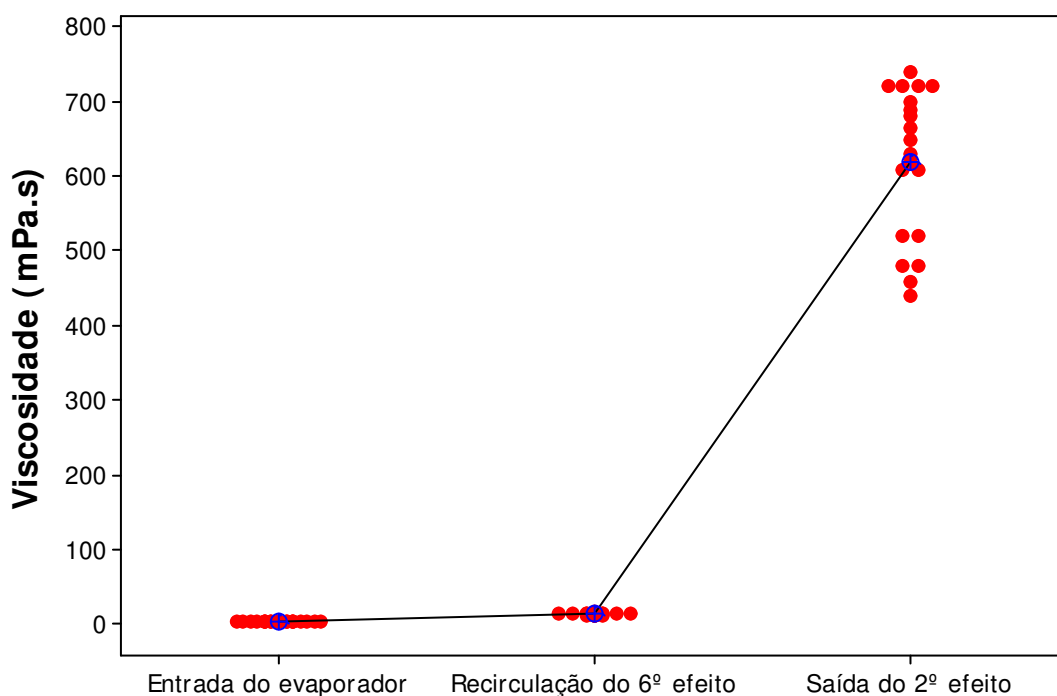


Figura 4. 21. Valores individuais de massa específica presentes no licor negro proveniente de três efeitos do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.

Além disto, o gráfico desta figura mostra que a dispersão dos valores de viscosidade nos efeitos da entrada do evaporador e na recirculação do sexto efeito é pequena comparada a dispersão dos valores do licor negro da saída do segundo efeito.

Foram observados desvios- padrão altos em lotes de massa específica e viscosidade. Por serem análises simples esperava-se que os desvios-padrão de cada lote fossem baixos.

O licor negro é uma mistura heterogênea, sendo possível observar tanto sua fase líquida quanto sua fase sólida. Além disto, como a temperatura de análise é inferior à temperatura de coleta, a solubilidade do licor negro era menor, o que contribuía para a precipitação de sólidos, incluindo sais de sódio. Observou-se nas amostras de licor negro que os sólidos não eram igualmente dispersos, isto é, havia aglomerações de sólidos nas amostras.

Como as análises de massa específica e viscosidade eram realizadas com um volume determinado de amostra, é possível que as três amostras analisadas

de cada lote, apesar de terem o mesmo volume, possuísem teor de sólidos diferentes, o que influenciou os resultados que apresentaram desvios-padrão altos.

A seguir serão apresentados os resultados das análises de carbonato de sódio.

4.4 Teor de carbonato de sódio

O objetivo desta análise foi obter o teor de CO_3^{2-} do licor negro para correlacionar com as propriedades físico-químicas analisadas neste trabalho. Além de se observar a reprodutibilidade e a precisão da técnica utilizada. A reprodutibilidade indica se há concordância entre resultados obtidos em condições que podem ser repetidas, com o mesmo método e material, por exemplo. Esta análise foi realizada conforme a metodologia descrita no item 3.4.

A análise para a obtenção do fator de correção foi realizada em triplicada, os resultados estão na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 Resultado do fator de correção para a análise de carbonato de sódio.

Análise	Fator ($\frac{\text{mol.mS}}{\text{cm}}$)
1	$2,0 \cdot 10^{-4}$
2	$2,0 \cdot 10^{-4}$
3	$2,0 \cdot 10^{-4}$

O fator de correção foi utilizado em todos os cálculos de todas as análises de teor de Na_2CO_3 do licor negro. Os resultados destas análises estão na Tabela 4.14.

Na Figura 4.22 é mostrado um gráfico de barras com os teores médios de Na_2CO_3 obtidos em cada lote.

Na Figura 4.22 pode-se observar a diferença do teor de Na_2CO_3 do licor negro entre os efeitos da evaporação e dos lotes da amostras. Percebe-se que os

licores da saída do 2º efeito possuem as maiores concentrações de Na_2CO_3 enquanto o licor negro da entrada do evaporador apresentou as menores concentrações de Na_2CO_3 . Esta diferença era esperada devido à concentração de sólidos do licor negro. Percebe-se também que há variações entre os valores de cada lote.

Tabela 4.14. Valores de teor de carbonato de sódio (kg/m^3) das amostras de licor negro.

Lote	Amostra	Licor de entrada do evaporador	Licor de recirculação do 6º efeito	Licor de saída do 2º efeito
1	1	21,20	29,15	82,88
1	2	18,55	29,15	73,30
1	3	21,20	31,80	70,76
2	1	15,90	29,15	60,18
2	2	13,25	29,15	53,45
2	3	13,85	29,15	63,16
3	1	21,20	23,85	43,70
3	2	18,55	26,50	44,73
3	3	21,20	29,15	44,73
4	1	21,20	47,70	61,48
4	2	23,85	45,05	57,21
4	3	21,20	45,05	68,19
5	1	18,55	26,50	63,61
5	2	21,20	26,50	68,75
5	3	21,20	26,50	67,51
6	1	26,50	55,65	75,25
6	2	26,50	53,00	71,62
6	3	26,50	53,00	81,28
7	1	26,50	37,10	57,47
7	2	23,85	42,40	60,66
7	3	23,85	39,75	56,63
8	1	23,85	31,80	60,94
8	2	21,20	34,45	64,53
8	3	26,50	34,45	72,54

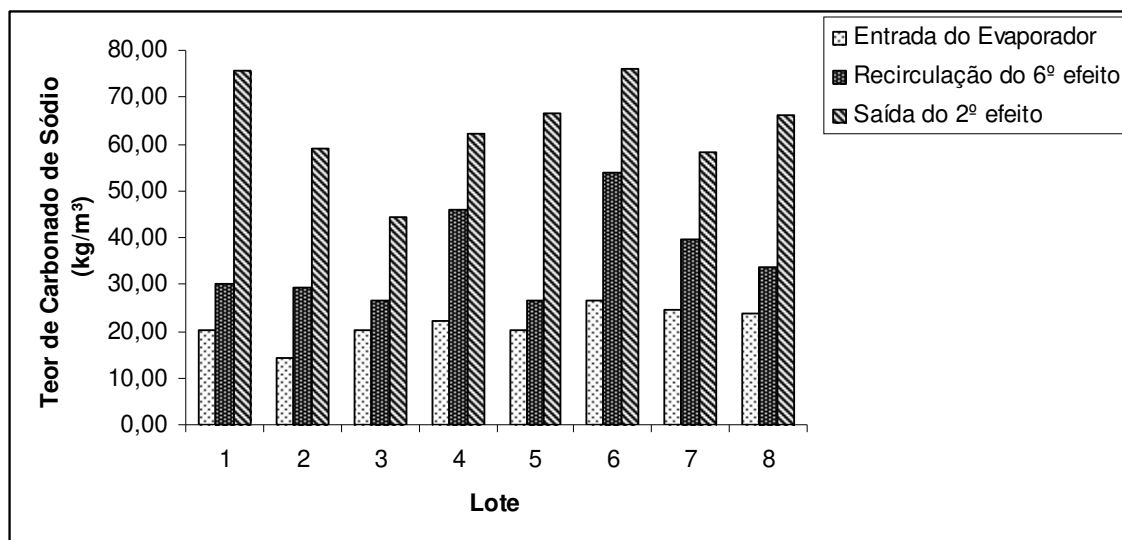


Figura 4. 22. Comparação do teor de Na_2CO_3 encontrado em oito lotes de licor negro em três efeitos de uma unidade de evaporação.

Como a composição de licor negro varia em função da composição da madeira e das condições de processo, uma análise das amostras levando em consideração o lote a que pertence foi realizada. A importância desta análise é observar a variação dos resultados das triplicatas, para verificar a validade e reprodutibilidade da técnica. Os resultados desta análise estão na Tabela 4.15.

Tabela 4. 15 Análise estatística do teor de Na_2CO_3 de licor negro da entrada do evaporador.

Lote	Média (kg/m³)	Mediana (kg/m³)	Desvio-padrão (kg/m³)	Coefficiente de variação (%)
1	20,32	21,20	1,53	7,53
2	14,13	13,25	1,53	10,83
3	20,32	21,20	1,53	7,53
4	22,08	21,20	1,53	6,93
5	20,32	21,20	1,53	7,53
6	26,50	26,50	0,00	0,00
7	24,73	23,85	1,53	6,19
8	23,85	23,85	2,65	11,11
Total	21,53	21,20	3,85	17,90

É possível verificar na Tabela 4.15 que seis lotes apresentaram o mesmo desvio-padrão. Pode-se observar, por exemplo, que o desvio padrão e coeficiente de variação das amostras do lote 6 são zero, porque todas as amostras

apresentaram o mesmo teor de Na_2CO_3 . O lote 8 apresentou seus três resultados diferentes, resultando na obtenção do maior desvio padrão, 2,65 kg/m³ e maior coeficiente de variação 11,11 %.

