



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E
INFORMÁTICA

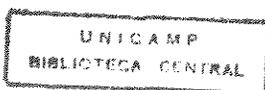
**ANÁLISE DA UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DO LICOR NEGRO DE EUCALIPTO
NO PROCESSO "KRAFT",
AVALIANDO ALTERNATIVAS DE PROCESSAMENTO**

Autor: Marcelo Cardoso

Orientador: Prof. Sergio Persio Ravagnani

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte dos requisitos
exigidos para a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química

Campinas, SP
Dezembro de 1998



DADE	BC
CHAMADA:	UNICAMP
Ex.	C179a
WBO BC/	37603
OC.	229/99
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
ECO	R\$ 11,00
TA	05/02/99
CPD	

CM-00122861-5

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

C179a Cardoso, Marcelo
Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo "Kraft", avaliando alternativas de processamento. / Marcelo Cardoso.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientador: Sergio Persio Ravagnani.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Celulose - Indústria. 2. Simulação (Computadores).
3. Processos químicos. 4. Polpação alcalina por sulfato.
I. Ravagnani, Sergio Persio. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese defendida e aprovada em 18 de Dezembro de 1998 pela Banca Examinadora constituída pelos Professores Doutores :



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador



Profª Drª Maria Laura de Azevedo Passos



Prof. Dr. Claudio Augusto Oller do Nascimento



Profª Drª Maria Teresa Moreira Rodrigues



Prof. Dr. Roger Josef Zemp

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo Eng. Marcelo Cardoso e aprovada pela Banca Examinadora em 18 de dezembro de 1998.

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized initials 'S P R' followed by a long horizontal stroke.

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador



Dedico esta tese ao meu filho Matheus (Teteu),
à minha esposa Maria Olímpia,
minha mãe Maria Lúcia,
à avó e Tios

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Sergio Persio Ravagnani, pela forma compreensiva e respeitosa que conduziu a orientação do desenvolvimento deste trabalho.

À Professora Maria Laura de Azevedo Passos, pelo incentivo profissional, pela elaboração do projeto de pesquisa TEC 342/95 (FAPEMIG) que tornou financeiramente possível a realização deste trabalho, bem como, pelas sugestões sempre sinceras e confiança em mim depositada.

Ao Professor Fernando Carazza, do Departamento de Química-ICEx-UFMG, pôr ter cedido, gentilmente, as instalações do seu laboratório, onde foram realizados os testes de caracterização do licor negro.

A Suzana Chaves Kupidlowski, aluna de iniciação científica do DEQ-EE.UFMG, pela disponibilidade e grande auxílio na realização de testes de caracterização do licor negro.

Ao Engenheiro Sandro Morais Santos e demais engenheiros do Departamento de energia e utilidades da Cenibra, pela gentileza em fornecer amostras do licor e dados de projeto e operacionais da unidade industrial.

Ao amigo Leonardo Spalenza, gerente de informática do Centro de Cálculo Eletrônico da EE.UFMG, pela ajuda computacional.

A Andréa Oliveira de Souza, Esly Ferreira da Costa Júnior, Marcelo Fernando Maciel Resende, Renata Lima de Castro, Renata Mendes Sousa Carmo, alunos e ex-alunos do DEQ-EE.UFMG, pela coleta de dados.

Aos funcionários administrativos e aos professores do Departamento de Engenharia Química (EE.UFMG) que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Aos amigos de Campinas, Bruno Siqueira de Carvalho, Maria Marta Neto e Vandoel Pedro Barbosa.

À FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo analisar a unidade de recuperação do processo “Kraft” avaliando novas alternativas de processamento do licor negro de eucalipto. Estas alternativas se referem a concentrar mais o licor na etapa de evaporação.

No método de produção “Kraft” de pasta celulósica, os cavacos de madeira são aquecidos em um vaso de pressão, digestor, com licor de cozimento, consistindo de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e de sulfeto de sódio (Na_2S). Após o cozimento, os cavacos são transformados em fibras individuais, formando a pasta de celulose. Já o licor passa para a unidade de recuperação, com a finalidade de adequar a sua composição para a sua reutilização.

A unidade de recuperação desse licor no processo “Kraft” é composta, basicamente, pelos evaporadores de múltiplo efeito, responsáveis pela concentração do licor até cerca de 75% de sólidos e pela caldeira de recuperação ou fornalha, na qual este licor concentrado é queimado liberando energia para a geração de vapor. Sabe-se por estudos anteriores que para o licor de pinho, há uma significativa melhora na operação da caldeira de recuperação quando aumenta-se o teor de sólidos no licor alimentado. Tal aumento resulta não só na elevação da temperatura de operação da caldeira, como também, numa maior eficiência térmica com maior geração de vapor. A elevação da temperatura na fornalha favorece, também, as reações de formação de fumos, provocando uma redução das emissões de SO_2 . Outra grande vantagem em operar com o licor mais concentrado na caldeira é a maior estabilidade das reações de combustão, tornando o equipamento mais seguro e permitindo um aumento na sua capacidade nominal de projeto.

Este trabalho é constituído de três etapas, a saber: caracterização do licor negro de eucalipto; simulação do sistema de evaporação múltiplo efeito e da caldeira de recuperação e levantamento da sensibilidade do licor negro de eucalipto perante as novas técnicas de processamento do licor a altas concentrações. Baseado nos resultados das três etapas anteriores, analisa-se a unidade de recuperação, avaliando novas alternativas de processamento do licor negro de eucalipto.

Os resultados experimentais de caracterização do licor negro de eucalipto comprovam que estes diferem do licor de pinho. Os licores de eucalipto possuem uma maior concentração e uma menor massa molecular de lignina, além de uma transição de fluido newtoniano para fluido pseudo-plástico em menores concentrações de sólidos. Já os resultados da simulação mostraram que, com o aumento de 72% para 100% de sólidos na concentração do licor alimentado na caldeira de recuperação, obtém-se um aumento de 160°C em média nas temperaturas das regiões de combustão do licor, proporcionando assim um acréscimo de 10% na produção de vapor.

Pode-se observar ainda que o licor negro de eucalipto é menos sensível que o licor de pinho quanto à técnica de redução de viscosidade através do tratamento térmico ou à técnica de redução de viscosidade através da adição de sais de tiocianato.

ABSTRACT

The scope of this work is to analyze the recovery unit of “Kraft” process in order to evaluate new alternatives for eucalyptus black liquor’s processing. These alternatives are focused on the production of a more concentrated black liquor during evaporation step.

On the “Kraft” process of cellulose pulp production, the wood chips are heated in a pressure vessel, digester, with cooking liquor that consists of an aqueous solution of sodium hydroxide (NaOH) and sodium sulfide (Na₂S). After the cooking, the chips are changed into individual fibers, forming the cellulose pulp. The resulting liquor goes to the recovery unit to adjust its composition for reutilization.

The recovery unit of this liquor on the “Kraft” process is composed, basically, by multiple effect evaporators, responsible for liquor’s concentration at about 75% of solids, and by the recovery boiler, where the concentrated liquor is burned to give energy for vapor generation. Earlier studies show that for pine black liquor there is a significative improvement on the recovery boiler operation when the solids concentration on black liquor is increased. This increase results not only on the operational temperature elevation in the boiler, but also on an increase of the thermal efficiency and vapor production. The elevation of temperature in the boiler propitiates also the reactions of fume production, resulting on a reduction of SO₂ emission . Another advantage on operarting with a more concentrated liquor on the boiler is the better stability of combustion reactions, increasing the equipment safety and allowing an increase on the project’s nominal capacity.

This work consists on three steps, like: eucaliptus black liquor’s characterization, simulation of the multiple effect evaporation system and the recovery boiler, and evaluation of black liquor sensibility concerning new techniques for black liquor’s processing at high solids concentration. Based on the results of these three steps, the recovery unit was analysed and the new techniques of eucaliptus black liquor’s processament were evaluated.

The experimental results of eucalyptus black liquor characterization show that it differs from the pine liquor. The eucalyptus liquors have a higher lignin concentration and a lower

lignin molar mass; besides having a transition from newtonian fluid to pseudoplastic fluid on lower concentrations. The results concerning the simulation show that for an increase from 72% to 90% of solids concentration on the liquor fed to the recovery boiler, an increase of about 120°C on the temperatures of the liquor combustion regions is achieved, giving this way an increase of 16.7% on vapor production.

It can be also noted that the eucalyptus black liquor is less sensible than the pine black liquor, relating the viscosity reduction through heat treatment and thiocyanate salts addition techniques

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Processo "Kraft"	1
1.2 - Unidade de recuperação do licor negro	3
1.2.1 - Evaporadores	4
1.2.2 - Caldeira de Recuperação	5
1.2.3 - Caustificação e Forno de cal	5
1.3 - Objetivo e importância do trabalho	7
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 - Caracterização do licor negro	10
2.1.1 - Caracterização química do licor negro	11
2.1.2 - Caracterização física do licor negro	13
2.1.3 - Comportamento reológico do licor	18
2.2 - Análise da unidade de recuperação do licor negro	25
2.2.1 - Queima do licor negro	27
2.2.2 - Análise da queima do licor a altas porcentagens de sólidos	30
2.3 - Novas tecnologias para processar o licor negro	33
2.3.1 - Tratamento Térmico do Licor (LHT)	33
2.3.2 - Estocagem do licor em recipientes pressurizados	36
2.3.3 - Adição de sais de tiocianato	37
3 - CARACTERIZAÇÃO DO LICOR NEGRO DE EUCALIPTO	43
3.1 - Introdução	43
3.2 - Metodologia	44
3.2.1 - Caracterização química do licor	45
3.2.2 - Caracterização física do licor	46
3.3 - Apresentação e análise dos resultados	48
3.3.1 - Caracterização química	48
3.3.2 - Caracterização física do licor	57
4 - SIMULAÇÃO DA UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DO LICOR NEGRO	62
4.1 - Introdução	62
4.2 - Evaporadores de múltiplo efeito	63
4.2.1 - Descrição do sistema de evaporação da cenibra	63
4.2.2 - Metodologia de simulação	66
4.2.3 - Análise do sistema de evaporação da Cenibra	74
4.3 - Caldeira de recuperação	77

4.3.1 - Descrição da caldeira de recuperação da cenibra	77
4.3.2 - Metodologia de simulação da caldeira	81
4.3.3 - Análise da caldeira de recuperação da cenibra	95
5 - REDUÇÃO DA VISCOSIDADE DO LICOR NEGRO DE EUCALIPTO	100
5.1 - Introdução	100
5.2 - Tratamento térmico do licor	100
5.2.1 - Metodologia para os testes de tratamento térmico do licor	100
5.2.2 - Apresentação e análise dos resultados do tratamento térmico do licor	101
5.3 - Adição de sais	103
5.3.1 - Metodologia para os testes de adição de sais	103
5.3.2 - Apresentação e análise dos resultados da adição de sais	104
6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
APÊNDICE 1 - RAZÃO ORGÂNICO/INORGÂNICO	118
APÊNDICE 2 - CONCENTRAÇÃO E MASSA MOLECULAR DA LIGNINA	119
A2.1 - Precipitação da lignina	119
A2.2 - Concentração de lignina	120
A2.3 - Massa molecular da lignina precipitada	121
A2.3.1 - Cromatografia por exclusão de tamanho de alta resolução (GPC)	122
APÊNDICE 3 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO LICOR NEGRO DE EUCALIPTO	126
A3.1 - Poder calorífico	126
A3.1.1 - Determinação do poder calorífico	127
A3.1.2 - Parte Experimental	127
A3.2 - Viscosidade do licor	128
APÊNDICE 4 - CORRELAÇÕES MATEMÁTICAS PARA O CÁLCULO DOS EVAPORADORES	130
A4.1 - Nomeclatura referente ao Apêndice 4	130
A4.2 - Cálculo do coeficiente global de transferência de calor	132
A4.2.1 - Equacionamento para $q < \text{bound}_2$	135
A4.3 - Propriedades termodinâmicas do vapor d'água e condensado	137
A4.3.1 - A entalpia específica é calculada pela equação:	137
A4.3.2 - Cálculo do volume específico do vapor	139
A4.3.3 - Cálculo da temperatura de saturação no equilíbrio líquido-vapor	139
A4.3.4 - Cálculo da pressão de saturação para equilíbrio líquido-vapor	140
A4.3.5 - Entalpia Específica do Líquido Saturado	141
APÊNDICE 5 - CROMATOGRAMAS DAS MASSAS MOLECULARES DE LIGNINA	143

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Representação esquemática do processo “Kraft” de produção da pasta celulósica (Bonomi et al., 1985).	2
Figura 1.2 - Unidade de recuperação do licor negro (Bonomi <i>et al.</i> , 1985).	4
Figura 1.3 - Formato cíclico do processo de recuperação do licor negro (Bonomi <i>et al.</i> , 1985).	7
Figura 2.1 - Origem do comportamento do licor negro - (Soderhjelm, 1988).	10
Figura 2.2 - Correlações propostas na literatura para a determinação do EPE em função da concentrações de sólidos - (Green e Hough, 1992).	14
Figura 2.3 - A influência da concentração de lignina e de outros íons inorgânicos, exceto sódio, no poder calorífico do licor, (Zaman e Fricke, 1995a)	17
Figura 2.4 - A influência do número kappa no poder calorífico do licor negro, (Green e Hough, 1992).	18
Figura 2.5 - Mudanças ocorridas na reologia do licor negro, proveniente de pinho, quando altera-se a concentração de sólidos e a temperatura de operação - (Green e Hough, 1992).	19
Figura 2.6 - A influência da massa molar e concentração de lignina na constante a_2 da equação (2.11), para o licor proveniente do “Slash Pine”, (Zaman e Fricke, 1995d)	23
Figura 2.7 - A influência da concentração de íons de sódio e da concentração de outros íons inorgânicos na constante a_2 da equação (2.11) para o licor proveniente do “Slash Pine”, (Zaman e Fricke, 1995d)	24
Figura 2.8 - Viscosidade de um licor “hardwood”, determinada à temperatura de 110°C e a uma taxa de deformação de 100/s, após o licor ter sido aquecido à 140°C por 1, 2, 4 e 6 horas (Soderhjelm, 1988).	34
Figura 2.9 - Efeito do tratamento térmico na viscosidade do licor proveniente do pinho “softwood”, (Kaila e Polowski, 1997).	35
Figura 2.10 - Fluxograma do processo de tratamento térmico do licor negro (LHT) proposto pela “Ahstrom Machinery Group”, (Kaila e Polowski, 1997).	36
Figura 2.11 - Estrutura da molécula de lignina no licor negro antes e após o craqueamento térmico.	36
Figura 2.12 - Fluxograma do processo de estocagem do Licor em Tanques Pressurizados, proposto pela “Ahstrom Machinery Group”, (Kaila e Polowski, 1997)	37
Figura 2.13 - Redução da viscosidade do licor negro em função da adição de sais, para a concentração de sólidos de 76 % e temperatura de 25°C. (Roberts et al., 1996 a e b)	38

Figura 2.14 - Estrutura do licor negro antes e depois da adição de sais de tiocianato, (Roberts <i>et al.</i> , 1996).	40
Figura 2.15 - Redução da viscosidade do licor negro, quando da adição do sal de tiocianato de guanidina, como função da concentração de sólidos presente no licor,(Roberts <i>et al.</i> , 1996a, b).	41
Figura 2.16 - Redução da viscosidade do licor negro, quando da adição do sal de tiocianato de guanidina, como função da temperatura para concentração de sólidos no licor igual a 76%, (Roberts <i>et al.</i> , 1996 a, b).	42
Figura 3.1 - Esquema da metodologia desenvolvida para determinar a concentração da lignina no licor negro e para a preparação das amostras de lignina - (Kim <i>et al.</i> , 1987)	47
Figura 3.2 - Composição química elementar do licor negro de eucalipto da espécie <i>Eucalyptus grandis</i> , procedente da planta industrial da Cenibra.	49
Figura 3.3 - Espectros de absorção na região do infravermelho para a lignina precipitada do licor negro da Cenibra a 16,4% de sólidos secos.	53
Figura 3.4 - Espectros de absorção na região do infravermelho para a lignina precipitada do licor negro da Cenibra a 45% de sólidos secos.	53
Figura 3.5 - Espectros de absorção na região do infravermelho para a lignina precipitada do licor negro da Cenibra a 73% de sólidos secos.	54
Figura 3.6 - Cromatograma típico da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto da amostra da Cenibra com 16,4% de sólidos secos.	56
Figura 3.7 - Cromatograma típico da massa molecular de lignina presente no licor negro de eucalipto da amostra da Cenibra com 45% de sólidos secos.	56
Figura 3.8 - Cromatograma típico da massa molecular de lignina presente no licor negro de eucalipto da amostra da Cenibra com 73% de sólidos secos.	57
Figura 3.9 - Predição do poder calorífico do licor como função da concentração de sólidos presentes.	58
Figura 3.10 - Resultados do comportamento reológico do licor negro de eucalipto a temperatura ambiente (25 °C).	60
Figura 4.1 - Fluxograma do sistema de evaporação (unidade 1) da Cenibra	65
Figura 4.2 - Representação esquemática de um corpo de evaporação.	67
Figura 4.3 - Fluxograma simplificado da unidade I do sistema de evaporação da Cenibra.	71
Figura 4.4 - Representação dos evaporadores de múltiplo efeito da Cenibra em diagrama de blocos	72
Figura 4.5 - Coeficiente global de transferência de calor para os evaporadores de filme ascendente da Cenibra em função do corpo de evaporação.	74
Figura 4.6 - Coeficiente global de transferência de calor para evaporadores de filme ascendente em função da temperatura e fração mássica no licor negro, estimado pela equação (4.8).	75

Figura 4.7 - Elevação do ponto de ebulição do licor em função da sua concentração de sólidos.	75
Figura 4.8 - Representação esquemática da Caldeira de Recuperação, unidade II da Cenibra.	78
Figura 4.9 - Representação da Caldeira de Recuperação do Tipo B & W em diagrama de Blocos.	84
Figura 4.10 - Representação da Caldeira de Recuperação, unidade II da Cenibra, em diagrama de Blocos.	94
Figura 4.11 - Localização na caldeira de recuperação das temperaturas determinadas pelo simulador WinGEMS.	97
Figura 4.12 - Perfis de temperatura na caldeira de recuperação da Cenibra, em função da concentração do lico alimentado	98
Figura 5.1 - Redução da viscosidade do licor negro de eucalipto utilizando sais de tiocianato.	105
Figura 5.2 - Redução da viscosidade do licor negro de eucalipto utilizando sal de tiocianato de guanidina a 27°C e 80	106
Figura 5.3 - Redução da viscosidade do licor negro de eucalipto utilizando sal de tiocianato de potássio a 27°C e 80°C.	107
Figura 5.4 - Redução da viscosidade do licor negro de eucalipto utilizando sal de tiocianato de sódio a 27°C e 80°C.	107
Figura A2.1 - Foto do equipamento de cromatografia líquida (HPLC)	122
Figura A2.2 - Exemplos de curva de calibração para colunas do tipo Shim-pack GPC-800	123
Figura A5.1 - Resultados da análise cromatográfica (colunas GPC) para a determinação da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto “Grandis” com 45% de sólidos secos.	143
Figura A5.2 - Resultados da análise cromatográfica (colunas GPC), comparação da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto “Grandis” 45% com o de 73% de sólidos secos.	144
Figura A5.3 - Resultados da análise cromatográfica (colunas GPC) para a determinação da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto “Grandis” , craqueado (teste 2), com 73% de sólidos secos.	144
Figura A5.4 - Resultados da análise cromatográfica (colunas GPC) para a determinação da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto “Grandis” , craqueado (teste 4), com 73% de sólidos secos	145
Figura A5.5 - Resultados da análise cromatográfica (colunas GPC) para a determinação da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto “Grandis” , craqueado (teste 5), com 73% de sólidos secos	145
Figura A5.6 - Resultados da análise cromatográfica (colunas GPC) para a determinação da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto “Grandis” , craqueado (teste 6), com 45% de sólidos secos.	146

Figura A5.7 - Resultados da análise cromatográfica (colunas GPC) para a determinação da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto “Grandis” , craqueado (teste 7), com 45% de sólidos secos. _____ 146

Figura A5.8 - Resultados da análise cromatográfica (colunas GPC) para a determinação da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto “Grandis” , craqueado (teste 8) com 45% de sólidos secos. _____ 147

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Análise Elementar do Licor Negro - (Whitty <i>et al.</i> , 1997) _____	11
Tabela 2.2 - Principais substâncias químicas encontradas no licor negro (provenientes de madeiras “Softwood e Hardwood” - (Green e Hough, 1992). _____	13
Tabela 2.3 - Eficiência da caldeira de recuperação em função do aumento da concentração de sólidos no licor - (Hyoty e Ojala, 1988) . _____	31
Tabela 2.4 - Evolução de projeto das caldeiras de recuperação - (Vakkilanen, Paju e Kiiskila, 1987) _____	31
Tabela 3.1 - Parâmetros analisados para a caracterização do licor negro de Eucalipto _____	43
Tabela 3.2 - Técnicas de análise para determinação da composição química elementar do licor negro de eucalipto _____	45
Tabela 3.3 - Técnicas de análise empregadas na determinação da concentração e da massa molecular de lignina presente no licor negro de eucalipto _____	46
Tabela 3.4 - Especificação da composição química elementar e do número Kappa para licores negros provenientes do processo “Kraft” e de procedência distinta. _____	49
Tabela 3.5 - Percentual de matéria orgânica contida no licor negro de eucalipto e no licor negro de pinho. _____	51
Tabela 3.6 - Principais absorções contidas no espectro de infravermelho que caracterizam a lignina de eucalipto, (Morais, 1987) _____	52
Tabela 3.7 - Concentração de lignina presente no licor “Kraft” proveniente de diversas espécies de madeira. _____	54
Tabela 3.8 - Massa molecular da lignina presente no licor “Kraft” proveniente de diferentes espécies de madeira. (Método de determinação: cromatografia por exclusão de tamanho com o tetrahidrofurano como solvente. Temperatura: 45 °C). _____	55
Tabela 3.9 - Poder calorífico do licor negro de eucalipto da CENIBRA. _____	57
Tabela 3.10 - Dados de poder calorífico para licores “Slash Pine”, (Fricke e Zaman, 1995a). _____	59
Tabela 3.11 - Calores padrões de combustão a 25°C para as ligninas. _____	59
Tabela 4.1 - Simuladores de Processos mais apropriados para a Indústria de Papel e Celulose - (Syberg e Wild, 1992) _____	62
Tabela 4.2 - Dados de operação do sistema de evaporação da unidade 1 da Cenibra. _____	66
Tabela 4.3 - Dados de projeto do sistema de evaporação da unidade 1 na Cenibra. _____	66
Tabela 4.4 - Comparação de dados simulados com os coletados na unidade 1 de evaporação da Cenibra. _____	73

Tabela 4.5 - Dados de operação da caldeira de recuperação II da Cenibra _____	80
Tabela 4.6 - Dados de projeto da parede d'água da fornalha da caldeira de recuperação II da Cenibra _____	80
Tabela 4.7 - Dados de projeto dos superaquecedores da caldeira de recuperação II da Cenibra.	80
Tabela 4.8 - Dados de projeto do feixe tubular (tubulões de água e vapor) e da cortina de vapor da caldeira de recuperação II da Cenibra. _____	81
Tabela 4.9 - Dados de projeto dos economizadores da caldeira de recuperação II da Cenibra.	81
Tabela 4.10 - Comparação de dados simulados com os coletados na caldeira de recuperação II da Cenibra. _____	95
Tabela 4.11 - Efeito da concentração de sólidos na performance da caldeira de recuperação, mantendo-se a vazão de sólidos seco constante na alimentação. _____	96
Tabela 5.1 - Testes de Craqueamento do licor negro de eucalipto _____	101
Tabela 5.2 - Redução da viscosidade através do craqueamento térmico _____	101
Tabela 5.3 - Redução da viscosidade do licor negro através da adição de sais de tiocianato (temperatura 27°C e 80°C) _____	104
Tabela A3.1 -Quantidades de licor e ácido benzóico utilizadas na determinação do poder calorífico do licor negro, (TAPPI, 1990-T684 om-90 _____	127
Tabela A4.1 -Faixa de variação dos parâmetros para as medições na planta piloto _____	132
Tabela A4.2 -Faixa de variação dos parâmetros para as medições em plantas industriais _____	133

NOMENCLATURA

a_1, a_2 = constantes utilizadas nas equações (2.9) e (2.10) para o cálculo da viscosidade reduzida do licor negro; $a_1, [T]$; $a_2, [T^2]$

a_{ji} = moles do elemento j dentro de um mol de uma molécula i , [-]

A = área de troca térmica, [L^2]

A^1, A^2 = constantes dependentes da concentração de sólidos no licor utilizada para o cálculo da viscosidade cinemática do licor negro de eucalipto, [$L^2 T^{-3/2}$]

b = espessura das aletas, [L]

b_j = número total de moles do elemento j dentro da alimentação

B = constante que depende do número de Reynolds para o cálculo do número de Nusset, equação (4.36), [-]

B_1, B_2 = constantes dependentes da composição e concentração de sólidos no licor utilizada para o cálculo da viscosidade cinemática do licor negro de eucalipto; $B_1 [T]$; $B_2 [-]$

C = constante utilizada na equação (2.2) para o cálculo da capacidade calorífica do licor negro, [$L^2 T^{-3}$]

C_p = Capacidade calorífica do licor negro, [$L^2 T^{-2} \theta$]

C_{pag} = Capacidade calorífica da água, [$L^2 T^{-2} \theta$]

C_{pg} = Capacidade calorífica do gás, [$L^2 T^{-2} \theta$]

C_{ps} = Capacidade calorífica dos sólidos presentes no licor, [$L^2 T^{-2} \theta$]

d_i = diâmetro interno dos tubos, [L]

d_0 = diâmetro externo dos tubos, [L]

d_{or} = diâmetro do orifício no injetor do licor negro na caldeira de recuperação, [L]

D = constante utilizada na equação (2.2) para o cálculo da capacidade calorífica do licor negro, [$L^2 T^{-4}$]

DNZ = diâmetro médio dos orifícios localizados na lança de injeção do licor, $[L]$
 E_l = eficiência das aletas longitudinais, $[-]$
 E_t = eficiência das aletas transversais, $[-]$
 EPE = elevação do ponto de ebulição do licor negro, $[\theta]$
 F_1, F_2 = fatores de correção para o cálculo do número de Nusselt na equação (4.36), $[-]$
 G_i^0 = energia livre de Gibbs do composto puro.
 h_c = coeficiente de transferência de calor convectivo, $[T^{-3} \theta^{-1}]$
 h_0 = coeficiente de transferência de calor convectivo na parte externa dos tubos, $[T^{-3} \theta^{-1}]$
 h_{i0} = coeficiente de transferência de calor convectivo no interior dos tubos, $[T^{-3} \theta^{-1}]$
 h_r = coeficiente de transferência de calor radiativo, $[T^{-3} \theta^{-1}]$
 H_c = entalpia específica do condensado na saída de um corpo de evaporação, $[L^2 T^{-2}]$
 H_{le} = entalpia específica do licor na entrada de um corpo de evaporação, $[L^2 T^{-2}]$
 H_{ls} = entalpia específica do licor na saída de um corpo de evaporação, $[L^2 T^{-2}]$
 H_{ve} = entalpia específica do vapor na entrada de um corpo de evaporação, $[L^2 T^{-2}]$
 H_{vs} = entalpia específica do vapor na saída de um corpo de evaporação, $[L^2 T^{-2}]$
 H_i = altura dos picos nos cromatogramas relativo a massa molecular i de lignina, $[L]$
 J_H = fator de convecção em função do número de Reynolds, $[-]$
 K = Elevação do ponto de ebulição a 50% de sólidos secos, $[\theta]$
 m = número adimensional utilizado no cálculo da eficiência das aletas longitudinais e transversais, $[-]$
 m_c = vazão mássica de condensado na saída de um corpo de evaporação, $[M T^{-1}]$
 m_{le} = vazão mássica de licor na entrada de um corpo de evaporação, $[M T^{-1}]$
 m_{ls} = vazão mássica de licor na saída de um corpo de evaporação, $[M T^{-1}]$
 m_{ve} = vazão mássica de vapor na entrada de um corpo de evaporação, $[M T^{-1}]$
 m_{vs} = vazão mássica de vapor na saída de um corpo de evaporação, $[M T^{-1}]$
 M_n = massa molecular média da lignina. calculada pela equação (A.2.4)

M_w = massa molecular média da lignina, calculada pela equação (A.2.2)

M_z = massa molecular média da lignina, calculada pela equação (A.2.3)

n = parâmetro característico do modelo “Power Law”, para o cálculo da viscosidade aparente do licor em função da concentração de sólidos, temperatura e tensão cisalhante aplicada, [-]

n_i = fluxo molar do composto i

N = constante que depende do número de Reynolds para o cálculo do número de Nusselt, equação (4.36), [-]

$N_C = N_S + N_L + N_G$, número total de compostos, [-]

N_G = número de compostos dentro da fase gasosa, [-]

$N_{LL} = N_S + N_L$, soma do número de compostos na fase líquida e fase sólida, [-]

N_L = número de compostos na fase líquida, [-]

N_M = número de tipos de elementos, [-]

N_S = número de fases sólidas, [-]

Nu = número de Nusselt, [-]

Pr = número de Prandtl, [-]

q = corresponde a razão $\frac{Q}{A}$ (calor transferido em um corpo de evaporação / área de troca térmica), [MT^{-3}]

Q = calor transferido do vapor condensante para o licor nos evaporadores de múltiplo efeito ou calor transferido dos gases de combustão para o vapor ou água nos equipamentos auxiliares na caldeira de recuperação, [$ML^2 T^{-3}$]

Q_p = calor transferido para o ambiente em cada corpo de evaporação nos evaporadores de múltiplo efeito, [$ML^2 T^{-3}$]

R = constante dos gases ideais

Re = número de Reynolds, [-]

r_0 = raio externo das aletas ou tubulações, [L]

S = conteúdo de sólidos secos no licor, %

T = Temperatura, [θ]

T_0 = Temperatura de referência absoluta onde o volume livre tende a zero para o cálculo da viscosidade cinemática, equação (2.8), [θ]

T_g = Temperatura do gás, [θ]

T_c = Temperatura do condensado na saída de um corpo de evaporação, [θ]

T_g = Temperatura do gás de combustão na caldeira de recuperação, [θ]

T_{le} = Temperatura do licor na entrada de um corpo de evaporação, [θ]

T_{ls} = Temperatura do licor na saída de um corpo de evaporação, [θ]

T_{ve} = Temperatura do vapor na entrada de um corpo de evaporação, [θ]

T_{ves} = Temperatura de saturação do vapor na entrada de um corpo de evaporação, [θ]

T_{vs} = Temperatura do vapor na saída de um corpo de evaporação, [θ]

T_{vss} = Temperatura de saturação do vapor na saída de um corpo de evaporação, [θ]

T_w = Temperatura da parede da fornalha, [θ]

U = coeficiente global de transferência de calor, [$M T^{-3} \theta^{-1}$]

V = velocidade do fundido dentro do leito carbonizado na região inferior da caldeira de recuperação [$L T^{-1}$]

V_l = velocidade do licor negro no orifício do injetor da caldeira de recuperação, [$L T^{-1}$]

X = fração mássica de sólidos presentes no licor, [-]

X_e = fração mássica de sólidos presentes no licor na entrada de um corpo de evaporação, [-]

X_{ino} = concentração de outros compostos inorgânicos (massa de compostos inorgânicos, exceto sódio/massa de sólidos totais), [-]

X_{lig} = concentração de lignina (massa de lignina/massa de sólidos totais), [-]

X_{Na} = concentração de íons sódio (massa de íons sódio/massa de sólidos totais), [-]

X_{org} = concentração de outros compostos orgânicos, à exceção da lignina (massa de compostos orgânicos, exceto lignina/massa de sólidos totais), [-]

X_s = fração mássica de sólidos presentes no licor na saída de um corpo de evaporação, [-]

X_{su} = fração de conversão do sulfato no leito carbonizado da caldeira de recuperação, [-]

We = número de Weber, $We = \left[\frac{d_{or} V_l^2 \rho}{\sigma g_c} \right]$, [-]

W_s = fração mássica do sulfato no leito carbonizado na caldeira de recuperação, [-]

Letras gregas

α = constante utilizada na equação proposta por Carreau-Yasuda (2.15) para o cálculo da viscosidade aparente do licor em função da concentração de sólidos, temperatura e tensão cisalhante aplicada, [-]

γ = é a taxa de deformação sofrida pelo licor devido a aplicação da tensão cisalhante, $[T^{-1}]$

ΔH_{lig} = poder calorífico do licor com uma determinada concentração de sólidos, $[L^2 T^{-2}]$

ΔH_r = calor de reação, $[L^2 T^{-2}]$

ΔH_{ss} = poder calorífico determinado a 100% de sólidos, $[L^2 T^{-2}]$

ε_g = emissividade do gás;

ε_w = emissividade da parede da fornalha

η = viscosidade aparente do licor, $[M T^{-1} L^{-1}]$

η_0 = viscosidade aparente do licor quando a taxa de deformação tende a zero, $[M T^{-1} L^{-1}]$

η_∞ = viscosidade aparente do licor quando a taxa de deformação tende a infinito e, geralmente, considerada igual a zero, $[M T^{-1} L^{-1}]$

η_r = viscosidade normalizada do licor, definida como a relação da viscosidade aparente do licor após a adição de sais e a viscosidade aparente deste licor antes da adição de sais na mesma temperatura e pressão, [-]

λ = constante utilizada na equação proposta por Carreau-Yasuda (2.15) para o cálculo da viscosidade aparente do licor em função da concentração de sólidos, temperatura e tensão cisalhante aplicada, $[T]$

λ_i = fator de correção para o composto i

μ = viscosidade cinemática do licor negro, $[T^{-1} L^2]$

μ_R = viscosidade reduzida do licor, definida como a relação da viscosidade cinemática do licor sobre a viscosidade cinemática da água, [-]

μ_w = viscosidade cinemática da água, $[T^{-1} L^2]$

π_i = multiplicador lagrangiano

ρ_l = densidade do licor negro, $[M L^{-3}]$

σ = constante de Stefan-Boltzmann

σ_l = tensão superficial do licor negro, $[M T^{-2} L^{-2}]$

$$\phi = \frac{1}{\left[\varepsilon \left(\frac{1}{\varepsilon_g} + \frac{1}{\varepsilon_w} - 1 \right) \right]}$$

$$\psi = \frac{1}{\left[\varepsilon_w \left(\frac{1}{\alpha_{gw}} + \frac{1}{\varepsilon_w} - 1 \right) \right]}$$

1 - INTRODUÇÃO

O Brasil é o sétimo produtor mundial de celulose e o décimo segundo maior produtor de papel, além de ser um dos quinze maiores mercados consumidores. Este setor de papel e celulose também apresenta importante destaque em termos de inserção internacional e de geração de divisas para o país. Segundo dados do Ministério da Ciência e Tecnologia, em 1997, exportaram-se 2,3 toneladas de celulose e 1,3 milhão de toneladas de papel com faturamento nacional de US\$ 1,7 bilhão e de US\$ 1,3 bilhão, respectivamente.

Atualmente, dentre os diversos processos utilizados na produção química da pasta de celulose, o processo sulfato, denominado “Kraft”, é o utilizado na maior parte das indústrias de papel e celulose em todo o mundo. No Brasil, segundo dados estimados pela Associação Brasileira de Celulose e Papel (Bracelpa), das 6,3 milhões de toneladas de pasta de celulose produzidas no país por diferentes processos, 5,6 milhões ($\cong 89\%$) provêm do processo “Kraft”.

Antes de se apresentar o objetivo e a importância deste trabalho, faz-se necessário uma breve descrição do processo “Kraft” de polpação química da madeira para produção de celulose, bem como, a descrição da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto.

1.1 - Processo “Kraft”

O processo sulfato, denominado “Kraft”, consiste na separação das fibras de celulose dos outros componentes da madeira (lignina, polissacarídeos, carboidratos, entre outros) em meio alcalino. Nesta etapa, os cavacos de madeira previamente preparados alimentam continuamente o digestor onde são aquecidos com o licor de cozimento. Este licor de cozimento é constituído pelo licor branco e por uma parcela pequena do licor negro proveniente da etapa de lavagem. O licor branco é composto, principalmente, por uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e de sulfeto de sódio (Na_2S), na proporção molar aproximada de 5 para 2, (Bonomi *et al.*, 1985). Outros sais de sódio presentes neste licor (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 e em menores proporções NaCl) são

inertes, não interferindo nas reações ocorridas no digestor, (Grace, 1976). O licor negro adicionado tem a função de diluente, assegurando uma boa circulação da pasta e dos reagentes no digestor, sem introduzir uma quantidade excessiva de água.

A Figura 1.1 apresenta o fluxograma do processo “Kraft” de produção da pasta celulósica.

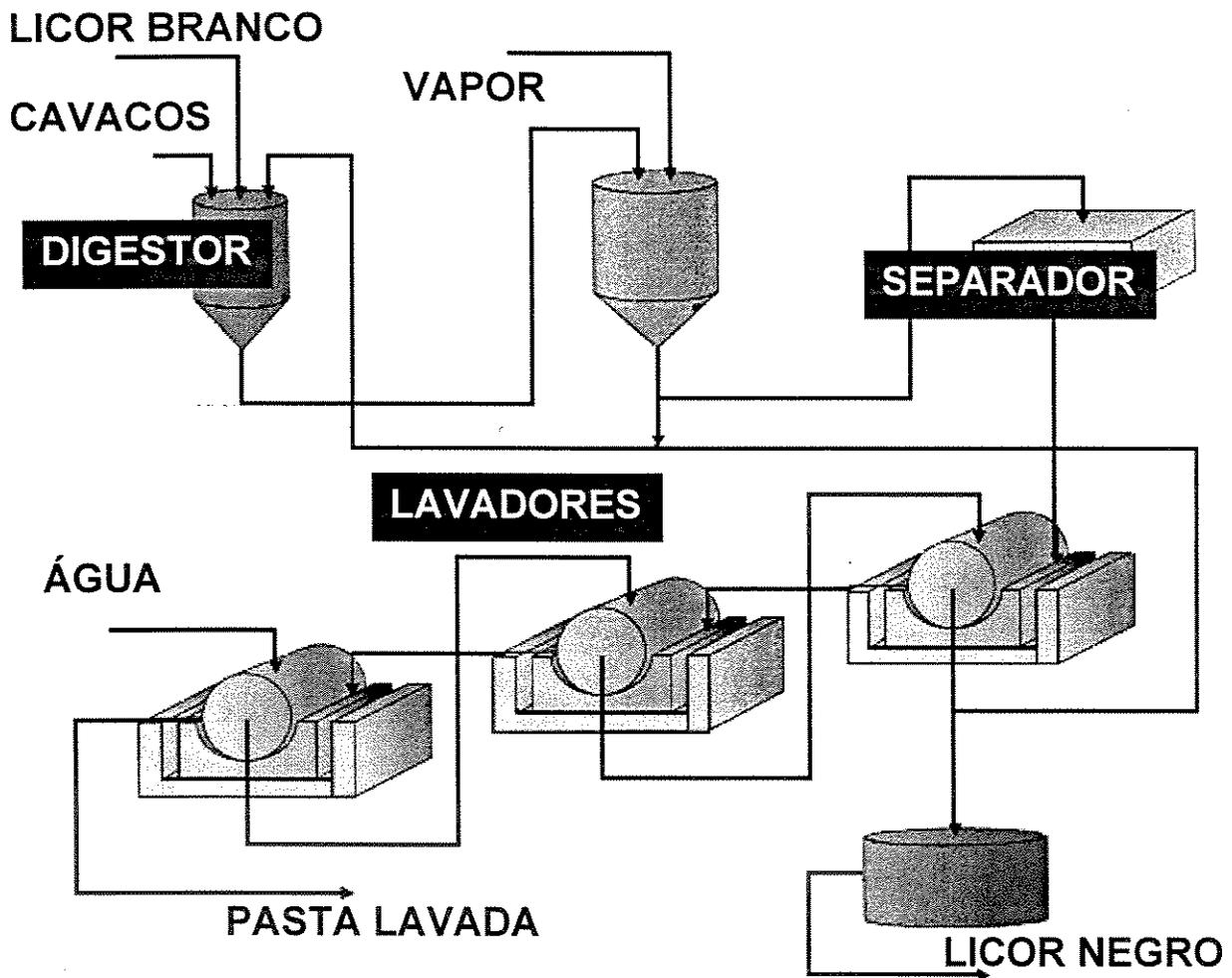


Figura 1.1 - Representação esquemática do processo “Kraft” de produção da pasta celulósica (Bonomi *et al.*, 1985).

O licor de cozimento junto com os cavacos de madeira descendem no digestor, atravessando regiões de temperaturas crescentes, até atingirem a temperatura de cozimento. A partir deste ponto, a temperatura de operação do digestor é mantida constante e na faixa máxima de 170 a 175°C. Após o cozimento, obtém-se, como produto final, a pasta de celulose impregnada de licor residual. Este licor, denominado de licor negro, contém uma variedade de

compostos orgânicos dissolvidos, obtidos da madeira e quantidades de sódio e enxofre combinados com a matéria orgânica entre si, ou provenientes do licor de cozimento. O licor e a pasta são descarregados continuamente em um tanque, onde são diluídos com o licor negro “fraco”, proveniente da etapa de lavagem da polpa. A mistura diluída passa por um separador de nós para remoção de grandes resíduos sólidos, como cavacos não cozidos. Em seguida, esta mistura entra em um sistema de filtros à vácuo, onde a pasta de celulose é separada do licor através da lavagem e espessamento da polpa. A pasta segue para a etapa de branqueamento, depois de passar por um sistema de depuração para remover pequenos resíduos sólidos não cozidos.

Parte do licor negro diluído, denominado de licor negro fraco, alimenta o tanque de descarga do digestor e o restante segue para a etapa de recuperação. Este licor possui cerca de 13 a 17% de sólidos dissolvidos sendo que 2/3 destes são compostos orgânicos extraídos da madeira, (Green e Hough, 1992). Seu poder calorífico na faixa de 11.820 a 16.550 kJ/kg de sólido seco (Zaman e Fricke, 1995 a) viabiliza a sua queima na caldeira de recuperação.

1.2 - Unidade de recuperação do licor negro

A etapa de recuperação do licor negro é uma das partes essenciais no processo “Kraft” e tem como objetivos:

- i) recuperar, com o mínimo de perdas, os compostos inorgânicos na forma de licor branco para ser reutilizado no digestor;
- ii) gerar energia elétrica e vapor superaquecido para o processo, minimizando seus custos.

A concentração do licor negro nos evaporadores de múltiplo efeito, a oxidação e a redução dos constituintes deste licor por meio da combustão do mesmo na caldeira de recuperação e a caustificação e a obtenção do licor branco são as sub-etapas envolvidas nesta recuperação do licor negro.

O fluxograma da unidade de recuperação do licor negro, encontra-se na Figura 1.2.

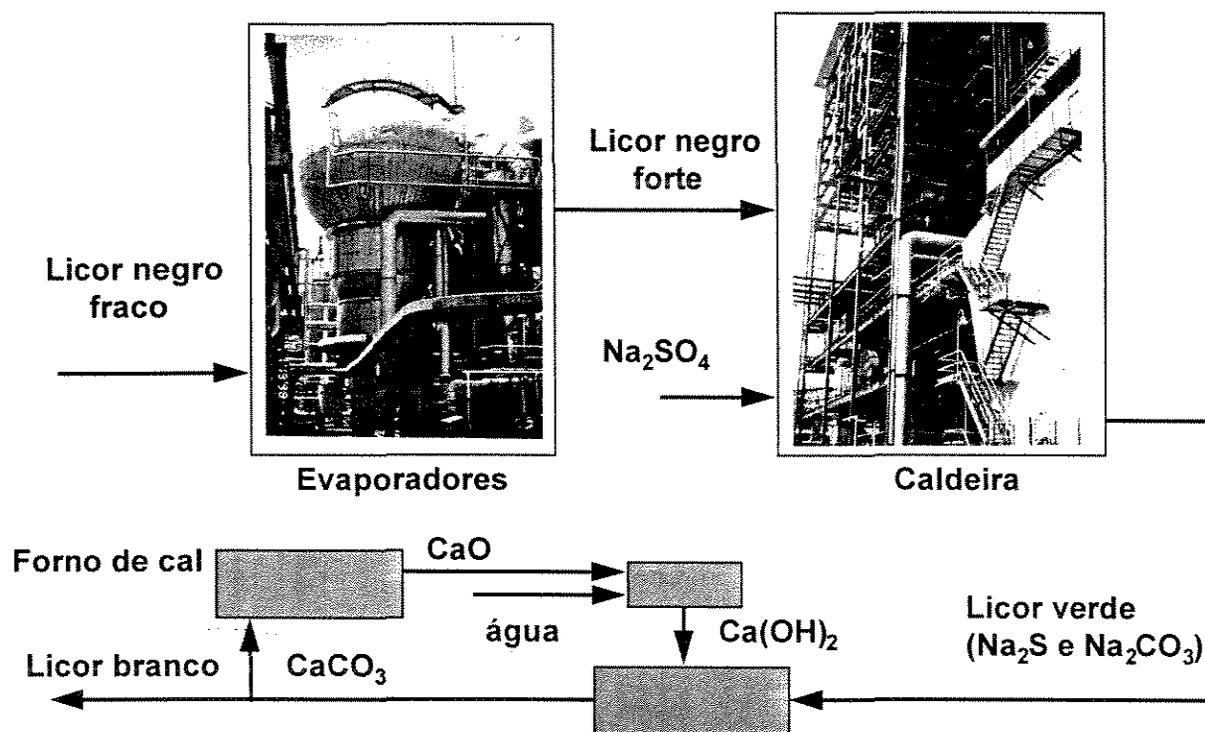


Figura 1.2 - Unidade de recuperação do licor negro (Bonomi *et al.*, 1985).

1.2.1 - Evaporadores

O licor negro deve ser concentrado acima de 60% de sólidos totais para que, quando injetado na caldeira, ignize-se espontaneamente iniciando a combustão da matéria orgânica.

A concentração do licor é realizada em evaporadores de múltiplo efeito, dispostos em série. O princípio destes evaporadores é o de assegurar o uso do calor latente da água evaporada em um estágio ao efeito subsequente, suprimindo assim, a demanda de energia desta sub-etapa. No primeiro estágio, onde o licor é descarregado com sua mais alta concentração de sólidos, utiliza-se como fonte de aquecimento parte do vapor superaquecido à baixa pressão ($\cong 3 \text{ kgf/cm}^2$) gerado na caldeira de recuperação. Isto garante uma alta eficiência energética. Em um sistema de seis evaporadores, operando em condições apropriadas, tem-se aproximadamente cinco toneladas de água evaporada por tonelada de vapor superaquecido (Venkatesh e Nguyen, 1985). Devido a este arranjo em múltiplo efeito, a pressão na câmara de aquecimento dos evaporadores é

progressivamente reduzida do primeiro ao último efeito. Um condensador e um ejetor estabelecem o vácuo no último efeito.

1.2.2 - Caldeira de Recuperação

A caldeira de recuperação atua como:

- i) reator químico para produção de carbonato e sulfeto de sódio;
- ii) gerador de vapor como resultado do aproveitamento energético da combustão da matéria orgânica;
- iii) incinerador dos resíduos orgânicos.

