



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

MELISSA TATIANA ANDREUCETTI

ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DA  
SOLUBILIDADE DE SAIS DE SÓDIO EM LICOR NEGRO NO  
PROCESSO DE EVAPORAÇÃO

CAMPINAS

2019

MELISSA TATIANA ANDREUCCETTI

ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DA  
SOLUBILIDADE DE SAIS DE SÓDIO EM LICOR NEGRO NO  
PROCESSO DE EVAPORAÇÃO

*Tese apresentada à Faculdade de  
Engenharia Química da Universidade  
Estadual de Campinas como parte dos  
requisitos exigidos para a obtenção do  
título de Doutora em Engenharia Química.*

*Orientador:* Prof. Dr. José Vicente Hallak Dangelo  
*Co-orientador:* Prof. Dr. Roger Josef Zemp

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA  
TESE DE DOUTORADO DESENVOLVIDA PELA ALUNA  
MELISSA TATIANA ANDREUCCETTI E ORIENTADA PELO  
PROF. DR. JOSÉ VICENTE HALLAK. D'ANGELO.

CAMPINAS  
2019

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CNPq, 140520/2010-4; CNPq, 140520/2010-4

**ORCID:** <https://orcid.org/0000-0001-7475-637>

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

An25e Andreuccetti, Melissa Tatiana, 1978-  
Estudo experimental e teórico da solubilidade de sais de sódio em licor negro no processo de evaporação / Melissa Tatiana Andreuccetti. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: José Vicente Hallak Dangelo.

Coorientador: Roger Josef Zemp.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Licor negro. 2. Solubilidade. 3. Sais. 4. Evaporadores. 5. Eucalipto. I. Dangelo, José Vicente Hallak, 1967-. II. Zemp, Roger Josef, 1962-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

#### Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Experimental and theoretical study of sodium salts solubility in black liquor in the evaporation process

**Palavras-chave em inglês:**

Black liquor

Solubility

Salts

Evaporators

Eucalyptus

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Doutora em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

José Vicente Hallak Dangelo [Orientador]

Ana Maria Frattini Fileti

Vinicius Bohrer Lobosco Gonzaga de Oliveira

Francine de Mendonça Fábrega

Danyella Oliveira Perissotto

**Data de defesa:** 17-01-2019

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Tese de doutorado defendida por Melissa Tatiana Andreuccetti e aprovada em 17 de janeiro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

---

Prof. Dr. José Vicente Hallak Dangelo (orientador)  
FEQ/UNICAMP

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Ana Maria Frattini Fileti  
FEQ/UNICAMP

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Francine de Mendonça Fábrega  
FACULDADE ANHANGUERA DE JUNDIAÍ

---

Dr<sup>ª</sup> Danyella Oliveira Perissoto  
SUZANO PAPEL E CELULOSE S/A

---

Dr. Vinicius Bohrer Lobosco Gonzaga de Oliveira  
SUZANO PAPEL E CELULOSE S/A

A ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

*“Só há duas maneiras de viver a vida:  
a primeira é vivê-la como se os milagres não existissem.  
A segunda é vivê-la como se tudo fosse milagre.”*  
(Albert Einstein)

*"A verdadeira riqueza não consiste em ter grandes posses,  
mas em ter poucas necessidades"*  
(Epíteto)

*“O pensamento positivo pode vir naturalmente para alguns,  
mas também pode ser aprendido e cultivado.  
Mude seus pensamentos e você mudará seu mundo.”*  
(Norman Vicent Peale)

Dedico este trabalho a meu querido marido que lutou até o fim pela vida, demonstrando como cada dia é um grande presente de Deus, *em memória.*

## AGRADECIMENTOS

Não conseguirei encontrar a palavra verdadeiramente apropriada de agradecimento, então meu coração é que agradece imensamente ao José Vicente, meu grande orientador, que sempre me apoiou em absolutamente todas as etapas que atravessei nos últimos anos.

Agradeço à Suzano Papel e Celulose (Unidade de Limeira/SP) e à Danyella Perissoto pelo envio de todas as amostras de licor negro e de todas as informações de processo que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos meus sempre amados e respeitados pais que, desde sempre, estão ao meu lado. Me amando e apoiando em absolutamente todas minhas decisões e caminhadas.

Aos meus queridos filhos que são a minha alegria de viver e me dão força para viver e buscar sempre ser um ser humano melhor.

Ao meu amado marido, que partiu para nosso verdadeiro lar, que sempre me apoiou incondicionalmente na minha busca pela execução desta tese de doutorado. Acima de tudo, me ensinou que devemos ser fortes e lutar até o fim.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela bolsa de estudos concedida para a realização do doutorado, pelo Processo 140520/2010-4.

À Deus, por me dar sempre muito mais do que necessito e por me abençoar mais do que mereço.

## RESUMO

O setor de celulose e papel tem uma grande importância na balança comercial brasileira e novos e constantes investimentos têm sido feitos na ampliação da capacidade de produção de plantas já existentes, bem como construção de novas unidades. Na etapa da digestão da madeira, o licor negro é uma solução aquosa, subproduto do processo de cozimento, constituído de matéria orgânica e inorgânica. Este licor é encaminhado para a unidade de recuperação para ser concentrado em evaporadores de múltiplos efeitos e posteriormente, ser queimado em uma caldeira de recuperação com o objetivo de gerar vapor para a produção de energia elétrica e para fornecer calor de processo; recuperar e reciclar os reagentes químicos e incinerar os resíduos não desejáveis. O licor negro concentrado nos evaporadores apresenta um teor em torno de 17% em massa de sólidos totais. À medida que este licor vai sendo concentrado e começa a aproximar-se de 50% de sólidos totais, a solução torna-se saturada e o limite de solubilidade de alguns sais inorgânicos é atingido, ocasionando, inicialmente, a cristalização e nucleação e finalmente a precipitação destes sais. Estes precipitados podem ocasionar a formação de depósitos e incrustações nas paredes dos evaporadores, levando ao entupimento das tubulações. Em função da ocorrência deste problema operacional torna-se necessária a realização do estudo do comportamento dos principais sais envolvidos na precipitação. Dentre os sais solúveis presentes no licor negro, os mais importantes são o sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). O presente trabalho tem como objetivo geral, compreender o mecanismo que promove a redução da solubilidade do sulfato de sódio, presente em maior concentração no licor negro, com posterior precipitação deste sal. Utilizou-se um modelo capaz de avaliar a solubilidade do sulfato de sódio considerando algumas propriedades físico-químicas do licor negro (teores de sulfato de sódio e carbonato de sódio, teor de sólidos totais, massa específica e viscosidade) de correntes do processo de evaporação. Realizou-se um estudo de correlação dessas propriedades físico-químicas e a determinação dos sólidos críticos do licor negro. As correlações apresentaram um comportamento não linear, com grande dispersão dos resultados experimentais obtidos, evidenciando a dificuldade de inferir o comportamento de uma propriedade em função de outra, mostrando a necessidade de um maior número de amostras a serem analisadas em um período bem controlado da produção. Porém, com relação aos modelos preditivos, utilizando regressões múltiplas, foi possível obter um bom ajuste dos modelos de predição do teor de sulfato de sódio e carbonato, com desvios médios entre os dados estimados e medidos experimentalmente, de 18% e 6,5%, respectivamente. Uma análise do sódio efetivo e sólidos críticos do licor negro mostrou que a corrente de saída do segundo efeito de evaporação oferece riscos altos de precipitação de sais, portanto, este efeito precisa ser monitorado evitar problemas no primeiro efeito de evaporação. A determinação da solubilidade máxima do sulfato de sódio é muito importante para o entendimento do processo de precipitação deste sal. O modelo utilizado permitiu identificar os pontos do processo de evaporação que merecem maior atenção e aqueles que não oferecem riscos para precipitação de sais que resultem em incrustações significativas, que venham prejudicar o processo de produção. Os dados experimentais obtidos no presente trabalho são importantes para o desenvolvimento de melhores modelos que permitam determinar o limite de solubilidade dos sais presentes no licor negro.

**Palavras-chave:** licor negro; propriedades físico-químicas; incrustação; solubilidade; sais de sódio; correlação.

## ABSTRACT

Brazilian pulp and paper sector has a great importance in the country's trade balance and new and constant investments have been made in the expansion of the production capacity of existing plants, as well as construction of new units. In the stage of wood digestion, black liquor is an aqueous solution and a by-product of the cooking process, consisting of organic and inorganic matter. This liquor is conveyed to the recovery unit to be concentrated into multi-effect evaporators and subsequently burned in a recovery boiler, with the purpose of generating steam for the production of electrical energy and to provide process heat; recover and recycle chemical reactants and incinerate undesirable residues. The black liquor concentrated in the evaporators has a content of about 17 wt% of total solids. As this liquor is being concentrated and begins to approach 50 wt% of total solids, the solution becomes saturated and the solubility limit of some inorganic salts is reached, initially causing crystallization and nucleation, and finally precipitation of these salts. These precipitates can cause deposits and scale formation on the evaporator walls, leading to clogging of the pipes. Due to the occurrence of this operational problem it is necessary to carry out the study of the behavior of the main salts involved in the precipitation. Among the soluble salts present in the black liquor, the most important are sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) and sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). The main objective of this present work is to understand the mechanism that promotes the reduction of solubility of sodium sulfate, which is the most important salt present in higher concentration in the black liquor, with subsequent precipitation of this salt. A model capable of evaluating the solubility of sodium sulphate was used considering some physical-chemical properties of black liquor (sodium sulphate and sodium carbonate, total solids content, density and viscosity) in the evaporation process streams. A correlation study of these physical-chemical properties and the determination of critical black liquor solids were carried out. The correlations showed a non-linear behavior, with a great dispersion of the experimental results, evidencing the difficulty of inferring the behavior of one property as a function of another, showing the need for a larger number of samples to be analyzed taken during a period of production under very restrict control, avoiding that operational issues interfere on the reproducibility of experimental data. However, with respect to the predictive models, using multiple regressions, it was possible to obtain a good fit of the models of prediction of the sodium and carbonate sulfate content, with mean deviations between the estimated and measured data, of 18% and 6.5 %, respectively. An analysis of effective sodium and critical solids of black liquor has shown that the outlet stream of the second evaporation effect offers high risks of salt precipitation and needs to be monitored to avoid problems in the subsequent first effect. Determination of the maximum solubility of sodium sulfate is very important towards understanding the precipitation process of this salt. The model used allowed to identify the points of the evaporation process that deserve more attention and those that do not present risks for precipitation of salts that may result in significant incrustations, that will hinder the production process. Experimental data obtained in the present work are important for the development of better models that allow to determine the solubility limit of the salts present in black liquor.

Keywords: black liquor; physical-chemical properties; fouling; solubility; sodium salts; correlation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Comparação dos custos de produção de celulose no Brasil e nos países produtores em 2014.....	17
<b>Figura 1.2.</b> Produção nacional de celulose 1995-2017.....	17
<b>Figura 1.3.</b> Evolução da produtividade do eucalipto e pinus no Brasil.....	18
<b>Figura 2.1.</b> Esquema simplificado do processo de produção <i>Kraft</i> de celulose.....	23
<b>Figura 2.2.</b> Esquema ilustrativo da celulose do macro para o micro.....	24
<b>Figura 2.3.</b> Esquema do funcionamento de evaporadores: (a) Evaporador tipo filme ascendente “Rising Film” e (b) Evaporador tipo filme descendente “Falling Film”.....	28
<b>Figura 2.4.</b> Representação esquemática do sistema de evaporação múltiplo efeito de licor negro.....	29
<b>Figura 2.5.</b> Economia de vapor na evaporação em função do número de efeitos.....	30
<b>Figura 2.6.</b> Representação esquemática de uma caldeira de recuperação .....	32
<b>Figura 2.7.</b> Sequência das etapas envolvidas na queima de licor negro concentrado dentro da fornalha em uma caldeira de recuperação.....	33
<b>Figura 3.1.</b> (a) Viscosidade versus temperatura em amostras de licor negro de pinho com 70 % de sólidos e (b) Viscosidade versus % de sólidos em licor negro de pinho <i>Kraft</i> e PSAQ a temperatura de 100 °C.....	40
<b>Figura 3.2.</b> Comportamento da viscosidade (mPas.s) de amostras de licor negro concentrado em função do teor de sólidos (%) antes da adição do aditivo DMF.....	41
<b>Figura 3.3.</b> Variação da viscosidade (mPa.s) de licores negros de <i>Eucalyptus Globulus</i> com teor de sólidos de 65 % após a aplicação do aditivo DMF.....	42
<b>Figura 3.4.</b> Viscosidade em amostras de licor negro onde (a) não há a presença do sal e (b) com a adição de 0,6M do sal.....	46
<b>Figura 3.5.</b> Esquema utilizado para a determinação da equação de solubilidade máxima do licor negro.....	49
<b>Figura 3.6.</b> Solubilidade de carbonato de sódio – sulfato de sódio como funções da temperatura em licores negros.....	53
<b>Figura 3.7.</b> Solubilidade do sulfato de sódio em água em função da variação de temperatura.....	54
<b>Figura 4.1.</b> Viscosímetro <i>Brookfield</i> : (a) Modelo LV e (b) Spindles e acessórios que acompanham o equipamento.....	60
<b>Figura 5.1.</b> Correntes escolhidas para a realização das coletas e análise de licor negro.....	64
<b>Figura 5.2.</b> Fotos da finalização da análise de sulfato de sódio em amostras de licor negro de eucalipto para as correntes ENT, R6E, S2E e S1E.....	66
<b>Figura 5.3.</b> Gráficos de Probabilidade para os teores de sulfato de sódio nas quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.....	68

<b>Figura 5.4.</b> Controle estatístico correspondente ao parâmetro sulfato de sódio para as quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.....	69
<b>Figura 5.5.</b> Gráficos de probabilidade para os teores de sólidos nas quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.....	71
<b>Figura 5.6.</b> Boxplot da correntes S1E para a parâmetro teor de sólidos.....	72
<b>Figura 5.7.</b> Controle estatístico correspondente ao teor de sólidos para as quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.....	72
<b>Figura 5.8.</b> Gráficos de probabilidade para os teores de massa específica para as quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.....	74
<b>Figura 5.9.</b> Boxplot para a corrente de entrada do evaporação em relação ao parâmetro massa específica.....	75
<b>Figura 5.10.</b> Controle estatístico correspondente ao parâmetro massa específica para as quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.....	75
<b>Figura 5.11.</b> Viscosidade do licor negro versus velocidade rotacional, em função de TS (%) e temperatura (20 °C) utilizando-se diferentes dispositivos do viscosímetro <i>Brookfield</i> : (a) licores negros da entrada do evaporador (ENT) com dispositivo ULA, (b) licores negros de recirculação do 6º efeito (R6E) com dispositivos 61 ou 62 e (c) licores negros da saída do 2º efeito (S2E) com os dispositivos 63 ou 64.....	77
<b>Figura 5.12.</b> Gráficos de probabilidade para o parâmetro viscosidade nas quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.....	79
<b>Figura 5.13.</b> Boxplot para o parâmetro viscosidade considerando as correntes de recirculação do 6º efeito e a saída do 2º efeito.....	80
<b>Figura 5.14.</b> Controle estatístico correspondente ao parâmetro viscosidade para as quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.....	81
<b>Figura 6.1.</b> Correlações para os lotes correspondentes à entrada do evaporador: (a) SSD versus TS; (b) SSD versus $\rho$ ; (c) SSD versus $\eta$ ; (d) TS versus $\rho$ ; (e) TS versus $\eta$ e (f) $\eta$ versus $\rho$ .....	83
<b>Figura 6.2.</b> Correlações para os lotes correspondentes à Recirculação do 6º efeito: (a) SSD versus TS; (b) SSD versus $\rho$ ; (c) SSD versus $\eta$ ; (d) TS versus $\rho$ ; (e) TS versus $\eta$ e (f) $\eta$ versus $\rho$ .....	84
<b>Figura 6.3.</b> Correlações para os lotes correspondentes à saída do 2º efeito: (a) SSD versus TS; (b) SSD versus $\rho$ ; (c) SSD versus $\eta$ ; (d) TS versus $\rho$ ; (e) TS versus $\eta$ e (f) $\eta$ versus $\rho$ .....	85
<b>Figura 6.4.</b> Correlações para os lotes correspondentes à saída do 1º efeito: (a) SSD versus TS; (b) SSD versus $\rho$ ; (c) SSD versus $\eta$ ; (d) TS versus $\rho$ ; (e) TS versus $\eta$ e (f) $\eta$ versus $\rho$ ....	86
<b>Figura 6.5.</b> Modelo preditivo gerado pelo <i>Minitab 18</i> .....	88
<b>Figura 6.6.</b> valores ajustados pelo modelo versus os resíduos encontrados.....	88
<b>Figura 6.7.</b> Gráficos de probabilidade para os teores de carbonato de sódio para as quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.....	93
<b>Figura 6.8.</b> Correlações entre pares de parâmetros para a corrente de entrada do evaporador: (a) CSD versus SSD; (b) CSD versus TS; (c) CSD versus $\rho$ e (d) CSD versus $\eta$ .....	94

**Figura 6.9.** Correlações entre pares de parâmetros para a corrente de recirculação do 6º efeito: (a) CSD versus SSD; (b) CSD versus TS; (c) CSD versus  $\rho$  e (d) CSD versus  $\eta$ .....95

**Figura 6.10.** Correlações entre pares de parâmetros para a corrente de saída do 2º efeito: (a) CSD versus SSD; (b) CSD versus TS; (c) CSD versus  $\rho$  e (d) CSD versus  $\eta$ .....96

**Figura 6.11.** Correlações entre pares de parâmetros para a corrente de saída do 1º efeito: (a) CSD versus SSD; (b) CSD versus TS; (c) CSD versus  $\rho$  e (d) CSD versus  $\eta$ .....97

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1.</b> Etapas do processo <i>Kraft</i> de produção de celulose.....	25
<b>Tabela 3.1.</b> Composição (% em massa) dos sólidos secos do licor negro de uma polpação “ <i>Kraft</i> ” de folhosas (“hardwood”) da Escandinávia.....	38
<b>Tabela 4.1.</b> Técnicas utilizadas para as caracterizações química e física do licor negro de eucalipto.....	56
<b>Tabela 4.2.</b> Valores reais dos volumes dos três picnômetros de 50 mL.....	59
<b>Tabela 4.3.</b> Faixas de viscosidade (cP) do viscosímetro <i>Brookfield</i> .....	61
<b>Tabela 4.4.</b> Conversão de % torque em unidade de centiPoise (cP).....	62
<b>Tabela 6.1.</b> Desvios encontrados por meio da aplicação da equação preditiva para amostras da entrada do evaporador (ENT), recirculação do 6º efeito, saída do 2º efeito e saída do 1º efeito.....	90
<b>Tabela 6.2.</b> Valores dos teores de carbonato de sódio (CSD) em amostras de licor negro de eucalipto analisados pelo IQ.....	91
<b>Tabela 6.3.</b> Predição dos teores de carbonato de sódio ( $\text{kg/m}^3$ ) correspondentes às quatro correntes do processo de evaporação (ENT, R6E, S2E e S1E).....	92
<b>Tabela 7.1.</b> Determinação do Sódio Total ( $\text{kg Na/m}^3$ ) correspondentes às quatro correntes do sistema de evaporação.....	99
<b>Tabela 7.2.</b> Determinação do Sódio Efetivo ( $\text{kg Na/m}^3$ ) correspondentes às quatro correntes do sistema de evaporação.....	99
<b>Tabela 7.3.</b> Sólidos Críticos do Licor Negro (SCLN).....	100
<b>Tabela 7.4.</b> Dados industriais da evaporação do licor negro de quatro correntes do processo de evaporação dos 17 lotes considerados no estudo.....	103
<b>Tabela 7.5.</b> Solubilidade máxima do Teor de Sulfato de Sódio (mol/L) das amostras de licor negro para as quatro correntes do processo de evaporação (obtidos experimentalmente).....	104

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1 – CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TEMA.....	15
1.2 – OBJETIVOS .....	20
<b>CAPÍTULO 2 – PROCESSO KRAFT.....</b>	<b>22</b>
2.1 – INTRODUÇÃO .....	22
2.2 – RECUPERAÇÃO DOS PRODUTOS QUÍMICOS .....	25
2.2.1. <i>Evaporação</i> .....	26
2.2.2. <i>Caldeira de Recuperação</i> .....	31
2.2.3. <i>Caustificação e Calcinação</i> .....	34
<b>CAPÍTULO 3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>36</b>
3.1 – RESÍDUO DA DIGESTÃO DA MADEIRA .....	36
3.2 – PROPRIEDADES FÍSICAS DO LICOR NEGRO .....	37
3.2.1. <i>Teor de sólidos secos (TS)</i> .....	37
3.2.2. <i>Viscosidade do licor negro</i> .....	38
3.3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO LICOR NEGRO .....	44
3.3.1. <i>Solubilidade dos sais de sódio</i> .....	45
3.3.2. <i>Formação dos núcleos e cristais</i> .....	46
3.3.3. <i>Equação para análise da solubilidade do sulfato de sódio</i> .....	48
3.3.4. <i>Incrustações de sulfato e carbonato de sódio</i> .....	51
<b>CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>55</b>
4.1 – TEOR DE SULFATO DE SÓDIO .....	57
4.1.1. <i>Procedimento</i> .....	57
4.1.2. <i>Cálculo do teor de sulfato de sódio</i> .....	58
4.2 – MASSA ESPECÍFICA .....	58
4.3 – VISCOSIDADE.....	59
4.4 – SÓLIDOS TOTAIS .....	62
4.5 – TEOR DE CARBONATO DE SÓDIO.....	63

<b>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO LICOR NEGRO DE EUCALIPTO .....</b>	<b>64</b>
5.1 – TEOR DE SULFATO DE SÓDIO (SSD) .....	65
5.2 - TEOR DE SÓLIDOS TOTAIS .....	67
5.3 – MASSA ESPECÍFICA .....	70
5.4 - VISCOSIDADE .....	73
<b>CAPÍTULO 6 – CORRELAÇÕES ENTRE AS GRANDEZAS FÍSICO-QUÍMICAS DO LICOR NEGRO .....</b>	<b>82</b>
6.1 – INTRODUÇÃO .....	82
6.2 – REGRESSÕES ENTRE DUAS GRANDEZAS.....	82
6.3 – REGRESSÃO MÚLTIPLA.....	87
6.4 – REGRESSÃO PARA O TEOR DE CARBONATO DE SÓDIO (CSD).....	90
<b>CAPÍTULO 7 – SÓLIDOS CRÍTICOS DO LICOR NEGRO E SOLUBILIDADE MÁXIMA DO SULFATO DE SÓDIO.....</b>	<b>98</b>
7.1 – INTRODUÇÃO .....	98
7.1 – DETERMINAÇÃO DO SÓDIO EFETIVO (SE) E SÓLIDOS CRÍTICOS DO LICOR NEGRO (SCLN) .....	99
7.2 – SOLUBILIDADE MÁXIMA DO SULFATO DE SÓDIO .....	101
<b>CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>107</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>111</b>
<b>ANEXO 1 – DADOS DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO LICOR NEGRO .....</b>	<b>116</b>
<b>ANEXO 2 – VALORES DE SÓDIO TOTAL, SÓDIO EFETIVO, SÓLIDOS CRÍTICOS E SOLUBILIDADE DE SULFATO DE SÓDIO.....</b>	<b>128</b>

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1 – Contextualização e justificativa do tema

O Brasil tem apresentado um crescimento constante de importância no contexto mundial, em termos de produção de celulose e papel. Desde os anos 60, a produção de celulose, papel e papelão no Brasil tem crescido em taxas muito superiores às dos demais países produtores mundiais. Esse cenário demonstra que no Brasil tem havido investimentos maciços no setor, considerando tanto a atividade florestal como a modernização e ampliação do parque fabril (Argentina Florestal, 2018).

A indústria brasileira de celulose e papel investirá cerca de US\$ 20 bilhões nos próximos sete anos na base florestal e na construção de novas fábricas. Ao final de 2017, quando terminou o ciclo de crescimento das florestas que foram plantadas em 2010, a produção de celulose passou de 13,4 milhões para 20 milhões de toneladas. Também nesse período, a produção de papel aumentou de 9,3 milhões para 12,5 milhões de toneladas e a área de florestas plantadas cresceu 25% (Ibá, 2018).

A produção de celulose atingiu 12,7 milhões de toneladas de janeiro a setembro de 2015, crescimento de 5,2% sobre o volume do mesmo período de 2014, que foi de 12,1 milhões de toneladas. Em 2018 esta produção atingiu 20,0 milhões de toneladas (Ibá, 2018). Estes números elevaram o Brasil atualmente para a condição de segundo maior produtor mundial de celulose (sendo o maior quando se considera celulose de fibra curta) e o sexto maior produtor mundial de papel.

A produção de pastas em todo o mundo é concentrada na celulose branqueada proveniente de madeiras de fibra longa – *softwood* ou curta – *hardwood*, por meio do processo sulfato (também denominado processo *Kraft*), com expressivo aumento da participação da celulose de fibra curta, principalmente em função da produção brasileira. Introduzida no mercado durante a década de 1970 por países sem tradição em celulose, como Brasil, Portugal e Espanha, a produção de celulose de fibra curta acabou por deslocar parte da fabricação da celulose de fibra longa. O principal impulsionador desse avanço está relacionado ao excelente desempenho da celulose de fibra curta na fabricação dos papéis de imprimir e escrever, além de menores custos de produção. A substituição, nesse sentido, é

limitada pela importante característica técnica proporcionada pela fibra longa à fabricação de papel: a resistência mecânica (BNDES, 2018).

No Brasil, as duas principais fontes de madeira utilizadas para a produção de celulose são as florestas plantadas de *pinus* e de eucalipto, responsáveis por mais de 98% do volume produzido. A celulose também pode ser obtida de outros tipos de plantas, não-madeiras, como bambu, babaçu, sisal e resíduos agrícolas (bagaço de cana-de-açúcar) (Ibá, 2018).

O Brasil é o maior produtor mundial de celulose de fibra curta, pois o clima brasileiro favorece o plantio de eucalipto, ao passo que nos demais países produtores a produção de celulose de fibra longa é maior, pois o clima favorece mais a plantação de florestas de *pinus*. A celulose de fibra curta é originária do eucalipto (representa 85% da produção brasileira) e a de fibra longa é proveniente do *pinus* (responde por 15% da produção nacional) (Economia em Dia, 2018).

Na Figura 1.1 são apresentados os custos de produção (em dólares por tonelada) de celulose no Brasil e nos principais países produtores em 2014 onde é possível verificar que o setor de papel e celulose é bastante competitivo no Brasil, por possuir o menor custo de produção no mundo devido a alguns fatores como: clima favorável; utilização de biotecnologia e de engenharia genética, que favorecem a produtividade brasileira – a produção de 1 milhão de toneladas de celulose no Brasil requer apenas 100 mil hectares de madeira, enquanto que na Escandinávia são necessários 720 mil hectares e na Península Ibérica 300 mil; o eucalipto leva em média 7 anos para crescer, enquanto que o *pinus* leva em média 15 a 20 anos; o custo da madeira (eucalipto) no Brasil gira em torno de US\$ 235 por tonelada, enquanto que nos EUA chega a US\$ 420 e US\$ 498 na China; a tecnologia de clonagem de mudas foi totalmente desenvolvida no Brasil por pesquisas realizadas entre as empresas, a Embrapa e universidades (Depec, 2018).

Na Figura 1.2 é apresentada a produção nacional de celulose considerando os anos de 1995 até 2017.

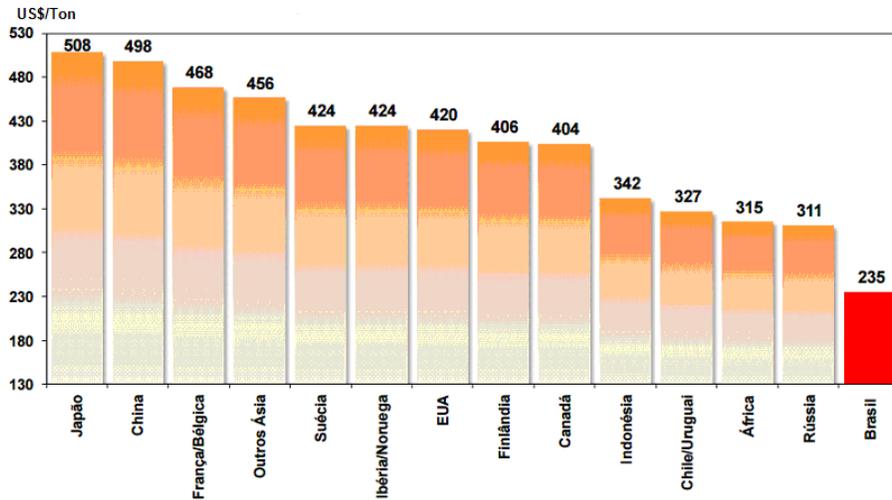


Figura 1.1. Comparação dos custos de produção de celulose no Brasil e nos principais países produtores em 2014 (Economia em dia, 2018).

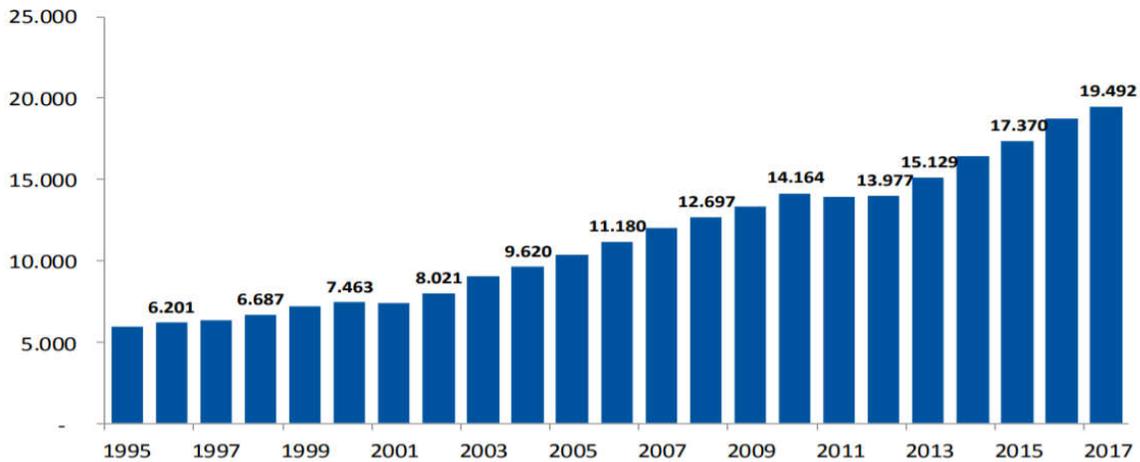


Figura 1.2. Produção nacional de celulose 1995 – 2017 (Economia em dia, 2018).

Na Figura 1.3 é possível verificar a evolução da produtividade do eucalipto em comparação ao *pinus* no Brasil.

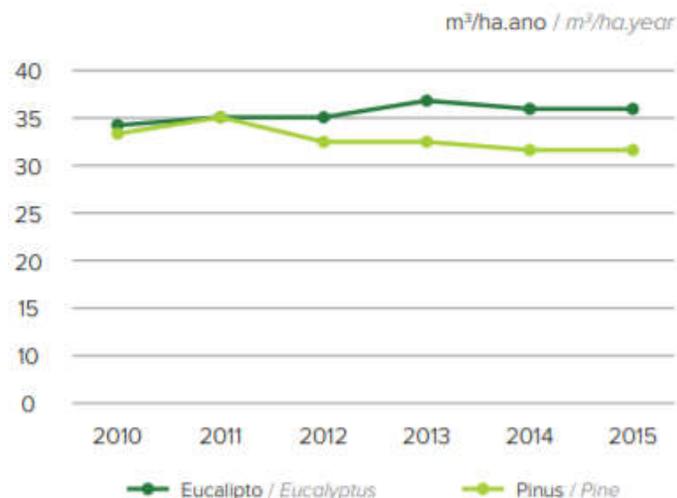


Figura 1.3. Evolução da produtividade do eucalipto e *pinus* no Brasil (Ibá, 2018).

Considerando o tipo de madeira escolhida pela indústria do setor, eucalipto ou *pinus*, estas possuem identidades químicas próprias que exigem considerações específicas no projeto e operação dos equipamentos envolvidos e definições das variáveis operacionais do processo de produção de celulose. Atualmente a grande maioria dos estudos realizados na área de celulose e papel pelo mundo trata de pesquisas envolvendo espécies de fibra longa, em especial a madeira de *pinus*, característica de países do hemisfério norte. Não há muitas pesquisas que foram conduzidas para madeiras de fibra curta, em especial a de eucalipto, tampouco há muitos estudos sobre o licor negro oriundo deste tipo de madeira. Desta forma, existem ainda importantes lacunas para contribuições científicas e tecnológicas na área de celulose e papel envolvendo processo *Kraft* e madeiras de fibra curta, que é o caso da grande maioria das indústrias nacionais de produção de celulose e papel. Apesar de nos últimos anos ter havido um maior incentivo à elevação da produção científica brasileira, ainda há um vasto campo de estudos a serem realizados na área (Leite, 2012).

É necessário observar que as indústrias de celulose e papel são consideradas como atividades de elevado grau de impacto ambiental pelo alto consumo de água (utilizada principalmente nas lavagens da fase de polpação e etapa de branqueamento), utilização de produtos químicos (principalmente na digestão da madeira e branqueamento da polpa) e geração de resíduos. Paralelo a esse expressivo e constante aumento na produção de celulose mundial tem-se, conseqüentemente, a geração de maior quantidade de resíduo industrial, dando-se maior importância ao resíduo obtido após a digestão da madeira conhecido como

licor negro fraco. Este licor é uma solução aquosa constituído de matéria orgânica (lignina, polissacarídeos, sais de ácidos carboxílicos e extrativos) e matéria inorgânica (sais minerais e reagentes químicos utilizados na etapa de cozimento da madeira).

As indústrias reutilizam o licor negro fraco concentrando-o em evaporadores de múltiplos efeitos e posterior queima em uma caldeira de recuperação para produção de vapor utilizado na geração de energia elétrica e também como fonte de calor nas demais etapas do processo de produção. A caldeira também é importante por outras funções que exerce, como: recuperação dos reagentes químicos inorgânicos (necessários para a etapa de digestão da madeira). A recuperação destes resíduos orgânicos e inorgânicos presentes no licor negro é realizada na Unidade de Recuperação que engloba três setores principais: evaporação, caldeira de recuperação e caustificação. Assim, em função do aumento da capacidade de produção de plantas de celulose, tem-se em paralelo um aumento da produção do licor negro fraco.

O teor de sólidos do licor negro fraco situa-se normalmente na faixa de 14 a 17% em massa e para que possa ser utilizado como combustível na produção de energia por meio da queima na caldeira de recuperação, deve ser concentrado para alcançar um teor de sólidos em torno de 65 a 75%. Este processo de concentração do licor é realizado em evaporadores de múltiplos efeitos. Na medida que este licor vai sendo concentrado e começa a aproximar-se de 50% de sólidos totais, a solução torna-se saturada e o limite de solubilidade de alguns sais inorgânicos, principalmente sais de sódio (sulfato e carbonato) é atingido, ocasionando, inicialmente, a cristalização e nucleação e finalmente a precipitação destes sais.

Estes precipitados podem ocasionar a formação de depósitos e incrustações nas paredes dos evaporadores, que reduzem a eficiência do processo, uma vez que prejudicam a transferência de calor, além de causarem entupimentos, aumentando riscos operacionais (Golike et al., 1998; Adams et al., 2001; Soemardji et al., 2004; Frederick et al., 2004; Tornainen, 2007; Cardoso et al., 2009; Huang et al., 2009;; Leite, 2012).

Em função da ocorrência da formação dessas incrustações nas paredes dos evaporadores que reduzem a eficiência da produção, torna-se importante a realização de um estudo do comportamento dos sais solúveis por meio da utilização de um modelo de solubilidade do sulfato de sódio, que é o sal presente em maior quantidade no licor negro, a fim de entender como esse processo ocorre e como poderia ser controlado para mitigar os problemas operacionais oriundos da precipitação desse sal.

Não há muitos estudos na literatura que abordam a investigação do processo de formação de precipitados de sal de sódio e formação de incrustações nos evaporadores, no que diz respeito ao processamento do licor negro de eucalipto. Leite (2012) realizou um estudo inicial sobre o mecanismo de formação e precipitação de sais de sódio durante o processo de concentração do licor negro de eucalipto e desenvolveu um modelo capaz de avaliar a solubilidade do sulfato de sódio, considerando as propriedades físico-químicas do licor negro de eucalipto. Os trabalhos atuais abordam o estudo das incrustações formadas a partir dos sais inorgânicos contidos no licor negro de *pinus* e não apresentam estudos sobre as possíveis causas da redução da solubilidade desses sais e posterior formação de precipitados (Hendrick et al.,1992; Rosier,1997; Adams,2001; Frederick et al.,2004; Soemardji et al.,2004).

## 1.2 – Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo geral investigar o processo de solubilidade do sulfato de sódio no licor negro de eucalipto, a fim de determinar as condições críticas para o início da formação de precipitados, que levam à formação de incrustações e assim buscar determinar procedimentos que possam mitigar a formação desses precipitados e aumentar o tempo de operação de evaporadores industriais.

Para alcançar este objetivo geral, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- realizar uma caracterização das propriedades físico-químicas de amostras industriais de licor negro, que são importantes variáveis operacionais do processo, tais como: teor de sólidos totais, teor de sulfato de sódio, teor de carbonato de sódio, massa específica, pH e viscosidade;
- verificar a possibilidade de correlação entre essas propriedades, considerando diferentes correntes de licor negro do processo de evaporação, como forma de inferir
- realizar um estudo sobre os sólidos críticos do licor negro, definindo a solubilidade máxima do sulfato de sódio a partir da qual inicia-se sua precipitação;
- avaliar o desempenho de um modelo preditivo para solubilidade máximo do sulfato de sódio.