O histograma de frequências do teor de Na_2CO_3 presente no licor negro da entrada do evaporador está representado na Figura 4.23.

Na Figura 4.23, pode-se ver que a média aritmética do teor de Na_2CO_3 foi de 21,53 kg/m³ e o desvio padrão apresentado foi 3,85 kg/m³. Uma distribuição é considerada normal quando:

- A seção transversal tem a forma de um sino;
- Aproximadamente 68 % dos valores estão a menos de um desvio-padrão da média;
- Cerca de 95 % dos valores estão a menos de dois desvios-padrão da média;
- Aproximadamente 99,7 % dos valores estão a menos de três desvios- padrão da média.

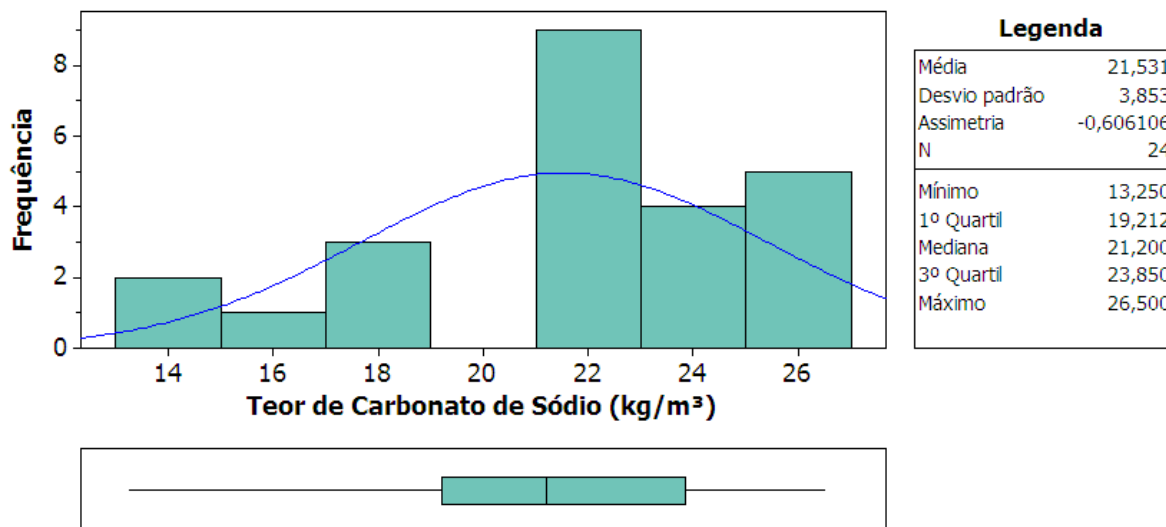


Figura 4. 23. Histograma de frequências e boxplot do teor de Na_2CO_3 (kg/m³) presente no licor negro da entrada do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.

Pode-se observar na Figura 4.23 que no intervalo de 17,68 kg/m³ a 25,35 kg/m³, correspondente a um desvio-padrão da média, há dezesseis resultados. Estes representam 66,67 % das amostras. Estes resultados estão distribuídos em

três classes, sendo a maior delas com nove amostras com teor de 21,20 kg/m³ a 23,85 kg/m³.

No intervalo correspondente a dois desvios- padrão da média, com valores de 13,83 kg/m³ a 29,34 kg/m³, há 22 resultados, que são 91,67 % do total de resultados. Neste intervalo está a classe com os cinco maiores valores de Na₂CO₃ obtidos, 26,50 kg/m³. Destes valores, três são pertencentes ao lote 6, que também apresentou os maiores resultados nos outros efeitos.

No intervalo de 9,97 kg/m³ a 33,10 kg/m³ estão todos os 24 resultados. Este intervalo corresponde a três desvios-padrão da média e abrange a classe com os menores valores obtidos. Duas amostras com teor de 13,25 kg/m³, pertencentes ao lote 2.

Além disto, pode-se perceber que as classes estão divididas em dois grupos, cada um com 3 classes.

No boxplot da Figura 4.23, verificamos através dos quartis que há uma assimetria na distribuição dos dados.

Como há muitos valores repetidos, a mediana supera três valores e é superada por dois.

A distância entre o terceiro quartil e a mediana é de 2,56 kg/m³, e é maior que a distância entre a mediana e o primeiro quartil, 1,98 kg/m³. Apesar disto, o comprimento da cauda à esquerda da mediana é maior que a da direita, indicando que o menor valor, 13,25 kg/m³, está mais afastado da mediana do que o maior, 26,50 kg/m³.

A mediana é 21,00 kg/m³, valor menor que a média, 25,53 kg/m³. Uma outra forma de verificar se distribuição é normal é quando a média e mediana são iguais.

Percebe-se então, que a distribuição é assimétrica, ou seja, não há uma homogeneidade na distribuição dos dados obtidos. A legenda da Figura 4.23 nos informa que o grau de assimetria é -0,6 o que indica que a distribuição é assimétrica negativa ou alongada à esquerda, isto é, a distribuição possui mais valores menores que a média do que maiores.

A relevância do tipo de distribuição é o auxílio que esta dará para a previsão de resultados de novas análises quando o número de observações for grande.

O licor negro da recirculação do sexto efeito foi analisado, e, assim como no item anterior, foi elaborada uma análise estatística das amostras para cada lote analisado. Esta análise é apresentada na Tabela 4.16.

Pode-se observar na Tabela 4.16 a variação entre as amostras de cada lote. A maioria dos lotes apresentou amostras cujos resultados foram próximos entre si, pelo baixo valor do desvio padrão e coeficiente de variação. Destacam-se as amostras 2 e 5, que possuem desvio padrão e coeficiente de variação iguais à zero, porque todas as amostras de cada lote apresentaram o mesmo teor de Na_2CO_3 , formando uma distribuição homogênea.

Tabela 4. 16 Análise estatística do teor de Na_2CO_3 de licor negro da recirculação do sexto efeito.

Lote	Média	Mediana	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)
1	30,03	29,15	1,53	5,09
2	29,15	19,15	0,00	0,00
3	26,50	26,50	2,65	10,00
4	45,93	45,05	1,53	3,33
5	26,50	26,50	0,00	0,00
6	53,88	53,00	1,53	2,84
7	39,75	39,75	2,65	6,67
8	33,57	34,45	1,53	4,56
Total	35,66	31,80	9,67	27,10

A exceção foi o lote 3, que apresentou o maior desvio padrão, 2,65 kg/m^3 , e o maior coeficiente de variação, 10,0 %, indicando que este foi o lote em que os resultados das amostras mais variaram entre si.

Um histograma de frequências e um boxplot foram elaborados com os resultados obtidos nas análises de teor de Na_2CO_3 . Os gráficos estão representados na Figura 4.24.

Destaca-se na Figura 4.24 uma distribuição de sete classes em que há dois picos com quatro classes de frequências menores entre eles. Além disto, o boxplot apresenta uma assimetria e diferença no seu corpo.

Pode-se observar também que a média obtida foi de 35,67 kg/m^3 de Na_2CO_3 , com um desvio-padrão de 9,67 kg/m^3 . Desta forma, pode-se averiguar quantas frequências estão nos intervalos de um, dois e três desvios-padrão da média.

No intervalo de um desvio-padrão da média há dezenove resultados. Estes representam 79,2 % de todos os resultados. Seus valores vão de 26,0 kg/m³ a 45,34 kg/m³, e estão divididos em cinco classes. Entre estas classes, destaca-se a do intervalo de 27,5 kg/m³ a 32,5 kg/m³, por possuir oito frequências. Esta classe representa 42 % do total de resultados. A classe na qual o valor médio está inserido possui duas amostras.

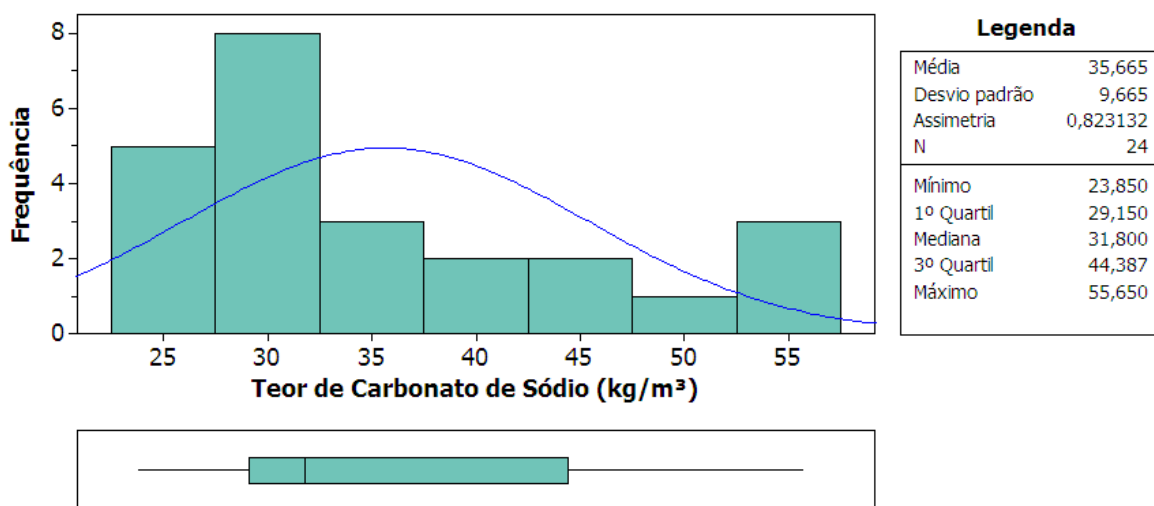


Figura 4. 24. Histograma de frequência e boxplot do teor de Na₂CO₃ do licor negro da recirculação do 6º efeito, de um sistema de evaporação 6 efeitos de uma indústria de papel e celulose.

