



BRENNO SANTOS LEITE

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO MECANISMO DE
FORMAÇÃO E PRECIPITAÇÃO DE SAIS DE SÓDIO EM
EVAPORADORES DE LICOR NEGRO DE EUCALIPTO VISANDO
SEU CONTROLE E PREVENÇÃO**

CAMPINAS

2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

BRENNO SANTOS LEITE

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO MECANISMO DE
FORMAÇÃO E PRECIPITAÇÃO DE SAIS DE SÓDIO EM
EVAPORADORES DE LICOR NEGRO DE EUCALIPTO
VISANDO SEU CONTROLE E PREVENÇÃO**

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

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

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO
BRENNO SANTOS LEITES E ORIENTADA PELO
PROF. DR. JOSÉ VICENTE HALLAK D'ANGELO**

Assinatura do Orientador

A handwritten signature in blue ink, which appears to read "José V. Hallak d'Angelo", is placed below the text "Assinatura do Orientador".

CAMPINAS

2012

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

L536c Leite, Brenno Santos
Contribuição ao estudo do mecanismo de formação e precipitação de sais de sódio em evaporadores de licor negro e eucalipto visando seu controle e prevenção / Brenno Santos Leite. -- Campinas, SP: [s.n.], 2012.

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

1. Licor negro. 2. Incrustação. 3. Evaporação. 4. Sais. 5. Eucalipto. I. D'Angelo, José Vicente Hallak. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Contribution to the study of sodium salts formation and precipitation mechanism in eucalyptus black liquor evaporators aiming their control and prevention

Palavras-chave em Inglês: Black liquor, Scaling, Evaporation, Salts, Eucalyptus

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Poliana Flávia Maia, Danyella Oliveira Perissotto, Roger Josef Zemp, Sávio de Souza Venâncio Vianna

Data da defesa: 12/12/2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Brenno Santos Leite e aprovada em 12 de dezembro de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



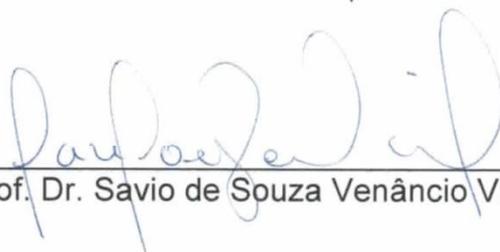
Profa. Dra. Poliana Flávia Maia – UFV



Dra. Danyella Oliveira Perissotto – Suzano Papel e Celulose



Prof.Dr. Roger Josef Zemp – Unicamp

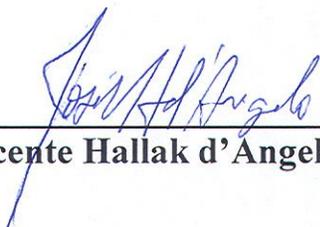


Prof. Dr. Savio de Souza Venâncio Vianna – Unicamp



Prof. Dr. José Vicente Hallak D'Angelo (orientador) - Unicamp

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química do aluno Brenno Santos Leite, defendida e aprovada pela banca examinadora em 12 de dezembro de 2012.



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

Dedico esse trabalho a Reinaldo Figueiredo Leite (*in memoriam*), um pai, um irmão, que viveu cada dia de sua vida em função dos seus filhos, criando-os da melhor maneira possível, mesmo sob tantas adversidades. Sua dedicação conosco certamente foi a minha maior inspiração na execução de cada objetivo proposto.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por estar sempre presente entre nós principalmente nos momentos que mais precisamos.

Gostaria de agradecer à minha esposa Sibeles pelo amor, amizade e paciência nos momentos de irritação. Sem você não teria conseguido chegar aonde cheguei, sem o seu apoio este trabalho não seria possível. Por isso, dedico este trabalho a você e à nossa amada filha Sophia que está prestes a chegar.

À minha mãe Gecira, meu pai Reinaldo (*in memoriam*) e minhas irmãs Cristiana e Rizza pelo apoio incondicional que possibilitaram os meus estudos, graças a vocês consegui alcançar mais um dos meus objetivos.

Ao meu orientador Prof. José Vicente (ou melhor, Zé Vicente) por acreditar no meu potencial e por me apoiar de forma incondicional nos momentos mais difíceis deste doutorado. A amizade e convivência proporcionaram grande aprendizagem, não somente de caráter científico mais também de caráter humano.

À Melissa pelos bons momentos no laboratório, o companheirismo e por ajudar na realização das etapas deste trabalho.

Aos meus caros companheiros da República Albergue: a convivência com vocês ajudou a esquecer do cansaço e das dificuldades do dia a dia, valeu pela amizade e pelo companheirismo durante a minha permanência em Campinas.

Agradeço aos amigos e familiares que estiveram sempre presentes neste processo apoiando a cada momento.

Agradeço a todos funcionários e professores da Faculdade de Engenharia Química e aos órgãos de fomento FAPESP, CNPq e CAPES.

RESUMO

O licor negro é um subproduto do processo de digestão da madeira em fábricas de celulose e papel, composto por frações orgânicas e inorgânicas. Após o processo de digestão, o licor negro apresenta um teor de sólidos secos de aproximadamente 15% e para que possa ser queimado na caldeira de recuperação química é necessário elevar esse teor para valores próximos de 75%. Este processo de concentração do licor é feito em um sistema de evaporação múltiplo efeito. Propriedades físico-químicas do licor, tais como massa específica, teor de sólidos secos, viscosidade e teor de sais de sódio sofrem forte dependência do tipo de madeira processada e das condições de operação durante o processo de digestão. O conhecimento destas propriedades e da relação entre elas auxilia no controle do processamento do licor e pode permitir um maior aproveitamento energético de toda a unidade de recuperação. Quando o licor negro atinge altas concentrações de sólidos (superiores a 50%), observa-se precipitação de sais responsáveis pela formação de incrustações na superfície de transferência de calor dos evaporadores e concentradores, reduzindo a eficiência do sistema de evaporação. O presente trabalho tem como objetivo geral, investigar e compreender o mecanismo de formação e precipitação de sais de sódio, durante o processo de concentração do licor negro, os quais podem formar incrustações que prejudicam o bom desempenho do processo, por meio de um estudo e correlação de suas propriedades físico-químicas, avaliando sua influência na solubilidade dos sais inorgânicos presente no licor. Ressalta-se que os primeiros sais a precipitarem são os sais de sódio, mais especificamente o carbonato e o sulfato de sódio. Sendo assim, compreender o mecanismo que promove a redução de sua solubilidade é muito importante para entender o comportamento dos demais sais presentes no licor negro. Foi possível desenvolver um modelo capaz de avaliar a solubilidade do sulfato de sódio considerando as características específicas do licor negro. Também, com base neste modelo de solubilidade foi possível compreender a lógica do efeito da inversão de solubilidade de um determinado sal sobre o comportamento do sistema, possibilitando compreender o mecanismo de formação das primeiras precipitações no licor negro de eucalipto.

PALAVRAS-CHAVES: licor negro, incrustação, solubilidade, evaporação, sais, eucalipto.

ABSTRACT

In pulp and paper mills the aqueous solution extracted from the pulping process in the wood digester is named black liquor, which consists of organic and inorganic compounds. When leaving the digester sector black liquor has about 15 %/mass of solids and to be used as a fuel in the recovery boiler it is necessary to raise this solids content to 75 %/mass, removing water in a battery of multiple effect evaporators. Some black liquor physical properties, such as density, solids content, viscosity and sodium salts content, are strongly dependent on the kind of wood processed (hardwood or softwood) and on operating conditions during the digestion process. Knowledge and comprehension of the relationship between these physical properties of black liquor are essential for studies aiming at a better energetic performance of the black liquor evaporation unit. When black liquor reaches higher solids content (above 50 %/mass), scaling formation is observed on the heat transfer surfaces of evaporators and concentrators, due to precipitation of sodium salts, reducing the overall efficiency of this equipment. The aim of this work is to investigate and comprehend the mechanism of formation and precipitation of sodium salts in eucalyptus black liquor evaporators, through the study of the relationship between some physical proprieties (density, viscosity, total solids content) evaluating their influence over the solubility of sodium salts content in industrial black liquor samples. This greater comprehension and knowledge of the mechanism which is responsible for the reduction of the solubility of these salts is very important for the development of alternative methods to avoid or reduce scaling formation. The results have shown that it is possible to use a model to estimate sodium sulfate solubility limit and comprehend the formation mechanism of the first scaling and the behavior of the salts in the system.

KEYWORDS: black liquor, scaling, solubility, evaporation, salts, eucalyptus.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VIII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE TABELAS.....	XVI
NOMENCLATURA	XVIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. RELEVÂNCIA E OBJETIVO DO TRABALHO	3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. PROCESSO <i>KRAFT</i> DE PRODUÇÃO DE CELULOSE.....	7
2.2. LICOR NEGRO.....	15
2.3. EVAPORAÇÃO	22
2.4. A TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM UM CORPO DE EVAPORAÇÃO	28
2.6. PRECIPITAÇÃO E FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÃO	31
2.7. ANÁLISE TÉRMICA.....	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LICOR NEGRO DE EUCALIPTO.	44
3.2. EQUACIONAMENTO DA PREDIÇÃO DO SULFATO DE SÓDIO A PARTIR DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE.	54
3.3. INVESTIGAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE USO CONJUNTO DAS TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS TG E DSC COMO METODOLOGIA ALTERNATIVA PARA A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS SECOS DO LICOR NEGRO.....	56

3.4. EQUACIONAMENTO DA SOLUBILIDADE DO SULFATO DE SÓDIO (Na_2SO_4) PRESENTE NO LICOR NEGRO DE EUCALIPTO.	58
3.5. APRESENTAÇÃO DE INFORMAÇÕES SOBRE O MECANISMO ENVOLVIDO NO PROCESSO DE FORMAÇÃO DAS PRIMEIRAS INCRUSTAÇÕES.	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LICOR NEGRO DE EUCALIPTO.	63
4.2. EQUACIONAMENTO DA PREDIÇÃO DO SULFATO DE SÓDIO A PARTIR DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE.	71
4.3. INVESTIGAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE USO CONJUNTO DAS TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS TG E DSC COMO METODOLOGIA ALTERNATIVA PARA A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS SECOS DO LICOR NEGRO.....	76
4.4. EQUACIONAMENTO DA SOLUBILIDADE DO SULFATO DE SÓDIO (Na_2SO_4) PRESENTE NO LICOR NEGRO DE EUCALIPTO.....	89
4.5. APRESENTAÇÃO DE INFORMAÇÕES SOBRE O MECANISMO ENVOLVIDO NO PROCESSO DE FORMAÇÃO DAS PRIMEIRAS INCRUSTAÇÕES	98
5. CONCLUSÕES	113
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	115
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
APÊNDICE I	124
APÊNDICE II:	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Fluxograma esquemático do processo de produção de celulose <i>Kraft</i> (Fantuzzi, 1997).....	9
Figura 2.2: Esquema de uma caldeira de recuperação Fonte: Saturnino, 2003.....	13
Figura 2.3. Representação simplificada da estrutura do licor negro (Cardoso <i>et al.</i> , 2008)....	15
Figura 2.4: Elevação do Ponto de Ebulição (EPE) em função da concentração de sólidos do licor negro. Fonte: Venkatesh <i>et al.</i> , 1985.	20
Figura 2.5: Esquema de Alimentação em Sistema de Evaporação Múltiplo Efeito: (a) Cocorrente (b) Contracorrente.....	25
Figura 2.6: Fluxograma Esquemático de uma Unidade de Evaporação Múltiplo Efeito e do Sistema de Operação	26
Figura 2.7: Resistências à transferência de calor através de uma superfície de aquecimento de um evaporador. Fonte: Incropera <i>et al.</i> , 2003.....	29
Figura 2.8: Solubilidade de sulfato de sódio e carbonato de sódio em água.....	35
Figura 2.9: Efeito do $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ e fração total do sódio na precipitação da burqueíta. Fonte: Adams <i>et al.</i> , 1997.....	37
Figura 2.10: Exemplo típico de curva de um experimento de DSC.	42
Figura 3.1: Desenho da vidraria para a análise de carbonato (<i>SCAN-N 32:98</i>).	48
Figura 4.1: Fluxograma representativo de uma unidade de evaporação múltiplo efeito.....	63
Figura 4.2: Valores médios e desvios padrão dos resultados experimentais da concentração de sólidos secos do licor negro na unidade de evaporação múltiplo efeito.	68
Figura 4.3: Valores médios e desvios padrão dos resultados experimentais para teor de sulfato de sódio no licor negro durante o processamento na unidade de evaporação múltiplo efeito.....	69
Figura 4.4: Valores obtidos da viscosidade do licor negro na unidade de evaporação múltiplo efeito.....	70

Figura 4.5: Curva representativa da equação de regressão para predição do teor de sulfato de sódio em faixas de concentração inferiores a 50 % em massa de sólidos secos no licor negro <i>Kraft</i>	73
Figura 4.6: Comparativo entre os valores de teor de sólidos para o licor negro fraco (a) Modelo Linear e (b) Andreuccetti (2010).....	74
Figura 4.7: Comparativo entre os valores de teor de sólidos para o licor negro intermediário (a) Modelo Linear e (b) Andreuccetti (2010)	74
Figura 4.8: Comparativo entre os valores de teor de sólidos para o licor de saída do 2º Efeito (a) Modelo Linear e (b) Andreuccetti (2010)	75
Figura 4.9: Curvas de TG para as amostras do lote 10 do licor negro, razão de aquecimento 10°C.min ⁻¹	78
Figura 4.10: Curvas de DSC para as amostras de licor negro.....	81
Figura 4.11: Solubilidade do sulfato de sódio em água em função da variação de temperatura	83
Figura 4.12: Comparação entre curvas de DSC obtidas para amostras de licor intermediário (LIN) coletadas em datas diferentes.	84
Figura 4.13: Comparação entre curvas de DSC obtidas para amostras de licor saída do 2º Efeito (L2F) coletadas em datas diferentes.	85
Figura 4.14: Fluxograma Esquemático do Equacionamento da Solubilidade do Sulfato de Sódio Presente no Licor Negro.....	91
Figura 4.15: Equacionamento da solubilidade do sulfato de sódio.....	91
Figura 4.16: Diagrama pE/pH para sistema enxofre em meio aquoso (VanLoon, <i>et al.</i> ,2005)	100
Figura 4.17: Representação esquemática da disposição de íons e da lignina no licor negro fraco.....	102
Figura 4.18: Representação esquemática da formação do sulfato de sódio e do carbonato de sódio no licor negro concentrado.....	103