Após a concentração do licor e antes deste ser alimentado na fornalha, adiciona-se a este licor sulfato de sódio para suprir as perdas dos íons inorgânicos retidos na polpa. Isto garante que o material inorgânico recuperado deste licor tenha uma composição adequada para ser reutilizado no digestor.

Existem três regiões distintas na caldeira, a saber:

- i) região de oxidação, onde se queimam os voláteis;
- ii) região de secagem e de pirólise;
- iii) região de redução dos compostos inorgânicos e de fusão do leito de licor carbonizado, já no fundo da fornalha.

1.2.3 - Caustificação e Forno de cal

A preparação do licor branco, nesta etapa, consiste em:

- i) clarificar o licor verde (licor obtido através da dissolução dos compostos inorgânicos reduzidos na caldeira em solução aquosa, este licor é essencialmente constituído de carbonato e sulfeto de sódio);
- ii) caustificar este licor clarificado;

iii) clarificar o licor branco formado;

iv) recuperar o carbonato de cálcio.

Do tanque de dissolução, o licor verde segue para o estágio de clarificação, onde são removidas as substâncias em suspensão, ou seja, a borra. Esta borra é formada por 50% de compostos de carbono provenientes da fornalha: sílica, sulfitos metálicos, dentre outros. A remoção desta borra melhora a eficiência da caustificação e da lavagem do licor nos estágios seguintes.

Como o carbonato de sódio (Na_2CO_3) é um reagente inativo no cozimento, a sua caustificação envolve a adição de óxido de cálcio (CaO) ao licor verde clarificado para converter o carbonato de sódio (Na_2CO_3) em hidróxido de sódio (NaOH), produzindo, assim, o licor branco.

A caustificação do licor verde clarificado envolve a adição de óxido de cálcio para converter o carbonato de sódio em hidróxido de sódio, produzindo o licor branco. A reação de caustificação se processa em duas etapas, a saber:



Inicialmente, o óxido de cálcio reage com a água para formar o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). A seguir, o carbonato de sódio reage com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) para formar o hidróxido de sódio. O carbonato de cálcio (CaCO_3) formado também nesta reação, se precipita e é separado do licor nos clarificadores. O licor, assim clarificado, é denominado licor branco recuperado que é armazenado em um tanque para ser reutilizado no digestor.

Na clarificação do licor branco, a lama de cal obtida nos clarificadores é lavada e concentrada em filtros à vácuo de tambor rotativo até atingir um teor de sólidos totais entre 55 a 75%. Esta lama tratada, junto com o calcário de reposição, alimenta o forno rotativo onde o óxido de cálcio é regenerado. Neste forno, a alimentação atravessa regiões de aquecimento para evaporação da água até atingir a região de calcinação propriamente dita.

Nessa região, o carbonato de cálcio é convertido em óxido de cálcio pela seguinte reação:



O óxido de cálcio (cal virgem) formado é apagado com água, fornecendo o hidróxido de cálcio que é reutilizado na caustificação do licor verde.

De acordo com o exposto, pode-se concluir que a etapa de recuperação apresenta um formato cíclico, como pode ser observado na Figura 1.3.

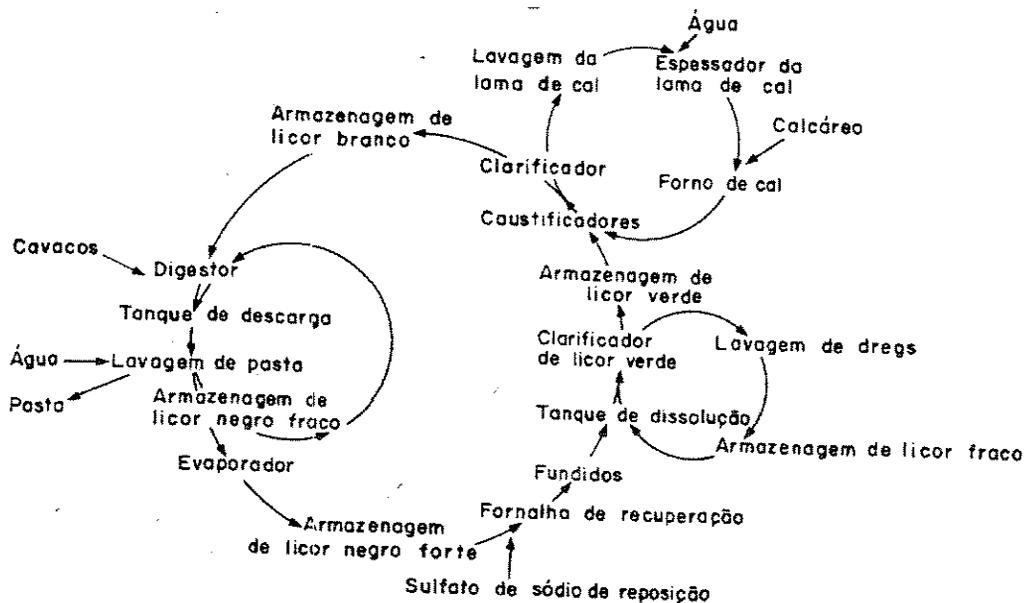


Figura 1.3 - Formato cíclico do processo de recuperação do licor negro (Bonomi *et al.*, 1985).

1.3 - Objetivo e importância do trabalho

O presente trabalho tem como objetivo analisar a unidade de recuperação do processo “Kraft” avaliando novas alternativas de processamento do licor negro de eucalipto. Estas alternativas se referem às técnicas de concentrar e processar o licor a altas concentrações de sólidos na etapa de evaporação.

Para alcançar o objetivo geral três objetivos específicos devem ser atingidos: caracterização do licor negro de eucalipto; simulação do sistema de evaporação múltiplo efeito e caldeira de recuperação e levantamento da sensibilidade do licor negro de eucalipto perante as novas técnicas de processamento do licor a altas concentrações.

- Caracterização do licor negro de eucalipto - Esta etapa consiste na determinação experimental da composição química e das propriedades físicas e reológicas do licor, provenientes da polpa de eucalipto. A caracterização química é avaliada por meio da análise elementar do licor e do levantamento dos principais parâmetros que influenciam a sua viscosidade. As propriedades físicas do licor, a serem analisadas, são: o poder calorífico e a viscosidade. O poder calorífico é especificado em função do teor de sólidos e a viscosidade em função da temperatura e da concentração de sólidos totais presentes no licor. Estas propriedades foram escolhidas devido à importância do poder calorífico no balanço de massa e de energia da caldeira de recuperação e devido à influência da viscosidade no processamento do licor a altas concentrações de sólidos. É importante ressaltar que são escassos, os dados na literatura para a caracterização do licor negro de eucalipto, comumente utilizado no Brasil (Assumpção *et. al.*, 1983) e (Busnardo Benites e Vieira, 1981).
- Simulação da caldeira de recuperação e dos evaporadores de múltiplo efeito. Nesta etapa, são desenvolvidos os balanços de massa e de energia para o sistema tradicional de evaporadores de múltiplo efeito e para a caldeira de recuperação. A simulação dos evaporadores e da caldeira é desenvolvida em um microcomputador, utilizando os módulos PCDRY e PCFURN do simulador WinGEMS. Para a validação destes programas, utilizaram-se como dados de entrada no simulador, os dados de projeto e as condições operacionais da unidade industrial da Cenibra (Celulose Nipo-Brasileira S.A.). Após a validação dos programas, analisa-se a etapa de recuperação do licor para avaliar o aumento da eficiência térmica da caldeira em função do teor de sólidos no licor alimentado.
- Testes para a verificação da sensibilidade do licor negro de eucalipto perante as novas técnicas para processar o licor concentrado, acima de 80% de sólidos. A operação industrial com licor concentrado acima de 75% de sólidos, é seriamente limitada devido ao aumento da viscosidade deste licor. Visando superar tal limitação, novas tecnologias, tais como: o tratamento térmico e adição de sais no licor, para a produção e o processamento deste licor negro concentrado, vêm sendo pesquisadas. Como estas tecnologias estão sendo desenvolvidas para o licor negro proveniente da polpação química do pinho, a sua aplicação ao licor negro procedente do eucalipto deve ser testada previamente. Nesta etapa, verifica-se

experimentalmente, por meio de testes de tratamento térmico e de adição de sais no licor, a sensibilidade do licor negro de eucalipto perante às novas técnicas para produzir e queimar o licor concentrado acima de 80% de sólidos.

Com base nos resultados das três etapas anteriores, analisa-se a unidade de recuperação, avaliando as alternativas possíveis de processamento do licor negro de eucalipto em função da eficiência global do processo.

Do exposto, nota-se a importância deste trabalho em vários aspectos. Através da contribuição no desenvolvimento de técnicas opcionais para o processamento do licor negro, visando maior eficiência energética e com maior controle ambiental. Outra grande contribuição neste trabalho é o levantamento da caracterização e da sensibilidade do licor às novas técnicas de processamento, envolvendo o licor negro de eucalipto.

É importante ressaltar que dados para a caracterização e o estudo da sensibilidade do licor negro de eucalipto são inéditos na literatura.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo concentra-se na revisão bibliográfica de três tópicos principais, a saber: a caracterização do licor negro; a descrição e a identificação dos problemas operacionais da unidade de recuperação do licor negro e o detalhamento das novas tecnologias para produzir e processar um licor com altas concentrações de sólido. Ressalta-se que estes três tópicos são as bases do trabalho aqui desenvolvido.

2.1 - Caracterização do licor negro

O licor negro é uma solução aquosa complexa constituída de vários componentes orgânicos (lignina, polissacarídeos, compostos resinosos e de baixo peso molecular) e inorgânicos (principalmente sais), cuja composição química é alterada de acordo com a espécie de madeira processada e das condições de polpeamento. As propriedades físicas do licor são função da composição química, e são estas propriedades que determinam o comportamento do licor nas unidades industriais de recuperação, conforme observado na Figura 2.1.

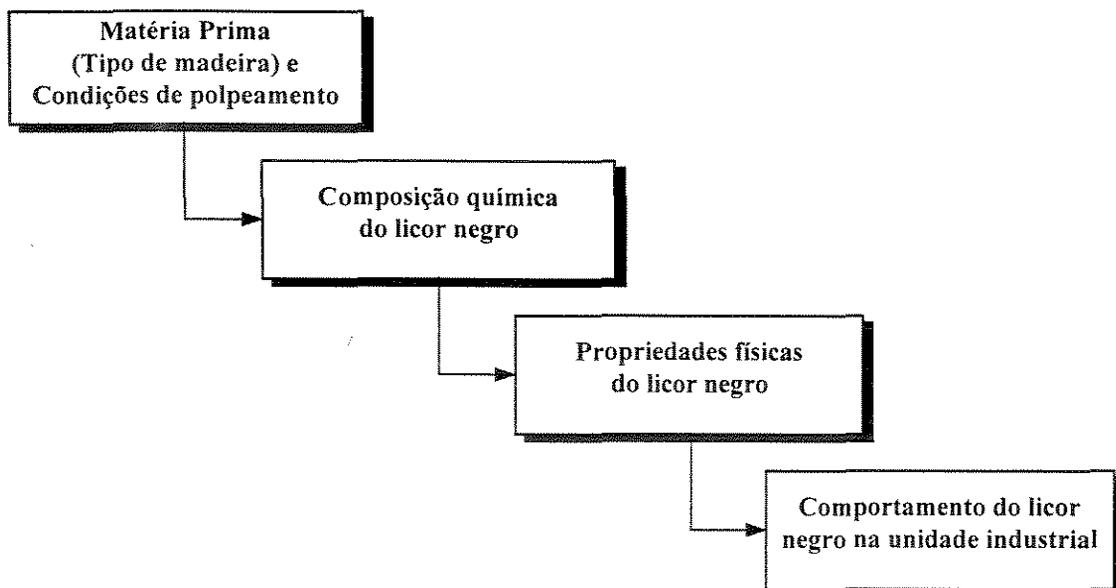


Figura 2.1 - Origem do comportamento do licor negro - (Soderhjelm, 1988).

Nos países do hemisfério sul (Austrália e Brasil), os licores são provenientes principalmente das árvores de *Eucalyptus*, espécies estas pertencentes ao grupo das dicotiledôneas arbóreas (Angiospermas), também conhecidas por folhosas ou “hardwood”. Enquanto nos países do hemisfério norte os licores, em sua grande maioria, são provenientes das árvores de *Pinus*, do grupo das coníferas (*Gymnospermae*) mais conhecidas como resinosas ou “softwood”.

2.1.1 - Caracterização química do licor negro

A análise elementar do licor negro corresponde ao percentual em peso de cada elemento químico presente nos sólidos do licor. Cinco elementos estão sempre presentes: sódio (Na), enxofre (S), carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O). Em alguns casos, o potássio (K) e os íons cloreto (Cl) estão também inclusos.

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 2.1 - Análise Elementar do Licor Negro - (Whitty *et al.*, 1997)

Descrição Licor	Número Kappa ^{1*}	% do total de sólidos no licor						
		C	H	N	Na	K	S	Cl
Kraft, softwood, Escandinávia	27	35,8	3,6	0,06	19,6	1,8	4,6	0,5
Kraft, softwood, Escandinávia	n/a	33,1	3,4	0,07	20,8	1,8	5,0	0,6
Kraft, softwood, Escandinávia	50	34,4	3,3	0,06	22,8	1,6	3,7	0,5
Kraft, softwood, Escandinávia	24	33,9	3,3	0,07	19,6	3,2	5,7	0,3
Kraft, softwood, Escandinávia	25	34,6	3,4	0,07	17,2	3,2	5,4	0,3
Kraft, softwood, Escandinávia	n/a	34,1	3,4	0,07	19,9	1,2	5,5	0,2
Kraft, softwood, Escandinávia	n/a	34,2	3,4	0,07	19,7	1,2	5,1	0,2
Kraft, softwood, Escandinávia	26	34,6	3,3	0,07	19,8	1,4	5,2	0,5
Kraft, hardwood, Escandinávia	19	33,2	3,3	0,08	20,8	2,6	5,2	0,3
Kraft, hardwood, Eucalipto, Am N.	13	37,3	3,6	0,09	17,3	1,8	3,4	1,6
Kraft, softwood, América N.	n/a	34,3	3,4	0,06	19,0	3,0	5,2	0,9
Soda, straw	n/a	35,4	3,8	0,75	15,8	1,9	1,6	3,6
Sulfito, hardwood, Escandinávia	n/a	33,5	4,0	0,2	13,2	1,1	7,6	0,4
Kraft, softwood, Escandinávia	n/a	35,3	3,7	<0,1	18,1	4,0	4,4	0,2
Kraft, hardwood, Escandinávia	n/a	33,0	3,4	0,1	19,7	4,3	4,6	0,2

¹ Número Kappa - O número Kappa é definido como o número de mililitros de solução de permanganato de potássio 0,1 N, consumido por uma grama de pasta de celulose absolutamente seca, sob condições específicas e corrigidas para um consumo relativo de permanganato. Este número fornece uma idéia do teor de lignina ainda presente na pasta e, conseqüentemente do grau de cozimento efetuado e da quantidade de alvejante necessária em um processo de branqueamento.

A Tabela 2.1 apresenta a análise elementar do licor negro em função do seu processamento químico, do tipo de madeira utilizada e da localização da fábrica.

Pode-se observar nesta tabela que:

- apesar da diferenças das espécies de madeira e dos processos químicos utilizados na produção da pasta celulósica, a análise elementar do licor negro não varia significativamente;
- em relação a composição de enxofre, verifica-se um percentual maior no processo sulfito e menor no processo soda. Esta diferença é devido ao tipo de reagente utilizado. No processo soda, o principal reagente é o hidróxido de sódio, no processo “Kraft” usa-se, além do hidróxido de sódio, o sulfeto de sódio, enquanto no processo sulfito utiliza-se, ácido sulfuroso (H_2SO_3) e bissulfito de cálcio ($CaHSO_3$), ou de sódio ($NaHSO_3$), ou de magnésio ($MgHSO_3$), ou de amônio (NH_4HSO_3);
- em relação ao número Kappa, verifica-se um número menor para madeiras “hardwood” que para madeiras “softwood”. Do ponto de vista de operação do cozimento “Kraft”, as “hardwood” deslignificam mais facilmente que as “softwood”, fornecendo um teor de lignina menor na pasta;

A Tabela 2.2 apresenta as principais substâncias encontradas no licor negro. As substâncias orgânicas provenientes da madeira podem ser divididas em quatro classes, a saber: materiais lignosos, carboidratos degradados, ácidos orgânicos de baixa massa molecular e materiais extrativos. Os principais constituintes inorgânicos do licor negro, são: hidróxido de sódio ($NaOH$), sulfeto de sódio (Na_2S), carbonato de sódio (Na_2CO_3), sulfato de sódio (Na_2SO_4), tiocianato de sódio ($Na_2S_2O_3$) e cloreto de sódio ($NaCl$). Estes componentes são originários do licor branco utilizado no polpeamento.

A composição do licor altera suas propriedades físicas, as quais influenciam as variáveis de operação nas etapas de evaporação e combustão. A densidade, capacidade calorífica, viscosidade, elevação do ponto de ebulição e poder calorífico são as principais propriedades físicas que afetam a etapa de recuperação do licor. A seguir, apresenta-se uma sucinta revisão da

variação destas propriedades com a concentração de sólidos presentes no licor. Esta revisão tem como base os dados reportados na literatura para o licor proveniente do pinho, tendo em vista que, para o licor de eucalipto, estes dados são inexistentes.

Tabela 2.2 - Principais substâncias químicas encontradas no licor negro (provenientes de madeiras “Softwood e Hardwood”) - (Green e Hough, 1992).

Espécie	Substâncias	Total de sólidos no licor (%)
Orgânico ≅ 60 (%)	Materiais lignosos: - fragmentos de lignina de baixo peso molecular; - fragmentos de lignina de alto peso molecular;	25-45
	Carboidratos degradados	25-35
	Ácidos orgânicos de baixa massa molar: - ácido fórmico - ácido acético	8-10
	Materiais extrativos:	3-5
Inorgânico ≅ 40 (%)	Sais inorgânicos: - hidróxido de sódio (NaOH); - sulfeto de sódio (Na ₂ S); - carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃); - sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄); - tiosulfato de sódio (Na ₂ S ₂ O ₃); - cloreto de sódio (NaCl).	18-24
	Sódio ligado às substâncias orgânicas	8-12

2.1.2 - Caracterização física do licor negro

2.1.2.1 - Elevação do ponto de ebulição

A elevação do ponto de ebulição (EPE) é a diferença entre a temperatura de ebulição do licor negro e da água pura à mesma pressão. Esta propriedade é importante para o desenvolvimento dos balanços de massa e energia para o projeto e análise dos evaporadores. Nestes equipamentos, o calor transferido para o licor depende da diferença de temperatura entre o vapor a ser condensado e o licor negro a ser evaporado. Elevados valores de EPE implicam em uma redução significativa da transferência de calor nos evaporadores.

A elevação do ponto de ebulição é função da concentração de sólidos presente no licor e, para o licor de pinho, existem várias correlações empíricas propostas na literatura, tais como as desenvolvidas por: (Clay e Grace, 1984), (Frederick *et al.*, 1980), (Robinson e Clay, 1986) e (Szymonski e Grace, 1985), conforme visto na Figura 2.2. Nota-se, nesta Figura 2.2, que para concentrações de sólidos abaixo de 50% a variação do EPE com o teor de sólidos é pouco

significativa, ou seja, aumentando-se a concentração de sólidos de 0 a 20%, a elevação do ponto de ebulição é cerca de 2°C. Entretanto, para concentrações de sólidos acima de 50%, o aumento de EPE com o acréscimo de sólidos no licor é marcante, ou seja, um aumento da concentração de sólidos de 60% para 80% implica em um acréscimo da EPE de cerca de 20°C.

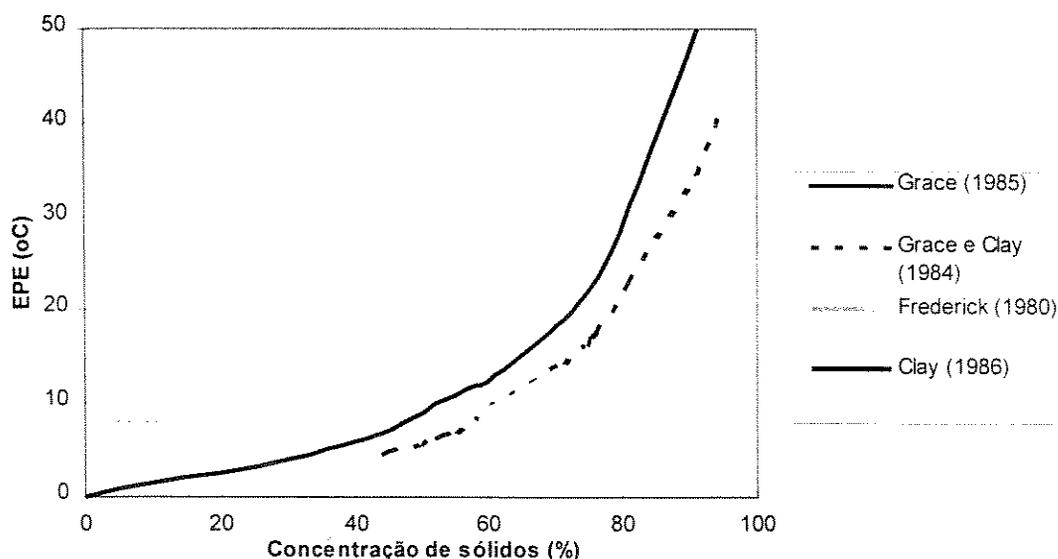


Figura 2.2 - Correlações propostas na literatura para a determinação do EPE em função da concentrações de sólidos - (Green e Hough, 1992).

Quando não se têm dados disponíveis para determinar a EPE, uma primeira estimativa pode ser realizada utilizando a seguinte correlação:

$$EPE = \frac{K \times S}{(100 - S)} \quad (2.1)$$

onde: S = Conteúdo de sólidos secos no licor, %.

K = Elevação do ponto de ebulição a 50% de sólidos secos.

2.1.2.2 - Capacidade calorífica do licor

Dados experimentais sobre a capacidade calorífica, C_p , para o licor negro são necessários para estimar a troca de calor requerida durante a evaporação do licor. A capacidade calorífica dos licores provenientes de madeira “softwood” vem sendo determinada em equipamentos de análise térmica. Estes equipamentos fornecem dados confiáveis, conforme apresentados na literatura

(ver, por exemplo, (Masse, 1984) , (Zaman e Fricke, 1996) e (Zaman, Tavares e Fricke, 1996)). Os dados de C_p obtidos por Zaman e Fricke, para licores “Slash Pine” têm sido, comumente, representados pela seguinte correlação empírica:

$$C_p = (C + DT)X + 6,19 \times 10^{-4}T + 3,98 \quad (2.2)$$

onde: X é a fração mássica de sólidos presentes no licor;

C e D são constantes dependentes das condições de polpeamento e da composição do licor negro. C em [kJ/(kg K)] e D em [kJ/(kg K²)];

C_p em kJ/(kg K);

T é a temperatura em Kelvin;

Na ausência de dados da capacidade calorífica em função da temperatura e da porcentagem de sólidos para outros tipos de licores, a seguinte aproximação é geralmente utilizada para estimar o valor de C_p :

$$C_p = C_{pag}(1 - X) + C_{ps}X \quad (2.3)$$

onde: C_p é a capacidade calorífica dos sólidos presentes no licor

C_{pag} é a capacidade calorífica da água.

Valores de C_p entre 1,25 e 2,10 kJ/(kg K) geralmente são assumidos para estimativas da capacidade calorífica do licor negro.

2.1.2.3 Poder Calorífico

A determinação do poder calorífico (calor de combustão) do licor negro é de importância para o desenvolvimento dos balanços de massa e de energia na caldeira de recuperação. Segundo (Gessner, 1965), o calor de combustão do licor negro provém, quase que exclusivamente, da queima dos compostos orgânicos presentes no licor e a composição destes compostos dependem das condições de operação e do tipo de espécie da madeira utilizada na etapa de polpeamento.

(McDonald, 1977) propôs uma correlação linear para a determinação do poder calorífico do licor em função da concentração de sólidos, a qual ajustou os seus dados experimentais dentro de um erro médio de $\pm 13\%$. Este mesmo autor verificou que tal erro poderia ser reduzido para $\pm 4\%$ se o poder calorífico fosse diretamente relacionado à concentração total de orgânicos ou à quantidade total de carbono presentes no licor. Sendo assim, o poder calorífico determinado a

100% de sólidos pode ser utilizado para prever o poder calorífico a outras concentrações de sólidos, conforme observado nas equações (2.4) e (2.5).

$$\Delta H_{liq} = \Delta H_{ss} \times X \quad (2.4)$$

onde: ΔH_{liq} é o poder calorífico do licor com uma determinada concentração de sólidos;

ΔH_{ss} é o poder calorífico determinado a 100% de sólidos e X é a fração mássica de sólidos presentes no licor.

(Zaman e Fricke, 1995 a) determinaram experimentalmente o poder calorífico de licores provenientes do cozimento de madeiras “Slash Pine” em digestores, em escala de laboratório. Várias condições de cozimento da polpa foram avalia

das com o objetivo de detectar a influência das condições de polpeamento e, conseqüentemente, da composição do licor no valor do poder calorífico. A metodologia da superfície resposta, como descrita por (Box *et al.*, 1978), foi utilizada para correlacionar o poder calorífico do licor com a sua composição química. Com base neste estudo, obtiveram equações empíricas de regressão linear com termos quadráticos e equações empíricas de regressão não linear, para determinação do poder calorífico do licor em função da concentração de lignina, íons sódio, outros compostos orgânicos e inorgânicos, conforme apresentado a seguir.

$$\begin{aligned} \Delta H_{ss} = & 462446,90 - 1209326,29X_{lig} - 3090720,18X_{org} + 29851,02X_{Na} - 3028214,33X_{mo} + \\ & 8575911,67X_{lig}X_{org} + 8125960,57X_{lig}X_{mo} - 2717473,13X_{org}X_{Na} + 21211833,95X_{org}X_{mo} \\ & - 58343012,46X_{lig}X_{org}X_{mo} - 4480843,55X_{lig}X_{Na}X_{mo} + 4112757,61X_{lig}X_{org}X_{Na}X_{mo} \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\Delta H_{ss} = 27789,77 X_{lig}^{0,63} X_{org}^{-0,06} X_{Na}^{0,024} X_{mo}^{0,096} \quad (2.6)$$

onde: ΔH_{ss} = Poder calorífico dado em kJ/kg;

X_{lig} = Concentração de lignina (massa de lignina/massa de sólidos totais);

X_{org} = Concentração de outros compostos orgânicos (massa de compostos orgânicos, exceto lignina/massa de sólidos totais);

X_{Na} = Concentração de íons sódio (massa de íons sódio/massa de sólidos totais);

X_{mo} = Concentração de outros compostos inorgânicos (massa de compostos inorgânicos, exceto sódio/massa de sólidos totais).

Por meio dos resultados experimentais e das equações (2.5) e (2.6) obtidas, Zaman e (Fricke, 1995) observaram que o poder calorífico do licor:

- varia consideravelmente, com a composição do licor negro (11820 a 16550 kJ/kg de sólidos secos);
- em se tratando da composição do licor, o poder calorífico
- é mais afetado pela concentração de lignina que da de outros componentes. A Figura 2.3 registra a influência da concentração de lignina no calor de combustão dos licores provenientes de madeira do tipo "Slash Pine".

Em relação as condições de polpeamento, observaram que o ΔH_{ss} decresce com o aumento do número Kappa. Esta constatação já tinha sido verificada por (Green e Hough, 1992), Figura 2.4, e já era esperada uma vez que, um alto valor do número kappa sugere uma alta concentração de lignina na pasta e baixa concentração no licor.

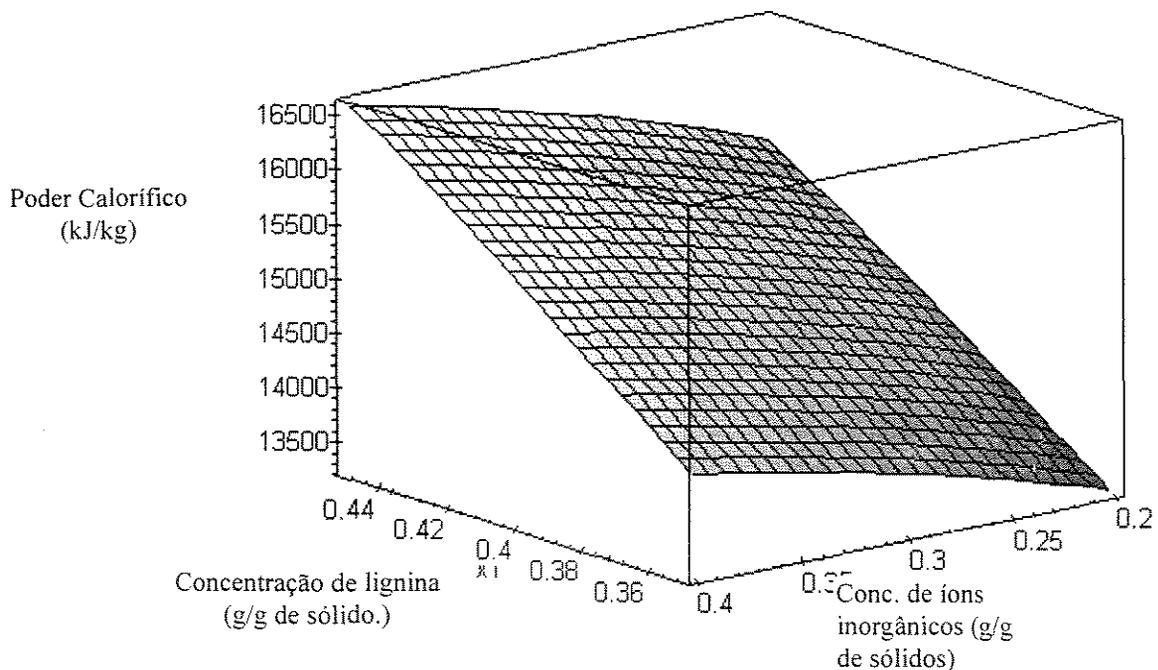


Figura 2.3 - A influência da concentração de lignina e de outros íons inorgânicos, exceto sódio, no poder calorífico do licor, (Zaman e Fricke, 1995a)

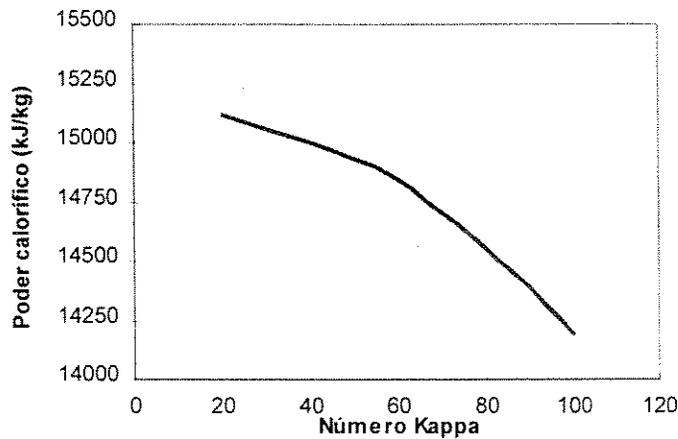


Figura 2.4 - A influência do número kappa no poder calorífico do licor negro, (Green e Hough, 1992).

2.1.3 - Comportamento reológico do licor

A viscosidade e o comportamento reológico do licor negro são influenciados pela concentração de sólidos, pela temperatura de operação, pela composição e pelo tipo de madeira processada.

Os efeitos da temperatura e da concentração de sólidos na viscosidade do licor diluído (< 50% de sólidos), o qual comporta-se como um fluido newtoniano, foram estudados por (Fricke, 1987); (Zaman e Fricke, 1994a) e (Wight, 1995). Já o comportamento reológico de licores mais concentrados foram avaliados por (Zaman e Fricke, 1994b, 1995b e c); (Wight, 1995); (Tiu *et al.*, 1993). Estes autores estudaram os efeitos das condições de polpeamento e da composição do licor na viscosidade do mesmo a altas porcentagens de sólidos.

O comportamento reológico do licor negro afeta:

- i) a transferência de calor e as taxas de evaporação nos evaporadores de múltiplo efeito;
- ii) o tamanho e a distribuição das gotas, a estabilidade da combustão e as emissões de SO_2 na caldeira de recuperação;
- iii) o seu transporte nas tubulações que interligam os diversos equipamentos.

Sabe-se que, em concentrações elevadas de sólidos (70 a 75%), há uma mudança no comportamento reológico do licor proveniente de pinho, passando este fluido newtoniano para um fluido pseudoplástico-tixotrópico, (Sandquist, 1983); (Korpio e Virkola, 1982) e (Milanova e Dorris, 1989). Aparentemente, este licor torna-se pegajoso, incrustando-se nas paredes dos equipamentos. A sua viscosidade aparente e o seu grau de tixotropismo diminuem com o aumento da temperatura, principalmente, em temperaturas superiores a 120°C. A Figura 2.5 apresenta as mudanças reológicas ocorridas no licor em função da temperatura e da concentração de sólidos, na faixa de $65 < S \leq 100\%$ e $0 < T < 200^\circ\text{C}$. Para temperaturas de operação acima de 200°C, ocorre a decomposição química do licor.

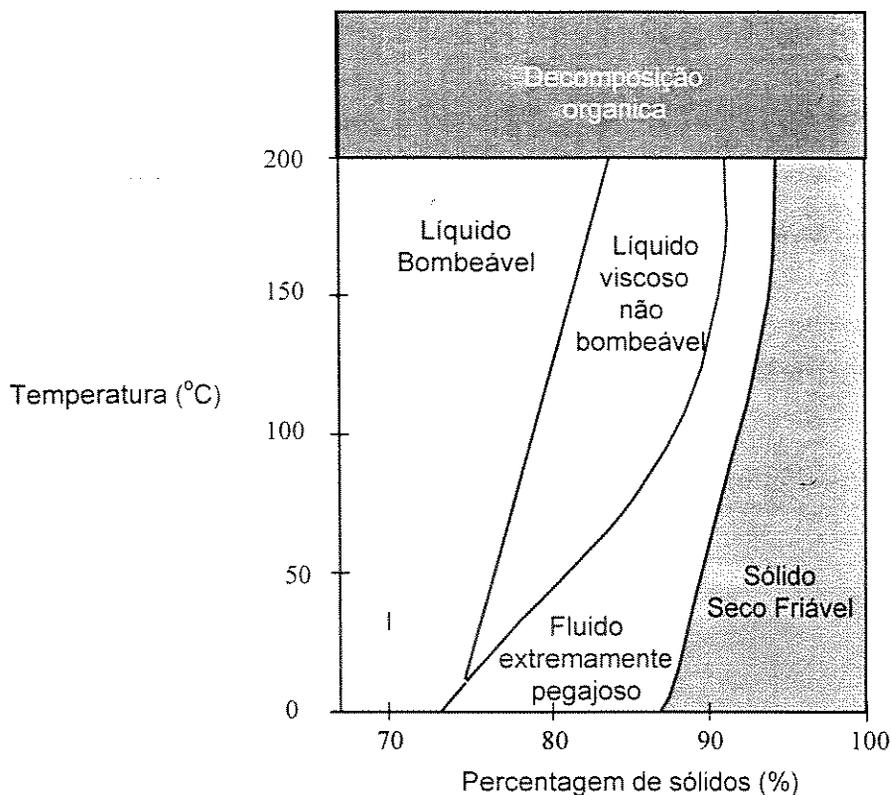


Figura 2.5 - Mudanças ocorridas no comportamento reológico do licor negro, proveniente de pinho, quando alteram-se a concentração de sólidos e a temperatura de operação - (Green e Hough, 1992).

2.1.3.1 - Viscosidade do licor negro diluído

O licor negro, com baixas concentrações de sólidos (<50% de sólidos), comporta-se como fluido newtoniano, semelhante a uma solução polimérica diluída, tendo a lignina como soluto.

Sendo assim, as teorias desenvolvidas para descrever a reologia de soluções poliméricas diluídas podem ser usadas para definir a correlação da viscosidade em função da temperatura, da concentração de sólidos e os efeitos combinados de temperatura e concentração de sólidos.

As relações entre a viscosidade cinemática e temperatura podem ser definidas utilizando-se as teorias do volume livre. Como resultado, (Zaman e Fricke, 1995b), as correlações para cálculo da viscosidade podem ser escritas como:

$$\mu = A_1 T^{0.5} \exp\left(\frac{B_1}{T}\right) \quad (2.7)$$

$$\mu = A_2 T^{0.5} \exp\left(\frac{B_2 T_0}{T - T_0}\right) \quad (2.8)$$

onde: μ = viscosidade cinemática, $[L^2 T^{-1}]$;

A_1, A_2 = constantes dependentes da concentração de sólidos $[L^2 T^{-3/2}]$;

B_1 = constante dependente da composição e do teor de sólidos relativas para a energia de ativação de fluxo, $[T]$;

B_2 = constante dependente da composição e do teor de sólidos relativas para o volume livre, $[-]$;

T_0 = temperatura de referência absoluta onde o volume livre tende a zero, $[T]$;

T = Temperatura absoluta $[T]$.

Se a teoria da solução diluída é usada, os efeitos da temperatura e da concentração de sólidos podem ser combinados dentro de uma simples correlação. Sendo assim, a viscosidade cinemática para vários licores pode ser descrita, como:

$$\log \mu_R = \sum_{i=1}^n a_i \left(\frac{X}{T}\right)^i \quad (2.9)$$

onde: $\mu_R = \frac{\mu}{\mu_w}$ = viscosidade cinemática reduzida com respeito a água, $[-]$;

X = fração mássica de sólidos, $[-]$;

T = temperatura absoluta, $[T]$;

a_i = constantes; $a_1 = [T]$; $a_2 = [T^2]$.

A equação (2.9) tem sido aplicada com sucesso a vários licores negros de procedências distintas (Zaman e Fricke, 1995b), e com alta precisão para vários licores de diversas procedências, utilizando somente duas constantes.

$$\log \frac{\mu}{\mu_w} = a_1 \left(\frac{X}{T} \right) + a_2 \left(\frac{X}{T} \right)^2 \quad (2.10)$$

Para licores provenientes de “Slash Pine” observou-se que a primeira constante, a_1 , representa a inclinação inicial da curva de viscosidade e considerada uma constante universal. Já a segunda constante, a_2 , é função das condições de polpeamento da unidade industrial e da composição do licor negro. Para a determinação desta constante a_2 na equação (2.10), faz-se necessário especificar a composição química do licor.

A lignina é uma cadeia polimérica constituída de uma estrutura molecular esférica e, como tal, tem uma contribuição fundamental no comportamento reológico do licor. Zaman e (Fricke, 1995b e d) investigaram a influência da massa molecular de lignina, da concentração de lignina, dos íons de sódio, de enxofre e de outros íons inorgânicos na viscosidade do licor. Nestes seus estudos, confirmaram-se as afirmações de Loye *et. al.*, que as propriedades reológicas do licor são influenciadas, principalmente, pela concentração e massa molecular da lignina, pela razão de orgânico/inorgânico e pela concentração de íons sódio. Estes autores estudaram os efeitos da composição do licor negro proveniente de madeira “Slash Pine (softwood)”, para o qual, a massa molecular média da lignina varia de 3910 a 9672, a concentração de lignina (fração mássica) de 0,339 a 0,44 (g/g de sólido seco) e a razão orgânico/inorgânico de 1,5 a 2,20. Utilizando-se o método da superfície resposta, como sugerido por (Box *et al.*, 1978), estes autores avaliaram a constante a_2 na equação (2.10) em função da composição do licor. As correlações obtidas podem ser assim especificadas para o licor negro proveniente do “Slash Pine”:

$$\begin{aligned} a_2 = & 2331959 - 1327,75M_w - 258143870X_{mo} + 69528231X_{Na} + 11663M_wX_{Na} \\ & + 1569590311X_{mo}X_{Na} + 77236M_wX_{mo}X_{lig} - 469639M_wX_{mo}X_{Na}X_{lig} \\ & - 0,036M_w^2 - 531279901X_{Na}^2 \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$a_2 = 11,165M_w^{0,297} X_{mo}^{-0,015} X_{Na}^{-0,303} X_{lig}^{0,054} \quad (2.12)$$

$$a_2 = 11,042 M_w^{0,312} X_{ino}^{0,019} X_{Na}^{-0,34} X_{lig}^{0,056} \quad (2.13)$$

onde: $[a_2] = K^2$;

M_w = massa molecular média da lignina;

X_{ino} = concentração de outros compostos inorgânicos (massa de compostos inorgânicos, exceto sódio/massa de sólidos totais);

X_{Na} = concentração de íons sódio (massa de íons sódio/massa de sólidos totais);

X_{lig} = concentração de lignina (massa de lignina/massa de sólidos totais).

Com base nesses resultados, (Zaman e Fricke, 1995b, c, d) concluíram que, para o licor negro proveniente do “Slash Pine”:

- quanto maior a concentração e a massa molecular da lignina e quanto maior a razão de orgânico/inorgânico maior será a viscosidade do licor e mais acentuadas serão as suas características pseudoplásticas;
- dentre os fatores analisados, a massa molecular de lignina é a que mais influencia o valor da constante a_2 , conforme comprovado na Figura 2.6;
- o efeito da degradação da lignina, quantizada pela diminuição da massa molecular, é decorrente da presença de íons de sódio e só ocorre em concentrações do íon de Na acima de 0,14 (massa de íons de sódio/massa de sólido no licor). Segundo (Lindstrom, 1979) e (Hermans e Grace, 1984), os íons de sódio são os responsáveis não só pela degradação da lignina, como também, pela formação de compostos orgânicos polarizados como os grupos fenóis que aumentam a solubilidade da lignina em água. Portanto, uma concentração elevada de íons sódio no licor negro reduz a sua viscosidade, conforme previsto nas equações (2.11) e (2.12). A redução da viscosidade do licor por meio da adição de íons sódio foi avaliada em detalhes por (Milanova e Dorris, 1989).

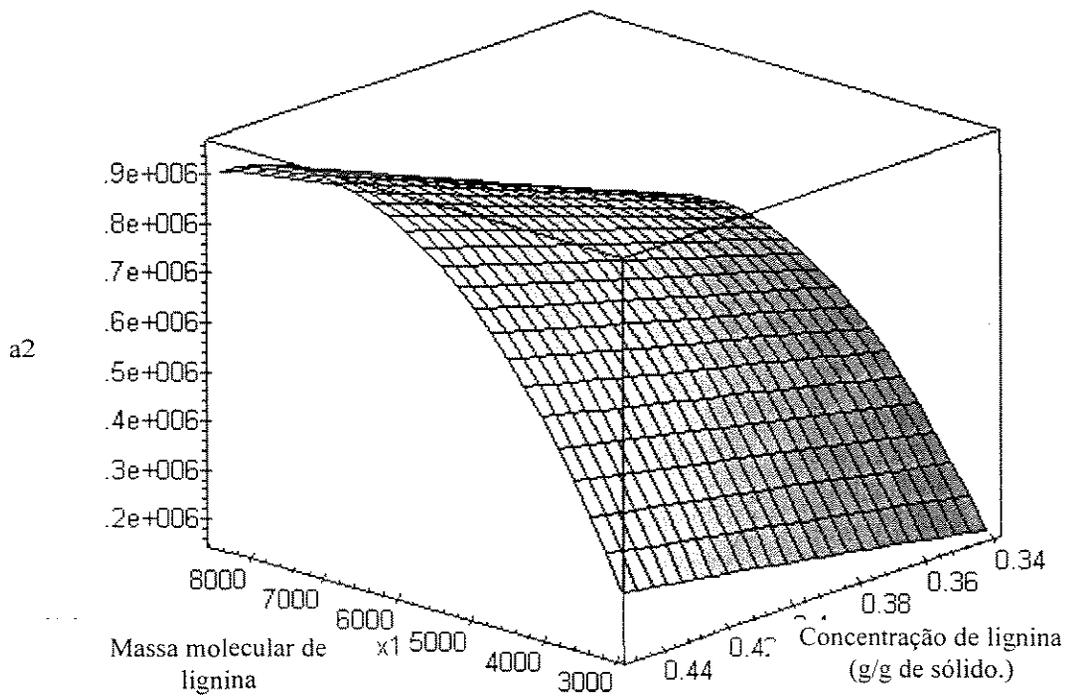


Figura 2.6 - A influência da massa molar e concentração de lignina na constante a_2 da equação (2.11), para o licor proveniente do “Slash Pine”, (Zaman e Fricke, 1995d)

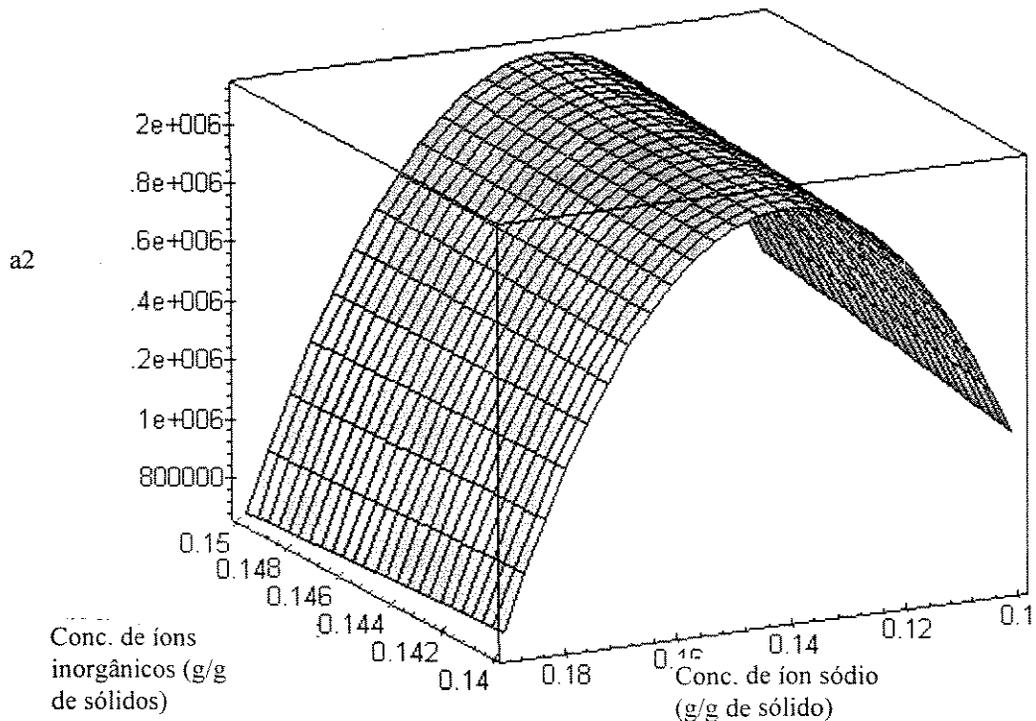


Figura 2.7 - A influência da concentração de íons de sódio e da concentração de outros íons inorgânicos na constante a_2 da equação (2.11) para o licor proveniente do “Slash Pine”, (Zaman e Fricke, 1995d)

2.1.3.2 - Viscosidade do licor negro concentrado

A determinação da viscosidade do licor negro a altas concentrações de sólidos (>50%) tem recebido atenção especial nestes últimos anos. Como mencionado, licores negros comportam como fluidos pseudoplásticos a elevadas concentrações de sólidos. O valor da viscosidade aparente em função da temperatura, da concentração de sólidos e da taxa de deformação variam consideravelmente de licor para licor (Soderhjelm, 1988).