Vinte e três resultados estão no intervalo de dois desvios-padrão da média. Seus valores vão de 16,33 kg/m³ a 55,0 kg/m³, e correspondem a 95,2 % dos resultados. Neste intervalo encontra-se o menor valor obtido, 23,85 kg/m³. Este valor é menor que alguns valores obtidos no licor de entrada do evaporador.

Os valores de 6,66 kg/m³ a 64,68 kg/m³ correspondem ao intervalo de três desvios-padrão da média. No qual estão todos os vinte e quatro resultados divididos em sete classes.

O resultado que está exclusivamente neste intervalo é de 55,65 kg/m³. O maior valor obtido e pertencente ao lote 6.

No intervalo de um desvio-padrão da média, há mais resultados que o considerado para uma distribuição normal, 79,2 % contra 68 %. Porém, se considerarmos o intervalo de dois desvios padrão da média, verificamos que a

porcentagem de valores é praticamente igual ao de uma distribuição normal, 95,2 % contra 95 %. No intervalo de três desvios padrão da média, a porcentagem de resultados, 100 %, é maior que o de uma distribuição normal, 97 %. Verifica-se então, certa assimetria na distribuição dos dados.

Esta assimetria também pode ser observada no boxplot da Figura 4.24. No qual se verifica que a distância entre o primeiro quartil, 29,15 kg/m³, e a mediana, 31,80 kg/m³, é menor que a distância entre o terceiro quartil, 44,39 kg/m³, e a mediana.

Além disso, o comprimento da cauda à direita da mediana é maior que a da esquerda.

Isto ocorreu porque houve muitas repetições de valores. E os dados que mais repetiram estão à esquerda da mediana, que supera três valores mas é superada por sete.

A diferença entre média e a mediana, 3,87 kg/m³, indica que a primeira pôde ter seu valor alterado pelo valor mais alto ou mais baixo, e a segunda, apesar de representar o meio dos dados, não representa o meio dos valores.

Esta diferença comprova a assimetria na distribuição dos dados. Na Figura 4.24, verifica-se que o grau de assimetria é de 0,8, isto é, a distribuição dos dados é assimétrica positiva, pois possui mais valores maiores que média do que valores menores.

Um dos motivos para a distribuição heterogênea dos dados é que foram comparados dados de origem diferentes, isto é, a composição química do licor negro possui variações.

A Tabela 4.17 foi elaborada para mostrar as análises estatísticas de cada lote de licor negro proveniente da saída do 2º efeito do evaporador.

Os resultados das análises triplicatas de cada lote foram diferentes uma das outras, a Tabela 4.17 mostra que em todos os lotes a média é diferente da mediana, e, portanto, nenhum desvio-padrão e coeficiente de variação são nulos, algo que não ocorreu nas análises dos demais efeitos.

Destacam-se entre os resultados os lotes 3 e 7, pois apresentaram os melhores resultados por apresentarem a maior semelhança entre média e da mediana, e nos menores valores do desvio- padrão e coeficiente de variação.

Tabela 4.17. Análise estatística do teor de Na_2CO_3 de licor negro da saída do evaporador.

Lote	Média aritmética	Mediana	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)
1	75,65	73,30	6,39	8,45
2	58,93	60,18	4,97	8,44
3	44,38	44,73	0,59	1,34
4	62,29	61,48	5,53	8,88
5	66,62	67,51	2,68	4,03
6	76,05	75,25	4,88	6,42
7	58,25	57,47	2,13	3,65
8	66,00	64,53	5,94	9,00
Total	63,52	63,38	10,52	16,56

A Figura 4.25 mostra o histograma de frequências e o boxplot com os resultados do teor de Na_2CO_3 do licor negro da saída do segundo efeito. O histograma desta Figura possui oito classes, quantidade maior que as obtidas nos licores negros da entrada e da recirculação, que foram seis e sete, respectivamente. Além disto, há repetição dos valores das frequências, enquanto que nos demais efeitos todas as frequências foram diferentes.

O licor negro do saída do 2º efeito é o mais concentrado de todos os que foram analisados, portanto, os teores de Na_2CO_3 encontrados foram maiores. A média encontrada do teor foi 63,52 kg/m³, com desvio-padrão de 10,52 kg/m³

Com estes dois valores foi verificada a quantidade de valores e classes presentes nos intervalos de um, dois e três desvios-padrão da média.

Cinco classes estão dentro do intervalo de um desvio-padrão da média. Ao todo são 18 resultados e seus valores vão de 52,86 kg/m³ a 74,0 kg/m³, e representam 75 % dos resultados.

No intervalo de dois desvios-padrão da média estão todos os vinte e quatro resultados. Os valores deste intervalo vão de 42,34 kg/m³ a 84,56 kg/m³.

A distribuição dos resultados possui uma assimetria. Os resultados estão mais próximos da média em relação ao que é considerada uma distribuição normal. Destaca-se também o fato de que enquanto nos demais efeitos repetições de valores foram comuns, neste efeito, com exceção de dois valores, todos os outros são diferentes entre si, porém, são mais próximos e parecidos em relação aos outros efeitos.

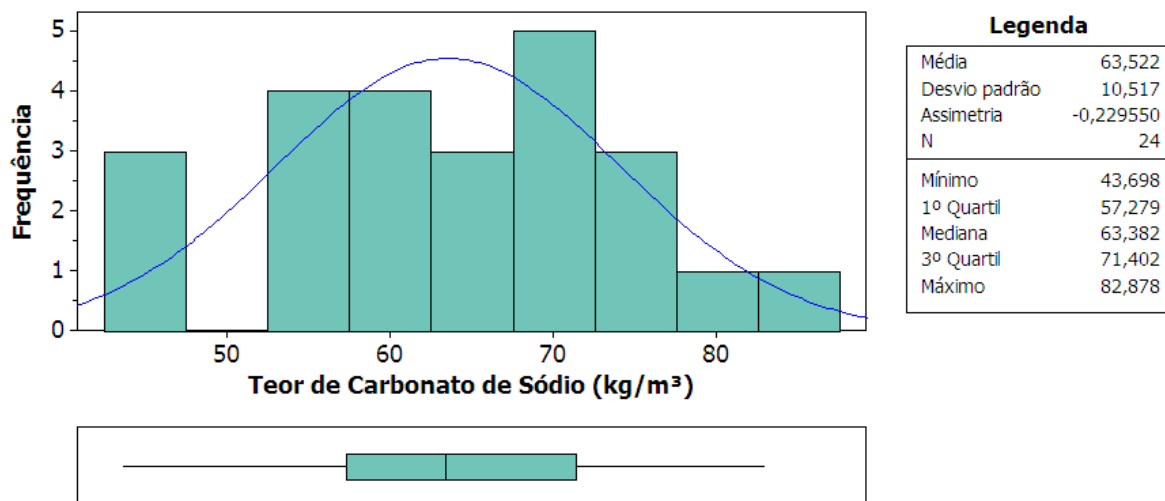


Figura 4. 25. Histograma de frequências e boxplot do teor de Na_2CO_3 (kg/m³) presente no licor negro de saído segundo efeito do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.

No boxplot da Figura 4.25, pode-se observar a assimetria. A mediana, 63,38 kg/m³, é maior que onze valores e menor que doze valores. Além disto, a distância entre o primeiro quartil, 57,28 kg/m³, e a mediana é de 6,1 kg/m³, e a distância entre a mediana e o terceiro quartil, 71,40 kg/m³, é de 8,0 kg/m³.

Na diferença entre a mediana e os extremos, no qual a diferença entre esta e o extremo à esquerda, 43,70 kg/m³, é 19,68 kg/m³ e a distância entre o extremo à direita, 82,88 kg/m³, e a mediana é 19,5 kg/m³.

Estas semelhanças entre as metades do boxplot indicam que a mediana além de marcar a metade dos resultados também indica a metade dos valores. Isto pode também pode ser verificado ao comparar seu valor, 63,39 kg/m³, com a média, 63,52 kg/m³.

Apesar disto, no histograma da Figura 4.25, observa-se que a maioria das classes possui aproximadamente a mesma frequência, uma destas classes está isolada e há duas classes que possuem frequências relativamente menores que as demais. O boxplot desta figura demonstra uma assimetria.

As amostras de licor negro de cada efeito foram analisadas individualmente. Porém, para uma compreensão e visualização global dos resultados e da técnica utilizada, uma comparação entre os resultados dos três efeitos foi realizada.

Na Figura 4.26 é mostrado um gráfico de valores individuais com todos os resultados obtidos. Pode-se observar que há um aumento no teor de Na_2CO_3 do licor negro de entrada do evaporador para o licor negro de saída. Comportamento esperado uma vez que o licor negro é concentrado nos evaporadores.

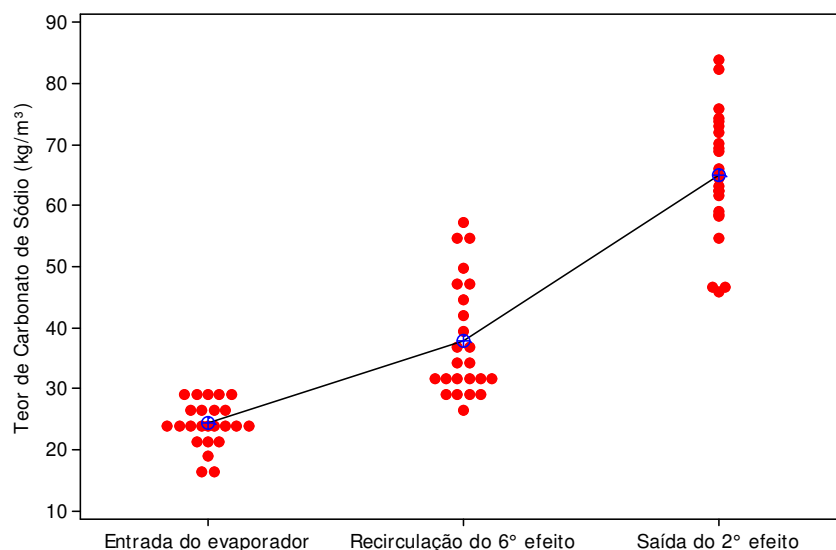


Figura 4. 26. Valores individuais do teor de Na_2CO_3 presentes no licor negro proveniente de três efeitos do sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose.