A fim de cumprir os objetivos propostos, foram desenvolvidas algumas etapas que compõem os capítulos desta tese, estruturada da seguinte forma:

- ✓ Capítulo 2: apresenta uma descrição do processo *Kraft* de produção de polpa de celulose, com ênfase na etapa de evaporação, na qual se insere o contexto deste trabalho, como forma de detalhar melhor o processo, esclarecendo a importância do trabalho a ser desenvolvido e esclarecendo as correntes envolvidas no estudo realizado;
- ✓ Capítulo 3: traz uma revisão bibliográfica dos trabalhos relacionados com o tema desta tese, como forma de identificar os avanços já realizados, bem como as lacunas ainda existentes, como forma de reforçar a justificativa dos objetivos pretendidos neste estudo;
- ✓ Capítulo 4: apresenta toda a metodologia experimental adotada no desenvolvimento deste trabalho, no que diz respeito às técnicas de caracterização das propriedades físico-químicas das correntes de licor negro;
- ✓ Capítulo 5: apresenta os resultados experimentais sobre a caracterização das propriedades físico-químicas das correntes de licor negro, obtidos a partir da metodologia descrita no Capítulo 4;
- ✓ Capítulo 6: mostra as correlações obtidas entre as propriedades físico-químicas obtidas na etapa de caracterização das correntes de licor negro, buscando verificar a possibilidade de inferir propriedades a partir de outras mais facilmente medidas; além de uma correlação para determinação do teor de carbonato de sódio; uma vez que sua determinação experimental é mais complicada que a do sulfato de sódio, porém é importante para definir o limite crítico de solubilidade dos sais no licor;
- ✓ Capítulo 7: traz um estudo sobre sódio efetivo e sólidos críticos do licor negro, associados ao limite de solubilidade dos sais e a solubilidade máxima de sulfato de sódio nas correntes analisadas neste trabalho;
- ✓ Capítulo 8: apresenta as conclusões finais deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

## CAPÍTULO 2 – PROCESSO KRAFT

### 2.1 – Introdução

O processo soda foi o primeiro método químico de polpação reconhecido a utilizar uma solução alcalina forte de hidróxido de sódio para deslignificação de cavacos de madeira. Este precursor do processo *Kraft* foi originalmente patenteado em 1854. Uma patente posterior, de 1865, cobriu a incineração do licor de soda concentrado para recuperação do álcali utilizado no processo. A primeira fábrica que utilizou o processo soda operando com sucesso entrou em operação em 1866. Atualmente poucas fábricas que operam o processo soda ainda se encontram em operação no mundo produzindo polpa de folhosas e matérias primas não lenhosas.

O crédito do desenvolvimento do processo *Kraft* (também conhecido como processo “ao sulfato”) é dado ao alemão Dahl. Num esforço para encontrar um substituto para o dispendioso carbonato de sódio (cinza da soda) como o precursor do ciclo químico do processo soda, ele experimentou a adição de sulfato de sódio na fornalha de recuperação. O sulfato foi quimicamente reduzido a sulfeto pela ação da queima do licor na fornalha, assim sendo o sistema introduzido no sistema licor. Subsequentemente, Dahl descobriu que o sulfeto no licor de cozimento acelerou acentuadamente a deslignificação com produção de polpa mais resistente, obtendo patente para o processo em 1884.

O novo processo de polpação foi primeiramente utilizado comercialmente na Suécia em 1885. As propriedades de resistência superiores foram reconhecidas e os novos tipos de papéis foram chamados papéis Kraft ou fortes, já que Kraft é a palavra alemã para forte. Segundo esse desenvolvimento, muitas fábricas de soda converteram-se para o processo Kraft de forma a competirem com outras que usavam o processo sulfito. Enquanto que a polpa sulfito era mais resistente, mais barata e mais clara em cor que a polpa soda, o processo Kraft estreitou a margem em custo de produção e forneceu um produto mais resistente. A recuperação econômica dos produtos químicos de polpação era uma necessidade para o processo Kraft para competir com o processo sulfito, o qual não requeria sistema de recuperação.

O grande impulso para domínio pelo processo Kraft ocorreu na década de 30 com introdução do sistema de recuperação de Tomlinson, no qual a evaporação final e a queima do licor concentrado foram combinados com a recuperação de calor e dos químicos numa mesma unidade do processo.

Finalmente, o desenvolvimento e utilização do branqueamento com dióxido de cloro por Howard Rapson no final da década de 40 e início dos anos 50 levou a níveis de alvura comparáveis aos conseguidos com polpa sulfito.

Uma fábrica que emprega o processo Kraft é constituída de duas unidades principais: a produção da polpa de celulose e papel e a recuperação dos químicos e utilidades. A interação destas duas unidades faz com que o processo Kraft possa ser considerado um processo fechado com reciclo. Na Figura 2.1 é apresentada uma representação simplificada do processo Kraft de produção de papel e celulose.

Boa parte do sucesso comercial do processo Kraft se deve a redução do sulfato a sulfeto de forma mais econômica devido ao desenvolvimento de práticas de operação e projetos de fornalhas que reduzem os custos de operação em relação a outros processos de produção de celulose e papel.



Figura 2.1. Esquema simplificado do processo de produção Kraft de celulose (Ferreira, 2007).

A celulose é um polissacarídeo, similar ao açúcar, sendo o principal componente da parede celular das fibras das plantas. Junto com a lignina, as resinas e os minerais (compostos inorgânicos), a celulose é um dos compostos que constituem a madeira (cerca de 50%). Suas

moléculas, agrupadas pela lignina, formam feixes de fibras que constituem as células vegetais que compõem as fibras presentes na madeira. O objetivo do processo industrial é extrair a celulose da madeira, na forma de uma pasta separando-a da lignina, resinas e minerais, as quais são usadas na geração de energia elétrica pela própria fábrica. Na Figura 2.2 é possível verificar a transformação da celulose de sua maior estrutura química até chegar na estrutura de um polissacarídeo.

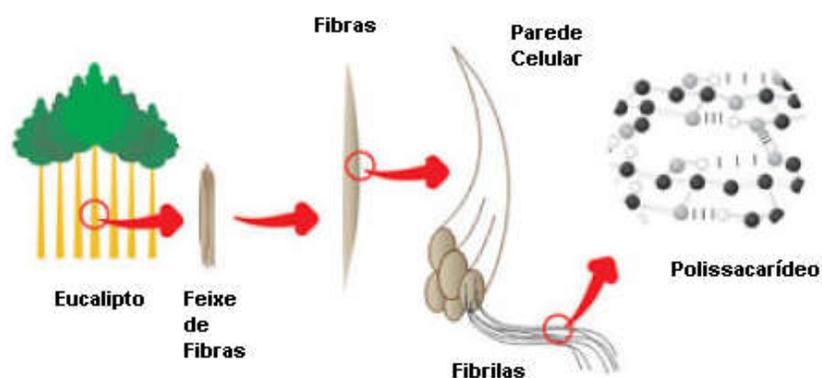


Figura 2.2. Esquema ilustrativo da celulose do macro para o micro (Celulose Rio Grandense, 2015).

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

O processo Kraft é atualmente o método mais utilizado em função das altas taxas de eficiência na recuperação pois recupera e reutiliza até 97% das substâncias químicas utilizadas no processo de polpação da madeira (Green e Hough, 1992).

O processo de produção *Kraft* é dividido em dois segmentos: A primeira envolve a parte florestal que tem o objetivo de produzir a matéria prima (madeira) e a segunda objetiva a produção de celulose de alta qualidade (celulose de mercado). Na Tabela 2.1 é possível verificar as etapas envolvidas no processo *Kraft* de produção de celulose.

**Tabela 2.1. Etapas do processo Kraft de produção de celulose.**

<b>Etapas</b>	<b>Descrição</b>
1	O digestor é preenchido com os cavacos de madeira e com o licor de cozimento e posteriormente aquecidos sob pressão.
2	Os cavacos e o licor de cozimento, presentes no digestor, atravessam zonas de temperatura crescente até atingir a zona de cozimento, sendo que neste momento a temperatura é mantida constante. O período de cozimento é determinado pelo tempo em que os cavacos atravessam essa zona até serem descarregados do digestor (Saturnino, 2003).
3	Após o cozimento, o produto final obtido é a pasta de celulose impregnada de licor residual. Este licor residual é conhecido como licor negro, contendo uma variedade de compostos orgânicos dissolvidos obtidos da madeira e quantidades de sódio e enxofre combinados com a matéria orgânica entre si, ou provenientes do licor de cozimento (Cardoso, 1998).
4	O licor negro e a pasta celulósica são descarregados em um tanque para serem diluídos com licor negro fraco, proveniente da etapa de lavagem da polpa.
5	A mistura diluída passa por um separador de nós com o objetivo de remover possíveis resíduos sólidos que estejam presentes.
6	Após a finalização desta etapa, a mistura passa por um sistema de filtros a vácuo, onde a pasta é separada do licor através da lavagem e espessamento da polpa.
7	A pasta obtida é encaminhada à etapa de branqueamento. Parte do licor negro fraco é encaminhado para alimentar o tanque de descarga do digestor e o restante do licor negro é transportado para a etapa de recuperação.

## 2.2 – Recuperação dos Produtos Químicos

A unidade de recuperação química no processo de polpação *Kraft* é composta por três etapas principais e tem por finalidade recuperar os reagentes químicos ativos utilizados na etapa de separação das fibras celulósicas dos demais extrativos da madeira (digestão). As três etapas envolvidas no processo são:

i) evaporação e concentração do licor negro fraco em evaporadores de múltiplos efeitos até uma concentração de sólidos que possibilite a sua queima na caldeira;

ii) queima do licor negro concentrado na caldeira de recuperação e reações de redução dos compostos contendo sódio presentes no licor, seguida da dissolução dos fundidos em tanque de licor verde;

iii) caustificação e calcinação para a obtenção do hidróxido de sódio (NaOH) a partir do carbonato de cálcio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

### 2.2.1. Evaporação

Para que o licor negro possa ser injetado na caldeira deve primeiramente ser concentrado em evaporadores de múltiplos efeitos. Desta forma, o licor concentrado irá ignificar e manterá a queima por força da matéria orgânica que contém. No processo de evaporação, a concentração de licor negro passa de aproximadamente 17% de sólidos suspensos para 68 – 75%, sendo então encaminhados à caldeira de recuperação.

Com a extração da água do licor negro, tem-se a alteração da composição do licor e de algumas propriedades físico-químicas do fluido. Na unidade de evaporação, as alterações mais marcantes são observadas na massa específica, viscosidade, solubilidade dos sais inorgânicos e na elevação do ponto de ebulição.

À medida em que ocorre a elevação da concentração do licor negro, gera-se uma mudança no comportamento dos sais inorgânicos contidos no licor negro devido à inversão da solubilidade destes sais e promovendo, posteriormente, a formação de precipitados e incrustações nas paredes dos evaporadores reduzindo a troca térmica e a eficiência do processo de evaporação

Na evaporação, o custo principal do processo é o vapor de água consumido. Por isso, os métodos de redução do consumo de vapor são muito utilizados. O método mais comum entre os existentes é o de usar o vapor gerado em um evaporador como fluido de aquecimento em outro evaporador (Foust *et al.*, 1982).

Há dois tipos de projetos de evaporadores de licor negro:

- (a) evaporadores de filme ascendente “rising film”: o licor é bombeado para a câmara de licor, localizada no fundo do evaporador e flui de maneira ascendente por dentro dos

tubos. À medida que o licor flui pelos tubos, calor latente do vapor é absorvido e utilizado na evaporação da água presente no licor. Este tipo de evaporador é capaz de concentrar o licor negro no máximo a 50% de sólidos secos (Brown e Gorgol, 1993; Ventatesh e Nguyen, 1985).

- (b) Evaporadores de filme descendente “falling film”: podem ser de tubos ou placas. Nos evaporadores do tipo tubular, o licor é bombeado do topo para o fundo do evaporador onde é distribuído uniformemente sobre os tubos. Já nos evaporadores do tipo placas, as placas são orientadas de maneira paralela no interior do efeito com um coletor comum de vapor vivo, que faz com que o vapor flua por dentro das placas, enquanto que o licor flui sobre as superfícies externas das placas (Brown e Gorgol, 1993).

Nos últimos anos as indústrias têm utilizado cada vez mais os evaporadores de filme descendente “falling film” pois estes conseguem concentrar o licor negro até aproximadamente 75% de sólidos secos (Ventatesh e Nguyen, 1985). Essa opção pela utilização deste tipo de evaporador se deu a dois fatores: aumento do custo da energia e aumento das restrições ambientais relativas às emissões das caldeiras de recuperação, que acabou por demandar um aumento da concentração final dos licores processados nas plantas de evaporação (Brown e Gorgol, 1993).

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

A circulação de fluídos pode ocorrer na forma co-corrente ou contra-corrente. O tipo de circulação utilizada quando se trata do licor negro é em contra-corrente pois desta forma é possível aproveitar melhor a transferência de calor em cada efeito e por conseguinte, obter-se maior economia energética. Isto acontece porque o licor negro concentrado, que necessita de maior quantidade de calor, entra em contato com o vapor saturado que possui maior temperatura. E a alimentação, que é inserida no quarto efeito, não é aquecida de uma só vez, como acontece na forma co-corrente, e desta forma, o licor vai evaporando gradativamente através dos efeitos e assim, economizando vapor.

Na Figura 2.3 tem-se a representação simplificada de um evaporador tipo filme ascendente (*Rising Film*) e de um evaporador tipo filme descendente (*Falling Film*).

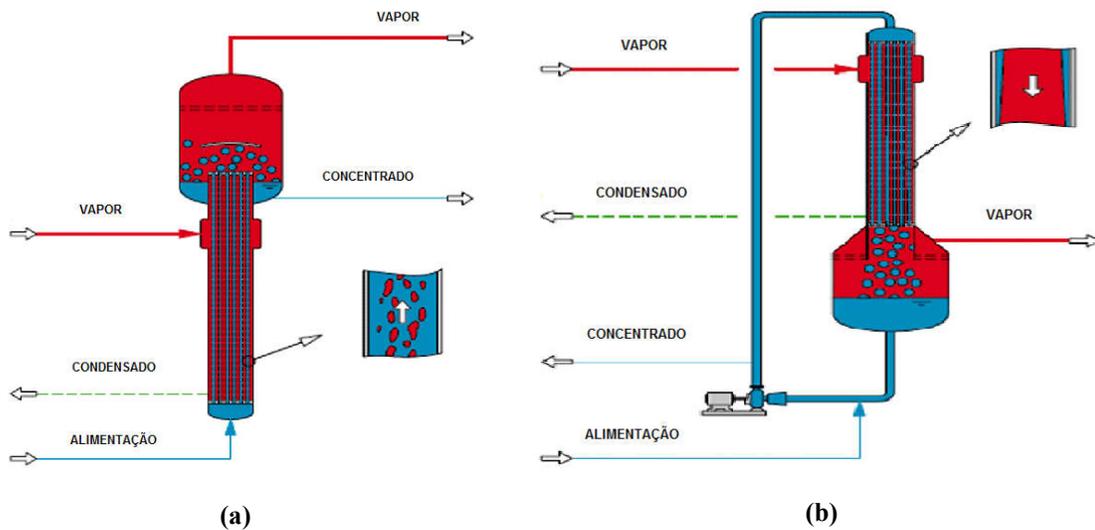


Figura 2.3. Esquema do funcionamento de evaporadores: (a) Evaporador tipo filme ascendente “Rising Film” e (b) Evaporador tipo filme descendente “Falling Film” (Evaporator Handbook, 2015).

Três grandezas são importantes quando se trata de sistemas de evaporação (Assis, 2001):

a) Capacidade: definido como o número de quilogramas de solvente evaporado por hora, ou seja:

$$\text{Capacidade} = \frac{\text{kg de solvente evaporado}}{h} \quad (2.1)$$

b) Economia de vapor: definido como o número de quilogramas evaporados de solvente por quilograma de vapor vivo alimentado na evaporação, ou seja:

$$\text{Economia de vapor} = \frac{\text{kg de solvente evaporado}}{\text{kg de vapor de água alimentado}} \quad (2.2)$$

c) Consumo de vapor: é a relação entre as duas grandezas anteriores

$$\text{Consumo de vapor} \left( \frac{\text{kg}}{h} \right) = \frac{\text{capacidade}}{\text{economia de vapor}} \quad (2.3)$$

O licor negro é concentrado em evaporadores de múltiplos efeitos, dispostos em série. O princípio destes evaporadores é assegurar o uso do calor latente da água evaporada em um estágio ao efeito subsequente, suprimindo desta forma, a demanda de energia. No primeiro estágio, onde o licor é descarregado com sua mais alta concentração de sólidos, utiliza-se como fonte de aquecimento parte do vapor superaquecido à baixa pressão gerado na caldeira de recuperação. O resultado deste processo é uma alta eficiência energética. Em um sistema de seis efeitos, operando em condições apropriadas, têm-se aproximadamente cinco toneladas de água evaporada por tonelada de vapor superaquecido (Venkatesh e Nguyen, 1985).

Na Figura 2.4 é apresentado o esquema de um conjunto de evaporadores de seis efeitos para licor negro onde o licor negro fraco é alimentado no quarto efeito para maior aproveitamento energético, pois desta forma a licor irá vaporizar água mais rapidamente (quando comparado ao sexto efeito) e seguirá para o quinto e sexto efeitos, sendo posteriormente, encaminhado ao terceiro efeito até atingir o primeiro efeito.

É possível observar através da Figura 2.4 que o primeiro efeito, que também pode ser designado concentrador do licor negro, pode incorporar dois ou três evaporadores. Esta forma de projeto é utilizado porque estes evaporadores apresentam a formação de incrustações devido às altas temperaturas (entrada do vapor saturado à baixa pressão) e por receberem o licor concentrado do segundo efeito. Desta forma, é possível alternar os corpos de evaporação fazendo o sistema operar com dois evaporadores enquanto o terceiro é submetido a limpeza.

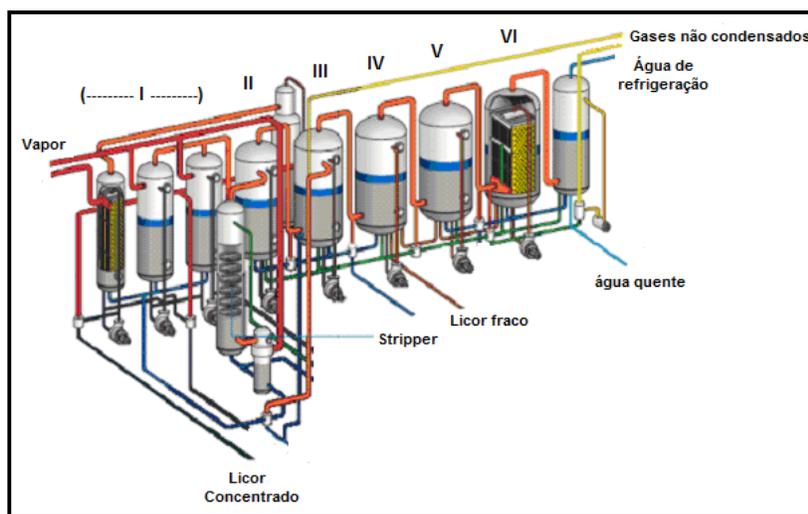


Figura 2.4. Representação esquemática do sistema de evaporação múltiplo efeito de licor negro (Gullichsen e Fogelholm, 2000).

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

O sistema de evaporação em múltiplo efeito permite o uso de reevaporação dos condensados extraídos pelo sistema de vácuo (bombas de vácuo de anel líquido ou ejetores de vapor). Como consequência, um sistema de seis efeitos, bem operado permite obter para cada tonelada de vapor alimentado, em torno de cinco toneladas de água evaporada (SENAI, 2002 apud Almeida, 2009). A Figura 2.5 mostra a relação entre a economia de vapor e o número de efeitos.

As incrustações nas paredes dos evaporadores podem ser causadas pela precipitação de compostos orgânicos e inorgânicos (Pettersson e Ohrman, 2013; Karlsson, 2017). No caso dos compostos inorgânicos com características incrustantes tem-se o carbonato de cálcio, carbonato de sódio, sulfato de sódio e silicatos. Tais incrustações podem ocorrer em qualquer efeito de um sistema de evaporação, mas estas acentuam-se drasticamente nas concentrações e temperaturas mais elevadas, ou seja, nos corpos pertencentes ao primeiro efeito do sistema de evaporação. Um alto teor de fibras no licor alimentado também acelera a incrustação. Incrustações reduzem a transferência de calor, e com isso a capacidade da planta de evaporação. Corpos com temperaturas e concentrações altas podem precisar de limpeza regular, enquanto corpos com temperaturas e concentrações baixas podem permanecer em atividade por meses sem precisarem de limpeza.

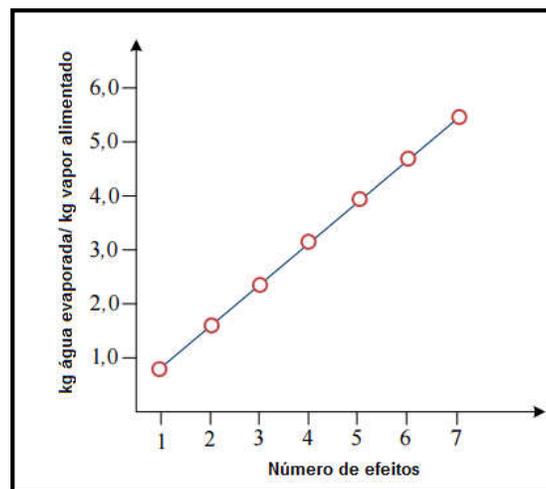


Figura 2.5. Economia de vapor na evaporação em função do número de efeitos (SENAI, 2002 apud Almeida, 2009).

### 2.2.2. Caldeira de Recuperação

A caldeira de recuperação representa, sozinha, até 20% dos custos da instalação de uma fábrica de papel e celulose e, caso sejam considerados os gastos relacionados com a planta de geração de energia, evaporação, caustificação e outros processos envolvidos com a operação dessa, o custo sobe para 50% do investimento da instalação de uma planta. Tais características fazem dela um equipamento que merece muita atenção por parte dos pesquisadores e engenheiros de processo (Ferreira, 2013).

O licor negro concentrado é transferido para a caldeira de recuperação, onde passará por um processo de combustão. O objetivo não é apenas queimar a matéria orgânica contida, mas também recuperar o sulfeto de sódio (reagente ativo no processo de cozimento da madeira) e carbonato de sódio, que será posteriormente convertido em hidróxido de sódio na etapa de caustificação. Porém este licor não apresenta todos os componentes inorgânicos originais do licor branco (licor adicionado ao digestor no início do cozimento) devido às perdas mecânicas e à impossibilidade de se retirar todos os íons inorgânicos na lavagem. Portanto, há necessidade de se compensar a perda pela adição de produtos químicos. Geralmente, antes da caldeira, o sulfato de sódio é adicionado em quantidade equivalente à perdida.

Os sólidos dissolvidos no licor negro são constituídos aproximadamente de 2/3 de matéria orgânica e 1/3 de matéria inorgânica. A parte inorgânica do licor constituirá um leito de material fundente que fornecerá parte dos reagentes químicos necessários para a formação da solução alcalina utilizada na etapa de polpação, neste caso o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). A queima da parte orgânica tem por finalidade o aproveitamento energético resultante de sua incineração para a produção de vapor, que é utilizado no processo fabril e na geração de energia elétrica para a fábrica.

A caldeira de recuperação química é dividida em dois equipamentos: uma fornalha, para a queima do licor e equipamentos auxiliares de troca térmica para conversão de água em vapor superaquecido. O produto da queima são as cinzas fundidas, formadas principalmente de compostos de sódio (sulfeto e carbonato de sódio). Esses fundidos são direcionados para um tanque de dissolução. A solução resultante é denominada de licor verde, devido à presença de partículas de sais ferrosos que produzem a coloração esverdeada. Esta solução

então é direcionada para a etapa de caustificação e calcinação onde será finalizada a recuperação dos reagentes que compõe o licor branco ( $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{NaOH}$ ).

O leito de material fundente constituído pela parte inorgânica do licor, que está localizado no fundo da fornalha, escorre para um tanque denominado Tanque de Dissolução onde, em contato com água se dissolve, produzindo uma solução denominada Licor Verde constituída basicamente de água, carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). A água do tanque de dissolução pode ser, e geralmente é, substituída por uma solução conhecida por licor branco fraco, que é uma solução alcalina com baixa concentração de álcali gerada nos processos de caustificação e recuperação de óxido de cálcio.

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

Na Figura 2.6 é apresentada uma representação esquemática de uma caldeira de recuperação e na Figura 2.7 é descrita a sequência das etapas envolvidas que ocorrem dentro da fornalha em uma caldeira.

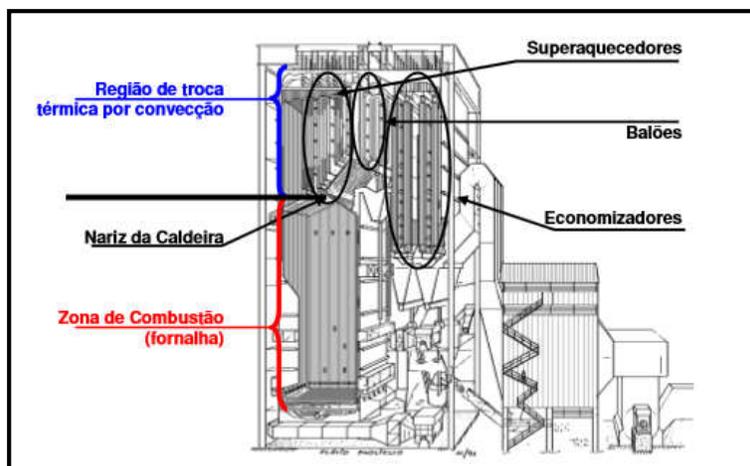


Figura 2.6. Representação esquemática de uma caldeira de recuperação (Paoliello *et al.*, 2002).

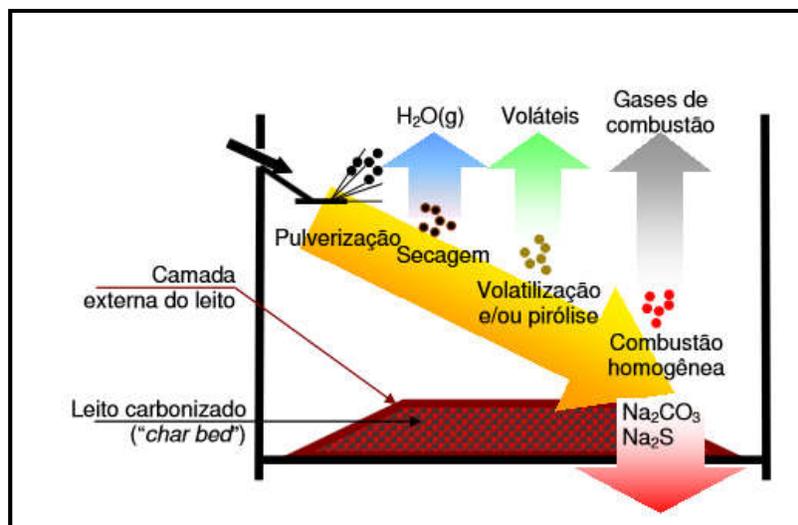


Figura 2.7. Sequência das etapas envolvidas na queima de licor negro concentrado dentro da fornalha em uma caldeira de recuperação (Ferreira, 2013).

O licor negro é injetado na forma de gotas na caldeira, com teor de sólidos entre 60% a 85%. Na região ao redor da pulverização do licor ocorre a etapa de “secagem” do combustível. O tamanho dessas gotas é de grande importância em sua queima. Gotas maiores e com elevado teor de água umedecem o leito carbonizado causando o apagamento e/ou pequenas explosões e podem prejudicar a estabilidade do escoamento dos gases de combustão na fornalha. Gotas menores passam rapidamente pelas etapas da combustão e são facilmente arrastadas para cima, não volatilizando na região inferior da fornalha, o que pode prejudicar a recuperação dos compostos inorgânicos e favorecendo a deposição de particulados nos superaquecedores (Ferreira, 2013).

A pirólise ocorre logo após a fase de secagem e é promovida por reações irreversíveis de degradação térmica da matéria orgânica dos sólidos contidos no licor negro. Tanto a liberação de voláteis quanto a queima de carbonizado do licor ocorrem em temperaturas elevadas, superiores a 200 °C, produzindo gases de combustão e material particulado poroso que pode cair no leito carbonizado ou se depositam nas paredes ou demais tubulações da caldeira. A etapa de redução ocorre na camada externa do leito carbonizado, também chamada de camada ativa, onde é obtido o fundido (*smelt*), contendo principalmente carbonato e sulfeto de sódio (Ferreira, 2013).

Existem basicamente duas regiões de combustão do licor. A primeira localizada acima da pulverização do licor onde 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, respectivamente. Na segunda região, localizada na camada ativa do leito, o carbonizado do licor retido no material particulado inicia sua queima (reações de conversão do carbonizado do licor em CO e CO<sub>2</sub>), fornecendo o calor necessário para as reações de redução (Ferreira, 2013).

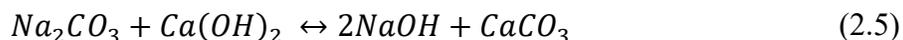
### 2.2.3. Caustificação e Calcinação

O licor verde obtido será transformado em licor branco para ser novamente utilizado no processo de digestão dos cavacos da madeira. A primeira etapa é encaminhar o licor verde para o setor de caustificação onde, em um primeiro momento, é estocado em um tanque para a decantação de impurezas do licor, os chamados “*dregs*” e em seguida é encaminhado ao apagador de cal onde se adiciona a cal. Logo após a reação, este licor é encaminhado a um decantador, onde separam-se o carbonato de cálcio, na forma de lama, e o licor branco forte que será utilizado na etapa de digestão da madeira.

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



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



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



No próximo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica abordando, de início, as principais características dos licores negros e suas principais propriedades físicas e químicas. Também é abordada uma explicação sobre a formação das incrustações, iniciando pelos limites de solubilidade e finalizando com os conceitos sobre nucleação e cristalização dos sais de sódio. Por fim, é feita uma abordagem sobre Pontos Críticos do Licor Negro e Solubilidade de Sais de Sódio que permite um melhor entendimento sobre a importância deste trabalho para o setor de celulose e papel.

## CAPÍTULO 3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para melhor entendimento do que foi desenvolvido neste trabalho de pesquisa é necessário apresentar de forma bastante clara aos conceitos utilizados, os quais devem ser bem compreendidos e analisados. Além disso, faz-se necessário um estudo para identificar os avanços já alcançados por outros pesquisadores da área e as lacunas ainda existentes, que justificam este trabalho.

Neste capítulo são apresentadas uma fundamentação teórica e uma revisão da literatura com o objetivo de apresentar estes conceitos fundamentais e os trabalhos já realizados na área de pesquisa em que se insere esta tese.

### 3.1 – Resíduo da digestão da madeira

O licor negro é obtido após a digestão dos cavacos de madeira sendo constituído de água, matéria orgânica (lignina, polissacarídeos, ácidos carboxílicos e constituintes produzidos por reações de fragmentação da lignina durante o processo de polpação) e matéria inorgânica, basicamente do residual dos reagentes químicos utilizados na etapa de cozimento da madeira (Gullichsen e Fogelholm, 1999).

A lignina age como uma espécie de cola entre as fibras da madeira. Quando ocorre o processo de digestão e degradação da madeira, a lignina é fragmentada e os carboidratos são dissolvidos e convertidos em ácidos de baixa massa molar que compõem o licor negro. A concentração, massa e estrutura molar da lignina e dos polissacarídeos presentes no licor negro afetam fortemente o comportamento reológico do licor negro.

A composição do licor negro não depende apenas da madeira utilizada na digestão, mas também dos reagentes utilizados no processo de cozimento e do teor residual de lignina presente na polpa, das condições de cozimento, dos equipamentos utilizados para o cozimento, e o tratamento do licor após o cozimento. A oxidação e tratamento térmico têm um maior impacto nas propriedades do licor. As propriedades físicas do licor são funções de sua composição química e determinam o comportamento do licor negro na unidade de recuperação. O conhecimento das características do licor e de suas propriedades físicas

permite obter um melhor reaproveitamento energético de toda a unidade de recuperação (Adams *et al.*, 1997; Gullichsen e Fogelholm, 2000; Cardoso *et al.*, 2009).

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

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

### **3.2 – Propriedades físicas do licor negro**

As propriedades físicas do licor negro que devem ser avaliadas para análise do seu processamento, na unidade industrial são: massa específica; teor de sólidos, elevação do ponto de ebulição (EPE); capacidade calorífica; reologia (viscosidade do licor em função da temperatura, teor de sólidos e tensão cisalhante); Condutividade térmica e a Tensão superficial (Venkatesh e Nguyen, 1985).

Das propriedades físicas consideradas importantes no processo de evaporação, no presente trabalho foram escolhidas a massa específica, teor de sólidos e viscosidade pois a interpretação conjunta de tais parâmetros permitem importante compreensão do processo de formação das incrustações dos evaporadores.

#### **3.2.1. Teor de sólidos secos (TS)**

O conteúdo de sólidos secos é definido como sendo a razão entre as massas do licor negro depois e antes de submeter à amostra a uma secagem em estufa a 105 °C por 24 horas. A diferença da massa é devida à evaporação da água e à perda de outros componentes voláteis.

Segundo Gullichsen e Fogelholm (2000), dos sólidos secos no licor negro, o material orgânico dissolvido representa cerca de 60% dos sólidos totais.

Na Tabela 3.1 é apresentada uma análise típica de licor negro “*Kraft*” produzido de uma polpação com folhosas da Escandinávia.

**Tabela 3.1. Composição (% em massa) dos sólidos secos do licor negro de uma polpação “Kraft” de folhosas (“hardwood”) da Escandinávia.**

<b><i>Compostos Orgânicos, % em massa</i></b>	<b>78,0</b>
Lignina Degradada, incluindo Na e S	37,5
Ácidos Isossacarínicos, incluindo Na	22,6
Ácidos Alifáticos, incluindo Na	14,4
Ácidos Graxos e Resinosos, incluindo Na	0,5
Polissacarídeos	3,0
<b><i>Compostos Inorgânicos, % em massa</i></b>	<b>22,0</b>
NaOH	2,4
NaHS	3,6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,8
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> e Na <sub>2</sub> S <sub>x</sub>	0,5
NaCl	0,5
Elementos não processáveis (Si, Ca, Fé, Mn, Mg, etc)	1,0

Fonte: Gullichsen e Fogelholm (2000).

Os custos de energia e regulamentações ambientais tornam necessário que o licor negro seja queimado com a maior concentração de sólidos possível. Queimar o licor negro com um alto teor de sólidos melhora a eficiência energética do processo *Kraft*, reduz a emissão de CO<sub>2</sub> e aumenta a viscosidade (Soderhjelm, 1988).

### 3.2.2. Viscosidade do licor negro

A viscosidade do licor negro é uma propriedade que desempenha um papel importante na operação de recuperação do processo *Kraft*. A viscosidade determina a potência necessária para as bombas, o coeficiente de transferência de calor nos evaporadores, a dispersão e a

distribuição do tamanho das gotas do licor quando este é introduzido na caldeira, além de ser um fator importante no consumo de energia da fábrica (Maccabe, 2007).

Viscosidade é uma propriedade física do fluido a qual é comumente associada com a facilidade do fluido em escoar. A viscosidade do licor negro é uma função da concentração de sólidos e da temperatura. A viscosidade aumenta com o aumento dos sólidos secos presentes. Altas massas molares, particularmente as frações de lignina e polissacarídeos são conhecidas por afetar significativamente a viscosidade (Soderhjelm, 1988; Torniainen, 2007; Thompson *et.al.*, 2007).

Segundo Gullichsen e Fogelholm (2000), a definição comum para viscosidade do licor negro é a relação da tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento. O licor negro concentrado é tipicamente um fluido não Newtoniano

Pode-se relacionar a viscosidade do licor negro como sendo uma função da concentração de sólidos e da temperatura, sendo uma propriedade específica para cada tipo de licor, pois está diretamente relacionada com a composição deste licor. Também depende das espécies de madeira utilizadas na produção da celulose (madeiras de fibra curta tem viscosidades superiores das madeiras de fibra longa, sob mesmas condições), como também do método de cozimento da polpa, do tratamento térmico adicional, etc. A viscosidade aumenta com o aumento do conteúdo de sólidos secos. Com um aumento na temperatura, a viscosidade diminuirá. O limite permitido de viscosidade do licor para que seja bombeável é de 300-500 cP (Gullichsen e Fogelholm, 2000; Thompson *et al.*, 2007).

Pode-se verificar essa relação da viscosidade como sendo uma propriedade específica para cada tipo de licor negro em um estudo realizado por Thompson *et al.* (2007) apresentado na Figura 3.1, na qual a viscosidade foi comparada com os parâmetros teor de sólidos e temperatura. Foram utilizadas duas amostras diferentes de licor negro, uma obtida da digestão da madeira na qual foi utilizado o licor branco (Processo *Kraft*) e a outra na qual utilizou-se como licor de cozimento uma mistura de polissulfeto e antraquinona (PS + AQ). As duas amostras, antes das análises, foram concentradas a 50 – 75 % de sólidos secos. O equipamento utilizado foi um viscosímetro digital *Brookfield*.