Para fluidos pseudoplásticos, geralmente, a tensão cisalhante é correlacionada com a taxa de deformação por meio do modelo de “Power Law”. Entretanto, (Zaman e Fricke, 1995b,c), observaram que os modelos propostos por Cross e Carreau-Yasuda (ver Zaman e Fricke, 1995) ajustam melhor os dados experimentais da tensão cisalhante em função da taxa de deformação para o licor negro proveniente do pinho. Segundo (Zaman e Fricke, 1995 e 1996), a equação

proposta por Cross para a determinação da viscosidade aparente em uma dada temperatura e concentração de sólidos, é por ser descrita da seguinte forma:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{\left(1 + (\lambda \dot{\gamma})^{\alpha}\right)} \quad (2.14)$$

onde: η é a viscosidade aparente do licor;

η_0 é a viscosidade aparente do licor quando a taxa de deformação tende a zero;

η_{∞} é a viscosidade aparente deste licor quando a taxa de deformação tende a infinito e, geralmente, considerada igual a zero;

$\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação sofrida pelo licor devido a aplicação da tensão cisalhante;

λ e α são constantes características do licor em estudo.

A equação proposta por Carreau-Yasuda (ver Zaman e Fricke, 1995 e 1996) difere da equação (2.14) pela introdução de mais um parâmetro n , característico do modelo “Power-Law”, ou seja:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^{\alpha}\right]^{\frac{n-1}{\alpha}} \quad (2.15)$$

onde: λ é uma característica do tempo para o fluido;

$1/\lambda$ é igual a taxa de cisalhamento crítica;

$\eta, \eta_{\infty}, \alpha$ e $\dot{\gamma}$ são os especificados na equação (2.14).

2.2 - Análise da unidade de recuperação do licor negro

A concentração final do licor negro nos evaporadores de múltiplo-efeito é limitada devido ao acréscimo do ponto de ebulição da água no licor à medida que a concentração de sólidos aumenta e, principalmente, pelo seu comportamento reológico. Observa-se que para o licor negro proveniente do pinho há um aumento exponencial de sua viscosidade à medida que aumenta-se a concentração. Este acréscimo da sua viscosidade dificulta o seu processamento e a sua estocagem. Para concentrações de sólidos maiores que 65%, o licor negro incrusta nas paredes

dos evaporadores e/ou da caldeira de recuperação tornando impossível o seu processamento (Ramamurthy *et al.*, 1992; Sandquist, 1983; Bonne, 1991 e Ryham e Nickkanem, 1992). Apesar dos sérios problemas operacionais causados pelo licor concentrado, estudos já comprovaram que há uma significativa melhora no rendimento das caldeiras de recuperação, quando estas operam com o licor negro a concentrações de sólidos acima de 80% (Hyoty e Ojala, 1988; Smook, 1992 e Vakkilanen, Paju e Kiiskila, 1997).

Historicamente, os equipamentos de concentração têm evoluído para produzir o licor a altas concentrações de sólidos. Na década de 60, os evaporadores de filme ascendente de tubos longos (LTV) eram mundialmente utilizados, concentrando o licor de \cong 16 a 50%. Um evaporador de contato direto era, então, adicionado à linha de saída desse sistema visando concentrar mais o licor, de 50 para 60% de sólidos totais. Os gases de combustão da caldeira eram injetados diretamente neste evaporador.

Com o aumento do custo de energia na década de 70 e devido à exigência de maior controle do forte odor desprendido no evaporador de contato direto, a opção das indústrias, na época, foi de investir na otimização dos evaporadores de múltiplo efeito. Como resultado, na década de 80, as indústrias mais modernas eliminaram o evaporador de contato direto e substituíram os evaporadores de filme ascendente (LTV), concentrando o licor em evaporadores de múltiplo efeito do tipo filme descendente (concentração final de 65 a 75% de sólidos totais). As novas unidades industriais brasileiras de grande porte estão adotando evaporadores de filme descendentes para concentrar o licor. A energia térmica dos gases de combustão passou a ser utilizada na produção de vapor, exigindo um redimensionamento da fornalha de recuperação (Hough, 1985). Com estas modificações as indústrias modernas reduziram em 25% o consumo de energia nesta sub-etapa de concentração do licor (Harrison *et al.*, 1988 e Passos e Cardoso, 1991).

No entanto, as pesquisas continuam nesta área na busca de concentrar mais o licor quer por meio de desenvolvimento de equipamentos versáteis que venham diminuir o teor de água no licor, quer por meio de aprimoramento de técnicas para a redução da viscosidade do licor. Isto representará um avanço na etapa de recuperação do licor desde que estas novas tecnologias sejam

técnica e economicamente viáveis, para que o consumo energético nesta sub-etapa de concentração do licor seja menor, comparada com o possível ganho obtido na fornalha quando se aumenta a concentração de sólidos no licor (Harrison *et al.*, 1988 e Passos e Cardoso, 1991).

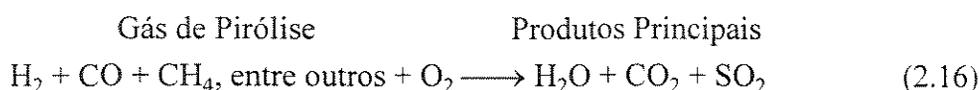
2.2.1 - Queima do licor negro

Antes de se analisar as vantagens e as desvantagens da queima do licor a altas porcentagens de sólidos, faz-se necessário uma breve descrição do princípio de operação da caldeira de recuperação.

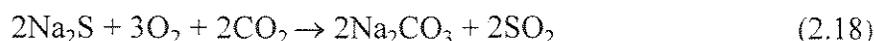
Basicamente, existem três regiões distintas na caldeira de recuperação:

- i) região de oxidação, onde ocorre a queima de voláteis;
- ii) região de secagem e pirólise;
- iii) região de redução dos compostos inorgânicos, onde ocorre a formação do leito carbonizado “char bed” e a fusão do leito.

A região de oxidação localiza-se na parte superior da fornalha, acima da pulverização do licor. Nesta região, ocorre a combustão dos gases combustíveis, produzidos na pirólise do licor negro. As reações preponderantes nesta região, são a de oxidação de monóxido de carbono e dos gases de enxofre para a formação de dióxido de carbono e dióxido de enxofre, respectivamente, ou sejam:



Principais reações:



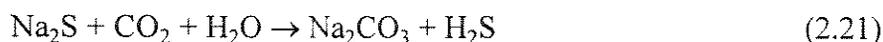
Essas reações ocorrem a altas temperaturas (1400-1500°C) e são relativamente rápidas. A injeção de ar em excesso e a altas velocidades nesta região vem assegurar a completa queima dos gases combustíveis.

A região localizada ao redor da pulverização do licor é identificada como a região de secagem. O licor negro é injetado na forma de gotas na caldeira, com conteúdo de umidade entre 20 a 40%, o tamanho dessas gotas é de importância na queima do licor. Gotas grandes e com teor elevado de água umedecem o leito carbonizado, localizado na parte inferior da caldeira, causando o apagamento e/ou explosão desse leito. Para a secagem do licor utiliza-se o calor liberado nas reações de combustão, que ocorrem acima e abaixo desta região.

Quanto às reações de pirólise, que também ocorrem nessa região de secagem, são geralmente irreversíveis e concernentes com a degradação térmica de sólidos contidos no licor negro. As reações de pirólise ocorrem a temperaturas superiores a 200°C e produzem gases combustíveis e sólidos expandidos e porosos com diâmetros médios de 12 mm.

Sólidos do Licor Negro \longrightarrow Gases Combustíveis + sólidos

Reações Principais:

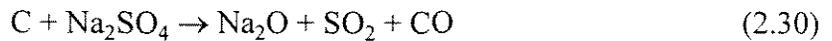
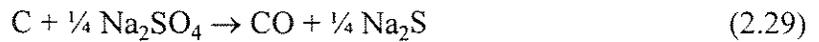
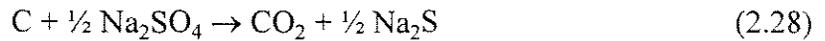


Na região de redução, o carbono residual retido no material sólido particulado, obtido na etapa de pirólise, inicia sua queima na camada inferior da caldeira (reações de conversão do carbono fixo para CO e CO₂), fornecendo o calor necessário as reações de redução dos compostos inorgânicos.

Reações que ocorrem com o carbono fixo:



Reações de redução:



As cinzas formadas (contendo principalmente carbonato e sulfeto de sódio) ou são arrastadas pelos produtos gaseificados para a parte superior da caldeira ou são derretidas e fluem para o tanque de dissolução pela camada inferior da caldeira por meio de bicas resfriadas. Neste tanque de dissolução, o qual é munido de um agitador, o material é dissolvido pelo licor fraco de lavagem da sub-etapa de caustificação, resultando em um líquido esverdeado denominado de licor verde.

Nessa região de redução recupera-se o Na_2S .

Quanto à adição de ar na fornalha, ela ocorre em três níveis distintos (primário, secundário e terciário), os quais proporcionam um controle maior da temperatura nas três regiões e assegura a completa combustão da matéria orgânica.

A taxa de calor liberada na combustão do licor (cerca de 13500 a 15400 kJ/kg) é usada para a obtenção de vapor superaquecido (5400 a 6400 kg de vapor/1000 kg de polpa), por meio do contato indireto das cinzas e dos gases provenientes da combustão com a água. Esse contato é efetuado em diversos equipamentos auxiliares, tais como: economizadores, superaquecedores, dessuperaquecedores, feixes tubulares, entre outros. O vapor produzido é utilizado em diversas etapas do processo e gera energia elétrica para o funcionamento da fábrica. Observa-se aqui que parte da taxa de calor liberada na combustão deve suprir:

- i) as perdas usuais da caldeira;
- ii) a energia necessária para evaporar a água do licor alimentado;
- iii) a energia requerida na reação de redução dos sulfatos a sulfetos de sódio;
- iv) o calor sensível dos compostos inorgânicos fundidos na caldeira.

A eficiência térmica da caldeira, definida como a razão da quantidade de energia contida no vapor produzido pela quantidade de energia (calor de combustão) contida no licor alimentado, situa-se na faixa de 50-70%.

Nas últimas décadas, devido ao aumento do custo de energia, a pressão de operação na caldeira foi incrementada para assegurar uma maior eficiência nas turbinas geradoras de energia elétrica. Em caldeiras de recuperação mais modernas, obtém-se vapor superaquecido na faixa de 85 kgf/cm² a 490°C, isto representa uma economia no custo total de energia de cerca de 50% a mais, comparada com aquela obtida nas caldeiras tradicionais da década de 60 (Harrison *et al.*, 1988).

Ainda em relação aos anos 60, a queima do licor era responsável pelos altos índices de poluição do ar. Com o redimensionamento e melhoria das caldeiras, a emissão de compostos gasosos de enxofre passou a ser mais bem controlada pelas condições de combustão e de distribuição do ar injetado (em três níveis distintos). A emissão de particulados foi reduzida com a instalação de precipitadores eletrostáticos de alta eficiência na saída dos gases de combustão. Na última década, preocupou-se em aumentar a concentração do licor negro, pois segundo Hyoty e (Ojala, 1988), a queima do licor mais concentrado gera uma maior estabilidade nas reações de combustão deste licor (aumento da segurança da caldeira), um acréscimo na capacidade da caldeira de recuperação e uma redução na emissão de gases poluentes para a atmosfera.

2.2.2 - Análise da queima do licor a altas porcentagens de sólidos

(Hyoty e Ojala, 1988) estudaram o efeito do aumento da concentração de sólidos no licor durante a sua queima. Este autores observaram uma diminuição na emissão de gases contendo enxofre. O nível de SO₂ nos gases de chaminé caiu de 100-400 ppm para 30 ppm quando aumentou-se a concentração de sólidos no licor de 62% para 75%. Já para concentrações de 80% de sólidos no licor não houve indícios de emissão de SO₂ nos gases de chaminé. Pôde-se observar, também, que o nível de emissão de H₂S foi menor na queima do licor mais concentrado. Constatou-se uma elevação na eficiência da caldeira com o aumento da concentração de sólidos no licor alimentado, conforme dados apresentados na Tabela 2.3. Isto se

deve ao aumento das taxas de redução dos compostos inorgânicos, que implica em um acréscimo na temperatura do leito carbonizado “char bed” (de 1010 para 1080°C) e na temperatura do fundido “smelt” (830 para 870°C). Segundo (Green e Hough, 1992) e (Smook, 1992), este acréscimo na temperatura do leito carbonizado “char bed” favorece as reações dos gases de enxofre com o sódio (presente nas partículas das cinzas) os quais são responsáveis pela formação de um precipitado de Na_2SO_4 . Estas reações explicam a redução de gases de enxofre na chaminé. Além disso, qualquer elevação na temperatura de operação da caldeira favorece a produção de vapor e conseqüentemente, a eficiência térmica da caldeira conforme visto na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Eficiência da caldeira de recuperação em função do aumento da concentração de sólidos no licor - (Hyoty e Ojala, 1988) .

Concentração de sólidos no licor (%)	Calor recuperado (kJ/kg de sólidos secos)	Eficiência da caldeira (%)
60,1	9700	60,5
74,3	10500	65,2
77,9	10700	66,8

Essa melhoria na performance da caldeira foi, também, analisada por Vakkilanen, Paju e (Kiiskila, 1997), que registrou uma elevação de 6,9 % na produção de vapor e um aumento de 64,7% para 69,5% na eficiência térmica da caldeira quando a concentração de sólidos no licor alimentado na caldeira foi acrescida de 65% para 80%. Neste estudo, verificou-se, ainda, uma diminuição de 7% na emissão dos gases na chaminé da caldeira.

Segundo (Vakkilanen, Paju e Kiiskila, 1997), as caldeiras de recuperação atuais possuem capacidade nominal de aproximadamente 2400 toneladas de sólidos secos por dia e operam com licor a 72% de sólidos, produzindo vapor a uma temperatura de cerca de 480°C e a uma pressão de 85 kgf/cm². Com o acréscimo da concentração de sólidos no licor negro, há um aumento da temperatura de combustão do leito carbonizado “char bed” e, conseqüentemente, uma elevação da temperatura de operação da caldeira. Esta elevação da temperatura de operação favorece as reações de formação dos fumos, provocando uma redução das emissões de SO_2 . Além disso, a combustão dos compostos orgânicos torna-se mais estável. Há, portanto uma maior segurança no processo de queima, permitindo um aumento na capacidade nominal da caldeira.

Estudo detalhado sobre a deposição das cinzas e sobre a corrosão dos equipamentos auxiliares (economizadores, superaquecedores, dessuperaquecedores, entre outros) tem permitido

a especificação de materiais mais resistentes para a construção destes equipamentos. Isto permite, também, elevar a pressão e a temperatura do vapor gerado. A Tabela 2.4, a seguir, apresenta a evolução do projeto das caldeiras de recuperação.

Tabela 2.4 - Evolução de projeto das caldeiras de recuperação - (Vakkilanen, Paju e Kiiskila, 1987)

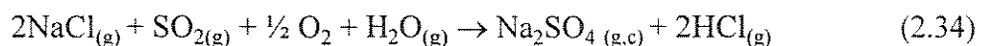
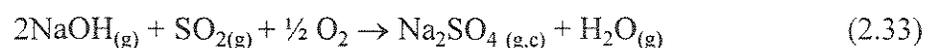
Condições de Projeto	Ano		
	1980	1990	2000*
Capacidade de sólidos secos (kg/h)	70850	100000	166700
Concentração de sólidos no licor de alimentação (%)	64	72	80
Temperatura do vapor gerado (°C)	480	480	520
Pressão de vapor (kgf/cm ²)	85	85	104

* Estimativas

(Jokiniemi *et al.*, 1996) desenvolveu um modelo para descrever as reações de formação dos fumos e a deposição dos mesmos dentro das caldeiras de recuperação. Segundo este autor, os gases no alto da caldeira contendo Na, K, NaCl e KCl misturam-se e reagem simultaneamente, com H₂O, CO, CO₂, H₂S, SO₂, OH e HCl para formar os seguintes subprodutos: NaOH, KOH, NaCl, KCl, Na₂SO₄ e K₂SO₄. Estas reações podem ser assim esquematizadas:



O equilíbrio dessas reações é alcançado em alguns milissegundos. Temperaturas elevadas (1400-1600°C) favorecem a formação desses subprodutos, os quais reagem com o SO₂ formando o sulfato de sódio e o de potássio, segundo a cinética:



As reações para a formação do sulfato de potássio são similares, seguindo o mesmo modelo cinético.

O sulfato de sódio e o de potássio apresentam baixa pressão de vapor no equilíbrio, tendo a condensar rapidamente, logo após a sua formação.

Esta condensação forma os fumos, por meio de três mecanismos distintos e a saber:

1. condensação homogênea dos sulfatos (nucleação).

2. condensação direta na superfície das partículas de óxidos metálicos, tais como: MgO, SiO₂, CaO e Fe₂O₃.
3. reações com os óxidos metálicos na superfície destas partículas.

Dentro do exposto, pode-se concluir que qualquer projeto que vise, hoje, o aprimoramento da etapa de recuperação do licor negro deve envolver a busca de novas técnicas para concentrar o licor negro, antes da sua alimentação na caldeira.

2.3 - Novas tecnologias para processar o licor negro

Existem hoje duas tecnologias disponíveis no mercado para concentrar e processar o licor, antes de ser injetado na caldeira de recuperação. Estas tecnologias foram desenvolvidas pela “Ahlstrom Machinery Group”, (Kaila e Polowski, 1997) e assim denominadas: tratamento térmico do licor (LHT) e Estocagem do Licor em Recipientes Pressurizados. Segundo (Kaila e Polowski, 1997) ambas as técnicas têm capacidade de produzir licores a 80% ou mais de sólidos secos.

2.3.1 - Tratamento Térmico do Licor (LHT)

A técnica de tratamento térmico do licor (LHT) é fundamentada pelos trabalhos desenvolvidos por (Soderhjelm, 1988) e (Kiiskila, 1985), nos quais tem-se que a viscosidade do licor negro é drasticamente alterada pela despolimerização ou craqueamento térmico das macromoléculas de lignina.

(Small e Fricke, 1985) mediram a viscosidade do licor negro em dias consecutivos, mantendo-o à temperatura de 100°C. Estes autores observaram uma contínua diminuição da viscosidade do licor. (Soderhjelm, 1988) apresentou os primeiros resultados, em laboratório, do tratamento térmico de licores “softwood” e “hardwood”. Esse último autor trabalhou com temperaturas mais elevadas (140 a 150°C) que as utilizadas por Small e Fricke e notou que a diminuição da viscosidade do licor ocorria em algumas horas. Verificou-se, ainda, que licores “hardwood” necessitam de uma temperatura de aquecimento maior que os “softwood” para

alcançar a mesma taxa de redução da viscosidade. Para amostras de licores “softwood” com teor de sólidos de 67,8%, obteve-se uma redução de 75% na viscosidade, quando o licor era aquecido de 100 para 130°C. Para amostras de licores “hardwood” com teor de 66,4%, foi necessário uma temperatura de aquecimento de 145°C para alcançar a mesma taxa de redução da viscosidade. A Figura 2.8 registra a viscosidade de um licor “hardwood”, determinada à temperatura de 110°C e a uma taxa de deformação de 100/s, após o licor ter sido aquecido à 140°C por 1, 2, 4 e 6 horas.

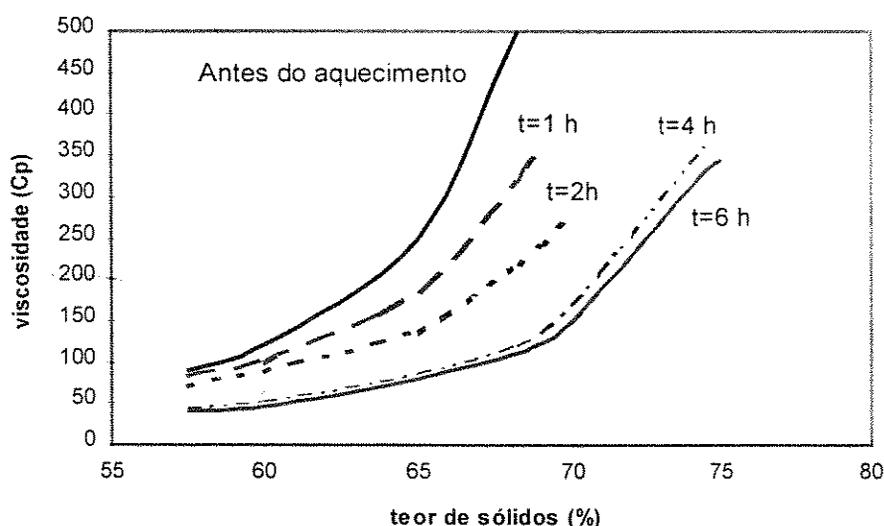


Figura 2.8 - Viscosidade de um licor “hardwood”, determinada à temperatura de 110°C e a uma taxa de deformação de 100/s, após o licor ter sido aquecido à 140°C por 1, 2, 4 e 6 horas (Soderhjelm, 1988).

É importante ressaltar que estes dados foram os únicos encontrados na literatura para o tratamento térmico de licores do tipo “hardwood”. Dados sobre o craqueamento térmico de licor negro proveniente da polpação química de “Eucalyptus Grandis”, comumente utilizado no Brasil, são inexistentes.

(Kiiskila, 1985) patenteou o processo de produção e queima do licor negro a altas concentrações de sólidos utilizando o princípio do tratamento térmico do licor. Neste seu trabalho, registra-se uma rápida redução da viscosidade do licor “softwood” (somente alguns minutos) após o aquecimento a 190°C.

O princípio da técnica LHT, proposta pela “Ahlstrom machinery Group” consiste na elevação da temperatura do licor negro, por 2 a 4 horas, em um reator pressurizado. A faixa de temperatura de operação deste reator é 180-190°C, a mais apropriada para que ocorram as reações de despolimerização do licor do tipo “softwood”.

Nesta técnica, a viscosidade destes licores pode ser reduzida até 80%, conforme visto na Figura 2.9, o que permite a estocagem do licor em tanques aquecidos e pressurizados na concentração de 80-85%. Quando isto ocorre há uma significativa melhora nas características de combustão do licor negro. Porém, há licores que são insensíveis a este tipo de tratamento.

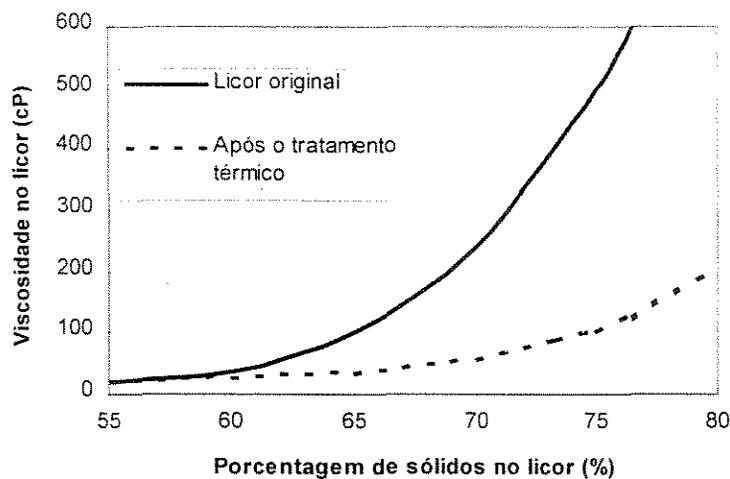


Figura 2.9 - Efeito do tratamento térmico na viscosidade do licor proveniente do pinho “softwood”, (Kaila e Polowski, 1997).

O fluxograma do processo para o tratamento térmico do licor, proposto pela “Ahlstrom Machinery Group” é apresentado na Figura 2.10. Neste processo, o licor negro proveniente do 2º efeito dos evaporadores é despolimerizado e bombeado para o 1º efeito onde atinge a concentração final desejada.

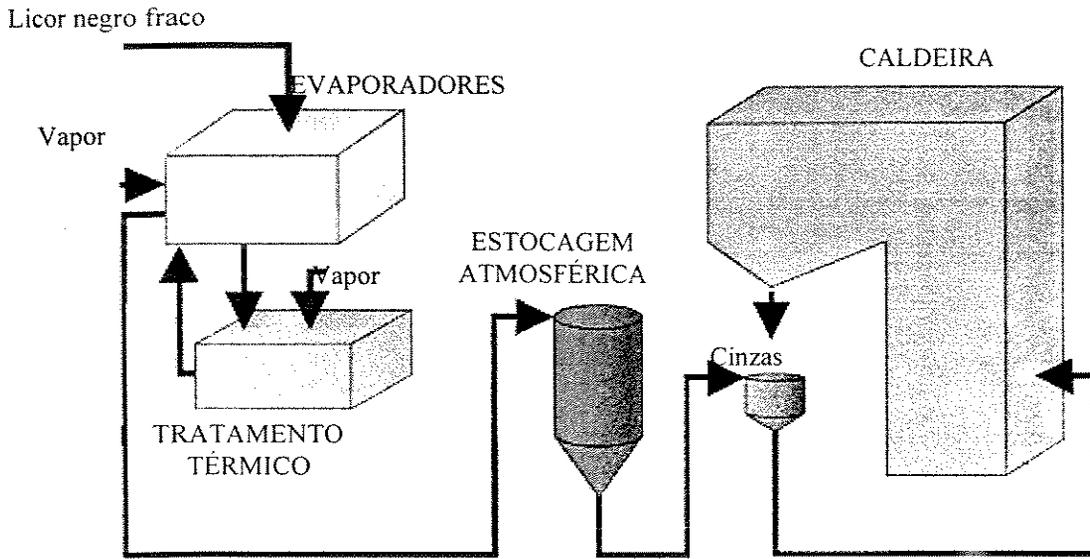


Figura 2.10 - Fluxograma do processo de tratamento térmico do licor negro (LHT) proposto pela “Ahstrom Machinery Group”, (Kaila e Polowski, 1997).

O aquecimento do licor no tanque é geralmente realizado por aquecedores de contato direto, onde utiliza-se vapor de média pressão. A Figura 2.11 apresenta a estrutura molecular da lignina no licor antes e após o seu tratamento térmico.

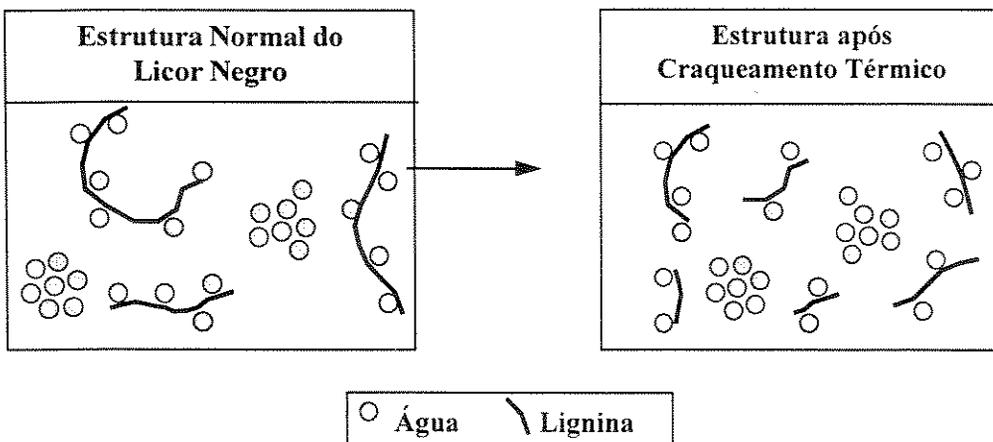


Figura 2.11 - Estrutura da molécula de lignina no licor negro antes e após o craqueamento térmico.

2.3.2 - Estocagem do licor em recipientes pressurizados

A técnica de estocagem do licor em tanques pressurizados difere da LHT em relação aos equipamentos para concentrar o licor proveniente do sistema de evaporadores. Nesta técnica,

utilizam-se equipamentos não tradicionais que operam em temperaturas elevadas concentrando o licor até cerca de 90% de sólidos. Este licor é armazenado em um tanque à pressão moderada (2 - 8,2 Kgf/cm²) e à temperatura elevada, 155°C-175°C, o suficiente para reduzir a sua viscosidade permitindo, assim, o seu posterior processamento.

A Figura 2.12 esquematiza o processo de estocagem do licor em recipientes pressurizados.

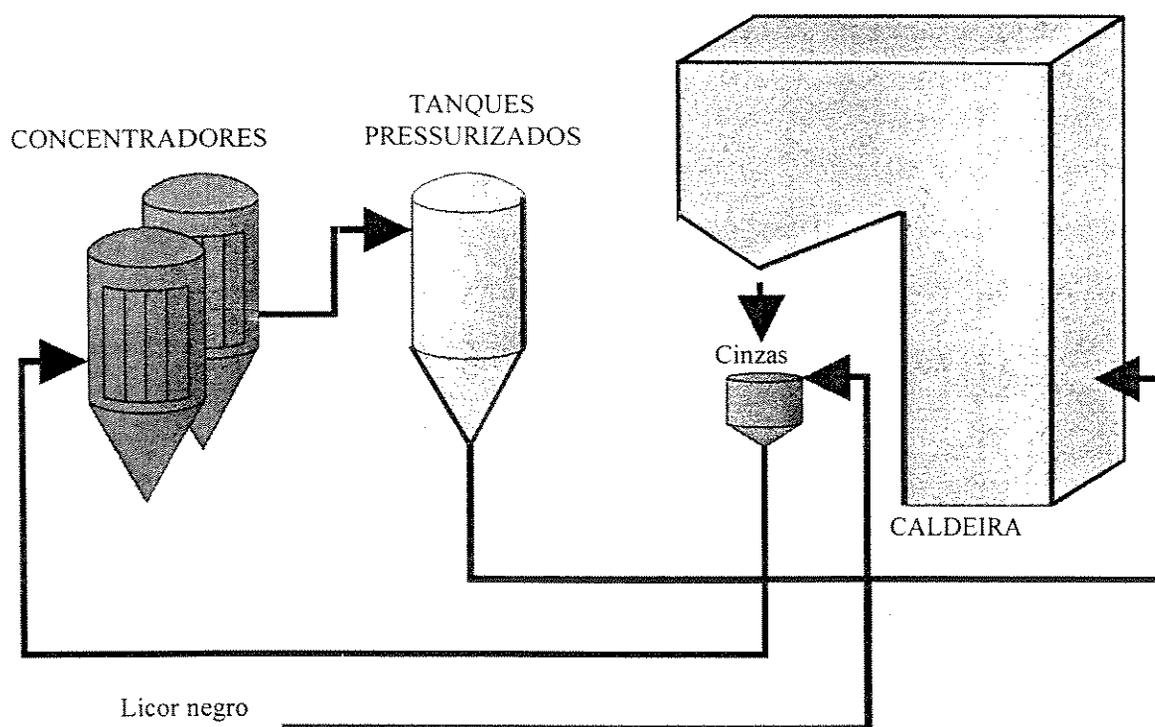


Figura 2.12 - Fluxograma do processo de estocagem do Licor em Tanques Pressurizados, proposto pela "Ahstrom Machinery Group", (Kaila e Polowski, 1997)

2.3.3 - Adição de sais de tiocianato

Uma nova técnica, ainda em estudo, para processar o licor negro concentrado envolve a adição de sais de tiocianato (SCN^-) neste licor concentrado, visando reduzir a sua viscosidade, (Roberts *et al.*, 1996a, b).

(Roberts *et al.*, 1996a, b) realizaram testes para a redução da viscosidade do licor negro em duas temperaturas (25 e 60°C) e em função da sua concentração de sólidos. Estes autores

utilizaram o reômetro DSRII (Dynamic Stress Rheometer) para a medida da viscosidade aparente do licor negro antes e depois da adição dos sais. O licor utilizado nestes testes, proveniente de fábricas do sul dos Estados Unidos é constituído de 80% (em massa) de licor do tipo "softwood" e 20% (em massa) de licor do tipo "hardwood", foi amostrado na concentração de 62% de sólidos. Após secagem em estufa desta amostra, obtiveram a faixa de concentração de sólidos utilizada nos seus experimentos (62, 67 e 76% de sólidos). Para cada concentração de sólidos obtida, adicionaram sais de tiocianato (tiocianato de: sódio, NaSCN; potássio, KSCN; amônio, NH_4SCN e guanidina, GuSCN) nas concentrações de 0,25; 0,5; 0,75 e 1M.

Por meio da análise dos dados de viscosidade obtidos, constatou-se que:

- houve uma redução da viscosidade do licor negro com a adição dos sais, conforme visto na Figura 2.13 (nesta Figura 2.13, a viscosidade reduzida do licor, η_r , é definida como a relação da viscosidade aparente do licor após a adição de sais e a viscosidade aparente deste licor antes da adição do sal na mesma temperatura e concentração de sólidos).

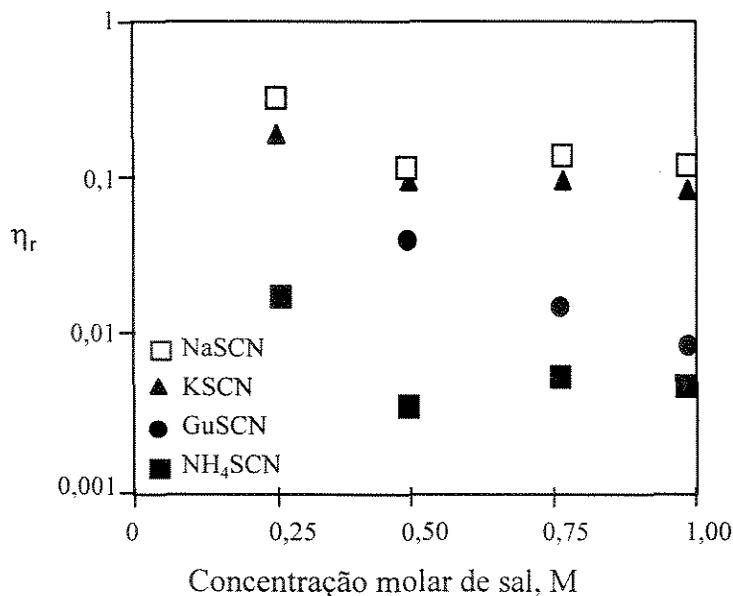


Figura 2.13 - Redução da viscosidade do licor negro em função da adição de sais, para a concentração de sólidos de 76 % e temperatura de 25°C. (Roberts et al., 1996 a e b)

- os sais de GuSCN e NH_4SCN foram os que reduziram mais a viscosidade do licor em toda a faixa de concentração de sólidos e de temperatura estudada;

- a redução da viscosidade do licor com a adição de sais depende das concentrações de sólidos e da temperatura.

(Roberts *et al.*, 1996a, b) explicaram o efeito da redução da viscosidade do licor com a adição de sais de tiocianato pelo mecanismo identificado como “salting-in”, assim descrito:

dentro de uma solução aquosa polimérica como o licor negro existem interações complexas entre água, constituintes das espécies poliméricas, como lignina e polissacarídeos e sais. Estas interações definem as propriedades reológicas do licor. As moléculas de água formam uma estrutura de arranjo tetraédrico a partir das ligações de hidrogênio (Mikhailov e Syrnikov, 1960). Aglomerados destas estruturas difundem-se livremente entre os espaços vazios através de ligação e quebra das pontes de hidrogênio. Estas pontes possuem propriedades identificadas como “cooperativas” (Frank e Wen, 1957), isto é, a formação de uma simples ponte de hidrogênio gera condições para a formação de várias outras. Isto ocorre simultaneamente, semelhante a uma propagação de onda. Tal fenômeno acontece também quando da quebra de ligações. O termo “oscilações agrupantes” (“flickering clusters”) é bastante apropriado para descrever esta propagação das estruturas formadas através das quebras contínuas de ligações de hidrogênio dentro da água. Quando um soluto não polar é adicionado à água, ocorre a formação de uma estrutura altamente ordenada com a redução efetiva da entropia da mistura (Frank e Evans, 1945).

A adição de espécies iônicas, provenientes de sais, nas soluções poliméricas aquosas tende a alterar o número de moléculas disponíveis de água livre para hidratar as cadeias poliméricas. A presença do sal pode afetar a solubilidade dos polímeros dissolvidos e produzir uma substancial mudança no comportamento reológico da solução (Conway, 1981). Alguns íons, de fraca ou forte polarização, podem despolarizar as moléculas e, conseqüentemente, diminuir a formação de agrupamentos de água. A adição de sais de tiocianato em soluções aquosas poliméricas, como o licor negro, reduz a formação de conglomerados de água permitindo, assim, um maior contato entre os polímeros (lignina e polissacarídeos) e a água. Este mecanismo de “salting-in” reduz consideravelmente a viscosidade da solução.

A Figura 2.14 apresenta a estrutura molecular do licor antes e após a adição de sais de tiocianato.

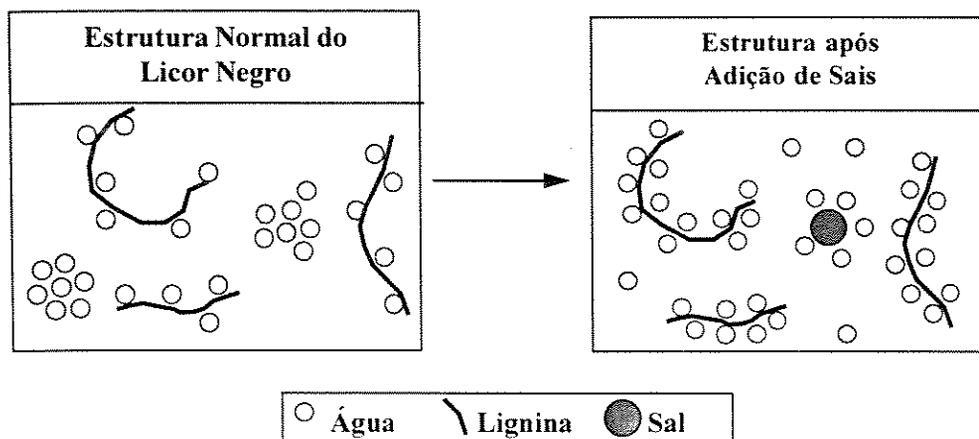


Figura 2.14 - Estrutura do licor negro antes e depois da adição de sais de tiocianato. (Roberts *et al.*, 1996).

Pode-se observar que a redução da viscosidade depende do cátion que está associado ao ânion de tiocianato. Através de estudos com várias soluções poliméricas, observou-se que, em cátions maiores (mais volumosos) o mecanismo de “salting-in” é mais pronunciado. Os resultados apresentados na Figura 2.12 comprovam que a adição de NaSCN resultou em uma pequena redução de viscosidade ($\eta_r = 0,1$), enquanto que a adição de GuSCN e de NH_4SCN acarretou em uma viscosidade normalizada de 0,006 licor, evidenciando que o efeito da quebra de ligações das moléculas de água foi mais significativo.

A Figura 2.15 apresenta os dados de redução da viscosidade do licor com a adição de sal de tiocianato de guanidina em função das três concentrações de sólidos do licor analisado. Como observado nesta figura, a adição de sais em licores mais concentrados resulta em uma maior redução de viscosidade. No caso aqui analisado, a viscosidade normalizada foi de 0,006 para a concentração de 76% de sólidos no licor comparada com 0,3 para a concentração de 62%. Este fenômeno é explicado pela maior razão sal/água obtida em licores concentrados, permitindo um aumento na quebra das ligações das moléculas de água e conseqüentemente no aumento da solubilidade de lignina presente no licor.

A Figura 2.16 mostra o efeito da temperatura na redução da viscosidade do licor quando da adição de sal de guanidina. Observa-se, nesta figura, que a redução da viscosidade diminui

com o aumento da temperatura. Tal efeito pode ser explicado, provavelmente, pelo aumento de entropia da solução com a elevação da temperatura, o qual reduz o tamanho e o número de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água. Com menos moléculas de água formando “Clusters flickering”, os ânions de tiocianato têm menor efeito no rompimento das estruturas da água e no aumento da solubilidade do polímero de lignina.

Embora esses resultados indiquem uma redução da viscosidade do licor negro, nenhum teste experimental foi efetuado envolvendo a queima do licor após adição de sais de tiocianato na caldeira de recuperação. (Roberts *et al.*, 1996 a, b) avaliaram o efeito da adição desses sais na queima do licor por meio de simulações computacionais de operação da caldeira de recuperação. Estes autores utilizaram o módulo PCFURN do simulador GEMS (General Energy and Material Balance Systems), assumindo-se que a adição de sais ocorre no tanque de mistura entre os evaporadores de múltiplo efeito e a caldeira de recuperação. Tal simulação foi baseada numa unidade industrial, a qual produz 45840 kg/h de celulose.

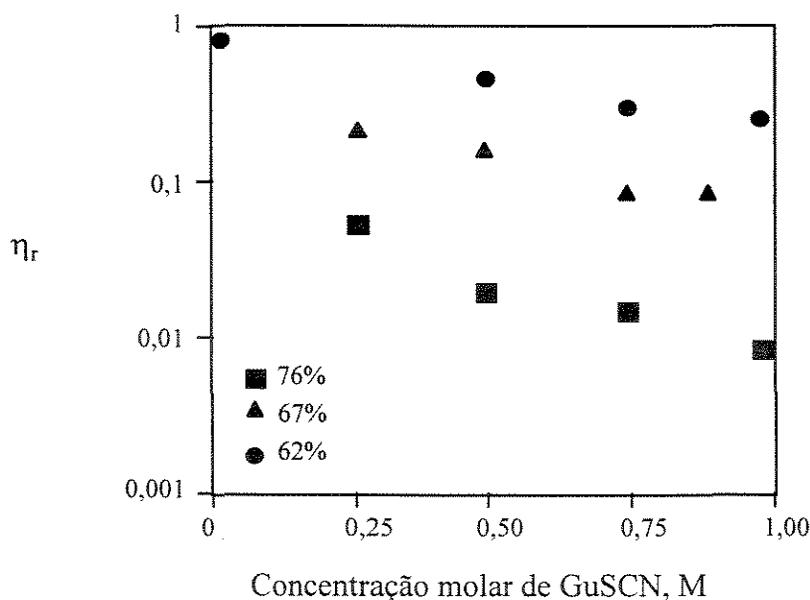


Figura 2.15 - Redução da viscosidade do licor negro, quando da adição do sal de tiocianato de guanidina, como função da concentração de sólidos presente no licor, (Roberts *et al.*, 1996a, b).

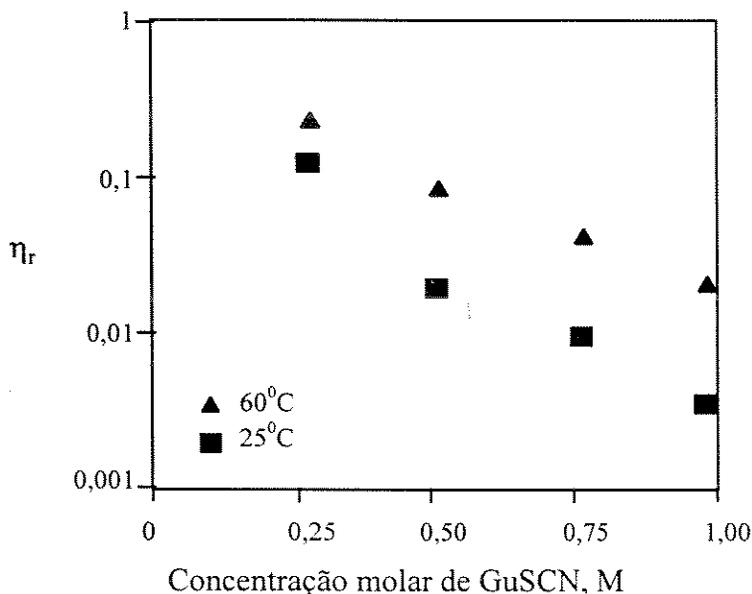


Figura 2.16 - Redução da viscosidade do licor negro, quando da adição do sal de tiocianato de guanidina, como função da temperatura para concentração de sólidos no licor igual a 76%, (Roberts et al., 1996 a, b).

Dos resultados simulados, constataram-se:

- Era de se esperar um aumento na emissão de gases contendo enxofre, devido à presença deste elemento nos sais adicionados. Entretanto, verificou-se um decréscimo nestas emissões, a explicação dos autores para esta constatação, foi a da elevação da concentração de sólidos no licor alimentado na caldeira de recuperação proporcionando um acréscimo nas temperaturas de combustão e, conseqüentemente, em uma menor emissão de gases.
- Sais como o tiocianato de sódio podem repôr os elementos sódio (Na) e enxofre (S) no processo diminuindo o make-up de Na_2SO_4 na caldeira.

Essas observações devem ser tratadas com reserva, pois nenhum teste em escala laboratorial ou industrial relativo à queima do licor contendo sais de tiocianato foi executado até o momento.

3 - CARACTERIZAÇÃO DO LICOR NEGRO DE EUCALIPTO

3.1 - Introdução

Nesse trabalho, a caracterização físico-química do licor de eucalipto tem por objetivo quantificar as propriedades e os parâmetros básicos que afetam o processamento deste licor nas etapas de evaporação e queima. As propriedades aqui analisadas, são detalhadas na Tabela 3.1

Tabela 3.1 - Parâmetros analisados para a caracterização do licor negro de Eucalipto

Caracterização Química	Caracterização Física
1. Composição química (análise elementar)	1. Poder calorífico/calor de combustão
2. Razão orgânico/inorgânico	
3. Concentração de lignina	2. Viscosidade aparente em função da temperatura, da concentração de sólidos e da tensão aplicada
4. Massa molecular da lignina presente no licor negro	

A composição química, análise elementar, do licor negro de eucalipto e a razão de material orgânico e inorgânico contidos neste licor são freqüentemente determinados nos laboratórios das unidades industriais ou dos centros de pesquisa associados às indústrias. Portanto, as técnicas inerentes à esta determinação já estão bem estabelecidas na literatura (ABNT/MB 106/65, (Tappi, 1990, T 625 cm-85), entre outras). O resultado destas análises, além de fornecerem subsídios para a especificação dos produtos de reação no digestor e na caldeira de recuperação, contribui para a avaliação das propriedades físicas do licor ao longo do seu processamento.

A concentração e a massa molecular de lignina presente no licor negro de eucalipto são dados, até então, inexistentes na literatura. Embora sua determinação requeira o desenvolvimento de uma metodologia de análise específica, os resultados obtidos são essenciais para entender e descrever as propriedades reológicas do licor durante a etapa de evaporação.

A determinação do poder calorífico e, conseqüentemente, do calor de combustão do licor negro de eucalipto é fundamental para o fechamento dos balanços de massa e de energia na caldeira de recuperação. O método utilizado nesta análise encontra-se padronizado na literatura (TAPPI, 1990 - T684 om-90).

A viscosidade aparente em função da temperatura, da concentração de sólidos e da tensão aplicada foi determinada para o licor negro de eucalipto. Os resultados obtidos são essenciais para o entendimento das mudanças reológicas do licor que ocorrem durante o seu processamento. É importante ressaltar que são escassos, quase inexistentes, os dados na literatura para a avaliação do comportamento reológico do licor negro de eucalipto, comumente utilizado no Brasil.

3.2 - Metodologia

O licor negro de eucalipto utilizado nesta caracterização é proveniente da unidade industrial da CENIBRA, localizada no município de Belo Oriente/MG a 230 km de Belo Horizonte.