Além disto, observa-se um aumento na dispersão dos dados a partir do licor negro da entrada do evaporador para o licor negro de saída do segundo efeito. Enquanto os dados de teor de carbonato de sódio do licor fraco estão mais aglomerados, os dados de teor do licor negro da recirculação do sexto efeito estão em parte aglomerados e em partes dispersos, e os dados de teor referentes ao licor negro da saída do segundo efeito não apresentam aglomeração e estão mais dispersos.

O aumento médio teor de Na_2CO_3 do licor negro da entrada do evaporador para o licor negro de recirculação do sexto efeito foi de 14,14 kg/m³, 65,67 %. O aumento médio do licor negro de recirculação do sexto efeito para o licor negro da saída do evaporador foi de 27,85 kg/m³, 78 %. Em relação ao aumento médio do licor negro da entrada do evaporador para o licor negro da saída, o aumento foi de 42 kg/m³, 195 %. Estes aumentos serão utilizados na próxima sessão quando o teor de Na_2CO_3 for comparado com outras propriedades do licor negro.

A Figura 4.27 mostra uma comparação entre as médias, medianas, desvios-padrão e coeficientes de variação obtidos nos três efeitos. Nesta figura, é possível observar que os coeficientes de variação dos licores negros da entrada e da saída do evaporador foram próximos, 18 % e 17 %, respectivamente. O maior coeficiente de variação obtido do licor negro da recirculação do 6º efeito, 27 %.

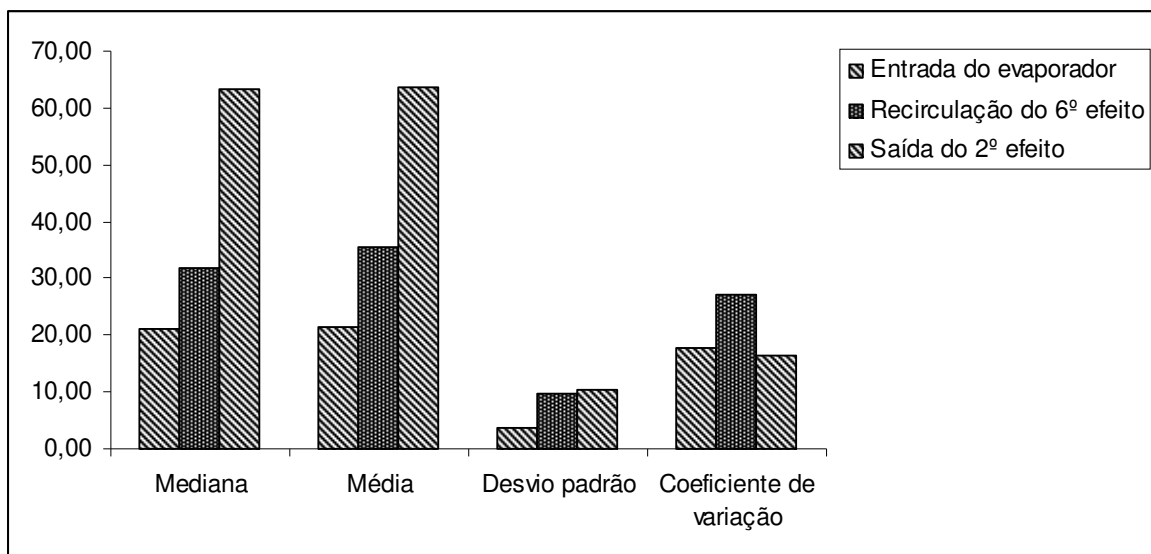


Figura 4. 27. Valores da média, mediana, desvio-padrão e coeficiente de variação dos teores de Na_2CO_3 do licor negro proveniente de três efeitos de uma unidade de recuperação.

O coeficiente de variação das amostras representa a variabilidade dos dados em relação à média, ou seja, quanto menor for o valor do coeficiente de variação, mais homogêneo serão os dados da amostra. Os resultados obtidos apresentaram uma dispersão média.

Após a apresentação dos resultados obtidos, serão apresentadas as correlações entre o teor de carbonato de sódio com os parâmetros: massa específica, teor de sólidos e viscosidade.

Diversas variáveis podem ter contribuído para os resultados obtidos. Os principais são: A variação da composição da matéria-prima do licor negro; as condições de processo da indústria; erros durante a medição e; falhas do equipamento utilizado para a medição.

4.5 Correlação entre teor de carbonato de sódio e massa específica

Na Figura 4.28 são apresentados três gráficos com a correlação do teor de carbonato de sódio (Na_2CO_3) com a massa específica do licor negro dos três efeitos analisados.

A Figura 4.28 (a) mostra a variação da quantidade de Na_2CO_3 com o aumento de massa específica. Observa-se nesta figura, que os pontos que representam os maiores teores de Na_2CO_3 estão relacionados tanto com pontos de baixa massa específica quanto de alta massa específica. Os valores medianos de Na_2CO_3 estão na região com maior massa específica, enquanto que valores maiores e menores estão na região com menor massa específica.

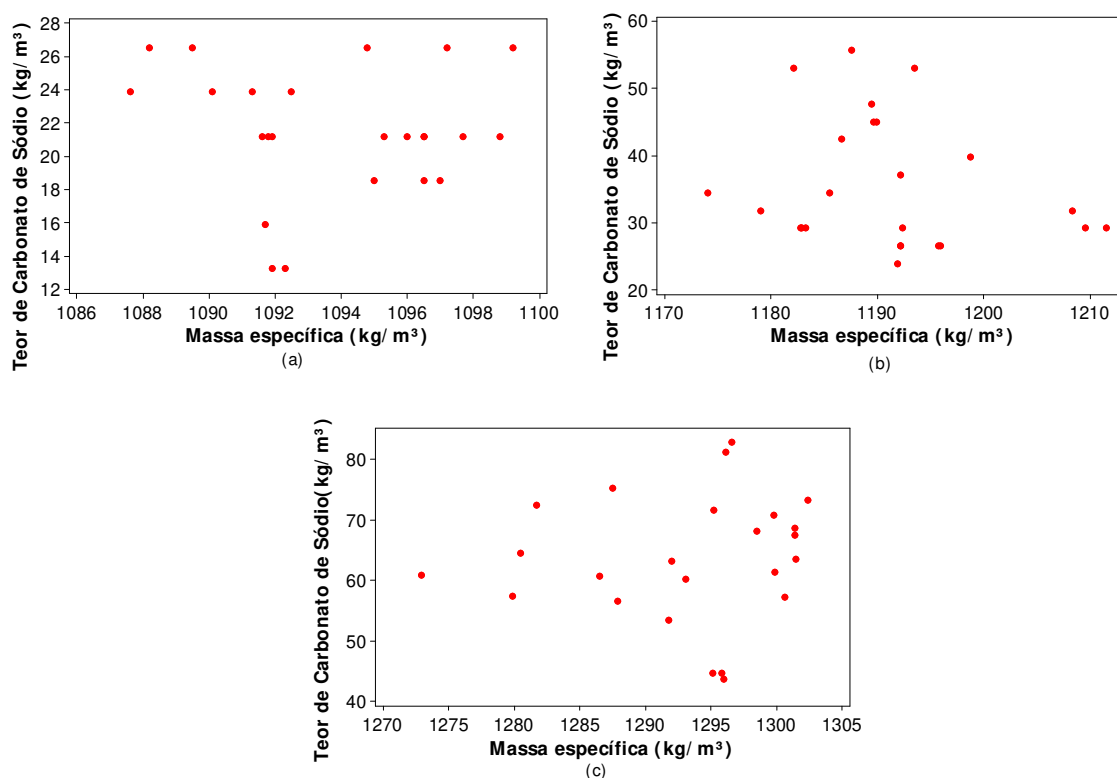


Figura 4. 28. Relação entre a quantidade de Na_2CO_3 e massa específica no licor negro da (a) entrada da evaporação, (b) recirculação do sexto efeito e (c) saída do segundo efeito, de um sistema de evaporação.

Na Figura 4.28 (b) há dispersão dos dados e decréscimo na quantidade de Na_2CO_3 com o aumento da massa específica. A maioria dos valores está no

centro do gráfico, e há maior variação entre os teores de carbonato de sódio do que de massa específica.

Pode-se verificar na Figura 4.28 (c), que há um aumento na quantidade de Na_2CO_3 com o aumento da massa específica. Apesar de ser um comportamento diferente dos outros gráficos desta figura, este resultado é possível de ocorrer pela baixa quantidade de água, que torna maior a influência dos sais inorgânicos e outros sólidos na massa específica.

Comparando os três gráficos da Figura 4.28, é possível observar que a quantidade de Na_2CO_3 e a massa específica aumentaram do licor de entrada para o licor negro da saída do segundo efeito. Este aumento é devido à perda de água, e, quanto menor a quantidade de água, melhor é a observação da influência deste sal na massa específica.

A seguir será apresentada a correlação do teor de Na_2CO_3 com o teor de sólidos do licor negro.

4.6 Correlação entre teor de carbonato de sódio e teor de sólidos

A Figura 4.29 apresenta três gráficos com a correlação do teor de carbonato de sódio (Na_2CO_3) com o teor de sólidos do licor negro dos três efeitos analisados.