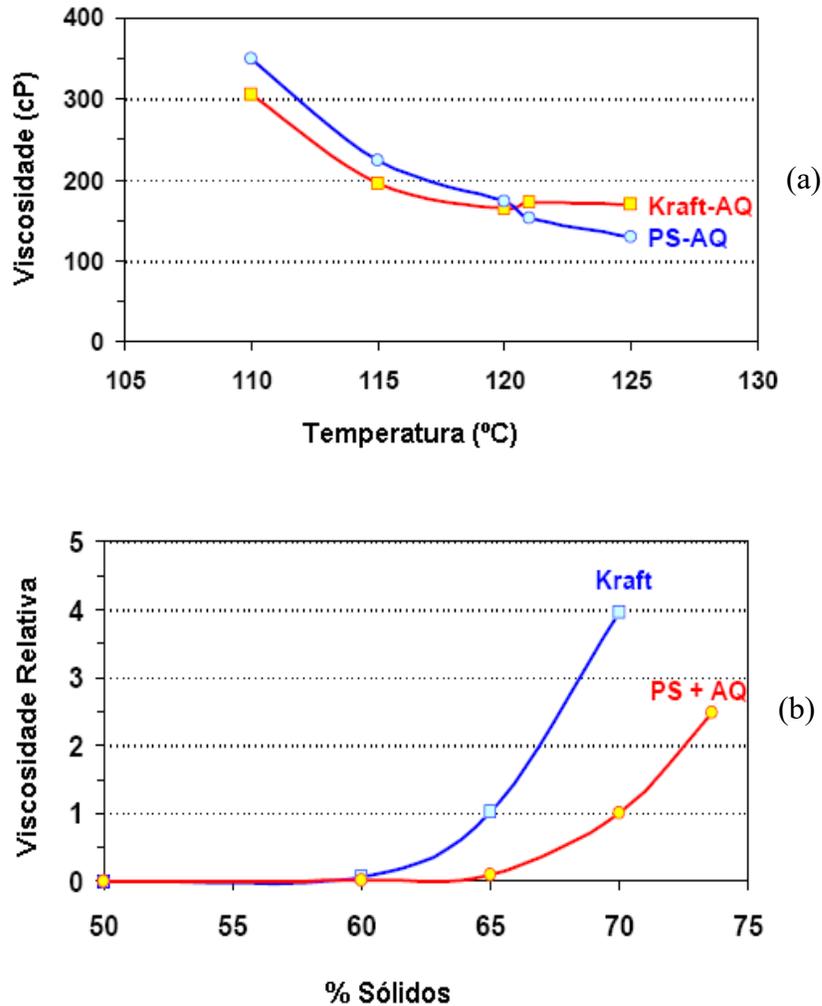


Figura 3.1. (a) Viscosidade vs. temperatura em amostras de licor negro de pinho com 70 % de sólidos e (b) Viscosidade vs % de sólidos em licor negro de pinho *Kraft* e PSAQ a temperatura de 100 °C (Thompson et al., 2007).

É possível verificar na Figura 3.1 (a) que a viscosidade diminui na proporção que a temperatura aumenta. No entanto, para os licores negros *Kraft*, a viscosidade não sofre alteração na faixa entre 120 – 125 °C. Já na Figura 3.1 (b) pode-se verificar que a viscosidade aumenta exponencialmente à medida que a concentração de sólidos aumenta. A percentagem de sólidos na qual a viscosidade começa a aumentar está na faixa de 60 % para o licor negro do processo *Kraft* e 65 % para o licor negro obtido do processo PSAQ. Esta diferença está relacionada aos conteúdos de lignina e hemicelulose das amostras de licores negros.

Para o licores negros que apresentam valores de concentração de sólidos menores que 50 % o fluido comporta-se como newtoniano, semelhante a uma solução polimérica diluída,

apresentando como soluto a lignina. Quando a concentração de sólidos é maior que 50 % os licores negros comportam-se como fluidos pseudoplásticos. Já em concentrações altas de sólidos (70 – 75 %), observa-se uma mudança no comportamento reológico do licor negro, passando este de um fluido newtoniano para um fluido pseudoplástico-tixotrópico. E é nesta concentração alta de sólidos que o licor apresenta-se pegajoso e começa a inrustar nas paredes dos evaporadores, diminuindo a eficiência dos mesmos (Sandquist, 1983; Cardoso, 1998).

Llamas *et al.* (2007) estudaram a introdução de um novo aditivo para reduzir a viscosidade do licor. Ao controlar a viscosidade de licores negros, o seu teor de sólidos secos pode ser aumentada para 70-85%. Uma série de impactos positivos sobre o processo de recuperação pode ser alcançada como a produção de uma operação mais fácil, o aumento da eficiência de redução, aumento da geração de energia e vapor, e diminuição das emissões. O desenvolvimento deste novo aditivo permitiu a redução da viscosidade do licor negro sem afetar o processo ou o ambiente.

Neste estudo tais pesquisadores mediram as viscosidades de 42 amostras de licor negro obtidos do processo *Kraft* com teor de sólidos secos entre 50% e 70% produzidos a partir de várias espécies de eucalipto, antes da adição dos aditivos, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 3.2. Uma nova análise foi feita após a adição do aditivo dimetilformamida (DMF), com duas diferentes concentrações (0,3 e 1,0%), sendo os valores obtidos para a viscosidade apresentados na Figura 3.3

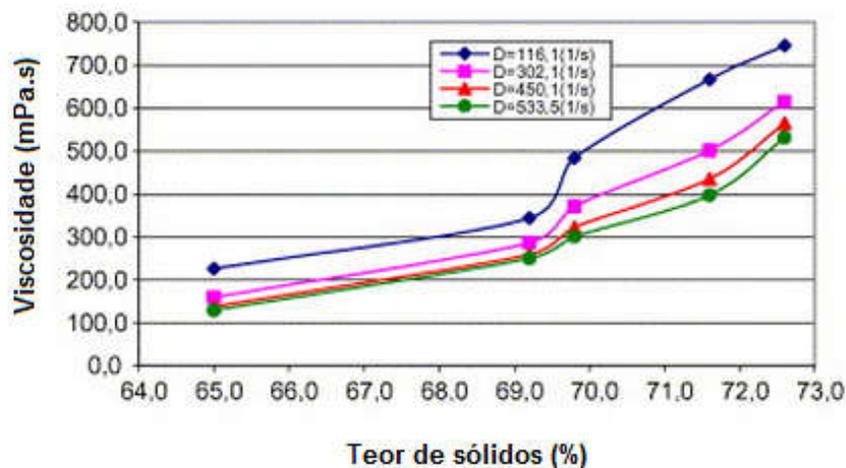


Figura 3.2 . Comportamento da viscosidade (mPas.s) de amostras de licor negro concentrado em função do teor de sólidos (%) antes da adição do aditivo DMF (Llamas, 2007).

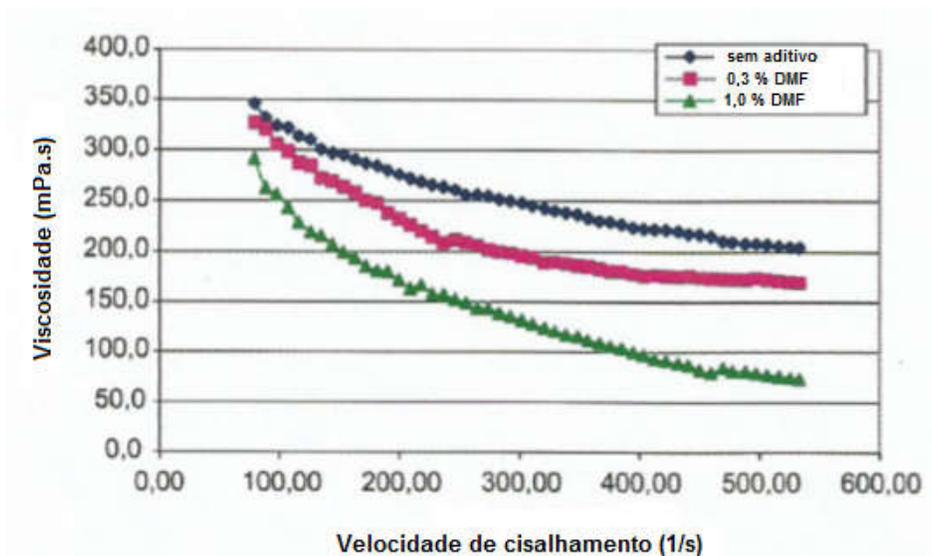


Figura 3.3 . Variação da viscosidade (mPa.s) de licores negros de *Eucalyptus Globulus* com teor de sólidos de 65 % após a aplicação do aditivo DMF (Llamas, 2007).

Na Figura 3.2 é possível verificar que o aumento do teor de sólidos causa aumento nas viscosidades das amostras. Na Figura 3.3 pode-se observar que a queda da viscosidade para amostras com 65% de sólidos foi acentuada após a adição do aditivo dimetilformamida.

Roberts *et al.* (1996) investigaram uma nova abordagem para alcançar a redução da viscosidade do licor negro através da adição de sais de tiocianato. Estes sais geralmente aumentam a solubilidade dos constituintes de polímero no licor negro, levando a uma diminuição da viscosidade deste. Tais pesquisadores concluíram que vários sais de tiocianato foram capazes de reduzir a viscosidade do licor por mais de duas ordens de grandeza sendo que as maiores reduções da viscosidade foram percebidas nas amostras com alto teor de sólidos.

Em tal estudo, é mostrado na Figura 3.4 o efeito da adição do sal tiocianato de amônio na viscosidade em amostras de licor negro com diferentes concentrações de sólidos. Pode-se visualizar nesta figura que a adição de 0,6 M deste sal reduz significativamente a viscosidade do licor negro, especialmente nas amostras com altas concentrações de sólidos.

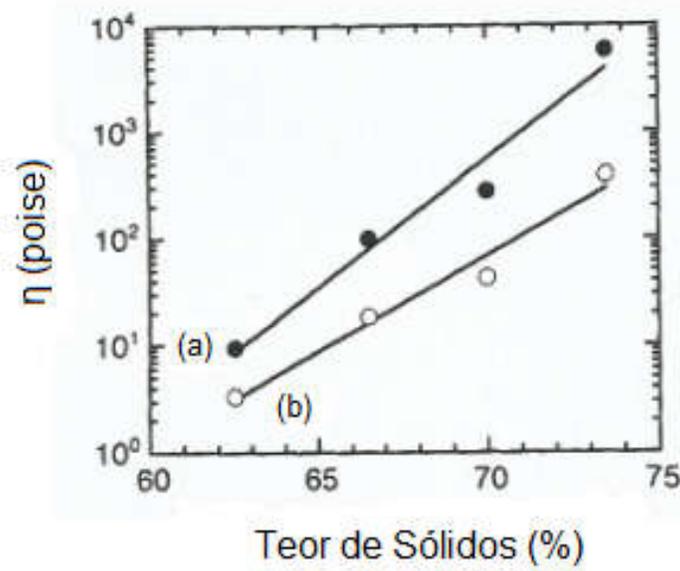


Figura 3.4. Viscosidade em amostras de licor negro onde (a) não há a presença do sal e (b) com a adição de 0,6 M do sal (Roberts *et al.*,1996).

Licores negros da polpação da fibra curta geralmente possuem viscosidades superiores do que os licores negros da polpação de fibra longa, à mesma temperatura e conteúdo de sólidos, dentro de uma faixa determinada de conteúdo de alcalinos. Há uma viscosidade mínima para cada licor dentro de uma determinada e estreita faixa de alcalinidade. A concentração ótima do conteúdo residual de alcalinos necessária para minimizar a viscosidade de licor negro é bastante coerente para a fibra curta, mas varia amplamente para as diferentes espécies de fibra longa. A viscosidade do licor negro determina as propriedades do manuseio e é um parâmetro crítico para o controle da caldeira de recuperação. A viscosidade é também um fator importante na evaporação do licor negro, pois afeta a razão de transferência de calor. Um aumento na viscosidade pode diminuir a capacidade de evaporação e aumentar a propensão à incrustação, particularmente operando os concentradores a altas concentrações de sólidos (Thompson *et al.*, 2007).

Segundo Cardoso *et al.* (2009) a etapa de recuperação do licor negro pode ser melhor otimizada quando alimenta-se a caldeira de recuperação com o licor mais concentrado (concentrações superiores a 75% de sólidos), haja visto a redução na emissão de gases poluentes e o aumento da eficiência e segurança do processo. Entretanto, a altas concentrações de sólidos, este licor torna-se viscoso e pegajoso, incrustando-se nas paredes

dos equipamentos, mesmo em temperaturas próximas a 100 °C. Tal comportamento, decorrente das suas características de fluido pseudoplástico-tixotrópico, limita a operação das unidades industriais à faixa de 72 a 75% de sólidos.

A viscosidade do licor negro é um parâmetro fundamental para o cálculo do coeficiente global de troca térmica ( $U$ ) nos efeitos de evaporação, pois influencia no coeficiente de película que é a resistência à troca de calor por convecção no licor (Yue, 2017).

### ➤ Massa Específica

O conhecimento da massa específica do licor negro é fundamental pois afeta o escoamento do licor através dos evaporadores. A um teor de sólidos baixo, a massa específica é próxima à da água, numa mesma temperatura. Um licor com uma concentração de 16% de sólidos secos tem em média uma massa específica de 1050 kg/m<sup>3</sup>. A 70% de sólidos secos, a massa específica média é de 1430 kg/m<sup>3</sup> (Gullichsen e Fogelholm, 2000).

Segundo Sixta (2006), a massa específica do licor negro é predominantemente influenciada pela concentração de compostos inorgânicos.

### 3.3 – Composição química do licor negro

O licor negro é constituído de matéria orgânica e de matéria inorgânica em base seca sendo que, o material orgânico, que corresponde a 60%, é proveniente da madeira e consiste principalmente de fragmentos de lignina, polissacarídeos, ácidos carboxílicos alifáticos e extrativos. Já a matéria inorgânica do licor negro, que corresponde a 40%, é constituída principalmente por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), que são provenientes do licor branco (licor de cozimento), além de alguns sais de sódio como o sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) que é formado durante a digestão e outros sais minerais naturais da madeira.

Segundo Al-Dajani (2009), a composição química do licor negro depende da espécie e idade da madeira, do teor de água presente, das condições e rendimento do processo de polpação, além da forma como o licor é transformado de fraco à concentrado na etapa de evaporação.

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

### **3.3.1. Solubilidade dos sais de sódio**

Quando se trata da Unidade de Recuperação, um dos maiores problemas operacionais vivenciados pela grande maioria das empresas de celulose é a deposição e posterior precipitação de compostos nas paredes dos evaporadores, principalmente sais de sódio como o carbonato de sódio e o sulfato de sódio. Mas segundo Karlsson (2017) e Adams (2001), estes processos não ocorrem apenas com compostos solúveis contendo sódio, como carbonato de sódio e sulfato de sódio, mas também com compostos insolúveis contendo cálcio, magnésio, alumínio e sílica. E cada composto considerado possui seu próprio mecanismo para a formação das deposições e a forma para evitá-las é particular para cada tipo de composto.

Como os sais de sódio, principalmente carbonato de sódio e sulfato de sódio, são os mais comuns para ocorrer o processo de incrustação, o conhecimento do processo de solubilidades destes sais e o seu comportamento nos evaporadores é fundamental para se tentar controlar a formação destas incrustações.

Um parâmetro essencial e diretamente relacionado à solubilidade dos sais de sódio presentes no licor negro é a temperatura de processamento nos evaporadores de múltiplos efeitos. Isso ocorre porque quando se tem um sólido dissolvido em solução, formando uma solução homogênea a baixas temperaturas, a temperatura é um limitante da quantidade máxima de sólidos (soluto) que pode ser dissolvido em uma dada quantidade de solvente (do ponto de vista do licor negro o solvente é a água). A solubilidade dos sais de sódio contidos no licor negro aumenta com a elevação da temperatura, apesar da taxa de elevação de solubilidade variar com a composição do licor negro. Estes sais apresentam-se completamente dissolvidos quando a concentração do licor negro é inferior a 45 % de sólidos

secos. À medida na qual o licor vai sendo concentrado e atinge valores superiores a 50 % de sólidos secos, os sais de sódio iniciam o processo de precipitação e posterior incrustação nas paredes dos evaporadores. A concentração exata na qual ocorre esta precipitação é conhecida como Limite de Solubilidade dos Sais de Sódio, sendo uma função da composição da matéria inorgânica do licor negro. E define-se o limite de solubilidade como sendo o limite termodinâmico para a quantidade de soluto que pode ser dissolvida no equilíbrio. A solubilidade depende dos solutos específicos, solventes e temperatura (Grace, 1976; Adams *et al.*, 1997; Adams, 2001; Frederick *et al.*, 2004).

Sempre que o conteúdo de sólidos secos do licor negro é elevado acima do seu ponto de sólidos críticos pela evaporação, os sais de sódio são considerados supersaturados (Adams, 2001).

Um termo que deve ser considerado para o estudo do processo de solubilidade dos sais de sódio é o Produto da Solubilidade das soluções que trata-se da constante de equilíbrio para a dissociação de um sal sólido, na qual ocorre a liberação dos seus íons em soluções. A constante de equilíbrio envolve um soluto pouco solúvel em solução. Segundo Harris (2008), o produto da solubilidade permite determinar o efeito de outros elementos químicos na solubilidade de uma determinada substância. Este princípio também permite a análise e determinação sobre qual elemento químico irá precipitar em uma mistura de eletrólitos. O produto da solubilidade permite determinar o efeito de um íon comum na mistura de eletrólitos, que é causado pela adição de uma espécie iônica que tem um íon em comum com a espécie de interesse. No momento em que uma determinada espécie precipita, ocorre a redução na concentração de um determinado íon comum, causando, conseqüentemente, um desequilíbrio em todo o sistema, que, posteriormente, buscará retomar o equilíbrio através da precipitação de outras espécies causando a redução de íons dissociados gerando a formação de novos precipitados.

### **3.3.2. Formação dos núcleos e cristais**

Quando uma solução atinge seu limite de solubilidade, tornando-se supersaturada, há o crescimento de cristais e depósitos cristalinos nas paredes de trocas térmicas. O crescimento de tais cristais ocorrem apenas em soluções supersaturadas, não ocorrendo o

mesmo fenômeno em soluções saturadas (Adams, 2001; Rousseau, 2001; Shi, 2002; Frederick *et al.*, 2004).

A nucleação é a precipitação inicial do material dissolvido, podendo esta ser primária ou secundária:

- *Primária (homogênea ou heterogênea)*: baseia-se no fato dos cristais do soluto não possuírem função na formação de novos cristais e geralmente possuir alta dependência do grau de supersaturação do meio. Outro ponto importante é que a nucleação primária ocorre quando se excede o limite metaestável, formando rapidamente um grande número de pequenos cristais. A nucleação primária homogênea ocorre quando o meio encontra-se em alto grau de supersaturação, o que não é alcançável em situações comuns e, portanto, geralmente não ocorre em evaporadores. Já a nucleação heterogênea significa que os sais precipitados existem na superfície e formam uma cobertura ou fragmentos de depósitos cristalinos nesta superfície. Os sais podem precipitar onde existem cristais ou outros materiais, como poeira e detritos, ou nas superfícies do equipamento. Nucleação heterogênea produz uma cobertura ou depósito existentes nas superfícies. Isto, de fato, é o mecanismo de deposição.

Segundo Shi (2002), um ponto importante é a existência de sítios de nucleação que fazem reduzir a energia livre associada com a formação de um núcleo estável, tornando a nucleação primária quase sempre heterogênea.

- *Secundária*: a nucleação secundária necessita da participação dos cristais do soluto através dos mecanismos da nucleação de contato. Esta nucleação resulta da colisão de cristais com outros cristais ou superfícies internas do cristalizador. Este mecanismo de nucleação de contato é o mecanismo mais importante em processos industriais de cristalização. Os cristais produzidos através da nucleação secundária são produzidos de forma estável e menos rápida, quando comparado com a nucleação primária.

O limite metaestável pode ser definido como sendo a região na qual a solução permanece em estado de supersaturação por um período indeterminado de tempo, mas sem

haver a detecção da nucleação. No momento em que este limite for excedido haverá a nucleação e os cristais aparecerão (Shi, 2002).

### 3.3.3. Equação para análise da solubilidade do sulfato de sódio

A equação para a determinação da solubilidade do sulfato de sódio em amostras de licor negro de eucalipto considera a relação da constante do produto da solubilidade (Kps) em função do efeito do íon comum (sódio total presente no licor negro), do íon concorrente (sódio proveniente do carbonato de sódio) e das propriedades físicas massa específica, teor de sólidos e viscosidade do licor negro de eucalipto analisadas experimentalmente (Leite, 2012).

A primeira etapa necessária para se determinar a equação para a análise da solubilidade do sulfato de sódio no licor negro é a utilização da teoria sobre o equilíbrio entre um sólido não dissolvido e seus íons conhecido como Produto da Solubilidade (Kps) de sais. Se uma solução aquosa é deixada em contato com excesso de um determinado sólido, este irá se dissolver até que a condição do Kps seja satisfeita. Em seguida a quantidade de sólido não dissolvido permanece constante (Mullin, 2001).

O produto da solubilidade está diretamente relacionada à solubilidade que trata-se da quantidade de soluto dissolvida em equilíbrio, desta forma, o produto da solubilidade (Kps) permite determinar a solubilidade máxima de determinado sal e dos seus íons dissociados nas condições de equilíbrio (Mullin, 2001).

Como já mencionado anteriormente, o sulfato de sódio é um sal solúvel enquanto sua concentração estiver entre 45 – 50% de sólidos secos (Sólidos críticos para o sulfato e carbonato de sódio). Considerando que este sal atingiu a faixa para sólidos críticos, pode-se verificar abaixo a dissociação do sulfato de sódio formando 2 mol do cátion sódio ( $\text{Na}^+$ ) e 1 mol do ânion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e formação de seus íons. Assim, forma-se o equilíbrio químico, ou seja, a velocidade de dissociação iônica do sal é igual à velocidade de precipitação do sal.

A constante de equilíbrio é dada pela Equação (3.1):



Um conceito que deve ser trabalhado para se determinar a solubilidade do sulfato de sódio é o do Produto da Solubilidade ( $K_{ps}$ ) que trata-se do produto das massas molares dos cátions e ânions dissociados. O produto da solubilidade é dado pela Equação (3.2).

$$K_{ps} = [Na^+]^2 \cdot [SO_4^{2-}]^1 \quad (3.2)$$

Para se determinar a equação para análise da solubilidade máxima do sulfato de sódio é necessário considerar as características físico-químicas do licor negro como temperatura, teor de sólidos secos, massa específica e viscosidade e considerar os compostos orgânicos e inorgânicos presentes no licor. Estes parâmetros são dependentes do processo de evaporação do licor negro e são responsáveis pelas alterações na solubilidade do sal.

Para se equacionar a solubilidade máxima é necessário considerar o íon concorrente (carbonato proveniente do carbonato de sódio) e o sódio total (proveniente do íon comum, que trata-se do sódio proveniente de outras fontes, do sódio proveniente do sulfato de sódio e dos cátions de sódio provenientes da dissociação do carbonato de sódio). Os compostos participantes do equacionamento da solubilidade máxima do sulfato de sódio podem ser visualizados na Figura 3.5. Todos os parâmetros utilizados no equacionamento da solubilidade máxima do sulfato de sódio para o licor negro são passíveis de obtenção experimental conforme descrito na metodologia.

Definindo os valores do íon concorrente, passou-se a definir a massa total de sódio dissolvido (NaTD). Este parâmetro foi definido com base no trabalho apresentado por Adams *et al.* (1997) que determinou que o teor de sódio presente no licor negro variava entre 17 e 21 % em massa. Com base nos resultados apresentados para teor de sólidos secos, foi possível estimar a massa de sódio presente no licor negro em estudo.

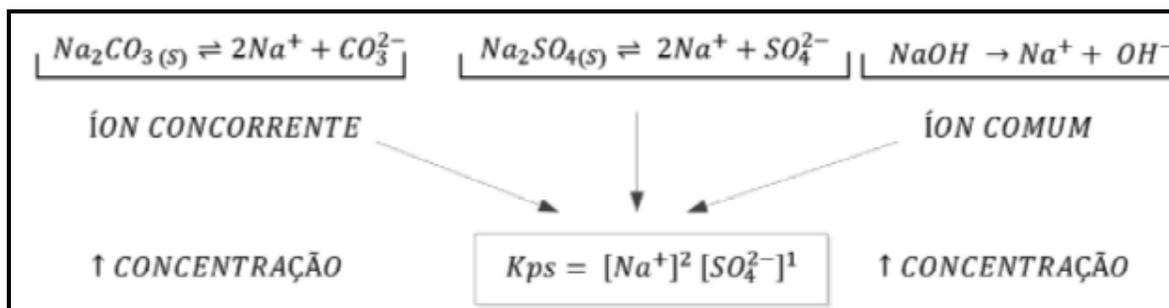


Figura 3.5. Esquema utilizado para a determinação da equação de solubilidade máxima do licor negro (Leite, 2012).

A equação referente à solubilidade máxima do sulfato de sódio foi elaborada considerando-se três fases distintas durante a evaporação do licor negro:

- *Fase estável do sulfato de sódio:* esta fase compreende o momento na qual o licor é alimentado no evaporador (aproximadamente 15 % de sólidos secos) até atingir aproximadamente 40 % de sólidos secos. Nesta fase todos os sais presentes no licor encontram-se completamente dissociados e portanto o sistema está em equilíbrio químico;
- *Fase de perturbação do equilíbrio:* nesta fase a solução atinge o estado de supersaturação devido a elevação da concentração do licor, e desta forma também do sulfato de sódio, até atingir a faixa entre 45 – 50 % de sólidos secos onde a solução torna-se supersaturada promovendo a inversão da solubilidade do sulfato de sódio. Neste momento detectasse uma perturbação no equilíbrio químico. Tal perturbação ocorre devido à aproximação de todos os íons disponíveis no sistema. Esta fase é conhecida como metaestável pois refere-se à região na qual a solução permanece no estado supersaturado por indeterminado tempo sem ainda haver a detecção da nucleação. Somente no momento na qual este limite for excedido haverá a formação dos núcleos e cristais, que posteriormente, na próxima fase constituirá a ocorrência dos precipitados;
- *Fase de obtenção de novo equilíbrio:* à medida em que o licor continuar a ser concentrado e atingir a faixa entre 50 – 55 % de sólidos secos, a fase metaestável já terá excedido e o sistema buscará sair do desequilíbrio na qual se encontra. Neste momento o sistema apresenta uma grande concentração de íons comuns (sódio) e tende a diminuir a concentração do sulfato de sódio presente na solução, pois desta forma a relação concentração de íons em função da constante do produto da solubilidade ( $K_{ps}$ ) mantêm-se constante. Nesta condição, a precipitação do excesso do sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$ ) reduz a quantidade de sódio disponível (íon comum) gerando um desequilíbrio entre as quantidades dos íons concorrentes (carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$  e sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Quando um novo equilíbrio é atingido, a solubilidade do sulfato de sódio é determinada pelas novas condições definidas pelo meio reacional, a fim de minimizar os efeitos das novas condições de equilíbrio. Com excesso de sulfato de sódio precipitado tem-se o início da precipitação do carbonato de sódio.

Considerando-se todas as fases nas quais passa o sistema e também todas as características físico-químicas do licor negro, pode-se equacionar a Solubilidade Máxima do Sulfato de Sódio conforme apresentado pela Equação (3.3):

$$Kps_{100\text{ }^{\circ}\text{C}} = \left[ (2C_{Na_2CO_3} + 2X_{Na})^2 + C_{NaTD} \right] \cdot [X_{SO_4}] \quad (3.3)$$

na qual

$C_{Na_2CO_3}$  é a concentração de carbonato de sódio dissolvido (mol/L);

$X_{Na}$  é a concentração de sódio proveniente da formação do sulfato de sódio (mol/L);

$C_{NaTD}$  é a concentração de sódio proveniente de outras fontes presente no licor negro (mol/L);

$X_{SO_4}$  é a concentração de sulfato dissolvido (mol/L)

Segundo Mullin (2001), o produto de solubilidade (Kps) é constante a uma determinada temperatura. O limite de solubilidade do  $Na_2SO_4$  no licor negro somente é atingido em temperaturas superiores a 100 °C, que é a temperatura de trabalho dos evaporadores no 1° e 2° efeito, conclui-se que o equacionamento do produto da solubilidade (Kps) deveria utilizar como referência o Kps do sulfato de sódio a 100 °C (Adams, 2001).

#### 3.3.4. Incrustações de sulfato e carbonato de sódio

As incrustações de carbonato de sódio e sulfato de sódio são as principais formas de incrustações nos evaporadores de licor negro que são usados no ciclo de recuperação *Kraft*. Essas incrustações de sais inorgânicos solúveis acontecem devido à supersaturação da solução quando as suas concentrações excedem o limite de solubilidade. Elas ocorrem pela precipitação da burqueíta [ $2Na_2SO_4 \cdot NaCO_3$ ] ou como uma coprecipitação de burqueíta e carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ), desde que o sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) seja o componente limitante (Rosier, 1997 e Chen *et al.*, 2003).

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

A incrustação causada pela burqueíta é dependente da concentração e pode ser muito rápida quando os sólidos críticos do licor negro forem excedidos. Evaporadores de múltiplo efeito com tubos de aquecimento do tipo *falling-film* são susceptíveis a incrustações nestas condições. Não há uma forma eficaz de controlar a precipitação da burqueíta uma vez que o limite de solubilidade tenha sido alcançado. Entretanto, a incrustação pode ser controlada através de uma tecnologia de cristalização, ou seja, os sólidos críticos do licor negro podem ser aumentados pela diminuição das concentrações de carbonato de sódio e sulfato de sódio no licor negro. O nível desses componentes no licor negro é regulado através do controle do processo de recuperação *Kraft* (Rosier, 1997).

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

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

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

Para entender o comportamento da burqueíta é fundamental conhecer o comportamento dos sais que a compõem, como a solubilidade dos sais de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e da burqueíta ( $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) utilizando-se um intervalo de temperatura de 50 °C a 250 °C. A Figura 3.6 mostra os dados de solubilidade para os sais de sódio em água onde é possível concluir que, independentemente dos tipos de sais, à medida que a temperatura aumenta, tem-se um decréscimo na solubilidade dos sais de sódio. As maiores quedas na solubilidade com o aumento da temperatura são observadas com

o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e burqueíta na proporção de 50/50 (m/m). Nas proporções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$  entre 30/70 e 70/30, a solubilidade da burqueíta sofre pequenas modificações quando comparada às proporções de 50/50. A menor queda na solubilidade apresentada pela figura foi em relação ao sulfato de sódio, pois este ainda não havia se ligado ao carbonato de sódio para a formação da burqueíta. Segundo Hendrick e Kent (1992), esta figura apresenta o fenômeno de solubilidade inversa para a burqueíta, que corresponde à queda da solubilidade do sal com a elevação da temperatura, sendo que esta inversão na solubilidade é percebida quando a concentração é elevada a valores superiores a 50 % de sólidos secos.

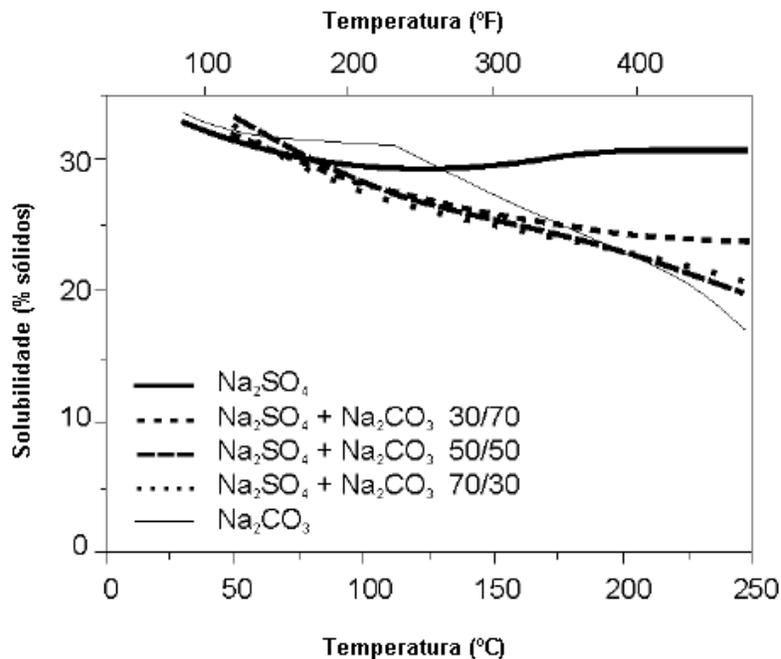


Figura 3.6. Solubilidade de carbonato de sódio – sulfato de sódio como funções da temperatura em licores negros (Adams, 2001).

O sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), ao contrário da maioria dos compostos solúveis em água, reduz sua solubilidade com a elevação da temperatura (temperatura superiores a  $32,4^\circ\text{C}$ ) formando cristais anidros. Em valores inferiores a  $32,4^\circ\text{C}$  a cristalização dar-se como sal decahidratado ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Esta e outras informações pertinentes à solubilidade do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  podem ser vistas na Figura 3.7 (Leite, 2012).

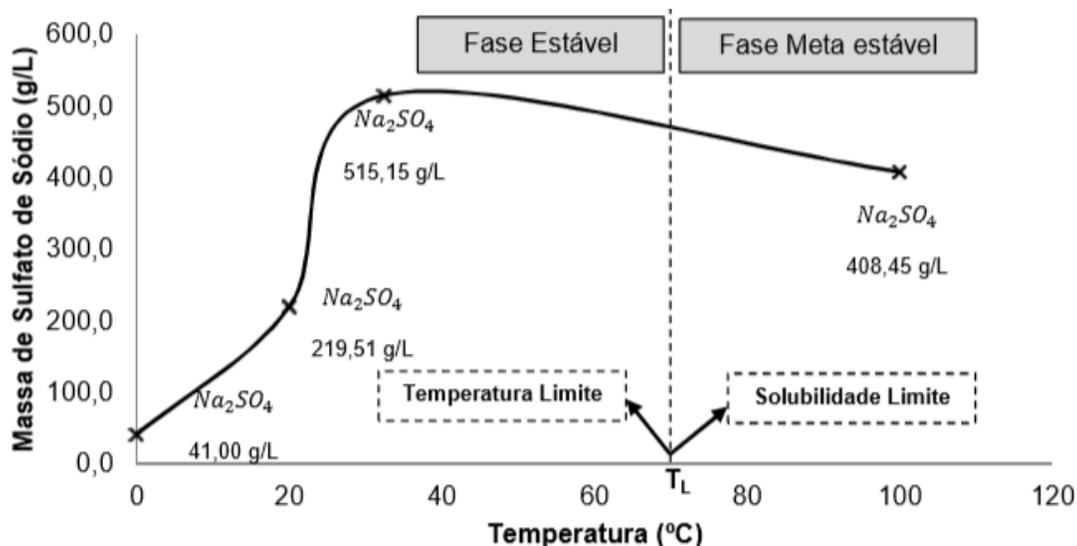


Figura 3.7: Solubilidade do sulfato de sódio em água em função da temperatura (Leite, 2012).

Segundo Leite (2012), têm-se duas fases distintas; a fase estável e a fase metaestável. Na fase estável a solubilidade do sulfato de sódio eleva-se com a elevação da temperatura, até atingir o limite de complexação (limite de solubilidade) e respectiva temperatura máxima de solubilidade. Ao atingir este limite à aproximadamente 70 °C tem-se o início da fase metaestável, na qual se observa a redução gradativa da solubilidade do sulfato de sódio. Em um sistema propício como o licor negro tem-se neste momento a precipitação do sulfato de sódio que é o precursor do processo de formação de incrustações.

Após a abordagem de todos os assuntos relevantes na revisão bibliográfica, pode-se observar o importante panorama atual do setor de celulose e papel em relação aos constantes episódios de formação de incrustações nas superfícies de troca térmica dos evaporadores e também perceber que um dos grandes vilões deste problema crônico são os sais solúveis de sódio, como o carbonato de sódio e o sulfato de sódio. Até o presente momento não há um estudo focado nos teores de sulfato e carbonato de sódio que são de fundamental importância para a posterior relação de suas quantidades com a formação das incrustações.

O próximo capítulo aborda toda a metodologia que foi empregada no estudo, no qual foram utilizadas técnicas químicas para obtenção dos teores de sulfato de sódio e teores de carbonato e técnicas físicas para as demais grandezas analisadas. São apresentadas também todas as equações empregadas nas análises.

## CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Para a investigação do mecanismo da solubilidade máxima do sulfato de sódio em amostras de licor negro, realizou-se a caracterização de algumas propriedades físico-químicas desse licor como: o teor de sulfato de sódio, teor de carbonato de sódio, viscosidade, teor de sólidos totais e massa específica.

As amostras de licor negro utilizadas neste trabalho de pesquisa foram fornecidas pela empresa Suzano Papel e Celulose, localizada no município de Limeira (SP). As amostras foram coletadas em diferentes correntes do processo de evaporação, com a planta operando em estado estacionário, em dias normais de operação. As amostras coletadas foram organizadas em 17 lotes. Os lotes foram coletados durante um período de 6 meses, mas não igualmente espaçados no tempo, mas assegurando-se que eram sempre lotes de semanas diferentes. Cada lote corresponde a quatro correntes do processo de evaporação: entrada (ENT), recirculação do 6º efeito (R6E), saída do 2º efeito (S2E) e saída do 1º efeito. Estas correntes foram escolhidas por serem consideradas correntes importantes para o detalhamento do comportamento dos sais solúveis de sódio (ver esquema das correntes na Figura 5.1).

Para a determinação das propriedades mencionadas anteriormente, a metodologia experimental deste trabalho foi dividida em duas etapas: (a) caracterização química do licor negro de eucalipto; (b) caracterização física do licor negro de eucalipto.

As técnicas empregadas em cada uma dessas etapas de caracterização são apresentadas na Tabela 4.1 sendo que as medidas foram feitas em triplicatas.

Finalizadas as análises, o próximo passo foi a interpretação dos resultados experimentais utilizando-se o *software* estatístico *Minitab 18* e o *Microsoft Excel*<sup>®</sup> para avaliar as distribuições dos dados obtidos e a correlação entre pares de parâmetros para verificação da possibilidade de inferir uma propriedade na outra. Após esta etapa, todos os resultados experimentais foram utilizados para o desenvolvimento de um modelo preditivo por meio de regressão múltipla. Por fim investigou-se a solubilidade máxima do sulfato de sódio para uma determinada corrente do processo de evaporação, de forma identificar o limite de solubilidade e a quantidade de sulfato que poderia se precipitar e levar à formação de incrustações no tubo do evaporador.