As amostras do licor negro foram coletadas nos dias 02 de agosto de 1996 e no dia 26 de julho de 1997. Um mês antes de proceder a primeira coleta, realizou-se um levantamento da procedência da madeira utilizada na planta industrial. Constatou-se que 92,5% da madeira processada foi proveniente de árvores da espécie *EUCALYPTUS GRANDIS* e os 7,5% restantes da espécie *EUCALYPTUS SALIGNA*. Ambas espécies são classificadas como "hardwood".

Coletaram-se as amostras do licor negro em três pontos específicos do processo, a saber:

- i) na entrada do sistema de evaporadores, onde a concentração de sólidos no licor foi de 16,4%;
- ii) na saída do evaporador do 2º efeito antes do licor entrar no evaporador do 1º efeito. Neste ponto, a concentração de sólidos no licor foi de 45%.
- iii) na saída do sistema de evaporadores, onde o licor negro apresentava a máxima concentração de sólidos no processo e igual a 73%.

Estas amostras foram armazenadas em recipientes de plástico de 5 litros e condicionadas inicialmente à temperatura ambiente e depois à 4°C.

Para fins comparativos, determinaram-se, também, a concentração e a massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto proveniente da unidade industrial da Bahia-Sul. A amostra deste licor foi coletada na saída dos evaporadores a uma concentração de sólidos igual a 70%.

Os métodos e as técnicas de análise empregados nesta caracterização físico-química do licor negro de eucalipto são sumariados a seguir. O detalhamento destes métodos encontra-se nos Apêndices 1, 2 e 3 deste trabalho.

3.2.1 - Caracterização química do licor

Tabela 3.2 - Técnicas de análise para determinação da composição química elementar do licor negro de eucalipto

Elemento	Técnica selecionada	Referência
Sódio (Na)	Adição de HCl e em seqüência análise de espectrofotometria de absorção atômica.	Procedimento de análise desenvolvido pela Divisão de Testes Químicos (DIQUIM) da Cenibra, com base na norma da (TAPPI, 1990-T 685 cm - 85)
Potássio (K)	Espectrofotometria de absorção atômica	catálogos dos fabricantes de equipamentos de absorção.
Enxofre (S)	A amostra é queimada em uma bomba em atmosfera de oxigênio sob pressão. O enxofre é oxidado à sulfato e dosado gravimetricamente como sulfato de bário.	Análise desenvolvida segundo a norma da ABNT - MB 106/65 (ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas)
Cloro (Cl)	Queima em mufla seguida por titulação potenciométrica com AgNO ₃ (s), da solução aquosa do resíduo.	(TAPPI, 1990 - T 685 cm - 85)
Carbono (C) Nitrogênio (N) Hidrogênio (H)	Queima da amostra e medição de CO ₂ , N ₂ e H ₂ O por meio da condutividade térmica.	Injeção da amostra em um aparelho analisador elementar CHN, Perkin-Elmer, modelo CHN 2400
Oxigênio (O)	Por diferença de massa	Por diferença de massa

A Tabela 3.2 apresenta as técnicas de análise utilizadas na determinação da massa dos constituintes químicos elementares do licor negro. Ressalta-se que a seleção destas técnicas foi realizada em trabalhos anteriores (Kupidlowski *et al.*, 1997).

A razão de material orgânico e inorgânico presente no licor foi determinada segundo a norma técnica T625 cm -85 apresentada pela (TAPPI, 1990). Esta técnica consiste em quantificar o material inorgânico por meio da medição da massa de cinzas sulfatadas após a queima do licor (ver Apêndice 1 para detalhes).

A Tabela 3.3 resume as técnicas empregadas na determinação da concentração e da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto. Ressalta-se que foi necessário desenvolver uma metodologia específica para se obter a fração de lignina, com 2% de impurezas, do material sólido precipitado após a acidificação do licor negro. Esta metodologia, apresentada na Figura 3.1, baseou-se no trabalho de (Kim *et al.*, 1987) e foi testada por (Kupidlowski *et al.*, 1997). O detalhamento da metodologia de análise para a determinação da concentração e massa molecular da lignina presente no licor encontra-se no Apêndice 2 deste trabalho.

Utilizou-se esta metodologia não só na determinação da concentração da lignina como, também, no preparo das amostras para as demais análises especificadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Técnicas de análise empregadas na determinação da concentração e da massa molecular de lignina presente no licor negro de eucalipto

Parâmetro de análise	Técnica selecionada	Referência
Concentração de lignina	Precipitação em meio ácido, segundo a metodologia apresentada na Figura 3.1.	(Kim <i>et al.</i> , 1987)
Identificação do tipo de ligação e dos grupos funcionais da cadeia polimérica de lignina	Espectrometria de infra-vermelho (comparação dos espectros obtidos com os reportados na literatura para a lignina "in situ").	(Morais, 1987)
Massa molecular da lignina	Cromatografia líquida de alta precisão (CLAP) por exclusão de tamanho	(Schmidl, Dong e Fricke, 1990)

3.2.2 - Caracterização física do licor

A determinação do poder calorífico do licor negro seguiu a mesma técnica T 684 om - 90 da (TAPPI, 1990), a qual define como poder calorífico o valor medido do calor de combustão devido à completa oxidação do licor em uma bomba calorimétrica adiabática de oxigênio, onde toda a água contida nos produtos de combustão encontra-se na forma líquida. A execução da análise, assim como, os cálculos para a obtenção do poder calorífico foram realizados segundo os procedimentos especificados nesta norma e encontram-se detalhados no Apêndice 3.

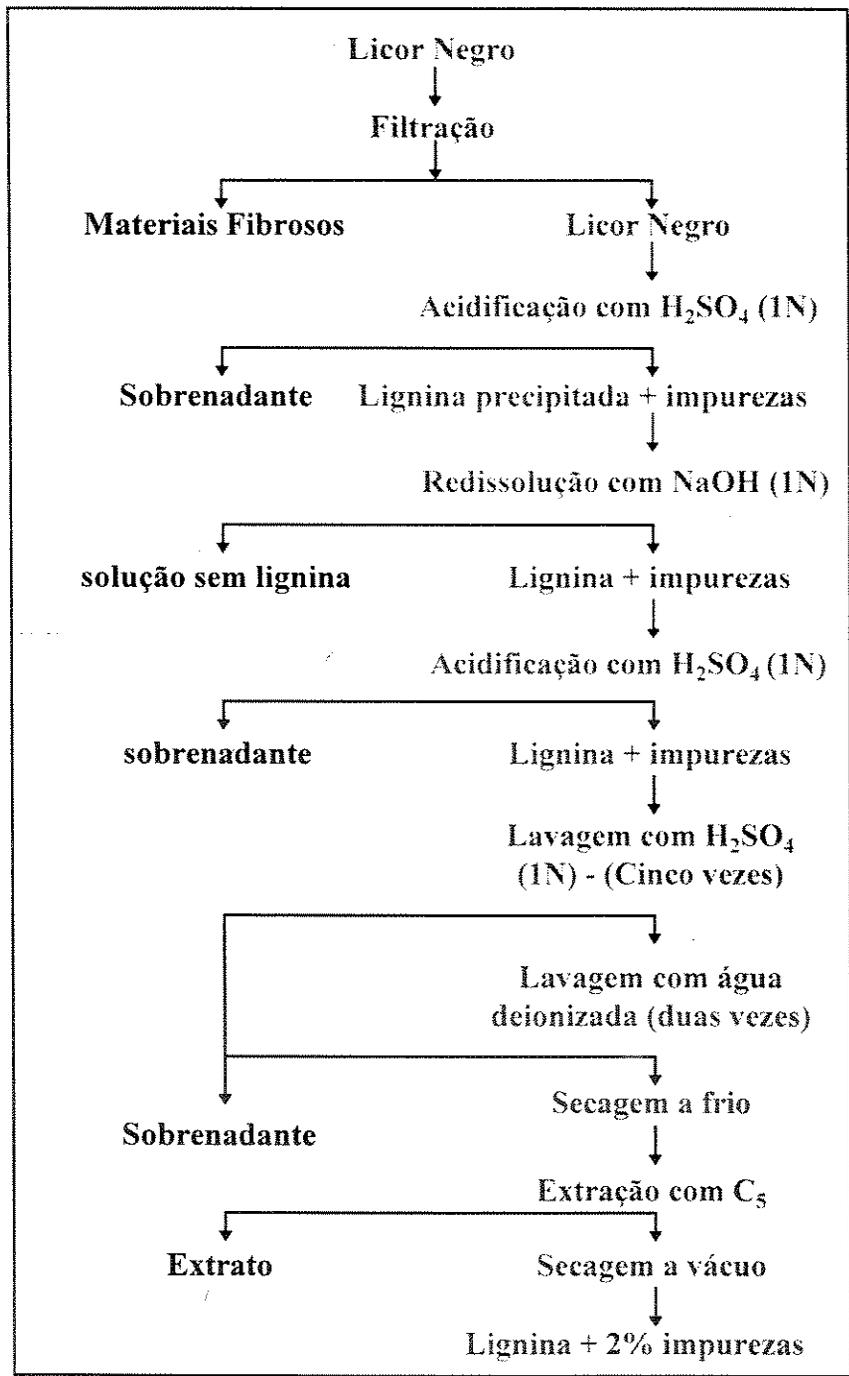


Figura 3.1 - Esquema da metodologia desenvolvida para determinar a concentração da lignina no licor negro e para a preparação das amostras de lignina - (Kim *et al.*, 1987)

A medição da viscosidade aparente do licor em função da temperatura, concentração de sólidos e da tensão cisalhante aplicada foi realizada nos viscosímetros rotativos da série 98936 da Cole Parmer modelos E-98936-00 e E-98936-20. O Apêndice 3 detalha o equipamento utilizado, assim como, os experimentos realizados para a especificação da viscosidade aparente.

3.3 - Apresentação e análise dos resultados

3.3.1 - Caracterização química

Os dados referentes à análise elementar do licor negro de eucalipto procedente da planta industrial da Cenibra, expressos em termos do percentual de massa do constituinte pela massa total de sólidos secos, encontram-se na Figura 3.2 e na Tabela 3.4. Estes dados, replicados pelo menos três vezes, apresentam desvios médios inferiores a 0,1%. Quando comparados aos dados fornecidos pelo Instituto de Pesquisa Tecnológica de São Paulo (IPT) em meses anteriores ao da coleta de amostra, situam-se dentro de uma faixa de $\pm 0,1\%$. Tais variações na composição química do licor são esperadas devido aos ajustes realizados pela Cenibra na etapa de cozimento.

Na Tabela 3.4, apresentam-se também dados da composição química elementar de diversos outros licores “Kraft” de procedência distinta. Estes últimos dados foram compilados do trabalho de (Whitty et al., 1997).

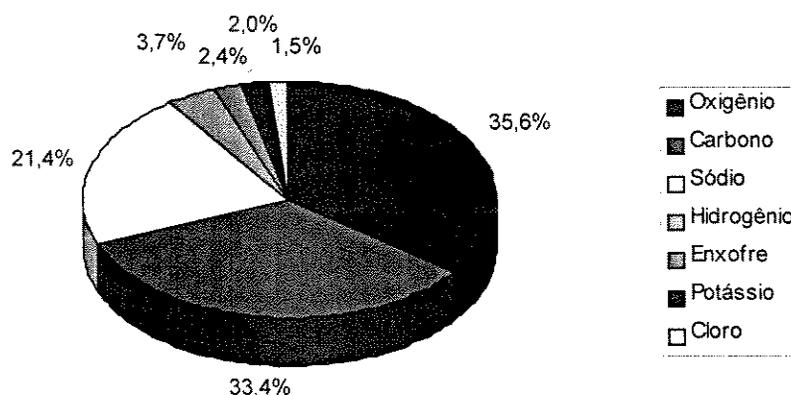


Figura 3.2 - Composição química elementar do licor negro de eucalipto da espécie *Eucalyptus grandis*, procedente da planta industrial da Cenibra.

Tabela 3.4 - Especificação da composição química elementar e do número Kappa para licores negros provenientes do processo “Kraft” e de procedência distinta.

Licor (tipo de madeira processada)	Localização da indústria	Número Kappa	Composição elementar (%)						
			C	H	N	Na	K	S	Cl
“softwood”	Escandinávia	27	35,8	3,6	0,06	19,6	1,8	4,6	0,5
“softwood”	Escandinávia	26	34,6	3,3	0,07	19,8	1,4	5,2	0,5
“softwood”	Escandinávia	25	34,6	3,4	0,07	17,2	3,2	5,4	0,3
“softwood”	Escandinávia	24	33,9	3,3	0,07	19,6	3,2	5,7	0,3
“hardwood”	Escandinávia	19	33,2	3,3	0,08	20,8	2,6	5,2	0,3
“hardwood/ <i>Eucalyptus</i> ”	América do Norte	13	37,3	3,6	0,09	17,3	1,8	3,4	1,6
“hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i> ”	Brasil / Cenibra	17	33,4	3,7	0,06	21,4	2,0	2,4	1,5

Comparando-se os dados de composição química do licor negro de eucalipto, espécie *Eucalyptus grandis*, com os dos licores provenientes da madeira do tipo “softwood”, observa-se que o primeiro apresenta um valor inferior para o número Kappa, uma elevada concentração de cloro e uma baixa concentração de enxofre. Nota-se, ainda, que o baixo valor do número Kappa é uma característica da madeira do tipo “hardwood”. A elevada concentração de cloro e a baixa concentração de enxofre parece ser característico do licor de eucalipto. Entretanto, o licor negro de eucalipto brasileiro (da espécie *Eucalyptus grandis*) possui uma alta concentração de sódio quando comparada a do licor negro de eucalipto norte americano.

Estudos realizados (Zaman e Fricke, 1995b,c) com o licor negro de pinho a baixas e a altas concentrações de sólidos secos, demonstraram que um aumento na concentração do íon cloreto ou uma redução na concentração do íon sulfeto tende a diminuir a viscosidade do licor de pinho concentrado ($\geq 70\%$ de sólidos secos). Este efeito parece ser menos pronunciado no licor com baixa concentração de sólidos secos. Salienta-se, aqui, que o grau de redução da viscosidade do licor depende da concentração dos outros constituintes. Entretanto, pode-se esperar que o licor negro de eucalipto venha a apresentar propriedades reológicas distintas das do pinho, devido, às diferenças nos teores de cloro e de enxofre.

Altas concentrações do íon sódio tendem, também, a afetar as propriedades reológicas do licor, reduzindo a sua viscosidade durante o processamento. Sabe-se da literatura (Zaman e Fricke, 1995b,c e Lindstrom, 1979), que os íons sódio são os responsáveis pela quebra dos agregados da molécula de lignina e, por conseguinte, pela diminuição da sua massa molecular em soluções aquosas. Além disso, um aumento da concentração destes íons induz a formação de compostos orgânicos ionizados, auxiliando, assim, a dissociação física da lignina na solução através da polarização de suas moléculas. De acordo com o exposto e os estudos realizados (Sarkanen e Ludwig, 1971), espera-se que a lignina presente no licor negro de eucalipto da espécie *Eucalyptus grandis* tenha uma massa molecular menor e que as suas moléculas estejam mais polarizadas que a lignina encontrada no licor de eucalipto norte americano, devido, principalmente, à alta concentração de sódio.

Retornando-se à Tabela 3.4, pode-se afirmar, com base no baixo valor do número Kappa, que as pastas de celulose provenientes da madeira “hardwood” possuem, comumente (ou quando preparadas adequadamente), menor teor de lignina residual que as provenientes da madeira “softwood”. Em consequência, a concentração de lignina nos licores negros do tipo “hardwood” deve diferir daquelas reportadas para os licores do tipo “softwood”. É importante enfatizar que o número Kappa fornece o teor de lignina presente na pasta e, conseqüentemente do grau de cozimento efetuado, isto é, número Kappa baixo representa alto grau de polpeamento.

Quanto à razão de orgânico/inorgânico, os resultados obtidos e já apresentados em trabalho anterior (Cardoso *et al.*, 1997), demonstram que o licor negro de eucalipto da Cenibra

(espécie *Eucalyptus grandis*) possui, em média, 66 % em massa de matéria orgânica por massa total de sólidos secos. Os 34 % restantes representam o percentual de massa de inorgânicos contidos neste licor. Como verificado na Tabela 3.5, a razão orgânico/inorgânico deste licor é superior a do licor negro de pinho.

Tabela 3.5 - Percentual de matéria orgânica contida no licor negro de eucalipto e no licor negro de pinho.

Tipo de licor	Espécie de madeira processada	Matéria orgânica (%)	Razão orgânico/inorgânico	Referência
Kraft/softwood	<i>Pinus caribaea</i>	57 (\pm 12)	1,33	(Zaman e Fricke, 1995)
Kraft/hardwood (Cenibra)	<i>Eucalyptus grandis</i>	66 (\pm 1)	1,94	(Cardoso <i>et al.</i> , 1997)

O elevado percentual de matéria orgânica no licor negro de eucalipto pode ser explicado, não só pelo valor baixo do número Kappa, mas, também, pelas diferenças estruturais da madeira do tipo “hardwood” e a do tipo “softwood”. De acordo com (MacDonald e Franklin, 1969), a madeira “hardwood” além de possuir menor teor de lignina “in situ” (20 a 25% comparado com os 26 a 33 % da madeira “softwood”) deslignifica-se mais facilmente durante o seu cozimento. Isto deve-se à sua estrutura interna, a qual apresenta:

- i) um maior número de vasos abertos, os quais vêm facilitar a penetração e o fluxo do licor de cozimento no interior dos cavacos de madeira na etapa de polpação, (Britt, 1964). Ressalta-se que, na madeira do tipo “softwood”, estes vasos encontram-se resinados e obstruídos, dificultando a penetração do licor de cozimento no interior dos cavacos para a retirada da lignina;
- ii) um maior percentual de lignina na lamela média que prendem as fibras de celulose.

Como conseqüência desta maior facilidade de cozimento, pode-se utilizar uma menor quantidade de reagentes químicos inorgânicos na etapa de polpação da madeira do tipo “hardwood”, obtendo-se uma pasta de celulose com menor teor de lignina residual (expresso pelo baixo valor do número Kappa) e um licor negro com maior percentual de matéria orgânica em relação à inorgânica.

Os resultados da composição química elementar juntamente com os da razão orgânico/inorgânico indicam que as possíveis diferenças nas propriedades físico-químicas do licor negro de eucalipto, espécie *Eucalyptus grandis*, devem estar associadas à concentração de lignina e ao tamanho e estrutura de sua molécula. Portanto, tornam-se imprescindíveis, nesta caracterização química, dados referentes à concentração e à massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto das indústrias brasileiras. No entanto, antes de se apresentarem tais dados, é necessário analisar os resultados dos espectros de infravermelho para se ter uma comprovação de que a lignina presente no licor negro foi de fato precipitada, isolada e purificada pela metodologia desenvolvida neste trabalho.

Os espectros de infravermelho da lignina “in situ” na madeira da espécie *Eucalyptus grandis* foram obtidos e apresentados por (Morais, 1987). Selecionaram-se, nestes espectros, os picos de absorção dos principais grupos funcionais que caracterizam a lignina de eucalipto. Os valores destes picos selecionados e a sua origem encontram-se detalhados na Tabela 3.6. Considerou-se, então, que um composto que apresente picos de absorção nas faixas especificadas desta Tabela pode ser caracterizado como a lignina proveniente da madeira de eucalipto. Os espectros do precipitado obtido pela metodologia desenvolvida para o preparo e purificação da lignina são apresentados nas Figuras 3.3, 3.4 e 3.5.

Tabela 3.6 - Principais absorções contidas no espectro de infravermelho que caracterizam a lignina de eucalipto (Morais, 1987)

Absorção (cm ⁻¹)	Origem do pico de absorção
3400	Deformação axial de OH
2950-2820	Deformação axial de CH aromático metílico e metilênico
1600-1500-1450-1420	Vibrações do anel aromático
1350	Respiração do anel siringila com deformação C-O
1235	Deformação C-O fenólico
1140	Deformação angular de C-H aromático no plano, do tipo siringila.

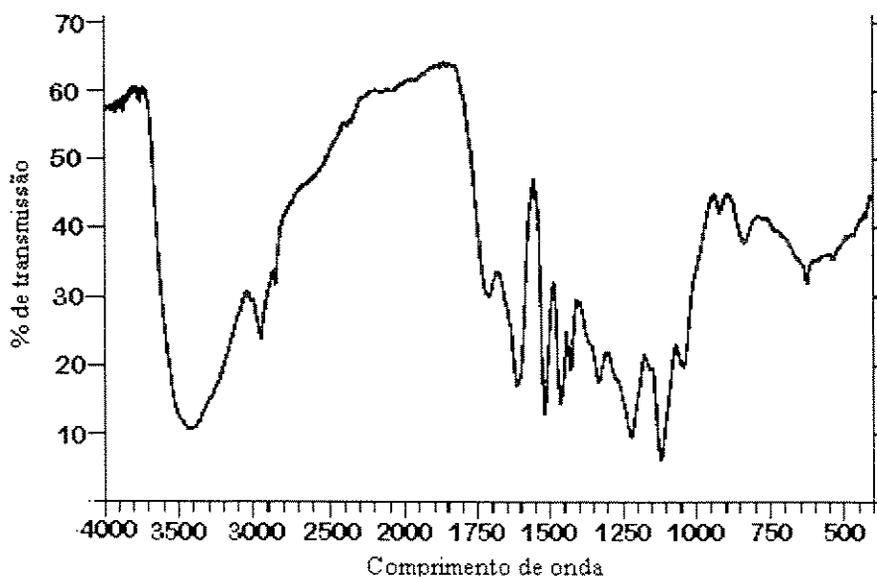


Figura 3.3 - Espectros de absorção na região do infravermelho para a lignina precipitada do licor negro da Cenibra a 16,4% de sólidos secos.

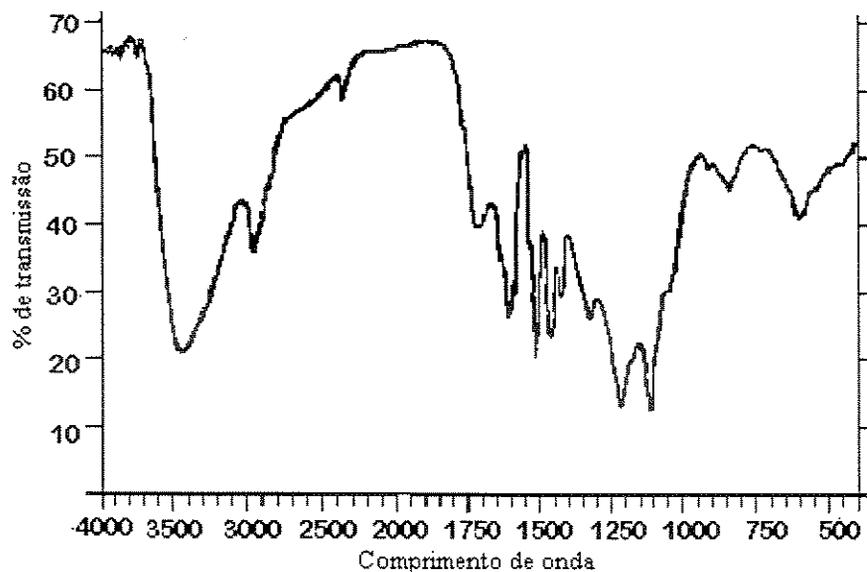


Figura 3.4 - Espectros de absorção na região do infravermelho para a lignina precipitada do licor negro da Cenibra a 45% de sólidos secos.

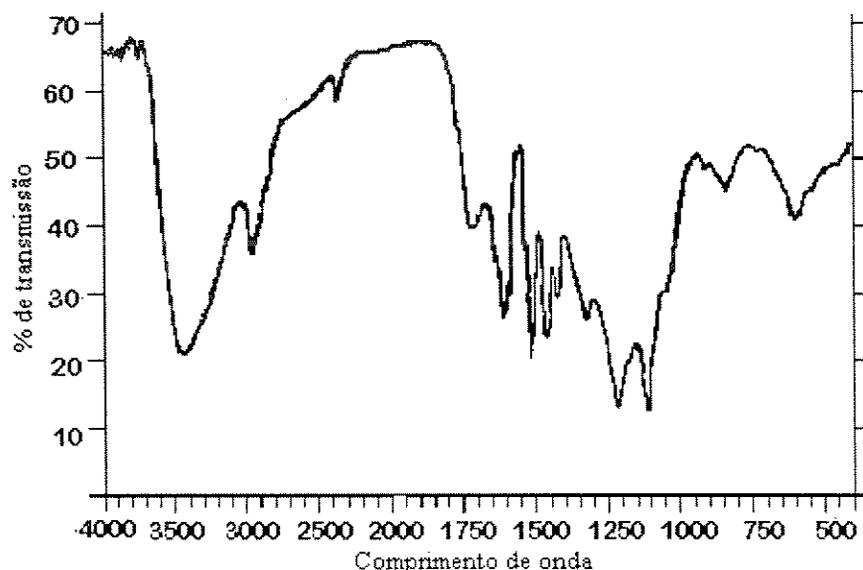


Figura 3.5 - Espectros de absorção na região do infravermelho para a lignina precipitada do licor negro da Cenibra a 73% de sólidos secos.

Com base nos espectros apresentados, Figuras 3.3, 3.4 e 3.5 e na Tabela 3.6, conclui-se que o material precipitado por meio da metodologia desenvolvida para o preparo e a purificação de amostras de lignina, trata-se de lignina proveniente de madeiras de eucalipto com baixo teor de impurezas.

Dados de concentração e massa molecular da lignina proveniente do licor negro de eucalipto, levantados neste trabalho e inéditos para o licor da Cenibra e Bahia-Sul, encontram-se nas Tabelas 3.7, 3.8 e Figuras 3.6, 3.7 e 3.8.

Tabela 3.7 - Concentração de lignina presente no licor “Kraft” proveniente de diversas espécies de madeira.

Tipo de licor	Número Kappa	Espécie de madeira processada	Concentração de lignina (%)	Referências
“hardwood”/Cenibra	17	<i>Eucalyptus grandis</i>	43,8 ± 0,5	este trabalho
“hardwood”/Bahia-Sul	15-18	<i>Eucalyptus grandis</i>	45,3 ± 8,2	este trabalho
“hardwood”	20-25	<i>Betula verrucosa</i>	29,7 a 38,1	(Söderhjelm, 1989)
“softwood”	18-107	<i>Pinus caribaea</i>	35,0 a 44,0	(Zaman e Fricke, 1995)
“softwood”	30-32	<i>Pinus sylvestris</i>	33	(Söderhjelm, 1989)

Comparando-se os dados de concentração de lignina apresentados na Tabela 3.7, pode-se concluir que, em média, os valores obtidos para o licor negro de eucalipto da espécie *Eucalyptus*

grandis são maiores que os demais. Tal resultado já era esperado devido à maior facilidade de se deslignificar a madeira do tipo “hardwood” e ao baixo número Kappa apresentado por este tipo de licor. Em concordância com este resultado, os estudos de (Rydholm, 1967) apontam outra razão para a maior concentração de lignina neste licor de eucalipto. Segundo este autor, há uma menor tendência da lignina sofrer condensação nesta espécie de madeira. A condensação da lignina, quando ocorre, retarda a deslignificação.

Tabela 3.8 - Massa molecular da lignina presente no licor “Kraft” proveniente de diferentes espécies de madeira. (Método de determinação: cromatografia por exclusão de tamanho com o tetraidrofurano como solvente. Temperatura: 45 °C).

Tipo de licor (espécie de madeira)	M _w	M _n	M _z	Grau de dispersão		Referências
				M _w /M _n	M _z /M _w	
“hardwood”/ Cenibra (<i>Eucalyptus grandis</i>)	1633	804	2737	2,03	1,67	este trabalho
“hardwood”/ Bahia-Sul (<i>Eucalyptus grandis</i>)	1726	824	3023	2,09	1,75	este trabalho
“softwood” (<i>Pinus caribaea</i>)	2728	1004	6536	2,72	2,40	(Schmidl <i>et al.</i> , 1990)

Para efeito de comparação utilizou-se a mesma metodologia de análise adotada por (Schimidl *et al.*, 1990) para a determinação da massa molecular média de lignina proveniente do licor negro da Cenibra e Bahia-Sul. Na literatura observa-se que os dados de massa molecular da lignina presente no licor de pinho diferem em relação a metodologia de análise empregada, sendo todos os valores encontrados superiores aos registrados por (Schimidl *et al.*, 1990). Com base nos dados da Tabela 3.8, conclui-se que os valores obtidos para o licor de eucalipto da espécie *Eucalyptus Grandis* são menores que os licores de pinho. O baixo valor da massa molecular da lignina proveniente do eucalipto é explicado pela fácil deslignificação deste tipo de madeira e pelo alto teor de sódio presente no licor. É importante ressaltar, que os íons sódio são responsáveis pela quebra da molécula de lignina e, por conseguinte, pela diminuição da sua massa molecular em soluções aquosas.

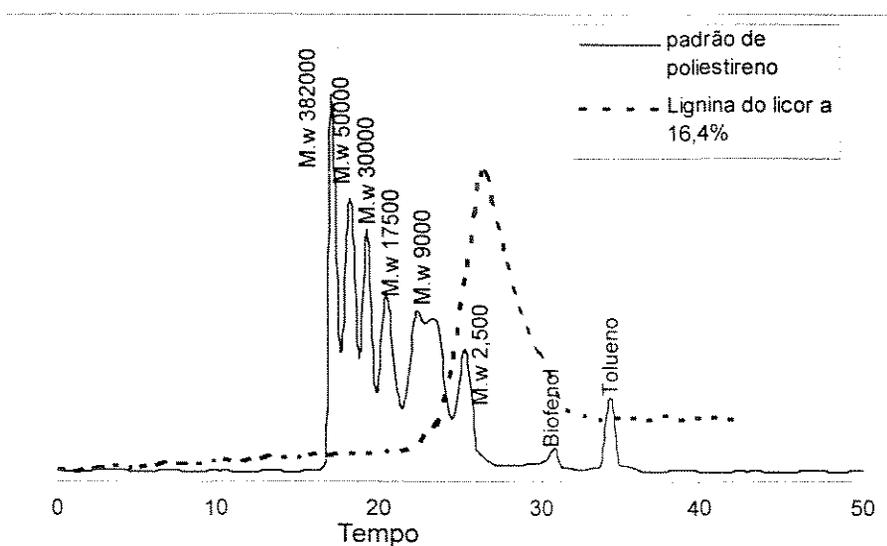


Figura 3.6 - Cromatograma típico da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto da amostra da Cenibra com 16,4% de sólidos secos.

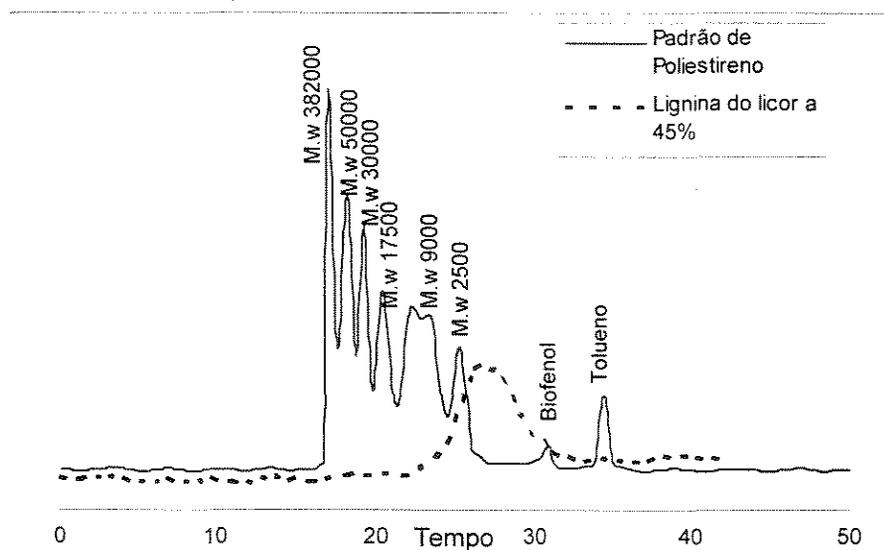


Figura 3.7 - Cromatograma típico da massa molecular de lignina presente no licor negro de eucalipto da amostra da Cenibra com 45% de sólidos secos.

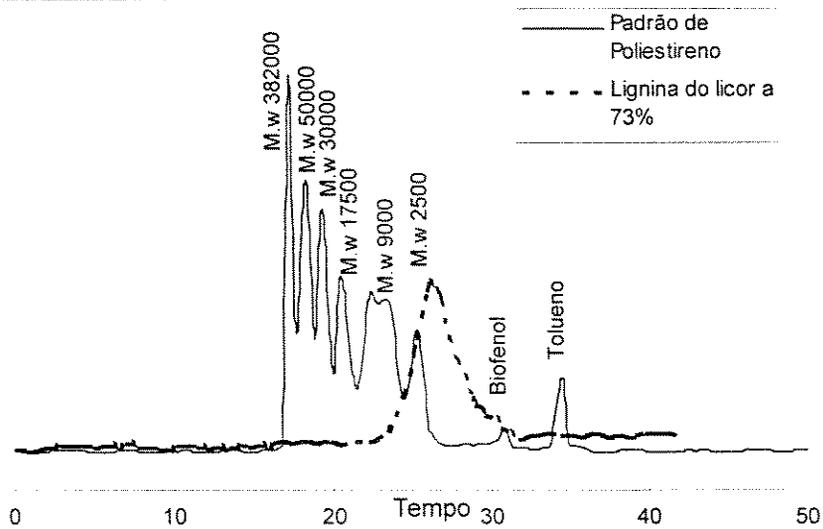


Figura 3.8 - Cromatograma típico da massa molecular de lignina presente no licor negro de eucalipto da amostra da Cenibra com 73% de sólidos secos.

3.3.2 - Caracterização física do licor

3.3.2.1 - Poder calorífico do licor negro de eucalipto

De acordo com o descrito no Apêndices 3 foram realizadas três análises para se determinar o poder calorífico do licor de eucalipto. As duas primeiras utilizaram amostras do licor a 73 % concentração de sólido seco e a última com 45 % de sólido seco. Nas análises, adicionou-se ácido benzóico para auxiliar a combustão. Os dados obtidos foram calculados segundo as equações A3.1 e A3.2. A Tabela 3.9 apresenta o resultado final.

Tabela 3.9 - Poder calorífico do licor negro de eucalipto da CENIBRA.

Testes	ΔH_{ss} (kJ/kg sólido seco)
Teste 1 (amostra 73 % sólidos)	14530
Teste 2 (amostra 73 % sólidos)	146600
Teste 3 (amostra 45 % sólidos)	14590
<i>Média</i>	<i>14593</i>
<i>Desvio Padrão</i>	<i>65</i>

Através dos resultados obtidos, apresentados na Tabela 3.5, pode-se determinar a equação (3.1) do poder calorífico do licor negro “hardwood”/Cenibra em função da concentração de sólidos.

$$\Delta H_{liq} \text{ (kJ / kg)} = 14593 \times X \quad (3.1)$$

onde: X : fração mássica de sólidos secos presente no licor.

A Figura 3.9 representa os resultados obtidos pela equação (3.1).

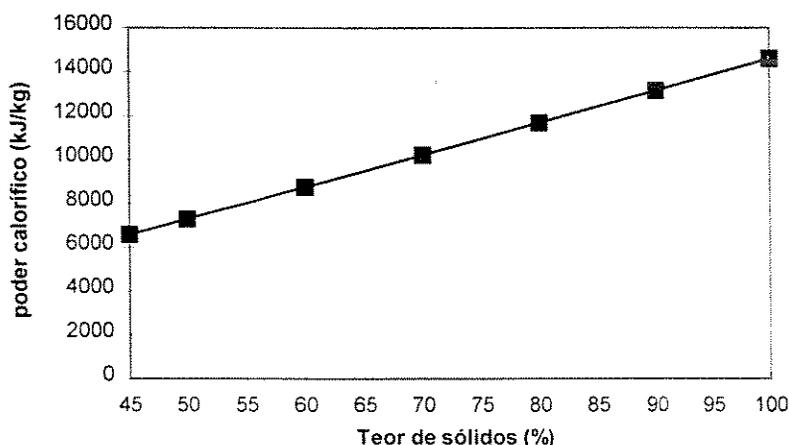


Figura 3.9 - Predição do poder calorífico do licor como função da concentração de sólidos presentes.

Segundo (Green e Hough, 1992), valores típicos para o poder calorífico do licor negro estão na faixa de 12560 a 15350 kJ/kg em base seca. Ambos, componentes orgânicos (concentração de lignina) e enxofre reduzido contidos no licor, contribuem para o poder calorífico. Os outros componentes inorgânicos atuam apenas como diluente, diminuindo o poder de queima do licor.

(Fricke e Zaman, 1995a) constataram que o poder calorífico de licores provenientes da madeira de pinho “Slash Pine”, variava consideravelmente (de 11820 a 16550 kJ/kg de sólidos secos) com as condições de cozimento e conseqüentemente, com a sua composição. A Tabela 3.10 confirma estes resultados.

Estes autores observaram, também, que o poder calorífico do licor negro de pinho é influenciado apenas pela concentração de lignina e que os demais componentes presentes no licor pouco afetam este parâmetro. Em se tratando do licor negro de eucalipto, era de se esperar um valor mais alto que 16550 kJ/kg, uma vez que o licor de eucalipto contém uma concentração de lignina superior ao licor de pinho. Entretanto, segundo (Green e Grace, 1984), o calor de combustão da lignina “hardwood” é menor que o da lignina “softwood” conforme visto na Tabela 3.11. Sendo assim, a alta concentração de lignina no licor negro proveniente das madeiras

“hardwood” compensa os valores inferiores do calor de combustão destas ligninas neste tipo de licor, acarretando no valor médio do seu poder calorífico igual ao valor médio do poder calorífico dos licores “softwood”.

Tabela 3.10 - Dados de poder calorífico para licores “Slash Pine”, (Fricke e Zaman, 1995a).

Amostra	Con. de Lignina (%)	Lignina M_w	Orgânicos (%)	ΔH_{ss} em base seca (KJ/kg)
1	35,0	6411,0	54,4	13450
2	43,5	6618,0	61,3	15780
3	40,9	6422,0	58,7	14410
4	41,7	6931,5	62,7	14540
5	42,7	9358,0	62,8	14590
6	34,4	5046,5	52,6	13200
7	40,6	7571,5	47,3	15250
8	40,4	5693,0	55,4	15140
9	41,9	9672,0	63,0	16550
10	43,0	5181,0	68,0	15340
11	40,6	7149,0	51,9	14330
12	39,7	9582,0	56,5	13950
13	33,9	4820,5	48,5	11820
14	43,0	5002,5	55,2	14160
15	36,5	6279,5	44,0	12950

Tabela 3.11 - Calores padrões de combustão a 25°C para as ligninas.

Componente	kJ/kg
lignina “softwood”	26.900
lignina “hardwood”	25.100

3.3.2.2 - Viscosidade do licor negro de eucalipto

Para o estudo da viscosidade do licor, proveniente da unidade 1 da Cenibra, utilizaram-se amostras com teor de 16,4% e 45% de sólidos. Através da diluição destas amostras, pôde-se chegar aos seguintes valores de concentração de sólido no licor: 6,2; 9,6; 11,7; 17,0; 26,9; 31,3; 37,5 e 45,0%. Para cada concentração de sólidos obtida, variou-se a velocidade de rotação do cilindro (ou da hélice) imersa no licor, medindo-se diretamente a viscosidade aparente deste licor. Estes resultados encontram-se apresentados na figura 3.10. Ressalta-se que os pontos experimentais foram ajustados pela melhor curva, através do método de mínimos quadrados.

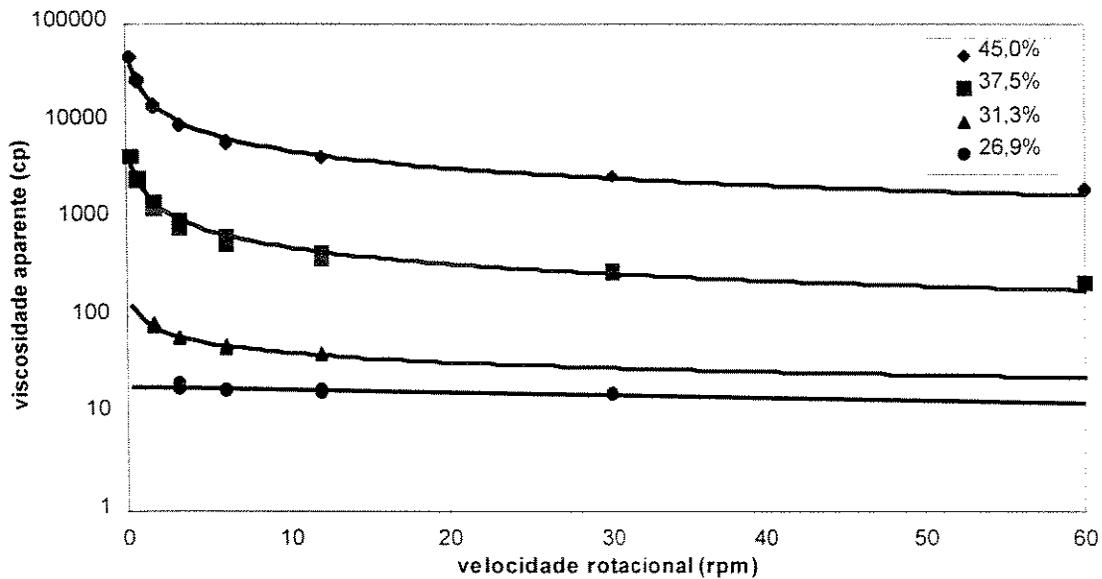


Figura 3.10 - Resultados do comportamento reológico do licor negro de eucalipto a temperatura ambiente (25 °C).

Conforme observado nessa figura 3.10, pode-se constatar que, à temperatura ambiente, o licor negro de eucalipto comporta-se como um fluido newtoniano para uma faixa de concentração de sólidos abaixo de 31,3%. Já nesta concentração, este licor apresenta indícios de um comportamento pseudoplástico, caracterizado pela variação da viscosidade aparente com o aumento da velocidade de rotação do cilindro imerso no seu interior. A partir da concentração de sólido de 45,4%, o comportamento de fluido pseudoplástico acentua-se, conferindo ao licor a propriedade de ser um fluido pegajoso. Sua viscosidade aparente diminui nitidamente com o aumento da velocidade de rotação do cilindro ou da hélice imersa, significando que um aumento da tensão cisalhante aplicada a este licor reduz a sua resistência ao escoamento. Esta diminuição da resistência ao escoamento com o aumento da tensão cisalhante deve-se, possivelmente, ao rearranjo e à orientação das macromoléculas de lignina no sentido favorável do deslizamento das camadas fluidas.

Em relação à mudança no comportamento reológico do licor, os resultados apresentados na figura 3.10, ainda que preliminares, sugerem uma diferença entre o licor negro de eucalipto e o licor de pinho. (Zaman e Fricke, 1994) reportaram esta mudança no licor de pinho, para temperaturas inferiores a 100°C, em uma faixa de concentração de sólidos próxima a 50%.

Embora, ainda não se tenham dados da viscosidade aparente a temperaturas mais elevadas, parece que a mudança do licor de eucalipto ocorre em concentrações menores que a do licor de pinho. Se esta hipótese for verdadeira, a etapa de concentração do licor de eucalipto requer um controle mais rígido da viscosidade e, possivelmente, da temperatura. Experimentos estão em andamento para comprovar (ou não) esta hipótese. Estudo completo do comportamento reológico do licor negro de eucalipto está sendo desenvolvido por Oliveira, A. S. e Passos, M. L no Departamento de Engenharia Química da UFMG e seus resultados em breve serão publicados.

4 - SIMULAÇÃO DA UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DO LICOR NEGRO

4.1 - Introdução

No presente capítulo será realizado a modelagem, simulação e análise do sistema de evaporadores e caldeira, sendo apresentada as equações necessárias para estes cálculos, além de uma descrição do processo. É importante ressaltar que os dados de operação e de projeto de uma unidade industrial, para a validação dos programas e para a análise do processo, são também provenientes da Cenibra.

O desenvolvimento dos balanços de massa e de energia nos evaporadores de múltiplo efeito e na caldeira de recuperação torna-se uma tarefa complexa sem o uso de um simulador de processos, devido ao grande número de ciclos e do número elevado de equipamentos auxiliares nestes dois sistemas.

A Tabela 4.1 apresenta os simuladores, segundo (Syberg e Wild, 1992), os simuladores comerciais mais apropriados para simular o processo industrial de fabricação de papel e celulose, em regime permanente.

Tabela 4.1 - Simuladores de Processos mais apropriados para a Indústria de Papel e Celulose - (Syberg e Wild, 1992)

Simuladores apropriados para a indústria de papel e celulose		
Simulador	Responsável	Instituição
FlowCalc - Flowsheet Calculation	Dr. Robert H. Rouda	Simulation Software
GEMS- General Energy and Material Balance System ou WinGEMS	Dr. Louis L. Edwards	Department of Chemical Engineering University of Idaho
MAPPS - Modular Analysis of Pulp and Paper Systems	Dr. Richard E. Ellis	Institute of Paper Science and Technology
MASSBAL - Mass and Energy Balance	Dr. Cecil F. Shewchuk	SACDA Inc. (Systems Analysis, Control and Design Activity)
ASPEN PLUS - Advanced System for Process Engineering	Dr. L. B. Evans	Aspen Technology, Inc.
FLOWTRAN	Dr. D. M. Himmelblau	CACHE Corporation (Computer Aids for Chemical Engineering)

Uma avaliação individual do programa executivo, unidades modulares, banco de dados e unidade de cálculo de propriedades físicas e termodinâmicas de cada um dos simuladores, bem como uma comparação entre eles encontram-se no capítulo 3 do livro “Introduction to Process Simulation” (1992) do comitê de simulação de processos da TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry).

Com base nestas informações, conclui-se que o simulador GEMS ou WinGEMS é o mais apropriado para o desenvolvimento dos balanços de massa e de energia nos evaporadores de múltiplo efeito e na caldeira de recuperação, quando comparado com os demais.

Isto porque o GEMS tem as seguintes características:

- foi o primeiro simulador de processos desenvolvido para a indústria de papel e celulose, e sendo continuamente atualizado;
- GEMS executa os cálculos através do método de solução “sequencial modular”, que é uma técnica bem mais flexível de operar do que a solução simultânea “orientadas equações”, encontrada no simulador MASSBAL;
- é o único que possui os módulos de evaporação e da caldeira de recuperação detalhados, quando comparado com os outros disponíveis comercialmente.

4.2 - Evaporadores de múltiplo efeito

4.2.1 - Descrição do sistema de evaporação da cenibra

Conforme esquematizado na Figura 4.1, a unidade 1 de evaporação na planta industrial da Cenibra é constituída de seis efeitos, três pré aquecedores, dois pós aquecedores e dois tanques “flashes”. O primeiro efeito é composto de três corpos, em paralelo, do tipo placa filme descendente. O segundo efeito é composto de dois corpos de evaporadores do tipo tubo longo vertical, denominados LTV. Os demais efeitos são constituídos de apenas um corpo LTV.

Seguindo o fluxograma da Figura 4.1, tem-se que o licor negro fraco, isto é, com baixa concentração de sólidos, é alimentado no quinto efeito desse sistema de evaporadores. O licor resultante segue, respectivamente, para o sexto efeito, os pós aquecedores do sexto e quinto efeito, o pré aquecedor do quarto efeito, o quarto efeito, o pré aquecedor do terceiro efeito, o terceiro efeito, o pré aquecedor do segundo efeito, os dois corpos do segundo efeito e, finalmente, para os três corpos do primeiro efeito. Neste ponto o licor é transferido para um tanque “flash”, onde atinge a concentração final de 72 e 73% de sólidos.