Na Figura 4.29 (a) e (b), é possível observar em cada gráfico que os pontos de concentração de Na_2CO_3 e de teor de sólidos estão dispersos, não apresentando um padrão. Isto pode ser verificado através pontos em que a quantidade de Na_2CO_3 é alta, mas não corresponde com pontos de teor de sólidos alto.

Por exemplo, Na Figura 4.29 (a), um ponto apresenta 29,12 kg/m³ de Na_2CO_3 , mas a amostra deste licor negro possui um dos menores teores de sólidos 15,94 %. Outro ponto neste gráfico mostra também a quantidade de 29,12 kg/m³ de Na_2CO_3 , mas o teor de sólidos desta amostra é de 17,01 %, o maior teor desta figura.

Na Figura 4.29 (b), as maiores quantidades de Na_2CO_3 estão na região central no eixo que corresponde ao teor de sólidos.

Este comportamento pode ter ocorrido por causa da influência de outros tipos de sólidos presentes no licor negro.

Na Figura 4.29 (c) é observa-se de maneira geral um aumento do teor de Na_2CO_3 com a concentração de sólidos. Uma amostra apresentou $61,64 \text{ kg/m}^3$ de Na_2CO_3 e possui $45,15 \%$ de sólidos. Outra amostra apresentou $73,83 \text{ kg/m}^3$ de Na_2CO_3 e possui $47,62 \%$ de sólidos.

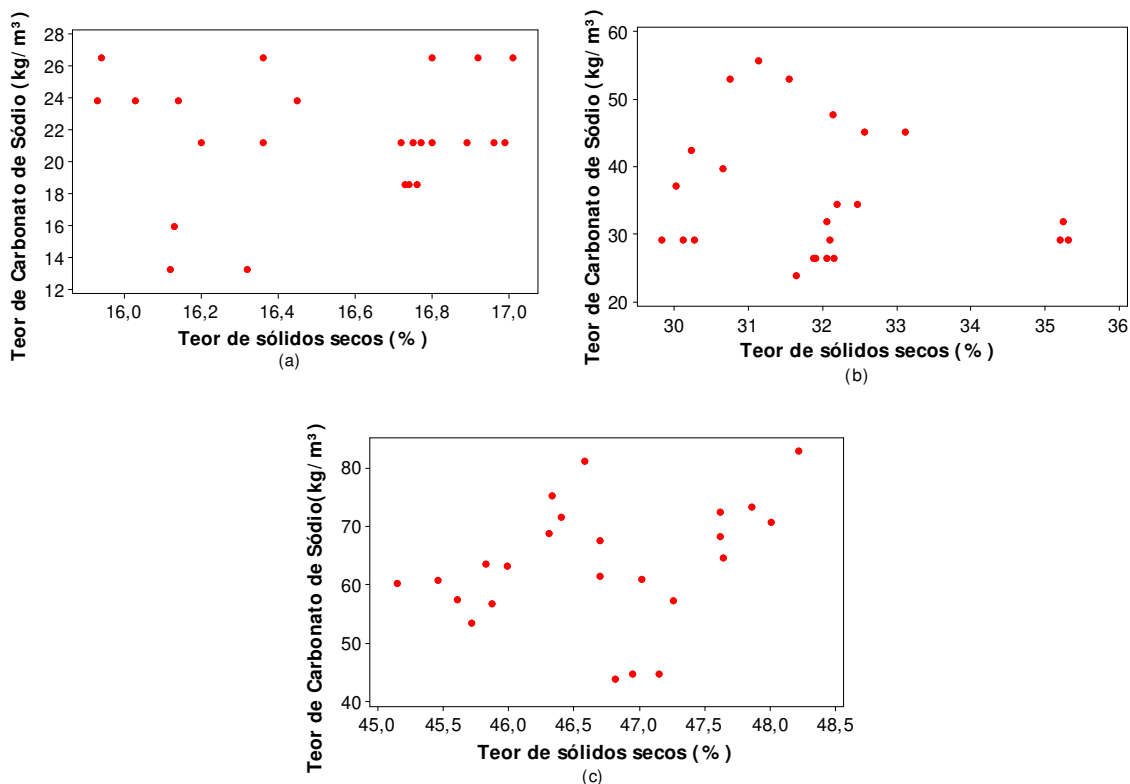


Figura 4. 29. Relação entre a quantidade de Na_2CO_3 e teor de sólidos no licor negro da (a) entrada da evaporação, (b) recirculação do sexto efeito e (c) saída do segundo efeito, de um sistema de evaporação.

Conclui-se então que com o aumento da concentração de sólidos, a concentração de Na_2CO_3 aumenta, devido à diminuição da quantidade de água. Mas o teor de sólidos não pode ser um único parâmetro para determinação da quantidade de Na_2CO_3 .

A seguir, será apresentada a correção do teor de Na_2CO_3 com a viscosidade do licor negro.

4.7 Correlação entre carbonato de sódio e viscosidade

Os valores obtidos da análise viscosidade foram correlacionados com os valores obtidos da quantidade de Na_2CO_3 . O resultado pode ser visto na Figura 4.30.

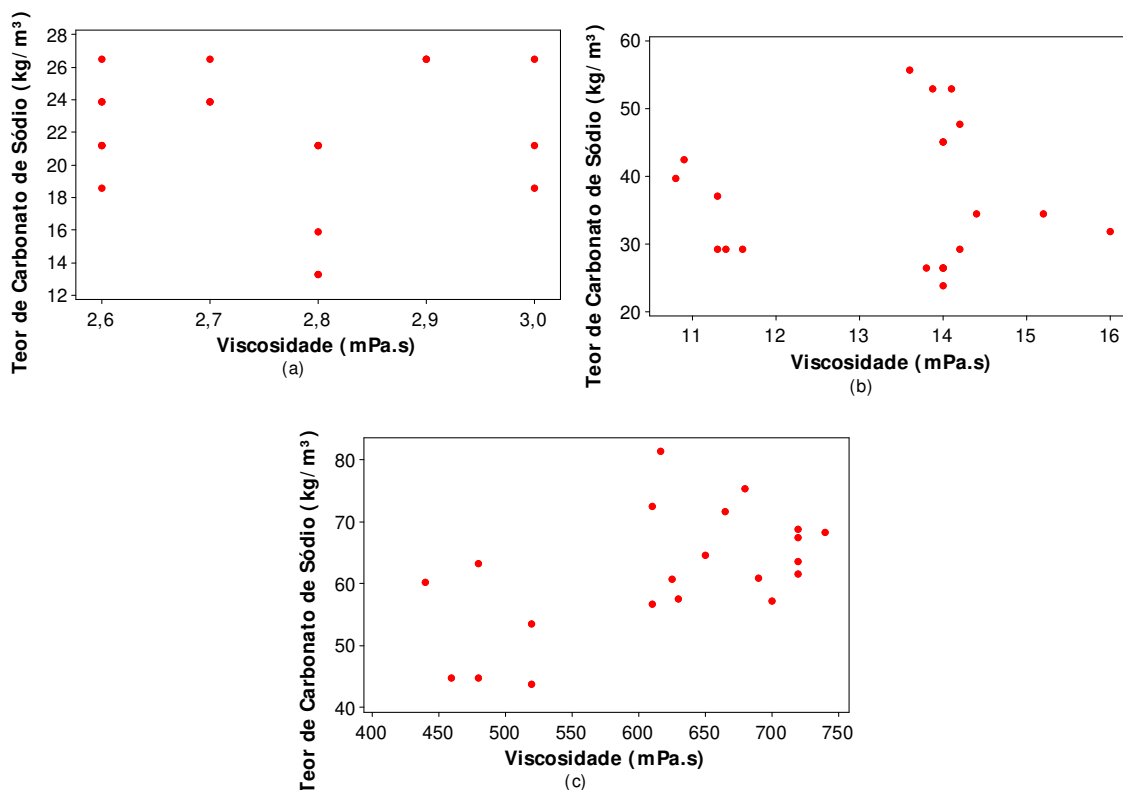


Figura 4. 30. Relação entre a quantidade de Na_2CO_3 e viscosidade no licor negro da (a) entrada da evaporação, (b) recirculação do sexto efeito e (c) saída do segundo efeito, de um sistema de evaporação

Observa-se na Figura 4.30 (a) pontos com alto e baixo teor de Na_2CO_3 em toda faixa de viscosidade.

Comportamento semelhante ocorre na Figura 4.30 (b), na qual se visualiza que os maiores valores de Na_2CO_3 estão nos valores centrais da viscosidade, e os menores valores de Na_2CO_3 estão distribuídos por todos os valores de viscosidade.

Na Figura 4.30 (c) é possível reparar que a viscosidade aumenta junto os níveis de Na_2CO_3 . Ressalta-se que segundo Zaman e Fricke (citado por Zaman *et al.*, 1996), licores negros com alto teor de sólidos os íons carbonatos podem tanto aumentar ou diminuir a viscosidade do licor negro, dependendo do nível de álcali efetivo e sulfidez.

Os resultados das análises de teor de Na_2CO_3 foram correlacionados individualmente com as demais análises realizadas. Observou-se que nas amostras provenientes da entrada do evaporador e recirculação do sexto efeito, os dados apresentaram-se mais dispersos em relação as amostras do licor negro da saída do segundo efeito, no qual foi possível observar melhor a correlação entre os dados.

Observou-se também, que cada parâmetro utilizado de forma individual não é o suficiente para prever e determinar a quantidade de Na_2CO_3 no licor negro. Portanto, uma regressão linear foi realizada com todos os dados para a tentativa de se obter uma equação que determine a quantidade de Na_2CO_3 no licor negro. Esta regressão é mostrada no item 4.8.

4.8 Correlação entre as variáveis

Após as discussões dos parâmetros analisados e suas relações com o Na_2CO_3 , foi realizada uma regressão linear com o software Excel[®] para a tentativa de se obter um modelo preditivo. Todos os resultados obtidos nas regressões estão apresentados de forma completa no Apêndice A.