Figura 4.19: Representação do momento de equilíbrio entre o sulfato de sódio e os seus íons dissociados.....	105
Figura 4.20: Representação esquemática da precipitação do sulfato e carbonato de sódio.	106
Figura 4.21: Representação esquemática da precipitação do carbonato de sódio.....	107
Figura 4.22: Demonstração da perturbação que gera a precipitação dos sais de sódio e os efeitos no sistema	107
Figura 4.23: Demonstração do mecanismo de formação da burqueíta no licor negro.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Tipos de Processos de Produção de Celulose e Especificações.....	7
Tabela 2.2: Principais vantagens e desvantagens do processo <i>Kraft</i> de produção de celulose.	8
Tabela 2.3. Etapas que compõe a unidade de recuperação química e respectivas funções desempenhadas em cada etapa.....	11
Tabela 2.4: Composição química elementar de licores negros provenientes.....	17
Tabela 2.5: Composição típica dos compostos orgânicos presentes nos licores negros provenientes de madeiras do tipo <i>softwood</i> e <i>hardwood</i> da América do Norte.	18
Tabela 2.6: Valores Típicos de resistência à transferência de calor encontrados em evaporadores que concentram licor negro.....	30
Tabela 3.1: Conversão de % torque em unidade de centiPoise (cP).....	52
Tabela 4.1: Resultados experimentais das análises físicas e químicas e respectivas médias e desvios padrão do licor negro fraco.	64
Tabela 4.2: Resultados experimentais das análises físicas e químicas e respectivas médias e desvios padrão do licor Intermediário.	65
Tabela 4.3: Resultados experimentais das análises físicas e químicas e respectivas médias e desvios padrão do licor de saída do 2º Efeito.	66
Tabela 4.4: Resultados obtidos a partir do ajuste matemático realizado com os dados experimentais com auxílio do software computacional <i>Table Curve 2D</i>	71
Tabela 4.5: Comparação dos valores médios para resultados experimentais do teor de sólidos secos e respectivos desvios padrão utilizando a norma <i>TAPPI</i> e a Termogravimetria (TG)	80
Tabela 4.6: Comparação entre os resultados obtidos para o licor intermediário e o licor de saída do segundo efeito.....	87

Tabela 4.7: Comparação entre resultados obtidos para a solubilidade do sulfato de sódio no licor negro considerando a variação da massa total de sódio dissolvido em amostras de licores de saída do segundo efeito.	96
Tabela A1.1: Dados utilizados no cálculo da solubilidade máxima do sulfato de sódio no licor negro, considerando a massa de 17% de sódio total dissolvido no licor negro	124
Tabela A1.2: Dados utilizados no cálculo da solubilidade máxima do sulfato de sódio no licor negro, considerando a massa de 18% de sódio total dissolvido no licor negro	124
Tabela A1.3: Dados utilizados no cálculo da solubilidade máxima do sulfato de sódio no licor negro, considerando a massa de 19% de sódio total dissolvido no licor negro	125
Tabela A1.4: Dados utilizados no cálculo da solubilidade máxima do sulfato de sódio no licor negro, considerando a massa de 21% de sódio total dissolvido no licor negro	125

NOMENCLATURA

EPE	Elevação do ponto de ebulição	°C
ΔG°_r	Energia de Gibbs padrão de reação	J/mol
ΔG°_f	Energia de Gibbs padrão de formação	J/mol
Δm	Diferença percentual de massa	% massa
ΔT	Diferença de temperatura	°C
A	Área de transferência de calor	m ²
<i>a</i>	Variação da condutividade elétrica	mS/cm
<i>a</i>	Constante específica	[--]
<i>b</i>	Variação da condutividade elétrica	mS/cm
<i>b</i>	Constante específica	[--]
<i>c</i>	Concentração molar	mol/L
$C_{Na_2CO_3}$	Concentração molar de carbonato de sódio	mol/L
C_{NATD}	Concentração de sódio total dissolvido	mol/L
CS	Ponto crítico de concentração de sais	% massa
EPE ₅₀	Elevação do ponto de ebulição para licor com concentração de 50% de sólidos secos	°C
<i>f</i>	Fator de correção	mol.cm/mS
K	Produto da Solubilidade	

K_{ps}	Constante do produto da solubilidade	
m_f	Massa final do licor negro	g
m_i	Massa inicial do licor negro	g
MM	massa molar do carbonato de sódio	kg/mol
N	Número de mols	mol
Na_2CO_3	Concentração de carbonato de sódio	% massa
Na_2SO_4	Concentração de sulfato de sódio	% massa
Na_{total}	Concentração total de sódio presente no licor negro	% massa
pE°	Potencial Elétrico Padrão	
Q	Taxa de calor transferido	kJ/h
R	Constante universal dos gases	bar.cm ³ /(mol.K)
r^2	Coefficiente de correlação	
R_C	Resistência oferecida pelo filme de condensado no lado do vapor de água	kJ/(m ² .h.°C)
R_L	Resistência oferecida pelo filme de licor	kJ/(m ² .h.°C)
R_s	Resistência oferecida pelas incrustações de sólidos depositados no lado do licor	kJ/(m ² .h.°C)
R_w	Resistência oferecida pela parede metálica da superfície de aquecimento	kJ/(m ² .h.°C)
T	Temperatura	°C
$T_{Na_2CO_3}$	Teor de carbonato de sódio	kg/m ³

$T_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$	Teor de sulfato de sódio	kg/m^3
T_{sfinal}	Teor de sólidos final	% massa
T_{sperdido}	Teor de sólidos inicial	% massa
T_{ss}	Teor de sólidos secos	% massa
U	Coeficiente global de transferência de calor	$\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$
v	Volume	mL
v_1	Volume da solução padrão	L
w	Massa de licor negro	kg
X_{Na}	Concentração molar de sódio proveniente do sulfato de sódio	mol/L
X_{SO_4}	Concentração de sulfato dissolvido	mol/L
η	Viscosidade	mPa.s
P	Massa específica	kg/m^3

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o Brasil vem-se destacando como um dos grandes produtores mundiais de celulose e papel. Segundo dados atuais da Associação Brasileira de Celulose e Papel (Bracelpa), o setor industrial definido como celulose e papel é atualmente composto por aproximadamente 222 empresas com atividades em 539 municípios, que se encontram distribuídas por todo o território nacional. Tendo sido investidos na área aproximadamente US\$ 12 bilhões nos últimos 10 anos e a geração de 115 mil empregos diretos (indústria 68 mil, florestal 47 mil) e aproximadamente 575 mil empregos indiretos (Bracelpa, 2011).

Avaliando o panorama mundial, no Brasil tem-se uma produção anual de 177.957 mil toneladas de celulose e aproximadamente 370.687 mil toneladas de papel. Com essa produção, o Brasil ocupa um lugar de destaque no *Ranking* mundial de produção de celulose (4º lugar com aproximadamente 13.315 mil toneladas/ano), quando avaliada a produção de papel, o Brasil ostenta a 9º posição com a produção de aproximadamente 9.428 mil toneladas/ano (Bracelpa, 2011).

Os avanços tecnológicos na área de genética, biotecnologia, matéria-prima de alta qualidade, planejamento socioambiental, manejo florestal e rotação de áreas plantadas, aliados as condições climáticas e a qualidade do solo propício ao desenvolvimento da cultura, pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias e mão de obra altamente qualificada, são os fatores que permitem a expressiva produtividade da celulose brasileira.

A celulose brasileira é proveniente em grande parte do eucalipto (*hardwood*) que é uma madeira de fibra curta, com ciclo de vida de aproximadamente sete anos e rendimento médio de 38 m³/ha/ano. Uma pequena fração de celulose produzida é

proveniente de *pinus spp* (*softwood*), que possui um ciclo de vida de aproximadamente quinze anos e rendimento idêntico ao Eucalipto.

Avaliando do ponto de vista de pesquisa e desenvolvimento, tem-se que o eucalipto e o pinus possuem identidades químicas próprias que exigem considerações específicas no dimensionamento de equipamentos e definições do processo de produção de celulose. Nesse ponto o Brasil leva desvantagem, visto que, a produção brasileira de celulose a partir do eucalipto, obteve expressiva elevação nos últimos 15 anos, conforme pode ser visto na Figura 1.1. Como a maioria dos países produtores de celulose utilizam outras variedades de pinus, as pesquisas foram direcionadas a atender este tipo de matéria-prima.

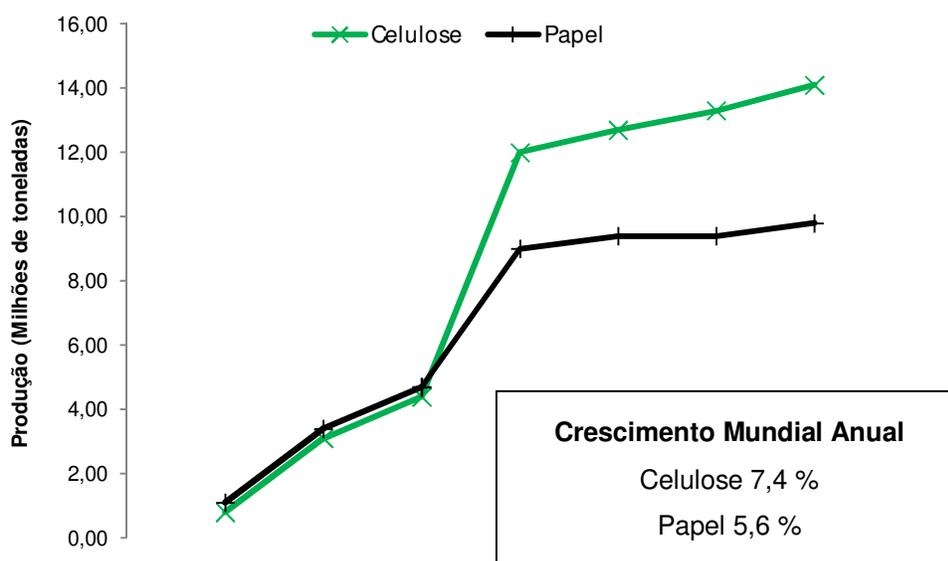


Figura 1.1: Produção brasileira de Papel e Celulose (Fonte: Bracelpa, 2011).

Quando avaliada a produção mundial, mais especificamente os três maiores produtores (EUA, China e Canadá) tem-se o pinus (*softwood*), como principal variedade de madeira utilizada na produção de celulose. Este fato deve-se ao pinus ter uma melhor adaptação ao clima desses países, apesar do tempo médio de corte (rotação)

ser bem superior ao eucalipto. Desta forma, grandes contribuições científicas e tecnológicas na área de pesquisa denominada celulose e papel ainda são passíveis de desenvolvimento no Brasil. Nos últimos anos, esse panorama vem sendo alterado com incentivos a elevação da produção científica brasileira, mas ainda muito longe do ideal.

1.1. Relevância e objetivo do trabalho

O licor negro é uma solução aquosa, subproduto do processo de cozimento da madeira e constituído de matéria orgânica e inorgânica. Na unidade de recuperação o licor negro é concentrado e queimado em uma caldeira de recuperação, gerando vapor utilizado para produção de energia elétrica, recuperando e reciclando os reagentes químicos utilizados no processo de cozimento da madeira e incinerando os resíduos.

A fração inorgânica que constitui o licor negro é composta principalmente do residual dos reagentes químicos utilizados na etapa de cozimento da madeira (sulfeto de sódio e hidróxido de sódio). A fração orgânica é constituída basicamente de lignina, polissacarídeos, ácidos carboxílicos e extrativos (Gullichsen *et al.*, 1990).

Na unidade de recuperação química, o licor negro é concentrado na unidade de evaporação múltiplo efeito. Nessa etapa o limite de solubilidade de alguns sais inorgânicos é atingido, ocasionando a precipitação e a formação de depósitos e incrustações. A supersaturação destes sais solúveis, como o carbonato e o sulfato de sódio (Na_2CO_3 e Na_2SO_4), durante o processo de concentração do licor negro, provoca a nucleação e posterior deposição destes sais nas paredes dos evaporadores, formando incrustações que podem levar ao entupimento de tubulações, ocasionando paradas para manutenção com perdas significativas na produção. Portanto, o conhecimento da solubilidade dos sais inorgânicos oriundos do licor é de fundamental importância para a melhor compreensão do comportamento do licor durante seu processamento.

Em relação aos sais de sódio contidos no licor negro, o sulfato de sódio (Na_2SO_4), além de ser o primeiro sal a precipitar, contribui para a precipitação e deposição de outros sais, entre eles, o sal duplo denominado burqueíta ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$) que adere às paredes, formando incrustações nos equipamentos. Estas incrustações causam a redução do coeficiente global de transferência de calor (U) nos corpos de evaporação. Deve-se este fato ao aumento da resistência à transferência de calor do lado vapor para o licor, que compromete a eficiência do processo.

Os corpos do primeiro efeito de uma unidade de evaporação recebem o licor mais concentrado, portanto tendem a sofrer os maiores efeitos das deposições e incrustações. Ressalta-se que estas incrustações reduzem o coeficiente global de transferência de calor ao longo do tempo e faz-se necessária a limpeza periódica destes corpos, visando eliminar estas possíveis incrustações provenientes da precipitação de sais inorgânicos contidos no licor.

As propriedades físico-químicas do licor negro que devem ser avaliadas para análise do seu processamento na unidade industrial são a capacidade calorífica, condutividade térmica, massa específica, elevação do ponto de ebulição, reologia (viscosidade do licor em função da temperatura), teor de sólidos, tensão cisalhante e tensão superficial. Essas propriedades são função da sua composição química, portanto, determinam o seu comportamento na unidade de recuperação química. O conhecimento destas propriedades e da relação entre elas pode promover um melhor processamento do licor e um maior aproveitamento energético de toda a unidade de recuperação (Adams *et al.*, 1997).

Atualmente, na literatura existem poucos estudos sobre o licor negro oriundo do eucalipto, assim como estudos sobre a solubilidade dos sais inorgânicos contidos no mesmo. Os trabalhos atuais enfocam 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 incrustações (Hedrick *et al.*,1992; Rosier,1997; Adams,2001; Frederick *et al.*,2004; Soemardji *et al.*,2004).

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo geral, investigar e compreender o mecanismo de formação de incrustações que ocorre nos evaporadores de licor negro de eucalipto, por meio de um estudo e correlação de suas propriedades físico-químicas avaliando sua influência na solubilidade dos sais inorgânicos presente no mesmo. Ressalta-se que os primeiros sais a precipitarem são os sais de sódio, mais especificamente o carbonato e o sulfato de sódio. Sendo assim, compreender o mecanismo que promove a redução de sua solubilidade é muito importante para entender o comportamento dos demais sais presentes no licor negro.

O conhecimento da relação entre propriedades físico-químicas e a composição química do licor negro é um primeiro passo para a compreensão do comportamento do licor negro na unidade de recuperação química e um passo importante para um futuro desenvolvimento de metodologias alternativas capazes de reduzir os problemas operacionais na unidade de recuperação química e aumentar a produtividade.