A etapa final dos trabalhos consistiu na interpretação de todos os dados obtidos para tentar explicar o processo de formação da incrustação do sulfato de sódio para o licor negro de eucalipto.

**Tabela 4.1. Técnicas utilizadas para as caracterizações química e física do licor negro de eucalipto.**

<i>Caracterização Química</i>			
Análise	Parâmetros medidos	Técnica e equipamentos utilizados	Referências
Teor de sulfato de sódio	teor de sulfato de bário (BaSO <sub>4</sub> )	calcinação de amostra tratada para a determinação de sulfato de bário	Método gravimétrico – norma TAPPI T 625cm-85 “ <i>Analysis of Soda and Sulfate Black Liquor</i> ”
Teor de carbonato de sódio	teor de carbonato de sódio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Determinação de carbono inorgânico total	Protocolo de determinação de carbono total – Inpe
<i>Caracterização Física</i>			
Viscosidade	Viscosidade do licor ( $\eta$ )	Viscosidade medida a diferentes velocidades rotacionais – Viscosímetro analógico Brookfield modelo LV	Manual de instrução de operação Brookfield
Massa específica	Massa específica do licor ( $\rho$ )	Picnometria – balança digital de precisão Bioprecisa ( $\pm 10^{-4}$ g)	Costa <i>et. al.</i> , 1999
Teor de sólidos	Teor de sólidos (TS)	Secagem de uma massa conhecida de licor em estufa à temperatura e tempo controlados até atingir massa constante - balança digital de precisão Bioprecisa ( $\pm 10^{-4}$ g)	TAPPI T650 cm-99 “ <i>Solids content of Black Liquor</i> ”

No presente capítulo apresentam-se os detalhes de cada uma das etapas empregadas no estudo, com a descrição da metodologia e apresentação das equações necessárias para os cálculos.

#### 4.1 – Teor de Sulfato de Sódio

Este método é usado para a determinação do teor de sulfato de sódio em licor negro obtido da digestão da madeira pelo processo sulfato. Esta análise é aprovada pela TAPPI e corresponde ao método gravimétrico norma TAPPI T 625cm-85 “*Analysis of Soda and Sulfate Black Liquor*”. A seguir é apresentada a descrição detalhada desta análise. Todas as amostras foram realizadas em triplicata.

##### 4.1.1. Procedimento

- Pipetar 25 mL de licor negro dentro de um béquer de 250 mL contendo 100 mL de água;
- Neutralizar a amostra com HCl concentrado;
- Adicionar mais 5 mL de HCl;
- Agitar a mistura e aquecer a aproximadamente 95 °C em uma placa aquecedora;
- Esfriar ao ar até aproximadamente 30 °C (esta etapa demora em torno de 15 minutos);
- Filtrar para um béquer de 400 mL e lavar os sólidos do filtro com água quente até que o béquer de 400 mL esteja 2/3 cheio;
- Adicionar algumas gotas de laranja de metila no filtrado;
- Neutralizar com NH<sub>4</sub>OH concentrado e então adicionar 1 mL de HCl concentrado;
- Aquecer até a ebulição, e, enquanto se agita, adicionar lentamente 15 mL de BaCl<sub>2</sub> 1,0 M a quente (o aquecimento do BaCl<sub>2</sub> 1,0 M demora em torno de 1 minuto);
- Continuar agitando por um ou dois minutos e deixar a mistura parada e esfriando por aproximadamente uma hora;
- Filtrar por sucção através de um cadinho filtrante de porcelana tarado de fina porosidade;
- Lavar o precipitado e a parede interna do cadinho com pelo menos 250 mL de água morna;

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

Realizar os cálculos para cada constituinte em grama/litro e posteriormente converter para o Sistema Internacional de Unidades (kg/m<sup>3</sup>).

#### 4.1.2. Cálculo do teor de sulfato de sódio

$$\text{Concentração de sulfato } \left(\frac{g}{L}\right) = \frac{g \text{ de BaSO}_4 \times 1000}{233,4 \times 25} \times 142,1 \quad (4.1)$$

#### 4.2 – Massa específica

Para a determinação da massa específica utilizaram-se picnômetros de vidro de 50 mL. As etapas realizadas são descritas a seguir:

- pesar o picnômetro vazio (com a tampa);
- manter água destilada em banho termostático até atingir a temperatura de 20 °C;
- pesar o picnômetro cheio com a água destilada a 20 °C e obter a massa de água pela diferença entre o valor da massa do picnômetro cheio e vazio;
- realizar o cálculo para obtenção do volume real do picnômetro (em mL).

Para a obtenção deste valor foi necessário realizar a calibração dos picnômetros. Para o presente trabalho foram utilizados 3 picnômetros de 50 mL. Os valores reais do volume de cada picnômetro encontram-se na Tabela 4.2. A Equação (4.2) ilustra a forma de se obter o

volume real do picnômetro utilizando-se o valor tabelado para a massa específica da água a 20 °C, o qual foi obtido de Perry e Green (1997) e é igual a 0,998204 g/cm<sup>3</sup> ou g/mL.

**Tabela 4.2. Valores reais dos volumes dos três picnômetros de 50 mL.**

Picnômetro	Volume real (mL)
1	50,51
2	50,07
3	51,34

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

Uma vez calibrados os volumes dos picnômetros, o procedimento para medir a massa específica das amostras de licor negro é o mesmo, apenas substituindo-se a água pelo licor:

- pesar o picnômetro cheio com o licor negro a 20 °C;
- subtrair da massa total (picnômetro + licor negro) a massa do picnômetro vazio, para obter a massa de licor negro;
- realizar o cálculo para obtenção da massa específica em g/mL (Equação 4.3) e depois converter para o Sistema Internacional de Unidades (em kg/m<sup>3</sup>):

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

### 4.3 – Viscosidade

A viscosidade das amostras de licor negro foi obtida através de um viscosímetro analógico com sistema eletrônico de velocidades da marca *Brookfield* – modelo LV.

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

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

Na Figura 4.1 (a) pode-se verificar uma foto do viscosímetro *Brookfield* modelo LV utilizado neste trabalho e na Figura 4.1 (b) os *spindles* e acessórios utilizados para a realização das medições.

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

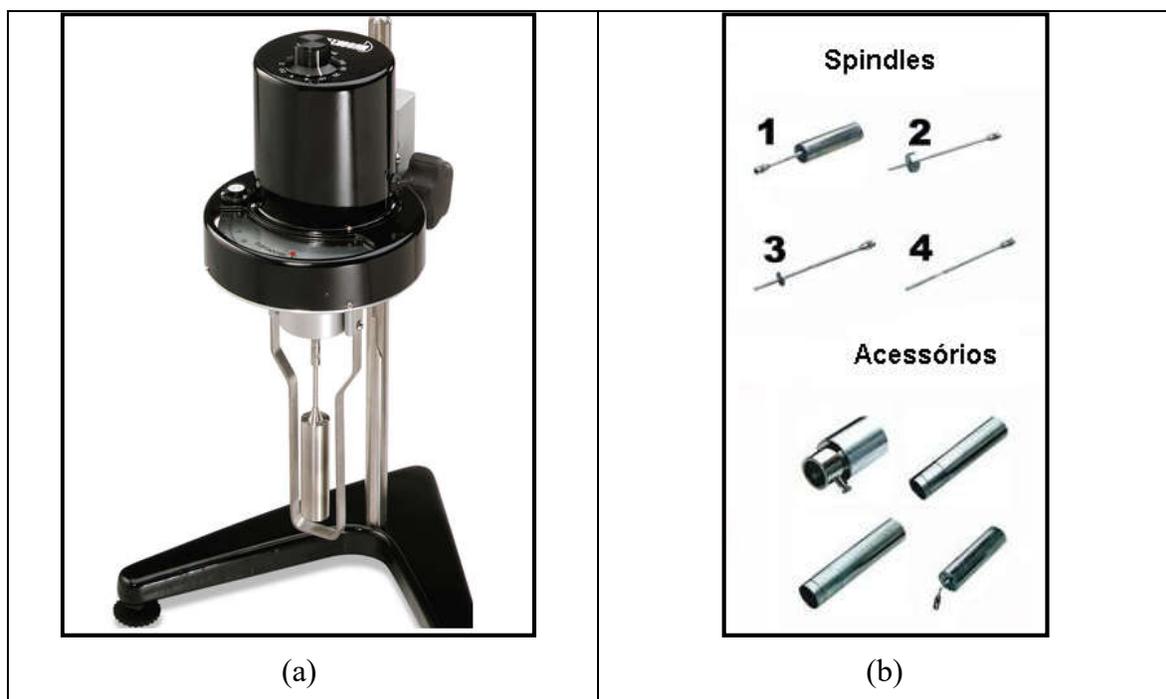


Figura 4.1. Viscosímetro *Brookfield*: (a) Modelo LV e (b) *Spindles* e acessórios que acompanham o equipamento.

A faixa na qual o viscosímetro *Brookfield* modelo LV realiza leituras encontra-se entre 15 – 2.000.000 cP. Estes valores estão representados na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3. Faixas de viscosidade (cP) do viscosímetro *Brookfield*.**

<b>Modelo</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
LV	15	2.000.000
RV	100	8.000.000
HÁ	200	16.000.000
HB	800	64.000.000

Fonte: Manual de instruções de operação *Brookfield*.

#### ➤ Procedimento para obtenção das leituras no viscosímetro

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

#### ➤ Cálculo das viscosidades

Para se obter a medida da viscosidade em centipoise, a leitura registrada em % de torque deve ser multiplicada pelo fator apropriado para este modelo de viscosímetro, conforme tabela fornecida pelo fabricante do equipamento.

A Tabela 4.4 é utilizada para a conversão de % torque em unidades de centiPoise. Para converter as leituras do dial em unidade de cP é necessário multiplicar a leitura obtida pelo apropriado fator.

**Tabela 4.4. Conversão de % torque em unidade de centiPoise (cP).**

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

Fonte: Manual de instruções de operação *Brookfield*.

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

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

#### 4.4 – Sólidos Totais

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

- Pesar uma placa de petri com a tampa;
- Pesar 15 g de licor negro na placa de petri previamente tarada;

- Levar a placa com a amostra para a estufa a 105 °C por 24 horas;
- Deixar esfriar em dessecador e pesar;
- Levar para estufa por mais 12 horas;
- Deixar esfriar em dessecador e pesar novamente;
- Todas as amostras são analisadas em triplicata.

➤ **Cálculo**

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

#### 4.5 – Teor de carbonato de sódio

O teor de carbonato de sódio das amostras de licor negro de eucalipto obtidas do sistema de evaporação foram realizadas pela Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp (IQ), uma vez que as tentativas de se implementar uma técnica analítica no Laboratório de Transferência de Calor e Massa, utilizando as normas da TAPPI não foram capazes de gerar resultados com boa reprodutibilidade, mostrando que esta técnica ainda não era totalmente confiável e necessitava de alguns aprimoramentos.

Assim, optou-se por contratar a Central Analítica do IQ, considerando sua capacidade e reconhecimento em serviços de qualidade. A técnica utilizada para a determinação do teor de carbonato de sódio foi a de espectroscopia de infravermelho não dispersivo. Foi enviado ao IQ o equivalente a três semanas de coletas de amostras de licor negro, ou seja, 12 tipos de amostras (3 tipos de cada corrente do processo de evaporação).

No próximo capítulo são apresentados os resultados obtidos com as técnicas de determinação das propriedades físico-químicas do licor negro descritas neste capítulo.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO LICOR NEGRO DE EUCALIPTO

A metodologia experimental utilizada neste trabalho consistiu no estudo da determinação do teor de sulfato de sódio e carbonato de sódio e de algumas propriedades físicas em amostras de licor negro de eucalipto, em diferentes concentrações, obtidas de quatro diferentes correntes do sistema de evaporação da planta industrial da Suzano Papel e Celulose de Limeira (SP).

Com a obtenção dos resultados das análises laboratoriais utilizou-se a ferramenta estatística *Minitab 18* e a planilha eletrônica do *Microsoft Excel*<sup>®</sup> para a avaliação da distribuição dos dados experimentais das amostras de licor negro, referentes aos 17 lotes coletados, cada um com amostras das 4 correntes do processo. A Figura 5.1 ilustra os pontos de amostragem das correntes de licor negro na planta de evaporação com múltiplos efeitos: S1E (saída do primeiro efeito); S2E (saída do segundo efeito); R6E (corrente de recirculação do sexto efeito) e corrente de entrada (ENT), as quais seguem uma ordem decrescente de concentração de sólidos secos.

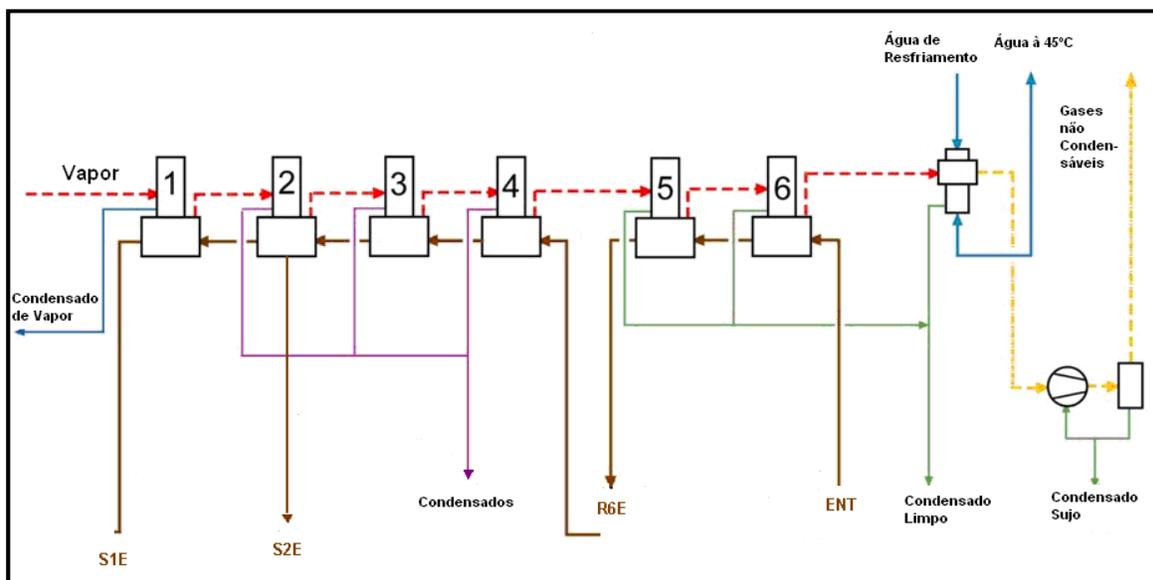


Figura 5.1. Correntes escolhidas para a realização das coletas e análise de licor negro.

Após estas avaliações, procedeu-se com a correlação de todas as propriedades, para verificar a possibilidade de inferir uma delas a partir das demais. Inicialmente foram feitas

correlações entre duas variáveis através dos gráficos de dispersão do tipo *Scatterplot*. Por fim, realizou-se uma regressão múltipla, para os quatro parâmetros obtidos experimentalmente, buscando obter um modelo preditivo. Os resultados de sulfato de sódio e carbonato de sódio também foram utilizados para a determinação da Solubilidade Máxima do Sulfato de Sódio.

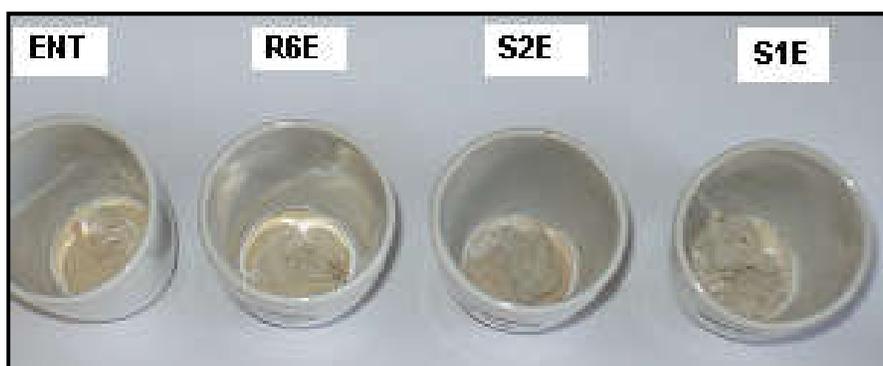
Os resultados das análises para os 17 lotes de amostras de licor negro de eucalipto enviados pela Suzano Papel e Celulose, totalizaram, em triplicata, a realização de 51 análises para cada corrente do processo, que considerando então as 4 grandezas avaliadas, resultou num total de 204 análises laboratoriais para cada propriedade físico-química (exceto para o teor de carbonato de sódio em função das restrições já mencionadas no Capítulo 4). A seguir são apresentados os resultados obtidos para o teor de sulfato de sódio, teor de sólidos totais, massa específica e viscosidade.

### 5.1 – Teor de Sulfato de Sódio (SSD)

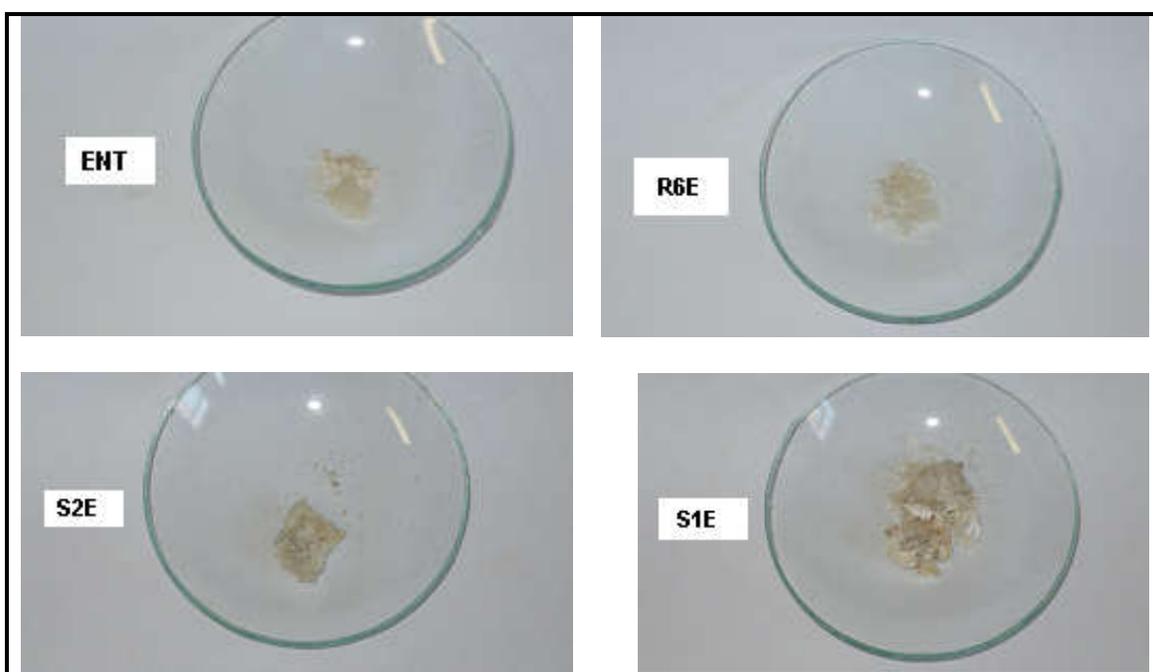
A Tabela A.1 dos Anexos apresenta os 204 resultados das análises de sulfato de sódio. Com base nestes dados, realizou-se os coeficientes de variação (%) das triplicatas analisadas para cada lote recebido de licor negro de eucalipto onde somente um lote apresentou valor igual a 15%, sendo possível validar as análises. Tais resultados podem ser observados na Tabela A.2 dos Anexos.

Na Figura 5.2 (a) e (b) é demonstrada a etapa final de análise do teor de sulfato de sódio correspondentes às amostras de entrada do evaporador (ENT), recirculação do 6º efeito (R6E), saída do 2º efeito (S2E) e saída do 1º efeito (S1E). Pode-se visualizar que, a quantidade de sulfato de bário vai aumentando do primeiro cadinho até o quarto cadinho. Isso se deve à relação direta apresentada pelo teor de sólidos com o teor de sulfato de sódio.

Após a obtenção dos resultados experimentais dos teores de sulfato de sódio, realizou-se a identificação para constatar se os dados seguiram uma distribuição normal. Para tanto, utilizou-se o Gráfico de Probabilidade adotando-se o nível de confiança de 95%. Todos os gráficos para os teores de sulfato de sódio, para as quatro correntes, encontram-se na Figura 5.3.



(a)



(b)

**Figura 5.2.** Fotos da finalização da análise de sulfato de sódio em amostras de licor negro de eucalipto para as correntes ENT, R6E, S2E e S1E.

É possível observar na Figura 5.3, que todas as correntes apresentam distribuição normal pois os valores-p são maiores que 0,05 (para o nível de confiança de 95%). Pode-se concluir também que, os 17 lotes de amostras de licor negro de eucalipto analisados experimentalmente não possuíam grandes variações na sua composição. Variações, mesmo que pequenas, até podem ser consideradas devido ao tipo de matéria prima utilizada, ou seja, pelo tipo de madeira empregada no processo de cozimento, a variação da composição do licor branco, a sua quantidade utilizada na etapa de polpação além da forma como o licor é

transformado de fraco à concentrado na etapa de evaporação. Portanto, as propriedades físico-químicas de uma amostra de licor negro podem apresentar certas variações devido às características inerentes ao processo de produção (Adams, 2001; Orsa *et al.*, 1997 apud Johansson *et al.*, 2009 e Cardoso *et al.*, 2009).

Realizou-se também o controle das variáveis do processo através da hipótese de que a variável a ser controlada seguiu uma distribuição normal. Portanto, analisou-se as médias e o desvios padrão da distribuição, que se não tiverem variação entre os lotes caracterizam que processo está sob controle.

O controle das variáveis foi realizado por meio de um instrumento denominado gráfico de controle, que é um diagrama que apresenta um limite superior denominado UCL (*upper control limit*) e um limite inferior denominado LCL (*lower control limit*), além de uma linha de centro denominada  $\bar{X}$  (linha média).

Pode-se observar na Figura 5.4 que os valores encontrados experimentalmente estão no limite dos gráficos, caso em que o processo está sobre controle, apresentando distribuição normal.

## 5.2 - Teor de sólidos totais

A obtenção dos teores de sólidos totais nas amostras de licores negros é de fundamental importância, pois estes valores apresentam relação direta com as demais grandezas analisadas, como por exemplo, por meio dessa grandeza, pode-se tentar prever, em média, qual será o valor de sulfato de sódio, viscosidade e massa específica que determinado lote irá apresentar.

Na Tabela A.3 dos Anexos encontram-se os resultados das análises dos teores de sólidos dos 17 lotes de licores negros de eucalipto. Todos os lotes foram analisados em triplicata totalizando 204 análises. Na Tabela A.4 são apresentados os coeficientes de variação (%) das triplicatas analisadas para cada lote recebido de licor negro, sendo que todos os valores foram inferiores à 2,7 %.

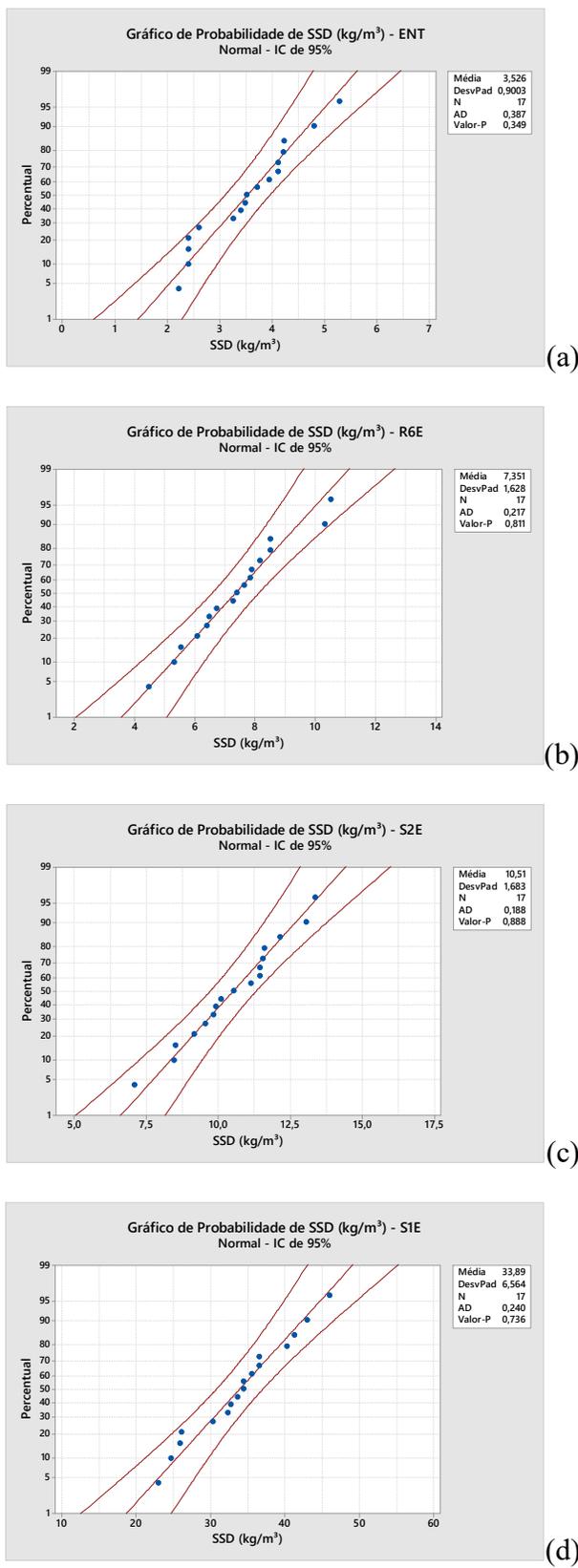


Figura 5.3. Gráficos de Probabilidade para os teores de sulfato de sódio (SSD) nas quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.

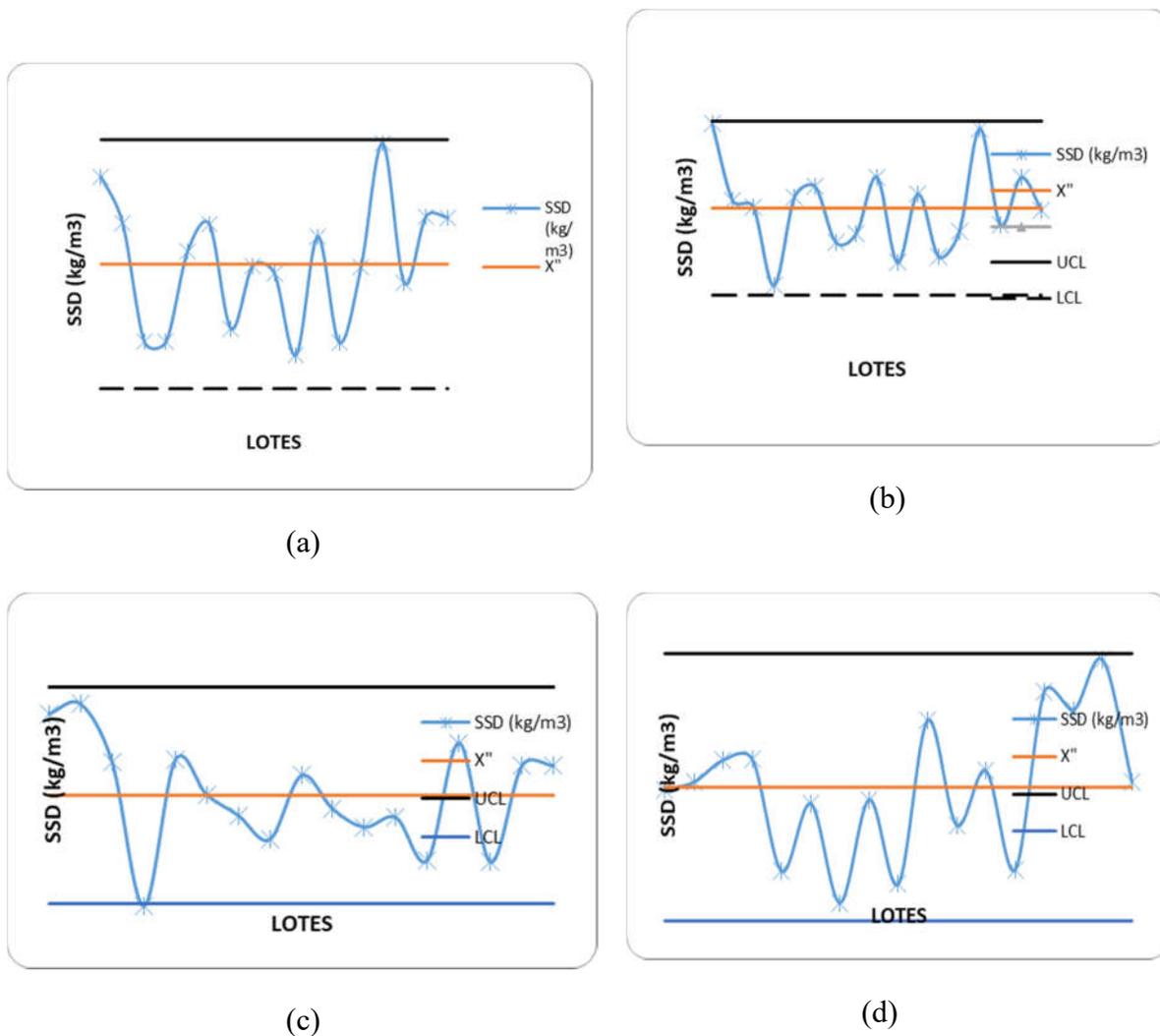


Figura 5.4. Controle estatístico correspondente ao parâmetro sulfato de sódio para as quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.

Os valores de teores de sólidos totais também foram submetidos à análise estatística de probabilidade onde é possível observar através da Figura 5.5 que as correntes ENT, R6E e S2E apresentaram distribuição normal pois, os valores-p foram maiores que 0,05 (0,528; 0,619 e 0,959, respectivamente). Contudo, a corrente correspondente à saída do 1º efeito (S1E), que é a mais concentrada, apresentou uma distribuição de não normalidade, constatada através do valor-p (0,019). Esta condição de não normalidade pôde ser confirmada por meio do gráfico Boxplot da Figura 5.6 que indica a presença de *outliers*, ou seja, valores atípicos. Na Figura 5.6 é possível verificar a presença de um *outlier* correspondente ao valor de 62,4%. Uma possível explicação para a ocorrência de não normalidade para a corrente S1E pode ser

devido ao fato deste lote ser o mais viscoso e, desta forma, impedir uma homogeneização adequada da amostra para a análise.

O controle das variáveis do processo para os teores de sólidos totais encontra-se na Figura 5.7 onde é possível observar que os valores encontrados experimentalmente estão no limite dos gráficos, caso em que o processo está sobre controle, apresentando distribuição normal para as quatro correntes do processo de evaporação.

### 5.3 – Massa específica

A determinação dos valores de massa específica é importante porque esta é uma propriedade que possui relação direta com a presença e concentração de compostos inorgânicos que os licores negros contêm. Os valores encontrados para massa específica nos 17 lotes de licores negros são apresentados na Tabela A.5 dos Anexos.

Os coeficientes de variação (%) das triplicatas analisadas para cada lote recebido de licor negro de eucalipto podem ser observados na Tabela A.6 dos Anexos. Tais valores foram inferiores a 4,46%. Desta forma pode-se validar todas as análises realizadas experimentalmente para o parâmetro massa específica.

Os resultados experimentais foram submetidos também à análise estatística de probabilidade e os resultados encontram-se na Figura 5.8. Pode-se verificar que a corrente de entrada do evaporador (ENT) apresentou distribuição não normal com valor-p igual a 0,017. Esta não normalidade foi confirmada no gráfico Bloxplot (Figura 5.9), onde é possível obter a informação que a responsável por essa condição é o lote 17. Através do Anexo (Valores de massa específica ( $\text{kg/m}^3$ ) em amostras de licor negro, é possível verificar os resultados obtidos para a análise em triplicata (1103; 1103 e 1020  $\text{kg/m}^3$ ) na qual pode-se concluir que houve erro de análise em uma das análises deste lote, ou seja, erro na amostra que acusou o valor de 1020  $\text{kg/m}^3$ .

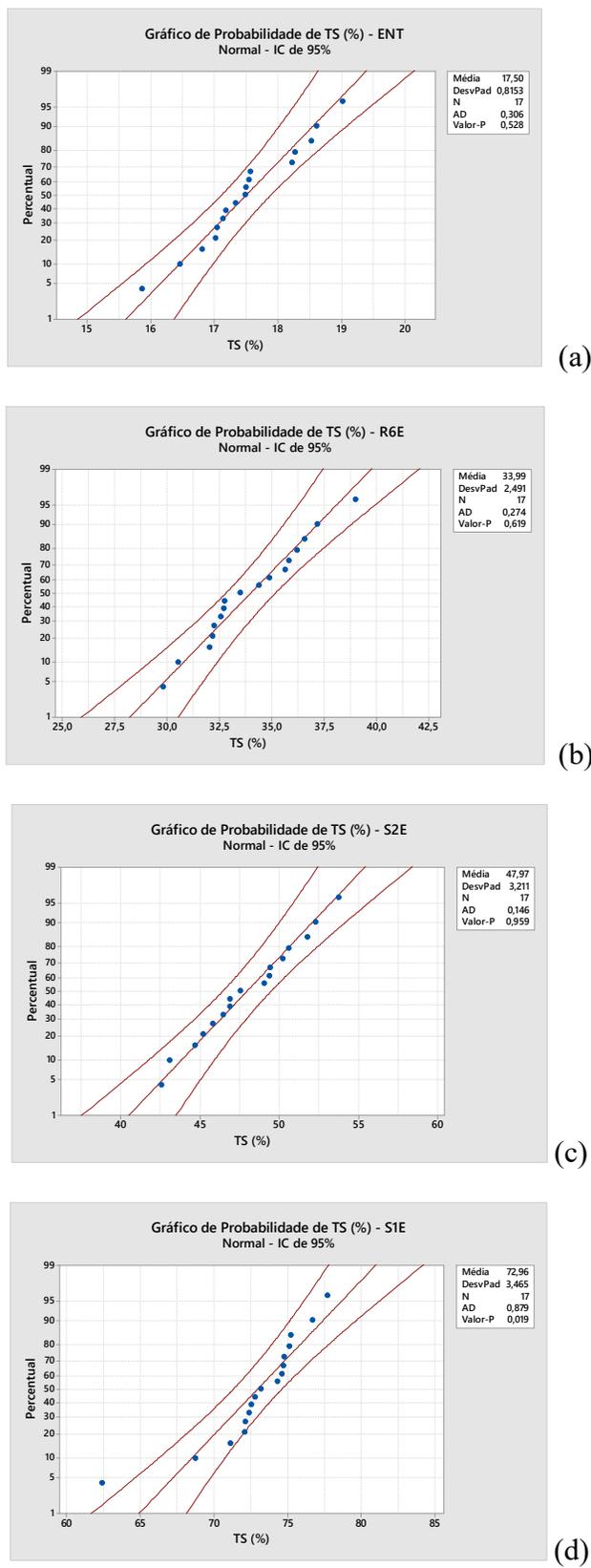


Figura 5.5. Gráficos de probabilidade para os teores de sólidos nas quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.

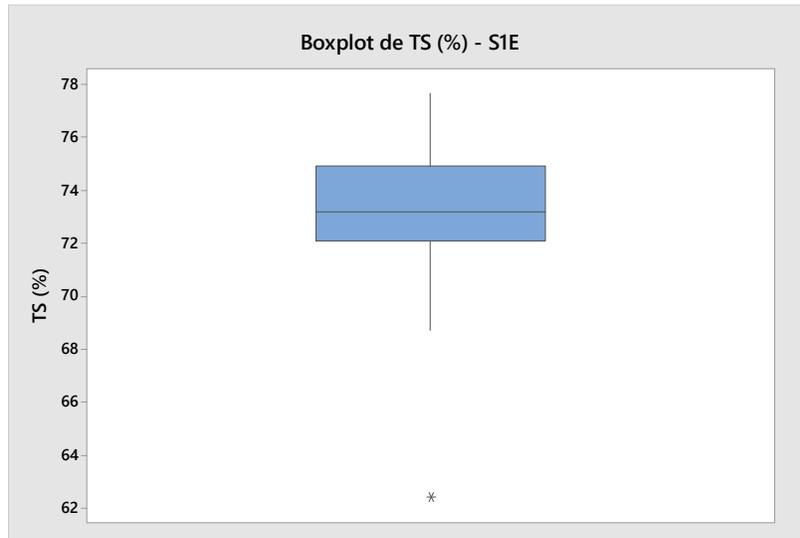


Figura 5.6. Boxplot da correntes S1E para a parâmetro teor de sólidos.