A equação gerada na análise da regressão linear é exibida na Equação 4.1:

$$CS = 0,0296459 \cdot \rho + 0,6507438 \cdot Ts + 0,02326213 \cdot \eta - 20,60502 \quad (4.1)$$

na qual:

CS = teor de carbonato de sódio no licor negro, em kg/m^3 .

ρ = massa específica do licor negro, em kg/m^3 .

Ts = teor de sólidos do licor negro, em %.

η = viscosidade do licor negro, em mPa.s .

Com a equação preditiva obtida, estimaram-se os dados de carbonato de sódio com os valores obtidos experimentalmente. E com os valores estimados, calculou-se o erro através da Equação 4.2.

$$Erro = \left| \frac{Ve - Vc}{Vc} \right| \times 100 \quad (4.2)$$

na qual:

Ve= valor estimado, em kg/m³.

Vc= valor obtido experimentalmente, em kg/m³.

A Tabela 4.26 mostra os valores de carbonato de sódio calculados experimentalmente, os valores estimados e os erros.

Tabela 4.18. Erros encontrados através da aplicação da equação preditiva em uma regressão linear.

Valor estimado (kg/m ³)	Valor calculado experimentalmente (kg/m ³)	Erro (%)	Valor estimado (kg/m ³)	Valor calculado experimentalmente (kg/m ³)	Erro (%)
22,32	15,90	40,38	35,99	26,50	35,80
22,33	13,25	68,55	35,18	55,65	36,79
22,45	13,85	62,10	34,78	53,00	34,38
22,83	21,20	7,69	35,63	53,00	32,77
22,82	18,55	23,04	34,54	37,10	6,91
22,94	21,20	8,22	34,50	42,40	18,64
22,47	21,20	5,99	35,13	39,75	11,63
22,51	23,85	5,61	35,58	31,80	11,89
22,70	21,20	7,06	35,48	34,45	2,99
22,86	18,55	23,26	36,02	34,45	4,57
23,01	21,20	8,53	57,35	60,18	4,71
23,02	21,20	8,60	59,54	53,45	11,39
22,85	26,50	13,76	58,79	63,16	6,92
23,06	26,50	12,98	60,38	43,70	38,17
23,06	26,50	12,98	59,04	44,73	32,00
22,09	26,50	16,64	59,66	44,73	33,37
22,21	23,85	6,87	65,07	61,48	5,84
22,21	23,85	6,89	64,99	57,21	13,60
22,20	23,85	6,91	66,09	68,19	3,08
22,37	21,20	5,51	64,55	63,61	1,48
22,40	26,50	15,47	64,86	68,75	5,66
34,15	29,15	17,14	65,11	67,51	3,55
34,33	29,15	17,77	63,53	75,25	15,57
34,43	29,15	18,10	63,46	71,62	11,40
35,65	23,85	49,48	62,48	81,28	23,13
35,81	26,50	35,12	61,67	57,47	7,32
35,96	29,15	23,37	61,66	60,66	1,64
35,90	47,70	24,74	59,75	56,63	5,52
36,55	45,05	18,87	63,78	60,94	4,66
36,18	45,05	19,68	63,48	64,53	1,63
36,02	26,50	35,94	62,57	72,54	13,74
35,94	26,50	35,62			

Observa-se na Tabela 4.18, que houve uma variação grande nos erros dos valores estimados. Os erros variaram de 1,48% até 68,55%. O R^2 da equação é 0,8125.

Conclui-se, portanto, que não foi possível estabelecer uma equação preditiva adequada, dados os grandes valores dos erros observados, de forma que fosse possível obter valores confiáveis para o teor de carbonato de sódio em amostras de licor negro, exclusivamente através dos demais parâmetros analisados.

Fatores que possivelmente impossibilitaram a elaboração da equação são:

- Os parâmetros utilizados para a predição do teor de carbonato de sódio do licor negro são insuficientes;
- Os parâmetros utilizados para a predição do teor de carbonato de sódio do licor negro não são os parâmetros ideais para esta equação;
- Os dados obtidos não foram suficientes;
- Existem erros nos dados obtidos experimentalmente. Neste caso, os possíveis motivos para os erros de resultados são:
 - Variação da composição da matéria-prima do licor negro;
 - Variações no processo que alteraram o licor negro;
 - Erros nas medições;
 - Falhas e incertezas dos equipamentos utilizados;
 - As técnicas utilizadas contêm erros.

Provavelmente, se tais fontes de erro forem contornadas, será possível obter um modelo preditivo mais adequado para obter o teor de carbonato de sódio no licor negro.

No próximo capítulo apresentam-se as conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A indústria de papel e celulose sofre com um problema severo. A incrustação em evaporadores da área de recuperação de licor negro. A incrustação causa a diminuição do coeficiente de troca térmica dos evaporadores, acarretando na necessidade de lavagens periódicas para a restauração dos equipamentos, impedindo o aumento da produtividade e causando prejuízos às indústrias. Dois dos principais responsáveis pela formação de incrustações são o sulfato de sódio e o carbonato de sódio.

Sendo assim, a etapa de evaporação do licor negro é uma das fases do processo que precisam de atenção em relação a pesquisas que visem melhorar este processo.

Esta dissertação teve por objetivo obter uma equação que determinasse o teor de carbonato de sódio do licor negro em função da massa específica, teor de sólidos e viscosidade do licor negro.

Deve-se ressaltar que existem poucos dados disponíveis na literatura sobre esta análise, e no Brasil não foi encontrada nenhuma.

Para a realização deste objetivo foram obtidos experimentalmente dados de algumas propriedades físico-químicas do licor negro, teor de sólidos, massa específica e viscosidade.

Também foram realizadas análises para a obtenção do teor de carbonato de sódio e validação do método.

Após o término das análises, foram realizados estudos estatísticos com os valores obtidos. Os resultados de teor de sólidos, massa específica e viscosidade foram relacionados com os resultados de carbonato de sódio.

Ao término destas análises, foi realizada uma correlação linear para a obtenção de uma equação de predição de carbonato de sódio em função da massa específica, teor de sólidos, e viscosidade. Estes parâmetros foram utilizados por serem informações mais fáceis e rápidas de serem obtidas em uma

indústria e serem variáveis relacionadas com o transporte do licor negro, e, portanto, com a incrustação deste sal nos evaporadores.

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

- Os resultados das análises de massa específica do licor negro apesar de terem apresentado variações corresponderam ao esperado e a técnica utilizada se mostrou eficiente.
- As amostras de licor negro da entrada da evaporação e recirculação apresentaram um aumento de sua massa específica com a diminuição do teor de carbonato de sódio. Na saída do segundo efeito, a massa específica aumentou com o aumento de carbonato de sódio.
- A técnica utilizada para a determinação do teor de sólidos do licor negro possibilitou a determinação de resultados coerentes e com poucas variações, mostrando que pode ser utilizada em novas medições;
- Os licores negros provenientes da recirculação do sexto efeito foram os que demonstraram maior variação nos resultados de teor de sólidos e massa específica.
- A relação entre a viscosidade e o teor de sólidos possibilitou observar a influência desta na primeira. Uma vez que a viscosidade aumentou com o aumento de teor de sólidos, principalmente nos licor negro da saída do evaporador.
- A técnica utilizada para a análise do teor de carbonato de sódio foi baseada na Norma SCAN-N 32:98. Esta técnica não forneceu todos os detalhes necessários para a execução de uma análise rigorosamente igual à própria técnica.
- Houve uma dificuldade inicial do operador para atender todas as condições exigidas e obter os resultados desejados.

- Os valores de teor de carbonato de sódio apresentaram diferenças significativas entre os efeitos do sistema de evaporação.
- A técnica utilizada para a análise de teor de carbonato de sódio não demonstrou reprodutibilidade. Os fatores que impossibilitaram a reprodutibilidade da técnica são:
 - ✓ Variação e composição da matéria-prima do licor negro;
 - ✓ Variações no processo;
 - ✓ Erro durante a execução da técnica;
 - ✓ Falhas e incertezas dos equipamentos utilizados;
 - ✓ A norma utilizada não forneceu todas as informações necessárias para se obter dados confiáveis, em função, principalmente das dimensões e detalhes de cada vidraria do equipamento.
- A correlação entre os valores de quantidade de carbonato de sódio e teor de sólidos demonstrou que a partir de um teor de sólidos de 45 %, a quantidade de carbonato de sódio aumenta de maneira significativa. Este comportamento não ocorreu nas amostras com teor de sólidos inferiores ao valor mencionado.
- A correlação entre os valores de teor de carbonato de sódio e viscosidade mostrou que esta não sofre alterações diretas com o aumento de carbonato de sódio.
- A regressão linear demonstrou não ser possível estabelecer uma equação que permita determinar a quantidade de carbonato de sódio presente no licor negro a partir dos dados analisados. A equação obtida demonstrou erros.
- Por último, conclui-se que as análises realizadas foram uma contribuição para os estudos de caracterização do licor negro e da incrustação

causada por seus elementos. Pois existem poucas pesquisas nesta área, principalmente com licores negros das indústrias nacionais.