Para alcançar o objetivo geral desse trabalho, foram determinados os seguintes objetivos específicos:

- Analisar experimentalmente o licor negro de eucalipto para determinar os valores dos parâmetros físico-químicos importantes para o desenvolvimento do presente trabalho;
- Avaliar a possibilidade de correlacionar o teor de sulfato de sódio com as seguintes propriedades: massa específica, teor de sólidos e viscosidade (Andreuccetti, 2010);

- Avaliar a possibilidade do uso de duas técnicas termogravimétricas (Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial) como metodologia alternativa para a determinação do teor de sólidos no licor negro;
- Equacionar matematicamente a solubilidade do sulfato de sódio (Na_2SO_4), a partir da relação da constante do produto da solubilidade K_{ps} em função do efeito do íon comum, do íon concorrente e das propriedades: massa específica, teor de sólidos e viscosidade;
- Investigar e compreender os mecanismos envolvidos no processo de formação de incrustação ocasionado pela redução da solubilidade do Na_2SO_4 e as perturbações que a redução da solubilidade promove no sistema.

Apresentados os objetivos deste trabalho, é feita no próximo capítulo uma revisão abordando o processo *Kraft* de produção de celulose; as principais propriedades do licor negro; conceitos envolvidos no processo de formação de incrustações de sais provenientes do licor e trabalhos nessa área, como forma de proporcionar uma melhor fundamentação ao leitor para compreensão do trabalho realizado e justificar a necessidade dos estudos aqui desenvolvidos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para a compreensão e desenvolvimento dos objetivos e discussão crítica dos resultados obtidos, apresenta-se nesse capítulo uma revisão sobre assuntos relevantes ao trabalho proposto. Os tópicos desta revisão são: (i) processo *Kraft* de produção de celulose; (ii) licor negro; (iii) evaporação; (iv) transferência de calor em um corpo de evaporação; (v) solubilidade de sais, precipitação e formação de incrustações; (vi) análise térmica.

2.1. Processo *Kraft* de Produção de Celulose

A madeira é uma matéria prima formada por fibras dispostas em múltiplas camadas, ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina que age como ligante. A primeira etapa do processo de produção de celulose é a separação dessas fibras, a partir da aplicação de uma determinada quantidade de energia. Portanto, o processo de produção é determinado a partir do tipo de energia aplicada no processo de desfibramento (Paiva, 1995). Esses tipos são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Tipos de Processos de Produção de Celulose e Especificações.

Tipo de Processo	Características
Processo Mecânico	Utiliza energia mecânica para a separação das fibras celulósicas. Não ocorre extração da lignina. É um processo de alto rendimento e baixa qualidade. Sua celulose é direcionada para produção de caixas e papel para embrulhos.
Processo Semi-químico	Utiliza energia mecânica e química para deslignificar a madeira. A fração de produto alvejado é utilizada para produção de papéis encorpados, densos e de baixa opacidade. A Fração do produto não alvejado é utilizada para a produção de caixas e papel para embrulhos.
Processo Termo-químico	Utiliza reagentes químicos para a deslignificação. Produto altamente opaco e com uma grande alvura. É um processo de baixo rendimento, mas, produz celulose de alta qualidade. Atualmente, o processo químico, denominado processo <i>Kraft</i> é o mais utilizado pois, produz um produto com alto valor de mercado (celulose de mercado) (Bracelpa, 2007).

Fonte: Bracelpa, 2011.

➤ **2.1.2. Processo Kraft de Produção de Celulose**

O processo *Kraft* (alcalino) é um processo químico que utiliza dois reagentes químicos para realizar a separação das fibras da madeira mediante a solubilização da lignina. Esse processo foi desenvolvido pelo químico alemão Dahl, que propôs o uso conjunto do hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) e tratamento térmico, para acelerar o processo de deslignificação. Este processo foi aprimorado e atualmente é o processo mais utilizado na produção de celulose (Gomide, 2002). Fantuzzi (1997) listou as principais vantagens e desvantagens do processo *Kraft* que são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Principais vantagens e desvantagens do processo *Kraft* de produção de celulose.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none">Alta qualidade da polpa obtida (alvura e opacidade)	<ul style="list-style-type: none">Baixo rendimento de polpação, (produtividade de aproximadamente 55%);
<ul style="list-style-type: none">Eficiência na recuperação de reagentes químicos	<ul style="list-style-type: none">Alto custo de branqueamento.
<ul style="list-style-type: none">Flexibilidade do processo em relação às espécies de madeira processadas	<ul style="list-style-type: none">Alto custo da implementação da unidade fabril
<ul style="list-style-type: none">Autossuficiência na produção de energia	

O processo de produção *Kraft* é dividido em duas etapas: A etapa florestal que tem o objetivo de produzir da matéria prima (madeira) e a etapa industrial que objetiva a produção de celulose de alta qualidade (celulose de mercado). O fluxograma esquemático do processo de produção *Kraft* é apresentado na Figura 2.1.

A etapa industrial da produção de celulose, representado esquematicamente na Figura 2.1, inicializa-se com o recebimento e armazenagem das toras de madeira. Estas são posteriormente reduzidas em um picador, equipamento provido de facas de aço que

transformam as toras em cavacos. Os cavacos são, então, armazenados em um pátio e depois levados até o peneiramento, que seleciona esses cavacos em fração de tamanho satisfatório. O material rejeitado no peneiramento é usado como combustível nas caldeiras de biomassa e os cavacos aceitos são enviados para o silo de alimentação do digestor.

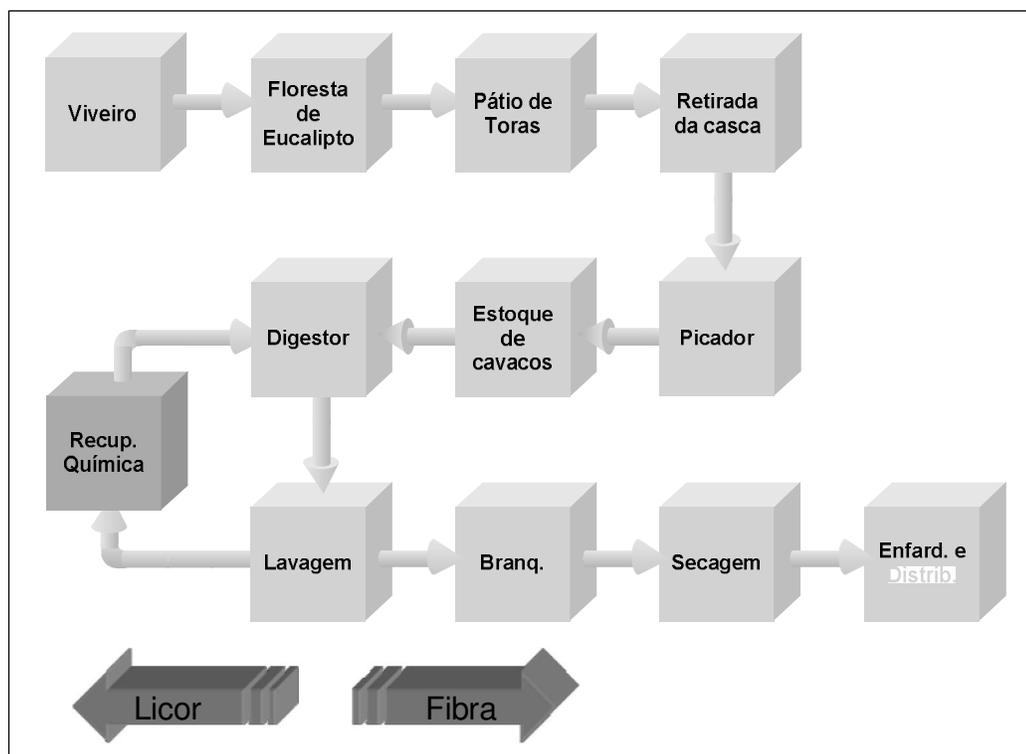


Figura 2.1: Fluxograma esquemático do processo de produção de celulose *Kraft* (Fantuzzi, 1997).

Do silo de armazenamento, os cavacos são enviados para o digestor onde ocorre a polpação pela ação dos reagentes químicos presentes no licor de cozimento e alta temperatura e alta pressão (Gomide, 2002). Após o cozimento, obtém-se como produto final a polpa celulósica impregnada de licor residual. Então, a polpa química é separada do licor residual a partir de um sistema de lavagem e, por fim, encaminhada para o setor de branqueamento, secagem da celulose ou fabricação de papel e o licor residual (licor negro) é direcionado para a unidade de recuperação química.

Antes do branqueamento a polpa de celulose passa pela etapa de depuração, que tem como finalidade retirar da massa os nós, cavacos não cozidos, feixes e impurezas, perdendo o mínimo possível de fibras e evitando o consumo elevado de químicos no branqueamento, diminuindo assim os custos e a contaminação dos efluentes.

A massa depurada é encaminhada para o branqueamento, definido como um processo de tratamento físico-químico que visa melhorar as condições de alvura, limpeza e pureza química da celulose (Phillip, 1988). O branqueamento consiste na etapa de deslignificação da celulose por meio de reagentes químicos como: peróxido de hidrogênio (H_2O_2), cloro (Cl_2), ozônio (O_3), dióxido de cloro (ClO_2), dentre outros, visando uma polpa celulósica de excelente alvura e menor degradação da celulose (Gomide, 2002).

➤ **2.1.3. Unidade de Recuperação Química**

A unidade de recuperação é uma parte essencial do processo *Kraft*. Suas funções consistem em: recuperar e retornar os reagentes ao digestor com um mínimo de perda, gerar vapor como fonte de energia para as diversas etapas do processo e eliminar os efluentes com potencial poluidor. As etapas que compõem a unidade de recuperação química e suas respectivas funções são apresentadas na Tabela 2.3.

A predominância do processo *Kraft* deve-se às altas qualidades do produto e as taxas de eficiência na recuperação química, com a capacidade de recuperar e reutilizar aproximadamente 95 a 97% das substâncias químicas utilizadas na etapa de cozimento (Green *et al.*, 1992).

Tabela 2.3. Etapas que compõe a unidade de recuperação química e respectivas funções desempenhadas em cada etapa.

Etapa	Função
Evaporação	<ul style="list-style-type: none">• Concentrar o licor, a partir da redução e recuperação da água contida nele, dessa forma, reduzindo as perdas térmicas na queima do licor na Caldeira de Recuperação Química.
Caldeira de Recuperação Química	<ul style="list-style-type: none">• Gerar vapor por meio da combustão da matéria orgânica;• Produção de energia elétrica;• Reduzir o problema de descarte de efluente e, ao mesmo tempo, funcionar como incinerador de compostos indesejáveis.
Caustificação/Calcinação	<ul style="list-style-type: none">• Recuperar o hidróxido de sódio (NaOH);• Gerar o licor branco

➤ **Evaporação**

Na etapa de evaporação, o licor negro diluído (licor residual) gerado na lavagem da polpa química, inicialmente a 15 % de sólidos secos é concentrado até aproximadamente 75 % de sólidos secos, para que, ao ser injetado na caldeira de recuperação seja ignizado espontaneamente. Do sistema de evaporação o licor negro concentrado é então direcionado para a caldeira de recuperação química.

Com a extração da água do licor negro, tem-se a alteração da composição do licor, concomitantemente com a alteração 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.

Em relação ao comportamento dos sais inorgânicos contidos no licor negro, tem-se que, a elevação da concentração do licor afeta o comportamento desses sais promovendo a inversão da solubilidade e a formação de depósitos e incrustações.

Essas incrustações interferem na troca térmica reduzindo a eficiência do processo, portanto, sendo um dos maiores obstáculos para a elevação da produtividade nas fábricas de celulose.

➤ **Caldeira de Recuperação Química**

O licor negro concentrado é queimado na caldeira de recuperação que tem a função primária de recuperação do sulfeto de sódio (Na_2S), reagente ativo no processo de cozimento da madeira, e carbonato de sódio (Na_2CO_3), que posteriormente será convertido em hidróxido de sódio (NaOH) na etapa de caustificação e calcinação.

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

O licor negro é constituído aproximadamente por duas frações, uma fração de matéria orgânica (2/3) e uma fração de matéria inorgânica (1/3). A queima da fração 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, o carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S). A queima da fração 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 (Na_2S e NaOH). Na Figura 2.2 é possível observar com detalhes uma caldeira de recuperação.

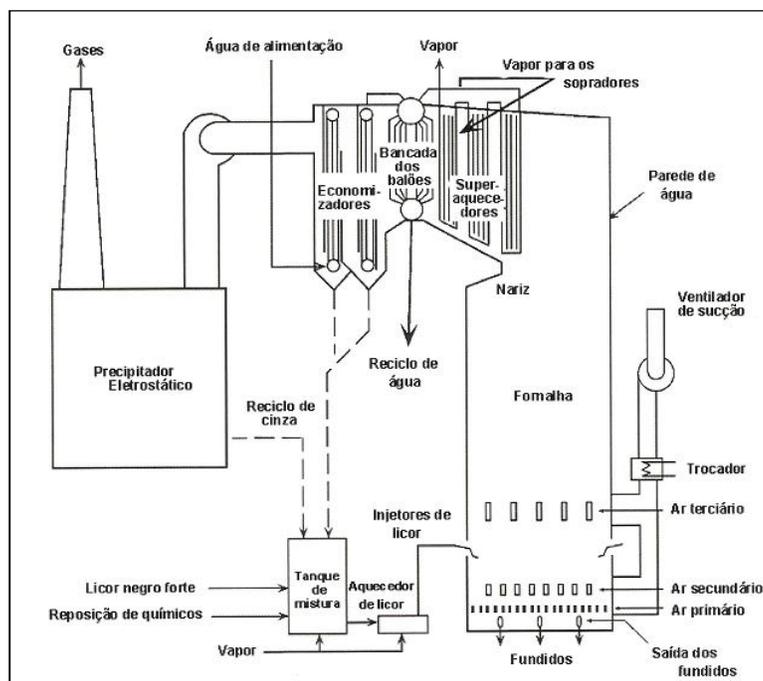


Figura 2.2: Esquema de uma caldeira de recuperação Fonte: Saturnino, 2003.

➤ **Caustificação e Calcinação**

A caustificação e a calcinação são etapas conjuntas que têm o objetivo de gerar o licor branco para posterior uso no digestor. A caustificação tem a função de promover a conversão do carbonato de sódio (Na_2CO_3 (aq)), oriundo da queima do licor negro na caldeira de recuperação, em hidróxido de sódio (NaOH). A primeira reação para recuperação do hidróxido de sódio consiste na extinção da cal (CaO) a partir da sua hidratação.



Em um tanque, o hidróxido de cálcio ($\text{Ca(OH)}_{2(s)}$) é adicionado à solução aquosa de carbonato de sódio (Na_2CO_3 (aq)), formando como produto o hidróxido de sódio ($\text{NaOH}_{(aq)}$) e o carbonato de cálcio (CaCO_3 (aq)) também conhecido como lama de cal.