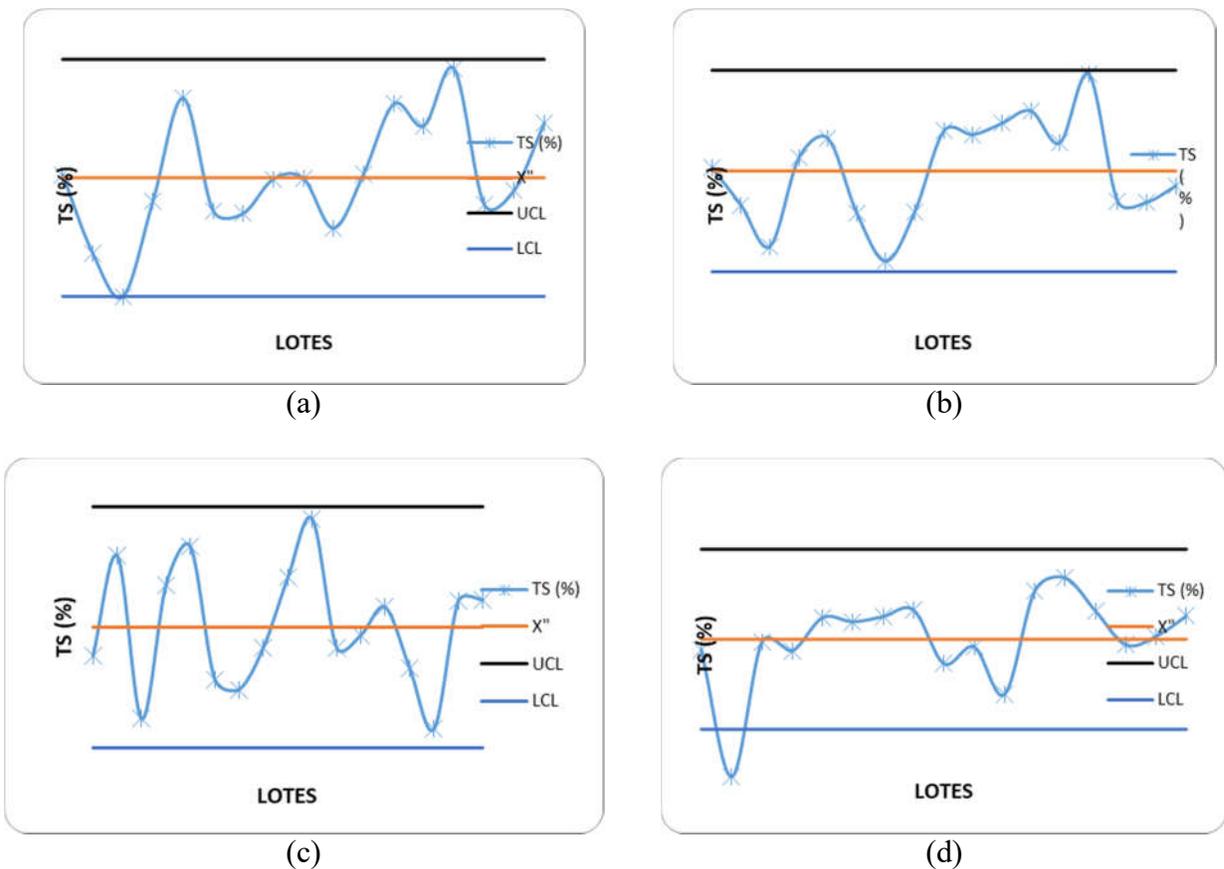


Figura 5.7. Controle estatístico correspondente ao teor de sólidos para as quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.

O controle do processo também foi efetuado para o parâmetro massa específica (Figura 5.10), sendo possível observar que as correntes de entrada do evaporador, recirculação do 6º efeito e saída do 2º efeito apresentaram pontos fora das linhas de controle. Ao observar os resultados obtidos laboratorialmente pode-se notar que as triplicatas apresentaram valores próximos. Mas as médias para os 17 lotes apresentaram alguns valores superiores ou inferiores às demais médias. A corrente de saída do 1º efeito apresentou todas as médias dentro dos limites de controle.

#### 5.4 - Viscosidade

Os 17 lotes de amostras de licor negro de eucalipto fornecidas pela Suzano Papel e Celulose foram também submetidas à verificação de suas viscosidades. As quatro correntes do processo de evaporação apresentam os teores médios do teor de sólidos para as amostras ENT, R6E, S2E e S1E iguais a 17,5%, 34,2%, 47,97% e 72,96% respectivamente.

Para encontrar, de forma precisa, os valores de viscosidades para todas as amostras utilizou-se um viscosímetro analógico da marca *Brookfield* modelo LV. Este modelo de equipamento foi escolhido por ser de simples operação e fornecer valores precisos.

Este modelo de viscosímetro oferece 5 tipos de dispositivos (conhecidos também como Spindle) para a realização das leituras (ULA, 61, 62, 63 e 64). Para as amostras correspondentes às amostras da entrada do evaporador (ENT) utilizou-se o dispositivo ULA. Para as amostras de recirculação do 6º efeito fez-se o uso do dispositivo 61 ou 62. Já para as amostras referentes à saída do 2º efeito utilizou-se o spindle 63 ou 64. E por fim, em relação as amostras mais concentradas, ou seja, das saídas do 1º efeito, utilizou-se do dispositivo 64. O tipo correto do dispositivo só é encontrado quando todos os cinco spindles são empregados e somente um deles se ajusta à análise. No Anexo 7 é possível verificar os valores encontrados.

Foi possível, através do Anexo 8, validar todas as análises de viscosidade pois todos os coeficientes de variação ficaram abaixo de 13,92%. Somente um resultado ficou em 17,57% mas como esta amostra corresponde a saída do 1º efeito, que é a amostra mais concentrada e desta forma, mais difícil de se analisar experimentalmente, podemos concluir que, no geral, os resultados foram muito satisfatórios para todas as correntes do processo de evaporação em relação a este parâmetro.

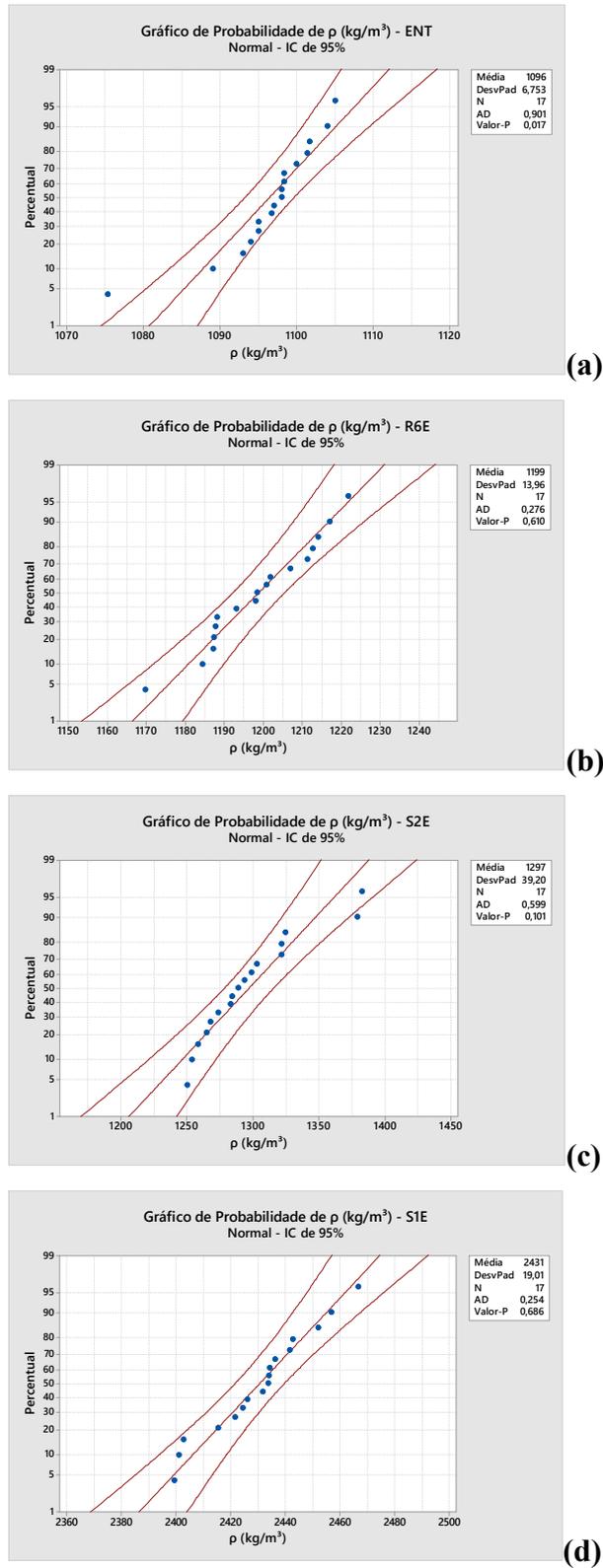


Figura 5.8. Gráficos de probabilidade para os teores de massa específica para as quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.

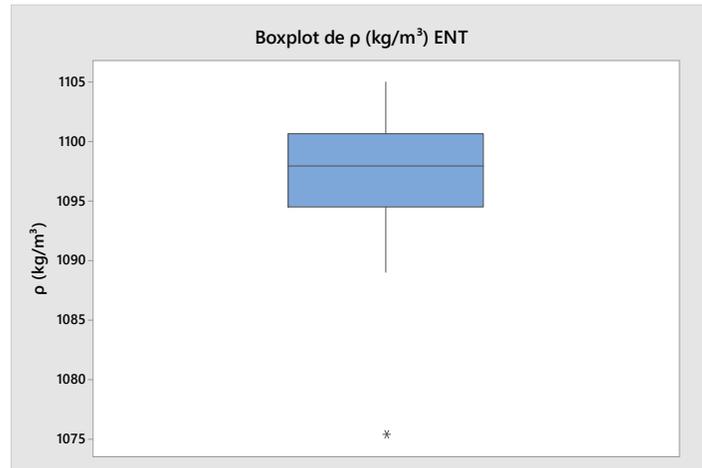
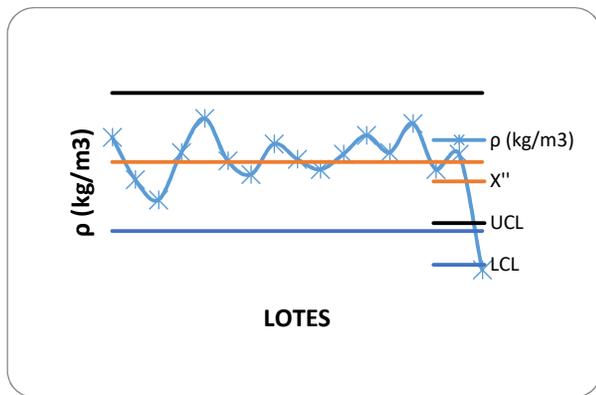
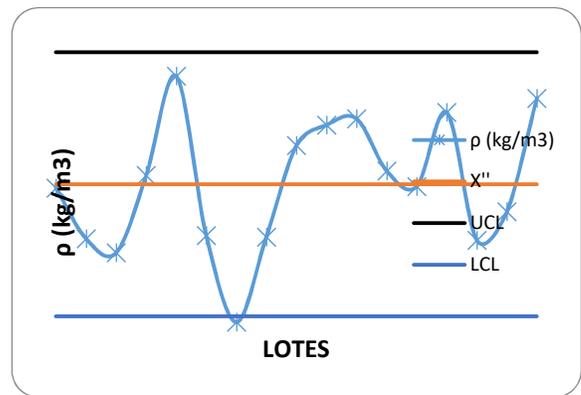


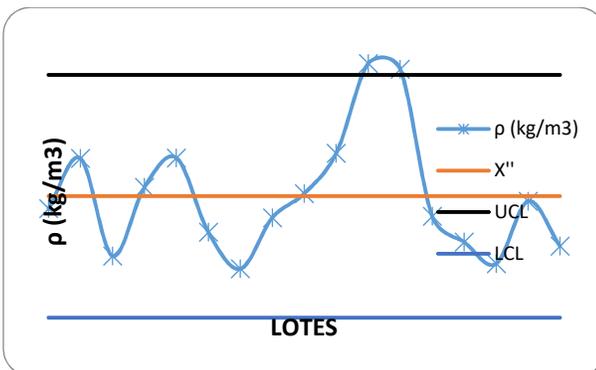
Figura 5.9. Boxplot para a corrente de entrada do evaporação em relação ao parâmetro massa específica.



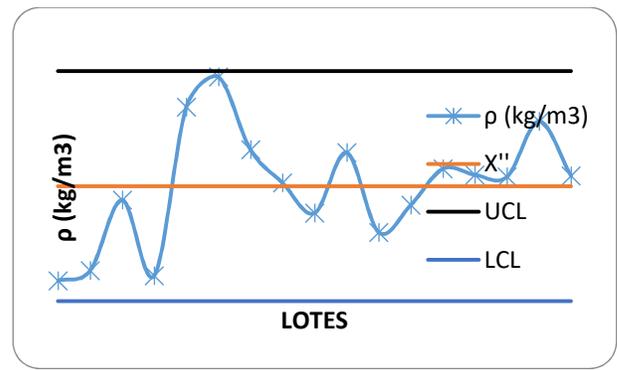
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.10. Controle estatístico correspondente ao parâmetro massa específica para as quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.

As Figuras 5.11 (a), (b) e (c) apresentam os resultados da viscosidade das amostras de licor negro dos 17 lotes para três tipos de correntes do processo de evaporação: ENT, R6E e S2E (não foi possível realizar medidas de viscosidade para as amostras da S1E devido às limitações do viscosímetro utilizado). A Figura 5.11 (a) permitiu concluir que as amostras de licor negro comportaram-se como um fluido Newtoniano para uma faixa de concentração de sólidos de até 19% de sólidos secos, ou seja, aplicando-se diferentes velocidades de cisalhamento no licor, as viscosidades permanecem praticamente iguais.

Na Figura 5.11 (b) já é possível observar que, para um intervalo de concentração entre 29,8% e 39% de sólidos, as amostras de licor negro começam a apresentar uma diminuição da viscosidade com o aumento da velocidade rotacional. Finalmente, na Figura 5.11 (c) pode-se também concluir que as amostras de licor negro apresentaram queda acentuada das viscosidades quando diferentes velocidades rotacionais foram aplicadas a esses licores. Para as duas figuras, isto é característico de um comportamento pseudoplástico que os licores negros apresentam. A viscosidade de tais amostras apresenta uma queda acentuada com o aumento da velocidade rotacional aplicada a esses licores. Isto significa que, aumentando-se a velocidade rotacional há uma redução na resistência ao escoamento.

Todos os resultados de viscosidade correspondentes às amostras da saída do 1º efeito (S1E) não puderam ser interpretados através deste tipo de gráfico porque o equipamento conseguiu fazer a leitura somente para a velocidade rotacional igual a 0,3 rpm. Ressalta-se que, a não leitura das demais velocidades não se deve a erro do equipamento, mas ao fato deste equipamento ter uma capacidade máxima de viscosidade na qual é capaz de fazer uma leitura precisa. Este valor máximo na qual o viscosímetro é capaz de captar é igual a 2000000 mPa.s.

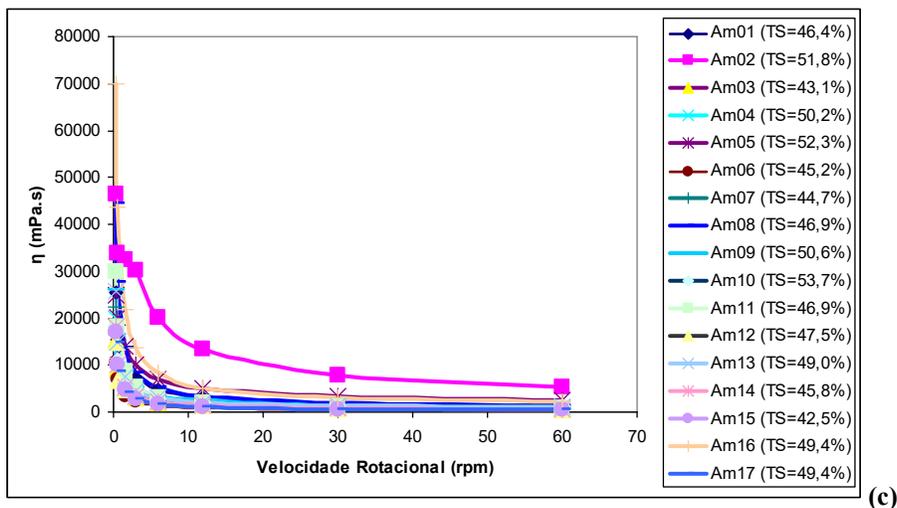
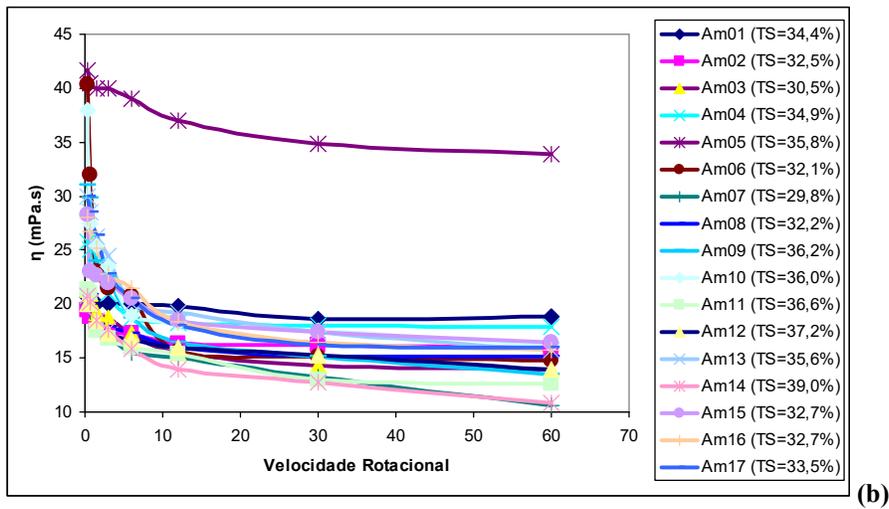
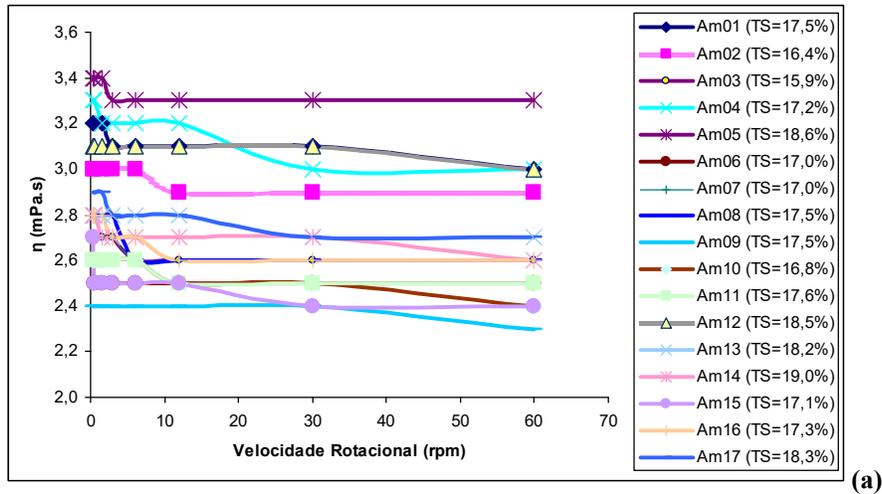


Figura 5.11. Viscosidade do licor negro versus velocidade rotacional, em função de TS (%) e temperatura (20 °C) utilizando-se diferentes dispositivos do viscosímetro Brookfield: (a) licores negros da entrada do evaporador (ENT) com dispositivo ULA, (b) licores negros de recirculação do 6º efeito (R6E) com dispositivos 61 ou 62 e (c) licores negros da saída do 2º efeito (S2E) com os dispositivos 63 ou 64.

As viscosidades dos licores negros apresentam uma estreita relação com toda a composição química presente nos licores como a concentração de compostos orgânicos como a lignina, compostos inorgânicos e os polissacarídeos. A lignina presente nestes licores apresenta a característica de estarem emaranhadas, ou seja, esta característica faz com que as amostras apresentem maiores viscosidades. Quando são aplicadas baixas velocidades rotacionais nas amostras de licores negros, as macromoléculas de ligninas ainda permanecem neste estado de emaranhado e, portanto, ainda mantendo alto o valor de sua viscosidade. Aplicando-se altas velocidades rotacionais nos licores, estas macromoléculas de lignina tendem a se soltarem, reduzindo a viscosidade do licor e a resistência ao escoamento (Cardoso *et al.*, 2009)

Os resultados das análises de viscosidades foram também analisadas através dos gráficos de Probabilidade (Figura 5.12), onde é possível verificar que as amostras correspondentes à entrada do evaporador (ENT) apresentou distribuição normal evidenciado pelo valor-p igual a 0,145. Já as amostras correspondentes às correntes de recirculação do 6º efeito e saída do 2º efeito apresentaram distribuição não normal com vapor-p iguais a  $< 0,005$ . Estas duas correntes foram, posteriormente, submetidas à análise Boxplot (Figura) onde a corrente R6E apresentou um outlier ( $\eta = 33,90$  mPa.s) e a corrente S2E apresentou 2 outliers ( $\eta = 5283,33$  e  $2536,67$  mPa.s).

Observando agora as amostras de saída do 1º efeito, estas apresentaram um desvio padrão extremamente elevado (DesvPad = 435007). Este alto desvio padrão também já era totalmente esperado porque as viscosidades destas amostras são extremamente altas e a faixa de variação de sólidos totais destas amostras também são altas. Portanto, o equipamento fez, para as 17 amostras, uma leitura de viscosidade que variou de  $400000 < x > 2000000$  mPa.s. Esta grande variação nos valores de viscosidade também já eram esperados pois pequenas variações no teor de sólidos determinam grandes variações em relação a viscosidades das amostras. Contudo, os 17 lotes apresentaram dentro das linhas de operação, ou seja, com distribuição normal.

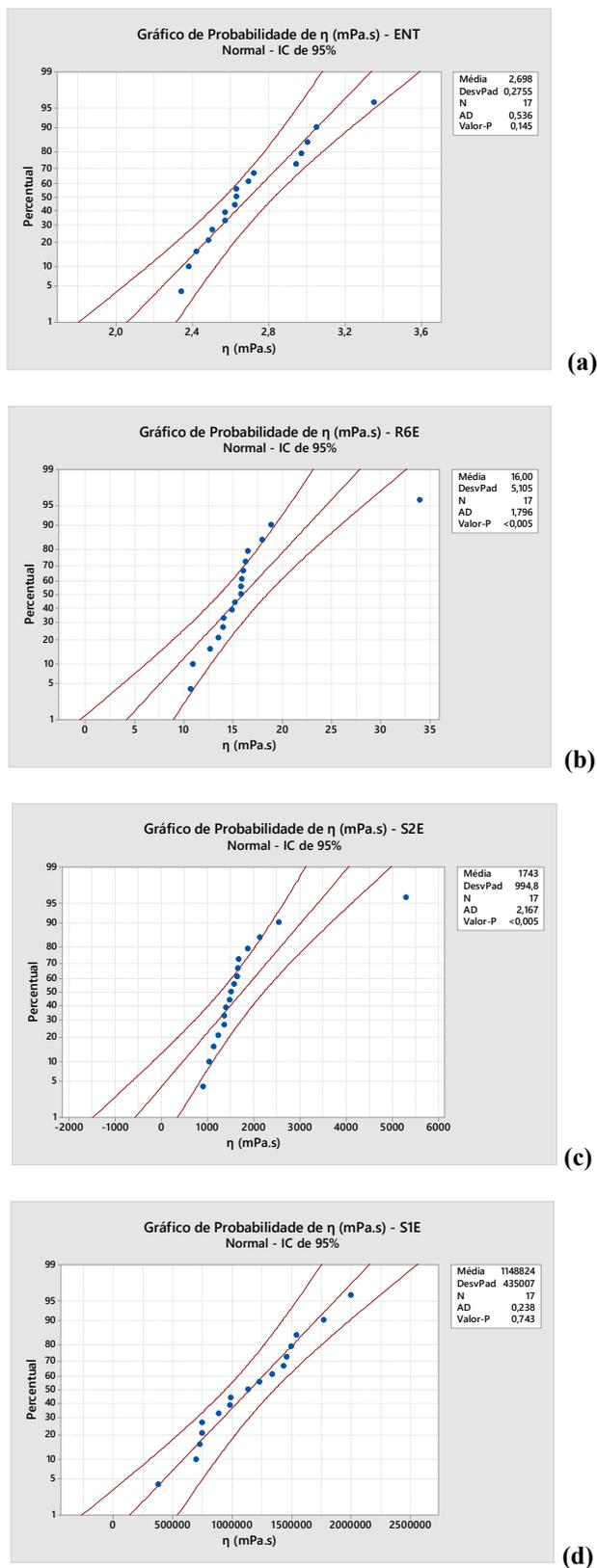
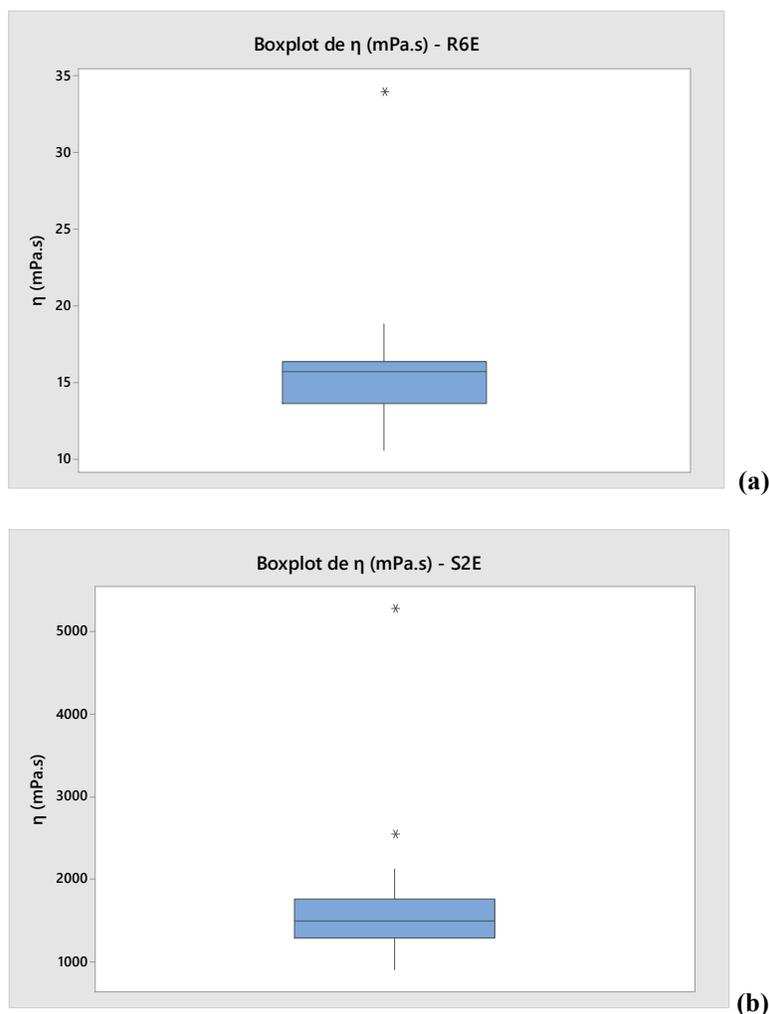


Figura 5.12. Gráficos de probabilidade para o parâmetro viscosidade nas quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.



**Figura 5.13. Boxplot para o parâmetro viscosidade considerando as correntes de recirculação do 6º efeito (a) e a saída do 2º efeito (b).**

Realizou-se também o controle das variáveis do processo para as médias e desvios padrão da viscosidade. Pode-se observar na Figura 5.14 que os valores encontrados experimentalmente não estão no limite das linhas de controle em três correntes do processo de evaporação: ENT; R6E e S2E. Pode-se concluir que, os valores das triplicatas ficaram próximas para os lotes considerados. Mas as médias das triplicatas apresentaram valores superiores quando comparados aos outros lotes. Isso também não é considerado um erro pois os lotes apresentam composições diferentes de matéria orgânica e inorgânica. Mas estas três correntes apresentaram distribuição não normal. Apesar de ser a corrente com maior concentração de sólidos e, portanto, maior viscosidade, a corrente de saída do 1º efeito apresentou normalidade de seus valores.

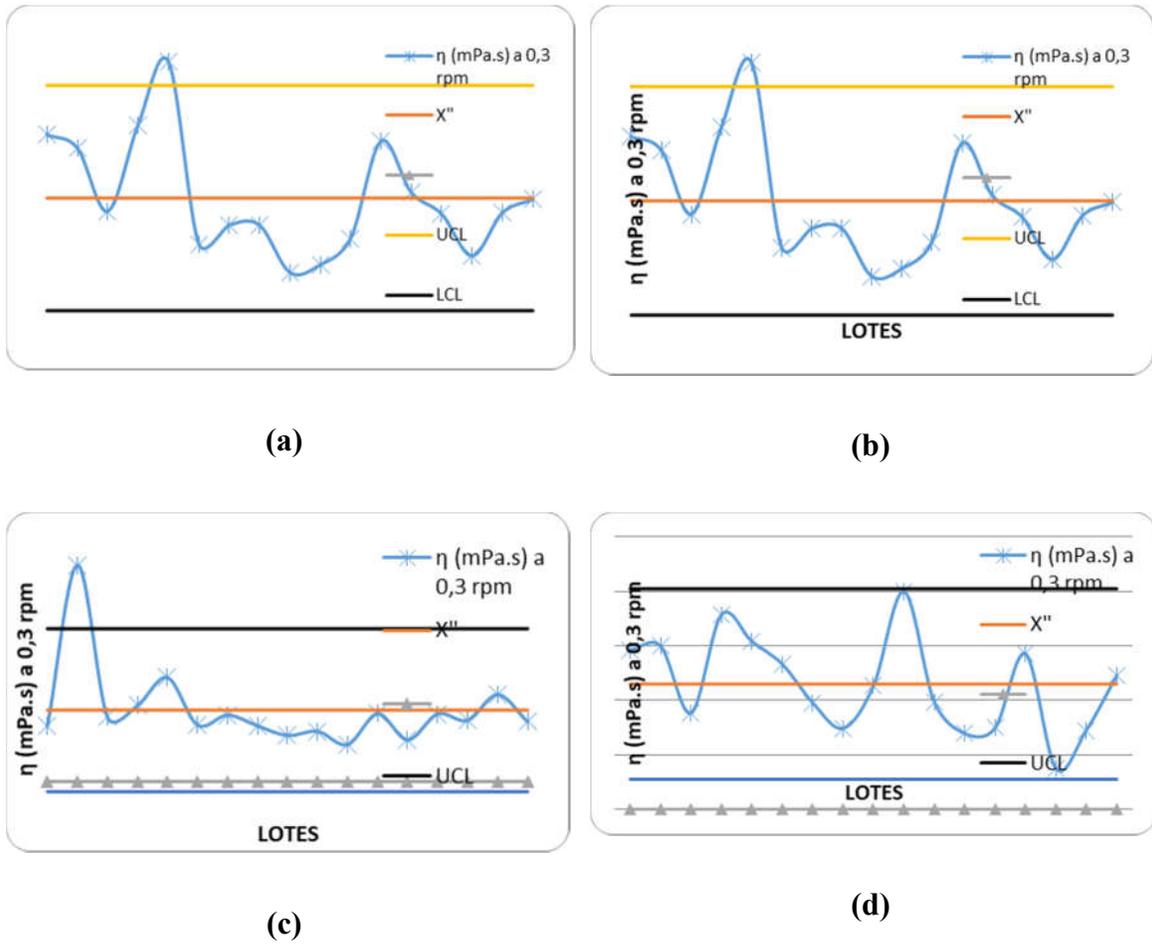


Figura 5.14. Controle estatístico correspondente ao parâmetro viscosidade para as quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.

## CAPÍTULO 6 – CORRELAÇÕES ENTRE AS GRANDEZAS FÍSICO-QUÍMICAS DO LICOR NEGRO

### 6.1 – Introdução

Após obter experimentalmente os dados de quatro grandezas físico-químicas das amostras de licor, buscou-se verificar a existência de possíveis correlações entre estas grandezas. Estas correlações podem ser úteis para se inferir rapidamente os valores de uma grandeza a partir de outra e não foram encontradas na literatura aberta correlações deste tipo para o licor negro de eucalipto. Para tais interpretações utilizou-se a relação entre duas variáveis através dos gráficos de dispersão do tipo *Scatterplot*. Por fim, realizou-se uma regressão múltipla entre os quatro parâmetros encontrados experimentalmente visando obter de um modelo preditivo para o teor de sulfato de sódio a partir das demais grandezas, tendo em vista que esta é a de maior dificuldade (tempo e custo) para ser medida experimentalmente.

Duas ou mais variáveis quaisquer estão relacionadas se em uma amostra de observações os valores dessas variáveis são distribuídos de forma consistente. Em outras palavras, as variáveis estão relacionadas se seus valores correspondem sistematicamente uns aos outros para aquela amostra de observação. Foram realizadas seis correlações entre pares de parâmetros para cada tipo de corrente considerada no estudo (ENT, R6E, S2E e S1E).

### 6.2 – Regressões entre duas grandezas

Na Figura 6.1 é possível observar as seis correlações realizadas para a corrente de entrada do evaporador (ENT). Os pontos mostram um padrão não aparente para todos os tipos de correlações. Pode-se verificar uma relação não linear, pois as mesmas apresentam uma relação não constante e com grandes variações. Ou seja, não há como inferir um parâmetro em outro.

Já na Figura 6.2 é possível interpretar as seis correlações realizadas para a corrente de recirculação do 6º efeito (R6E). Os pontos também mostram um padrão não aparente para todos os tipos de correlações e com grandes variações. Não foi possível inferir um parâmetro a partir do outro.

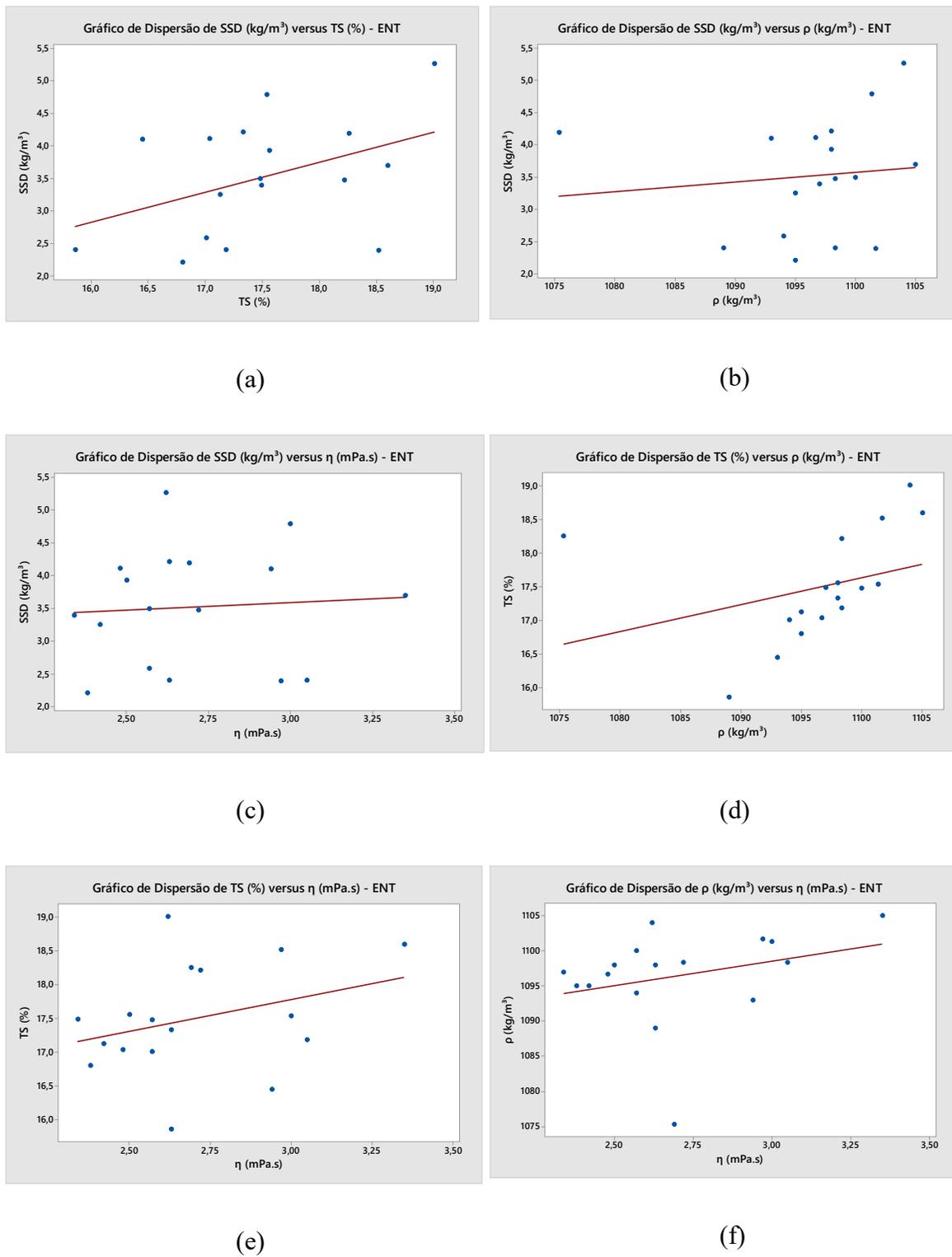
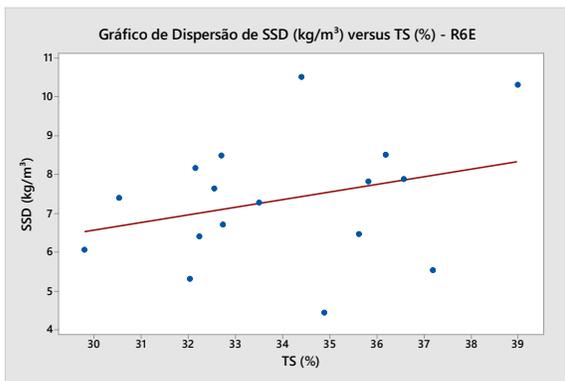
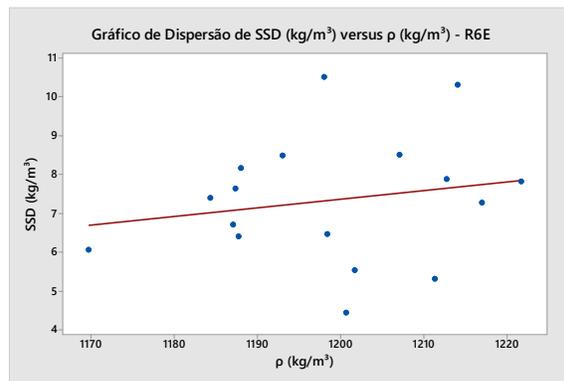


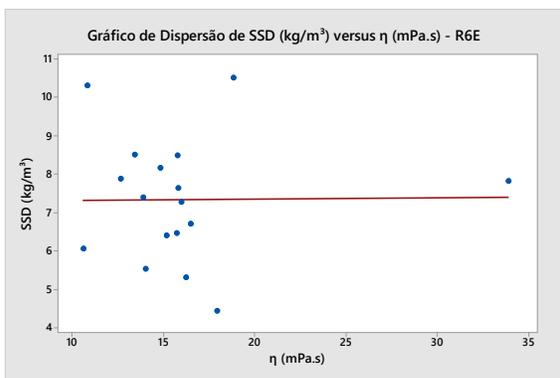
Figura 6.1. Correlações para os lotes correspondentes à corrente de entrada do evaporador (ENT): (a) SSD versus TS; (b) SSD versus  $\rho$ ; (c) SSD versus  $\eta$ ; (d) TS versus  $\rho$ ; (e) TS versus  $\eta$  e (f)  $\eta$  versus  $\rho$ .