Quanto às adições de vapor nos evaporadores de múltiplo efeito, elas ocorrem em três entradas de vapor independentes localizadas no primeiro efeito, sendo uma entrada para cada corpo de evaporação. O vapor gerado neste efeito segue, respectivamente, para os dois corpos do segundo efeito, o terceiro, o quarto, o quinto e o sexto efeito.

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os dados de operação e projeto, respectivamente do sistema de evaporação da unidade 1 da Cenibra.

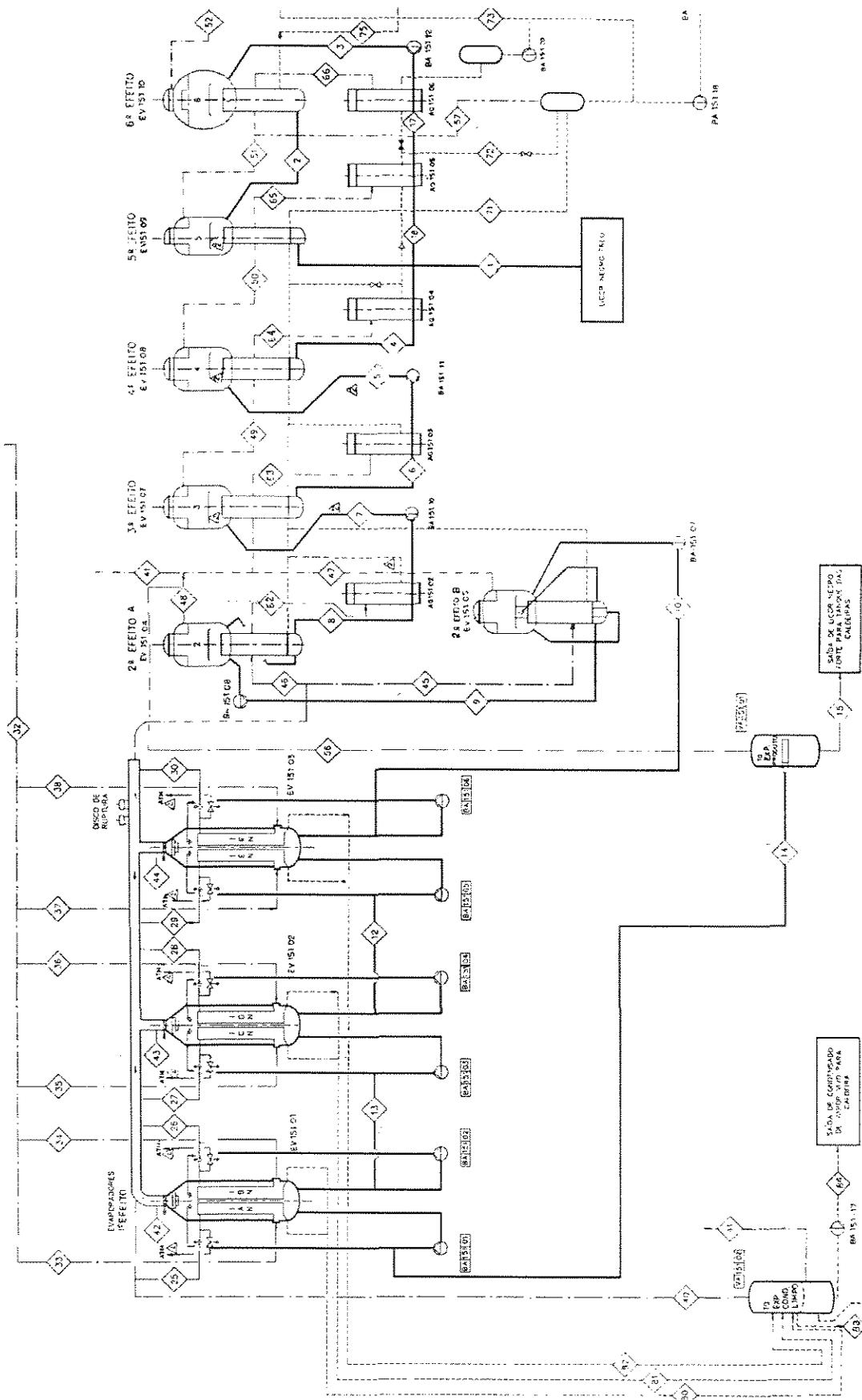


Figura 4.1 - Fluxograma do sistema de evaporação (unidade 1) da Cenibra

Tabela 4.2 - Dados de operação do sistema de evaporação da unidade 1 da Cenibra.

Vapor	vazão (kg/h) 73400		Temperatura (°C) 172		pressão (kgf/cm ²) 3,3	
Licor Negro	vazão (kg/h) 465000		Temperatura (°C) 80		teor de sólidos (%) 14	
Perdas térmicas (%)	1° efeito: 1,0	2° efeito: 1,0	3° efeito: 0,5	4° efeito: 0,5	5° efeito: 0,5	6° efeito: 0,5

Tabela 4.3 - Dados de projeto do sistema de evaporação da unidade 1 na Cenibra.

Equipamento	Área de transferência de calor: (m ²)	Número de tubos
1° Efeito	corpo 1: 1998	Placas
	corpo 2: 1998	Placas
	corpo 3: 999	Placas
2° Efeito	corpo 1: 2540	1961
	corpo 2: 2540	1961
3° Efeito	2913	2249
4° Efeito	3349	2586
5° Efeito	3349	2586
6° Efeito	3772	2912

4.2.2 - Metodologia de simulação

A complexidade dos cálculos dos evaporadores múltiplos efeitos inibem a avaliação quantitativa dos vários arranjos alternativos do sistema de evaporação. A dificuldade dos cálculos se deve ao grande número de equipamentos auxiliares e da presença de vários subsistemas integrados, (Baldus e Edwards, 1978).

Dos simuladores comerciais para avaliação dos evaporadores múltiplo efeito, dois merecem destaque: INDUS, desenvolvido pela equipe do professor Ulf Bolmstedt do Departamento de Engenharia Química da “Lund Institute of Technoly” Suécia (incluído no programa PCDRY do simulador de processos GEMS), (Bolmstedt e Gudmundson, 1974) e o EVAP, elaborado pelo grupo de pesquisa do professor C. F. Shewchuk “University of Western Ontario” Canadá (Shewchuk *et al.*, 1980) (incluído no MASSBAL).

Para a simulação do sistema de evaporadores da unidade industrial da Cenibra, esquematizado na Figura 4.1, optou-se pela utilização do módulo PCDRY do simulador WinGEMS 3.0 (“software” para análise de evaporadores de múltiplo efeito de plantas industriais de celulose). Como, neste módulo, o coeficiente global de transferência de calor é um parâmetro

de entrada, para sua determinação, utilizou-se o simulador desenvolvido por (Cardoso e Ravagnani, 1994). Caso não fosse incorporado este simulador, os resultados obtidos pelo programa WinGEMS estariam comprometidos, uma vez que o valor do coeficiente global de transferência de calor em cada um dos corpos de evaporação e as variáveis de operação destes corpos são dependentes entre si. A não existência de um modelo para a estimativa deste parâmetro através de interações com as variáveis do processo é, inclusive, uma das maiores deficiências encontradas no programa WinGEMS.

Antes de se detalhar a etapa de simulação nos evaporadores de múltiplo efeito, faz-se necessário uma breve descrição do módulo PCDRY, bem como, dos programas computacionais desenvolvidos por (Cardoso e Ravagnani, 1994).

O programa PCDRY do simulador GEMS consiste de uma série de unidades modulares, LTV (corpo do evaporador), SPLIT (separa uma corrente em duas ou mais), MIXER (misturador de correntes de licor), STMIX (misturador de correntes de vapor e condensado), PDROP (queda de pressão) e FLASH (tanque “flash”), que quando combinadas corretamente representam um processo de evaporação. As unidades modulares contêm as equações fundamentais dos balanços de massa e de energia, sendo que apenas a unidade do corpo de evaporação merece atenção especial. a qual é a unidade correspondente ao corpo de evaporação, apresentada a seguir. A representação esquemática desta unidade é apresentada na Figura 4.2.

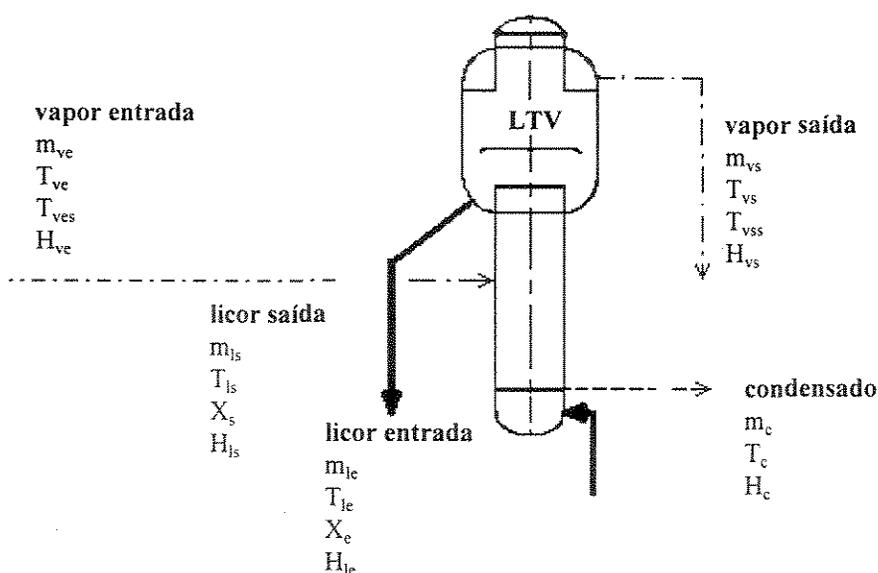


Figura 4.2 - Representação esquemática de um corpo de evaporação.

Com base na Figura 4.2, apresentam-se os balanços de massa e de energia para um dado corpo de evaporação:

balanço de massa no evaporador:

$$m_{ve} = m_c \quad (4.1)$$

$$m_{le} = m_{ls} + m_{vs} \quad (4.2)$$

$$m_{le}X_e = m_{ls}X_s \quad (4.3)$$

balanço de energia:

$$m_{ve}H_{ve} + m_{le}H_{le} = m_{vs}H_{vs} + m_{ls}H_{ls} + m_cH_c + Q_p \quad (4.4)$$

calor transferido do vapor condensante para o licor:

$$Q = UA(T_{ves} - T_{vs}) \quad (4.5)$$

temperaturas de saída:

$$T_c = T_{ves} \quad (4.6)$$

$$T_{vs} = T_{vss} + EPE \quad (4.7)$$

onde: m_{ve} , vazão mássica do vapor de entrada;

T_{ve} , temperatura do vapor de entrada;

T_{ves} , temperatura de saturação do vapor de entrada;

H_{ve} , entalpia específica do vapor de entrada;

m_{le} , vazão mássica do licor de entrada;

T_{le} , temperatura do licor de entrada;

X_e , fração mássica de sólidos no licor de entrada;

m_{vs} , vazão mássica do vapor de saída;

T_{vs} , temperatura do vapor de saída;

T_{vss} , temperatura de saturação do vapor de saída;

H_{vs} , entalpia específica do vapor de saída;

m_{ls} , vazão mássica do licor de saída;

T_{ls} , temperatura do licor de saída;

X_s , fração mássica de sólidos no licor de saída;

H_{ls} , entalpia específica do licor de saída;

- m_c , vazão mássica de condensado;
- T_c , temperatura do condensado de saída;
- H_c , entalpia específica do condensado de saída;
- Q_p , calor perdido para o ambiente nos evaporadores;
- Q , calor transferido do vapor condensante para o licor;
- U , coeficiente global de transferência de calor;
- EPE, elevação do ponto de ebulição do licor.

Configurações particulares do sistema de evaporação podem ser estabelecidas através das diversas associações do módulo LTV com os outros módulos e os sistemas, assim obtidos, são resolvidos via iteração direta. Uma vez que a diferença entre os valores das variáveis (fluxo, temperatura, pressão e porcentagem de sólidos no licor) de uma iteração com os da iteração anterior seja menor que a tolerância estabelecida (padrão de 0,1%), os balanços de massa e de energia do processo são fechados. Os resultados destes balanços são registrados em um relatório final.

Quanto ao simulador desenvolvido por (Cardoso e Ravagnani, 1994), pode-se dizer que este é constituído de três módulos computacionais, a saber:

- i) um programa executivo, responsável pelo gerenciamento dos demais módulos;
- ii) uma unidade modular representando um corpo de evaporação a qual contém o cálculo do coeficiente global de transferência de calor para evaporadores do tipo LTV;
- iii) sub-rotinas para cálculos das propriedades físicas do licor, vapor e condensado, tais como: entalpias para o licor e vapor, estimativas da elevação do ponto de ebulição do licor negro, densidade do licor, estimativas de pressão e temperatura de saturação da água, entre outros.

Neste trabalho, desenvolveu-se um programa executivo para o cálculo da performance dos evaporadores de múltiplo efeito, utilizando a técnica de simulação sequencial modular, baseado nos seguintes programas computacionais: programa executivo para a simulação de plantas químicas elaborado por (Cardoso, M., 1991) e (Carvalho, F. R., 1989); simulador INDUS desenvolvido por (Ulf Bolmstedt, 1972) e pelos programas de simulação desenvolvidos por

(Paiva, 1990), os quais utilizam a técnica de “orientadas Equações” para o cálculo da performance de evaporadores de múltiplo efeito.

No desenvolvimento da unidade modular representando um corpo de evaporação, utilizaram-se as correlações apropriadas para o cálculo do coeficiente de transferência de calor para evaporadores de filme ascendentes, desenvolvidas por (Gudmundson *et al.*, 1973). Este autor estabeleceu uma linha puramente experimental para o cálculo do coeficiente global de transferência de calor em evaporadores de tubos longos de filme ascendentes (LTV), específicos para a concentração do licor negro. Maiores detalhes deste estudo encontram-se no trabalho de (Gudmundson *et al.*, 1973).

Quanto às sub-rotinas para os cálculos das propriedades físicas do licor negro e das propriedades termodinâmicas de vapor e condensado, estas foram desenvolvidas a partir das seguintes considerações: as propriedades do licor são especificadas pelas correlações de (Assumpção, 1983); as propriedades termodinâmicas de vapor d'água, tais como: entalpia específica, temperatura de saturação, pressão de saturação, volume específico e entalpia específica de condensado são obtidas pelas correlações desenvolvidas por (Steltz e Silvestre, 1958). Estas correlações são apresentadas no Apêndice 4.

Como fase inicial desta simulação, coletaram-se dados de projeto e de operação da unidade industrial da Cenibra, tais como: vazão do licor e do vapor, temperatura e pressão de operação, concentração de sólidos no licor nas diferentes correntes que interligam os equipamentos. Estes dados foram divididos em dois grandes grupos, o primeiro necessário à iniciação dos cálculos no simulador (condições impostas ao processo) e o segundo utilizados para a comparação com os dados simulados, visando validar os modelos matemáticos, os programas iterativos e as estratégias de cálculos empregados.

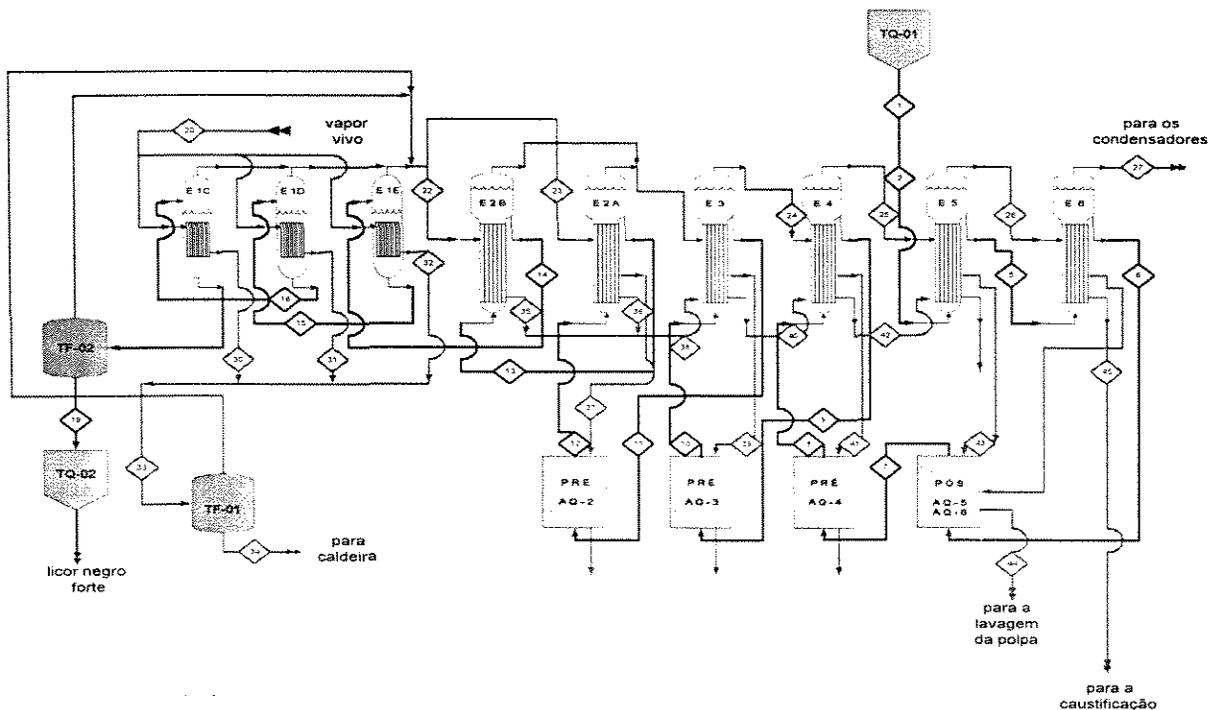


Figura 4.3 - Fluxograma simplificado da unidade I do sistema de evaporação da Cenibra.

Na fase seguinte, simplificou-se o fluxograma do processo, Figura 4.3, retirando-se as correntes de fluido que não influenciavam diretamente o sistema de evaporadores, quais sejam:

- i) aquelas nas quais as condições de operação não se alteravam com a transferência de calor e massa;
- ii) aquelas correspondentes a baixas vazões de fluido (desprezíveis em termos das vazões de fluido principais).

Tais simplificações melhoram a eficiência de cálculo, reduzindo o tempo necessário à convergência do sistema de equações, e não modificaram os resultados da simulação do processo dentro do erro estabelecido. Este erro teve como base a faixa de operação dos dados coletados na unidade industrial.

Após esta simplificação, elaborou-se o diagrama de blocos, esquematizado na Figura 4.4. Como pode ser observado, a representação do sistema de evaporadores é feita através de unidades modulares contidas no simulador.

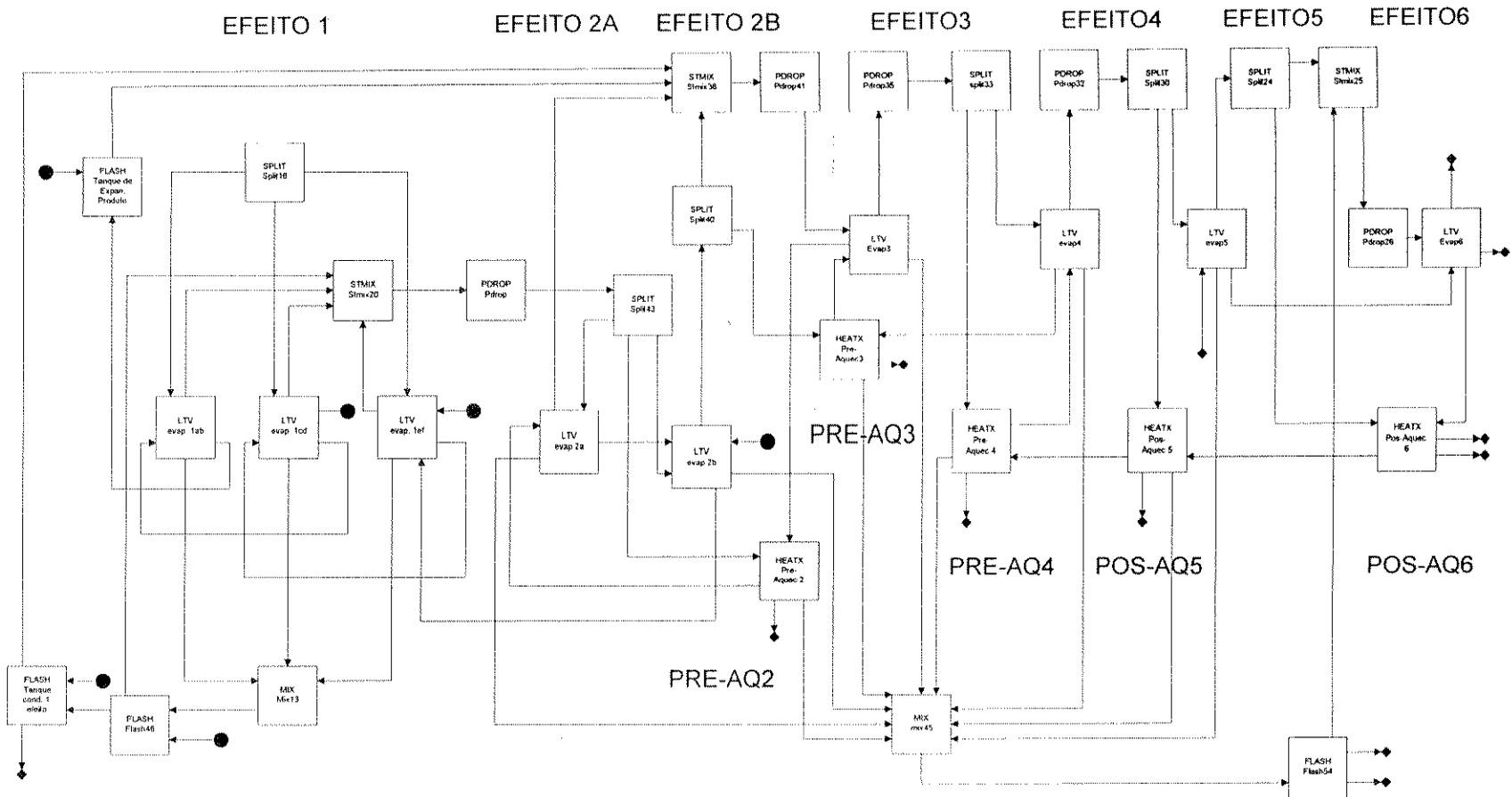


Figura 4.4 - Representação dos evaporadores de múltiplo efeito da Cenibra em diagrama de blocos.

Tendo finalizado a representação do sistema, inseriram-se no simulador, via diagrama de blocos, os dados referentes à operação da unidade 1 da Cenibra, conforme apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Primeiramente executou-se o programa desenvolvido por (Cardoso e Ravagnani, 1994) para obtenção do coeficiente global de troca térmica em todos os corpos de evaporação com os valores simulados deste coeficiente, passou-se os cálculos iterativos do simulador WinGems 3.0. Os dados simulados nesta etapa, foram os de vazão, temperatura, pressão e de teor de sólidos das correntes especificadas na Figura 4.4.

Para efeito de análise, apresenta-se na Tabela 4.4 uma comparação dos dados simulados com os coletados na unidade 1 de evaporação da Cenibra.

Tabela 4.4 - Comparação de dados simulados com os coletados na unidade 1 de evaporação da Cenibra.

Parâmetro	Valor na unidade industrial	Valor simulado
Temperatura do vapor gerado no 3º corpo de evaporação do 1º efeito (°C)	132,0 - 136,0	133,0
Temperatura do vapor gerado no 2º corpo de evaporação do 2º efeito (°C)	110,0 - 114,0	109,5
Temperatura do vapor gerado no 3º efeito (°C)	99,0 - 101,0	100,0
Temperatura do vapor gerado no 4º efeito (°C)	87,0 - 89,0	87,7
Temperatura do vapor gerado no 5º efeito (°C)	73,0 - 76,0	74,5
Temperatura do vapor gerado no 6º efeito (°C)	55,0 - 58,0	57,2
Fração mássica do licor na saída do 2º efeito - corpo B	0,40 - 0,42	0,39
Fração mássica do licor na saída do sistema de evaporação	0,70 - 0,73	0,71
Pressão na câmara de evaporação do 6º efeito (kgf/cm ²)	-0,84 - -0,90	-0,88
vazão mássica total do licor na saída do sistema de evaporação (kg/h)	69085 - 86356	91304

Nota-se que os valores obtidos situam-se dentro da faixa de operação da planta industrial. Cumpre ressaltar que os demais resultados simulados situaram-se, também, dentro desta faixa de operação da planta da Cenibra. Isto demonstra que os programas desenvolvidos e a metodologia empregada são adequados para representar e simular a etapa tradicional de concentração do licor negro de eucalipto.

4.2.3 - Análise do sistema de evaporação da Cenibra

Os coeficientes globais de transferência de calor de cada um dos corpos de evaporação (filme ascendente) são apresentados na Figura 4.5.

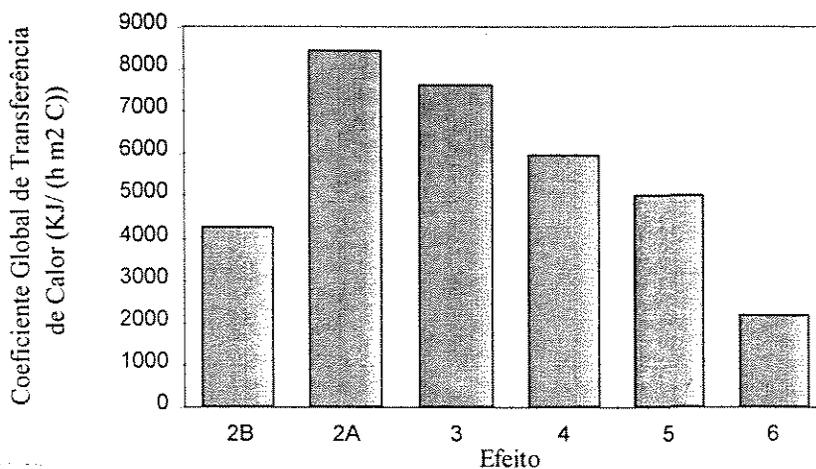


Figura 4.5 - Coeficiente global de transferência de calor para os evaporadores de filme ascendente da Cenibra em função do corpo de evaporação.

Observe que os coeficientes aumentam com o aumento da temperatura do licor do sexto até o segundo efeito A. A equação empírica (4.8) para o cálculo do coeficiente global de transferência de calor desenvolvida por por (Gudmundson *et al.*, 1973) pode explicar este fenômeno.

$$U = 5,68 \left(6063 + 8889X - 22010X^2 \right) e^{-\frac{1082}{T} - \frac{4914}{q}} \quad (4.8)$$

onde: X é a fração mássica do licor;

T é a temperatura dada em Kelvin;

q corresponde a razão: Calor transferido no corpo de evaporação/área de troca térmica, dado por (kJ/cm^2).

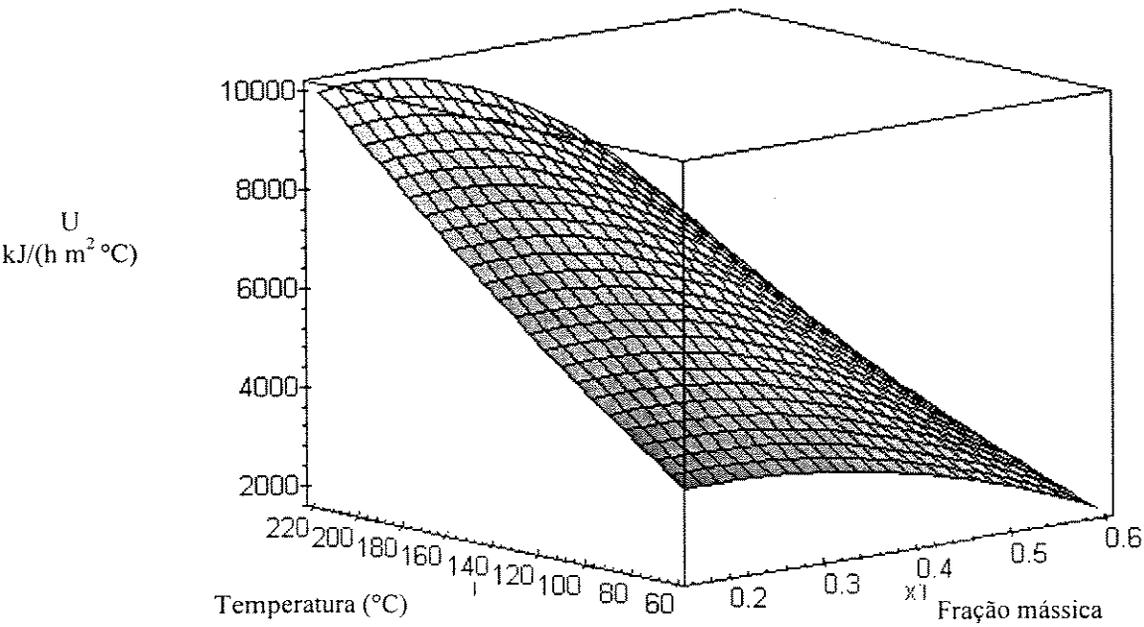


Figura 4.6 - Coeficiente global de transferência de calor para evaporadores de filme ascendente em função da temperatura e fração mássica no licor negro, estimado pela equação (4.8).

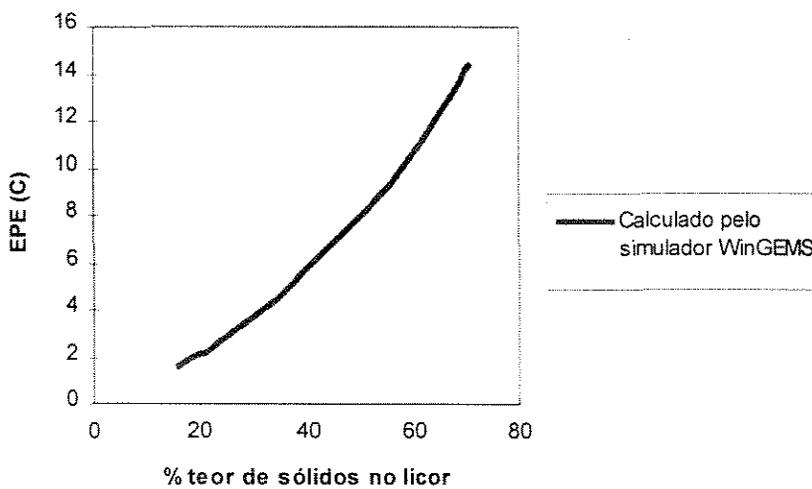


Figura 4.7 - Elevação do ponto de ebulição do licor em função da sua concentração de sólidos. Com base na Figura 4.6, observa-se que:

- i) um aumento da temperatura do licor implica na elevação de U , uma vez que a viscosidade do licor é reduzida;
- ii) um aumento na concentração de sólidos no licor tende a reduzir o valor de U . Esta redução é provocada pelo aumento da elevação do ponto de ebulição e da viscosidade do licor.

Nota-se, então, que os corpos do segundo efeito, o aumento da temperatura do licor não é suficiente para compensar a redução do valor de U provocado pelo acréscimo da concentração de sólidos, resultando em taxas de transferências de calores menores. E neste ponto, que ocorre a limitação dos evaporadores do tipo LTV para concentrar o licor, sendo assim, a partir deste ponto utilizaram-se os evaporadores de filme descendentes.

O vácuo aplicado no último efeito nos evaporadores LTV usualmente está na faixa de -0,83 a -0,90 kgf/cm². Em muitos casos, é economicamente inviável operar com vácuo abaixo de 0,90 kgf/cm² (pressão absoluta de 0,14 kgf/cm²), porque a temperatura nesta condição é baixa, propiciando baixos valores de U . A Cenibra opera com vácuo de aproximadamente 0,86 kgf/cm² no último efeito, proporcionando uma baixa temperatura neste corpo de evaporação (em torno de 57°C) e, conseqüentemente, um baixo coeficiente global de transferência de calor ($U < 2000$ kJ/h m² °C, ver Figura 4.6).

O primeiro efeito do sistema de evaporação do licor negro opera com vapor vivo em torno de 1,4 - 3,8 kgf/cm². Frequentemente, pressões de vapor acima de 3,8 kgf/cm², embora possam aumentar o gradiente de temperatura no evaporador, causam um aumento da concentração de sólidos no licor e da viscosidade, provocando incrustações nas placas ou tubos dos evaporadores no primeiro efeito quando a temperatura do licor está bastante alta. Na unidade industrial da Cenibra, o primeiro efeito opera com uma pressão de vapor de 3,3 a 3,4 kgf/cm² (172°C), acarretando em uma temperatura do evaporado de 135°C, que causa sérios problemas de incrustações. Para resolver estes problemas a empresa adota um sistema de lavagem, isto é, interrompe-se constantemente o vapor alimentado neste estágio de evaporação, recirculando licor com o objetivo de lavar o equipamento.

Pode-se concluir, através da simulação dos evaporadores de múltiplo efeito da Cenibra, que: as taxas de transferências de calor tendem a diminuir à medida que se eleva o teor de sólidos no licor; as alterações nas variáveis de operação são limitadas e que a unidade industrial da Cenibra opera dentro destes limites e portanto, não há mudanças a serem feitas nestas variáveis com o objetivo de melhorar o processo. Certamente, para uma otimização do processo, mudanças conceituais de projeto deverão ser implementadas.

4.3 - Caldeira de recuperação

4.3.1 - Descrição da caldeira de recuperação da cenibra

Conforme esquematizado na Figura 4.8, a caldeira de recuperação da planta industrial da Cenibra é constituída de uma fornalha e de equipamentos para a geração de vapor (economizadores, feixe tubular, superaquecedores, entre outros).

Observando o fluxograma da Figura 4.8, tem-se que o licor negro é aquecido em um trocador de calor do tipo casco e tubos antes de ser alimentado na caldeira de recuperação. A finalidade deste trocador é elevar a temperatura do licor até 110 a 120°C, tornando-o menos viscoso e mais apropriado para a sua pulverização na fornalha (cavidade da caldeira onde ocorre a combustão do licor). Neste ponto, a combustão do licor é efetuada em três regiões distintas: região de oxidação, de pirólise e de redução dos compostos inorgânicos. Gases e cinzas são os produtos resultantes desta combustão. As cinzas, contendo principalmente carbonato, sulfato e sulfeto de sódio ou são arrastadas pelos produtos gaseificados para a parte superior da fornalha ou são derretidas, fluindo para o tanque de dissolução pela região inferior da caldeira, por meio de bicas resfriadas.

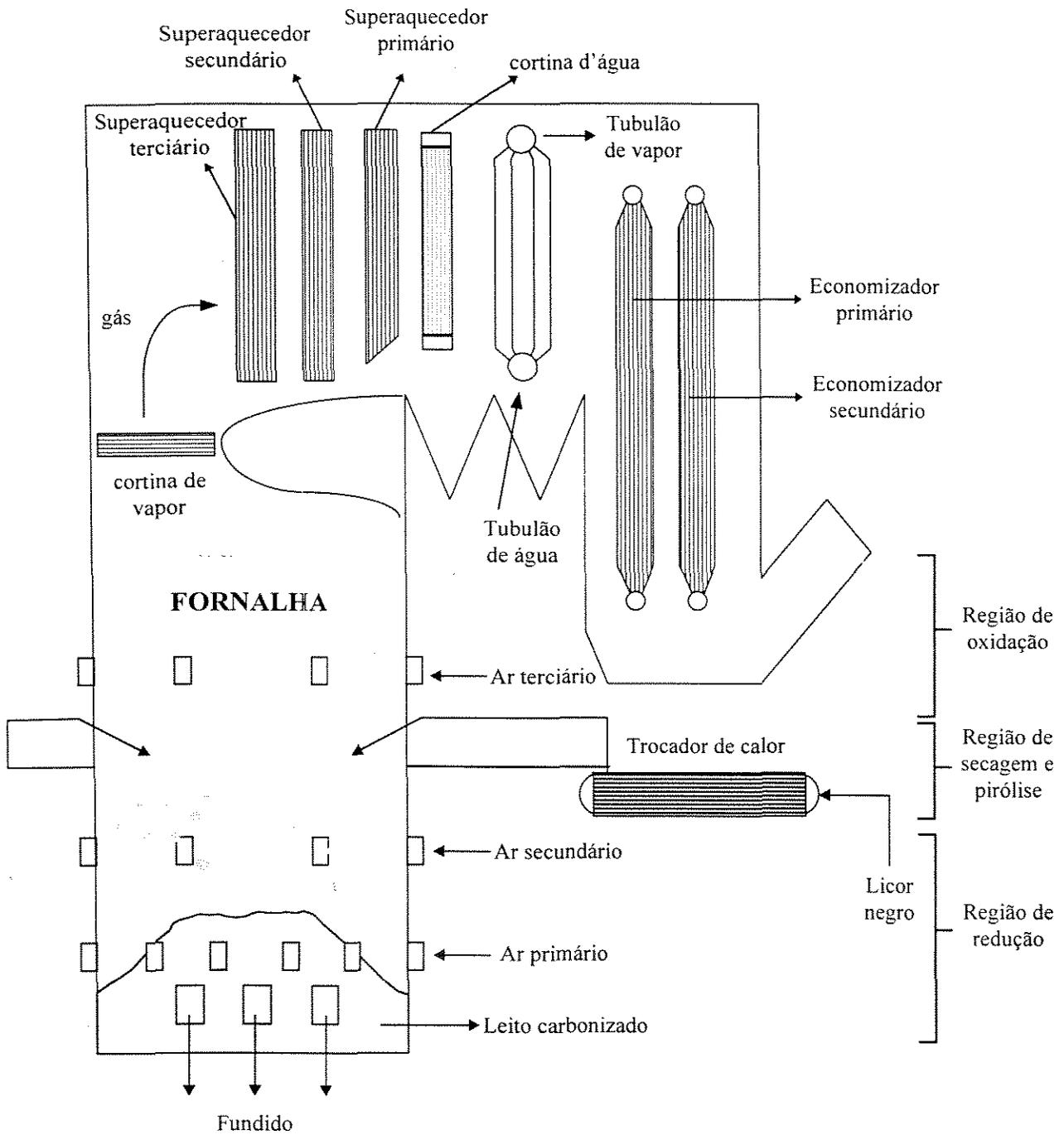


Figura 4.8 - Representação esquemática da Caldeira de Recuperação, unidade II da Cenibra.

Quanto à adição de ar na fornalha, ela ocorre em três níveis distintos (primário, secundário e terciário), os quais proporcionam um controle maior de temperatura nas três regiões de combustão e asseguram a completa queima da matéria orgânica. O ar primário é introduzido na parte inferior da fornalha, oxidando parcialmente os compostos orgânicos e fornecendo calor

para a redução e fusão dos compostos inorgânicos no leito. O ar secundário é introduzido à 1,5 metros acima das aberturas para o ar primário. Suas funções são as de controlar a altura e a configuração piramidal do leito carbonizado e de controlar a temperatura de combustão. O ar terciário é necessário para completar a queima do licor na parte superior da fornalha. As razões normais entre as quantidades utilizadas como ar primário, secundário e terciário na Cenibra são respectivamente, de 45-50%, 40-45% e 10-15%.

Ainda em referência à Figura 4.8, tem-se que a água de alimentação para a geração de vapor é aquecida em dois economizadores antes de ser introduzida no tubulão de água. Deste tubulão, a água segue por tubos localizados nas paredes da fornalha e pelos feixes tubulares para receber calor por radiação para formação de vapor saturado até o tubulão de vapor. O vapor saturado resultante segue para o primeiro estágio de superaquecimento que é composto pela cortina resfriada a vapor e pelo superaquecedor primário. A cortina resfriada a vapor tem, como função principal, proteger o superaquecedor secundário das radiações emanadas da fornalha. Após o vapor sofrer o primeiro estágio de superaquecimento, ele é conduzido ao dessuperaquecedor visando homogenizar a sua temperatura. O dessuperaquecedor é composto de dois estágios: um instalado entre os superaquecedores primário e secundário e o outro entre os superaquecedores secundário e terciário, com a finalidade de controlar a temperatura do vapor dentro dos limites do projeto por meio de atomização da água. Após a passagem do vapor pelo superaquecedor secundário e terciário, obtém-se um vapor de 65 kgf/cm^2 de pressão com uma temperatura de aproximadamente 450°C .

As Tabelas 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam os dados de operação e projeto da caldeira de recuperação II da Cenibra.

Tabela 4.5 - Dados de operação da caldeira de recuperação II da Cenibra

Licor Negro	poder calorífico (kJ/kg)		14593	
	vazão total (kg/h)		75130	
	vazão de sólidos secos (kg/h)		54094	
	porcentagem de sólidos (%)		72	
	temperatura (°C)		110	
	análise Elementar (%)		C: 33,4 Cl: 1.5 H: 3.7	N: 0 Na: 21,4 K: 2,0
Ar	vazão total (kg/h)		294800	
		Primário	Secundário	Terciário
	temperatura (°C)	150	150	30
	vazão (kg/h)	135000	124600	35200
	razão (%)	45,8	42,3	11,9
Água	temperatura (°C)		120	
	temperatura do vapor formado (°C)		450	
	pressão (kgf/cm ²)		65.0	

Tabela 4.6 - Dados de projeto da parede d'água da fornalha da caldeira de recuperação II da Cenibra

Dimensionamento da fornalha			
Altura (m)	32,7	Largura (m)	12,0
profundidade (m)	11,5	volume (m ³)	4512,6
área da frente (m ²)	392,4	áreas laterais (m ²)	752,1
área de fundo (m ²)	392,4	área superior (m ²)	1255,3
área intermediária (m ²)	141,1	área inferior (m ²)	141,1

Tabela 4.7 - Dados de projeto dos superaquecedores da caldeira de recuperação II da Cenibra.

	Superaquecedor 1	Superaquecedor 2	Superaquecedor 3
Área de troca térmica (m ²)	2104	2550	2640,5
Tipo de fluxo	fluxo cruzado contracorrente	fluxo cruzado contracorrente	fluxo cruzado contracorrente
Diâmetro externo dos tubos (cm)	5,71	5,71	5,4
Área mínima da seção transversal para fluxo de gás (m ²)	192,7	232,6	239,3
Número de passes no superaquecedor	152	152	152
Número de tubos em linha dentro da direção do fluxo de gás	30	28	32
Espaçamento entre os tubos transversais (cm)	30	30	30
Espaçamento entre os tubos longitudinais (cm)	5,71	5,71	5,4
Comprimento de um simples tubo (m)	10,3	13,6	13,6
Espessura de depósito de pó nos tubos (cm)	1,0	1,0	1,0
Emissividade dos tubos (kJ °C/(h m))	2880	2880	2880

Tabela 4.8 - Dados de projeto do feixe tubular (tubulões de água e vapor) e da cortina de vapor da caldeira de recuperação II da Cenibra.

	Tambores ou tubulões	Cortina de vapor
Área de troca térmica (m ²)	4309	180
Pressão do vapor saturado (atm)	74,0 kgf/cm ²	-
Área mínima da seção transversal para o fluxo de gás (m ²)	49,5	124
Diâmetro externo dos tubos (cm)	6,35	5,76
Número de tubos em linha dentro da direção do fluxo de gás	24	22
Espaçamento entre os tubos transversais (cm)	21,0	30,0
Espaçamento entre os tubos longitudinais (cm)	14,0	5,76
Comprimento de um simples tubo (m)	10,0	19,4
Espessura de depósito de pó nos tubos (cm)	0,7	1,0
Emissividade dos tubos (kJ °C/(h m))	2880	2880
Área de troca térmica por radiação (m ²)	-	56

Tabela 4.9 - Dados de projeto dos economizadores da caldeira de recuperação II da Cenibra.

	Economizador 1	Economizador 2
Área de troca térmica (m ²)	13356,5	13356,5
Tipo de fluxo	fluxo paralelo contracorrente	fluxo paralelo contracorrente
Diâmetro externo dos tubos (cm)	5,08	5,08
Comprimento dos tubos (m)	23,1	23,1
Espaçamento entre os tubos (cm)	19,0	19,0
Área mínima de seção transversal para fluxo de gás (m ²)	37,3	37,3
Espessura de depósito de pó nos tubos (cm)	0,5	0,5
Número de aletas por polegada de tubo	2	2
Comprimento da aleta (cm)	8,01	8,01
Condutividade térmica da aleta (kJ °C/(h m))	3600	3600

4.3.2 - Metodologia de simulação da caldeira

Há três linhas de modelagem da caldeira de recuperação que merecem destaque. A primeira, baseada em modelos CFD (Computational Fluid Dynamics), enfatiza a dinâmica das caldeiras de recuperação e tem por objetivo definir estratégias operacionais para permitir o controle do leito carbonizado, a estabilidade na combustão e evitar problemas operacionais como entupimento e corrosão, entre outros, na fornalha. T. J. Williams, no início dos anos 80, e seus companheiros de equipe da Universidade de Purdue seguiram este tipo de modelagem, porém esta ficou específica e restrita a um só tipo de caldeira. Atualmente, um grande programa vem

sendo realizado com o objetivo de desenvolver modelos (CFD) cada vez mais elaborados para a caldeira de recuperação. Este trabalho é coordenado pelo Departamento de Energia (DOE) dos Estados Unidos e envolve o Institute of Paper Science and Technology (IPST), a University of British Columbia (UBC) e a Oregon State University (OSU), (Grace, 1996).

A segunda linha consiste em modelos de caldeira de recuperação do tipo tridimensional, os quais são desenvolvidos para prever o fluxo de ar, a combustão e a transferência de calor em fornalhas de recuperação “Kraft”. Estes modelos têm sido amplamente utilizados na avaliação do rendimento da caldeira para mudanças de injeção de licor e ar dentro da fornalha. Modelos tridimensionais têm sido desenvolvidos pela Oregon State University (OSU), Abo Akademi University e Institute of Paper Science and Technology (IPST), (Wessel *et al.*, 1997).

A última linha consiste em modelos para prever a distribuição de temperatura, pressão e composição dos compostos dentro da caldeira. Estes modelos são mais apropriados para a análise de processos e desenvolvimento de novas alternativas de processamento na fornalha. O primeiro modelo desenvolvido nesta linha foi elaborado por Arthur D. Little para a American Paper Institute. Este modelo concentra-se na descrição da trajetória da gota do licor e da combustão desta gota no leito carbonizado. A dinâmica, a secagem, a pirólise e o mecanismo de expansão das gotas são bem representados neste modelo, porém, segundo reportado por (Merriam, 1982), a transferência de calor e a perda de carga na fornalha não foram abordados. Outro modelo desenvolvido, foi o elaborado por (Shiang e Edwards, 1995) na Universidade de Idaho, o qual é o bloco PCFURN do simulador WinGEMS. Este modelo corresponde à representação matemática de uma caldeira de recuperação, operando em regime permanente, em formato modular. As suas vantagens são:

- ser flexível e modular, podendo representar várias configurações de caldeira;
- estar incorporado no simulador GEMS, visando a simulação global da unidade industrial “Kraft”;
- ser complexo o suficiente para analisar as relações de causa e efeito ocorridas quando se altera as variáveis de operação;
- apresentar um tempo de solução computacional rápido;

- ser capaz de prever o perfil de temperatura, pressão e composição do gás em toda a extensão da caldeira.