Finalmente, os reagentes que compõem o licor branco são separados por decantação e direcionados para tanques de armazenamento para futuras reutilizações no digestor. Nesse momento, entra em operação a etapa de calcinação, que tem a função de converter a lama de cal (CaCO_3 (aq)), após remoção da soda, em óxido de cálcio ($\text{CaO}_{(s)}$). Esse procedimento é realizado com a utilização de um forno de cal, no qual ocorre a seguinte reação química:



Desse modo, devido à dinâmica de funcionamento do processo a caustificação/calcinação funciona como um ciclo de operação com grande eficiência na recuperação dos reagentes químicos utilizados na digestão da madeira (Grace, 1976).

2.2. Licor Negro

Segundo Gullichsen *et al.* (1990), o licor negro é uma solução aquosa complexa, constituída de componentes orgânicos e inorgânicos. Os orgânicos são produtos da degradação da lignina, compostos resinosos, polissacarídeos e outros compostos de baixa massa molar (provenientes da madeira). Sendo que, a fração orgânica corresponde a aproximadamente 60% do total de sólidos secos presentes no licor negro. A fração inorgânica (principalmente sais solubilizados) é proveniente dos compostos químicos da polpação, na Figura 2.3 é apresentada a estrutura simplificada do licor negro.

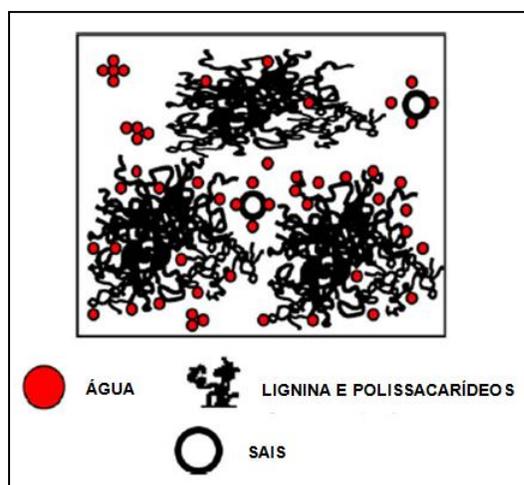


Figura 2.3. Representação simplificada da estrutura do licor negro (Cardoso *et al.*, 2008).

As propriedades físicas do licor: capacidade calorífica, condutividade térmica, massa específica, elevação do ponto de ebulição (EPE), reologia (viscosidade do licor em função da temperatura, tensão superficial, teor de sólidos e tensão cisalhante), são funções de sua composição química, e são estas propriedades que determinam o comportamento do licor na unidade de recuperação. O entendimento dessas propriedades e do comportamento do licor é de suma importância para melhor compreensão do funcionamento do sistema, de modo a se ter um melhor

reaproveitamento energético com a combustão do licor e com a recuperação dos reagentes químicos utilizados na digestão da madeira (Adams *et al.*, 1997; Cardoso *et al.*, 2008).

Para melhor compreensão do comportamento do licor no processo industrial serão apresentadas informações sobre a composição química e as propriedades físicas do licor.

➤ 2.2.1. Composição Química do Licor

A análise elementar do licor negro determina o percentual em massa de cada elemento químico presente nos sólidos do licor. Os principais elementos químicos presentes no licor negro são: sódio (Na), enxofre (S), carbono (C), hidrogênio (H), e oxigênio (O). Em alguns casos, estão presentes os elementos denominados não processáveis. São eles: potássio (K), alumínio (Al), silício (Si), cálcio (Ca), entre outros (Cardoso *et al.*, 2001).

A análise elementar fornece resultados importantes para identificar algumas propriedades dos licores. Por exemplo, licores com alto poder calorífico tendem a apresentar um alto percentual de carbono e baixos teores de oxigênio e de sódio. A Tabela 2.4 apresenta a análise elementar do licor negro em função do tipo de madeira utilizada e da localização geográfica da fábrica.

Tabela 2.4: Composição química elementar de licores negros provenientes do processo *Kraft* de distintas origens.

Tipo de Madeira	Origem	Nº Kappa ¹	Percentual em Base Seca (% massa)						
			C	H	N	Na	K	S	Cl
<i>Softwood</i>	Escandinávia	24	33,9	3,3	0,06	17,2	1,4	4,6	0,3
		27	35,8	3,6	0,07	19,6	3,2	5,7	0,5
<i>Hardwood</i>	Escandinávia	19	33,2	3,3	0,08	20,8	2,6	5,2	0,3
<i>Softwood</i>	América do Norte	13	37,3	3,6	0,09	17,3	1,8	3,4	1,6
<i>Hardwood</i>	Brasil	17	29,5	3,4	0,01	18,4	1,0	3,0	2,6
		17	35,4	3,7	0,04	22,6	1,8	4,4	4,5

Fonte: Cardoso *et al.*,2008

A Tabela 2.5 apresenta os principais compostos orgânicos encontrados no licor negro. Essas substâncias orgânicas provenientes da madeira podem ser divididas em quatro classes, a saber: lignina, hemicelulose, celulose e materiais extrativos. Já os constituintes inorgânicos do licor negro, são: hidróxido de sódio (NaOH), sulfeto de sódio (Na₂S), carbonato de sódio (Na₂CO₃), sulfato de sódio (Na₂SO₄), tiocianato de sódio (Na₂S₂O₃) e cloreto de sódio (NaCl). Estes componentes são originários do licor branco utilizado na polpação.

^{1*} O número kappa expressa a quantidade de lignina presente na polpa celulósica. Podendo ser calculada a partir da quantidade de permanganato de potássio que é consumido pela lignina na polpa. É a quantidade de mL de uma solução acidificada, 0,1M de KMnO₄ que é consumida por 1 grama de polpa seca, à temperatura de 25 °C, durante 10 minutos. O valor medido é convertido para o correspondente a 50% do KMnO₄ consumido.

Tabela 2.5: Composição típica (% massa) dos compostos orgânicos presentes nos licores negros provenientes de madeiras do tipo *softwood* e *hardwood* da América do Norte.

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

Fonte: Frederick, 1997

➤ 2.2.3. Propriedades Físicas do Licor

Venkatesh *et al.* (1985) relatam as propriedades físicas do licor negro que devem ser avaliadas para análise do seu processamento, na unidade industrial:

- Massa específica;
- Elevação do ponto de ebulição (EPE);
- Capacidade calorífica;
- Reologia (viscosidade do licor em função da temperatura, teor de sólidos e tensão cisalhante);
- Condutividade térmica;
- Tensão superficial.

Todas essas propriedades são afetadas pela concentração de sólidos no licor, sendo as mais sensíveis à elevação do ponto de ebulição (EPE) e a reologia. Estas propriedades são descritas a seguir.

➤ ***Elevação do Ponto de Ebulição (EPE)***

A elevação do ponto de ebulição (EPE) é a diferença entre a temperatura de fervura da solução e a temperatura de ebulição do solvente puro à mesma pressão. A adição de um soluto a um líquido muda a forma como o líquido entra em ebulição. A EPE é uma propriedade proporcional à concentração do soluto, sendo a concentração de sólidos secos o parâmetro determinante para sua predição (Adams *et al.*, 1997; Venkatesh *et al.*, 1985).

Esta propriedade é importante para o desenvolvimento dos balanços de massa e energia no projeto e análise dos evaporadores. Nestes equipamentos, o calor transferido para o licor depende da diferença de temperatura entre o vapor a ser condensado e o licor negro a ser evaporado. Sendo assim, elevados valores de EPE implicam em uma redução significativa da transferência de calor nos evaporadores.

Para maior entendimento, na Figura 2.4 é apresentada a influência do teor de sólidos secos na EPE. É importante ressaltar que os compostos inorgânicos são os principais componentes que influenciam na EPE. Como uma aproximação, para avaliar a EPE, estima-se um aumento linear dessa propriedade física em relação à soma das quantidades de sódio e potássio presente nos sólidos secos do licor negro. Mudanças em quaisquer das variáveis do processo, como por exemplo, carga química, rendimento de polpação, causticidade do licor, sulfidicidade, teor de cloretos ou redução de sulfato, afetam o teor de sódio dissolvido no licor e conseqüentemente a EPE (Venkatesh *et al.*, 1985).

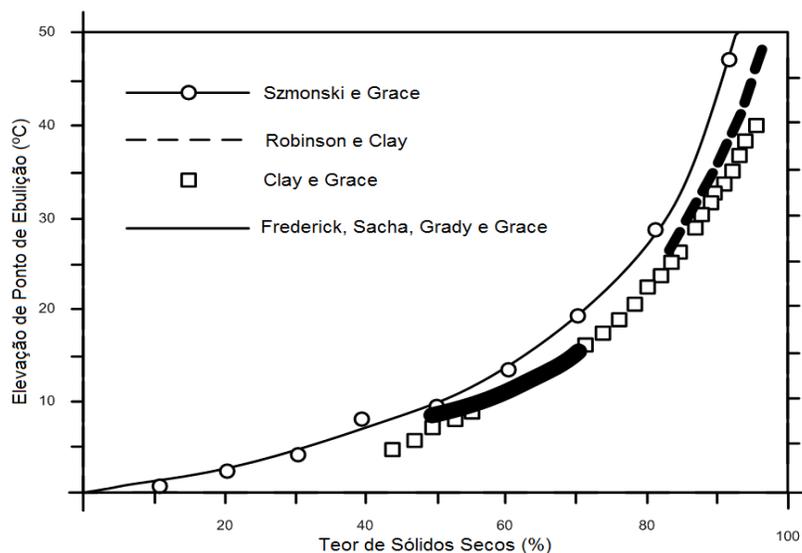


Figura 2.4: Elevação do Ponto de Ebulição (EPE) em função da concentração de sólidos do licor negro. Fonte: Venkatesh et al., 1985.

Em estudos referentes à elevação do ponto de ebulição, Adams *et al.* (1991) propôs uma forma de cálculo para estimar a EPE a qualquer concentração de sólidos secos. Para a avaliação, a equação (2.4) somente necessita da determinação da EPE na concentração de 50% de sólidos,

$$EPE = EPE_{50} \left(\frac{T_{ss}}{1 - T_{ss}} \right) \quad (2.4)$$

em que, EPE é a elevação do ponto de ebulição, em °C, EPE_{50} é a elevação do ponto de ebulição para o licor com concentrações de sólidos secos de 50 %, em °C e T_{ss} é o teor de sólidos secos dissolvidos no licor, % em massa.

Ainda, segundo Adams *et al.* (1997) verificou que os valores da EPE no teor de sólidos de 50%, EPE_{50} , está na faixa de 10 a 15 °C (18 a 27 °F). Verificou-se, também, que utilizando o EPE_{50} igual a 13,3 °C (24 °F), o valor da EPE apresenta um erro inferior a 20% quando comparado ao valor real.

➤ **Reologia**

A viscosidade é uma propriedade diretamente associada à capacidade de escoamento do fluido, sendo definida como a razão entre as forças cisalhantes aplicadas ao fluido, e a taxa de deformação que o fluido apresenta perante essas forças. A viscosidade do licor negro é uma propriedade de transporte, que é influenciada pela temperatura, concentração de sólidos e pela taxa de cisalhamento aplicada (Ferreira *et al.*, 2003).

Segundo Adams *et al.* (1997), os fluidos nos quais a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de deformação são chamados fluidos newtonianos, como por exemplo, a água. A expressão newtoniana é empregada para classificar todos os fluidos no qual a tensão cisalhante é diretamente proporcional à taxa de deformação.

Sabe-se que o licor negro é alimentado no sistema de evaporação com teor de sólidos de aproximadamente 15%. Nessa concentração a viscosidade aparente tende a ser duas ou três vezes maior que a viscosidade da água à mesma temperatura e o licor negro de eucalipto comporta-se como um fluido newtoniano, com viscosidade constante e com a proporcionalidade entre a tensão de cisalhante aplicada e a taxa de deformação sofrida pelo licor.

Entretanto, segundo Costa *et al.* (1999), em concentrações superiores a 50% de sólidos secos, o licor negro comporta-se como um fluido pseudoplástico, no qual tem-se a redução da sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento aplicada. Entretanto, quando se diminui a tensão cisalhante aplicada ao licor de eucalipto é observado valores de viscosidade diferentes, apesar de a força aplicada ser a mesma da situação anterior. Söderhjelm (1988a) observou esse fenômeno de histerese em alguns licores, sendo constatado em licor proveniente de madeira *hardwood* (eucalipto) e não apresentados em licores *softwood* (pinus).

Cardoso *et al.* (1998) verificaram que os licores provenientes do eucalipto diferem dos licores de pinus principalmente em relação ao comportamento reológico. Essa diferença deve-se a sua cadeia extremamente longa e a elevada massa molecular da cadeia e a alta concentração das moléculas de lignina e polissacarídeos presentes no licor, também verificando que a concentração molar de lignina é maior nos licores de eucalipto, porém com menores massas molares. Assim, concluiu-se que o comportamento reológico do licor negro é determinado segundo o tipo de madeira utilizado no processamento.

Ferreira *et al.* (2003) destaca que além da mudança no comportamento reológico, os altos teores de sólidos presentes no licor negro provocam problemas operacionais no sistema de evaporação, tais como: bombeamento inadequado, entupimento de tubulações, formação de material incrustante e corrosão nas superfícies de troca térmica. Por outro lado, elevadas concentrações de sólidos (superiores a 80,0%) melhoram a eficiência da caldeira, pois reduzem as perdas energéticas na queima do licor negro na fornalha da caldeira de recuperação pois, altos teores de água no licor podem elevar a possibilidade de emissão de gases contendo enxofre e aumentam o consumo de energia, devido ao gasto energético com a evaporação de água.

Costa *et al.* (1999) e Ferreira *et al.* (2003) consideram como sendo técnicas eficazes de redução da viscosidade do licor negro: a adição de sais (como os tiocianatos) e o tratamento térmico.

2.3. Evaporação

A evaporação é a operação unitária definida como a remoção de um determinado solvente de uma solução, tornando essa solução mais concentrada. O princípio dessa concentração é o aquecimento da solução seguido da evaporação do solvente mediante

o emprego de calor. A fonte de calor é sempre indireta, ou seja, não há contato direto entre o fluido de aquecimento e a solução a ser concentrada. O meio de aquecimento mais encontrado nas indústrias é o vapor proveniente das caldeiras (Standiford *et al.*, 1963).

Os sistemas de evaporação são utilizados nos mais diversos tipos de processo, tais como fabricação de produtos químicos, fertilizantes, solventes orgânicos, fabricação de celulose, produtos farmacêuticos, alimentos, entre outros.

➤ **2.3.1. Evaporação Simples Efeito**

Segundo Foust e colaboradores (1982), um evaporador de simples efeito opera em um único estágio, constituído basicamente de um trocador de calor e um dispositivo de separação da fase vapor do líquido em ebulição. A variedade de modelos empregados na indústria de celulose é definida de acordo com as características do escoamento do licor ou da seção de aquecimento, sendo os evaporadores classificados em três tipos: de filme (ascendente e descendente), de circulação natural e de circulação forçada.

➤ **2.3.2. Evaporação Múltiplo Efeito**

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).