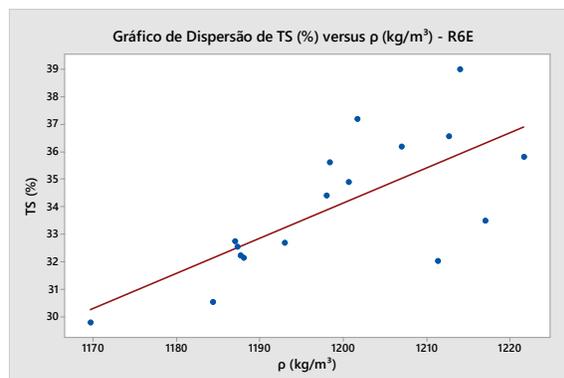
(a)



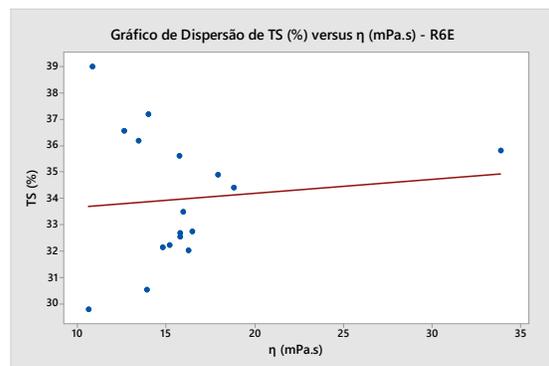
(b)



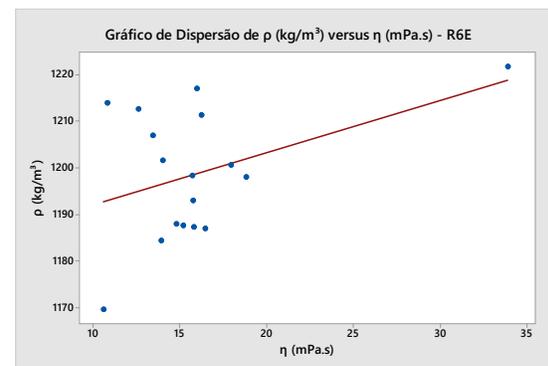
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 6.2. Correlações para os lotes correspondentes à Recirculação do 6º efeito (R6E): (a) SSD versus TS; (b) SSD versus  $\rho$ ; (c) SSD versus  $\eta$ ; (d) TS versus  $\rho$ ; (e) TS versus  $\eta$  e (f)  $\eta$  versus  $\rho$ .

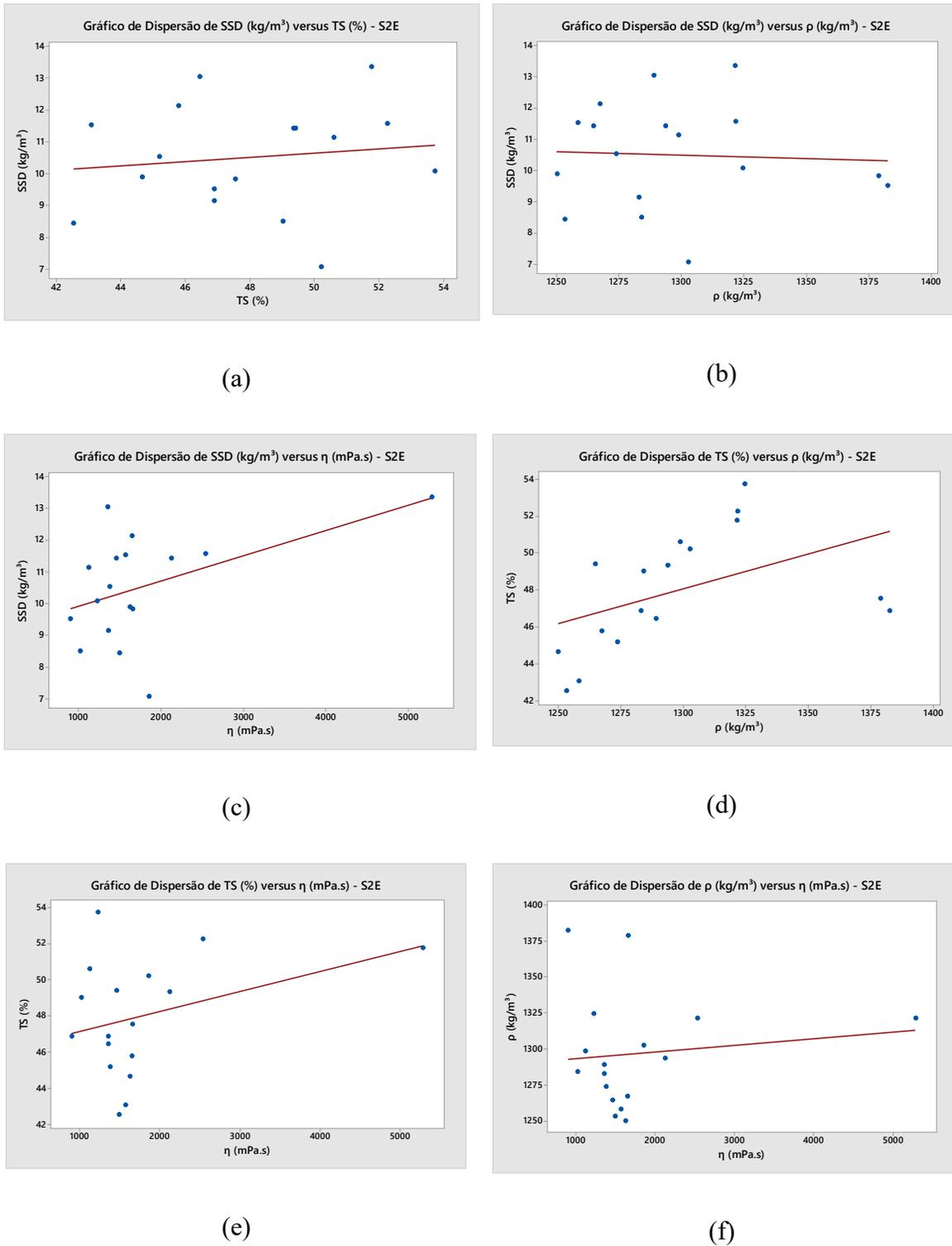


Figura 6.3. Correlações para os lotes correspondentes à saída do 2º efeito (S2E): (a) SSD versus TS; (b) SSD versus  $\rho$ ; (c) SSD versus  $\eta$ ; (d) TS versus  $\rho$ ; (e) TS versus  $\eta$  e (f)  $\eta$  versus  $\rho$ .

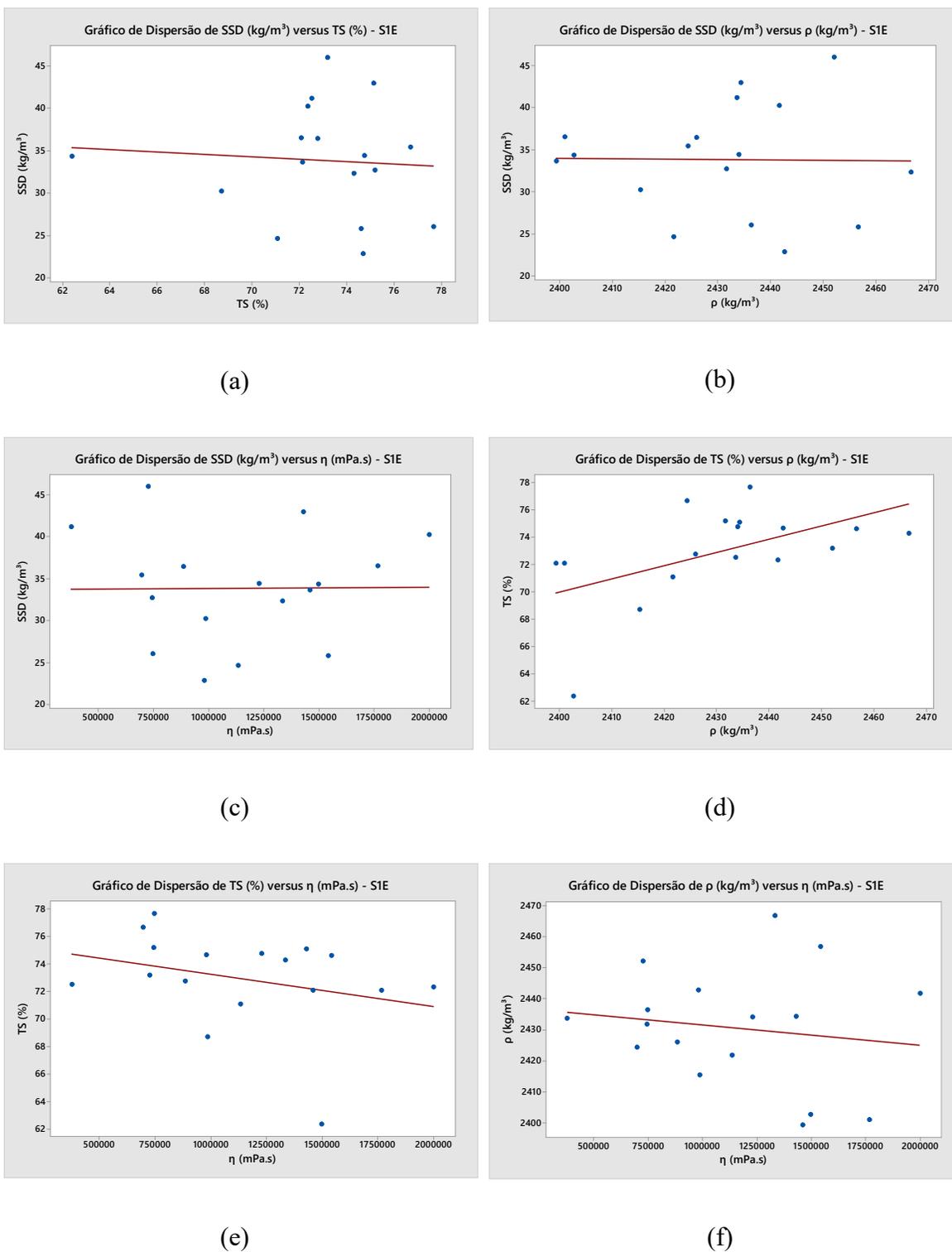


Figura 6.4. Correlações para os lotes correspondentes à saída do 1º efeito: (a) SSD versus TS; (b) SSD versus  $\rho$ ; (c) SSD versus  $\eta$ ; (d) TS versus  $\rho$ ; (e) TS versus  $\eta$  e (f)  $\eta$  versus  $\rho$ .

Agora, para as correlações realizadas considerando a corrente de saída do 2º efeito (Figura 6.3), estas apresentaram as mesmas condições das análises anteriores (ENT e R6E), ou seja, padrão não aparente para todos os tipos de correlações e relação não linear. Não sendo possível a inferência dos parâmetros. Por fim, realizou-se as correlações para a corrente de saída do 1º efeito (Figura 6.4), estas apresentando os mesmos comportamentos das correntes anteriores.

Infelizmente os resultados não foram satisfatórios para se afirmar que existe uma correlação direta entre pares das propriedades físico-químicas avaliadas neste trabalho. Acredita-se que com um maior volume de medidas e eliminação de alguns *outliers*, seria possível observar uma correlação melhor entre elas.

### 6.3 – Regressão múltipla

Todos os resultados experimentais obtidos para os parâmetros teor de sulfato de sódio ( $\text{kg/m}^3$ ), teor de sólidos totais (%), massa específica ( $\text{kg/m}^3$ ) e viscosidade (mPa.s) foram utilizados para a predição de um modelo para determinação do teor sulfato de sódio a partir das demais grandezas em conjunto, por meio de uma regressão múltipla.

Após algumas tentativas sem sucesso de se obter um modelo que considerasse também a viscosidade, esta grandeza foi excluída da regressão múltipla. Os valores da viscosidade variam numa faixa muito extensa, bem maior que a massa específica e o teor de sólidos totais, principalmente devido ao uso de licores mais concentrados. Isso dificulta o ajuste dos parâmetros do modelo.

A Equação (6.1) foi obtida para o modelo de regressão múltipla final, cujos parâmetros foram ajustados a partir da ferramenta estatística utilizando a planilha eletrônica Microsoft Excel®. Esta equação apresenta uma confiabilidade de 92,27% ( $R^2$  da equação preditiva). A regressão múltipla não considerou o parâmetro viscosidade no modelo, conforme já mencionado.

$$SSD \left( \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) = -24,52 + 0,257 \cdot TS + 0,02210 \cdot \rho - 0,00265 TS^2 \quad (6.1)$$

TS = teor de sólidos totais (%) e  $\rho$  = massa específica ( $\text{kg/m}^3$ )

Na Figura 6.5 é apresentada a sequência de construção do modelo acompanhado do R2 para cada parâmetro gerado pelo Minitab 18.

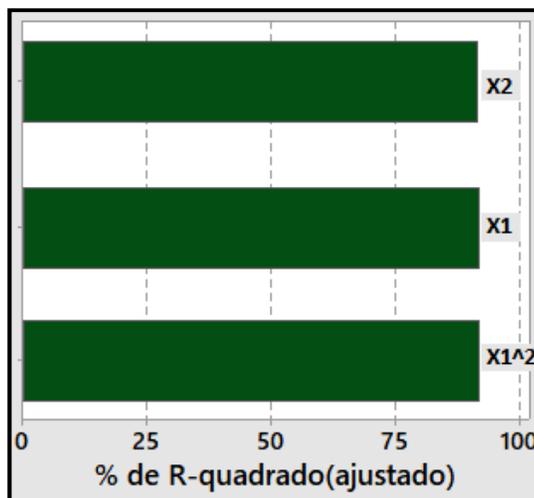


Figura 6.5. Modelo preditivo gerado pelo *Minitab 18* ( $X1 = TS$  e  $X2 = \rho$ ).

Na Figura 6.6 são analisados os valores ajustados pelo modelo versus os resíduos encontrados. O ideal é que os pontos estejam aleatórios distribuídos e agrupados em ambos os lados da linha que corresponde ao valor zero. Os 7 pontos em vermelho (quadrados) correspondem aos resíduos considerados grandes, ou seja, valores que apresentaram grandes dispersões quando comparados aos valores de sulfato de sódio obtidos experimentalmente. O ponto azul (losango) representa um valor atípico, diferente da maioria dos valores encontrados. A grande maioria dos valores se ajustou bem aos valores reais.

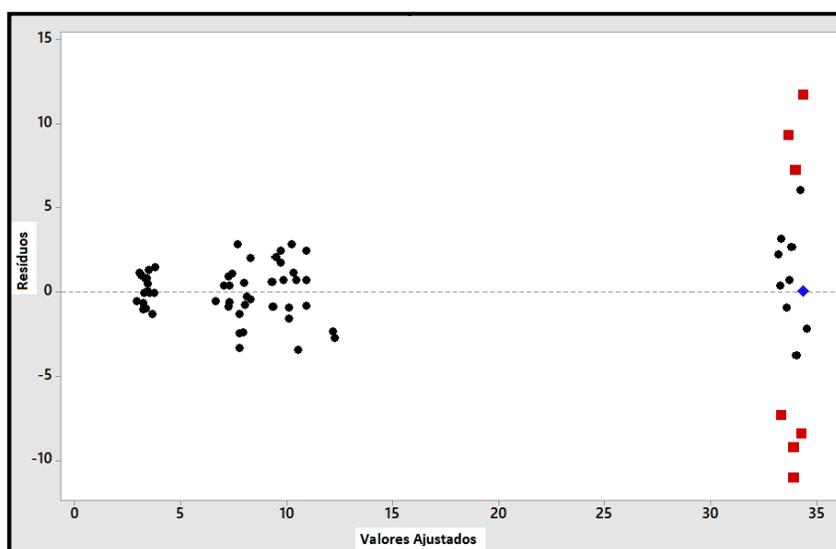


Figura 6.6. valores ajustados pelo modelo versus os resíduos encontrados.

Interessante notar que embora não tenha sido possível obter correlações entre pares de grandezas físico-químicas, a regressão múltipla utilizando duas grandezas para prever uma terceira mostrou ser possível obter um bom modelo preditivo. Certamente a presença de um termo quadrático no modelo compensou este ajuste, tendo em vista que na correlação entre pares de grandezas tinha sido feito um ajuste linear, comprovando assim que realmente não existe uma correlação linear entre as variáveis quando comparadas em pares.

Após o fornecimento da equação preditiva, realizou-se o cálculo do valor estimado sobre os valores obtidos experimentalmente, para desta forma, obter os desvios entre estes valores. Os valores dos desvios foram retirados do programa *Excel<sup>TM</sup>* e podem ser verificados através da Tabela 6.7. O desvio foi definido pela Equação 6.2. Considerou-se um desvio de 34%.

$$\text{Desvio (\%)} = \left| \frac{(\text{valor estimado} - \text{valor experimental})}{\text{valor experimental}} \right| \times 100 \quad (6.2)$$

Pela Tabela 6.1 é possível verificar que, de um total de 68 análises realizadas para as quatro correntes, somente 9 resultados apresentaram desvios superiores a 34% do modelo preditivo. Isto equivale a 13,23 % do total. A média de todos os desvios obtidos é de 18%, o que foi considerado um número satisfatório para este tipo de modelo preditivo, uma vez que é capaz de fornecer uma boa estimativa do teor de sulfato de sódio, a partir de grandezas que são mais fáceis, rápidas e de menor custo de serem obtidas.

Pode-se concluir, portanto, que os resultados obtidos experimentalmente são confiáveis para as caracterizações físico-químicas e para as determinações da solubilidade máxima do sulfato de sódio.

**Tabela 6.1. Desvios encontrados por meio da aplicação da equação preditiva para amostras da entrada do evaporador (ENT), recirculação do 6º efeito (R6E), saída do 2º efeito (S2E) e saída do 1º efeito (S1E).**

Análises	ENT	R6E	S2E	S1E
1	26,68	27,19	21,94	1,14
2	23,27	4,74	18,47	0,24
3	23,18	5,01	18,18	7,42
4	41,09	74,27	48,19	8,80
5	1,73	5,80	6,03	32,33
6	19,07	11,05	6,73	6,65
7	25,95	9,29	6,09	47,92
8	0,78	13,40	9,93	2,66
9	0,24	6,17	6,56	37,27
10	47,02	46,19	8,16	15,13
11	12,43	3,23	28,66	12,34
12	53,88	43,38	23,95	6,43
13	2,18	20,04	18,53	27,92
14	27,77	19,56	20,10	21,77
15	1,67	8,58	10,25	17,58
16	19,34	12,77	9,97	25,47
17	27,29	10,18	15,58	2,19

#### 6.4 – Regressão para o teor de carbonato de sódio (CSD)

A determinação do teor de carbonato de sódio só foi possível ser realizada em um número menor de amostras, devido ao alto custo da técnica analítica envolvida. Foi feita uma tentativa de determinar o teor de carbonato de sódio seguindo a norma SCAN-N 32:98, a qual é aprovada pelo “*Central Laboratories of the Pulp, Paper and Board Industries in Denmark, Finland, Norway and Sweden*”, porém a norma não é muito clara com relação ao dimensionamento das vidrarias necessárias, bem como outros detalhes de operação e os experimentos realizados no Laboratório de Transferência de Calor e Massa da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Unicamp não apresentaram resultados confiáveis e com boa reprodutibilidade, mostrando que ainda é necessário evoluir e melhorar o uso desta técnica.

Por este motivo recorreu-se à Central Analítica do Instituto de Química (IQ) da Unicamp para se determinar o teor de carbonato de sódio de algumas amostras de licor negro. Considerando-se os altos custos envolvidos nas análises, não foi possível analisar o mesmo número de amostras dos ensaios anteriores, feito para as outras grandezas. Por esse motivo, o estudo do teor de carbonato de sódio é apresentado separadamente neste item, numa

tentativa de realizar uma regressão para inferir esta grandeza a partir das demais medidas anteriormente.

Três lotes de amostras de licor negro de eucalipto foram encaminhados para o Instituto de Química (IQ) da Unicamp, cada lote contendo uma amostra de cada corrente do processo de evaporação (ENT, R6E, S2E E S1E). Os teores de carbonato de sódio constam na Tabela 6.2.

**Tabela 6.2. Valores dos teores de carbonato de sódio (CSD) em amostras de licor negro de eucalipto analisados pelo IQ.**

<i>Lotes</i>	<i>CSD (kg/m<sup>3</sup>)</i>			
	<b>ENT</b>	<b>R6E</b>	<b>S2E</b>	<b>S1E</b>
13	2,37	3,99	7,41	22,76
14	2,25	5,07	6,28	22,32
15	2,33	4,18	6,62	23,80

Após a obtenção dos resultados experimentais para o parâmetro Teor de Carbonato de sódio, estes dados foram utilizados para desenvolver um modelo preditivo dessa grandeza utilizando-se a planilha eletrônica do Microsoft Excel<sup>®</sup>. A equação apresentou confiabilidade de 99% (R<sup>2</sup> da equação preditiva). A equação gerada pode ser observada abaixo (Equação 6.3). Para a predição do modelo foram utilizados todos os valores obtidos experimental (ver Tabelas A.1, A.3, A.5 e A.7 do Anexo 1).

$$CSD = 0,03977 SSD + 0,06975 TS + 0,01265 \rho - 0,000001636 \eta - 13,1467 \quad (6.3)$$

na qual:

CSD = teor de carbonato de sódio (kg/m<sup>3</sup>)

SSD = teor de sulfato de sódio (kg/m<sup>3</sup>)

TS = teor de sólidos totais (%)

$\rho$  = massa específica (kg/m<sup>3</sup>)

$\eta$  = viscosidade (mPa.s)

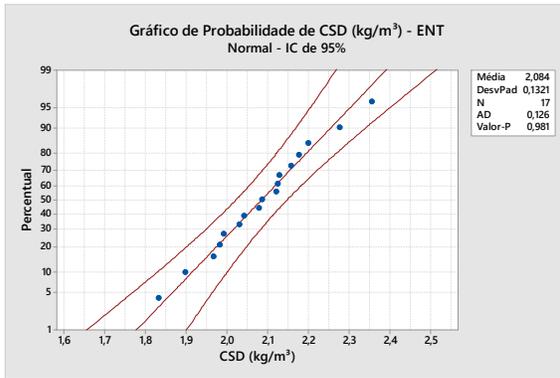
O modelo preditivo para o teor de carbonato de sódio apresentou desvios inferiores a 19% e a média dos desvios obtidos foi de 6.6%. Houve um bom ajuste do valores preditos pela equação em relação ao valores obtidos experimentalmente.

A equação preditiva para o teor de carbonato de sódio foi utilizada para prever todos os teores de carbonato de sódio para os 14 lotes restantes. Estes valores preditos encontram-se na Tabela 6.3.

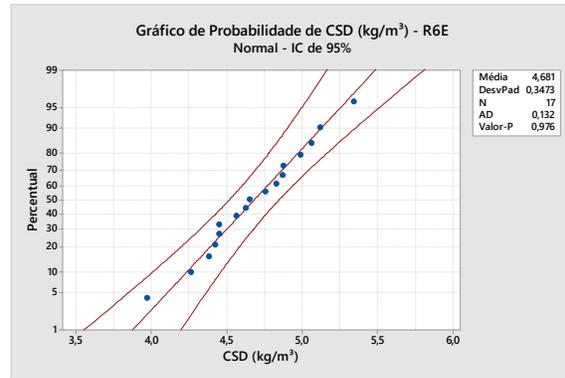
**Tabela 6.3. Predição dos teores de carbonato de sódio ( $\text{kg/m}^3$ ) correspondentes às quatro correntes do processo de evaporação (ENT, R6E, S2E e S1E) .**

Lotes	Teor de carbonato de sódio (CSD) nas correntes do processo ( $\text{kg/m}^3$ )			
	ENT	R6E	S2E	S1E
1	2,20	4,83	6,92	21,18
2	1,99	4,45	7,70	20,52
3	1,83	4,26	6,23	22,62
4	2,04	4,65	7,11	20,82
5	2,28	5,12	7,67	21,64
6	2,08	4,45	6,53	22,34
7	1,98	3,97	6,17	22,27
8	2,13	4,38	6,72	22,94
9	2,09	4,98	7,25	21,57
10	1,96	4,62	7,76	21,12
11	2,12	5,06	7,99	21,79
12	2,18	4,87	8,00	23,14
13	2,16	4,75	6,85	22,90
14	2,35	5,34	6,56	22,26
15	2,03	4,42	6,01	23,72
16	2,12	4,56	7,11	23,62
17	1,90	4,87	6,75	22,22

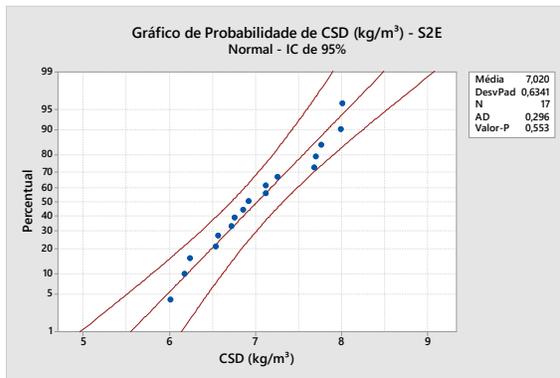
Após a obtenção dos resultados preditos pelo modelo dos teores de carbonato de sódio, realizou-se a investigação para constatar se os dados seguiram uma distribuição normal. Para tanto, também utilizou-se o Gráfico de Probabilidade adotando-se o nível de confiança de 95%. Todos os gráficos para os teores de carbonato de sódio, para as quatro correntes, encontram-se na Figura 6.7, que mostra que as quatro correntes do processo de evaporação em relação ao parâmetro carbonato de sódio apresentaram distribuição normal dos dados. Esta informação pode ser confirmada por meio dos valores-p fornecidos pelo Gráfico de Probabilidade para as correntes ENT, R6E, S2E e S1E (0,981; 0,976; 0,553 e 0,925, respectivamente).



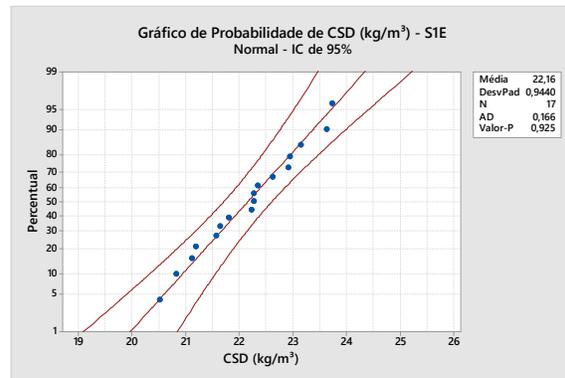
(a)



(b)



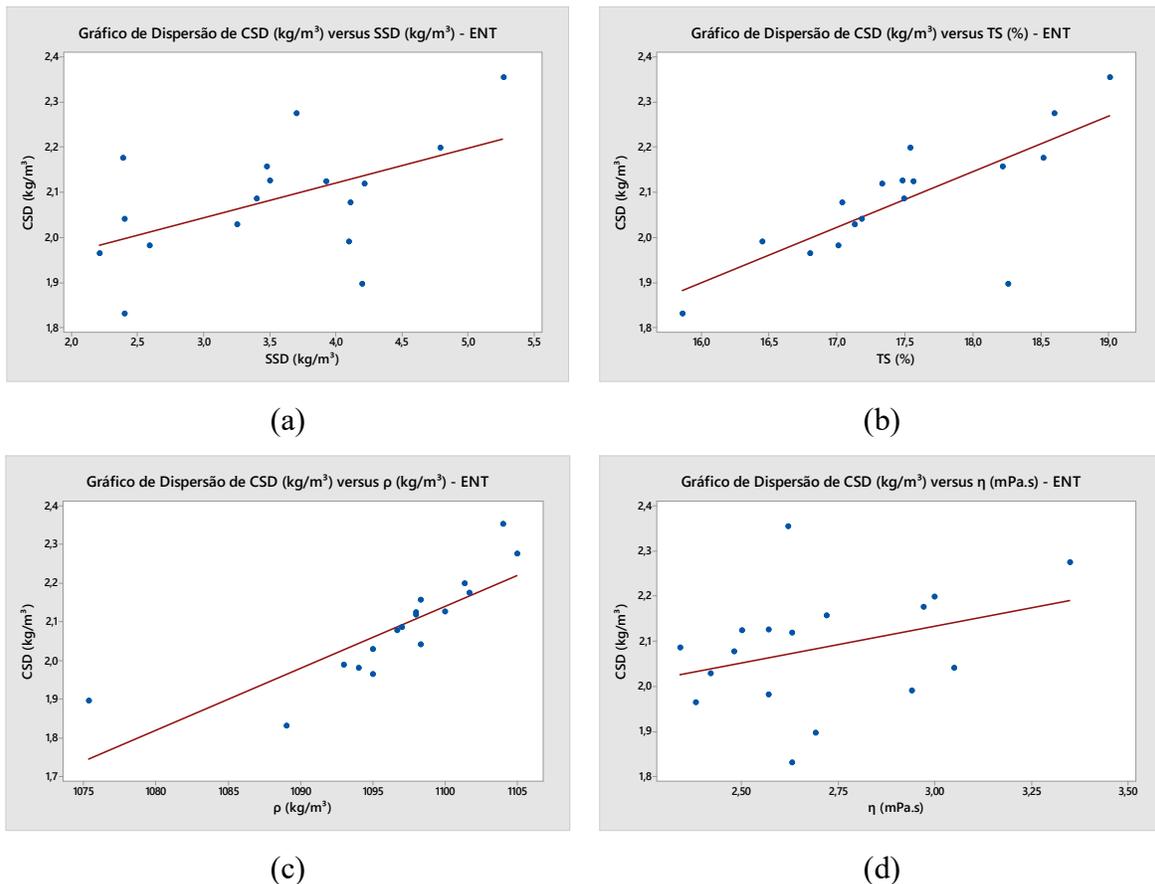
(c)



(d)

**Figura 6.7** Gráficos de probabilidade para os teores de carbonato de sódio para as quatro correntes do processo de evaporação: (a) ENT; (b) R6E; (c) S2E e (d) S1E.

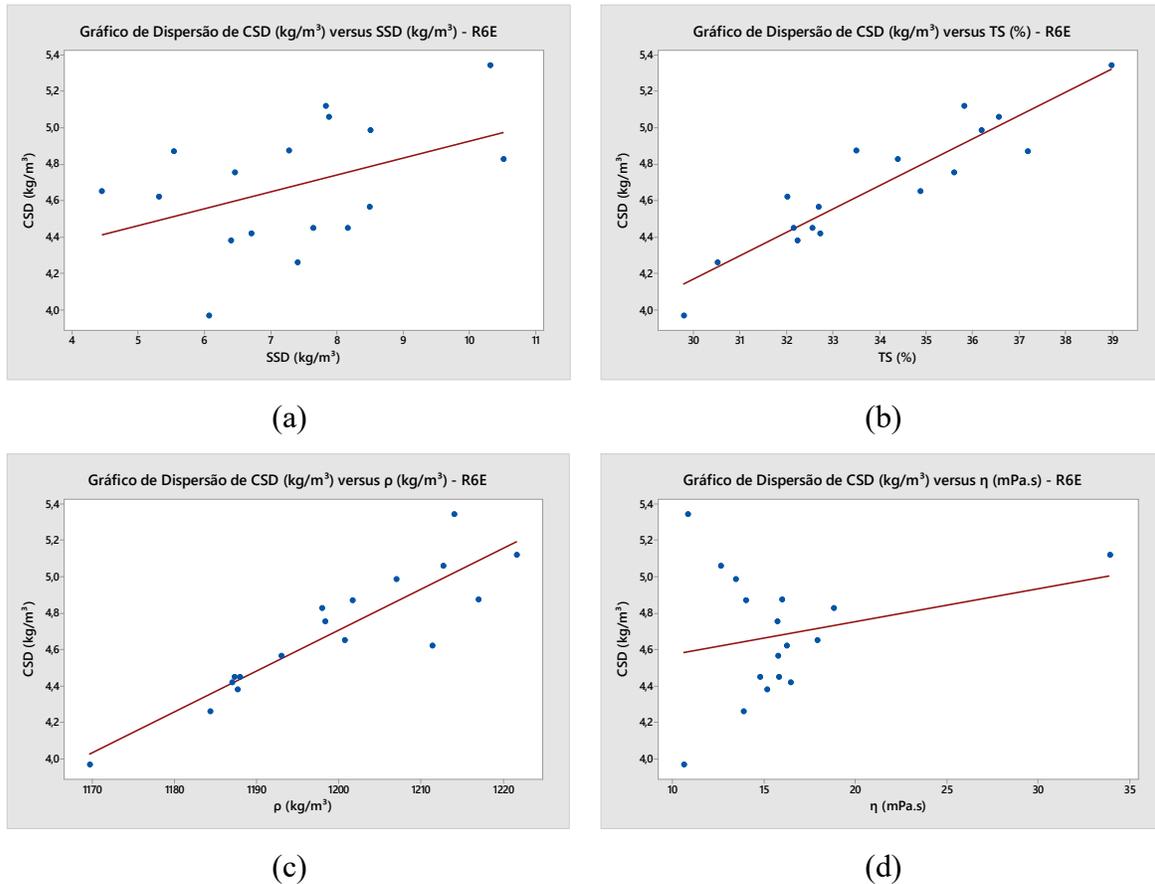
Foram realizadas seis correlações entre pares de parâmetros para cada tipo de corrente considerada no estudo (ENT, R6E, S2E e S1E), agora com a inclusão do parâmetro teor de carbonato de sódio. Na Figura 6.8 é possível observar as quatro correlações realizadas para a corrente de entrada do evaporador (ENT). Os pontos mostram um padrão não aparente para todos os tipos de correlações. Pode-se verificar uma relação não linear, pois as mesmas apresentam uma relação não constante e com grandes variações. Não foi possível a inferência dos pares de parâmetros.



**Figura 6.8. Correlações entre pares de parâmetros para a corrente de entrada do evaporador:**

**(a) CSD versus SSD; (b) CSD versus TS; (c) CSD versus  $\rho$  e (d) CSD versus  $\eta$ .**

A corrente de recirculação do 6º efeito (R6E) também foi utilizada para o estudo do comportamento entre pares de parâmetros (Figura 6.9). As quatro correlações realizadas mostram um padrão não aparente para todos os tipos de correlações. Pode-se verificar uma relação não linear, pois as mesmas apresentam uma relação não constante e com grandes variações.



**Figura 6.9. Correlações entre pares de parâmetros para a corrente de recirculação do 6º efeito:**

**(a) CSD versus SSD; (b) CSD versus TS; (c) CSD versus  $\rho$  e (d) CSD versus  $\eta$ .**

Após a correlação considerando a corrente S2E, estas também apresentaram comportamento não linear para as quatro correlações elaboradas pelo Gráfico de Dispersão (Figura 6.10). Por fim, na Figura 6.11, a última corrente utilizada para a correlação entre pares de parâmetros foi a S1E. Esta apresentou, de forma similar às demais correntes, distribuição não linear de seus comportamentos.

Todos os valores preditos para o parâmetro carbonato de sódio foram utilizados para a determinação dos sólidos críticos do licor negro e solubilidade máxima do sulfato de sódio e formação de precipitados nos evaporadores, conforme será apresentado no próximo capítulo.