A realização deste trabalho possibilitou algumas sugestões para futuros trabalhos nessa mesma linha de pesquisa, tais como:

- A realização de uma revisão na metodologia utilizada para a análise de carbonato de sódio.
- A realização de uma revisão na vidraria utilizada para a análise do teor de carbonato de sódio.
- A realização das análises deste trabalho com uma maior quantidade de lotes de licor negro.
- Através da técnica utilizada para a determinação do teor de carbonato de sódio, realizar análises com soluções aquosas de Na_2CO_3 e Na_2SO_4 , em diversas concentrações e volumes.
- Obter ou desenvolver outro procedimento analítico para a determinação do teor de carbonato de sódio.
- Utilizar a técnica de TIC (carbono inorgânico total) para a obtenção do teor de carbonato de sódio para comparar com a técnica utilizada;
- Inserir parâmetros como a elevação do ponto de ebulição, sódio efetivo e sulfidez nas próximas análises.
- Analisar licores negros com teor de sólidos acima do limite dos licores analisados neste trabalho.
- Analisar o efeito da degradação do licor negro durante armazenagem para verificar se há influência em erros experimentais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel.
<http://www.abtcp.org.br>.
- ADAMS T.N., W.J. FREDERICK, T.M. GRACE, M. HUPA, K. lisa, A.K. Jones, H. Tran, Kraft Recovery Boilers, Tappi Press, American Forest & Paper Association, New York, 1997. p. 381).
- BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. Panorama Setorial: setor florestal, celulose e papel (BNDES). Disponível em: http://www.bndes.gov.br/conhecimento/liv_perspectivas/04.pdf.
- BHARGAVA R., KHANAM S., MOHANTY B., RAY A.K. Simulation of flat film evaporator system for concentration of black liquor. Computers and Chemical Engineering 32, 3213-3223, 2008.
- BITTENCOURT; E. Parâmetros de otimização no processo de fabricação de celulose e papel. 2004. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- BLANCHETTE, R. A., HAIGHT, J. E., KOESTLER, R. J., HATCHELD, P. B., & ARNOLD, D. (1994).Assessment of deterioration in archaeological wood from ancient Egypt. Journal of the American Institute for Conservation, 33, 55–70. *Apud* POPESCU C.M., SINGUREL G., POPESCU M.C, VASILE C., ARGYROPOULOS D.S., WILLFÖR S. Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction methods to establish the differences between hardwood and softwood Carbohydrate Polymers 77 (2009) 851–857.

- BOONE, M. T., Recovery Enhancement Though Ultra High Solids. Em ROBERTS J.E., KHAN S. A., SPONTAND R.J..Controlled Black Liquor Viscosity Reduction Through Salting-in. AIChE Journal, Vol. 42, No.8, 1996.
- BRACELPA – Associação Brasileira dos Fabricantes de Celulose e Papel. Estatísticas do setor 2008. São Paulo. <http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf;mensal/celulose.pdf>.
<http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/booklet/booklet.pdf>
- CARDOSO, M.. Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo “Kraft”, avaliando alternativas de processamento. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998. Tese (Doutorado).
- CARDOSO, M., OLIVEIRA, E.D., PASSOS,M.L.. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. Fuel 88 (2009) 756–763.
- CHEN, F. C., GAO, Z. An analysis of black liquor falling’ film evaporation. International journal of Heat and Mass Transfer 47(2004) 1657-1671.
- DEMARTINI, N. A., VERRILL, C. L. Evaporator Fouling Mitigation - Case Studies. Engineering, Pulping & Environmental Conference, 2005.
- DEMARTINI, N., VERRILL, C. L. Minimizing soluble scales in black liquor evaporators: Application of metastable and solubility limit data for the Na-CO₃-SO₄ system. International Chemical recovery conference, 2007.

- EUHUS, D. D. Nucleation In Bulk Solutions and Crystal Growth On Heat-Transfer Surfaces During Evaporative Crystallization Of Salts Composed Of Na_2CO_3 And Na_2SO_4 . Dissertation. Georgia institute of Technology, 2003.
- EUHUS, D. D., ROUSSEAU, R. W., FREDERICK W. J. J., LIEN, S. J.. Sodium salt fouling in falling-film evaporators: a pilot study. International chemical Recovery, conference, oral Presentations, 2003.
- EUHUS, D.D., SHI, B., ROUSSEAU, R.W., FREDERICK, JR., W.J., Control of Soluble Scale in Black Liquor Evaporators and Concentrators: Part 1. Pilot Plant Studies. Fall Technical Conference, proceedings of the Tappi. 2002.
- FREDERICK, J., Black liquor properties. Citado por ADAMS T.N.. Kraft recovery Boilers,. Tappi press: Atlanta,GA,1997:61-99.
- FREDERICK, W.J. JR., SHI, B., EUHUS, D.D. AND ROUSSEAU, R.W. Control of Soluble Scale in Black Liquor. Evaporators and Concentrators: Part 2. Interpretation of Crystallization Results From Laboratory and Pilot Plant Studies. To be presented at the Tappi Engineering Conference, San Diego, September, 2002.
- FREDERICK, W. J. J., VERRILL, C. L., ROUSSEAU, R. W. High Performances Evaporator: A Summary of findings, potential applications, and Research needs to reduce or eliminate soluble scale fouling in high-solids black liquor concentrators. Technical & International Environmental Conference. 2004.
- FRICKE, A. L. Physical Properties of Kraft Black Liquor: University of Florida: Gainesville, FL, and University of Maine: Orono, ME, 1987. Em SIXTA H. Handbook of Pulp Vol. 1. WILEY-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA, Weinheim, 2006.

- HERMANS, M. A., GRACE, T. M.. The effect of Oxidation on Black Liquor Composition and properties of Kraft Black Liquors. Em ZAMAN A.A., TAVARES S.A., FRICKE A.L., Studies on the Heat Capacity of Slash Pine Kraft Black liquors: Effects of Temperature and Solids Concentrations. American Chemical Society. 1996.
- GRACE, T. M., A Survey of Evaporator Scaling in the Alkaline Pulp Industry. 1975, Institute of Paper Chemistry, Proj. 3234 Report 1. Citado por FREDERICK, W. J. J., VERRILL, C. L., ROUSSEAU, R. W. High Performances Evaporator: A Summary of findings, potential applications, and Research needs to reduce or eliminate soluble scale fouling in high-solids black liquor concentrators. Technical & International Environmental Conference. 2004.
- GRACE, T. M., AIChE Symposium Series 72(157), AIChE, New York, 1976, p. 73.
- GREEN, R.P. HOUGH, G., Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes, 1992 TAPPI Press.
- GULLICHSEN, J., FOGELHOLM, J., “Chemical Pulping”, 1ed. Finnish Paper Engineers Association, Helsinki, 1180p, 1990.
- JOHANSSON M., LEIFER I., VANLING L., OLAUSSON L. Falling film hydrodynamics of black liquor under evaporative conditions. International journal of Heat and Mass Transfer 52 (2009) 2769-2778.
- KLOCK, U., MUÑIZ, G. I. B., HERNANDEZ, J. A., ANDRADE, A. S.. Química da Madeira, 3ª ed. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2005.

- KOCUREK, M.J. GRACE, T.M., MALCOLM E., (eds.): “Alkaline Pulping”. Pulp and Paper Manufacture, 3rd ed., v o l . 5 , Joint Textbook Committee of the Pulp and Paper Industry, Montreal–Atlanta 1989.
- LINDSTRÖM, T. Colloid Polym. Sci. In Studies on the Heat Capacity of Slash Pine Kraft Black liquors: Effects of Temperature and Solids Concentrations. Citado por ZAMAN A.A., FRICKE A.L., Effect of Pulping Conditions and Black Liquor composition on Newtonian Viscosity of High Solids Kraft Black Liquors. American Chemical Society. 1996.
- LISBOA, S.A., *ET AL.*, Isolation and structural characterization of xylans from eucalyptus globulus Kraft Black liquors. Eighth European Workshop on Lignocellulose and Pulp. Riga, Latvia, 2004.
- MCCABE D. F., MOTT D., SAVOY D., TRAN H.. - Controlling black liquor “viscosity” to improve recovery boiler performance. International Chemical Recovery conference, 2007.
- MILANOVA E., DORRIS G. M. Effects of Residual Alkali content on the Viscosity of Kraft Black Liquor. Em ROBERTS J.E., KHAN S. A., SPONTAND R.J.. Controlled Black Liquor Viscosity Reduction Through Salting-in. AIChE Journal. Vol. 42, No.8, 1996.
- MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. Exportação Brasileira Grupos de Produtos. Brasília: Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC). Disponível em: http://www.mdic.gov.br/arquivos/dwnl_1232047016.doc.
- ORSA F., B. HOLMBOM, J. THORNTON, Dissolution and dispersion of spruce wood components into hot water, Wood Sci. Technol. 31 (4) (1997) 279–290. In Falling film hydrodynamics of black liquor under evaporative

- conditions. JOHANSSON M., LEIFER I., VANLING L., OLAUSSON L. International journal of Heat and Mass Transfer 52 (2009) 2769-2778.
- RAO, N. J., KUMAR, R. Energy conservation approaches in a paper mill with special reference to the evaporator plant, 1985. Em BHARGAVA R., KHANAM S., MOHANTY B., RAY A.K. Simulation of flat film evaporator system for concentration of black liquor. Computers and Chemical Engineering 32, 3213-3223, 2008.
 - RAMAMURTHY P., HEININGEN A.R.P.V., KUBES G.J.. Viscosity and thermal conductivity of black liquor. Tappi journal, Vol. 76, No.11. 1993.
 - ROBERTS J.E., KHAN S. A., SPONTAND R.J.. controlled Black Liquor Viscosity Reduction Through Salting-in. AIChE Journal, Vol. 42, No.8, 1996.
 - RYHAM, R., NIKKANEN, S. High Solids Firing in Recovery Boilers. In Controlled Black Liquor Viscosity Reduction Through Salting-in. ROBERTS J.E., KHAN S. A., SPONTAND R.J.. AIChE Journal, Vol. 42, No.8, 1996.
 - SANDQUIST, K. Rheological properties of Black Licor. In Newtonian Viscosity of High Solids Kraft Black Liquors: Effects of Temperature and Solids Concentrations. ZAMAN A.A., FRICKE A.L., American Chemical Society 1994.
 - SANDQUIST, K. Rheological properties and evaporation of black liquor at high dry-solids contents. Pulp and paper Canada, vol. 84:no 2. 30-34 p., 1983.