A diferença de pressão gerada entre os evaporadores é distribuída segundo um perfil no qual a pressão em cada corpo é maior que a do estágio subsequente, porém menor que a do corpo anterior. Portanto, sob baixa pressão, a temperatura de ebulição do solvente torna-se menor, possibilitando o aproveitamento energético do vapor e a redução do consumo de vapor vivo. Os parâmetros de avaliação da eficiência de uma planta de evaporação são: economia de vapor e capacidade de evaporação (Joye *et al.*, 1987).

A alimentação em um sistema de evaporação múltiplo efeito pode ser realizada de duas formas: em cocorrente e em contracorrente. No esquema de alimentação cocorrente apresentado na Figura 2.5-a, o licor negro fraco é alimentado no primeiro efeito e depois enviado para os próximos corpos. Esse esquema apresenta a vantagem de não necessitar de bombas para transportar o licor de um evaporador para outro, pois o fluido é transportado naturalmente devido ao gradiente de pressão gerado pela planta. Uma das desvantagens desse sistema está na necessidade de efetivar todo o aquecimento da solução no primeiro efeito, dessa maneira, a quantidade de vapor gerado nesse estágio é menor, acarretando uma baixa economia em todo o sistema (Joye *et al.*, 1987).

Por outro lado, na alimentação contracorrente, Figura 2.5-b, o licor negro fraco é injetado no último efeito e é subsequentemente bombeado para o efeito anterior. Este sistema proporciona melhores capacidades de evaporação que o sistema cocorrente, além de apresentar maior economia de vapor devido à alimentação do licor à baixa temperatura. Esse melhor desempenho deve-se também às altas temperaturas a que o licor concentrado é submetido e desse modo os efeitos da viscosidade decorrente da elevação da concentração de sólidos são menos pronunciados. A deficiência deste processo está na necessidade de bombas entre os corpos já que o licor escoar no sentido de acréscimo de pressão (Costa, 2005).

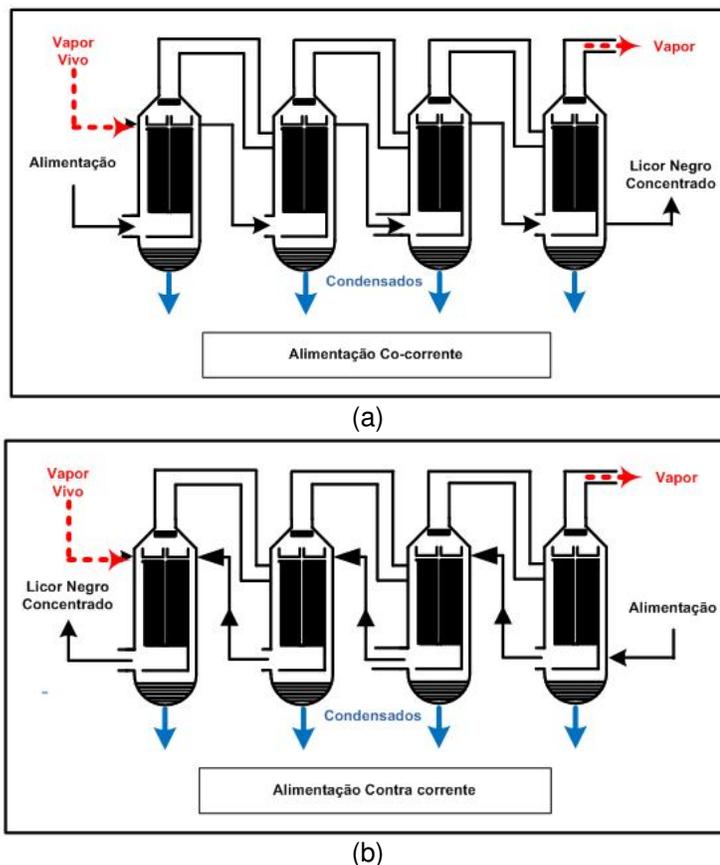


Figura 2.5: Esquema de Alimentação em Sistema de Evaporação Múltiplo Efeito: (a) Cocorrente
(b) Contracorrente

➤ **2.3.3. Descrição de uma Unidade de Evaporação Múltiplo Efeito**

A unidade de evaporação múltiplo efeito tem como objetivo concentrar o licor negro para sua posterior queima nas caldeiras de recuperação química. Esta concentração baseia-se no princípio que o licor fraco recebe calor proveniente da condensação de vapor saturado em contato com as superfícies de troca térmica dos evaporadores, deste modo, o licor negro é aquecido até a sua temperatura de ebulição.

Um exemplo de unidade evaporação múltiplo efeito projetada para a concentração do licor negro tende a ser composta por 6 efeitos e 10 corpos de evaporação. Atualmente, utiliza-se nestes projetos evaporadores do tipo filme descendente (*Falling Film*). Normalmente o 1º efeito de evaporação é composto por quatro corpos de evaporação (denominados 1A, 1B, 1C e 1D) conforme pode ser observado na Figura 2.6.

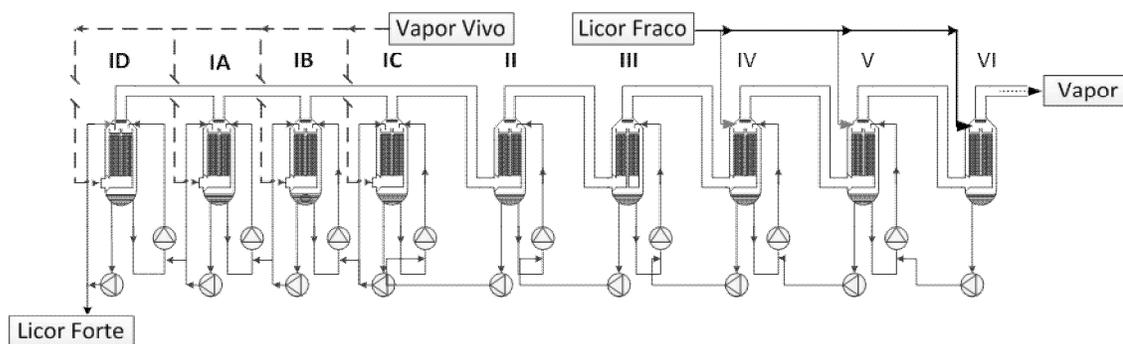


Figura 2.6: Fluxograma Esquemático de uma Unidade de Evaporação Múltiplo Efeito e do Sistema de Operação

A alimentação do vapor vivo dar-se em contracorrente com o licor negro fraco sendo que a alimentação do licor pode ser fracionada ou não, este fracionamento pode ser realizado quando necessário, para evitar a sobrecarga de trabalho em um efeito de evaporação.

O licor negro fraco proveniente do processo de digestão da madeira é alimentado no sistema de evaporação com uma concentração de sólidos secos de aproximadamente 15% e após percorrer todos os evaporadores tem sua concentração elevada. Neste momento o licor é denominado licor concentrado ou forte sendo retirado no 1º efeito e direcionado à caldeira de recuperação. Ressalta-se que objetiva-se elevar a concentração do licor negro ao patamar de aproximadamente 80% de sólidos. Nestas

concentrações obtêm-se um maior aproveitamento energético proveniente da queima do licor (Frederick *et al.*, 1997).

Nestas concentrações mais elevadas tem-se a alteração do comportamento do licor negro, como por exemplo, o aumento da viscosidade. Observa-se também o princípio do processo de formação de incrustações. Portanto, estes efeitos geram condições de operação mais agressivas que dificultam o processo de evaporação do licor, sendo mais frequentes nos efeitos que recebem o licor mais concentrado.

Sabendo-se destes problemas, utiliza-se de uma lógica de funcionamento para reduzir os problemas operacionais (no primeiro efeito) ocasionados pela elevação da concentração do licor negro. Esta lógica baseada na alternância dos corpos de evaporação permite ao sistema operar com apenas três corpos (evaporadores) enquanto um quarto evaporador encontra-se isolado para lavagem ou manutenção, desta forma, produzindo continuamente o licor negro concentrado.

Sendo que, ao fim de um determinado período de tempo alternam-se os corpos que estão em funcionamento de modo a proporcionar a limpeza (lavagem) do evaporador que apresentar menor eficiência. Realiza-se esta limpeza para remoção dos sais, principalmente burqueíta, que por ventura possam ter-se depositado nas paredes do evaporador.

Salienta-se que a lavagem é efetuada normalmente com licor negro fraco (aproximadamente 20 m³/h) e o produto desta lavagem é enviado para os últimos efeitos seguindo o fluxo normal de licor.

Durante estes ciclos de funcionamento os corpos se alternam no desempenho das seguintes funções: receber o licor proveniente do 2º efeito, desempenhar a função

de intermediário na passagem do licor pelo primeiro efeito e finalizar a concentração do licor no sistema de evaporação.

As unidades de evaporação mais antigas, direcionadas à produção de celulose pelo processo *Kraft*, utilizam estas alternâncias de funções para limpeza dos corpos sendo esta alternância baseada em uma premissa temporal, isto é, o sistema é lavado periodicamente e não utilizando para a determinação do momento de lavagem parâmetros de eficiência.

2.4. A transferência de calor em um corpo de evaporação

Uma parte essencial para a análise de um corpo de evaporação é a determinação do coeficiente global de transferência de calor, nos quais os equacionamentos apresentados foram descritos baseados no trabalho de Kreith e colaboradores (2003). A taxa de transferência de calor nos evaporadores foi definida em convenção como sendo diretamente proporcional ao coeficiente global de transferência de calor, à área de troca térmica e à diferença de temperatura entre os fluidos, como pode ser observado na Equação 2.5:

$$q = U A \Delta T \quad (2.5)$$

na qual q é a quantidade de calor transferido, A é a área de troca térmica, U é o coeficiente global de transferência de calor e ΔT é a diferença de temperatura. No processo de transferência de calor nos evaporadores ocorre a passagem de calor de um fluido calefator para a solução evaporante, através de uma superfície divisória. Aplica-se então o conceito de resistência em série à passagem deste calor. O coeficiente global de transferência de calor (U) é inversamente proporcional ao somatório das resistências à transferência de calor, podendo ser expresso pela Equação 2.6. (Incropera *et al.*, 2003).

$$U = \frac{1}{\sum R} \quad (2.6)$$

em que $\sum R$ é o somatório das resistências à transferência de calor e substituindo esse termo na Equação 2.5, tem-se a Equação 2.7:

$$q = \frac{A\Delta T}{R_c + R_w + R_s + R_L} \quad (2.7)$$

em que:

R_c : corresponde a resistência oferecida pelo filme de água condensada no lado vapor;

R_w : a resistência oferecida pela superfície metálica de aquecimento

R_s : a resistência oferecida pelas incrustações de sólidos depositados no lado do licor;

R_L : a resistência oferecida pelo filme de licor.

A Figura 2.7 apresenta as resistências à transferência de calor através de uma superfície de aquecimento de um evaporador.

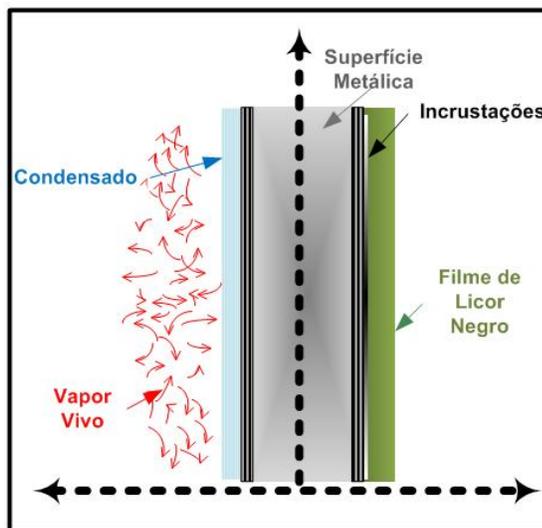


Figura 2.7: Resistências à transferência de calor através de uma superfície de aquecimento de um evaporador. Fonte: Incropera *et al.*, 2003.

A Tabela 2.6 fornece os valores típicos de cada resistência à transferência de calor para evaporadores que concentram o licor negro. É importante ressaltar que a resistência oferecida ao filme de licor (R_L) é influenciada pelo regime de escoamento e as propriedades físico-químicas do licor.

A partir da Tabela 2.6 é possível observar que as resistências que contribuem para a elevação da resistência à transferência de calor são as resistências do filme de licor. Essas resistências são comumente conhecidas como incrustações. Sendo um dos principais problemas operacionais observados na concentração do licor negro.

Tabela 2.6: Valores Típicos de resistência à transferência de calor encontrados em evaporadores que concentram licor negro.

Resistências	Faixa de valores típicos	
	$\frac{\text{BTU}}{\text{ft}^2 \text{ h } ^\circ\text{F}}$	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{°C}}$
Filme de Licor	0,0014 – 0,01	0,00025 – 0,002
Depósitos (lado do licor)	0,0001 – 0,01	0,00002 – 0,002
Parede da superfície de aquecimento²	0,0006	0,0001
Depósito (lado do vapor)	0,0001 – 0,001	0,00002 – 0,0002
Filme de condensado	0,0006 – 0,001	0,0001 – 0,0002
Resistência Total	0,0028 – 0,020	0,005 – 0,0035

Fonte: Costa, 2005.

² A parede da superfície de aquecimento apresenta valor de resistência à transferência de calor fixo, visto que, considera-se que na produção de celulose *Kraft*, a unidade de evaporação múltiplo efeito, o fluido calefator somente vapor de água.

2.6. Precipitação e Formação de Incrustação

A deposição de material incrustante na superfície de transferência de calor de evaporadores, devido à precipitação de sais contidos no licor negro, é um problema crônico enfrentado pela maioria das fábricas de celulose. Nessa etapa dessa revisão, é apresentado um breve estudo sobre o comportamento desses sais, baseando-se nos trabalhos de Adams *et al.* (1997); Adams (2001); Frederick *et al.* (1997).

➤ **Influência da Solubilidade nas Propriedades das Soluções**

Para compreensão do comportamento do licor negro na unidade de recuperação química descrito anteriormente é necessário o conhecimento das propriedades da solução, para o desenvolvimento, projeto e o controle de alguns dos processos. Este item apresenta informações sobre propriedades das soluções e relaciona essas propriedades com o licor negro que é o alvo do presente trabalho.

Solução é uma mistura de duas ou mais espécies que formam uma simples fase homogênea, normalmente líquida, entretanto, podendo conter sólidos ou gases. Tipicamente, o termo solução passou a significar uma solução líquida consistindo de um solvente líquido, e um ou mais solutos, que são sólidos, nas condições de interesse (Myerson *et al.*, 2002).

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). 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 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).

A solubilidade dos componentes inorgânicos em um solvente particular é parte do comportamento da fase do sistema. Esses sistemas demonstram uma propriedade comum dos sólidos inorgânicos, a formação de hidratos, que são complexos formados de acordo com a quantidade de água presente (Mullin, 2001).