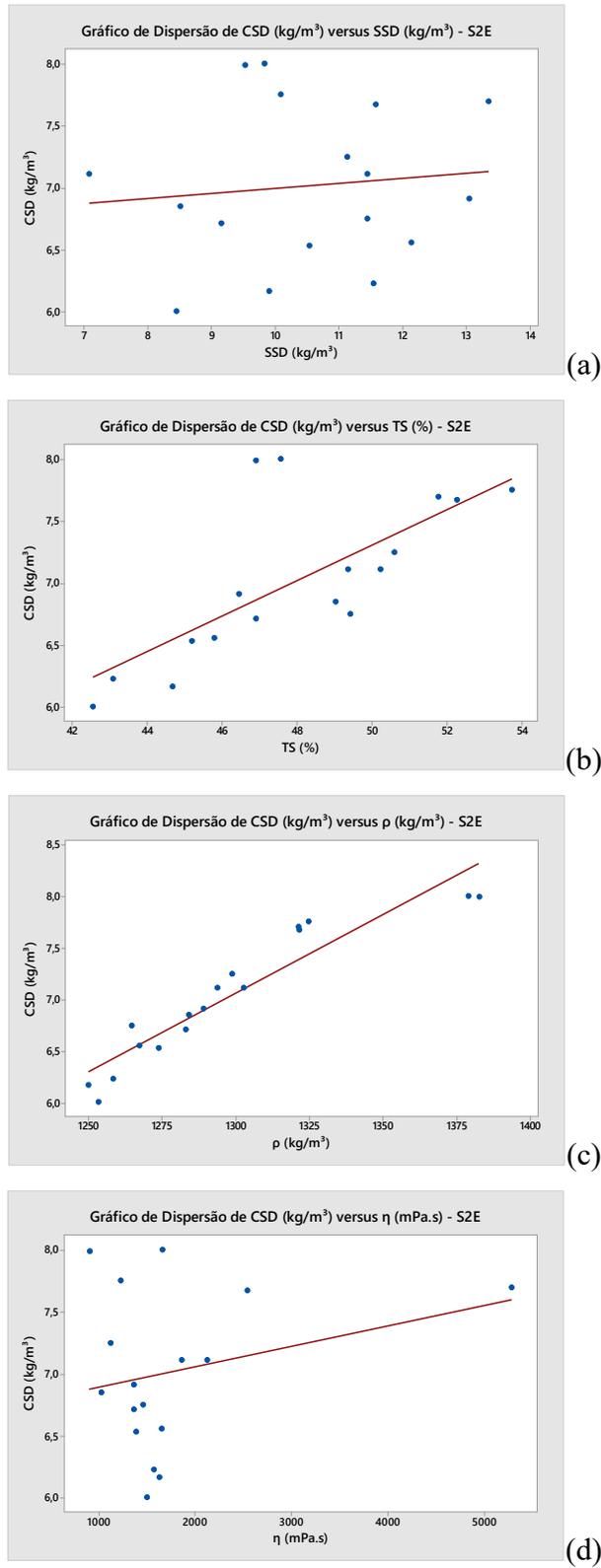


Figura 6.10. Correlações entre pares de parâmetros para a corrente de saída do 2º efeito: (a) CSD versus SSD; (b) CSD versus TS; (c) CSD versus  $\rho$  e (d) CSD versus  $\eta$ .

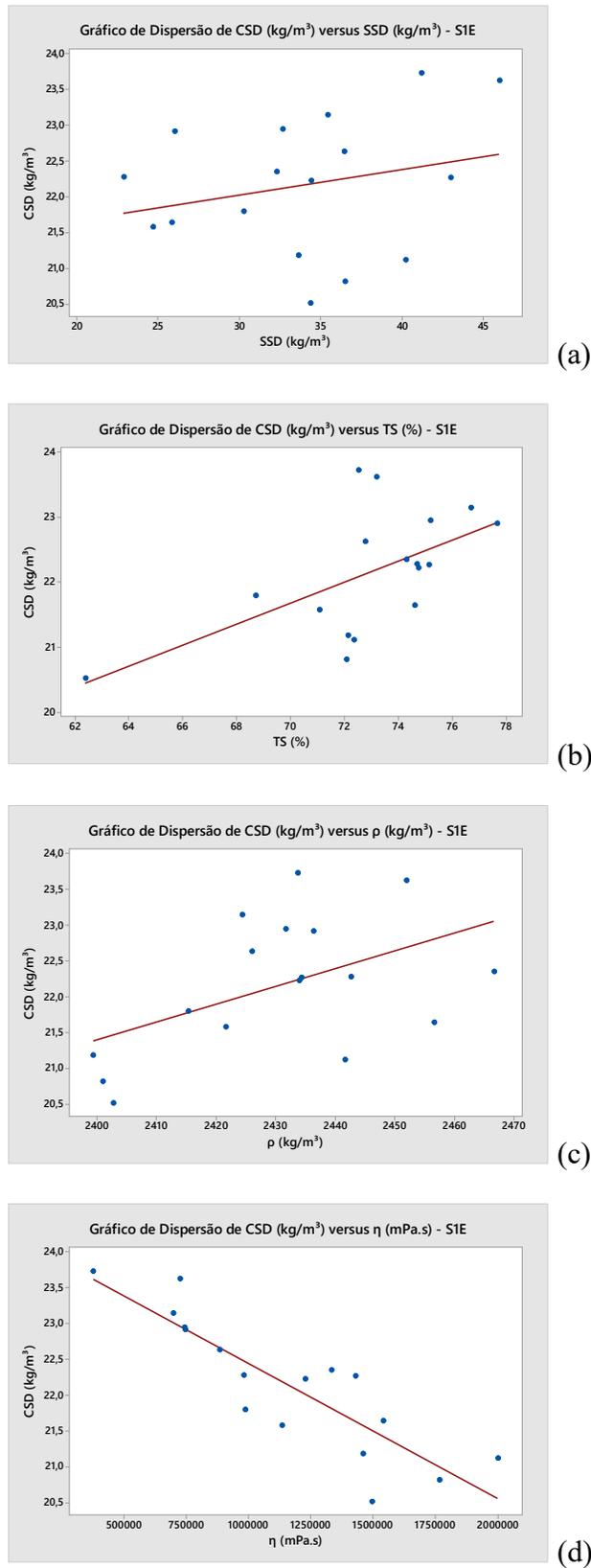


Figura 6.11. Correlações entre pares de parâmetros para a corrente de saída do 1º efeito: (a) CSD versus SSD; (b) CSD versus TS; (c) CSD versus  $\rho$  e (d) CSD versus  $\eta$ .

## CAPÍTULO 7 – SÓLIDOS CRÍTICOS DO LICOR NEGRO E SOLUBILIDADE MÁXIMA DO SULFATO DE SÓDIO

### 7.1 – Introdução

As incrustações de sais inorgânicos solúveis são causadas pela supersaturação da solução quando a sua concentração excede o limite de solubilidade, comumente conhecido como “sólidos críticos do licor negro (SCLN)”. Esta incrustação usualmente precipita na forma de burqueíta (um sal duplo de sulfato e carbonato de sódio,  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ou como uma coprecipitação de burqueíta e carbonato de sódio, desde que o sulfato de sódio seja o componente limitante. A incrustação causada pela burqueíta depende da concentração e pode acontecer rapidamente quando os sólidos críticos do licor negro são atingidos.

Segundo Rosier (1997), ainda não há uma forma efetiva de se controlar a precipitação da burqueíta quando o limite de solubilidade é atingido. Entretanto, a incrustação pode ser controlada por meio de uma tecnologia de cristalização. O limite de SCLN pode ser aumentado pela redução na concentração de carbonato de sódio e sulfato de sódio no licor negro e por sua vez, o nível destes componentes no licor negro pode ser regulado por meio de um controle mais rigoroso no processo de recuperação *Kraft*.

No trabalho de Rosier (1997) foi apresentado um modelo que fornece um método para se medir os SCLN antes do licor ser alimentado nos evaporadores. Usando esta informação, o operador dos evaporadores pode ajustar a operação para minimizar a incrustação e identificar variações ou até causas da variação dos SCLN. No presente trabalho, tal modelo será utilizado para a determinação dos sólidos críticos de licor, não apenas no licor de alimentação, mas também em outras três correntes do processo de evaporação considerados relevantes: recirculação do 6º efeito (R6E), saída do 2º efeito (S2E) e saída do 1º efeito (S1E). O objetivo principal da utilização do modelo de Rosier não é apenas fornecer tais informações ao operador no início do processo de evaporação mas também, determinar em qual momento específico o processo de incrustação poderá ter início.

Segundo Grace (1976), a solubilidade da burqueíta, é independente da temperatura na faixa de 100 – 140 °C. Os componentes que mais afetam a solubilidade da burqueíta são: sódio efetivo; proporção na concentração de massa do carbonato de sódio + sulfato de sódio; conteúdo de sólidos no licor negro.

### 7.1 – Determinação do Sódio Efetivo (SE) e Sólidos Críticos do Licor Negro (SCLN)

A Equação 7.1 permite determinar a concentração de sódio efetivo (SE, em g/L de solução) e foi desenvolvida por Pulp and Paper Manufacture (1989):

$$SE \left( g \frac{Na}{L} \right) = \text{sódio total} - 23 \left( \frac{\text{teor de } Na_2CO_3}{53} + \frac{Na_2SO_4}{71} \right) \quad (7.1)$$

enquanto a Equação 7.2 é utilizada para o cálculo de sólidos críticos do licor negro:

$$SCLN(\%) = 85,47 - 1,47z - 0,95w \quad (7.2)$$

sendo:

SCLN = sólidos críticos do licor negro (%)

z = sódio efetivo (% em SCLN Total)

w =  $Na_2CO_3 + Na_2SO_4$  (% em massa desses sais sobre os sólidos críticos do licor negro)

Os valores dos teores carbonato de sódio realizados pelo Instituto de Química (IQ) foram utilizados para a determinação do sódio total, sódio efetivo e sólidos críticos do licor negro. Posteriormente, todos os dados de sulfato de sódio e carbonato de sódio (preditos) foram também utilizados para a determinação de sódio total, sódio efetivo e sólidos críticos do licor negro. Os resultados obtidos, em relação aos três lotes considerados no estudo, podem ser observados nas Tabelas 7.1, 7.2 e 7.3.

**Tabela 7.1. Determinação do Sódio Total (kg Na/m<sup>3</sup>) correspondentes às quatro correntes do sistema de evaporação.**

<i>Lotes</i>	<i>ENT</i>	<i>R6E</i>	<i>S2E</i>	<i>S1E</i>
1	3,86	6,97	10,61	32,52
2	5,01	10,26	12,28	43,54
3	3,70	7,26	10,04	43,34

**Tabela 7.2. Determinação do Sódio Efetivo (kg Na/m<sup>3</sup>) correspondentes às quatro correntes do sistema de evaporação.**

<i>Lotes</i>	<i>ENT</i>	<i>R6E</i>	<i>S2E</i>	<i>S1E</i>
1	1,73	3,14	4,64	14,21
2	2,33	4,72	5,62	19,93
3	1,64	3,27	4,43	19,66

**Tabela 7.3. Sólidos Críticos do Licor Negro (SCLN)**

<i>Lotes</i>	<i>ENT</i>	<i>R6E</i>	<i>S2E</i>	<i>S1E</i>
1	47,15	42,37	38,22	7,00
2	44,20	37,06	34,32	-10,21
3	47,67	42,00	38,72	-9,63

Em relação à Tabela 7.3 pode-se concluir que, considerando a corrente de entrada do evaporador (ENT), esta não oferece riscos em relação à formação das incrustações pois, nesta corrente, o licor negro contém, em média, com 17,5% de sólidos secos e não atingirá a concentração na faixa dos 40% de sólidos na saída desta corrente, que é o valor para os sólidos críticos do licor negro, obtido pela Equação 7.2 utilizando os valores experimentais obtidos neste trabalho.

Analisando agora a corrente correspondente à recirculação do 6º efeito, o seu ponto considerado crítico seria na faixa de 40,5% mas o licor negro nesta corrente, em média, apresenta 34,2% de sólidos, ou seja, esta corrente também não representa problemas operacionais na planta de evaporação. Contudo, considerando agora a corrente de saída do 2º efeito podem-se realizar algumas observações importantes. A concentração de sólidos críticos do licor negro para esta corrente é em torno de 37% (valor médio) e nesta corrente a concentração de sólidos é de 34,2% (em média), ou seja, o licor negro da S2E apresenta uma concentração de sólidos muito próxima da concentração crítica de sólidos secos, assim é provável que, esta corrente atingirá o teor de sólidos considerados como críticos, podendo haver o início da precipitação dos sais. Ainda nesta corrente o licor negro estará atingindo o seu limite metaestável com a solução permanecendo em estado de supersaturação por um período indeterminado de tempo, mas sem haver ainda a detecção da nucleação. Quando o licor entrar no evaporador do primeiro efeito, o limite metaestável será excedido e haverá a cristalização e nucleação dos sais de sódio, com a formação da burqueíta e a precipitação dos sais de sódio.

Portanto, fica claro que o 1º efeito é o que requer maior atenção com relação a problemas de incrustações, porém medidas podem ser adotadas já para o 2º efeito, pois procedimentos para mitigar os riscos de alcançar um estado supersaturado neste efeito terão impactos também positivos no efeito seguinte, pois a precipitação dos sais poderá se dar já na corrente S2E. Por este motivo, a corrente de S2E é considerada como uma corrente que

deve ser totalmente controlada para se evitar a posterior formação e deposição da burqueíta e do sulfato de sódio.

Todos os dados de sulfato de sódio e carbonato de sódio (preditos) foram utilizados para a determinação de sódio total, sódio efetivo e sólidos críticos do licor negro. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela A.9 do Anexo 2.

Em relação à Tabela A.10 do Anexo 2, referente à determinação dos sólidos críticos do licor negro, pode-se concluir que, considerando a corrente de entrada do evaporador (ENT), esta não constitui problemas em relação à formação das incrustações pois, nesta corrente, o licor encontra-se em média, com 17,5% de sólidos secos e não atingirá a concentração na faixa dos 47% de sólidos na saída desta corrente. Analisando agora a corrente correspondente à recirculação do 6º efeito, o seu ponto considerado crítico seria na faixa de 41% mas o licor negro nesta corrente, contém, em média, 34% de sólidos, ou seja, esta corrente também não representa problemas operacionais na planta de evaporação. Contudo, considerando agora a corrente de saída do 2º efeito podemos realizar algumas observações importantes. A concentração de sólidos críticos do licor negro para esta corrente é de 36% (em média) e o licor entra nesta corrente a 34% (em média), ou seja, o licor negro da corrente S2E encontra-se com uma concentração de sólidos muito próxima da concentração crítica de sólidos secos.

Ainda nesta corrente o licor negro estará atingindo o seu limite metaestável com a solução permanecendo em estado de supersaturação por um período indeterminado de tempo, mas sem haver ainda a detecção da nucleação. Quando o licor entrar no 1º efeito, o limite metaestável será excedido e haverá a cristalização e nucleação dos sais de sódio, com a formação da burqueíta e a precipitação dos sais de sódio. O licor sairá do 1º efeito na corrente S1E com 73% de teor de sólidos (em média).

## 7.2 – Solubilidade máxima do sulfato de sódio

Quando se tem um sólido dissolvido formando uma solução homogênea a baixas temperaturas, a temperatura é um limitante da quantidade máxima de sólidos (soluto) que pode ser dissolvido em uma dada quantidade de solvente (do ponto de vista do licor negro o solvente é a água). Quando essa quantidade máxima de sólidos é alcançada, o licor negro é

dito saturado, sendo a relação entre a massa de soluto solúvel e a massa de solução denominada solubilidade. No licor negro a solubilidade dos sais, além de sua concentração, também é dependente da temperatura de processamento na unidade de recuperação química. Em temperaturas moderadas a solubilidade dos sais contidos no licor negro aumenta com a elevação da temperatura, apesar da taxa de elevação de solubilidade variar com a composição do licor negro (Adams, 2001).

Segundo Mullin (2001), para compreender o mecanismo que desencadeia a precipitação do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  no licor negro, primeiro deve-se conhecer quais os parâmetros que tendem a perturbar o equilíbrio deste sistema. As principais propriedades capazes de deslocar o equilíbrio em processos de concentrações de soluções supersaturadas são: pH; temperatura e concentração de reagentes e/ou produtos.

Relacionando-se temperatura com a solubilidade dos sais tem-se que a temperatura determina a solubilidade dos sais (elevando ou reduzindo o  $K_{ps}$  e conseqüentemente a solubilidade deste sal). Quando avaliado o  $K_{ps}$  do sulfato de sódio em meio aquoso, temos que, a baixas temperaturas, o  $K_{ps}$  eleva-se com o aumento da temperatura e conseqüentemente tem-se a elevação da solubilidade. Porém, quando se atinge o limite de solubilidade tem-se a redução do  $K_{ps}$  com a elevação da temperatura e, desta forma, tem-se na temperatura uma propriedade determinante da precipitação dos sais (Leite, 2012).

Na Tabela 7.4 é possível verificar as variações nas temperaturas das quatro correntes do processo de evaporação (dados fornecidos pela Suzano Papel e Celulose). O aumento significativo nas temperaturas se dá nas correntes de saída do 2º efeito e na saída do 1º efeito, correntes estas que estão diretamente ligadas com as ocorrências de formação de incrustações.

Para os cálculos da solubilidade máxima do sulfato de sódio em amostras de licor negro de eucalipto para as quatro correntes do processo de evaporação, utilizaram-se, inicialmente os resultados do teor de carbonato de sódio obtidos das análises feitas pelo Instituto de Química. Os cálculos posteriores da solubilidade máxima foram feitos utilizando-se os valores preditos do teor de carbonato de sódio. Na Tabela 7.5 é apresentada a solubilidade máxima dos teores de sulfato de sódio utilizando-se os teores de carbonato de sódio obtidos experimentalmente.

**Tabela 7.4. Dados industriais da evaporação do licor negro de quatro correntes do processo de evaporação para os 17 lotes considerados no estudo.**

Variável	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 5	Lote 6	Lote 7	Lote 8	Lote 9
Corrente	<b>ENTRADA DO EVAPORADOR</b>								
T (°C)	94,4	92,6	92,7	91,79	91,86	91,96	92,03	92,23	92,32
P (kgf/cm <sup>2</sup> )	0,87	0,78	0,91	0,66	0,67	0,675	0,68	0,692	0,697
Vazão (m <sup>3</sup> /h)	407,6	371,4	362	387,8	334,7	410,94	427,2	357,4	417,45
Corrente	<b>RECIRCULAÇÃO DO 6° EFEITO</b>								
T (°C)	75,6	73,3	74,8	72,87	73	73,1	73,2	73,45	73,58
P (kgf/cm <sup>2</sup> )	-0,79	-0,81	-0,8	-0,8	-0,81	-0,804	-0,803	-0,801	-0,799
Vazão (m <sup>3</sup> /h)	247,47	225,49	219,79	235,45	203,21	249,5	259,37	216,99	253,45
Corrente	<b>SAÍDA DO 2° EFEITO</b>								
T (°C)	124,2	122,8	119,9	120,9	121	121,1	121,2	121,45	121,56
P (kgf/cm <sup>2</sup> )	1,82	1,77	1,43	1,52	1,52	1,51	1,513	1,512	1,511
Vazão (m <sup>3</sup> /h)	185	175,5	160	176,5	172	174,9	159,8	160	180,29
Corrente	<b>SAÍDA DO 1° EFEITO</b>								
T (°C)	114,8	113,85	114,2	114,33	114,2	113,95	113,78	113,3	113,14
P (kgf/cm <sup>2</sup> )*	0,14	0,1	0,1	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03
Vazão (m <sup>3</sup> /h)	112,5	106,72	97,3	107,33	104,59	106,36	97,18	97,3	109,64

Variável	Lote 10	Lote 11	Lote 12	Lote 13	Lote 14	Lote 15	Lote 16	Lote 17
Corrente	<b>ENTRADA DO EVAPORADOR</b>							
T (°C)	92,5	92,86	93,04	93,22	93,31	93,49	93,58	92,4
P (kgf/cm <sup>2</sup> )	0,709	0,744	0,808	0,817	0,822	0,832	0,837	0,703
Vazão (m <sup>3</sup> /h)	427,65	391,18	388	306,32	385,1	388	423,05	386,4
Corrente	<b>RECIRCULAÇÃO DO 6° EFEITO</b>							
T (°C)	73,82	74,3	74,54	74,78	74,9	75,15	75,27	73,7
P (kgf/cm <sup>2</sup> )	-0,797	-0,794	-0,787	-0,785	-0,785	-0,783	-0,782	-0,798
Vazão (m <sup>3</sup> /h)	259,64	237,5	235,57	185,98	233,81	235,57	256,85	234,6
Corrente	<b>SAÍDA DO 2° EFEITO</b>							
T (°C)	121,79	122,25	122,48	122,7	122,81	123,05	123,16	121,67
P (kgf/cm <sup>2</sup> )	1,51	1,523	1,57	1,595	1,607	1,633	1,645	1,51
Vazão (m <sup>3</sup> /h)	159,63	145,27	144,76	140	72	158,8	163,2	166,24
Corrente	<b>SAÍDA DO 1° EFEITO</b>							
T (°C)	112,73	111,91	111,5	111,1	110,9	110,5	110,3	112,93
P (kgf/cm <sup>2</sup> )*	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03
Vazão (m <sup>3</sup> /h)	97,07	88,34	88,03	85,14	43,78	96,57	99,24	101,09

(\*) Pressão do 1° efeito após vaso de expansão.

Fonte: Suzano Papel e Celulose.

**Tabela 7.5. Solubilidade máxima experimental do teor de sulfato de sódio (mol/L) das amostras de licor negro para as quatro correntes do processo de evaporação.**

Amostras	TS (%)	SSD (mol/L)	Solubilidade Máxima (a 21% de Na total)	Precipitado
1	18,22	0,02	6,47	-6,45
2	19,01	0,04	3,64	-3,60
3	17,13	0,02	7,13	-7,11
4	35,61	0,05	2,02	-1,97
5	38,99	0,07	0,76	-0,69
6	32,73	0,05	1,84	-1,80
7	49,03	0,06	0,80	-0,74
8	45,79	0,09	0,48	-0,40
9	42,54	0,06	0,89	-0,83
10	77,67	0,18	0,03	0,15
11	75,13	0,30	0,01	0,29
12	72,52	0,29	0,01	0,28

Em relação ao precipitados, a presença de valores negativos indica que não se atingiu o limite de solubilidade do sulfato de sódio no licor negro e nestas concentrações o sulfato de sódio ainda encontra-se dissolvido no sistema. O sinal positivo indica que atingiu-se o limite de solubilidade do sal e portanto, o sulfato de sódio precipitou. A partir dos valores de -0,8 deve-se atentar pois a corrente já realizou a etapa de nucleação com posterior possibilidade de precipitação. Tais valores podem ser constatados em todas as tabelas com valores em destaque.

Os resultados apresentados pela Tabela 7.5 estão coerentes com os trabalhos de Adams *et. al* (1997), Adams (2001) e Mullin (2001) que tratam do momento em que ocorre a inversão da solubilidade do sulfato de sódio no licor negro quando este é concentrado a valores superiores a 50% de sólidos totais.

O estudo realizado anteriormente sobre os sólidos críticos do licor negro precisa ser considerado juntamente com as informações sobre as solubilidades máximas do teor de sulfato de sódio. Após as interpretações dos dados sobre sólidos críticos, foi possível concluir

que, o 2º efeito da planta de evaporação é o que necessita atenção em relação às incrustações de sais de sódio, pois é nele que o limite metaestável é atingido, ou seja, a solução torna-se saturado nesta corrente, contudo ainda não apresentando a deposição dos sais. Analisando a Tabela 7.5, que corresponde às amostras analisadas pelo Instituto de Química, pode-se concluir que a corrente na qual ocorre efetivamente a deposição dos sais de sódio é a referente à saída do 1º efeito, que é representada na tabela pelas análises 10, 11 e 12, ou seja, no 1º efeito o sulfato de sódio atingiu o seu limite de solubilidade. Nas demais correntes analisadas podemos observar que ainda não há a deposição de sais.

Na Tabela A.11 do Anexo 2 é apresentada a solubilidade máxima dos teores de sulfato de sódio considerando os valores preditos do teor de carbonato de sódio, para os 17 lotes de licor negro. Os sólidos totais referentes à corrente S2E estão compreendidos entre a faixa de valores de 42,0 32,0 e 54,0% de sólidos secos. Analisando a Tabela A.11 verifica-se que a deposição dos sais de sódio irá ocorrer no 1º efeito, enquanto nos demais efeitos ainda é possível se operar com baixos riscos de precipitação, exceto pelo 2º efeito, para o qual o risco é iminente.

O valor mínimo de sólidos totais para a verificação da ocorrência de precipitados do sulfato de sódio foi de 62,03% e a concentração máxima de sólidos para a formação de precipitados foi de 77,83% de sólidos totais. Como o sistema está continuamente passando por alterações devido à mudanças da concentração do licor negro e da ocorrência da constante precipitação dos sais, o equilíbrio do sistema passa por alterações contínuas. O sistema começa a deslocar o equilíbrio a fim de contrabalancear e minimizar os efeitos do desequilíbrio do sistema (Princípio de Le Chatelier). Esta nova condição adquirida pelo sistema promove o início do processo de precipitação e possível formação de incrustação nos evaporadores.

Segundo Adams (2001) somente a partir de 65% tem-se a precipitação de outros compostos, como por exemplo o carbonato de cálcio, que é um sal insolúvel com uma dureza elevada e de difícil eliminação.

Os resultados apresentados sobre os sólidos críticos do licor negro, a solubilidade máxima do sulfato de sódio e formação de precipitados permite concluir que a planta de evaporação pode ser monitorada a partir de variáveis de processo tais como: fluxo de licor, temperatura e coeficiente de transferência de calor, que tendem a reduzir com a deposição de inorgânicos. Por meio dos dados de solubilidade máxima do sulfato de sódio é possível pré-

avaliar a redução do coeficiente de transferência de calor nos evaporadores e determinar o momento de lavagem dos evaporadores.

Como o primeiro sal a precipitar é o sulfato de sódio e desta forma promover o desequilíbrio no sistema, conhecendo-se os sólidos críticos do licor negro e a solubilidade máxima do sulfato de sódio, é possível prever se haverá o decréscimo na transferência de calor devido a precipitação e possível incrustação destes sais nas paredes dos evaporadores.

Outra alternativa passível de investigação, com grande potencial para controlar a precipitação de sais é pela taxa de complexação, que é capaz de elevar a solubilidade dos sais inorgânicos de forma a possibilitar um maior tempo de trabalho dos evaporadores e conseqüentemente, elevar a concentração final de sólidos do licor negro. Atualmente, tem-se no tratamento químico os melhores resultados para a prevenção de deposições de forma a retardar a precipitação e posterior formação de incrustações (Cardoso *et. al*, 2006 *apud* Leite, 2012).

Leite (2012) estudou a predição da solubilidade de sais em licor negro proveniente do eucalipto, contudo, o estudo em questão, trabalhou com uma grande quantidade de amostras, considerando dois períodos diferentes de coleta. Também considerou-se mais uma corrente da planta de evaporação além de obter resultados para o teor de carbonato de sódio e posterior predição dos valores para este parâmetro. Obteve-se também os resultados para sódio total, sódio efetivo e sólidos críticos do licor negro. O atual trabalho vem a contribuir efetivamente para a compreensão sobre a formação de precipitados e posterior minimização dos efeitos indesejáveis nos evaporadores de licor negro.

## **CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para o desenvolvimento do atual trabalho utilizaram-se amostras industriais de licor negro de eucalipto coletadas de quatro diferentes saídas da planta de evaporação da unidade da Suzano Papel e Celulose localizada em Limeira (SP): entrada do evaporador, recirculação do 6º efeito, saída do 2º efeito e saída do 1º efeito. Foram coletados 17 lotes de amostras dessas quatro correntes em um período de 6 meses.

Realizou-se a caracterização físico-química de todos os lotes de licor negro de eucalipto. Foi também realizada a análise de coeficiente de variação para todos os lotes e parâmetros, sendo que, todos os resultados apresentaram desvios inferiores a 15%, ou seja, foi possível validar as análises realizadas experimentalmente, concluindo que as metodologias adotadas são confiáveis e asseguram boa reprodutibilidade dos dados.

O controle estatístico dos resultados obtidos experimentalmente permitiu concluir que todos os resultados ficaram dentro das linhas de controle do processo. O conjunto de todos os resultados experimentais do teor de sulfato de sódio, teor de carbonato de sódio, teor de sólidos, massa específica e viscosidade indicaram que o processo de evaporação do licor negro apresentava-se estável o que possibilitou a avaliação do processo de evaporação.

Foram feitas tentativas de correlacionar as propriedades físico-químicas para verificar a possibilidade de inferir uma propriedade a partir das demais. Para isso realizaram-se correlações entre duas variáveis por meio dos gráficos de dispersão do tipo Scatterplot. Todas as correlações executadas demonstraram um comportamento não linear, evidenciando a não possibilidade de inferir um parâmetro a partir do outro, apenas com o conjunto de dados utilizado neste trabalho. Considerando-se a variabilidade natural da matéria-prima (madeira) proveniente de diferentes áreas florestais, da natureza intrínseca de sua composição variável devido a diversos fatores e também da própria natureza do processo de digestão da celulose, que gera licores negros com variada composição, conclui-se que uma correlação confiável entre as grandezas medidas, talvez seja possível se um grande número de lotes, em um maior intervalo de tempo fosse analisado.

Com relação à correlação multivariável, foi possível correlacionar o teor de sulfato de sódio em função do teor de sólidos, massa específica e viscosidade. Para tanto, desenvolveu-se um modelo preditivo que apresentou uma ótima aproximação para a predição do teor de sulfato de sódio em relação aos valores obtidos experimentalmente. O modelo foi apresentado com poucos desvios e com baixos valores para o teor de sulfato de sódio. A correlação entre essas grandezas é importante no sentido de tentar inferir principalmente as de maior dificuldade de análise (teor de sulfato de sódio), a partir de outras grandezas mais facilmente medidas.

Avaliou-se também a possibilidade de correlacionar o teor de carbonato de sódio em função do teor de sulfato de sódio, teor de sólidos, massa específica e viscosidade. Foi desenvolvido um modelo preditivo que apresentou  $R^2$  igual a 0,99 para a predição do teor de carbonato de sódio em relação aos valores obtidos experimentalmente.

Com base nos dados experimentais obtidos buscou-se investigar o limite de solubilidade dos sais de sódio contidos no licor negro, que é um parâmetro importante para acompanhamento do processo, buscando evitar problemas de interrupção da produção devido a entupimento dos tubos dos evaporadores causado por incrustações provenientes da precipitação desses sais.

O primeiro passo foi determinar o sódio total contido nas amostras de licor e posteriormente, obter os valores de sódio efetivo. Com estes resultados, foi possível definir os sólidos críticos do licor negro. A determinação dos sólidos críticos do licor negro permitiu concluir que a corrente de saída do 2º efeito é a que necessita atenção em relação às incrustações de sais de sódio, pois é nesta corrente que o limite metaestável é atingido, ou seja, a solução torna-se saturada nesta corrente, contudo ainda não apresentando a deposição dos sais. Estas informações são importantes para o controle do fluxo do licor, temperatura de evaporação e queda na transferência de calor devido a precipitação dos sais.

A última etapa do estudo consistiu na determinação da solubilidade máxima do sulfato de sódio utilizando-se um modelo que utiliza o conceito de produto da solubilidade. Tal modelo foi capaz de avaliar a solubilidade máxima do sulfato de sódio em várias concentrações de sólidos e para as quatro correntes do processo de evaporação (ENT, R6E, S2E e S1E). Os dados fornecidos pelo modelo permitiram entender o fenômeno da inversão

da solubilidade dos sais de sódio e como o desequilíbrio do sistema interfere diretamente no processo de cristalização e posterior nucleação e precipitação dos sais de sódio. A determinação da solubilidade máxima do sulfato de sódio demonstrou qual é exatamente a corrente na qual deposita-se os sais e em quais quantidades.

O presente trabalho apresentou vários pontos relevantes. O primeiro relacionado ao fato de não haver na literatura um estudo aprofundado sobre as principais características físico-químicas do licor negro de eucalipto. Os poucos trabalhos encontrados tratam da pesquisa de algumas características do licor negro de *pinus*. Os modelos preditivos obtidos tornam-se um forma rápida e segura de se obter os teores de sulfato de sódio e carbonato de sódio, visto que, as empresas precisam obter resultados o mais rápido possível.

Os modelos preditivos desenvolvidos para se determinar o teor de sulfato de sódio e teor de carbonato de sódio a partir de outras grandezas físico-químicas mais facilmente mensuráveis (teor de sólidos totais, massa específica e viscosidade) que utilizam técnicas mais simples, rápidas e baratas, mostraram-se bastante satisfatórios, sendo capazes de prever estes teores com desvios médios de 18% para os dados de teor de sulfato de sódio e 6,5% para os dados de teor de carbonato de sódio.

A determinação dos sólidos críticos do licor negro é uma ferramenta que pode ser útil para se saber em qual concentração e corrente o processo de evaporação necessita de atenção devido a uma possível formação de incrustação.

E por fim, a determinação da solubilidade máxima do sulfato de sódio poderá ser considerada um início para o entendimento do processo de precipitação do sulfato de sódio na tentativa futura de se controlar a precipitação dos sais de sódio após ter atingido o limite de solubilidade do sal.

O presente trabalho permitiu uma investigação inicial sobre a deposição do sulfato de sódio nos evaporadores o que poderá, futuramente, contribuir para o desenvolvimento de metodologias para maior controle das incrustações, definindo procedimentos para monitoramento da planta de evaporação a fim de reduzir o tempo das paradas de operação para manutenção, resultando em ganhos significativos para as empresas do setor.

Um trabalho de pesquisa nunca é absoluto, ele se encerra não porque não há mais pontos a serem investigados, mas porque todo trabalho tem seu limite de tempo para ser concluído. Neste sentido, são apresentadas as seguintes sugestões para continuidade desta pesquisa em trabalhos futuros:

- determinação da solubilidade máxima da burqueíta e do carbonato de cálcio para um melhor aprofundamento do processo de cristalização e posterior precipitação dos sais contidos no licor negro de eucalipto. Com estas informações seria possível desenvolver um modelo que informasse o momento exato na qual todos os sais irão depositar-se;
- desenvolvimento de um modelo termodinâmico, baseado em teoria de soluções, capaz de representar outros fenômenos que possam ocorrer nas correntes de processo da planta de evaporação, como por exemplo, formação de complexos de solvatação;
  - ampliar o banco de dados das propriedades físico-químicas do licor negro, considerando não só um número maior de análises e de amostras, mas também aliando a elas critérios adicionais, como por exemplo, mapeamento da área florestal de coleta da madeira processada, fatores sazonais e outras informações que possam tornar uma análise estatística mais representativa.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, T. N., FREDERICK, W. J. Kraft Recovery Operations Seminar. *TAPPI Orlando*, 1991.
- ADAMS, T.N., FREDERICK, W.J., GRACE, T.M. , HUPPA, M. , LISA, K. , JONES, A.K. , TRAN, H.N. Kraft recovery boilers. *Tappi Press*, Atlanta, 1997.
- ADAMS, T. Sodium salt scaling in black liquor evaporators and concentrators. *Tappi Journal Peer Reviewed Paper*, v. 84, n°6, p. 1-18, june 2001.
- Almeida, A. M. Modelagem, *Simulação e Controle de um Sistema de Evaporação Múltiplo Efeito de Licor Negro* . Telêmaco Borba, PR : [s.n], 2009.
- Al-Dajani, W.W.; Tschirner, U.W.; Jensen, T. Pre-extraction hemicelluloses and subsequent kraft pulping Part II: Acid- and autohydrolysis. *Tappi J.* 2009, 8, 30–37.
- ARGENTINA FLORESTAL. Panorama mundial do setor de celulose, papel e papelão.isponível em:< <http://www.argentinaforestal.com/2014/04/11/panorama-mundial-do-setor-de-celulose-papel-e-papelao/>>. Acesso em: Abril, 2018.
- BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO SOCIAL. Papel e celulose. Disponível em: <[https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/14241/2/Panoramas%20Setoriais%202030%20-%20Papel%20e%20celulose\\_P.pdf](https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/14241/2/Panoramas%20Setoriais%202030%20-%20Papel%20e%20celulose_P.pdf)> Acesso em: outubro 2018.
- BROWN, J.T., GORGOL, R.G. Convension of pulp mill rising film evaporators to falling film. *26<sup>th</sup> Pulp and paper annual meeting, ABTCP*. São Paulo: 1993.
- CARDOSO, M. *Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo “Kraft”, avaliando alternativas de processamento*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998. P.1-32 e 43-61. Tese (Doutorado).

- 
- CARDOSO, M., OLIVEIRA, E.D., PASSOS, M.L. Chemical composition and physical properties of black liquor and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. *Fuel* 88, p. 756-763, 2009.
  - DEPARTAMENTO DE PESQUISAS E ESTUDOS ECONÔMICOS (DEPEC). Papel e Celulose. Disponível em: <[https://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset\\_papel\\_e\\_celulose.pdf](https://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset_papel_e_celulose.pdf)>. Acesso em: Abril/2018.
  - EVAPORATOR HANDBOOK AVP. Disponível em : <http://www.p2pays.org/ref/15/14357.pdf>. Acesso em: Fev, 2009.
  - FERREIRA, DJO. Modelagem de caldeira de recuperação Kraft. USP, São Paulo, 2013. Tese de Doutorado.
  - FREDERICK, W.J., SHI, B., EUHUS, D.D., ROUSSEAU, R.W. Crystallization and control of sodium salt scales in black liquor concentrators. *Tappi Journal*, v. 3, nº 6, p. 7-13, June 2004.
  - FOUST, A. S., WENZEL, L. A., CLUMP, C. W., MAUS, L., ANDERSEN, L. B.. Princípios das operações unitárias. Editora Guanabara Dois. 2ª Edição. 670p.. 1982.
  - GOLIKE, G.P., PU, Q., HOLMAN, K.L., CARLSON, K.T. NAELS: A new method for calculating equilibrium solubility of burkeite and sodium carbonate in black liquor. *Internacional Chemical Recovery Conference, TAPPI Proceedings*, p. 403-418, 1998.
  - GRACE, T. M., Solubility limits in black liquor. *AIChE Symp. Ser.* 72 (157):73, 1976.
  - GREEN, R.P., HOUGH, G. Chemical recovery in the alkaline pulping process. *Alkaline pulping committee of the pulp manufacture, Tappi Press*, nº 3, Atlanta, p. 1-24, 1992.
  - GULLICHSEN, J., FOGELHOLM, J., Chemical Pulping. *Ied. Finnish Paper Engineers Association, Helsinki*, 1180p, 1999.
  - HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa. 7ª Edição. LTC. 868 p, 2008.