O diagrama de blocos para a simulação com o WinGEMS da caldeira de recuperação tipo B&W (Babcock and Wilcox) é ilustrado na Figura 4.9. O conjunto de blocos, que representa a caldeira de recuperação encontra-se nos módulos: FURN, COMB, ENTN, entre outros, (Uloth *et al.*, 1992). Cada uma destas unidades descreve a operação de uma região dentro da caldeira de recuperação. Estas unidades podem ser conectadas de diversas maneiras, permitindo a simulação de uma grande variedade de configurações de caldeiras. Informações de fluxo, concentração, propriedades físicas, químicas e termodinâmicas dos componentes são repassadas a estas unidades modulares pelo programa executivo.

As regiões de redução, de secagem e pirólise e de oxidação são tratadas como unidades separadas, cada uma contendo os seus módulos de combustão (COMB) e de transferência de calor (FURN). A alimentação do ar primário, do secundário e do terciário são, também, representadas de forma independente.

A alimentação do licor, por pulverização, no interior da fornalha, é descrito pelo módulo “Entrainment” (ENTN), onde as correlações propostas por (Bennington, 1986), para o diâmetro médio das gotas são as utilizadas. Após ser alimentado, o licor dirige-se para o leito carbonizado ou para a região superior da fornalha, sendo que, estes fluxos dependem dos parâmetros de arraste, mistura e combustão. Quando o licor atinge o leito o primeiro estágio de combustão, ocorrem tanto a gaseificação do carbono e quanto a redução do fundido. Correlações cinéticas dependentes da temperatura são aplicadas para descrever as reações de redução e de gaseificação. Procedimentos com base na minimização da energia livre adiabática são utilizados nos diversos estágios de queima, com o objetivo de determinar as concentrações de equilíbrio dos produtos finais da combustão (gases e sólidos).

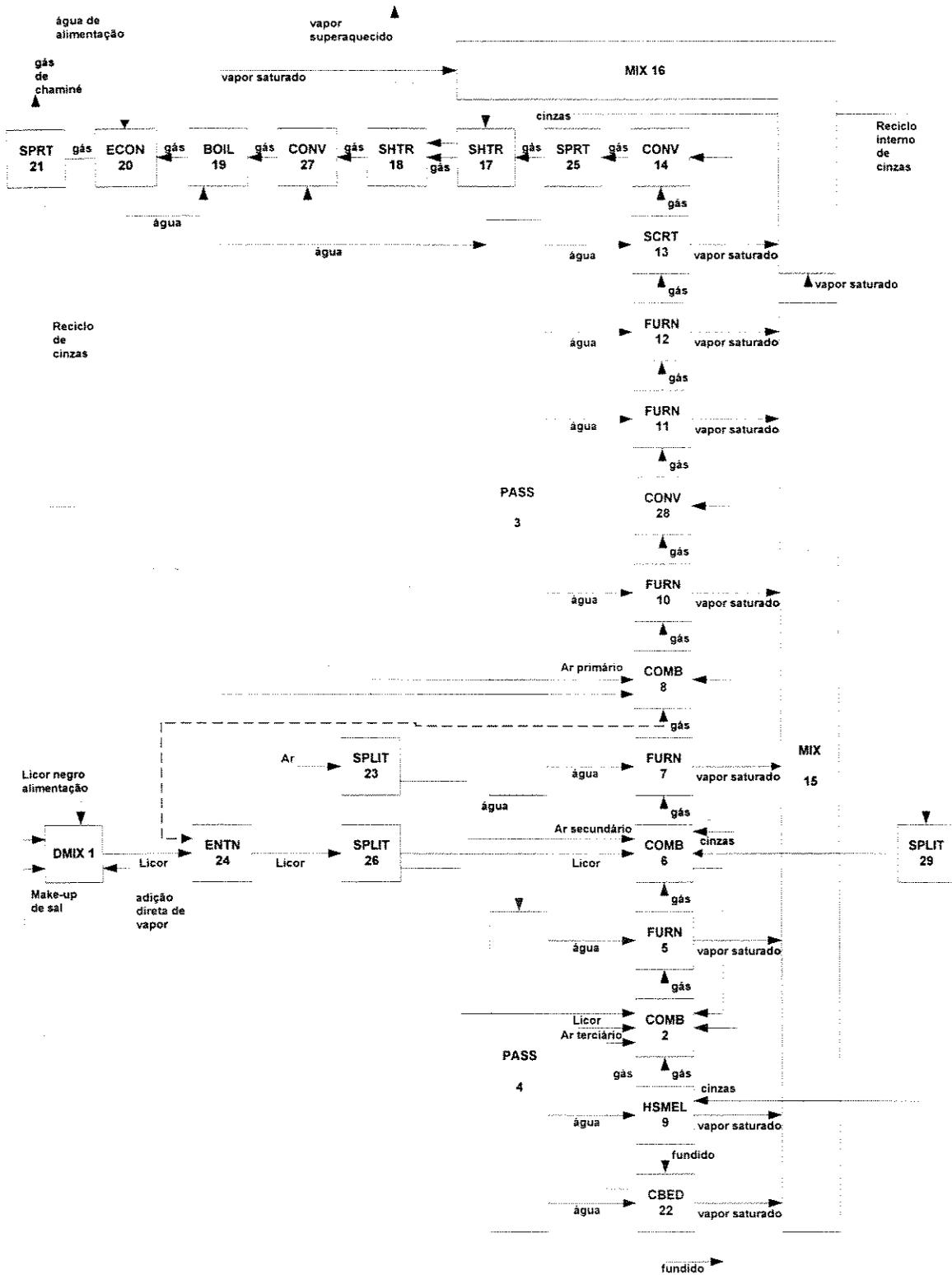


Figura 4.9 - representação da Caldeira de Recuperação do Tipo B&W em diagrama de Blocos.

Na parte superior da caldeira, o circuito de geração de vapor é também formado por módulos, tais como: Economizadores (ECON), superaquecedores (SHTR), entre outros. A transferência de calor entre os gases, cinzas, fumos, a água e o vapor são calculados por correlações de convecção e de radiação, propostas na literatura, (Haynes *et al.*, 1988), as propriedades de radiação são baseadas na composição local do gás e os coeficientes convectivos de transferência de calor são equacionados em função das propriedades do gás local e da configuração da superfície de troca térmica (feixes tubulares).

A modelagem completa e detalhada da caldeira de recuperação no simulador GEMS é apresentada por (Shiang, 1986). As principais equações e correlações utilizadas são apresentadas a seguir.

Módulo para a determinação do diâmetro das gotas do licor (ENTN)

Este módulo é responsável pelo cálculo do diâmetro médio (DM) das gotas do licor após serem atomizadas na caldeira de recuperação. A correlação desenvolvida por (Benmington, 1985), para bocais de lanças do tipo Grooved-Core, é usada neste cálculo, a qual seja:

$$\frac{DM}{DNZ} = 1,6 Re^{-0,8} We^{-0,18} \quad (4.9)$$

onde: DNZ = diâmetro médio dos orifícios localizados no injetor de licor;

Re = número de Reynolds avaliado no orifício;

We = número de Weber $\left(\frac{d_{or} V_l^2 \rho_l}{\sigma_l g_c} \right)$;

d_{or} = diâmetro do orifício;

V_l = velocidade do licor no orifício;

ρ_l = densidade do licor;

σ_l = tensão superficial do licor.

Módulo de Combustão (COMB)

As regiões primária, secundária e terciária de combustão na caldeira de recuperação são representadas pelo módulo COMB. Neste módulo, as concentrações de equilíbrio dos compostos são calculadas por meio da minimização da energia livre de Gibbs. Nesta metodologia de

cálculo, não se requer a determinação da constante de equilíbrio ou da especificação do sistema de equações das reações envolvidas. Isto é uma vantagem para grandes sistemas, onde várias reações e compostos estão presentes, como no caso da caldeira de recuperação, que contém até oito elementos e vinte e sete compostos químicos diferentes.

As equações 4.10 a 4.24 descrevem a metodologia de cálculo para as concentrações de equilíbrio dos compostos químicos, formados por uma série de reações químicas, utilizando a minimização da energia livre de Gibbs.

$$\sum_{i=1}^{NM} r_{ji} \pi_i + \sum_{i=1}^{NS} a_{ji} n_i^* + \left(\sum_{i=NS+1}^{NLL} a_{ji} \frac{n_i}{n_L} \right) n_L^* + \left(\sum_{i=NLL+1}^{NC} a_{ji} \frac{n_i}{n_G} \right) n_G^* = b_j + \sum_{i=1}^{NS} a_{ji} n_i \left(\frac{G_i^0}{RT} \right) + \sum_{i=NS+1}^{NLL} a_{ji} n_i \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i}{n_L} \right) + \sum_{i=NLL+1}^{NC} a_{ji} n_i \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i}{n_G} \right) \quad (4.10)$$

$$j = 1, NM$$

$$\frac{G_i^0}{RT} - \sum_{j=1}^{NM} \pi_j a_{ji} = 0 \quad (4.11)$$

$$j = 1, NS$$

$$\sum_{j=1}^{NM} \left(\sum_{i=NLL+1}^{NC} a_{ji} n_i \right) \pi_j + \frac{\left(\sum_{i=NS+1}^{NLL} n_i \right) - n_L}{n_L} = \sum_{i=NS+1}^{NLL} n_i \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i}{n_L} \right) \quad (4.12)$$

$$\sum_{j=1}^{NM} \left(\sum_{i=NLL+1}^{NC} a_{ji} n_i \right) \pi_j + \frac{\left(\sum_{i=NLL+1}^{NC} n_i \right) - n_G}{n_G} = \sum_{i=NLL+1}^{NC} n_i \left(\frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i}{n_G} \right) \quad (4.13)$$

$$r_{ji} = \sum_{k=1}^{NC} a_{jk} a_{ik} n_k \quad (4.14)$$

$$n_i^c = n_i = \lambda_i (n_i^* - n_i) = 0,01 n_i \quad (4.15)$$

$$\lambda_i = \frac{-0,99n_i}{(n_i^* - n_i)} \quad (4.16)$$

$$\lambda = \{1, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{NC}, \lambda_L, \lambda_G\} \quad (4.17)$$

$$n_i^c = n_i + \lambda(n_i^* - n_i) \quad i = 1, NC \quad (4.18)$$

$$n_L^c = n_L + \lambda(n_L^* - n_L) \quad (4.19)$$

$$n_G^c = n_G + \lambda(n_G^* - n_G) \quad (4.20)$$

$$\lambda = \{1, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_{NC}\} \quad (4.21)$$

$$n_i^c = n_i + \lambda(n_i^* - n_i) \quad i = 1, NC \quad (4.22)$$

$$n_L^c = \sum_{i=NS+1}^{NLL} n_i^c \quad (4.23)$$

$$n_G^c = \sum_{i=NLL+1}^{NC} n_i^c \quad (4.24)$$

onde: a_{ji} = moles do elemento j dentro de um mol de uma molécula i;

b_j = número total de moles do elemento j dentro da alimentação;

G_i^0 = energia livre de Gibbs do composto puro;

$N_C = N_S + N_L + N_G$, número total de compostos;

N_G = número de compostos dentro da fase gasosa;

$N_{LL} = N_S + N_L$, soma do número de compostos na fase líquida e fase sólida;

N_L = número de compostos na fase líquida;

N_M = número de elemento;

N_S = número de fases sólidas;

n_i = fluxo molar do composto i;

R = constante dos gases ideais;

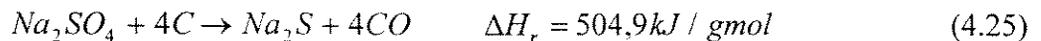
T = Temperatura;

π_i = multiplicador lagrangiano;

λ_i = fator de correção para o composto i.

Módulo leito carbonizado (CBED)

Neste módulo, o sulfato de sódio é reduzido endotermicamente para sulfato de sódio, pelo seu contato direto com o carbono presente no leito carbonizado. As reações de redução são representadas pelas seguintes equações (4.25) e (4.26). Estas reações ocorrem na superfície do leito, em uma camada de 15 a 20 cm de profundidade contada a partir do seu topo, onde a temperatura é por volta de 1100 a 1900°C.



Equações diferenciais de primeira ordem (4.27) e (4.28), obedecendo o modelo cinético de (Zhitkov, 1972), descrevem o perfil de temperatura e a conversão de sulfato no interior do leito, quais sejam.

$$\frac{dX_s}{dz} = \frac{k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)}{V * (1 - X_{su})} \quad (4.27)$$

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{(-\Delta H_r)}{C_p V k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) * W_s * (1 - X_{su})} \quad (4.28)$$

onde: ΔH_r = calor de reação, o qual depende da fração de monóxido de carbono no produto gasoso;

V = velocidade do fundido no leito carbonizado;

W_s = fração mássica inicial de sulfato no fundido;

X_{su} = fração de conversão do sulfato no leito;

E = energia de ativação;

k_0 = fator de frequência;

R = constante dos gases ideais.

Módulo de troca térmica na Fornalha (FURN)

A radiação é o fenômeno dominante na troca térmica entre os gases e a parede de água da caldeira. O balanço de energia neste módulo é representado pelas equações (4.29) a (4.33).

Inicialmente, é considerado que o fluxo de gás na caldeira é do tipo pistonado e que a troca térmica entre o gás e os tubos ocorre em um volume diferencial da fornalha, obedecendo a equação proposta por (Shiang, 1986), a saber:

$$-GC_{pg}dT_g = [\epsilon_g \sigma T_g^4 \phi - \epsilon_w \sigma T_w^4 \psi] dA \quad (4.29)$$

onde: A = área de troca térmica;

C_{pg} = capacidade calorífica do gás;

ϵ_g = emissividade do gás;

ϵ_w = emissividade da parede da fornalha;

T_g = temperatura do gás de combustão na caldeira de recuperação;

T_w = temperatura da parede da fornalha;

ϕ = dado pela equação (4.30);

ψ = dado pela equação (4.31);

σ = constante de Stefan-Boltzmann;

G = vazão do gás.

$$\phi = \frac{1}{\left[\epsilon \left(\frac{1}{\epsilon_g} + \frac{1}{\epsilon_w} - 1 \right) \right]} \quad (4.30)$$

$$\psi = \frac{1}{\left[\epsilon_w \left(\frac{1}{\alpha_{gw}} + \frac{1}{\epsilon_w} - 1 \right) \right]} \quad (4.31)$$

integrando e considerando que $T_w^4 \ll T_g^4$ temos:

$$T_{\text{saída do gás}} = T_{\text{entrada do gás}} \left\{ \frac{GC_p}{GC_p + 3T_m^3 \epsilon_g \sigma A \phi} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (4.32)$$

A equação (4.32) é a mais utilizada para o cálculo da temperatura de saída do gás neste módulo. Os termos de correção para a transferência de calor por convecção e resistência de troca térmica causado pelo acúmulo de pó na parede d'água são em alguns casos efetuada.

Módulo tambores ou tubulões de água e vapor (BOIL)

Neste módulo a transferência de calor por convecção é o mecanismo predominante no balanço de energia, porém a transferência de calor por radiação não é desprezada nestes cálculos. Sendo assim, o coeficiente de transferência de calor global é calculado pela soma do coeficiente de transferência de calor convectivo e do coeficiente de transferência de calor radiativo:

$$U = h_r + h_c \quad (4.33)$$

onde o coeficiente de transferência de calor radiativo é calculado pela seguinte equação:

$$h_r = \frac{\sigma \epsilon_g (T_g^4 - T_w^4)}{(T_g - T_w)} \quad (4.34)$$

e o coeficiente de transferência de calor convectivo é calculado pela seguinte correlação:

$$Nu = B Re^N Pr^{0,34} F_1 F_2 \quad (4.35)$$

onde: $F_1 F_2$ são fatores de correção;

B e N constantes que dependem do número de Reynolds, Re ;

Pr = número de Prandtl;

Nu = número de Nusselt.

Módulo superaquecedor (SHTR)

O coeficiente global de transferência de calor, neste módulo, é fornecido pela equação 4.36:

$$U_c = \frac{h_{i0} h_0}{h_{i0} + h_0} \quad (4.36)$$

onde: h_{i0} - o coeficiente de transferência de calor no interior dos tubos;

h_0 ($h_0 = h_c + h_r$) - o coeficiente de transferência de calor na parte externa dos tubos;

h_r - o coeficiente de transferência de calor radiativo.

h_r e h_c são calculados conforme as equações 4.34 e 4.35 respectivamente e, h_{i0} pela seguinte correlação:

$$h_{i0} = \frac{d_i}{d_0} J_H \frac{k}{d_i} \text{Pr}^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14} \quad (4.37)$$

com: J_H é o fator de convecção em função do número de Reynolds;

d_i é o diâmetro interno dos tubos;

d_0 é o diâmetro externo dos tubos;

μ é a viscosidade do vapor superaquecido;

μ_w é a viscosidade do fluido na parede do tubo.

Módulo Feixe Tubular (SCRT)

O feixe tubular é localizado no topo da fornalha (cavidade de combustão da caldeira). Este equipamento recebe uma porção substancial de calor por radiação. Este mecanismo de transferência de calor é preponderante em relação aos demais devido à elevada temperatura do gás e ao maior espaçamento dos tubos neste tipo de equipamento.

O calor perdido na fornalha e o ganho pelo feixe tubular por radiação é estimado pela seguinte equação:

$$Q = \varepsilon_w \varepsilon_g A (T_g^4 - T_w^4) \quad (4.38)$$

onde: ε_g é a emissividade do gás;

ε_w é a emissividade da parede;

A é a área de troca térmica;

T_g temperatura do gás;

T_w é a temperatura da parede da fornalha.

Módulo Economizador (ECON)

A troca térmica entre os gases de combustão e a água alimentada na caldeira dos economizadores ocorre em tubos aletados, onde o mecanismo de transferência de calor por convecção é predominante sobre os demais. Os tubos aletados são geralmente necessários para recuperar a taxa de calor dissipado dentro do fluxo de gás em níveis de temperaturas mais baixos. Há dois tipos de aletas utilizadas, a longitudinal e a transversal, os quais são utilizadas em fluxo paralelo e contracorrente respectivamente.

A eficiência das aletas é fornecida por:

$$E_l = \frac{\tanh(mh)}{(mh)} \text{ Aletas longitudinais} \quad (4.39)$$

$$E_t = \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{3}(mh)\sqrt{\frac{r_e}{r_0}}\right)} \text{ Aletas transversais} \quad (4.40)$$

onde: $m = \frac{24h_c}{k_f b}$;

b é a espessura da aleta;

$$r_e = \frac{(d_0 + 2h)}{2};$$

$$r_0 = \frac{d_0}{2};$$

h é o comprimento da aleta.

O coeficiente de transferência de calor por convecção, h_c , é calculado pela equação (4.36).

Módulo de mistura (MIX)

Neste módulo, o licor negro, alimentado no sistema de combustão, é misturado com as cinzas recuperadas no precipitador eletrostático e com o sulfato de sódio. Esta mistura geralmente é aquecida por meio do contato direto ou indireto de vapor. O fluxo de saída é calculado pelos balanços de massa e de energia dos fluxos de entradas.

Módulos separadores e misturadores (SPLIT) e (MIX)

São módulos simples, onde os balanços de massa e energia são equacionados diretamente com base nas correntes de entrada e de saída, sem necessidade de um detalhamento maior.

Módulo de remoção de calor no leito carbonizado (HSMEL)

Este módulo descreve a remoção da taxa de calor do leito carbonizado para os tubos contendo água, na parede e na base da fornalha. Balanços de massa e de energia são

desenvolvidos para o cálculo dos dois fluxos de saída, utilizando-se o valor da temperatura de saída especificada pelo usuário.

Módulo precipitador eletrostático (SPRT)

As cinzas são separadas do fluxo de gás neste módulo. Os cálculos são estabelecidos através da eficiência do equipamento, valor este fixado com base nas observações experimentais.

Para a simulação da caldeira de recuperação da Cenibra, elaborou-se um diagrama de blocos, esquematizado na Figura 4.10. Como pode ser observado nesta figura, a caldeira de recuperação é subdividida em várias seções representada por unidades modulares contidas no simulador. Tendo finalizado a representação da caldeira, inseriram-se no simulador, via diagrama de blocos, dados das condições operacionais e de projeto referentes à caldeira de recuperação II, da unidade industrial Cenibra, os quais podem ser vistos nas Tabelas 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9.

Deve-se observar que algumas modificações foram feitas no fluxograma da Figura 4.9, de modo a adequá-lo ao processo da Cenibra. Dentre elas, cita-se a introdução dos superaquecedores, unidades 32 e 33. O fluxograma modificado é apresentado na Figura 4.10.

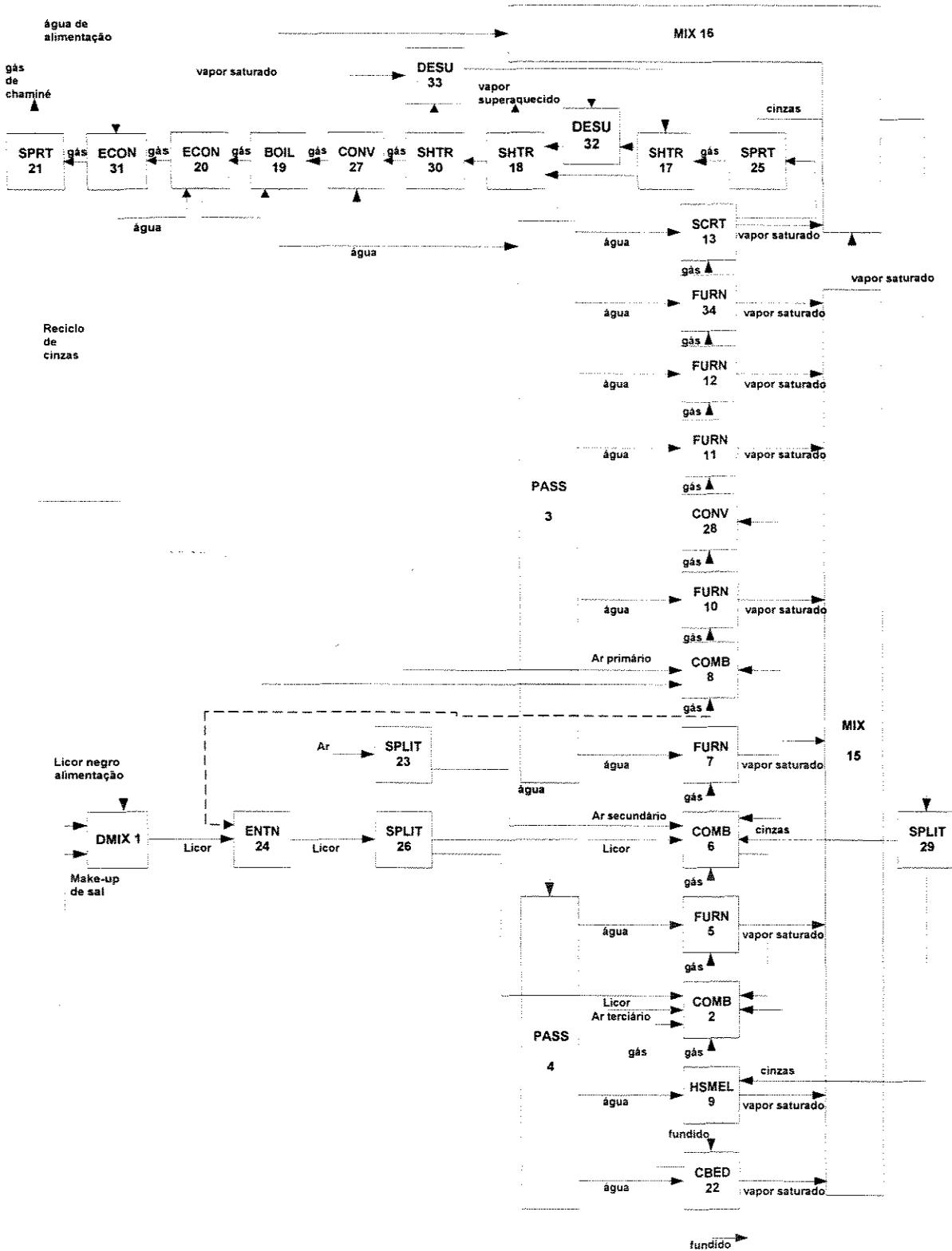


Figura 4.10 - Representação da Caldeira de Recuperação, unidade II da Cenibra, em diagrama de Blocos.

Após a execução de vários cálculos iterativos, o simulador WinGems 3.0 forneceu o relatório final, contendo os dados de vazão, de temperatura, de pressão, de teor de sólidos e da composição das correntes apresentadas na Figura 4.10. Na Tabela 4.10, comparam-se alguns dos dados simulados com os coletados na caldeira de recuperação da Cenibra. Nota-se que os valores obtidos situam-se dentro da faixa de operação da planta industrial. Estes dados demonstram que o programa utilizado e a metodologia empregada são adequados para representar e simular a etapa de queima do licor negro de eucalipto.

Tabela 4.10 - Comparação de dados simulados com os coletados na caldeira de recuperação II da Cenibra.

Parâmetro	valor na unidade industrial	valor simulado
Vazão de vapor de 65 kgf/cm ² gerado (kg/h)	230000	239000
Temperatura do vapor final (saída do superaquecedor terciário) (°C)	449 - 453	460
Temperatura de saída no segundo dessuperaquecedor e entrada no superaquecedor terciário (°C)	386 - 404	402
Temperatura de saída do vapor no superaquecedor secundário e entrada no segundo dessuperaquecedor (°C)	419 - 423	425
Temperatura de saída do vapor no primeiro dessuperaquecedor e entrada no superaquecedor secundário (°C)	316 - 323	317
Temperatura de saída do vapor superaquecedor primário e entrada no primeiro dessuperaquecedor (°C)	337 - 349	317
Temperatura de entrada do vapor no superaquecedor primário (°C)	306 - 318	286
Temperatura da água entre o economizador secundário e o tubulão de vapor (°C)	224 - 243	197
Temperatura dos gases de combustão nos precipitadores (°C)	145 - 153	154
Temperatura dos gases de combustão entre o economizador secundário e o economizador primário (°C)	216 - 229	214
Temperatura dos gases de combustão entre o tubulão de vapor e o economizador secundário (°C)	370 - 402	345
Temperatura dos gases de combustão entre a cortina d'água e o tubulão de vapor (°C)	442 - 465	464
Temperatura dos gases de combustão entre o superaquecedor primário e a cortina d'água (°C)	434 - 465	464

4.3.3 - Análise da caldeira de recuperação da cenibra

A mais significativa contribuição de entrada de energia na caldeira de recuperação está ligada ao poder calorífico do licor negro, ou seja, a energia liberada pela combustão dos componentes orgânicos do licor. Esta energia corresponde à cerca de 94% do total de energia fornecida à fornalha, os demais 6% correspondem ao calor sensível do ar e do licor negro. Desta

energia total, cerca de 65% (eficiência térmica da caldeira) são gastos com a produção de vapor, os demais são perdidos em diversas formas, sendo que duas merecem destaques especiais. A primeira corresponde ao calor utilizado na a redução do sulfato de sódio para sulfeto de sódio, correspondendo a 6,5%, a segunda ao calor latente necessário para vaporizar a água presente no licor negro, cerca de 8%. Este último percentual pode vir a ser alterado se o licor negro for processado a altas concentrações de sólidos. Para efeito de análise os resultados das simulações da queima do licor negro a altas concentrações de sólidos são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Efeito da concentração de sólidos na performance da caldeira de recuperação, mantendo-se a vazão de sólidos seco constante na alimentação.

Parâmetro	Teor de sólidos 72%	Teor de sólidos 80%	Teor de sólidos 90%	Teor de sólidos 100%
Vazão de licor total (kg/h)	75130	67617	60104	54094
Teor de sólidos (%)	72	80	90	100
Vazão de sólidos seco (kg/h)	54094	54094	54094	54094
Fluxo de ar (kg/h)	294800	294800	294800	294800
Distribuição de ar, 1°, 2° e 3° (%)	46/42/12	46/42/12	46/42/12	46/42/12
Temperatura da zona de redução (°C)	1269	1290	1302	1319
Temperatura da zona de oxidação (°C)	1351	1415	1482	1515
Vazão de vapor gerado (kg/h)	239000	249000	257000	263000
Temperatura de vapor (°C)	460	456	457	457
Eficiência térmica (%)	62,7	65,5	67,5	68,9

Pode-se observar nessa Tabela 4.11, que há um aumento na produção de vapor à medida que se aumenta a concentração de sólidos no licor. Ressalta-se que há um aumento de 10% na geração de vapor quando o licor passa de 72% para 100% de sólidos, sem ocorrer qualquer alteração na razão de redução. Esta razão de redução é definida como a massa de sulfeto de sódio pela massa de sulfato mais sulfato de sódio, parâmetro este importante na adequação da composição química do licor branco a ser produzido.

Aumentando-se de 72% para 100% de sólidos no licor alimentado, verifica-se, também um aumento de 50°C na temperatura da região de redução e de 160°C na região de oxidação. Os perfis de temperatura para cada uma das condições simuladas encontram-se nas Figuras 4.11, 4.12. Observa-se um acréscimo na temperatura de operação da caldeira em toda a sua extensão à medida que se aumenta a concentração de sólidos no licor de alimentação. Entretanto, verifica-se que acréscimos mais pronunciados na temperatura ocorrem na parte inferior da fornalha

propiciando um aumento na quantidade dos produtos de combustão do licor, quantidade de cinzas. Pôde-se observar, também, que o simulador WinGEMS é deficiente na modelagem das emissões de gases poluentes para atmosfera. Tal afirmação foi baseada no menor nível de emissões de SO_2 registrado na unidade industrial em relação ao determinado pelo simulador. Assim sendo, somente uma análise qualitativa pode ser feita, como demonstrada a seguir:

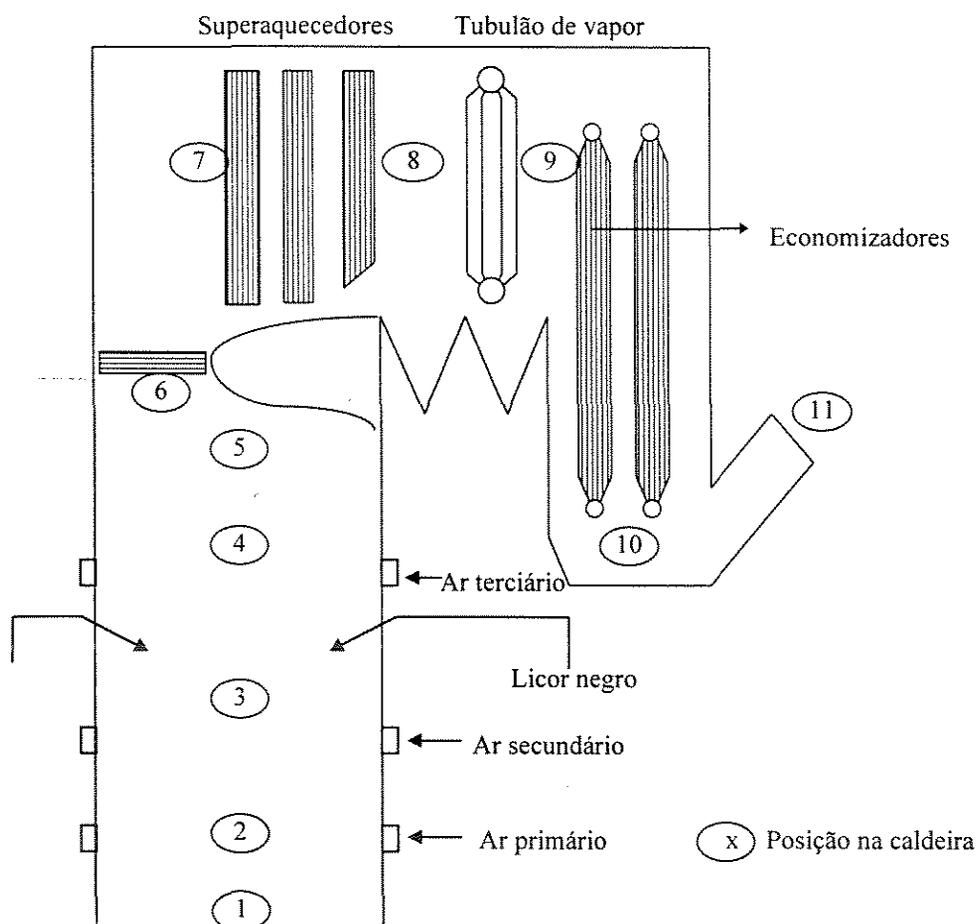


Figura 4.11 - Localização na caldeira de recuperação das temperaturas determinadas pelo simulador WinGEMS.

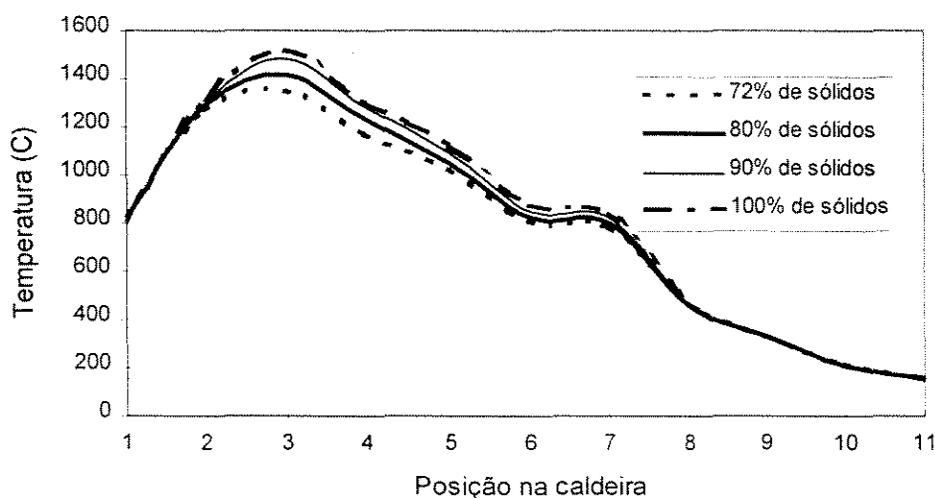


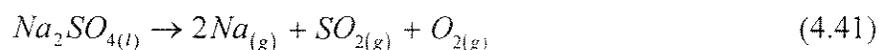
Figura 4.12 - Perfis de temperatura na caldeira de recuperação da Cenibra, em função da concentração do lico alimentado

- Emissões de enxofre

Normalmente a retenção de enxofre no fundido é de 95% do valor alimentado na caldeira, os 5% restantes correspondem à emissão deste elemento nos gases de combustão, porém, estes percentuais de emissão variam com as condições operacionais da caldeira. Cálculos de equilíbrio da queima do licor negro com o ar (84% de estequiometria) mostram que as emissões de enxofre diminuem de 30-50% a 727°C para 2-7% a 1127°C dependendo da sulficidade alimentada no licor negro. Segundo (Green e Hough, 1992), a razão enxofre (S)/sódio (Na) baixa (caso como o da Cenibra o qual possui baixas concentrações de enxofre e altas concentrações de sódio no licor -razão de 0,11) proporciona baixas emissões de SO₂.

- Emissões de sódio

O sulfato de sódio pode-se decompor por meio de diversos mecanismos, sendo que a reação principal (4.41) é:

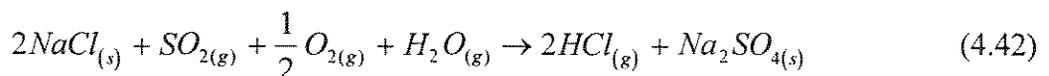


Esta reação é mais favorável a altas temperaturas e baixas concentrações de O_2 . O sulfato de sódio ou as cinzas aquecidas em temperaturas acima de $1316^\circ C$ resultam em grandes emissões de sódio.

- Emissões de potássio e cloro

O fator de enriquecimento de compostos contendo cloro nas cinzas do licor negro na caldeira é de 2,0 - 3,5. Já, o fator de enriquecimento dos compostos de potássio é de 2,2 - 3,1. Compostos contendo cloro e potássio tendem a diminuir a temperatura eutética das cinzas que são constituídas de carbonato e sulfato de sódio. Esta diminuição da temperatura é o principal fator para a elevação da deposição e fusão das cinzas nos feixes tubulares e superaquecedores da caldeira que provoca sérios problemas de corrosão.

Segundo (Shiang, 1986), os problemas com potássio são de menores proporções em relação aos íons cloretos. Segundo este mesmo autor, níveis de íons cloretos abaixo de 0,8 ou entre 2,0 e 4,0% percentual não causam tantos problemas de deposição e corrosão nas caldeiras. Quanto aos teores de íons cloretos entre 0,8 e 2,0% (aqui enquadrando-se o caso da Cenibra que possui um teor de 1,5%), Shiang propõe uma diminuição da alimentação do ar primário (desde que não comprometa as reações de redução da caldeira) para converter o $NaCl_{(s)}$ dentro das cinzas para $HCl_{(g)}$, conforme a equação (4.42), para aumentar a temperatura de condensação dos fumos e fusão das cinzas e conseqüentemente ser eliminado na chaminé da caldeira.



Com base nas concentrações de íons cloretos do licor alimentado na caldeira da Cenibra espera-se sérios problemas de deposição e corrosão nos superaquecedores da caldeira. Estes problemas são contornados através da grande altura da fornalha, os gases de combustão quando chegam aos superaquecedores da caldeira possuem níveis de temperaturas baixas, não ocorrendo a fusão das cinzas neste equipamento.

5 - REDUÇÃO DA VISCOSIDADE DO LICOR NEGRO DE EUCALIPTO

5.1 - Introdução

Neste trabalho, avaliou-se a sensibilidade do licor negro de eucalipto frente às técnicas de redução de sua viscosidade. As técnicas, aqui analisadas, foram a do tratamento térmico do licor e da adição de sais de tiocianato.

No tratamento térmico, a viscosidade do licor negro é alterada pela despolimerização ou craqueamento térmico das macromoléculas de lignina. Já a técnica da adição de sais consiste na redução da viscosidade do licor por meio do aumento da solubilidade da lignina em água provocado pela mudança físico química da superfície destas moléculas e pela quebra de ligações de hidrogênio das moléculas de água.

5.2 - Tratamento térmico do licor

5.2.1 - Metodologia para os testes de tratamento térmico do licor

Os testes de tratamento térmico foram realizados em uma autoclave cilíndrica de 15cm de altura e 10cm de diâmetro cujo aquecimento foi realizado por meio de uma placa de aquecimento na sua parte inferior e pelo revestimento de sua parte lateral por uma fita térmica. O registro da temperatura foi determinado por meio de um termômetro, situado dentro de um dispositivo cilíndrico de aço inox imerso no licor negro, localizado a 1cm do fundo da autoclave. Três a quatro horas após o início do aquecimento foram necessários para a estabilização da temperatura, sendo que, a partir deste instante iniciou-se o registro do tempo do teste. Quanto às pressões, provenientes do vapor d'água e dos gases gerados durante o craqueamento das moléculas de lignina, estas foram registradas em um manômetro acoplado na parte superior do equipamento.

Para fins comparativos, determinaram-se, também, a viscosidade à temperatura ambiente (26°C) e a massa molecular de lignina antes e após os testes de tratamento térmico. O registro destas medidas é importante para verificar a eficácia dos testes de craqueamento das macromoléculas de lignina no licor. A Tabela 5.1 apresenta as condições operacionais de cada teste efetuado.

Tabela 5.1 - Testes de Craqueamento do licor negro de eucalipto

Teste	Licor (%)	Pressão (kgf/cm ²)	Temp. (°C)	Tempo (h)
Teste 1	73	5,6	150-160	6
Teste 2	73	9,8-18,3	190	6
Teste 3	73	26,7-35,2	210	6
Teste 4	73	28,1	180	8
Teste 5	73	11,2	165	42
Teste 6	45	12,6	180-195	3
Teste 7	45	9,8	185-190	8
Teste 8	45	12,6	185	24

Como pode ser verificado nesta tabela, utilizaram-se amostras de licor negro a 45 e 73% de sólidos, temperatura entre 150 e 210°C (conforme a literatura) e tempo de 3, 6, 8, 24 e 42 h. Estes testes foram executados com o objetivo de verificar o grau de craqueamento das moléculas de lignina.

5.2.2 - Apresentação e análise dos resultados do tratamento térmico do licor

A Tabela 5.2 resume as principais observações verificadas nos valores da viscosidade e na massa molecular média de lignina (faixa encontrada) para cada teste de tratamento térmico efetuado.

Tabela 5.2 - Redução da viscosidade através do craqueamento térmico

Testes	Observações	Massa molecular Após tratamento térmico
	Viscosidade*	
Teste 1	aumento de 700%	não foi realizada análise
Teste 2	redução de 43%	2370 - 7937
Teste 3	pirólise - degradação da lignina	não foi realizada análise
Teste 4	redução de 19%	2385 - 5699
Teste 5	redução de 18%	2406 - 8341
Teste 6	sem alteração	2376 - 8642
Teste 7	sem alteração	2375 - 8341
Teste 8	sem alteração	2401 - 8924

(*) viscosidade medida a temperatura ambiente

Com base nas informações da Tabela 5.2, conclui-se que:

- as alterações na viscosidade foram verificadas, nos testes de 1 a 5 nos quais o teor de sólidos no licor era de 73%. Testes efetuados com licores de pinho, também registraram uma maior redução da viscosidade em licores mais concentrados, (Soderhjelm, 1988). Entretanto, verificou-se que não houve alterações significativas na massa molecular da lignina precipitada do licor negro de eucalipto, quando comparada a anterior ao tratamento térmico. Estes dados confirmam que não houve uma despolimerização das macromoléculas de lignina. Os cromatogramas das massas moleculares antes e após os testes de tratamento térmico são apresentados no Apêndice 5 deste trabalho;
- o aumento de 700% na viscosidade do licor, observado no teste 1, pode ser explicado pela proximidade da temperatura vítrea da lignina (145°C). Este resultado foi, também, verificado por (Bonomi et al., 1985) para o licor de pinho;
- a redução máxima da viscosidade nestes testes, do licor, foi de 43%, o que representa uma viscosidade normalizada de 0,57 ($\eta_r = \text{viscosidade do licor após o tratamento térmico} / \text{viscosidade do licor antes do tratamento térmico}$). O licor negro de eucalipto é menos sensível ao tratamento térmico, para sua redução de viscosidade que os licores provenientes do pinho. Este resultado já era esperado, uma vez que, os testes de craqueamento térmico executados para licores “hardwood” apresentaram uma menor redução de viscosidade que os licores “softwood”, (Soderhjelm, 1988), e também devido à menor massa molecular de lignina presente nos licores de eucalipto em comparação aos demais licores. Testes de craqueamento para licores provenientes de madeira “softwood” foram executados e apresentados por (Soderhjelm, 1988), (Kiiskila, E., 1985) e (Kaila e Polowski, 1997). Nestes testes houve uma redução bem maior na viscosidade do licor (em torno de 60 a 80% medidos a 100°C).
- a 210°C ocorreu um alto grau de degradação da lignina no licor. Este fenômeno pode ser verificado no aspecto visual do produto final do teste 3. Neste teste, houve uma separação nítida da fase líquida e sólida, sendo que, a fase sólida constituiu-se de um

sólido friável, típico de resíduo de matéria orgânica (cinzas, carbono fixo). Este foi o motivo de não se realizarem as medidas de viscosidade e massa molecular.

Através da observação de que a massa molecular de lignina não sofreu alterações significativas durante o processo de tratamento térmico, procurou-se explicar os fatores que poderiam ter reduzido a viscosidade do licor. (Soderhjelm, 1988) concluiu que, além da massa molecular da lignina, a composição de polissacarídeos (2,0 a 4,0% do total de sólidos no licor) tem influência na viscosidade do licor. Embora este estudo tenha sido contestado por Zaman e (Fricke, 1995), os dados aqui obtidos mostram ser, talvez possível, a influência do craqueamento das moléculas de polissacarídeos na viscosidade do licor. Em trabalhos futuros, aconselha-se que a fração e a massa molecular destes polissacarídeos sejam avaliados nos testes de tratamento térmico.

5.3 - Adição de sais

5.3.1 - Metodologia para os testes de adição de sais

Realizaram-se os testes de adição de sais com amostras de licor negro com teor de 73% de sólidos. Inicialmente, adicionaram-se sais de tiocianato de guanidina, potássio, sódio e amônio na concentração de 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00M, à temperatura ambiente.

Estes testes foram realizados seguindo o procedimento proposto por (Roberts et al., 1996), a saber:

- pesaram-se as amostras de sais de tiocianato em quantidades pré determinadas para obter as concentrações desejadas, isto é, 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00 M.
- adicionou-se o sal a 400 ml de licor para obter uma amostra de 0,25 M. Misturou-se vigorosamente o sal no licor por 15 a 20 minutos à temperatura de 40°C para assegurar a dissolução do sal;
- deixou-se resfriar a amostra até que esta atingisse, novamente, a temperatura ambiente.

- determinou-se a viscosidade da amostra naquela concentração de sal.
- a esta mesma amostra adicionou-se mais sal para obter uma concentração de 0,50M e se repetirem os passos anteriores, o mesmo acontecendo para concentrações de sais de 0,75 e 1,00M.

O mesmo procedimento foi repetido para os testes para verificar a sensibilidade do licor negro de eucalipto à temperatura de 80°C. Selecionou-se esta temperatura para verificar a redução da viscosidade do licor em faixas de temperatura mais alta. É importante ressaltar que, este teste é de extrema importância pois, sabe-se que, o licor a ser alimentado na caldeira de recuperação encontra-se geralmente à temperatura de 100-120°C. Manteve-se a temperatura abaixo de 90°C para assegurar que não ocorresse a degradação de lignina.

5.2.2 - Apresentação e análise dos resultados da adição de sais

A Tabela 5.3 apresenta a viscosidade normalizada (η_r) para cada um dos testes de adição de sal efetuados à temperatura de 27°C e 80°C. Baseado nas informações desta tabela, plotou-se a viscosidade normalizada em função da concentração de sal e do tipo de sal adicionado, Figura 5.1.

Tabela 5.3 - Redução da viscosidade do licor negro através da adição de sais de tiocianato (temperatura 27°C e 80°C)

Conc. de sal (M)	Viscosidade Normalizada (viscosidade do licor negro depois da adição de sal/viscosidade do licor sem sal)					
	Tiocianato de Potássio KSCN		Tiocianato de Guanidina GuSCN		Tiocianato de Sódio NaSCN	
	Temperatura 27°C	Temperatura 80°C	Temperatura 27°C	Temperatura 80°C	Temperatura 27°C	Temperatura 80°C
0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,25	0,292	0,992	0,238	0,781	0,409	0,948
0,50	0,150	0,932	0,107	0,619	0,170	0,874
0,75	0,109	0,939	0,073	0,479	0,141	0,909
1,00	0,070	0,868	0,040	0,312	0,103	0,943

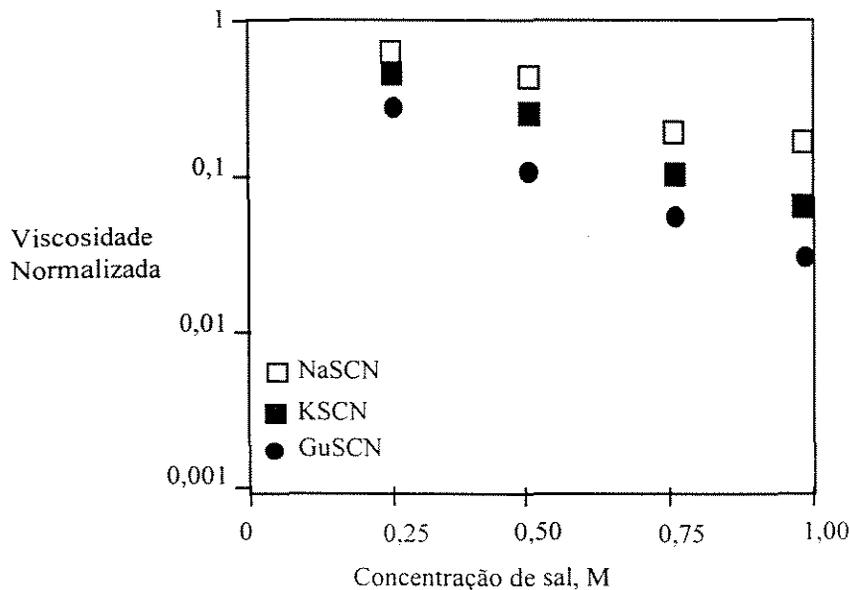


Figura 5.1 - Redução da viscosidade do licor negro de eucalipto utilizando sais de tiocianato.