O produto da solubilidade é a constante de equilíbrio para a dissociação de um sal sólido, liberando os seus íons constituintes em soluções. Esse princípio permite cálculos simples para o efeito de outras espécies na solubilidade de dada substância e pode ser usado para determinar qual espécie irá precipitar em uma mistura de eletrólitos. Um resultado simples aplicado ao princípio do produto da solubilidade é o efeito do íon comum. Esse efeito é causado pela adição de uma espécie iônica que tem um íon em comum com a espécie de interesse. Desde que a solubilidade de uma espécie é dada pelo produto de uma concentração dos seus íons, quando ocorre a precipitação de alguma determinada espécie, a concentração de um determinado íon comum reduz, gerando um desequilíbrio no sistema. Para minimizar os efeitos causados por esse desequilíbrio, ocorre a precipitação de outras espécies, reduzindo a presença de íons dissociados, ou seja, a solubilidade desses sais no sistema reduz e tem-se a formação de precipitados (Harris, 2008).

Ainda segundo Harris (2008), outro uso do produto da solubilidade é a determinação, na mistura de matérias ligeiramente solúveis do material provável de precipitar. Esta determinação é realizada com base na concentração de todos os íons e calculando seus produtos em todas possíveis combinações. Eles são em seguida comparados com os produtos da solubilidade que já devem ser conhecidos. Isso é útil

em situações onde a formação de incrustações é de interesse ou na determinação do comportamento de misturas ligeiramente solúveis.

O princípio do produto da solubilidade possui limitações, para altas concentrações de solutos, interações elétricas, formação de complexos e soluções não ideais, não faz predição do efeito da espécie iônica na solubilidade da outra espécie iônica muito mais complicada.

Como na regra geral, a solubilidade da maioria dos sais inorgânicos em água é avaliada como uma função da temperatura, mas uma dificuldade é a determinação do efeito de outra espécie química na solubilidade deste sal. Em um sistema contendo um grande número de espécies químicas tem-se uma maior dificuldade para determinar a solubilidade, nessa situação Zemaitis *et al.* (1986) apresentaram duas alternativas para calcular a solubilidade:

- **1º Alternativa:** A medição da solubilidade para condições e composição de interesse. Essa medição é obtida experimentalmente considerando soluções contendo os sais de interesse, tendo como parâmetros de avaliação a concentração desses sais em função da composição química do sistema (presença de íon comum, composição do sistema em estudo) e propriedades físicas (condutividade elétrica, temperatura, massa específica). Um problema apresentado por essa metodologia é a dificuldade de interpretar os resultados experimentais obtidos em sistema altamente complexos (exemplo, o licor negro que é um sistema aquoso que apresenta frações orgânicas e inorgânicas altamente complexas).

- **2º Alternativa:** O cálculo da solubilidade a partir de informações termodinâmicas, avaliando o componente puro em solução. Esse é o método mais utilizado devido ao grande número de informações termodinâmicas disponíveis na literatura sobre diversas espécies químicas. Infelizmente muitos sistemas de interesse

incluem espécies que formam complexos, intermediários e espécies indissociáveis em água, isto eleva a complexidade do cálculo de solubilidade por causa do grande número de espécies possíveis. Além disso, misturas com muitas espécies frequentemente incluem um grande número de espécies que podem precipitar.

➤ **Solubilidade Limite**

A fração inorgânica do licor negro consiste principalmente de sais de sódio e quantidades menores de sais de potássio, cálcio, magnésio, alumínio, silício, ferro e outros. Hendrick *et al.* (1992); Rosier (1997); Adams (2001); Frederick *et al.* (2004); Soemardji *et al.* (2004) e colaboradores identificaram que a solubilidade dos sais de sódio e potássio são superiores aos demais componentes inorgânicos no licor, sendo que, os sais de sódio estão completamente dissolvidos na porção aquosa do licor negro em concentrações de sólidos secos inferiores a 50%, todavia, em concentrações superiores a 50%, esses sais têm tendência a precipitar.

O estudo pioneiro sobre precipitações de sais durante o processamento do licor negro *Kraft* foi realizado por Grace (1976), onde o autor observou que ao atingir uma determinada concentração de sólidos, alguns sais contidos no licor negro precipitavam. No seu trabalho Adams *et al.* (1997) estudaram os possíveis limites de solubilidade dos sais contido no licor.

Considerando o processo de concentração do licor negro, o surgimento de deposições e incrustações em plantas de evaporação é mais pronunciado no primeiro e segundo efeitos do sistema de evaporação, tendo como consequência a redução dos coeficientes globais de transferência de calor nos corpos de evaporação destes efeitos. Deste fato, resulta a necessidade de aumento da quantidade de vapor na planta e/ou a diminuição da capacidade de evaporação do sistema (Venkatesh *et al.*, 1985).

Em trabalhos posteriores, Adams (2001) e Severtson *et al.* (1999), sobre plantas de evaporação de licor negro, foram observadas que deposições e incrustações podem apresentar-se de duas maneiras: (i) deposições e incrustações solúveis dos compostos contendo sódio, tais como carbonato de sódio formando a incrustação denominada burqueíta ($2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$) e incrustações insolúveis; (ii) as deposições e incrustações insolúveis formadas por compostos contendo cálcio, magnésio, sílica e alumínio.

➤ **Formação de Incrustações.**

➤ **Sais Solúveis**

Para entender o comportamento da burqueíta é necessário conhecer o comportamento dos sais que a compõem, informações sobre a solubilidade dos sais de carbonato de sódio (Na_2CO_3) de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e de burqueíta ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$), para um intervalo de temperatura de 50°C a 250°C , em água, são apresentadas na Figura 2.8.

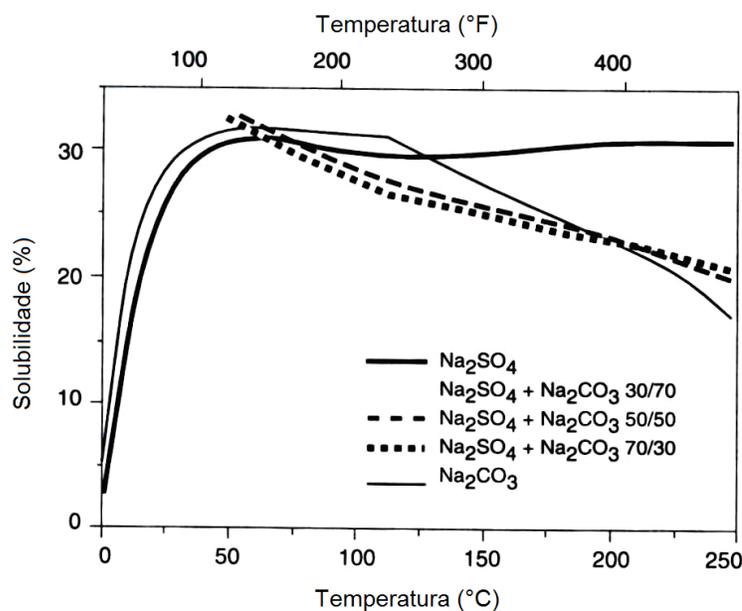


Figura 2.8: Solubilidade de sulfato de sódio e carbonato de sódio em água (Fonte: Adams *et al.*, 1997).

A partir da Figura 2.8 é possível observar a queda da solubilidade dos sais de sódio com a elevação da temperatura (entre 100 °C e 150°C). Considerando as condições operacionais dos evaporadores (temperaturas entre 60 °C e 150 °C), tem-se a queda da solubilidade dos sais de sódio. Esta queda é mais expressiva quando se têm frações de sulfato e carbonato de sódio ($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$), nas proporções de entre 30/70 e 70/30. É importante ressaltar que esses sais formam o sal duplo denominado burqueíta, que é o precursor do processo de incrustação (Hendrick *et al.*, 1992).

Como citado anteriormente, a inversão da solubilidade é notada em concentrações superiores a 50% de sólidos secos. Com o intuito de estimar esse limite de solubilidade, Grace (1976) apresentou uma equação matemática (Equação 2.8), capaz de determinar o limite de solubilidade do licor.

$$CS = \frac{1}{[1 + 6,18 * (\text{Na}_{\text{total}})^{0,365} * (\text{Na}_2\text{SO}_4)^{0,323} * (\text{Na}_2\text{CO}_3)^{0,131}]}$$
 (2.8)

Em que CS é ponto crítico de sólidos, Na_{total} é a concentração total de sódio presente no licor negro, Na_2SO_4 é a concentração de sulfato de sódio e Na_2CO_3 é a concentração de carbonato de sódio. É observado que a equação é função do teor de sais de sódio. Isto é esperado, visto que esses sais precipitam entre 45% e 65%. Essa equação permite prever o princípio do processo de precipitação dos sais de sódio, entretanto, é muito complexo prever a composição do material depositado, a influência dos demais sais na solubilidade e as características dessa deposição, devido às alterações da composição dos sais de sódio dissolvidos no licor (Adams, 2001).

A Figura 2.9 apresenta os teores de sólidos secos nos quais a burqueíta ($2\text{Na}_2\text{SO}_4.\text{Na}_2\text{CO}_3$) começa a precipitar, quando o licor negro é concentrado na faixa de temperatura entre 100 °C e 140 °C. As curvas apresentadas são parametrizadas no teor total de sódio presente nos sólidos do licor de pinus, que estão entre 17% e 21%. O

valor da soma das concentrações de Na_2SO_4 e Na_2CO_3 está entre 8% e 16% em base seca no licor negro indicando que a precipitação de $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ inicia próximo a 50% de sólidos (Adams *et al.*, 1997).

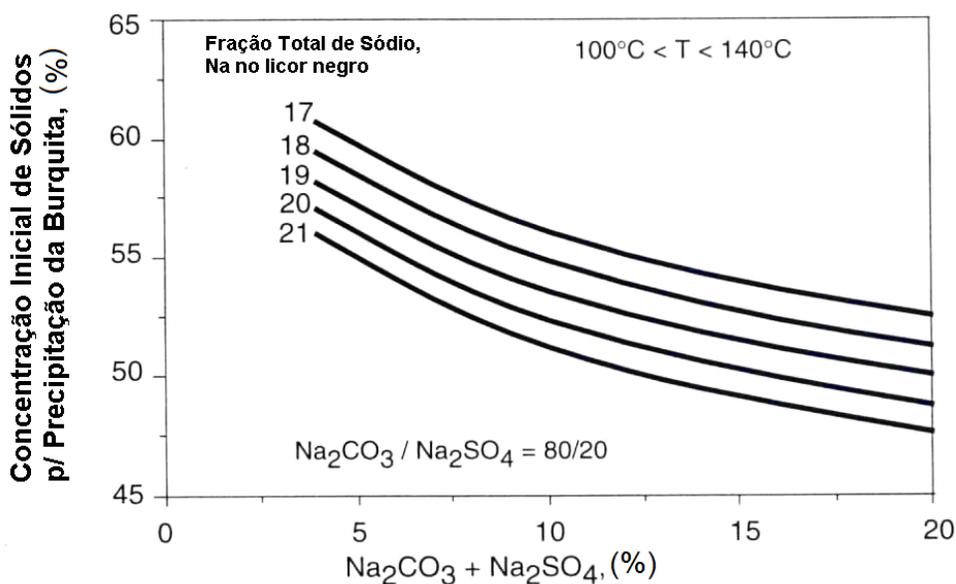


Figura 2.9: Efeito do $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ e fração total do sódio na precipitação da burqueíta.

Fonte: Adams *et al.*, 1997

➤ **Sais Insolúveis.**

Adams *et al.* (1997) concluíram que em teores de sólidos superiores a 75%, tem-se a precipitação de outros sais insolúveis, mais especificamente os sais de cálcio que formam complexos com a matéria orgânica dissolvida no licor. Esses complexos apresentam menor estabilidade a temperaturas mais elevadas e decompõem facilmente com o aquecimento, liberando íons cálcio que depositam nas superfícies de troca térmica dos evaporadores. Esta deposição dar-se principalmente através da formação carbonato de cálcio (CaCO_3), que é um sal inorgânico pouco solúvel. Outros sais formados a partir do cálcio, tais como oxalato de cálcio (CaC_2O_4) e sulfato de cálcio (CaSO_4), também são importantes no que diz respeito à formação de incrustações em

evaporadores, porém, desempenham papel secundário, sendo que, a taxa de deposição do carbonato de cálcio é fortemente dependente da temperatura do licor negro, podendo até dobrar com uma elevação de 3°C na temperatura do licor (Severtson *et al.*, 1999).

As fontes de alumínio, cálcio e silício no processo são a madeira, cal virgem e da sílica. A presença destes elementos no processo acarreta na formação de alumínio silicato de sódio, que é uma incrustação muito dura, quando depositada nas superfícies dos tubos dos evaporadores acarreta queda expressiva na capacidade de evaporação do sistema.

2.7. Análise Térmica

A análise térmica é um termo que abrange um conjunto de técnicas que possibilitam a medida de uma propriedade física ou química de uma substância ou dos seus produtos em função da temperatura e/ou do tempo. Ela pode ser utilizada como ferramenta para o estudo de processos como catálises e corrosões, propriedades térmicas e mecânicas como expansão térmica, transformações, transição de fases, determinação da composição estequiométrica e construção de diagrama de fases (Sousa, 1997).

Segundo Silva (2006), as principais técnicas de análise térmica são: a calorimetria exploratória diferencial (DSC), que determina a quantidade de energia absorvida ou liberada por uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo; a análise térmica diferencial (DTA), que mede a diferença de temperatura entre a amostra de referência, quando ambas são submetidas a um programa de temperatura controlada; a termogravimetria (TG), que monitora a mudança na massa de uma substância em função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura; a termomecânica (TMA), na qual mudanças nas propriedades mecânicas são medidas em função da temperatura e/ou tempo; a análise

dinâmico-mecânica (DMA), na qual o módulo dinâmico ou de amortecimento de uma substância é medido sobre condições de carga oscilatória em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (Mullin, 2001). A seguir, será apresentada uma breve revisão sobre as técnicas termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) visto que o presente trabalho utiliza as técnicas para atingir o objetivo de compreender o processo de formação das incrustações, assim como avaliar a possibilidade do uso das mesmas como metodologia alternativa para a determinação de teor de sólidos no licor negro de eucalipto.

➤ **Termogravimetria**

A técnica termogravimetria tem base na obtenção de uma curva que registra a variação de massa da amostra analisada em função da temperatura e/ou tempo. Essa variação é definida, a partir da relação da perda de massa em função de uma taxa de aquecimento constante. A técnica possibilita obter a temperatura do início da decomposição de uma amostra, a temperatura em que ocorre a taxa máxima de decomposição, além da quantidade e porcentagem de massa que a amostra perdeu durante o aquecimento. Estes dados são apresentados por meio de uma curva (denominada curva TG), cujo formato pode variar dependendo do instrumento utilizado, da razão de aquecimento, do tamanho e formato da amostra.