- SINGH P. M., ANAYA A.. Effect os wood species on corrosion behavior of carbon steel and sainless in black liquors. Corrosion Science 49 pags, 497-509. Georgia Institue of Technology, 2007.
- SIXTA H. Handbook of Pulp Vol. 1. WILEY-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- SCHMIDL, W., FREDERICK, W. J., Current Trends In Evaporator Fouling. Institute of Papel Science and Technology. Submitted to 1998 International chemical Recovery conference. Tampa-Florida, 1998.
- SMALL, J. D., FRICKE, A. L.. Thermal Stability of Kraft Black Liquor Viscosity at Elevated Temperatures. American Chemical Society, 1985.
- SÖDERHJELM, L. Viscosity of Strong Black Liquor. Citado por ROBERTS J.E., KHAN S. A., SPONTAND R. J.. Controlled Black Liquor Viscosity Reduction Through Salting-in. AIChE Journal, Vol. 42, No.8, 1996.
- SÖDERHJELM, L. Factor Afecting the Viscosity of Strong Black Liquor. Citado por ROBERTS J.E., KHAN S. A., SPONTAND R.J.. controlled Black Liquor Viscosity Reduction Through Salting-in. AIChE Journal, Vol. 42, No.8, 1996.
- STEFANOV Z., HOO K. A. A Distrubuted Model of Black Liquor Falling Film Evaporators. Part I. Modeling of a Single Plate. American Chemical Society 2003.
- SRICHAROENCHAikul V., FREDERICK W.J., AGRAWAL P.. Carbon distribution in char residue from gasification of Kraft black liquor. Biomass and Bioenergy 25, pags 209-220. 2003.

- SRICHAROENCHAikul V., HICKS A.L., FREDERICK W.J.. Carbon and char residue yields from rapid pyrolysis of Kraft black liquor.
- TERRY, N. A. Sodium salt scaling in Black liquor evaporators and concentrators. TAPPI Journal Peer Reviewd Paper. V. 84, p.1-18, 2001.
- THOMPSON, R. , ULOTH, V. , WONG, P. Black liquor characterization – initial studies. Internacional chemical recovery conference, 2007.
- TORNIAINEN, J. Chemical and physical analysis of black liquors. Internacional chemical recovery conference, 2007.
- VENKATESH, V., NGUYEN, X.N. Evaporation and concentration of black liquor, in: Chemical recovery in the alkaline pulping processes. J. Hough (ed.), Alkaline pulping committe of the pulp manufacture division, Tappi Press, edition 2º, Salem, EUA, p. 15-85, 1985.
- VERRIL, C. L., *et al.* Manipulação da cristalização para solução de incrustação severa em concentradores. Revista o Papel, p. 86-95, out. 2004.
- WASTOWSKI, A. D., Química de madeira. Celuse & Papel. Universidade Federal de Santa Maria. 2009.
- ZAMAN A.A., FRICKE A.L., Newtonian Viscosity of High Solids Kraft Black Liquors: Effects of Temperature and Solids Concentrations. American Chemical Society 1994.
- ZAMAN A.A., FRICKE A.L., Effect of Pulping Conditions and Blakc Liquor composition on Newtonian Viscosity of High Solids Kraft Black Liquors. American Chemical Society. 1996.

- ZAMAN A.A., TAVARES S.A., FRICKE A.L., Studies on the Heat Capacity of Slash Pine Kraft Black liquors: Effects of Temperature and Solids Concentrations. American Chemical Society. 1996.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Neste apêndice são apresentados todos os valores obtidos na análise de regressão linear dos dados encontrados neste trabalho.

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,901394617
R-Quadrado	0,812512256
R-quadrado ajustado	0,802814614
Erro padrão	8,232476753
Observações	62

Anova

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	3	17035,15373	5678,384575	83,78451813	4,59193E-21
Resíduo	58	3930,873062	67,77367349		
Total	61	20966,02679			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	-20,60501997	97,73163267	-0,210832659	0,833756843
1091,7	0,029645885	0,098733113	0,300262843	0,765050273
16,13	0,650743847	0,647218411	1,005447058	0,318858006
2,8	0,023262128	0,006995621	3,325241418	0,00153596

<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>
-216,2361363	175,0260963	-216,2361363
-0,167989911	0,227281682	-0,167989911
-0,644804552	1,946292246	-0,644804552
0,009258872	0,037265385	0,009258872

Resultados dos resíduos

<i>Observação</i>	<i>Previsto(a)</i> 15,9	<i>Resíduos</i>	<i>Resíduos</i> <i>padrão</i>	<i>Observação</i>	<i>Previsto(a)</i> 15,9	<i>Resíduos</i>	<i>Resíduos</i> <i>padrão</i>
1	22,3323051	-9,0823051	-1,1314008	32	35,9858888	-9,4858888	-1,1816761
2	22,4505955	-8,6005955	-1,0713933	33	35,1764541	20,4735459	2,5504304
3	22,8312114	-1,6312114	-0,2032033	34	34,7777501	18,2222499	2,2699820
4	22,8241727	-4,2741727	-0,5324422	35	35,6311906	17,3688094	2,1636672
5	22,9430677	-1,7430677	-0,2171374	36	34,5369966	2,5630034	0,3192784
6	22,4690083	-1,2690083	-0,1580829	37	34,4983310	7,9016690	0,9843266
7	22,5127523	1,3372477	0,1665836	38	35,1280324	4,6219676	0,5757677
8	22,6973469	-1,4973469	-0,1865275	39	35,5825204	-3,7825204	-0,4711961
9	22,8649315	-4,3149315	-0,5375196	40	35,4816683	-1,0316683	-0,1285170
10	23,0080951	-1,8080951	-0,2252380	41	36,0234139	-1,5734139	-0,1960033
11	23,0229650	-1,8229650	-0,2270904	42	57,3464952	2,8335048	0,3529753
12	22,8535781	3,6464219	0,4542420	43	59,5398498	-6,0898498	-0,7586247
13	23,0597830	3,4402170	0,4285547	44	58,7909946	4,3690054	0,5442557
14	23,0590582	3,4409418	0,4286450	45	60,3801807	-16,680181	-2,0778833
15	22,0912969	4,4087031	0,5492009	46	59,0423684	-14,312368	-1,7829202
16	22,2122668	1,6377332	0,2040157	47	59,6585119	-14,928512	-1,8596745
17	22,2061910	1,6438090	0,2047726	48	65,0701360	-3,5901360	-0,4472304
18	22,2013319	1,6486681	0,2053779	49	64,9900621	-7,7800621	-0,9691778
19	22,3678539	-1,1678539	-0,1454819	50	66,0925587	2,0974413	0,2612824
20	22,4008228	4,0991772	0,5106427	51	64,5514223	-0,9414223	-0,1172748
21	34,1465423	-4,9965423	-0,6224292	52	64,8608148	3,8891852	0,4844836
22	34,3303783	-5,1803783	-0,6453300	53	65,1146049	2,3953951	0,2983991
23	34,4263021	-5,2763021	-0,6572795	54	63,5312667	11,7187333	1,4598259
24	35,6516231	-11,801623	-1,4701517	55	63,4561602	8,1638398	1,0169858
25	35,8055355	-9,3055355	-1,1592091	56	62,4833932	18,7966068	2,3415307
26	35,9609686	-6,8109686	-0,8484559	57	61,6743160	-4,2043160	-0,5237400
27	35,9010253	11,7989747	1,4698218	58	61,6560566	-0,9960566	-0,1240808
28	36,5489248	8,5010752	1,0589959	59	59,7536723	-3,1236723	-0,3891221
29	36,1821219	8,8678781	1,1046892	60	63,7800713	-2,8400713	-0,3537933
30	36,0245750	-9,5245750	-1,1864953	61	63,4783561	1,0516439	0,1310054
31	35,9394000	-9,4394000	-1,1758849	62	62,5704312	9,9695688	1,2419290

Resultados de probabilidade

<i>Observação</i>	<i>Percentil</i>	<i>15,9</i>	<i>Observação</i>	<i>Percentil</i>	<i>15,9</i>
1	0,806451613	13,25	32	50,80645161	34,45
2	2,419354839	13,85	33	52,41935484	37,1
3	4,032258065	18,55	34	54,03225806	39,75
4	5,64516129	18,55	35	55,64516129	42,4
5	7,258064516	21,2	36	57,25806452	43,7
6	8,870967742	21,2	37	58,87096774	44,73
7	10,48387097	21,2	38	60,48387097	44,73
8	12,09677419	21,2	39	62,09677419	45,05
9	13,70967742	21,2	40	63,70967742	45,05
10	15,32258065	21,2	41	65,32258065	47,7
11	16,93548387	21,2	42	66,93548387	53
12	18,5483871	23,85	43	68,5483871	53
13	20,16129032	23,85	44	70,16129032	53,45
14	21,77419355	23,85	45	71,77419355	55,65
15	23,38709677	23,85	46	73,38709677	56,63
16	25	23,85	47	75	57,21
17	26,61290323	26,5	48	76,61290323	57,47
18	28,22580645	26,5	49	78,22580645	60,18
19	29,83870968	26,5	50	79,83870968	60,66
20	31,4516129	26,5	51	81,4516129	60,94
21	33,06451613	26,5	52	83,06451613	61,48
22	34,67741935	26,5	53	84,67741935	63,16
23	36,29032258	26,5	54	86,29032258	63,61
24	37,90322581	26,5	55	87,90322581	64,53
25	39,51612903	26,5	56	89,51612903	67,51
26	41,12903226	29,15	57	91,12903226	68,19
27	42,74193548	29,15	58	92,74193548	68,75
28	44,35483871	29,15	59	94,35483871	71,62
29	45,96774194	29,15	60	95,96774194	72,54
30	47,58064516	31,8	61	97,58064516	75,25
31	49,19354839	34,45	62	99,19354839	81,28