Com base na Figura 5.1 e na Tabela 5.3 para a temperatura de 27°C, concluiu-se que:

- dos quatro sais adicionados, três resultaram em uma redução da viscosidade do licor. O tiocianato de amônio não reduziu a viscosidade do licor porque reagiu com o licor desprendendo um produto gasoso de odor irritante;
- para os outros três sais o aumento da redução da viscosidade foi proporcional ao aumento do tamanho do cátion associado ao ânion de tiocianato, confirmando as observações efetuada por Roberts, Spontak, Jamell e Khan. Sendo assim a ordem de redução da viscosidade foi a mesma dos trabalhos de Roberts et al.: NaSCN apresentou uma redução menor que KSCN e este por sua vez apresentou uma redução menor que GuSCN.
- Comparando os dados da Figura 5.1 com os da Figura 2.13 nota-se que, o licor negro de eucalipto é menos sensível à redução de viscosidade, através da adição de sais, que os licores testados por Roberts et al.. Este resultado já era esperado, uma vez que, o licor de *Eucalyptus Grandis* apresenta uma concentração de sódio superior aos demais licores industriais (ver Tabela 2.1). Sabe-se que os íons de sódio são responsáveis pela degradação e polarização das moléculas de lignina, sendo assim, provavelmente as

moléculas do licor de eucalipto devem apresentar uma polarização mais acentuada que as dos demais licores já possuindo uma maior solubilidade em água.

Com base nas informações da tabela 5.3, plotou-se gráficos de viscosidade normalizada versus concentração de sal em função do sal adicionado e da temperatura (temperaturas de 27 e 80°C), Figuras 5.2, 5.3 e 5.4.

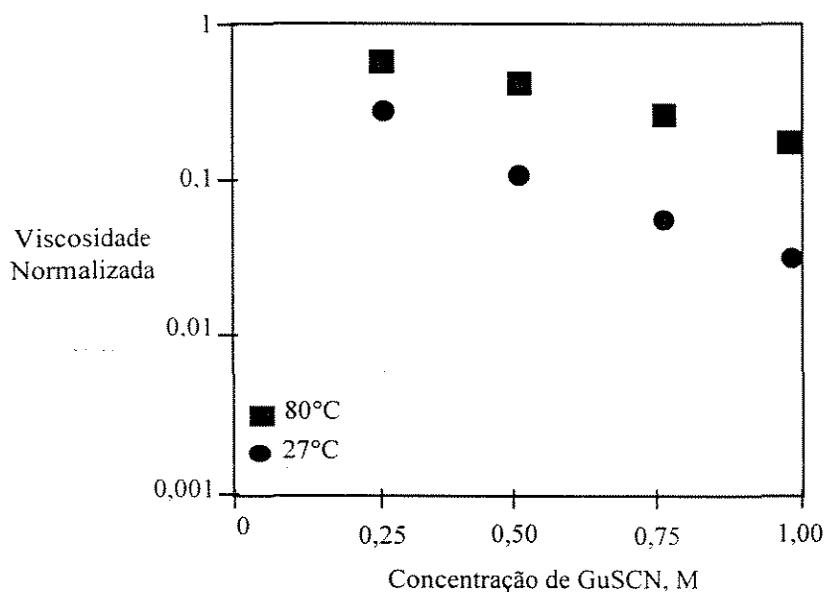


Figura 5.2 - Redução da viscosidade do licor negro de eucalipto utilizando sal de tiocianato de guanidina a 27°C e 80

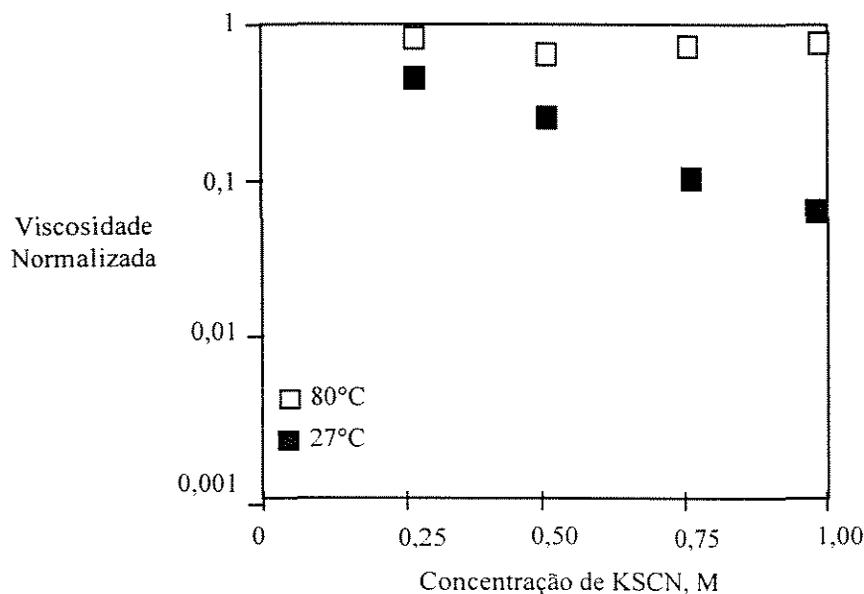


Figura 5.3 - Redução da viscosidade do licor negro de eucalipto utilizando sal de tiocianato de potássio a 27°C e 80°C.

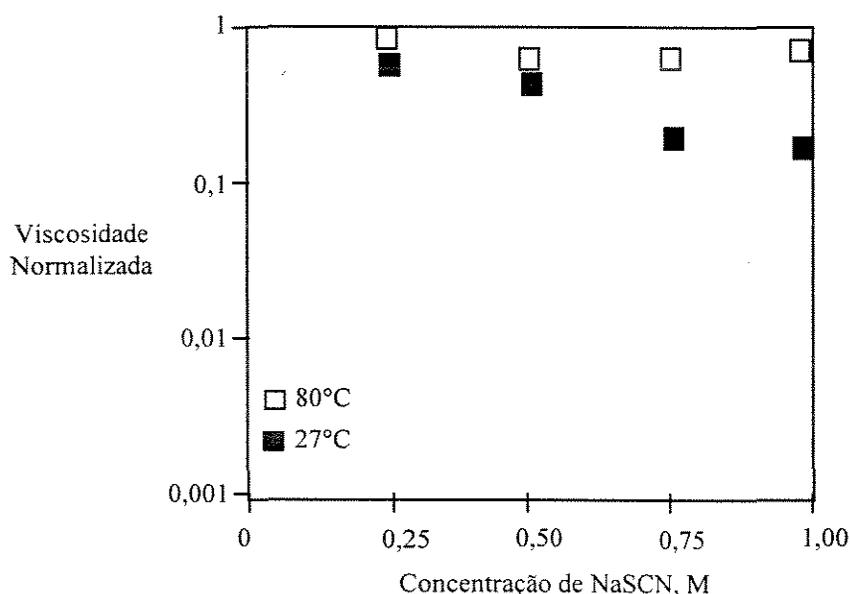


Figura 5.4 - Redução da viscosidade do licor negro de eucalipto utilizando sal de tiocianato de sódio a 27°C e 80°C.

As Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 mostram a redução da viscosidade para licores negros de eucalipto a 73% com sais de tiocianato de guanidina, de potássio e sódio, respectivamente, a 27°C e 80°C. Pode-se observar que, na temperatura de 80°C, não houve, praticamente, redução na viscosidade deste licor para os sais de tiocianato de potássio e sódio. Já, para o sal tiocianato

de guanidina, ocorreu uma redução da viscosidade, porém, inferior à observada a 27°C. Como já comentado, a elevação da temperatura promove uma grande desordem das moléculas de água reduzindo o tamanho e o número de ligações entre moléculas e, conseqüentemente, o efeito da redução da viscosidade através da adição de sais. Pode-se observar, ainda, que o licor negro de eucalipto é muito menos sensível à redução da viscosidade que os licores de pinho (ver Figura 2.13). Com base nos resultados aqui obtidos, conclui-se que, a adição de sais deve ser descartada para o licor negro de eucalipto, pois o valor agregado dos sais em relação ao licor é extremamente alto (30.00 a 100.00 US\$/kg) o que inviabiliza economicamente esta técnica.

6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O trabalho desenvolvido foi de grande importância por caracterizar o licor negro de eucalipto, por modelar e simular os evaporadores e caldeira na etapa de recuperação do licor além de estudar a redução da viscosidade do licor negro de eucalipto frente ao tratamento térmico ou à adição de sais específicos. Deve-se ressaltar que, os dados experimentais obtidos na caracterização e no estudo da redução da viscosidade não se encontram disponíveis na literatura até o presente trabalho. Outro ponto importante que deve ser enfatizado é que, a simulação da caldeira de recuperação para a queima do licor de eucalipto, também, não tem seus resultados publicados na literatura.

Pôde-se observar que a metodologia empregada no trabalho foi adequada, uma vez que, para se realizar a análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo “Kraft” é fundamental o conhecimento da caracterização do licor e das condições de seu processamento, bem como, a avaliação de técnicas para a redução de sua viscosidade.

Observou-se neste trabalho que o licor negro de eucalipto da Cenibra difere em vários aspectos dos demais licores por possuir teores mais elevados de sódio, potássio, cloro e lignina e menor massa molecular de lignina. Estas diferenças levam às alterações das variáveis de processo quando se utiliza o licor de eucalipto em substituição ao de pinho.

A alta concentração e baixa massa molecular de lignina encontrada no licor negro da Cenibra é explicada pela fácil deslignificação das madeiras de eucalipto “hardwood” e pelo alto teor de sódio presente no licor. É importante ressaltar que os íons sódio são responsáveis pela quebra da molécula de lignina e, por conseguinte, pela diminuição da sua massa molecular em soluções aquosas.

Em relação ao processamento do licor, propriamente dito, concluiu-se que as alterações nas variáveis de operação dos evaporadores são limitadas e que a unidade industrial da Cenibra opera nestes limites, assim sendo, não há flexibilidade do processo para mudanças nas variáveis de operação com o objetivo de aumentar a concentração de sólidos no licor.

Quanto à caldeira de recuperação, verificou-se que há um aumento de 10% na geração de vapor quando o licor passa de 72% para 100% na sua concentração de sólidos sem penalizar a razão de redução na caldeira de recuperação. Verificou-se também um aumento de 50°C da temperatura na região de redução e de 160°C na região de oxidação. Estes acréscimos proporcionam um aumento, de 62,7% para 68,9%, na eficiência da caldeira de recuperação. Verificou-se por meio da simulação da caldeira, que o programa PCFURN do simulador WinGEMS é deficiente nos seguintes aspectos, a saber:

- i) quanto à modelagem das reações de formação e de deposição dos fumos dentro da fornalha;
- ii) modelagem das emissões de gases contendo sódio, enxofre, potássio e cloro;
- iii) modelos para a determinação dos tamanhos das gotas do licor negro dentro da caldeira de recuperação.

Quanto à sensibilidade do licor negro de eucalipto frente as técnicas de redução de sua viscosidade para o seu processamento a altas concentrações de sólidos, observou-se que, a técnica de adição de sais deve ser descartada para o licor negro de eucalipto. Os resultados aqui obtidos para este licor não foram significativos sendo que, o valor agregado do sal em relação ao licor é extremamente alto (30.00 a 100.00 US\$/kg) o que inviabiliza economicamente esta técnica de redução de viscosidade. A adição de sais como KSCN provoca uma diminuição da temperatura de fusão do leito carbonizado diminuindo a eficiência térmica da caldeira de recuperação o que não é desejável.

Quanto ao tratamento térmico, também, observou-se que os resultados obtidos nesta técnica não foram significativos uma vez que, a redução da viscosidade do licor negro de eucalipto foi baixa, bem inferior ao licor negro de pinho. Esta baixa redução é explicada pela menor massa molecular de lignina presente no licor de eucalipto. Porém, para se descartar esta técnica, mais testes deverão ser realizados.

Para trabalhos posteriores, sugerem-se os seguintes tópicos:

- Aprimorar a metodologia para a determinação da massa molecular da lignina presente no licor. A técnica de cromatografia por exclusão de tamanho de alta resolução (GPC) mostrou-se eficiente, porém, para trabalhos futuros é interessante alterar a fase móvel, isto é, trocar o solvente tetraidrofurano (THF) para o dimetilformamida (DMF) este solvente não foi utilizado neste trabalho, devido à limitação do equipamento. Entretanto, é importante ressaltar que (Schmidl, Dong e Fricke, 1990) observaram que o solvente DMF é o mais apropriado para ser a fase móvel na avaliação da massa molecular de lignina “Kraft”.
- Caracterizar o licor negro de eucalipto de diversas procedências, isto é, analisar licores de unidades industriais diferentes (Ripasa, Suzano, Papel Simão, Champion, Riocell, entre outras), em diversas condições de polpeamento (variação do número Kappa) e de procedências de madeiras diversificadas (Eucaliptus Saligna, Eucaliptus Grandis, entre outros).
- Desenvolver modelos para a determinação das propriedades físicas do licor negro de eucalipto; na avaliação das reações de formação e de deposição dos fumos na fornalha e na quantificação das emissões dos gases contendo enxofre, sódio, potássio e cloro na caldeira de recuperação. Estes modelos serão de grande importância na análise da unidade de recuperação em trabalhos futuros.
- Estudar o comportamento reológico do licor negro de eucalipto à altas concentrações de sólidos além de realizar experimentos para a redução da viscosidade do licor. Quanto ao tratamento térmico, outros testes deverão ser realizados, bem como, novas técnicas para a redução da viscosidade deverão ser desenvolvidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEN, R.P., PATJA, P. e SJOSTROM, E., *Tappi Journal*, 62(11): 108, 1979.
- ASSUMPÇÃO, R.M.V. *et al.*, Propriedades de Engenharia do Licor Negro Sulfato de *Eucalyptus* spp., In: Congresso Latino-Americano de Celulose e Papel, 3, São Paulo, Vol. 3, p. 643-659, 1983.
- BALDUS, R. F. e EDWARDS L. L., Multiple-Effect Evaporation Systems for Kraft Black Liquor, *Tappi Journal*, 61(3): 75-78, 1978.
- BENNINGTON, C. P. J. e KEREKES, R. J. J., *Pulp and Paper Science*, 12(6): J181, 1986.
- BOLMSTEDT, U. e GUDMUNDSON, C., *Svensk Papperstidn.* 77(1): 27, 1974.
- BOLMSTEDT, U. e JERNQVIST, A., Simulation of the Steady-State and Dynamic Behaviour of Multiple Effect Evaporation Plants, Part I: Steady-State Simulation, *Computer Aided Design*, 8 (3): 142-148, 1976.
- BOLMSTEDT, U., Simulation of the Steady-State and Dynamic Behaviour of Multiple Effect Evaporation Plants, Part 2: Dynamic Behaviour, *Computer Aided Design*, 9 (1): 29-40, 1977.
- BONNE, M. T., "Recovery Enhancement Through Ultra High Solids", *Tappi Kraft Recovery Operations Short Course*, Tappi Press, Atlanta, p. 93, 1991.
- BONOMI, A., LIMA, A. F., PINTO, J. H. F. SANT'ANA, R. J., HOGHGREB, S., PARK, S. W. (eds), *Conservação de Energia na Indústria de Celulose e Papel. Manual de Recomendações. Volume I, IPT número 1628, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A, São Paulo, SP, 381 páginas, 1985.*
- BOX, G., HUNTER, W. e HUNTER, J., *Statistics for Experimenters*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1978.
- BRITT, K. W., *Handbook of Pulp and Paper Technology*. New York, Van Nostrand Reinhold. 537 páginas, 1964
- BUSNARDO, C.A., BENITES, E.P. e VIEIRA, V.S., *Caracterização dos Licores Pretos Fortes Oxidados Obtidos em Campanhas de Polpa Papel e Polpa Solúvel, Relatório Técnico Interno da Riocell, Guaíba RS, 1981.*
- CARDOSO, M e RAVAGNANI, S. P., Desenvolvimento de um Simulador para o Sistema de Evaporação Múltiplo Efeito, *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, São Paulo: 757-762, 1994.*
- CLAY, D. T. e GRACE, T.M., *Tappi Journal*, 67(2): 92, 1984.
- CONWAY, B. E., *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*, chap. 20, Elsevier, Canada, 1981.

- EDWARDS, L. L., SHIANG, N. T., DAMON, R. e STROTHMANN, B., Interantional Chemical Recovery Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, 1985.
- FRANK, H. S., e EVANS, M. W., Free Volume and Entropy in Condensed Systems, J. Chem. Phys., 13, 507, 1945.
- FRANK, H. S., e WEN, W. Y., Ion Solvent Interaction (III), Disc. Farad. Soc., 24, 133, 1957.
- FREDERICK, W. J., SACHS, D. G., GRADY, H. J. e GRACE, T. M., Tappi Journal, 63(4): 151, 1980.
- FRICKE, A. L. Physical Properties of Black Liquor: Summary Report-Phase I and II. DOE Report Nos. AC02-82CE50606 and FG02-85CE40740; University of Florida: Gainesville, FL, and University of Maine: Orono, ME, 1987.
- GESSNER, A. W., Chemical Engineering Progress, vol. 61, nº 2, 1965.
- GRACE, T. M., Solubility Limits in Black Liquor, Chem. Eng. in Pulp and Paper Technology, AIChE Symposium Series, volume 72, número 157, páginas: 73-82, 1976.
- GRACE, T. M., A Critical Review of Computer Modeling of Kraft Recovery Boilers, Tappi Journal, 79(7):182-190, 1996.
- GREEN, R. P. e HOUGH, G., Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Process. Alkaline Pulping Committe of the Pulp Manufacture, TAPPI PRESS, 3ª edição, Atlanta, pp. 1-35 and 45-56, 1992.
- GUDMUNDSON, C. *et al.*, Heat Transfer in Industrial Black Liquor Evaporator Plants - Part I. Svensk Papperstidning, 75(19), 773-783, 1972.
- GUPTA, P. R. e GORING, D. A. I., Can. J. Chem. 38:248, 1960.
- HARRISON, R. E., CHENG, P. J, CROWELL, B. A. e KETCHAM, E. A., Ultra-high-solids Evaporation of Black Liquor, TAPPI Journal, 71(2): 61-66, 1988.
- HAYNES, J., ADAMS, T. e EDWARDS, L., Engineering Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 355, 1988.
- HAYNES, J. B., ADAMS, T. N. e EDWARDS, L. L., Recovery Boiler Thermal Performance, Tappi Journal, 71(9):81-85, 1988.
- HERMANS, M. A. e GRACE, T. M., The Effect of Oxidation on Black Liquor Composition and Properties. Proc. TAPPI, Pulp. Conf. San Francisco, 575-578, 1984.
- HOUGH, G. W., Principles of Chemical Recover, in: Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes, J. Hough (ed.), Alkaline Pulping Committe of the Pulp Manufacture Division, TAPPI PRESS, 2ª edição, Salem, EUA, páginas 9-14, 1985.
- HYOTY, P. A e OJALA, S. T., High-Solids Balck Liquor Combustion, TAPPI Journal, vol. 71(1): 108-111, 1988.
- JOKINIEMI, J. K., PYYKONEN, J., MIKKANEN, P. e KAUPPINEN, E. I., Modeling Fume Formation and Deposition in Kraft Recovery Boilers, Tappi Journal, 79(7): 171-181, 1996.

- KAILA, J. e POLOWSKI, S., State of the Art Trends in Black Liquor Evaporator and Concentrator Technology, Anais do 30º Congresso Anual de Celulose e Papel, 675-684, 1997.
- KELLY, M. G. e EDWARDS, L. L., Two-Phase Flow and Heat Transfer in Rising Film Evaporators: A Distributed Parameter Model: AIChE Symposium Series, 80(232), 95-109.
- KIM, H., HILL, M. K. e FRICKE, A. L., Preparation of Kraft Lignin from Black Liquor, Tappi Journal, 70(12), 112-116, 1987.
- KIISKILA, E., Suom. Pat. Hak. (in Finnish), nº 854732, 1985.
- KORPIO, E. e VIRKOLA, N.E., The Effect of Cooking Variables and Wood Raw Material on the Properties of Black Liquor. trabalho apresentado no "Black Liquor Recovery Boiler Symposium, Helsinki, 31 de agosto e 01 de setembro, 1982.
- KRINGSTAD, K. P. e MORCK, R., *Holzforschung* 37(5): 237, 1983.
- KUPIDLOWSKI, S. C., CARDOSO, M., PASSOS, M. L. A. E CARAZZA, F. (1997). "Characterization of Eucalyptus Kraft Black Liquor", Anais do Fifth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components, Curitiba: 76-84 .
- LINDSTROM, T., *Colloid & Polymer Science*, 257(3): 277, 1979.
- MASSE, M. A., Thermal Analysis of Kraft Black Liquor, M. S. Thesis, University of Maine, Orono, 1984.
- MACDONALD, R. G. e FRANKLIN, J. N., *The Pulping of Wood*. vol. 1 (Pulp and Paper Manufacture). 2 ed. New York, McGraw-Hill, 1969.
- MCDONALD, K. L., TAPPI, vol. 60, nº12, 1977.
- MERRIAM, R. L., RICHARDSON, D.L., GRACE, T. M. e TAYLOR, M. L., Models Studies of Kraft Recovery Furnaces, AIChE Symposium Series, 76(200):99-112, 1986.
- MIKHAILOV, I. G. e Y. P. SYRNIKOV, The influence of Ions in the Structure of Water, *J. Struct. Chem.*, 1, 10, 1960.
- MILANOVA, E. e DORRIS, G.M., International Chemical Recovery Conference Proceedings, Atlanta, página 101, 1989.
- MORAIS, S. A. L., Contribuição ao Estudo Químico de Ligninas de Eucalyptus Grandis, Tese de Doutorado do Departamento de Química - ICEx da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, 1987.
- OBIAGA, T. I. e WAYMAN, M., *Svensk Papperstid.* 76(18): 699, 1973.
- PASSOS, M. L. e CARDOSO, M., Levantamento da Viabilidade Técnica do Uso de Secadores de Leito de Jorro Fluidizado na Recuperação do Licor Negro de Eucalipto. Projeto de Pesquisa "TEC 342/95", FAPEMIG, Belo Horizonte, MG, 1995.
- ROBINSON, M.L. e CLAY, D.T., *Chemical Engineering and Communication*, 43(4-6):225, 1986.

- RAMAMURTHY, P., A. S. MUJUMDAR, A. R. P. VAN HEININGEN, e G. J. KUBES, Concentration of Black Liquor to High Solids, *Tappi Journal*, 75, 195, 1992.
- ROBERTS, J. E., KHAN S. A. e SPONTAK R. J., Controlled Black Liquor Viscosity Reduction Through Salting-in, *AIChE Journal*, 42 (8), 2319, 1996.
- ROBERTS, J. E., SPONTAK R. J., JAMEEL H. e KHAN S. A., A Novel Approach to Black Liquor Viscosity Reduction Using Salt Additives, *tappi Journal*, 79, 167, 1996.
- RYDHOLM, S. A., *Pulping Processes*. New York, Interscience. 1269 páginas, 1967.
- RYHAM, R., A New Solution to Third Generation Chemical Recovery, *Int. Chem. Recovery Conf.*, Materials Park, OH, p.581, 1992.
- RYHAM, R. e S. NIKKANEN, High Solids Firing in Recovery Boilers, *Kraft Recovery Oper. Short Course*, Tappi Press, Atlanta, p. 233, 1992.
- SANDQUIST, K., Rheological Properties and Evaporation of Black Liquor at High Dry-Solids Contents, *Pulp and Paper Canada*, volume 84, número 2, páginas: 30-34, 1983.
- SARKANEN, K. V. e LUDWIG, C. H., *Lignins: Occurrence formation, Structure and Reactions*. New York, John Willey. 916 páginas, 1971.
- SARKANEN, S., TELLER, D. C., HALL, J. e MCCARTHY, J. L., *Macromolecules* 14: 426, 1981.
- SCHMIDL, W., DONG, D. e FRICKE, A. L., Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Kraft Lignins, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 197:21-30, 1990.
- SHEWCHUK, C. F., WAITE, S. J. e HINTON, R. A., A Practical User-Oriented Computer Program for Evaporator Analysis, *New Process Alternatives in the Forest Products Industries*, *AIChE Symposium Series*, vol. 76, nº 200: 143-147, 1980.
- SHIANG, N. T., *Mathematical Modelling and Simulation of Recovery Furnaces*, Ph.D. dissertation, Univ. of Idaho, Chemical Engineering Department, Moscow, ID, 1986.
- SHIANG, N. T. e EDWARDS, L. L., *AIChE Annual Meeting Proceedings*, AIChE, Boston, 1986.
- SHIANG, N. T. e EDWARDS, L. L., *Kraft Recovery Furnace Modeling and Simulation: Heat Transfer and Gas Flow*, *AIChE Symposium Series*, 81(246), 85-94, 1986.
- SMOOK, J. A., *Handbook for Pulp and Paper Technologists*, 2nd edn., Angus-Wilde, Vancouver, pp. 74-83 e 133-162, 1992.
- SODERHJELM, L., *Characterization of Kraft Black Liquor with Respect to Evaporation and Combustion*, relatório do "The Finnish Pulp and Paper Research Institute, Helsinki, 1988.
- SODERHJELM, L., *Factors Affecting the Viscosity of Strong Black Liquor*, *Appita Journal*, 41(5): 389-392, 1988.
- STELTZ, W. G. e SILVESTRI, G. J., *The formulation of Steam Properties for Digital Applications*, *Transactions of ASME*, 80 (4), 967-973, 1958.

- SYBERG, O. e WILD, N. W., Introduction to Process Simulation, Projeto da Divisão de Engenharia do Comitê de Simulação de Processos da TAPPI, TAPPI PRESS, Atlanta, Georgia, 1992.
- SZYMONSKI, K. A. e GRACE, T.M., Tappi Journal, 68(2):87-90, 1985.
- TAPPI, norma técnica T625 em-85, Analysis of Soda and Sulfate Black Liquor, 1990.
- TAPPI, norma técnica T650 om-89, Solids Content of Black Liquor, 1989.
- TAPPI, norma técnica T684 om-90, Gross Heating Value of Black Liquor, 1990.
- Tiu, C. e NGUYEN, K. L.; De Guzman, M., Non -Newtonian Behavior of Kraft Black Liquors. *Appita J.*, 46 (3), 203-206, 1993.
- ULOTH, V., RICHARDSON, B., HOGIKYAN, R. e HAYNES, J., Using a Recovery Boiler Computer Simulation to Evaluate Process Alternatives for Obtaining Incremental Recovery Capacity, *Tappi Journal*, 75(11): 137-147, 1992.
- VAKKILAINEN, E. K., PAJU, R. A. e KIISKILA, E., Effect of Current Trends on Recovery Boiler Construction and Design, *Anais do 30º Congresso Anual de Celulose e Papel*, 643-655, 1997.
- VENKATESH, V. e NGUYEN, X. N., Evaporation and Concentration of Black Liquor, in: *Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes*. J. Hough (ed.), Alkaline Pulping Committee of the Pulp Manufacture Division, TAPPI PRESS, 2º edição, Salem, EUA, páginas 15-85, 1985.
- WESSEL, R. A., PARKER, K. L. e VERRIL, C. L., Three Dimensional Kraft Recovery Furnace Model: Implementation and Results of Improved Black Liquor Combustion Models, *Tappi Journal*, 80(10):207-220, 1997.
- WHALEN, D. M., *Tappi Journal*, 58(5): 110, 1975.
- WHITE, W. B., JONHSON, S. M. e DANTZIG, G. B., Chemical Equilibrium in Complex Mixtures, *The Journal of Chemical Physics*, 28(5):751-755, 1958.
- WHITTY, K., BACKMAN R., FORSSÉN, M., HUPA, M., RAINIO, J. e SORVARI, V., Liquor to Liquor Differences in Combustion and Gasification Processes: Pyrolysis Behaviour and Char Reactivity, *JPPS (Journal of Pulp and Paper Science)*, 23(3):J119-J127, 1997.
- WIGHT, M. O., An Investigation of Black Liquor Rheology Versus Pulping Conditions. Ph.D. Dissertation, University of Maine, Orono, ME, 1985.
- ZAMAN, A. A. e FRICKE, A. L., Correlations for Viscosity of Kraft Black Liquors at Low Solids Concentrations, *AIChE Journal*. 40(1), 187-192, 1994.
- ZAMAN, A. A. e FRICKE, A. L., Newtonian Viscosity of Hight Solids Kraft Black Liquors: Effects of Temperature and Solids Concentration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33(nº 2), 428-435, 1994.

- ZAMAN, A. A. e FRICKE, A. L., Effects of Pulping Conditions and Black Liquor Composition on the Heat of Combustion of Slash Pine Black Liquor, *AIChE Symposium Series*, 91(307):154-161, 1995.
- ZAMAN, A. A. e FRICKE, A. L., Steady Shear Flow Properties of High Solids Kraft Black Liquors: Effects of Temperature, Solids Concentration, Lignin Molecular Weight and Shear Rate", *Chem. Eng. Commun.*, 139, 201-221, 1995.
- ZAMAN, A. A. e FRICKE, A. L., Kraft Black Liquor Rheological Behavior with Respect to Solids Concentration, Temperature and Shear Rate, *AIChE Symposium Series*, 91(307):162-171, 1995.
- ZAMAN, A. A. e FRICKE, A. L., Effects of Pulping Conditions and Black Liquor on Viscosity of Softwood Kraft Black Liquors: Predictive Models, *Tappi Journal*, 78(10):107-118, 1995.
- ZAMAN, A. A. e FRICKE, A. L., Effects of Pulping Variables on Enthalpy of Kraft Black Liquors: Empirical Predictive Models, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2438-2443, 1996.
- ZAMAN, A. A., TAVARES, S. A. e FRICKE, A. L., Studies on the Heat Capacity of Slash Pine Kraft Black Liquors: Effects of Temperature and Solids Concentration, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 266-271, 1996.

APÊNDICE 1 - RAZÃO ORGÂNICO/INORGÂNICO

Para determinar a razão de orgânico/inorgânico, utilizou-se o procedimento da norma técnica (Tappi, 1990 - T 625 cm-85. Este procedimento consiste em determinar a quantidade de cinzas sulfatadas através dos seguintes passos:

- Aquecimento brando do licor em uma mufla para secagem;
- Adição de gotas de ácido sulfúrico concentrado no licor seco;
- Aquecimento excessivo (temperatura $\cong 700^{\circ}\text{C}$) para a queima de toda a matéria orgânica.

A partir daí, as percentagens de matéria inorgânica e orgânica e a razão orgânico/inorgânico são calculadas da seguinte forma:

$$\% \text{ de cinzas sulfatadas (como NaOH)} = \frac{\text{massa das cinzas obtidas} \times 0,563 \times 100}{\text{massa total de sólidos do licor}} \quad (\text{A1.1})$$

$$\% \text{ de matéria orgânica} = 100 - \% \text{ de cinzas sulfatadas (como NaOH)} \quad (\text{A1.2})$$

$$\text{Razão orgânico/inorgânico} = \frac{\% \text{ de matéria orgânica}}{\% \text{ de cinzas sulfatadas}} \quad (\text{A1.3})$$

Para a determinação da razão orgânico/inorgânico, utilizou-se amostras de aproximadamente 1g de licor negro a 73% de sólidos.

APÊNDICE 2 - CONCENTRAÇÃO E MASSA MOLECULAR DA LIGNINA

Antes de se determinar a concentração e a massa molecular da lignina presente no licor negro, proveniente da polpação química de eucalipto, faz-se necessário precipitá-la conforme será descrito a seguir:

A2.1 - Precipitação da lignina

A fração de lignina contida no licor pode ser precipitada pela acidificação. Lignina “Kraft” tem sido obtida dos licores negros através da redução do pH com a adição de CO_2 , HCl ou H_2SO_4 , (Alen, Patja e Sjostrom, 1979); (Whalen, 1975); (Gupta e Goring, 1960); (Kringstad e Morck, 1983); (Sarkanen *et al.*, 1981); (Obiaga e Wayman, 1983) e (Lindstrom, 1979).

Por causa do rendimento da lignina utilizando CO_2 ser muito baixo, a precipitação ácida é comumente empregada para precipitar lignina do licor negro.

No presente trabalho obteve-se a lignina a partir do licor negro de eucalipto, através do método de precipitação desenvolvido por (Kim *et al.*, 1987), apresentado na Figura 3.1. Segundo a literatura, esse método de purificação da lignina é o mais eficiente, pois é a que recupera 79-85% em massa da lignina total, originalmente presente no licor e que obtém a lignina com menor índice de impurezas (1,5-2,5% em massa de impurezas).

A metodologia, proposta por Kim, consiste basicamente em quatro etapas, a saber:

1. Preparação do licor negro através da filtração para retirada de impurezas e partículas sólidas;
2. precipitação da lignina através da acidificação do licor com solução de ácido sulfúrico 1N até atingir um pH próximo de 2. Esta precipitação é intercalada com filtração e sucessivas lavagens com NaOH, água deionizada e pentano;

3. purificação da lignina obtida. Nessa etapa, a lignina é lavada com solução de hidróxido de sódio 1N e água deionizada para reduzir os componentes contendo enxofre. Purificação através da extração com pentano é realizada com a finalidade de eliminar os compostos orgânicos de baixo peso molecular;
4. secagem da lignina. Antes da extração com pentano é recomendada a secagem em liofilizador, entretanto secou-se a lignina com uma pistola de vácuo contendo clorofórmio.

Utilizou-se amostras de licor negro de eucalipto da unidade industrial da Cenibra a 16,4; 45 e 73% de sólidos e do licor a 70% de sólidos da unidade industrial da Bahia Sul para a precipitação da lignina (fragmentos reagidos provenientes das moléculas de lignina). Essas ligninas obtidas foram analisadas pela espectrometria de infravermelho e comparadas com os espectros encontrados na literatura para lignina “in situ” (moléculas de lignina encontradas nas árvores de eucalipto).

A análise dos espectros de absorção na região do infravermelho é muito utilizada pelos pesquisadores de lignina, para a caracterização dos constituintes da cadeia polimérica (tipos de ligações e grupos funcionais) e para a identificação e distinção dos diversos compostos provenientes da lignina.

A análise e a comparação dos espectros do material precipitado proveniente do licor negro com os da lignina “in situ”, permite verificar se o material trata-se de fragmentos reagidos provenientes das moléculas de lignina.

A2.2 - Concentração de lignina

Após a etapa de precipitação, determinou-se a concentração da lignina a partir da razão da massa de lignina precipitada sobre a massa da amostra inicial de licor negro.

$$\% \text{ de lignina precipitada} = \frac{\text{massa da lignina precipitada} * 0,98}{\text{massa total de sólidos no licor} * 0,82} * 100 \quad (\text{A2.1})$$

considerou-se para o cálculo da concentração que a lignina precipitada corresponde a 82% da lignina original no licor e que esta possui um grau de pureza de 98%, baseado nos dados do procedimento experimental realizado.

A2.3 - Massa molecular da lignina precipitada

Encontra-se na literatura vários procedimentos para a determinação da massa molecular da lignina “Kraft” presente no licor, entre eles podemos citar:

- Cromatografia por Exclusão de Tamanho de Alta Resolução (GPC) ou “size exclusion chromatography” (SEC).
- Espalhamento de Luz ou “Low Angle Laser Light Scattering (LALLS)”
- Osmometria ou “Vapor Pressure Osmometry (VPO)”

Segundo (Schmidl, Dong e Fricke, 1990), todas as três técnicas podem ser utilizadas para a determinação da massa molecular média de ligninas “Krafts”. Esses autores observaram as limitações em utilizar a técnica de espalhamento de luz e Osmometria e ressaltaram que a técnica de cromatografia por exclusão de tamanho de alta resolução é bastante apropriada para este tipo de avaliação. Outra informação importante mencionada é que a precisão da análise cromatográfica, depende da fase móvel utilizada. Segundo estes autores, o solvente dimetilformamida é o mais apropriado para ser a fase móvel para avaliação de massas moleculares de ligninas “Kraft”.

Para a determinação da massa molecular da lignina, utilizou-se um aparelho de cromatografia líquida de alta pressão HPLC (High Pressure Liquid Chromatography), veja Figura A2.1, com colunas de GPC (Gel Permeation Chromatography), tendo como fase móvel o tetraidrofurano (THF). A técnica para a determinação da massa molecular de polímeros, utilizando a cromatografia por exclusão de tamanho de alta resolução é apresentada a seguir:

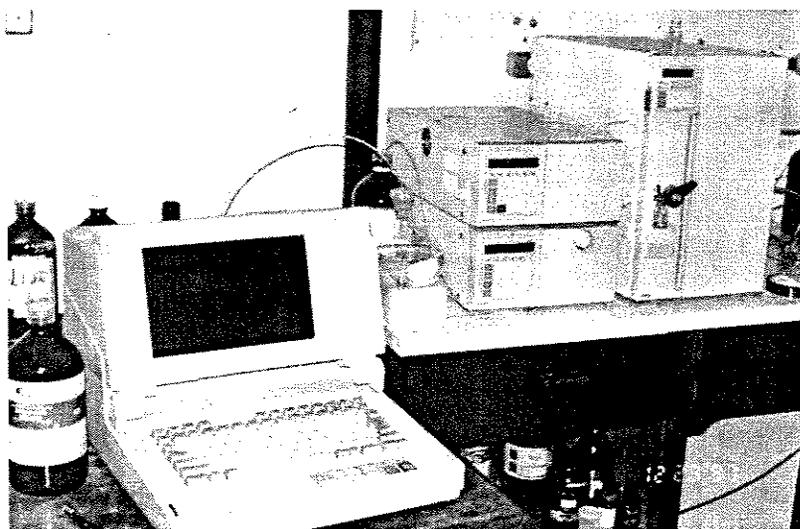


Figura A2.1 - Foto do equipamento de cromatografia líquida (HPLC)

A2.3.1 - Cromatografia por exclusão de tamanho de alta resolução (GPC)

A cromatografia por exclusão de tamanho de alta resolução é uma técnica muito utilizada na determinação de massas moleculares médias para materiais poliméricos, os quais apresentam-se sempre com uma distribuição de tamanhos moleculares, com exceção de algumas macromoléculas biológicas. Nesta técnica, a separação das substâncias se processa com base no volume hidrodinâmico das moléculas, não havendo interações químicas ou eletroquímicas entre a fase estacionária, a fase móvel e as substâncias a serem separadas. A coluna é preenchida com um sólido inerte, o qual apresenta uma determinada distribuição de poros, através deste meio sólido é bombeada a solução contendo as substâncias a serem analisadas. Moléculas maiores que o tamanho limite de exclusão, não conseguirão penetrar nos poros e serão arrastadas pela fase móvel. Estas moléculas terão menor tempo de residência na coluna. Moléculas menores do que o tamanho limite de exclusão conseguirão penetrar no meio poroso até uma dada distância denominada de limite de permeação. Quanto menores as moléculas, maior será este limite de permeação e, portanto, maior será o tempo de residência destas moléculas na coluna (tempo de eluição).

Cada tipo de coluna opera com um solvente específico e possui uma determinada faixa para o limite de exclusão correspondendo a uma faixa característica de massas moleculares associadas às moléculas que serão separadas, conforme visto na Figura A2.2.

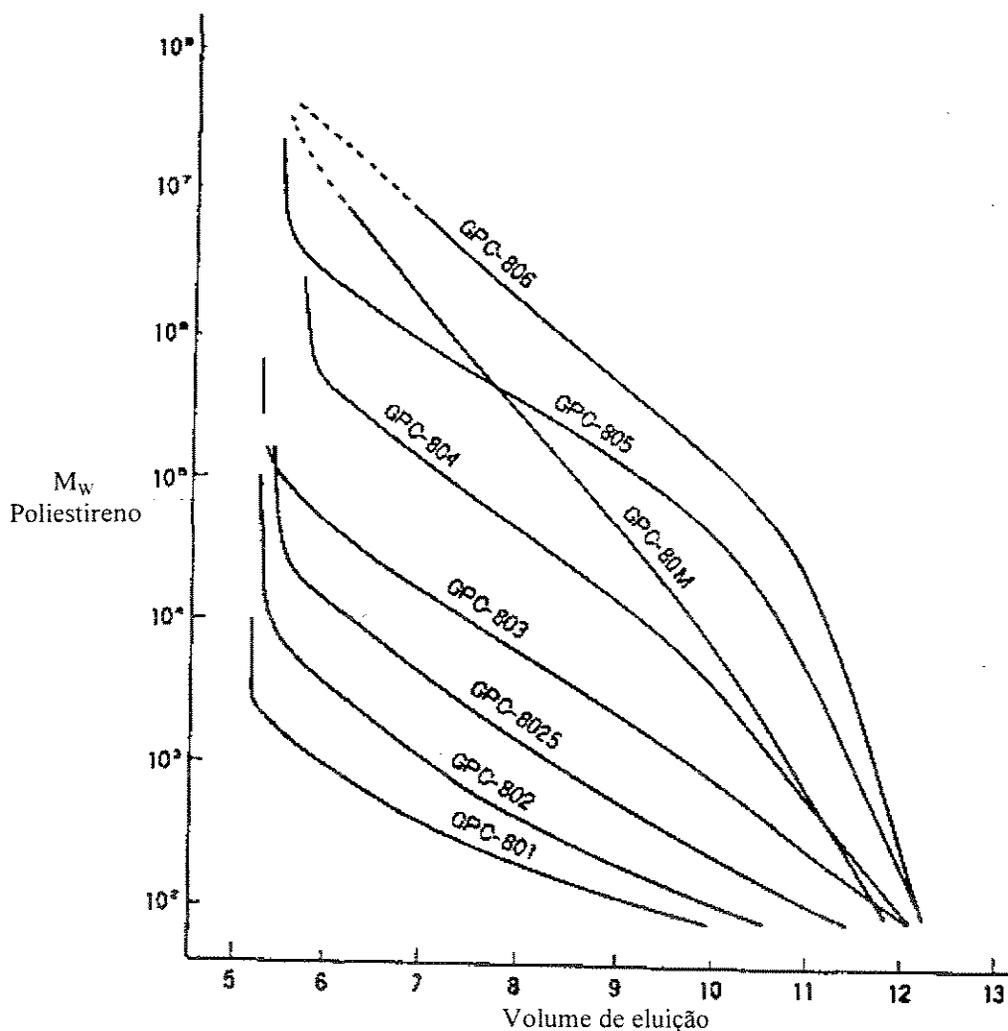


Figura A2.2 - Exemplos de curva de calibração para colunas do tipo Shim-pack GPC-800

Estas colunas podem, ainda, ser acopladas em série, possibilitando a ampliação da sua faixa de separação.

O cálculo da massa molecular média de uma dada substância é realizado via um “software” acoplado ao aparelho, o qual converte o tempo de eluição da substância separada em massa molecular. Esta conversão é realizada através da comparação da curva de eluição da

amostra com a curva de calibração do aparelho obtida com os padrões de massa molecular conhecida.

Para isto, é necessário que estes padrões e a substância, que se deseja separar, tenham estruturas químicas semelhantes, de preferência formadas pela mesma unidade monomérica.

Existem três maneiras de se expressar a massa molecular média das substâncias, quais sejam:

$$M_w = \frac{\sum M_i H_i}{\sum H_i} \quad (\text{A2.2})$$

$$M_z = \frac{\sum M_i^2 H_i}{\sum M_i H_i} \quad (\text{A2.3})$$

$$M_n = \frac{\sum H_i}{\sum \left(\frac{H_i}{M_i} \right)} \quad (\text{A2.4})$$

onde: H_i é a altura do pico relativo à massa molecular i

M_i é a massa molecular i

Nota-se, pela equação (A2.2), que o valor de M_w é influenciado pelo número de moléculas da substância presente na amostra. Já o valor de M_z é mais sensível às moléculas de maior massa molecular, conforme visto na definição (A2.3). O valor de M_n representa a média ponderada.

Outro parâmetro importante a ser determinado nesta análise é o grau de dispersão ou polidispersão da distribuição das massas moleculares, expresso por:

$$\text{grau de polidispersão} = \frac{M_z}{M_w} \text{ ou } \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{A2.5})$$

Para as análises de massa molecular em GPC da lignina proveniente do licor negro, a escolha de um padrão adequado é mais difícil devido à grande variação dos tipos de moléculas e dos grupos funcionais ligados a estas. No presente trabalho, utilizaram-se três colunas da marca Shimadzu: uma GPC-802 e duas GPC-803. Os cromatogramas da lignina presente no licor

negro, obtidos a uma temperatura de 45°C, foram comparados com padrões de poliestireno contendo as seguintes massas moleculares: 2500, 5000, 9000, 17500, 30000 e 50000 e 382000.

A determinação das massas moleculares das amostras de lignina foram realizadas através da extrapolação da curva de calibração construída a partir do cromatograma do padrão de poliestireno.

APÊNDICE 3 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO LICOR NEGRO DE EUCALIPTO

A3.1 - Poder calorífico

A determinação do poder calorífico foi baseado na norma da (TAPPI, 1990 - T684 om-90. Este método determina o calor de combustão do licor negro proveniente do processo Kraft, contendo 45% ou mais de sólidos secos.

O valor do poder calorífico é definido como o valor de combustão produzido pela completa oxidação da amostra do licor dentro da bomba calorimétrica adiabática de oxigênio com toda a água dentro dos produtos de combustão na forma líquida. Correção é aplicada dentro do cálculo do valor do poder calorífico para a formação dos ácidos nítricos e sulfúricos durante a queima da amostra.

Completa combustão para licores diluídos é assegurada através do uso de combustível auxiliar, ácido benzóico, fazendo com que a amostra ignore-se completamente mesmo com baixo teor de sólidos.

Os produtos de combustão dentro da caldeira de recuperação são diferentes dos produtos da bomba calorimétrica por causa da atmosfera de redução existente dentro da fornalha. Sendo assim, a correção do calor de reação baseado na análise elementar do licor deve ser feita. Esta correção é descrita dentro da norma "Recovery Boiler Test Procedure Short Form" da TAPPI Steam and Power Committe Techinal Information Sheet.

A medida precisa do poder calorífico do licor negro é essencial para a determinação dos balanços de massa e energia e da eficiência operacional das caldeiras de recuperação.