As áreas de aplicação de TG incluem a determinação de pureza, de teores de umidade, de voláteis e de resíduos, da composição de blendas e copolímeros, da estabilidade térmica do material, da eficiência de retardantes de chama e antioxidantes, da cinética de reações, entre outras.

Atualmente tem-se ampliado as possibilidades de uso da TG, principalmente no estudo e determinação da estabilidade térmica de compostos inorgânicos. No setor de produção de celulose e papel o uso da termogravimetria é muito diversificado, com análises da combustão e carbonização da madeira (Resende, 1995), caracterização das fibras de celulose (Souza, 2010) e determinação das propriedades térmicas da polpa de celulose (Bonzanini, 2006). As possibilidades de uso da técnica TG também foram ampliadas ao segmento de cosméticos, com a determinação da solubilidade de matéria prima (Silva *et al.*, 2007) e ao segmento farmacêutico com a determinação da solubilidade de sólidos no desenvolvimento de novos compostos (Oliveira *et al.*, 2011).

➤ **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

A DSC é usada para investigar as propriedades térmicas de materiais orgânicos e inorgânicos. Ela fornece informações quantitativas sobre estas mudanças térmicas incluindo a taxa de transmissão de calor, sendo as propriedades térmicas básicas de um material descritas pela dependência de sua entalpia com a temperatura.

As análises com DSC podem ser realizadas em condições isotérmicas ou com a variação da temperatura com o tempo, fornecendo informações quantitativas sobre capacidade calorífica, taxa de transmissão de calor e mudanças entálpicas (Gulke, 1994).

Na técnica de DSC utiliza-se um calorímetro do tipo isotérmico contendo dois suportes de amostra, um para a amostra desconhecida e outro para a amostra de referência, que pode ser um padrão conhecido ou simplesmente a célula vazia (porta amostra). Quando o par termoelétrico registra uma voltagem, uma quantidade de energia é enviada à amostra mais fria para equilibrar a tendência do sistema e manter o equilíbrio térmico. Outro circuito força a temperatura das amostras a subir linearmente

com o tempo. Desta forma, pode-se obter a energia fornecida à amostra desconhecida para compensar um evento endotérmico ou à substância de referência para igualar a energia irradiada pela amostra desconhecida, num evento exotérmico.

Atualmente a técnica da calorimetria exploratória diferencial é usada para investigar propriedades térmicas de uma variedade de materiais e é particularmente empregada para caracterizar materiais orgânicos, inorgânicos, biológicos e poliméricos, sendo o DSC uma das técnicas de análise térmica que mais evoluiu, com aplicações em diversas áreas (Ma *et al.*, 1990; Skoog *et al.*, 1992; Mullin, 2001). Na área de celulose e papel, a técnica DSC é utilizada para determinação e caracterização química de elementos minerais na madeira de eucalipto (Freedo, 1999).

A Figura 2.10 mostra uma curva típica obtida em experimentos de DSC para aquecimento e resfriamento de uma amostra. Nesta figura, é possível detectar os eventos exotérmicos como picos e os endotérmicos como vales. Em temperaturas mais baixas, são observadas pequenas mudanças no fluxo de energia dentro da amostra, em relação à referência, sendo que a curva de fluxo de calor é horizontal. Em DSC, a capacidade calorífica do material muda a curva que exibe uma queda para valores inferiores de fluxo de calor.

É importante ressaltar que na literatura as técnicas de análise térmica DSC e TG já foram utilizadas para determinar a composição e estabilidade térmica da lignina (Lu *et al.*, 1997; Santos *et al.*, 1999; Ramos, 2001), mas não foi encontrada nenhuma menção do uso das técnicas termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial para determinação de teor de sólidos no licor negro. Como apresentado, o princípio termoanalítico das técnicas sinaliza para um possível uso para determinação e caracterização da composição química de matérias primas. Com base nessa possibilidade e na ausência de informação sobre essa possível utilização, o presente

trabalho tem em sua metodologia uma etapa que propõe a avaliação do uso dessa metodologia para determinação de sólidos no licor negro.

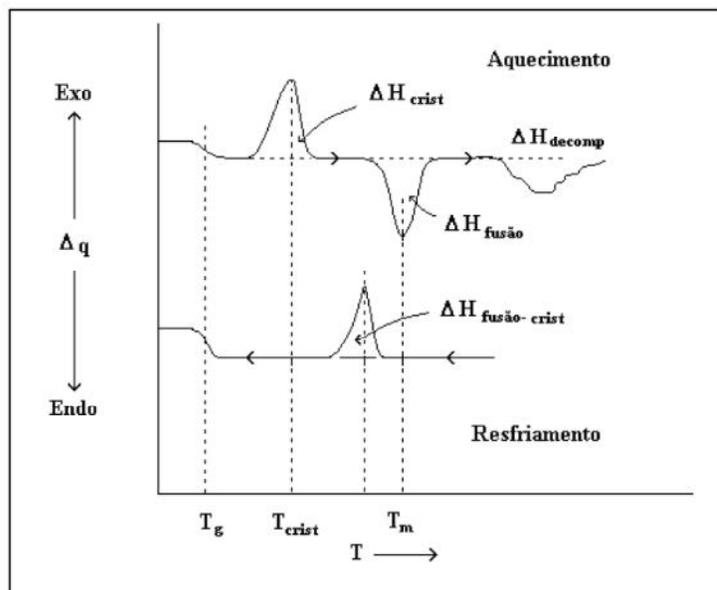


Figura 2.10: Exemplo típico de curva de um experimento de DSC.

Fonte: Filho, 2005

Também é importante enfatizar que o capítulo de revisão que se finaliza, tem o objetivo de referenciar e apresentar informações atualizadas presentes na literatura, sobre os assuntos que são de suma importância para o desenvolvimento dessa pesquisa. Na totalidade, os tópicos apresentados nessa revisão são diretamente abordados na metodologia que será apresentada na próxima etapa desse trabalho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A introdução e revisão bibliográfica permitiram demonstrar o panorama do setor de celulose e papel e os constantes problemas ocasionados por incrustações no sistema de evaporação, prejudicando o aumento da produtividade das unidades fabris. Ainda, com base na revisão bibliográfica, observou-se a dificuldade de obter literatura sobre licor negro proveniente do eucalipto. Com base nesse panorama foi desenvolvida a metodologia aplicada neste trabalho e dividida em cinco etapas distintas que permitem a compreensão e análise do problema. São elas:

- **1º Etapa:** Caracterização físico-química do licor negro de eucalipto;
- **2º Etapa:** Equacionamento da predição do sulfato de sódio a partir das propriedades físico-químicas obtidas experimentalmente;
- **3º Etapa:** Investigação da possibilidade de uso de termoanálise TG e DSC como metodologias alternativas para a determinação do teor de sólidos secos;
- **4º Etapa:** Equacionamento da solubilidade do sulfato de sódio (Na_2SO_4), a partir da relação da constante do produto da solubilidade K_{ps} em função do efeito do íon comum, do íon concorrente e das propriedades: massa específica, teor de sólidos e viscosidade;
- **5º Etapa:** Apresentar informações sobre o mecanismo envolvido no processo de formação de incrustações ocasionado pela redução da solubilidade do Na_2SO_4 e as perturbações que a redução da solubilidade promove no sistema.

No decorrer deste capítulo apresentam-se os detalhes de cada uma das etapas empregadas no desenvolvimento do presente trabalho.

3.1. Caracterização Físico-química do Licor Negro de Eucalipto.

O passo inicial realizado foi a caracterização físico-química do licor negro de eucalipto. Essa caracterização englobou dois parâmetros químicos: teor de carbonato de sódio e teor de sulfato de sódio e algumas das propriedades físicas consideradas relevantes, como viscosidade, teor de sólidos e massa específica. Todas as análises foram realizadas segundo as normas técnicas aprovadas pela *Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI*, conforme pode ser observado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Técnicas experimentais utilizadas na determinação dos parâmetros físicos e químicos do licor negro

Propriedade	Parâmetro determinado	Técnicas e equipamentos utilizados	Referências
Propriedades Físicas			
Teor de Sólidos	C_{ss} (massa de sólido seco por massa licor)	Secagem de uma massa conhecida de licor em temperatura controlada (100°C) até massa constante. Balança Digital Metler AB204 ($\pm 10^{-4}$ g)	TAPPI T650 om-09 “Solids Content of Black Liquor” Method
Densidade	ρ_{licor} (densidade do licor em função de C_{ss})	Métodos picnométricos (medida de massa e volume). Balança Digital Metler AB204 ($\pm 10^{-4}$ g) e picnômetros de 25 mL	Costa et al., 1999
Viscosidade	η - viscosidade aparente em função de C_{ss} e T	Medida de viscosidade em diferentes taxas de cisalhamento e temperatura	Costa et al., 1999; Oliveira et al., 2003
Propriedades Químicas			
Teor de Sulfato de Sódio	$M_{Na_2SO_4}$	Determinação indireta por cálculo da massa de sulfato de bário após tratamento físico e químico	“Scandinavian Pulp, Paper and Board – SCAN-N 36:98 (1998)”

Antes de apresentar os procedimentos experimentais para a realização da caracterização físico-química, serão detalhados os procedimentos de coleta, recebimento e armazenamento das amostras utilizadas nessas análises. As informações contidas nessa etapa são de grande importância para a discussão dos resultados provenientes deste tópico.

Enfatizou-se neste trabalho os resultados obtidos para viscosidade. Até o momento, observam-se na literatura poucos trabalhos direcionados a avaliar as mudanças que ocorrem na viscosidade do licor negro durante o processamento. Um trabalho direcionado ao estudo de métodos efetivos de redução da viscosidade do licor negro de eucalipto foram apresentado por Cardoso *et al.* (1998).

Os procedimentos de recebimento de amostras e respectivos procedimentos experimentais utilizados na determinação dos parâmetros químicos e das propriedades físicas serão apresentados posteriormente. É importante ressaltar que os seguintes procedimentos experimentais: determinação do teor de sulfato de sódio; determinação do teor de sólidos totais; massa específica e viscosidade, foram obtidos em parceria com Andreuccetti (2010) que apresentou este resultado assim como as validações dos métodos empregados em sua dissertação de mestrado e publicado na forma de artigo na seção técnica da Revista O Papel, edição nº 12 de 2011 (Andreuccetti *et al*, 2011).

➤ ***Procedimentos de coleta, recebimento e armazenamento de amostra.***

As amostras de licor negro de eucalipto foram fornecidas pela empresa Suzano Papel e Celulose. A seleção dos pontos de coleta de amostras foi realizada por operadores da unidade de recuperação química da própria empresa, por tratar-se de pontos considerados relevantes para obtenção de maiores informações sobre as características físico-químicas.

Os pontos de coleta foram a entrada do licor no sistema de evaporação, a recirculação do 6º efeito, e a saída do 2º efeito. Cada lote de amostras (conjunto de amostras retiradas dos três pontos de coleta) recebidas foram armazenadas em recipientes de plástico de 1 litro e mantidas sob refrigeração a 4 °C para minimização das alterações de suas características. Outro ponto importante para a obtenção de

resultados confiáveis foi a realização das análises dentro da semana de recebimento, para, desta forma, evitar a análise de amostras guardadas por muitos dias que poderiam apresentar alterações em suas características.

➤ **Caracterização química: Determinação do teor de sulfato de sódio.**

Este método permitiu a determinação do teor de sulfato de sódio em licor negro obtido da digestão da madeira pelo processo sulfato. Esta análise foi aprovada pela TAPPI e corresponde ao método gravimétrico norma *TAPPI T625 cm-85 “Analysis of Soda and Sulfate Black Liquor”*.

Procedimento experimental

O princípio da técnica analítica foi baseado no tratamento termoquímico da amostra sendo o procedimento dividido em três etapas que serão descritas posteriormente.

A primeira etapa do procedimento experimental utilizou-se um ácido forte concentrado e em excesso conjunto com tratamento térmico (aquecimento) para degradação da matéria orgânica presente na amostra de licor negro. Seguido de separação de fases por decantação e filtração para a completa separação das fases.

A segunda etapa consistiu da neutralização da solução com o uso de uma base forte concentrada e posterior adição do cloreto de bário (BaCl_2). A altas temperaturas este cloreto reagiu com o sulfato (SO_4^{2-}) presente na solução formando o sulfato de bário (Ba_2SO_4). Com o auxílio de um cadinho filtrante de porcelana de fina porosidade filtrou-se a solução restando no filtro o sulfato de bário.

A terceira etapa consistiu da secagem do precipitado em uma estufa a 105 °C para reduzir a quantidade de água presente na amostra e posterior queima em forno mufla a 800 °C. A mufla teve duas funções distintas; queimar toda a matéria orgânica residual e fundir o sulfato de bário, formando as cinzas. Devido à propriedade higroscópica do sulfato de bário, o esfriamento foi realizado em um dessecador a temperatura ambiente para evitar a absorção de água e a alteração no resultado. Por fim realizou-se a pesagem e repetiu-se esta etapa durante alguns dias até obter a massa das cinzas constantes.

Conversão de Leitura Experimental em Concentração de Sulfato de Sódio.

Foi necessário realizar os cálculos para cada constituinte em grama/litro e posteriormente converter para o Sistema Internacional de Unidades (kg/m^3).

$$\text{Concentração de Sulfato} = \frac{\text{g de BaSO}_4 \times 1000 \text{ mL/L}}{233,4 \text{ g} \times 25 \text{ mL}} \times 142,1 \text{ g} = \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad (3.1)$$

➤ *Caracterização química: Determinação do teor de carbonato de sódio.*

Este método permitiu a determinação do teor de carbonato de sódio do licor negro baseado na norma *SCAN-N 32:98*. Esta análise foi aprovada pelo “*Central Laboratories of the Pulp, Paper and Board Industries in Denmark, Finland, Norway and Sweden*”. Esta norma é aplicável à determinação do conteúdo de carbonato em licores branco, verde e negro obtidos no processo *Kraft*.

Procedimento experimental

Esta análise foi baseada na norma *SCAN-N 32:98*. Esta norma fornece o desenho da vidraria utilizada, que pode ser observada na Figura 3.1. Ressalta-se que a norma não fornece detalhes específicos sobre as dimensões de cada peça. Por isso, tentou-se entrar em contato com os responsáveis para a obtenção das medidas, porém estas não foram cedidas.

O princípio da técnica analítica foi baseado no tratamento termoquímico da amostra sendo o procedimento dividido em três etapas que serão descritas posteriormente.