- 
- HENDRICK, R.H., KENT, J.S. Crystallization sodium salts from Black liquor. *TAPPI Journal*, p. 107-111, December, 1992.
  - HUANG, J., LI, J., GMEHLING, J. Prediction of solubilities of salts, osmotic coefficients and vapor-liquid equilibria for single and mixed solvent electrolyte systems using the LIQUAC model. *Fluid Phase Equilibria*, (275), p. 8-20, 2009.
  - IBÁ – Indústria brasileira de árvores. Exportações do setor cresce 10,7% em 2018. Disponível em: < <https://www.iba.org/exportacoes-do-setor-crescem-10-7-em-2018>>. Acesso em: Agosto, 2018.
  - KARLSSON, E. *The formation and dissolution of sodium salt scales in black liquor evaporators*. Chalmers University of Technology. Sweden. 2017
  - LEITE, B.S. *Contribuição ao estudo do mecanismo de formação e precipitação de sais de sódio em evaporadores de licor negro de eucalipto visando eu controle e prevenção*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2012. 153 p. Tese (Doutorado).
  - LLAMAS, P., DOMINGUÉZ, T., VARGAS, J. M., LLAMAS, J., FRANCO, J. M., and LLAMAS, A. A novel viscosity reducer for kraft process black liquors with a high dry solid content. *Chemical Engineering and Processing* 46(3), 193-197. DOI: 10.1016/j.cep.2006.06.003, 2007.
  - MACCABE, F.D. *Controlling black liquor viscosity to improve recovery boiler performance*. Pulp e Paper Canada. International Chemical Recovery Conference in Quebec, 2007
  - MANUAL DE INSTRUÇÕES DE OPERAÇÃO *BROOKFIELD*. *Viscosímetro analógico com sistema eletrônico de velocidades Brookfield*, p. 1-26, Braseq.
  - MANUAL DE INSTRUÇÕES E OPERAÇÃO *BROOKFIELD*. *Dispositivo UL e dispositivo DIN-UL*. P-1-12, Braseq.
  - MULLIN, J. W. *Crystallization*. 4 Edition. Butterworth-Heinemann. 593 p, 2001.

- 
- PAOLIELIO, F. A.; ALVEZ, A. C.; MAESTRI, E.; FELICISSIMO NETO, J.; ASPGREN, L. P. Guide for recovery boiler inspection. CSBR - Safety Commitee in (Chemical) Recovery Boiler of Brazil. ABTCP, 2002.
  - PULP AND PAPER MANUFACTURA: Alkaline Pulping, Vol. 5, 3 ed., McGraw-Hill, Canadá, 1989, pp. 519-526.
  - ROBERTS, J; KHAN, S. Controlled black liquor viscosity reduction through salting-in. *Materials, Interfaces and Electrochemical Phenomena*, 1996.
  - ROSIER, M.A. Model to predict the precipitation of burkeite in the multiple-effect evaporator and techniques for controlling scaling. *Tappi Journal*, v. 80, nº 4, p. 203-209, April 1997.
  - ROUSSEAU, R.W. Crystallization process. *Enciclopedia of Physical Science and Technology*, 3º ed, Meyers, San Diego, 2001.
  - SANDQUIST, K. Rheological properties and evaporation of black liquor at high dry-solids contents. *Pulp and paper Canada*. v. 84, nº 2, p. 30-34, 1983.
  - SATURNINO, D. M. *Redução dos teores de ions cloreto e potássio na unidade de recuperação do licor negro das indústrias de papel e celulose*. Belo Horizonte: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2003, p. 13. Dissertação (Mestrado) apud ADAMS, T.N., FREDERICK, W.J., GRACE, T.M., HUPPA, M., LISA, K., JONES, A.K., TRAN, H.N. Kraft recovery boilers. *Tappi Press*, Atlanta, 1997.
  - SHI, B. *Crystallization of solutes the lead to scale formation in black liquor evaporation*. Georgia: Institute of Technology, April 2002. Thesis (PHD).
  - Sixta, H., *Handbook of Pulp – Volume 1*, Wiley-VCH, Lenzing, 2006
  - SODERHJELM, L. Factors affecting the viscosity of strong black liquor. *Appita Journal*, p. 389-392, 1988.

- 
- SOEMARDJI, A.P., VERRIL, C.L., FREDERICK, W.J., THELIANDER, H. Prediction of crystal species transition in aqueous solutions of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and kraft black liquor. *Tappi Journal*, v. 3, n° 11, p. 27-32, November 2004.
  - TAPPI T 625 cm-85. “Analysis of soda and sulfate black liquor”, p.1-8, 1990.
  - TAPPI 650 cm-99. “ Solids content of Black Liquor”. p. 1-10, 2003.
  - THOMPSON, R., ULOTH, V., WONG, P. Black liquor characterization – initial studies. *Internacional chemical recovery conference*. P. 631-642, 2007.
  - TORNIAINEN, J. Chemical and physical analysis of black liquors. *Internacional chemical recovery conference*. p. 495-498, 2007.
  - VENKATESH, V., NGUYEN, X.N. Evaporation and concentration of black liquor, in: Chemical recovery in the alkaline pulping processes. *Alkaline pulping committee of the pulp manufacture division, Tappi Press*, n° 2, Salem, EUA, p. 15-85, 1985.
  - YUE, X. Rheological properties of thick kraft black liquor at high temperature with the addition of sodium aluminate. *Bio Resources*, 9357-9365. 2017.

## Anexo 1 – Dados das propriedades físico-químicas do licor negro

Tabela A.1 - Valores do teor de sulfato de sódio ( $\text{kg/m}^3$ ) em amostras de licor negro.

Lotes	Triplícatas	Teor de sulfato de sódio ( $\text{kg/m}^3$ )			
		ENT	R6E	S2E	S1E
1	1	4,08	10,56	13,06	33,51
	2	5,31	10,26	12,93	33,48
	3	4,99	10,74	13,17	33,92
2	1	4,21	8,26	13,02	33,23
	2	3,97	6,64	13,50	33,63
	3	4,16	8,01	13,52	36,27
3	1	2,18	7,31	10,63	36,96
	2	2,60	7,43	11,49	36,43
	3	2,42	7,46	12,50	36,01
4	1	2,37	4,39	6,62	40,00
	2	2,40	4,64	7,26	33,78
	3	2,44	4,31	7,37	35,75
5	1	3,55	7,94	11,14	26,24
	2	3,86	7,73	12,02	25,45
	3	3,74	7,64	11,67	25,98
6	1	4,09	8,15	10,74	33,44
	2	4,19	8,11	10,29	30,45
	3	4,04	8,22	10,58	33,05
7	1	2,82	6,04	9,83	23,72
	2	2,45	6,06	9,97	21,55
	3	2,51	6,13	9,89	23,42
8	1	3,52	6,24	9,53	29,72
	2	3,51	6,17	8,69	36,71
	3	3,48	6,78	9,24	31,65
9	1	3,49	8,71	10,88	27,03
	2	3,30	8,27	11,60	21,83
	3	3,40	8,55	10,92	25,17
10	1	2,11	5,39	10,31	37,78
	2	2,24	5,47	9,80	42,41
	3	2,28	5,07	10,16	40,55
11	1	3,92	7,91	9,12	28,25
	2	3,89	8,04	9,94	29,83
	3	3,97	7,69	9,54	32,72

**Tabela A.1 - Valores do teor de sulfato de sódio (kg/m<sup>3</sup>) em amostras de licor negro (continuação).**

<i>Lotes</i>	<i>Triplicatas</i>	<i>Teor de sulfato de sódio (kg/m<sup>3</sup>)</i>			
		<b>ENT</b>	<b>R6E</b>	<b>S2E</b>	<b>S1E</b>
12	1	2,28	5,75	9,69	39,67
	2	2,23	5,39	9,68	31,25
	3	2,67	5,44	10,12	35,45
13	1	3,52	6,49	8,49	21,77
	2	3,26	6,28	8,92	26,89
	3	3,65	6,61	8,11	29,44
14	1	5,34	10,49	12,49	43,14
	2	5,20	10,12	11,89	40,54
	3	5,28	10,35	12,05	45,28
15	1	3,32	6,88	8,05	39,06
	2	3,25	6,5	8,47	43,06
	3	3,19	6,74	8,82	41,52
16	1	4,27	8,11	11,65	46,73
	2	4,16	8,45	11,19	42,94
	3	4,22	8,93	11,48	48,34
17	1	4,15	7,46	11,64	34,14
	2	4,19	7,03	11,18	32,75
	3	4,27	7,32	11,49	36,40

**Tabela A.2 – Coeficientes de variação (%) para as triplicatas dos 17 lotes de amostras de licor negro para o teor de sulfato de sódio.**

Lotes	ENT	R6E	S2E	S1E
1	13,31	2,31	0,92	0,73
2	3,08	11,42	2,12	4,81
3	8,78	1,07	8,11	1,31
4	1,46	3,87	5,72	8,71
5	4,21	1,98	3,82	1,56
6	1,86	0,68	2,16	5,03
7	7,66	0,78	0,71	5,14
8	0,59	5,22	4,66	11,04
9	0,61	3,92	3,83	14,63
10	4,02	3,99	2,60	5,79
11	1,03	2,25	4,30	7,49
12	10,07	3,53	2,56	11,87
13	5,71	2,59	4,76	15,00
14	1,33	1,81	2,56	5,52
15	2,00	2,87	4,56	4,90
16	1,31	4,85	2,03	6,03
17	1,45	3,02	2,05	5,35

**Tabela A.3 - Valores dos teores de sólidos totais (% em massa) em amostras de licor negro.**

Lotes	Triplícatas	Teor de sólidos totais (%)			
		ENT	R6E	S2E	S1E
1	1	17,57	34,28	46,52	71,81
	2	17,53	34,40	46,66	72,12
	3	17,52	34,48	46,15	72,44
2	1	16,48	32,50	51,63	62,76
	2	16,44	32,62	51,82	62,38
	3	16,44	32,52	51,84	62,03
3	1	15,79	30,59	42,99	73,20
	2	15,80	30,46	43,25	72,67
	3	15,98	30,50	43,01	72,43
4	1	17,11	34,78	50,32	72,22
	2	17,13	34,82	50,03	72,36
	3	17,30	35,04	50,32	71,65
5	1	18,63	35,09	50,64	75,22
	2	18,58	36,54	53,12	74,83
	3	18,60	35,84	53,05	73,82
6	1	17,05	31,46	45,09	74,80
	2	17,02	32,36	45,39	73,86
	3	17,06	32,62	45,08	74,24
7	1	17,09	29,84	44,86	74,70
	2	16,88	29,78	44,29	74,57
	3	17,05	29,75	44,82	74,83
8	1	17,50	32,21	46,51	77,25
	2	17,44	32,25	47,21	73,58
	3	17,51	32,22	46,95	74,76
9	1	17,52	36,16	50,74	71,74
	2	17,46	36,19	50,63	71,15
	3	17,49	36,23	50,44	70,35
10	1	16,70	35,84	53,7	72,50
	2	16,84	36,17	53,86	72,25
	3	16,87	36,04	53,65	72,34
11	1	17,48	36,59	47,02	68,72
	2	17,58	36,66	46,74	68,83
	3	17,61	36,45	46,92	68,59

Tabela A.3 - Valores dos teores de sólidos totais (% em massa) em amostras de licor negro (continuação).

Lotes	Triplicatas	Teor de sólidos totais (%)			
		ENT	R6E	S2E	S1E
12	1	18,54	37,18	47,63	76,49
	2	18,46	37,11	47,44	76,62
	3	18,57	37,26	47,58	76,98
13	1	18,33	35,42	48,63	77,50
	2	18,14	35,74	49,35	77,69
	3	18,19	35,66	49,11	77,83
14	1	19,19	38,79	45,68	75,57
	2	18,89	39,34	45,88	74,04
	3	18,95	38,84	45,82	75,77
15	1	17,10	32,44	42,76	72,62
	2	17,00	32,98	42,54	72,80
	3	17,30	32,76	42,32	72,15
16	1	17,33	32,64	49,15	72,99
	2	17,34	32,58	49,37	74,31
	3	17,31	32,84	49,56	72,25
17	1	18,23	33,52	49,32	75,09
	2	18,35	33,46	49,08	73,86
	3	18,19	33,49	49,87	75,29

**Tabela A.4 – Coeficientes de variação (%) para as triplicatas dos 17 lotes de amostras de licor negro para o teor sólidos totais.**

<b>Lotes</b>	<b>ENT</b>	<b>R6E</b>	<b>S2E</b>	<b>S1E</b>
1	0,15	0,29	0,57	0,44
2	0,14	0,20	0,22	0,59
3	0,67	0,22	0,34	0,54
4	0,61	0,40	0,33	0,52
5	0,14	2,02	2,70	0,97
6	0,12	1,89	0,39	0,64
7	0,66	0,15	0,71	0,17
8	0,22	0,06	0,75	2,49
9	0,22	0,06	0,70	2,64
10	0,54	0,46	0,20	0,17
11	0,39	0,29	0,30	0,17
12	0,31	0,20	0,21	0,33
13	0,54	0,47	0,75	0,21
14	0,84	0,78	0,22	1,26
15	0,89	0,83	0,52	0,46
16	0,09	0,42	0,42	1,43
17	0,46	0,09	0,82	1,04

Tabela A.5 - Valores de massa específica (kg/m<sup>3</sup>) em amostras de licor negro.

Lotes	Triplícatas	Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )			
		ENT	R6E	S2E	S1E
1	1	1101	1198	1288	2442
	2	1102	1198	1289	2405
	3	1101	1198	1290	2351
2	1	1093	1186	1323	2413
	2	1093	1187	1323	2398
	3	1093	1189	1318	2397
3	1	1089	1184	1258	2431
	2	1089	1184	1259	2426
	3	1089	1185	1258	2421
4	1	1098	1201	1303	2427
	2	1099	1201	1303	2411
	3	1098	1200	1302	2365
5	1	1105	1221	1322	2461
	2	1105	1222	1322	2453
	3	1105	1222	1321	2456
6	1	1096	1189	1273	2482
	2	1097	1185	1275	2453
	3	1097	1190	1273	2465
7	1	1094	1170	1252	2429
	2	1094	1168	1239	2447
	3	1094	1171	1259	2452
8	1	1101	1144	1285	2435
	2	1100	1232	1282	2448
	3	1099	1187	1282	2412
9	1	1097	1207	1299	2428
	2	1097	1207	1298	2415
	3	1097	1207	1299	2422
10	1	1095	1212	1326	2445
	2	1095	1211	1324	2428
	3	1095	1211	1324	2452
11	1	1098	1213	1384	2422
	2	1098	1212	1381	2407
	3	1098	1213	1383	2417
12	1	1102	1201	1379	2431
	2	1101	1202	1379	2395
	3	1102	1202	1379	2447

Tabela A.5 - Valores de massa específica (kg/m<sup>3</sup>) em amostras de licor negro (continuação).

Lotes	Triplícatas	Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )			
		ENT	R6E	S2E	S1E
13	1	1099	1197	1283	2453
	2	1098	1199	1285	2438
	3	1098	1199	1284	2418
14	1	1104	1214	1268	2436
	2	1104	1214	1268	2442
	3	1104	1214	1266	2425
15	1	1095	1187	1255	2428
	2	1095	1187	1254	2431
	3	1095	1187	1251	2442
16	1	1098	1193	1293	2455
	2	1098	1193	1293	2448
	3	1098	1193	1295	2453
17	1	1103	1217	1262	2437
	2	1103	1217	1268	2426
	3	1020	1217	1264	2439

**Tabela A.6 – Coeficientes de variação (%) para as triplicatas dos 17 lotes de amostras de licor negro para a massa específica.**

<b>Lotes</b>	<b>ENT</b>	<b>R6E</b>	<b>S2E</b>	<b>S1E</b>
1	0,05	0,00	0,08	1,91
2	0,00	0,13	0,22	0,37
3	0,00	0,05	0,05	0,21
4	0,05	0,05	0,04	1,34
5	0,00	0,05	0,04	0,16
6	0,05	0,22	0,09	0,59
7	0,00	0,13	0,81	0,50
8	0,09	3,71	0,14	0,75
9	0,09	3,65	0,13	0,75
10	0,00	0,05	0,09	0,51
11	0,00	0,05	0,11	0,32
12	0,05	0,05	0,00	1,10
13	0,05	0,10	0,08	0,72
14	0,00	0,00	0,09	0,35
15	0,00	0,00	0,17	0,30
16	0,00	0,00	0,09	0,15
17	4,46	0,00	0,24	0,29

Tabela A.7 - Valores de viscosidade (mPa.s) em amostras de licor negro.

Lotes	Triplícatas	$\eta$ (mPa.s) a 60 rpm			$\eta$ (mPa.s) a 0,3 rpm	
		ENT	R6E	S2E	S1E	
1	1	3	19	1430	1488000	
	2	3	18,5	1300	1424000	
	3	3	19	1340	1468000	
2	1	2,9	16,5	5100	1370000	
	2	3	15,5	5550	1440000	
	3	2,91	15,4	5200	1680000	
3	1	2,55	15,1	1568	870000	
	2	2,5	14,1	1572	900000	
	3	2,85	12,5	1572	882000	
4	1	3,1	16,7	1820	1700000	
	2	3,06	18,6	1852	1780000	
	3	2,98	18,5	1896	1880000	
5	1	3,31	33,8	2690	1814000	
	2	3,35	33,8	2510	1272000	
	3	3,39	34,1	2410	1540000	
6	1	2,49	14,5	1410	1350000	
	2	2,46	15,1	1390	1240000	
	3	2,48	14,8	1344	1410000	
7	1	2,59	10,2	1622	970000	
	2	2,56	10,7	1634	982000	
	3	2,55	10,9	1618	986000	
8	1	2,57	15,4	1360	750000	
	2	2,54	15,4	1368	764000	
	3	2,59	14,7	1350	718000	
9	1	2,3	14	1120	1110000	
	2	2,34	13,1	1122	1134000	
	3	2,38	13,2	1128	1160000	
10	1	2,36	16,2	1230	2000000	
	2	2,38	16,4	1226	2000000	
	3	2,39	16,1	1224	2000000	
11	1	2,51	12,6	900	980000	
	2	2,47	12,9	908	986000	
	3	2,53	12,4	896	990000	

Tabela A.7 - Valores de viscosidade (mPa.s) em amostras de licor negro (continuação).

Lotes	Triplícatas	$\eta$ (mPa.s) a 60 rpm			$\eta$ (mPa.s) a 0,3 rpm
		ENT	R6E	S2E	S1E
12	1	2,95	14,8	1680	770000
	2	2,93	13,5	1690	650000
	3	3,03	13,7	1600	670000
13	1	2,71	15,6	1024	750000
	2	2,72	15,9	1020	730000
	3	2,74	15,7	1014	762000
14	1	2,62	10,8	1652	1410000
	2	2,6	10,9	1656	1426000
	3	2,64	10,8	1644	1450000
15	1	2,4	16,2	1498	374000
	2	2,42	16,7	1492	386000
	3	2,44	16,5	1494	370000
16	1	2,65	15,5	2140	704000
	2	2,63	15,9	2110	726000
	3	2,6	15,9	2120	748000
17	1	2,7	16	1462	1060000
	2	2,65	15,8	1458	1224000
	3	2,72	16,1	1460	1402000

**Tabela A.8 - Coeficientes de variação (%) para as triplicatas dos 17 lotes de amostras de licor negro para a viscosidade.**

Lotes	ENT	R6E	S2E	S1E
1	0,00	1,53	4,91	2,24
2	1,88	3,85	4,47	10,86
3	7,19	9,44	0,15	1,71
4	2,01	5,96	2,06	5,05
5	1,19	0,51	5,59	17,57
6	0,62	2,03	2,45	6,47
7	0,81	3,40	0,51	0,85
8	0,98	2,66	0,66	3,17
9	1,08	3,01	0,80	2,08
10	0,64	0,94	0,25	0,00
11	1,22	1,99	0,68	0,51
12	1,78	5,00	2,98	9,23
13	0,56	0,97	0,49	2,16
14	0,76	0,53	0,37	1,41
15	0,83	1,53	0,20	2,21
16	0,96	1,46	0,72	3,03
17	1,34	0,96	0,14	13,92

## ANEXO 2 – VALORES DE SÓDIO TOTAL, SÓDIO EFETIVO, SÓLIDOS CRÍTICOS E SOLUBILIDADE DE SULFATO DE SÓDIO

**Tabela A.9. Valores de sódio total (kg Na/m<sup>3</sup>) e sódio efetivo (kg Na/m<sup>3</sup>) das amostras de licor negro das quatro correntes do processo de evaporação.**

Lotes	Triplícatas	Na total				Na efetivo			
		ENT	R6E	S2E	S1E	ENT	R6E	S2E	S1E
1	1	4,17	10,25	13,31	36,78	1,90	4,74	6,08	16,52
	2	5,03	10,05	13,24	36,53	2,34	4,64	6,04	16,43
	3	4,80	10,39	13,39	36,34	2,22	4,81	6,12	16,42
2	1	4,14	8,48	13,81	36,05	1,91	3,87	6,25	16,24
	2	3,97	7,37	14,16	36,10	1,82	3,30	6,43	16,30
	3	4,10	8,33	14,13	37,65	1,89	3,79	6,42	17,13
3	1	2,67	7,71	11,21	39,81	1,17	3,50	5,08	17,96
	2	2,96	7,79	11,83	39,35	1,32	3,54	5,39	17,74
	3	2,84	7,82	12,51	39,02	1,26	3,55	5,74	17,58
4	1	2,93	6,03	9,15	40,94	1,29	2,59	3,92	18,69
	2	2,96	6,20	9,58	36,41	1,30	2,67	4,14	16,43
	3	2,99	5,97	9,66	37,25	1,31	2,56	4,18	16,93
5	1	3,88	8,67	12,46	31,70	1,75	3,90	5,57	13,95
	2	4,09	8,60	13,18	31,66	1,85	3,85	5,92	13,85
	3	4,01	8,50	12,93	31,71	1,81	3,81	5,80	13,93
6	1	4,11	8,38	11,51	37,36	1,88	3,82	5,20	16,72
	2	4,18	8,36	11,23	35,11	1,92	3,81	5,05	15,61
	3	4,08	8,49	11,40	36,85	1,87	3,87	5,14	16,50
7	1	3,21	6,68	10,69	30,58	1,43	3,00	4,81	13,28
	2	2,95	6,67	10,65	29,21	1,30	3,00	4,82	12,57
	3	3,00	6,74	10,79	30,55	1,32	3,03	4,86	13,24
8	1	3,78	6,71	10,84	35,15	1,71	3,03	4,83	15,54
	2	3,76	7,40	10,27	39,92	1,70	3,26	4,54	17,97
	3	3,73	7,44	10,63	36,21	1,69	3,34	4,73	16,12
9	1	3,72	9,13	12,09	32,58	1,68	4,15	5,42	14,34
	2	3,59	8,83	12,58	28,81	1,62	3,99	5,67	12,46
	3	3,66	9,03	12,11	31,12	1,65	4,09	5,43	13,63
10	1	2,71	6,86	12,06	39,24	1,18	2,99	5,34	17,85
	2	2,81	6,92	11,70	42,29	1,23	3,02	5,16	19,43
	3	2,84	6,64	11,94	41,21	1,24	2,88	5,29	18,85
11	1	4,03	8,65	11,42	33,37	1,84	3,89	4,99	14,76
	2	4,01	8,74	11,95	34,34	1,83	3,93	5,26	15,27
	3	4,07	8,49	11,69	36,41	1,86	3,81	5,13	16,31

**Tabela A.9. Valores de sódio total (kg Na/m<sup>3</sup>) e sódio efetivo (kg Na/m<sup>3</sup>) das amostras de licor negro das quatro correntes do processo de evaporação (continuação).**

<i>Lotes</i>	<i>Triplicatas</i>	<i>Na total</i>				<i>Na efetivo</i>			
		<b>ENT</b>	<b>R6E</b>	<b>S2E</b>	<b>S1E</b>	<b>ENT</b>	<b>R6E</b>	<b>S2E</b>	<b>S1E</b>
12	1	2,97	7,08	11,80	41,95	1,29	3,10	5,18	19,01
	2	2,93	6,84	11,78	35,95	1,27	2,98	5,18	15,99
	3	3,24	6,88	12,09	39,30	1,43	3,00	5,33	17,62
13	1	3,80	7,48	10,20	29,80	1,71	3,32	4,50	12,80
	2	3,60	7,36	10,55	33,25	1,62	3,26	4,66	14,57
	3	3,87	7,59	9,97	34,82	1,75	3,38	4,37	15,39
14	1	5,14	10,55	12,71	43,66	2,38	4,84	5,81	19,99
	2	5,03	10,32	12,30	41,82	2,33	4,72	5,60	19,06
	3	5,09	10,46	12,39	45,02	2,36	4,79	5,65	20,70
15	1	3,57	7,52	9,39	41,76	1,61	3,38	4,16	18,87
	2	3,51	7,29	9,66	44,55	1,58	3,26	4,30	20,29
	3	3,49	7,44	9,87	43,56	1,57	3,34	4,41	19,77
16	1	4,26	8,44	12,50	46,96	1,96	3,84	5,64	21,53
	2	4,19	8,67	12,19	44,31	1,92	3,96	5,49	20,19
	3	4,23	9,01	12,42	47,98	1,94	4,13	5,60	22,07
17	1	4,26	8,23	12,24	37,79	1,94	3,69	5,55	16,95
	2	4,30	7,93	11,96	36,50	1,96	3,54	5,40	16,34
	3	3,64	8,13	12,18	39,01	1,74	3,64	5,52	17,62

**Tabela A.10. Valores dos teores de sódios totais (TS) e sólidos críticos (SCLN) das amostras de licor negro das quatro correntes do processo de evaporação.**

Lotes	Triplicatas	TS (%)				SCLN (%)			
		ENT	R6E	S2E	S1E	ENT	R6E	S2E	S1E
1	1	17,57	34,28	46,52	71,81	45,96	36,87	32,91	0,04
	2	17,53	34,40	46,66	72,12	44,11	37,24	33,05	0,35
	3	17,52	34,48	46,15	72,44	44,57	36,65	32,78	0,48
2	1	16,48	32,50	51,63	62,76	45,69	39,86	32,51	0,99
	2	16,44	32,62	51,82	62,38	46,07	42,03	31,93	0,84
	3	16,44	32,52	51,84	62,03	45,77	40,17	31,94	-1,62
3	1	15,79	30,59	42,99	73,20	49,40	41,16	36,17	-4,43
	2	15,80	30,46	43,25	72,67	48,49	41,00	35,10	-3,74
	3	15,98	30,50	43,01	72,43	48,88	40,96	33,91	-3,25
4	1	17,11	34,78	50,32	72,22	49,10	45,34	40,92	-6,42
	2	17,13	34,82	50,03	72,36	49,04	44,93	40,03	0,43
	3	17,30	35,04	50,32	71,65	48,96	45,47	39,88	-1,02
5	1	18,63	35,09	50,64	75,22	46,89	40,05	34,83	7,95
	2	18,58	36,54	53,12	74,83	46,36	40,29	33,65	8,20
	3	18,60	35,84	53,05	73,82	46,56	40,43	34,09	8,00
6	1	17,05	31,46	45,09	74,80	45,91	40,01	35,87	-0,66
	2	17,02	32,36	45,39	73,86	45,75	40,06	36,40	2,76
	3	17,06	32,62	45,08	74,24	45,99	39,89	36,06	0,05
7	1	17,09	29,84	44,86	74,70	48,14	42,98	37,14	9,97
	2	16,88	29,78	44,29	74,57	48,89	42,96	37,07	12,23
	3	17,05	29,75	44,82	74,83	48,77	42,85	37,03	10,08
8	1	17,50	32,21	46,51	77,25	46,90	42,73	37,26	2,89
	2	17,44	32,25	47,21	73,58	46,91	42,53	38,34	-4,50
	3	17,51	32,22	46,95	74,76	46,96	41,84	37,63	1,15
9	1	17,52	36,16	50,74	71,74	46,93	39,09	35,31	6,68
	2	17,46	36,19	50,63	71,15	47,26	39,66	34,43	12,64
	3	17,49	36,23	50,44	70,35	47,09	39,29	35,27	8,93
10	1	16,70	35,84	53,70	72,50	49,66	43,68	35,71	-3,88
	2	16,84	36,17	53,86	72,25	49,36	43,56	36,37	-8,56
	3	16,87	36,04	53,65	72,34	49,27	44,18	35,92	-6,86
11	1	17,48	36,59	47,02	68,72	46,20	40,09	37,09	5,41
	2	17,58	36,66	46,74	68,83	46,26	39,92	36,06	3,86
	3	17,61	36,45	46,92	68,59	46,13	40,39	36,55	0,66
12	1	18,54	37,18	47,63	76,49	49,38	43,16	36,36	-7,62
	2	18,46	37,11	47,44	76,62	49,48	43,70	36,38	1,55
	3	18,57	37,26	47,58	76,98	48,54	43,62	35,82	-3,48

**Tabela A.10. Valores dos teores de sódios totais (TS) e sólidos críticos (SCLN) das amostras de licor negro das quatro correntes do processo de evaporação (continuação).**

Lotes	Triplícatas	TS (%)				SCLN (%)			
		ENT	R6E	S2E	S1E	ENT	R6E	S2E	S1E
13	1	18,33	35,42	48,63	77,50	46,91	42,14	38,55	11,44
	2	18,14	35,74	49,35	77,69	47,36	42,42	37,94	5,89
	3	18,19	35,66	49,11	77,83	46,67	41,96	39,03	3,35
14	1	19,19	38,79	45,68	75,57	44,09	36,74	33,76	-10,39
	2	18,89	39,34	45,88	74,04	44,29	37,18	34,47	-7,62
	3	18,95	38,84	45,82	75,77	44,17	36,91	34,29	-12,47
15	1	17,10	32,44	42,76	72,62	47,21	41,70	39,50	-7,26
	2	17,00	32,98	42,54	72,80	47,33	42,22	38,96	-11,49
	3	17,30	32,76	42,32	72,15	47,45	41,89	38,53	-9,97
16	1	17,33	32,64	49,15	72,99	45,64	40,02	34,47	-15,15
	2	17,34	32,58	49,37	74,31	45,81	39,58	35,02	-11,17
	3	17,31	32,84	49,56	72,25	45,72	38,96	34,64	-16,70
17	1	18,23	33,52	49,32	75,09	45,87	40,76	34,68	-1,34
	2	18,35	33,46	49,08	73,86	45,81	41,35	35,21	0,55
	3	18,19	33,49	49,87	75,29	45,15	40,95	34,83	-3,32

**Tabela A.11. Valores de solubilidade máxima (mol/L) e precipitado para as amostras de licor negro de eucalipto para as correntes ENT, R6E, S2E E S1E.**

Lotes	Triplícatas	SSD (mol/L)				Solubilidade máxima (a 21% do sódio total)				Precipitado			
		ENT	R6E	S2E	S1E	ENT	R6E	S2E	S1E	ENT	R6E	S2E	S1E
1	1	0,029	0,074	0,092	0,24	5,51	0,84	0,46	0,04	-5,49	-0,77	-0,37	0,19
	2	0,037	0,072	0,091	0,24	3,73	0,89	0,47	0,04	-3,69	-0,82	-0,38	0,19
	3	0,035	0,076	0,093	0,24	4,11	0,81	0,46	0,04	-4,07	-0,74	-0,36	0,20
2	1	0,030	0,058	0,092	0,23	5,36	1,38	0,44	0,05	-5,33	-1,33	-0,35	0,19
	2	0,028	0,047	0,095	0,24	5,83	2,03	0,41	0,05	-5,80	-1,99	-0,31	0,19
	3	0,029	0,056	0,095	0,26	5,46	1,46	0,41	0,04	-5,43	-1,41	-0,31	0,22
3	1	0,015	0,051	0,075	0,26	12,67	1,77	0,74	0,03	-12,65	-1,72	-0,66	0,23
	2	0,018	0,052	0,081	0,26	10,24	1,73	0,63	0,03	-10,22	-1,67	-0,55	0,22
	3	0,017	0,053	0,088	0,25	11,15	1,71	0,53	0,04	-11,13	-1,66	-0,44	0,22
4	1	0,017	0,031	0,047	0,28	11,26	3,77	1,55	0,03	-11,25	-3,74	-1,51	0,25
	2	0,017	0,033	0,051	0,24	11,09	3,47	1,34	0,04	-11,07	-3,44	-1,29	0,19
	3	0,017	0,030	0,052	0,25	10,85	3,86	1,30	0,04	-10,83	-3,83	-1,25	0,21
5	1	0,025	0,056	0,078	0,18	6,58	1,43	0,61	0,08	-6,56	-1,37	-0,53	0,11
	2	0,027	0,054	0,085	0,18	5,87	1,47	0,51	0,08	-5,84	-1,41	-0,42	0,10
	3	0,026	0,054	0,08	0,18	6,13	1,51	0,54	0,08	-6,10	-1,46	-0,45	0,10
6	1	0,029	0,057	0,08	0,24	5,54	1,44	0,70	0,04	-5,51	-1,38	-0,63	0,19
	2	0,030	0,057	0,07	0,21	5,35	1,44	0,76	0,05	-5,33	-1,38	-0,69	0,16
	3	0,028	0,058	0,07	0,23	5,64	1,39	0,72	0,04	-5,61	-1,34	-0,65	0,19
7	1	0,020	0,043	0,07	0,17	9,09	2,49	0,84	0,09	-9,07	-2,45	-0,77	0,07
	2	0,017	0,043	0,07	0,15	10,86	2,48	0,82	0,12	-10,84	-2,44	-0,75	0,04
	3	0,018	0,043	0,07	0,16	10,52	2,43	0,83	0,10	-10,50	-2,39	-0,76	0,07
8	1	0,025	0,044	0,07	0,21	6,77	2,29	0,86	0,05	-6,74	-2,24	-0,80	0,16
	2	0,025	0,043	0,06	0,26	6,80	2,29	1,02	0,03	-6,78	-2,25	-0,95	0,23
	3	0,025	0,048	0,07	0,22	6,87	1,97	0,91	0,05	-6,85	-1,93	-0,85	0,18
9	1	0,025	0,061	0,08	0,19	6,85	1,19	0,64	0,07	-6,82	-1,13	-0,56	0,12
	2	0,023	0,058	0,08	0,15	7,38	1,31	0,56	0,12	-7,36	-1,25	-0,48	0,04
	3	0,024	0,060	0,08	0,18	7,09	1,23	0,63	0,09	-7,07	-1,17	-0,56	0,09
10	1	0,015	0,038	0,07	0,27	13,01	2,71	0,68	0,03	-13,00	-2,67	-0,60	0,23
	2	0,016	0,039	0,07	0,30	12,10	2,64	0,74	0,02	-12,08	-2,60	-0,67	0,27
	3	0,016	0,036	0,07	0,29	11,84	2,97	0,70	0,03	-11,83	-2,94	-0,62	0,26
11	1	0,028	0,056	0,06	0,20	5,84	1,41	0,92	0,07	-5,82	-1,35	-0,85	0,13
	2	0,027	0,057	0,07	0,21	5,90	1,37	0,78	0,06	-5,87	-1,31	-0,71	0,15
	3	0,028	0,054	0,07	0,23	5,73	1,48	0,84	0,05	-5,70	-1,43	-0,78	0,18
12	1	0,016	0,040	0,07	0,28	11,59	2,40	0,81	0,03	-11,57	-2,36	-0,75	0,25
	2	0,016	0,038	0,07	0,22	11,91	2,67	0,82	0,05	-11,90	-2,63	-0,75	0,17
	3	0,019	0,038	0,07	0,25	9,54	2,62	0,75	0,04	-9,52	-2,58	-0,68	0,21
13	1	0,025	0,046	0,06	0,15	6,69	2,02	1,04	0,11	-6,67	-1,98	-0,98	0,04
	2	0,023	0,044	0,06	0,19	7,43	2,13	0,94	0,07	-7,41	-2,08	-0,88	0,12
	3	0,026	0,047	0,06	0,21	6,38	1,95	1,12	0,05	-6,36	-1,91	-1,06	0,15
14	1	0,038	0,074	0,09	0,30	3,60	0,80	0,51	0,02	-3,57	-0,73	-0,43	0,28
	2	0,037	0,071	0,08	0,29	3,77	0,85	0,57	0,03	-3,74	-0,78	-0,48	0,26
	3	0,037	0,073	0,08	0,32	3,68	0,82	0,55	0,02	-3,64	-0,75	-0,47	0,30

**Tabela A.11. Valores de solubilidade máxima (mol/L) e precipitado para as amostras de licor negro de eucalipto para as correntes ENT, R6E, S2E E S1E (continuação).**

Lotes	Triplicatas	SSD (mol/L)				Solubilidade máxima (a 21% do sódio total)				Precipitado			
		ENT	R6E	S2E	S1E	ENT	R6E	S2E	S1E	ENT	R6E	S2E	S1E
15	1	0,023	0,048	0,06	0,28	7,36	1,92	1,24	0,03	-7,34	-1,87	-1,19	0,25
	2	0,023	0,046	0,06	0,30	7,58	2,10	1,14	0,02	-7,56	-2,05	-1,08	0,28
	3	0,022	0,047	0,06	0,29	7,74	1,98	1,06	0,02	-7,72	-1,93	-1,00	0,27
16	1	0,030	0,057	0,08	0,33	5,19	1,43	0,57	0,02	-5,16	-1,37	-0,48	0,31
	2	0,029	0,06	0,08	0,30	5,38	1,32	0,61	0,02	-5,35	-1,27	-0,53	0,28
	3	0,030	0,063	0,08	0,34	5,28	1,19	0,58	0,02	-5,25	-1,13	-0,50	0,32
17	1	0,029	0,053	0,08	0,24	5,33	1,63	0,57	0,04	-5,30	-1,58	-0,49	0,20
	2	0,030	0,05	0,08	0,23	5,25	1,81	0,62	0,04	-5,22	-1,76	-0,54	0,19
	3	0,030	0,052	0,08	0,26	5,19	1,69	0,58	0,03	-5,16	-1,64	-0,50	0,22