A3.1.1 - Determinação do poder calorífico

Foi determinado na bomba calorimétrica Parr, disponível no Departamento de Engenharia Química da UFMG, em função da composição do licor. O princípio de funcionamento deste aparelho baseia-se na medida da quantidade de energia por unidade de massa requerida para a combustão da amostra de licor, após a adição de oxigênio. Este calor de combustão por unidade de massa da amostra, ΔH_{medido} pode ser convertido no poder calorífico do licor (base seca), ΔH_{SS} (energia por massa de sólido seco), desde que tenha-se determinado a concentração de sólido seco na amostra do licor, X (fração mássica de sólidos secos no licor):

$$\Delta H_{SS} = \frac{\Delta H_{medido}}{X} \quad (A3.1)$$

A3.1.2 - Parte Experimental

A calibração, os procedimentos e os cálculos desenvolvidos para a determinação do poder calorífico encontram-se detalhados na norma TAPPI-T684 om-90 “Gross Heating value of black liquor”. A seguir apresenta-se uma breve descrição da avaliação do poder calorífico do licor negro proveniente da Cenibra.

A calibração do equipamento foi executada com amostras de ácido benzóico. Três experimentos foram realizados, os dois primeiros com amostras de licor a 73% (concentração de sólido seco) e o último com uma amostra a 45% de sólido seco. Nos experimentos adicionou-se ácido benzóico no licor para auxiliar a combustão, de acordo com a Tabela A3.1.

Tabela A3.1 - Quantidades de licor e ácido benzóico utilizadas na determinação do poder calorífico do licor negro, (TAPPI, 1990-T684 om-90)

% de sólidos no licor	massa de licor, g	massa - ácido benzóico, g
+ 65	1,0 - 1,4	0,65 - 0,75
60 - 65	1,0 - 1,4	0,67 - 0,77
55 - 60	1,0 - 1,4	0,70 - 0,80
50 - 55	1,0 - 1,4	0,72 - 0,82
45 - 50	0,9 - 1,3	0,74 - 0,84

Calculou-se o poder calorífico através da seguinte equação:

$$\Delta H_{medido} = \frac{(t \times W) - e_2 - e_3}{g_s} \quad (A3.2)$$

onde: ΔH_{medido} = valor do poder calorífico para a amostra de licor negro.

t = variação da temperatura da água contida na bomba calorimétrica, isto é, temperatura da água antes e após a combustão do licor.

W = fator relativo a bomba calorimétrica, obtido através da calibração do equipamento com ácido benzóico. O cálculo de W encontra-se na norma técnica (TAPPI, 1990 - T684, om-90).

g_s = massa de amostra do licor, g

e_2 = correção para a queima do arame responsável pela ignição do licor na bomba calorimétrica

e_3 = correção devido à eliminação do calor gerado pela combustão do ácido benzóico.

A3.2 - Viscosidade do licor

Utilizou-se os viscosímetros rotativos, da série 98936 da Cole-Parmer, modelos E-98936-00 e E-98936-20 para a medida da viscosidade aparente do licor negro. Estes aparelhos medem a viscosidade através da imersão e rotação de um cilindro "Spindle" no fluido a ser analisado.

Licor negro mais diluído (abaixo de 50% de sólidos secos e em várias temperaturas) e portanto menos viscoso, foi analisado pelo modelo E-98936-00. Este aparelho contém 8 cilindros e trabalha com velocidades de 0,3; 0,6; 1,5; 3; 6; 12; 30 e 60 rotações por minuto. Através da combinação dos cilindros com as velocidades pode-se determinar a viscosidade dos fluidos na faixa de 1 a 900.000 centipoises. Para licores mais concentrados utilizou-se o modelo E-98936-20. Neste aparelho, os cilindros giram a uma velocidade constante de 0,5; 1; 2,5; 5,0; 10; 20; 50 e 100 rpm, determinando a viscosidade dos fluidos na faixa de 3 a 90.000 poise.

Os viscosímetros foram utilizados nos seguintes testes:

- Mapeamento do comportamento reológico do licor, isto é a determinação da viscosidade do licor em função da taxa de deformação, temperatura e porcentagem de sólidos no licor.
- Testes para verificar a sensibilidade do licor negro de eucalipto frente as novas tecnologias de processamento do licor a altas porcentagens de sólidos. Isto é, a determinação da viscosidade antes e após o craqueamento térmico e a adição de sais no licor.

APÊNDICE 4 - CORRELAÇÕES MATEMÁTICAS PARA O CÁLCULO DOS EVAPORADORES

A4.1 - Nomenclatura referente ao Apêndice 4

A_m = área de transferência de calor referida ao diâmetro médio dos tubos no evaporador, [L^2]

$bound_1$ = nas relações de Gudmundson, variável para cálculo do coeficiente global de transferência de calor para o evaporador limpo, [-]

$bound_2$ = nas relações de Gudmundson, variável que delimita a região inferior de fluxo de transferência de calor, [-]

C = nas relações de Gudmundson, variável que corrige o coeficiente global de transferência de calor para o evaporador limpo, [-]

C_{eff} = nas relações de Gudmundson, fator que considera o efeito do superaquecimento da solução, [-]

C_f = nas relações de Gudmundson, fator que considera o efeito da vazão em massa de solução e da temperatura de alimentação da solução, [-]

Cp_m = calor específico da solução na entrada do elemento de aquecimento, [$L^2 T^2 \theta$]

Cp_{out} = calor específico da solução na saída do elemento de aquecimento, [$L^2 T^2 \theta$]

Cp_m = calor específico da solução no interior do elemento de aquecimento, [$L^2 T^2 \theta$]

C_{sub} = nas relações de Gudmundson, variável que considera o efeito subresfriamento, [-]

C_i = nas relações de Gudmundson, variável que considera o efeito do ponto de ebulição da solução na câmara de vapor do evaporador, [-]

D_e = diâmetro externo dos tubos, [L]

D_i = diâmetro interno dos tubos, [L]

h_{conds} = entalpia específica do condensado na saída de um equipamento, [$L^2 T^2$]

h_{tot} = nas relações de Gudmundson, coeficiente global de transferência de calor para evaporador limpo, $[T^3 \theta^{-1}]$

h_{vap} = entalpia específica do vapor, $[L^2 T^{-2} \theta]$

h_{vape} = entalpia específica do vapor na entrada de um equipamento, $[L^2 T^{-2} \theta]$

L_t = comprimento dos tubos, $[L]$

M_{conds} = vazão em massa de condensado na entrada de um elemento de aquecimento, $[M T^{-1}]$

M_{solaq} = vazão em massa de solução no elemento de aquecimento, $[M T^{-1}]$

M_{vape} = vazão em massa de vapor na entrada de um elemento de aquecimento, $[M T^{-1}]$

Pr_m = número de Prandtl médio no elemento de aquecimento, $[-]$

q = nas relações de Gudmundson, fluxo de calor recebido pela solução no evaporador, $[M T^{-3}]$

q_r = nas relações de Gudmundson, fluxo de calor cedido pelo vapor condensante no evaporador, $[M T^{-3}]$

T_{boil} = nas relações de Gudmundson, temperatura de ebulição da solução na câmara de vapor do evaporador, $[\theta]$

T_{in} = temperatura de solução na entrada do elemento de aquecimento, $[\theta]$

T_{max} = nas relações de Gudmundson, temperatura máxima atingida pela solução no interior do evaporador, $[\theta]$

T_{sub} = nas relações de Gudmundson, nível de subresfriamento da solução na entrada do evaporador, $[\theta]$

T_{vap} = temperatura do vapor no elemento de aquecimento, $[\theta]$

T_{vapsat} = temperatura de saturação do vapor no elemento de aquecimento, $[\theta]$

U_{extap} = coeficiente global de transferência de calor referido à área externa e à diferença aparente de temperatura, $[M T^{-3} \theta^{-1}]$

Z = variável utilizada nas relações de Gudmundson, $[-]$

α = nas relações de Gudmundson, coeficiente de transferência de calor calculado pela relação de Dittus-Boelter, $[M T^{-3} \theta^{-1}]$

α_i = nas relações de Gudmundson, fator de incrustação nos tubos, $[M^{-1} T^3 \theta]$

ΔT = diferença de temperatura, $[\theta]$

ΔT_{max} = diferença de temperatura máxima, $[\theta]$

Δq = nas relações de Gudmundson, acréscimo fictício de fluxo de vapor devido ao efeito de reevaporação na entrada de vapor, $[M T^3]$

δ_i = nas relações de Gudmundson, espessura dos tubos, $[L]$

λ_m = coeficiente de condutividade térmica médio da solução no elemento de aquecimento, $[M L T^3 \theta^{-1}]$

λ_i = nas relações de Gudmundson, coeficiente de condutividade térmica do tubo, $[M L T^3 \theta]$

μ_m = viscosidade dinâmica da solução de entrada no elemento de aquecimento, $[L^2 T^{-1}]$

μ_m = viscosidade dinâmica média da solução no elemento de aquecimento, $[L^2 T^{-1}]$

μ_{out} = viscosidade dinâmica da solução de saída na temperatura da parede do tubo, $[L^2 T^{-1}]$

A4.2 - Cálculo do coeficiente global de transferência de calor

Apresenta-se a seguir o equacionamento de Gudmundson obtido para unidades industriais de concentração de licor negro (Processo Sulfato), admitida a não formação de espuma. As Tabelas A4.1 e A4.2 apresentam o domínio em que foram realizados os ensaios laboratoriais e industriais. Fora desse domínio as equações devem ser aceitas com reserva. As equações apresentadas tem incerteza de ± 15 segundo Gudmundson.

Tabela A4.1 - Faixa de variação dos parâmetros para as medições na planta piloto

Parâmetro	com espuma		sem espuma	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
q (W/m^2)	500	60000	500	60000
F ($kg/s.m^2$)	10	200	10	120
T_{boil} ($^{\circ}C$)	60	100	50	100
μ_m (C_p)	0,3	4	0,3	60
T_{sub} ($^{\circ}C$)	-15	15	-15	45

Tabela A4.2 - Faixa de variação dos parâmetros para as medições em plantas industriais

Parâmetro	com espuma		sem espuma	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
q (W/m ²)	6000	11000	4000	13000
F (kg/s.m ²)	10	30	10	50
T_{boil} (°C)	65	95	60	135
μ_m (C _p)	1	2	1,5	60
T_{sub} (°C)	-5	6	-20	30

Determina-se inicialmente a máxima temperatura atingida na solução no interior dos tubos:

$$T_{max} = T_{boil} + \Delta T_{max} \quad (A4.1)$$

onde,

$$\Delta T_{max} = 15 + (0,12 - 0,001T_{boil})F + (3 - 0,025T_{boil}) \ln \mu_{m_{cp}} - 0,12T_{boil} \quad (A4.2)$$

$$\mu_m = \frac{(\mu_{in} + \mu_{out})}{2} \quad (A4.3)$$

$$F = \frac{4M_{soluq}}{N_i \pi D_i^2} \quad (A4.4)$$

O grau de subresfriamento da solução na entrada do vapor é definido por:

$$T_{sub} = T_{max} - T_{in} \quad (A4.5)$$

Quando $T_{sub} < 0$, define-se contrariamente o grau de superaquecimento da solução na entrada do evaporador:

$$T_{sub} = T_{in} - T_{max} \quad (A4.6)$$

O fluxo de calor transferido do vapor condensante para a solução:

$$q_r = \frac{[(M_{vape} h_{vape} - M_{conds} h_{conds})(1 - P)]}{A_m} \quad (A4.7)$$

$$A_m = N_i \pi \frac{(D_e + D_i)}{2} L_i \quad (A4.8)$$

Quando $T_{sub} > 0$ utiliza-se:

$$q = q_r \tag{A4.9}$$

Quando $T_{sub} < 0$, ou seja, quando a solução reevapora (“flash”) na entrada do evaporador, o que se verifica é uma alteração no coeficiente de transferência de calor como resultado desse efeito.

A forma encontrada para considerar isso foi criar artificialmente um fluxo de calor que equivalessse ao resultado produzido pela reevaporação da solução. Ou seja:

$$q = q_r + \Delta q \tag{A4.10}$$

onde,

$$\Delta q = \frac{[T_{sub} C_{p_m} M_{soluq} C_{eff}]}{A_m} \tag{A4.11}$$

Na equação anterior C_{eff} é definido por Gudmundson como um fator de ajuste, que relaciona o efeito da reevaporação com aquele provocado por um incremento no fluxo de calor. Nos ensaios experimentais determinou-se $C_{eff} = 0,61$.

A magnitude de q deve ser agora comparada com o seguinte parâmetro:

$$bound_2 = 4300 + 100 \ln \mu_m - 14T_{boil} \tag{A4.12}$$

A equação acima é válida para $\mu_m \leq 1$ cp. Caso contrário, deve-se adotar:

$$bound_2 = 4300 - 14T_{boil} \tag{A4.13}$$

Equacionamento para $Q \geq bound_2$

O coeficiente global de transferência de calor é dado por:

$$h_{tot} = 0,981C(0,2334q - 0,1006 * 10^{-4} q^2 + 0,1362 * 10^{-9} q^3) \tag{A4.14}$$

A equação anterior vale para $q \leq 20.000$ W/(m² 0C). Para $q > 20.000$ W/(m² 0C), deve-se adotar artificialmente na equação de h_{tot} $q = 20.000$ W/m² 0C.

A equação h_{tot} evidencia o principal fator na determinação de h_{tot} , que é o fluxo de calor transferido para a solução. O parâmetro C é um fator de correção, dado por:

$$C = C_\mu \cdot C_r \cdot C_f \tag{A4.15}$$

C_μ considera o efeito da viscosidade na solução. Para $\mu_m \leq 15$ cp:

$$C_\mu = 1 - 0,07858 \cdot \mu_m + 0,002735 \mu_m^2 - 0,1092 \cdot 10^{-4} \mu_m^3 \quad (\text{A4.16})$$

Para $\mu_m \geq 15$ cp,

$$C_\mu = 1,576 - 0,095 \ln \mu_m \quad (\text{A4.17})$$

C_t considera o efeito da temperatura de ebulição da solução na câmara de descarga:

$$C_t = -1,02 + 0,0476 T_{boil} - 0,364 \cdot 10^{-3} T_{boil}^2 + 0,946 \cdot 10^{-6} T_{boil}^3 \quad (\text{A4.18})$$

C_f considera concomitantemente o efeito da velocidade mássica da solução e temperatura de alimentação da solução (ou seja, subresfriamento ou superaquecimento da solução).

$$C_f = Z + (-0,0515 + 0,0505Z)F \quad (\text{A4.19})$$

Para $T_{sub} \geq 0$, o valor de Z é:

$$Z = 1 + 0,01 \operatorname{tgh} \left[\frac{(q - bound_1)}{21800} \right] T_{sub}^{0,4} \quad (\text{A4.20})$$

onde, para $\mu_m \geq 1$ cp:

$$bound_1 = 19500 + 2000 \ln \mu_m - 95 T_{boil} \quad (\text{A4.21})$$

Para $\mu_m < 1$ cp:

$$bound_1 = 19500 - 95 T_{boil} \quad (\text{A4.22})$$

Para $T_{sub} < 0$, $Z = 1$.

A4.2.1 - Equacionamento para $q < bound_2$

Esse é o caso em que o fluxo de calor é extremamente pequeno. O aquecimento toma por referência o caso em que o fluxo de calor tende a zero. Nesse caso o coeficiente de transferência de calor por convecção do lado da solução pode ser calculado pela equação de Dittus-Boelter, admitido o escoamento turbulento:

$$\alpha = \frac{0,023 \operatorname{Re}_m^{0,8} \operatorname{Pr}_m^{0,4} \lambda_m}{D_i} \quad (\text{A4.23})$$

onde,

$$\text{Re}_m = \frac{4M_{solaq}}{\pi D_i \mu_m N_i} \quad (\text{A4.24})$$

$$\text{Pr}_m = \frac{c p_m \mu_m}{\lambda_m} \quad (\text{A4.25})$$

As propriedades médias da fase líquida:

$$Cp_m = \frac{(Cp_m + Cp_{out})}{2} \quad (\text{A4.26})$$

$$\mu_m = \frac{(\mu_m + \mu_{out})}{2} \quad (\text{A4.27})$$

$$\lambda_m = \frac{(\lambda_m + \lambda_{out})}{2} \quad (\text{A4.28})$$

Seja agora o valor do coeficiente global de transferência de calor para $q = bound_2$, conforme calculado pela equação h_{tot} :

$$h_{bound} = h_{tot}(bound_2) \quad (\text{A4.29})$$

Desprezando as resistências térmicas do filme condensante e da parede do tubo no caso de $q = 0$, e fazendo uma interpolação linear entre valores de α e h_{bound} , a nova expressão de h_{tot} fica:

$$h_{tot} = \left[\frac{\alpha + (h_{bound} - \alpha)q}{bound_2} \right] C_{sub} \quad (\text{A4.30})$$

O fator de correção C_{sub} considera o efeito favorável do subresfriamento da solução na entrada do evaporador.

$$C_{sub} = 1 + 0,04 T_{sub} \left[\frac{(bound_2 - q)}{bound_2} \right]^2 \quad (\text{A4.31})$$

Para:

$$T_{sub} < 0, \quad C_{sub} = 1 \quad (\text{A4.32})$$

O cálculo de h_{tot} é baseado em tubos com espessura e material especificados, e tubos destituídos de incrustação quer do lado interno, quer do lado externo. Para espessuras e materiais diferentes, e admitindo a possibilidade de incrustação, a correção é:

$$h_{tot} = \frac{h_{tot}}{\left\{ 1 - \left[(1 / 5840) - \left(\frac{\delta_i}{\lambda_i} \right) - \left(\frac{1}{\alpha_i} \right) \right] h_{tot} \right\}} \quad (A4.33)$$

Os valores de h_{tot} e q usados na formulação de Gudmundson, desprezam a diferença entre D_e e D_i para efeito de cálculo de h_{tot} e q . Para relacionar h_{tot} com U_{extap} será aqui admitido um diâmetro médio:

$$U_{extap} = h_{tot} \frac{(D_e + D_i)}{2D_e} \quad (A4.34)$$

A4.3 - Propriedades termodinâmicas do vapor d'água e condensado

A4.3.1 - A entalpia específica é calculada pela equação:

$$h_{vap} = \left\{ \begin{array}{l} \left\{ P_{vap,am} [A - 2\tau\alpha(1 + \beta)] + \lambda_1\mu_1 + \lambda_2\mu_2 + \lambda_3\mu_3 \right\} Q \\ + L\tau^{-1} + \frac{1}{2} M\tau^{-2} - N \ln \tau + W + h''' \end{array} \right\} * 2326 * U \quad (A4.35)$$

onde,

$$\lambda_1 = B_0^2 \tau^2 (3\delta - F\tau) - 2\delta\tau^3 B_0\gamma \quad (A4.36)$$

$$\lambda_2 = B_0^4 \tau^{-1} (4\epsilon - 2H\tau^2) - 4\epsilon B_0^3\gamma \quad (A4.37)$$

$$\lambda_3 = -B_0^{19} \tau^{-1} \left[13\rho - 24K(10^{-19} \tau)^{24} \right] + 13\rho B_0^{12}\gamma \quad (A4.38)$$

$$\tau = (K'' + T_{vap})^{-1} \quad (A4.39)$$

$$\alpha = BC^{D\tau} \quad (A4.40)$$

$$\beta = D(\ln C)\tau^2 \quad (A4.41)$$

$$\gamma = \alpha(1 + 2\beta) \quad (A4.42)$$

$$\delta = E - F\tau \quad (\text{A4.43})$$

$$\varepsilon = G - H\tau^2 \quad (\text{A4.44})$$

$$\rho = J - K(10^3\tau)^{24} \quad (\text{A4.45})$$

$$B_0 = A - \tau\alpha \quad (\text{A4.46})$$

$$\mu_1 = \frac{P_{vap,atm}^2}{2} \quad (\text{A4.47})$$

$$\mu_2 = \frac{(\tau P_{vap,atm})^4}{4} \quad (\text{A4.48})$$

$$\mu_3 = \frac{(\tau P_{vap,atm})^{13}}{13} \quad (\text{A4.49})$$

$$A = 1,89 \quad (\text{A4.50})$$

$$B = 2641,62 \quad (\text{A4.51})$$

$$C = 10 \quad (\text{A4.52})$$

$$D = 80870 \quad (\text{A4.53})$$

$$E = 82,546 \quad (\text{A4.54})$$

$$F = 1,6246 * 10^5 \quad (\text{A4.55})$$

$$G = 0,21828 \quad (\text{A4.56})$$

$$H = 1,2697 * 10^5 \quad (\text{A4.57})$$

$$J = 3,635 * 10^{-4} \quad (\text{A4.58})$$

$$K = 6,768 * 10^{-3} \quad (\text{A4.59})$$

$$L = 1,4720 \quad (\text{A4.60})$$

$$M = 7,5566 * 10^{-4} \quad (\text{A4.61})$$

$$N = 47,8365 \quad (\text{A4.62})$$

$$Q = 0,101325 \quad (\text{A4.63})$$

$$R = 4,55504 \quad (\text{A4.64})$$

$$U = 0,43 \quad (\text{A4.65})$$

$$W = -698,65 \quad (\text{A4.66})$$

$$Y = 0,0160185 \quad (\text{A4.67})$$

$$h'' = 2502,36 \quad (\text{A4.68})$$

$$K'' = 273,16 \quad (A4.69)$$

$P_{vap_{atm}}$: Pressão do vapor d'água em atmosferas internacionais.

$$P_{vap_{atm}} = \frac{P_{vap}}{1,013 * 10^5} \quad (A4.70)$$

A4.3.2 - Cálculo do volume específico do vapor

$$W_{ap} = \left[\frac{(R / P_{vap_{atm}} \tau) + B + B^2 \tau^2 \delta P_{vap_{atm}}}{+ B^4 (\tau P_{vap_{atm}})^8 \varepsilon - B^{13} (\tau P_{vap_{atm}})^{12} \rho} \right] * 0,06242 * Y \text{ (m}^3 \text{ /kg)} \quad (A4.71)$$

A4.3.3 - Cálculo da temperatura de saturação no equilíbrio líquido-vapor

Para $1380 \leq P_{vap} < 3,10 \cdot 10^6 \text{ Pa}$:

$$T_{vap} = \sum_{i=1}^8 A_i \left[\ln(10 P_{vap_{psia}}) \right]^i \quad (^\circ\text{C}) \quad (A4.72)$$

onde:

$$A_0 = 35,157890 \quad (A4.73)$$

$$A_1 = 24,592588 \quad (A4.74)$$

$$A_2 = 2,1182069 \quad (A4.75)$$

$$A_3 = -0,34144740 \quad (A4.76)$$

$$A_4 = 0,15741642 \quad (A4.77)$$

$$A_5 = -0,031329585 \quad (A4.78)$$

$$A_6 = 0,0038658282 \quad (A4.79)$$

$$A_7 = -0,00024901784 \quad (A4.80)$$

$$A_8 = 6,8401559 * 10^{-6} \quad (A4.81)$$

$P_{vap_{psia}}$: Pressão do vapor d'água em libra força/polegada².

$$P_{vap_{psia}} = P_{vap} 6,8947.103 \quad (\text{Pa}) \quad (A4.82)$$

Para $3,10.106 < P_{vap} < 2,21.107$ Pa vale para a equação:

$$T_{vapst} = \frac{\left\{ \left[\sum_{i=1}^5 B_i (\ln P_p)^i \right] - 32 \right\}}{1,8} \quad (^\circ\text{C}) \quad (\text{A4.83})$$

onde,

$$B_0 = 11545,164 \quad (\text{A4.84})$$

$$B_1 = -8386,0182 \quad (\text{A4.85})$$

$$B_2 = 2477,7661 \quad (\text{A4.86})$$

$$B_3 = -363,44271 \quad (\text{A4.87})$$

$$B_4 = 26,690978 \quad (\text{A4.88})$$

$$B_5 = -0,78073813 \quad (\text{A4.89})$$

A4.3.4 - Cálculo da pressão de saturação para equilíbrio líquido-vapor

Para $10 < T_{vap} < 93,3^\circ\text{C}$:

$$\log_{10} \left[P_{crit} / P_{vapst} \right] = \frac{X}{T_{vap_{kel}}} \left[\frac{(A + BX + CX^3)}{(1 + DX)} \right] \quad (\text{A4.90})$$

onde,

$$A = 3,2437814 \quad (\text{A4.91})$$

$$B = 5,86826 * 10^{-8} \quad (\text{A4.92})$$

$$C = 1,1702379 * 10^{-8} \quad (\text{A4.93})$$

$$D = 2,1878462 * 10^{-8} \quad (\text{A4.94})$$

$$X = T_{crit_{kel}} - T_{vap_{kel}} \quad (\text{A4.95})$$

$T_{crit_{kel}}$: Temperatura crítica do vapor d'água

$$T_{crit_{kel}} = 647,27 \text{ (K)}$$

$T_{vap_{kel}}$: Temperatura do vapor d'água em K

$$T_{vap_{kel}} = T_{vap} + 273,15$$

P_{crit} : Pressão crítica em Pa

$$P_{crit} = 2,21 \times 10^7 \text{ (Pa)}$$

Para $93,3 < T_{vap} < 373^\circ\text{C}$:

$$\log_{10} \left[\frac{P_{crit}}{P_{vapst}} \right] = \frac{X}{T_{vapst}} \left[\frac{(A + BX + CX^3 + EX^4)}{(1 + DX)} \right] \quad (\text{A4.96})$$

onde,

$$A = 3,3463130 \quad (\text{A4.97})$$

$$B = 4,14113 * 10^{-2} \quad (\text{A4.98})$$

$$C = 7,515484 * 10^{-9} \quad (\text{A4.99})$$

$$D = 1,3794481 * 10^{-2} \quad (\text{A4.100})$$

$$E = 6,56444 * 10^{-11} \quad (\text{A4.101})$$

A4.3.5 - Entalpia Específica do Líquido Saturado

$$h_{cond} = 2,326 \left[\sum_{i=1}^5 A_i (T_{cond})^i \right] \text{ (J/kg)} \quad (\text{A4.102})$$

onde, para $10 < T_{cond} < 182,2^\circ\text{C}$

$$A_0 = -32,179105 \quad (\text{A4.103})$$

$$A_1 = 1,0088084 \quad (\text{A4.104})$$

$$A_2 = -1,1516996 * 10^{-4} \quad (\text{A4.105})$$

$$A_3 = 4,8553836 * 10^{-7} \quad (\text{A4.106})$$

$$A_4 = -7,3618778 * 10^{-10} \quad (\text{A4.107})$$

$$A_5 = 9,6350315 * 10^{-15} \quad (\text{A4.108})$$

T_{cond} : Temperatura do condensado em °F

$$T_{cond} = 1,8 T_{cond} + 32$$

Para $182,2 < T_{cond} < 315^\circ\text{C}$

$$A_0 = -9,0411706 * 10^2 \quad (\text{A4.109})$$

$$A_1 = 1,0673802 * 10 \quad (\text{A4.110})$$

$$A_2 = -4,2753836 * 10^{-2} \quad (\text{A4.111})$$

$$A_3 = 9,41244 * 10^{-5} \quad (\text{A4.112})$$

$$A_4 = -1,0315357 * 10^{-7} \quad (\text{A4.113})$$

$$A_5 = 4,560246 * 10^{-11} \quad (\text{A4.114})$$

Temperatura em função da Entalpia Específica

$$T_{cond} = D_0 + \sum_{i=1}^5 D_i (h_{cond})^{\frac{1}{i}} \quad (\text{°C}) \quad (\text{A4.115})$$

onde, para $10,0 < h_{cond} < 384,6$ kcal/kg

$$D_0 = 5,33026607416 * 10^3 \quad (\text{A4.116})$$

$$D_1 = -3,6145755521 \quad (\text{A4.117})$$

$$D_2 = 2,07531377789 * 10^3 \quad (\text{A4.118})$$

$$D_3 = -3,0041884354 * 10^4 \quad (\text{A4.119})$$

$$D_4 = 8,72841627472 * 10^4 \quad (\text{A4.120})$$

$$D_5 = -6,4671681137 * 10^4 \quad (\text{A4.121})$$

h_{cond} : Entalpia Específica do condensado em kcal/kg

$$h_{cond}(\text{Kcal}) = h_{cond} \cdot 4186,6$$

Para $384,6 < h_{cond}(\text{Kcal}) < 315$ kcal/kg:

$$D_0 = 1,28219755715 * 10^5 \quad (\text{A4.122})$$

$$D_1 = -6,1280395512 * 10 \quad (\text{A4.123})$$

$$D_2 = 4,04878866013 * 10^4 \quad (\text{A4.124})$$

$$D_3 = -6,4545925466 * 10^5 \quad (\text{A4.125})$$

$$D_4 = 1,95239642962 * 10^6 \quad (\text{A4.126})$$

$$D_5 = -1,4749677178 * 10^6 \quad (\text{A4.127})$$

APÊNDICE 5 - CROMATOGRAMAS DAS MASSAS MOLECULARES DE LIGNINA

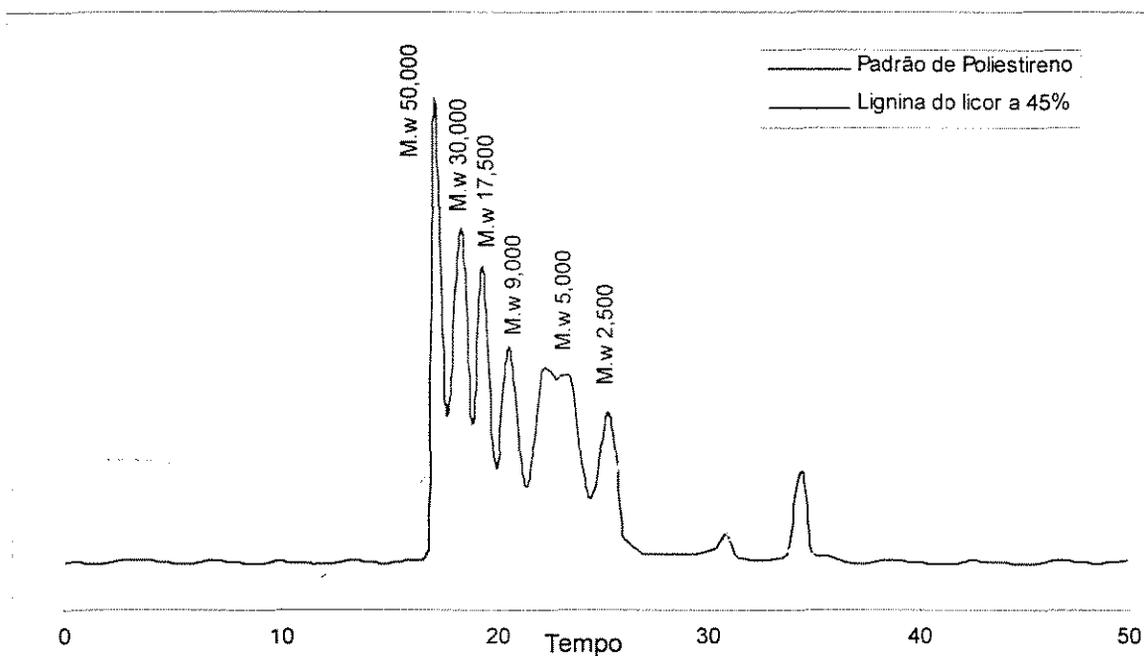


Figura A5.1 - Resultados da análise cromatográfica (colunas GPC) para a determinação da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto "Grandis" com 45% de sólidos secos.

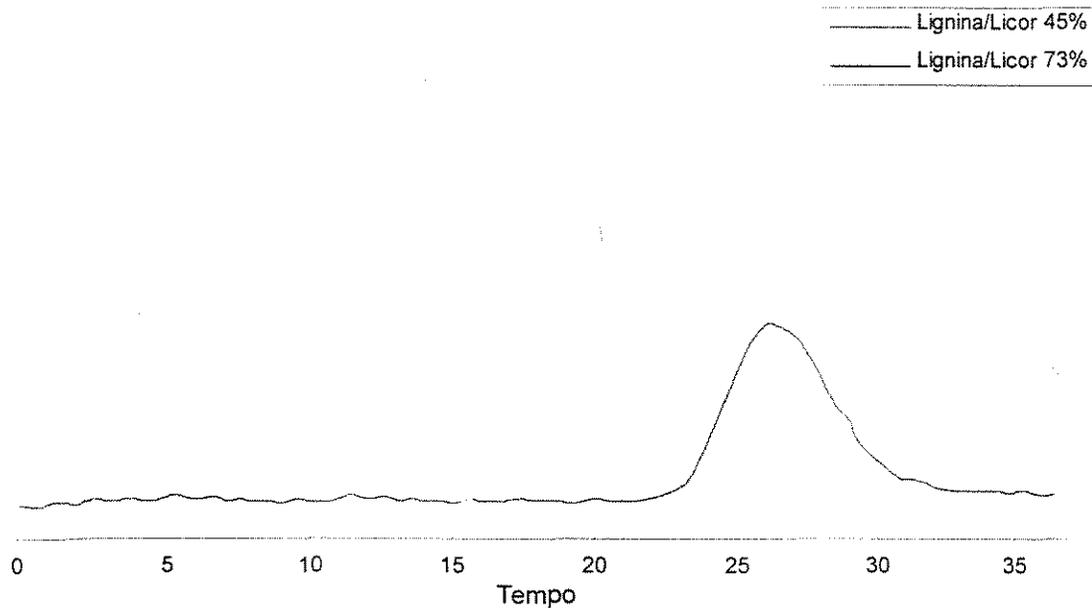


Figura A5.2 - Resultados da análise cromatográfica (colunas GPC), comparação da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto "Grandis" 45% com o de 73% de sólidos secos.

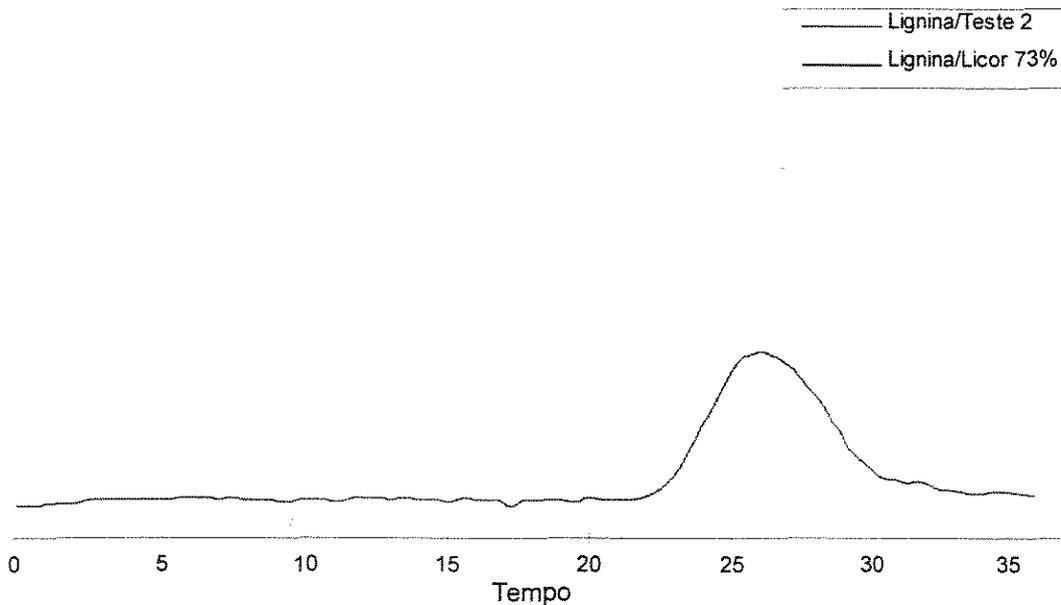


Figura A5.3 - resultados da análise cromatográfica (colunas GPC) para a determinação da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto "Grandis", craqueado (teste 2), com 73% de sólidos secos.

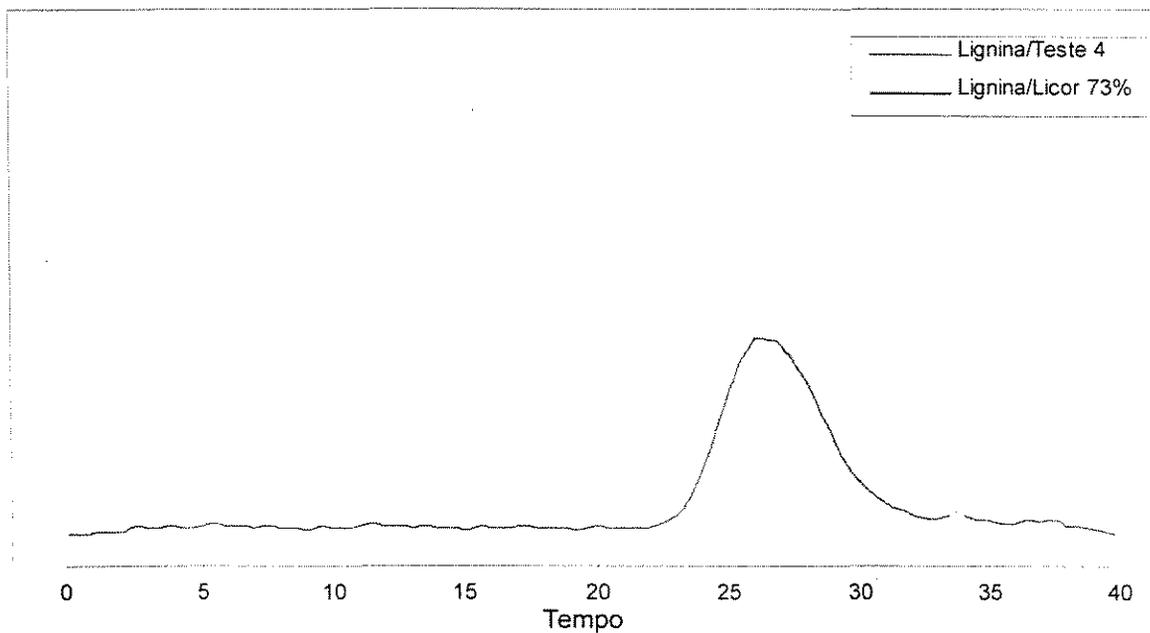


Figura A5.4 - resultados da análise cromatográfica (colunas GPC) para a determinação da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto “Grandis”, craqueado (teste 4), com 73% de sólidos secos

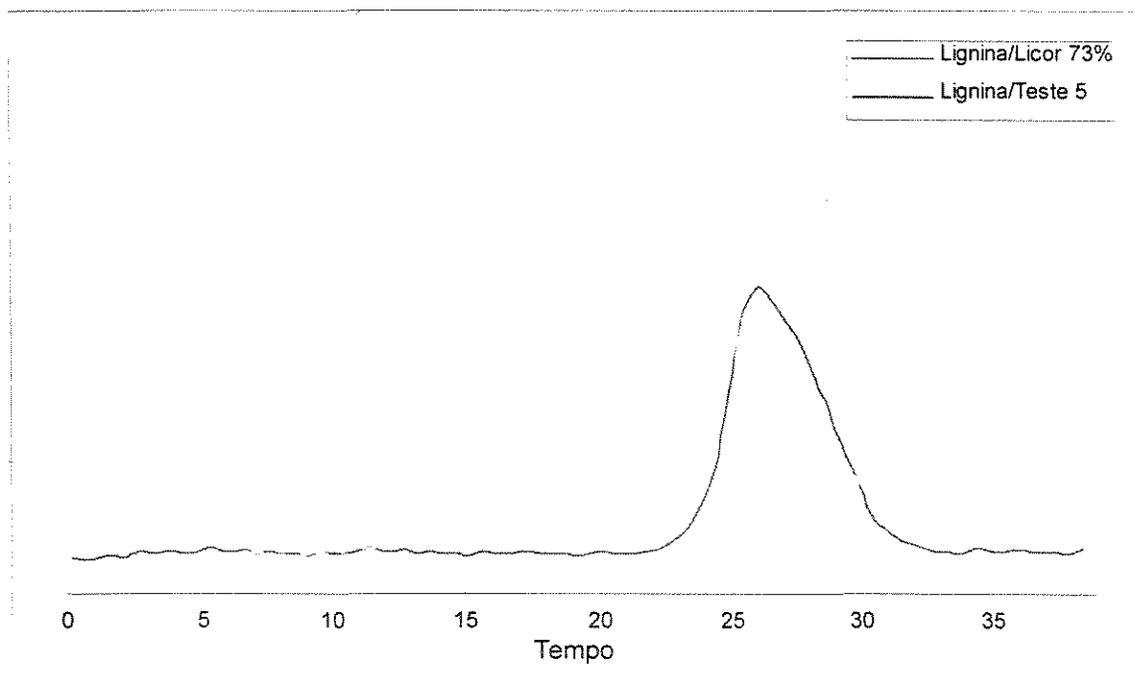


Figura A5.5 - Resultados da análise cromatográfica (colunas GPC) para a determinação da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto “Grandis”, craqueado (teste 5), com 73% de sólidos secos

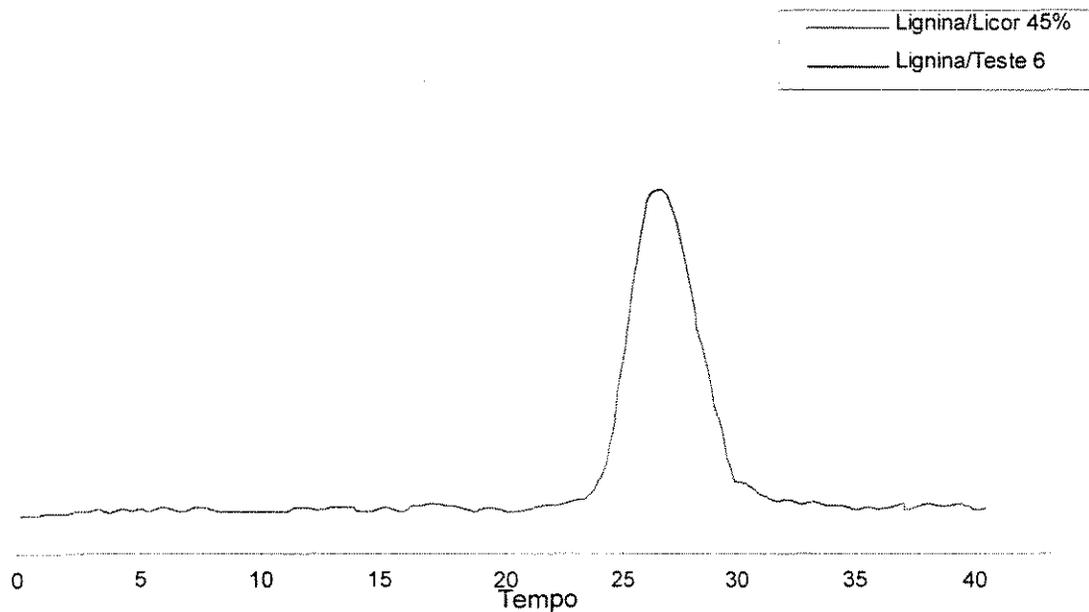


Figura A5.6 - Resultados da análise cromatográfica (colunas GPC) para a determinação da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto “Grandis”, craqueado (teste 6), com 45% de sólidos secos.

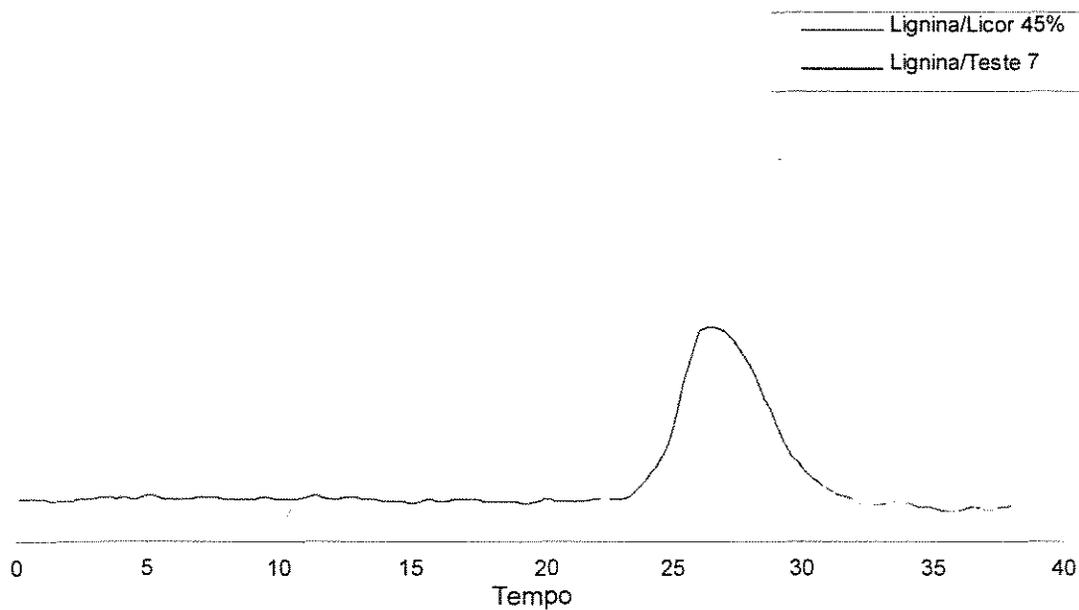


Figura A5.7 - Resultados da análise cromatográfica (colunas GPC) para a determinação da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto “Grandis”, craqueado (teste 7), com 45% de sólidos secos.

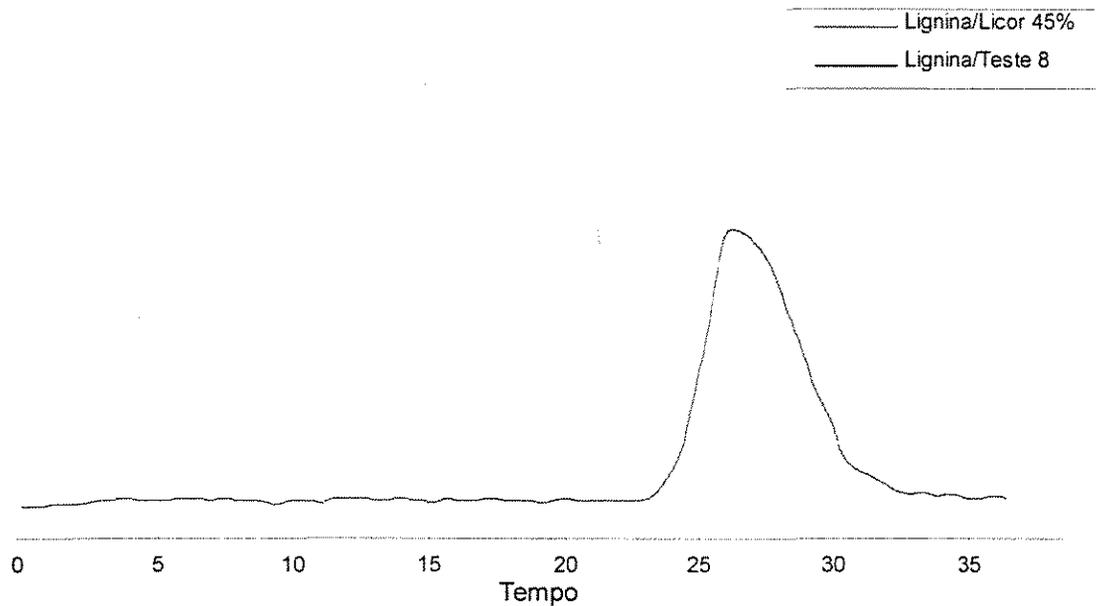


Figura A5.8 - Resultados da análise cromatográfica (colunas GPC) para a determinação da massa molecular da lignina presente no licor negro de eucalipto “Grandis”, craqueado (teste 8) com 45% de sólidos secos.