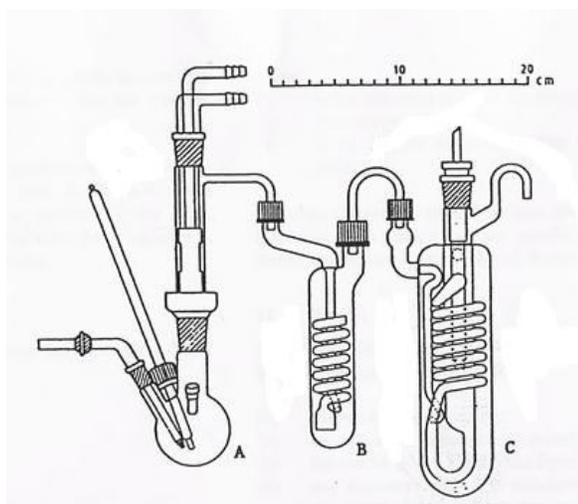


Figura 3.1: Desenho da vidraria para a análise de carbonato (*SCAN-N 32:98*).

Na primeira etapa (etapa A), a amostra de licor negro foi injetada em um balão de fundo redondo contendo ácido forte concentrado (ácido clorídrico) a alta temperatura, pela degradação dos carbonatos (CO_3^{2-}) e sulfatos (SO_4^{2-}) presentes no licor negro que foram decompostos, liberando os gases dióxido de carbono (CO_2 (g)) e sulfetos (S^{2-}). Esses gases liberados são carregados por meio do uso de um gás inerte (nitrogênio) para um frasco de lavagem.

Na segunda etapa (etapa B) utilizou-se um frasco de lavagem (tubo lavador de gás) para evitar que outros gases fossem carreados a célula de condutividade. Para isso, utilizou-se uma solução tampão que evitou a passagem dos sulfetos que foram carreados.

Na terceira etapa (etapa C) o dióxido de carbono era carreado para uma célula de leitura de condutividade elétrica estando esta célula completamente preenchida por uma solução aquosa dissolvida com caráter básico (hidróxido de sódio – $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$) capaz de absorver todas as concentrações de dióxido de carbono ($\text{CO}_{2(\text{g})}$) formando o carbonato de sódio ($\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{s})}$). A geração deste sal inorgânico gerou um decréscimo na condutividade elétrica, utiliza-se uma interface computacional para transferir as leituras obtidas pelo condutivímetro para planilhas do software *Microsoft Excel*[®].

Conversão de Leitura Experimental em Concentração de Carbonato de Sódio.

Em posse dos dados experimentais de condutividade elétrica, foi necessário realizar a conversão da leitura experimental em dados de vazão mássica de carbonato de sódio (kg/m^3).

Devido às características dos gases reais (interações intermoleculares) foi necessária a determinação do fator de correção para o carbonato de sódio. Com o uso deste fator (Equação 3.2) obteve-se a vazão mássica do carbonato (CO_3^{2-}).

$$f = \frac{v_1 c}{b} \quad (3.2)$$

Em que v_1 é o volume da solução padrão de carbonato de sódio (em litros); c é a concentração molar desta solução (em mol/L); b é a variação da condutividade elétrica desta solução (em mS/cm) e f é o fator de correção (em mol.cm/mS).

Em sequência, determinou-se a concentração do carbonato de sódio em kg/m^3 . Esta relação considerou o fator de correção obtido e informações físico-químicas do sistema de interesse (no nosso caso licor negro), conforme é observado na Equação 3.3.

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{a \cdot f}{w} \cdot \rho \cdot \text{MM} \quad (3.3)$$

Na qual a é a variação da condutividade elétrica (em mS/cm) obtida a partir da metodologia experimental de determinação de carbonato de sódio no licor negro; f é o fator de correção (em mol.cm/mS); w é a massa de licor negro utilizada (em kg); ρ é a massa específica do licor negro (em kg/m^3); MM é a massa molar do carbonato de sódio (Na_2CO_3) (em kg/mol) e $T_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ é o teor (concentração) de carbonato de sódio presente no licor negro (em kg/m^3).

➤ **Caracterização Física: Determinação da Massa específica.**

A metodologia para a determinação da massa específica (ρ) do licor negro foi desenvolvida por Costa *et al* (1999). Esta metodologia utiliza-se de um método gravimétrico, picnometria, para determinação da massa específica, baseando-se na alternância entre medidas de massa e volume de amostras líquidas (solução problema) e uma solução de referência (no nosso caso em estudo, água destilada).

Conversão de Leitura Experimental em Valores de Massa específica.

Segundo Perry & Green (1997) para calcular a massa específica necessita-se de calibrar os picnômetros (determinação do volume real dos picnômetros). Obteve-se o

volume real (mL) utilizando como referência a massa específica da água destilada a 20 °C ($\rho = 0,998204$), o cálculo pode ser observado na Equação 3.4.

$$V = \frac{\text{massa da água (g)}}{\text{massa específica da água (g/mL)}} \quad (3.4)$$

Com a calibração determina-se o volume real do picnômetro e na sequência determina-se a massa específica do licor negro na temperatura de referência (temperatura de aproximadamente 20 °C), a partir da relação apresentada na Equação 3.5.

$$\rho = \frac{\text{massa do licor negro (g)}}{\text{volume do picnômetro (mL)}} \quad (3.5)$$

Em sequência as massas específicas obtidas em g/mL eram convertidas para o Sistema Internacional de Unidade (kg/m^3).

➤ **Caracterização Física: Determinação da Viscosidade do Licor Negro.**

A viscosidade do licor negro é uma propriedade de transporte, que é influenciada pela temperatura, concentração de sólidos e pela taxa de cisalhamento aplicada. Os dados experimentais foram obtidos com o auxílio de um viscosímetro rotacional analógico com sistema eletrônico de velocidades da marca *Brookfield* Modelo LV.

Costa *et al.* (1999) definiram em seus trabalhos que o princípio de operação deste viscosímetro baseava-se na medida da deflexão da mola do eixo de rotação quando se aplicava um torque que promovia o movimento rotacional de um sensor de cisalhamento (SDC) imerso no fluido para teste.

Para manter um padrão entre os resultados obtidos para as propriedades físicas investigadas, todas as análises eram realizadas à temperatura de aproximadamente 20 °C. Esse controle era feito com o auxílio de um banho-maria que mantinha a temperatura do sistema constante até a finalização dos experimentos.

Conversão de Leitura Experimental em Viscosidade.

As leituras experimentais de viscosidade eram obtidas em função do % de torque registrado no leitor do equipamento. No Sistema Internacional de Unidades (SI) a viscosidade é expressa em centipoise (cP).

A empresa *Brookfield*, detentora dos direitos do viscosímetro rotacional manual, disponibiliza conjunto com o equipamento a Tabela 3.2 com os fatores de conversão das leituras experimentais em unidades de viscosidade em cP.

Tabela 3.2: Conversão de % torque em unidade de centipoise (cP).

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

Fonte: Manual de instruções de operação Brookfield.

A Equação 3.6 apresenta conversão da leitura experimental de viscosidade (% torque) em SI (centipoise).

Viscosidade em cP (mPa.s) = Leitura Experimental (%torque). Fator de Conversão (3.6)

Para maior exatidão, foi solicitado pelo fabricante que leituras abaixo de 10 % da escala de torque fossem desconsideradas. Isto era sugerido para que a exatidão do equipamento fosse mantida. Ainda segundo o fabricante, todos os viscosímetros analógicos possuem uma exatidão de fundo de escala de ± 1 % para qualquer combinação velocidade/SDC. Não sendo aconselhado, realizar leituras abaixo de 10 % de escala porque o erro potencial na viscosidade era possivelmente um número relativamente grande comparado à leitura do instrumento.

➤ **Caracterização Física: Determinação do Teor de Sólidos Secos.**

A metodologia utilizada para determinação do teor de sólidos em amostras de licor negro é uma norma técnica aprovada pela *Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI*. E disposta no “*Standard Specific Interest Group for this Test Method – TAPPI (T650 om-05)*”.

A metodologia gravimétrica baseava-se na relação de redução de massa de amostra após tratamento térmico controlado (aproximadamente 105 °C) por período de 24 horas, seguido de esfriamento em dessecador e pesagem. O procedimento era repetido até a obtenção da massa constante.

Conversão de Leitura Experimental em Teor de Sólidos Secos

Na Equação 3.7 observa-se a conversão dos valores de massa de sólidos secos (g) em % de sólidos secos.

$$\text{Teor de sólidos (\% massa)} = \frac{m_f \text{ (g)}}{m_i \text{ (g)}} \cdot 100 \% \quad (3.7)$$

Na qual m_i é a massa inicial de licor negro (em gramas); m_f é a massa final de licor negro (em gramas).

Ressalta-se que uma das grandes dificuldades observadas na determinação do teor de sólido no licor negro era o tempo necessário de resposta, uma vez que, o tempo médio de análise era de aproximadamente 36 horas. Visto que, um dos parâmetros de avaliação de eficiência do sistema de evaporação múltiplo efeito é o teor de sólidos do licor negro, o tempo de resposta observado nesta metodologia inviabiliza o seu uso com parâmetro de avaliação de eficiência do sistema de evaporação e qualquer ajustes ou modificações em parâmetros operacionais do processo baseados nessa resposta seriam inviáveis.

Na 3º etapa deste trabalho foi investigado o uso de duas técnicas termoanalíticas como metodologia alternativa na determinação do teor de sólidos presentes no licor negro.

3.2. Equacionamento da predição do sulfato de sódio a partir das propriedades físico-químicas obtidas experimentalmente.

Posterior à validação dos dados obtidos, em especial, os parâmetros teor de sólidos (físico) e o teor de sulfato de sódio (químico) foi proposto um ajuste matemático linear com o auxílio do *Table Curve 2D*. Este ajuste considerava os dois parâmetros citados para investigar a possibilidade de predição de sulfato de sódio a partir da concentração de sólidos do licor negro (Sigmaplot, 2010).

O pressuposto para esta investigação foi o conceito de massa total de soluto. No licor negro espera-se que os sais contidos nesta massa de soluto, em especial os sais de sódio, estejam completamente dissolvidos e que matematicamente, em sistemas ideais, as concentrações de teor de sulfato de sódio elevem-se linearmente em função do teor de sólidos Adams (2001).

O que reforçou a necessidade desta investigação foram os resultados apresentados no trabalho de Adams (2001), que reforçaram o conceito de idealidade, pois se evidenciou que em concentrações de sólidos entre 15 e 45 % todos os sais contidos no licor estavam dissolvidos. Somente em concentrações superiores a 45% de sólidos observava-se o início do processo de precipitação de sais, mais especificamente, iniciava-se a precipitação do sulfato de sódio.

Com base nas informações citadas, passou-se a avaliar a possibilidade de determinação do teor de sulfato de sódio em função do teor de sólidos em concentrações inferiores a 50% de sólidos. Os resultados obtidos foram comparados com o modelo apresentado por Andreuccetti (2010). Neste modelo foram acrescentadas informações sobre as outras propriedades físicas estudadas no presente trabalho: massa específica e viscosidade.

A importância desta etapa deve-se ao fato da necessidade da compreensão da relação entre as propriedades físico-químicas do licor e a solubilidade dos sais nele contidos. Essas informações são de suma importância para entender o mecanismo de formação de incrustações na unidade de evaporação.

3.3. Investigação da Possibilidade de Uso Conjunto das Técnicas Termoanalíticas TG e DSC como Metodologia Alternativa para a Determinação do Teor de Sólidos Secos do Licor Negro.

A determinação do teor de sólidos no licor negro é obtida utilizando-se de uma técnica gravimétrica definida pela *TAPPI* (técnica tradicional). Esta técnica é relativamente simples, entretanto, o tempo médio de análise exigido é de aproximadamente 36 horas. Em processos industriais, respostas experimentais sobre variáveis de processo são cruciais para solução de problemas e manutenção do funcionamento eficiente do sistema.

Uma possível metodologia alternativa para reduzir o tempo de resposta experimental é o uso das técnicas termogravimétricas Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para a determinação do teor de sólidos no licor negro. O primeiro pressuposto para a investigação foram os estudos sobre solubilidade de sais em soluções não ideais que foram apresentados por Mullin (2001) sobre o uso destas técnicas para compreensão dos mecanismos de precipitação e deposição em processo de cristalização industrial.

Em sequência do desenvolvimento do presente trabalho, nesta etapa investigou-se a aplicabilidade das técnicas de termoanálise TG e DSC para determinação do teor de sólidos em amostra de licor negro de eucalipto comparando os resultados obtidos com o método tradicional (norma *TAPPI*), avaliando a exatidão e a reprodutibilidade da metodologia.

➤ **Termogravimetria (TG)**

As curvas TG foram obtidas com o auxílio de um termoanalisador da Shimadzu modelo TGA-2050. As amostras de licor negro ($5.00 \text{ mg} \pm 0.5 \text{ mg}$) foram analisadas na faixa de temperatura compreendida entre $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $250 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de nitrogênio ($55 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e com uso de cadinho de platina. Para a calibração do termoanalisador foi utilizado o oxalato de cálcio monohidratado. Nas curvas TG obtidas eram observadas os efeitos de eventos térmicos ocorridos nas amostras.

Em posse das curvas TG passou-se a caracterizar os eventos observados nas curvas TG com o auxílio do DSC conforme se observa em sequência.

➤ **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As curvas DSC eram obtidas com o auxílio de um termoanalisador da *TA Instruments* modelo DSC-2020. As amostras de licor negro ($2.00 \pm 0.2 \text{ mg}$) foram analisadas na faixa de temperatura compreendida entre $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $250 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de nitrogênio ($70 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) para evitar efeitos oxidativos nas amostras. A calibração dos parâmetros de análise do DSC (temperatura e fluxo de calor) foi utilizada o ponto de fusão e a entalpia de fusão padrão do índio e do zinco. Utilizou-se nestas análises, cadinhos de alumina hermeticamente selados para evitar a difusão de gases que poderiam reagir com a amostra alterando os resultados.

É importante ressaltar que em alguns casos é necessária a realização de furos nas tampas dos cadinhos para potencializar a observação de efeitos oxidativos e neste

caso em especial não foi necessário visto que, esperava-se caracterizar os eventos de redução de massa em atmosfera inerte.

Como as curvas TG apenas determinavam a quantidade de massa extraída da amostra durante a corrida experimental, utilizou-se a técnica DSC para investigar se os efeitos de perda de massa observados nas curvas TG correspondiam principalmente à evaporação de água e não outro material. Somente a partir da confirmação que os eventos caracterizados via DSC correspondiam a extração de água seria possível concluir que os resultados obtidos via TG correspondiam ao teor de sólidos do licor negro. Esta confirmação foi de suma importância para efeito de comparação entre os resultados obtidos via metodologia tradicional e metodologia alternativa.

Com base nas informações sobre a caracterização físico-química do licor negro, relação entre suas propriedades e o conhecimento da elevação do teor de sólidos sobre os sais contidos no licor passou-se a investigar a possibilidade da determinação da solubilidade do sulfato de sódio. Este equacionamento foi o objetivo da etapa apresentada na continuidade deste estudo.

3.4. Equacionamento da Solubilidade do Sulfato de Sódio (Na_2SO_4) Presente no Licor Negro de Eucalipto.

Para o equacionamento da solubilidade do sulfato de sódio (Na_2SO_4), foi considerada a relação da constante do produto da solubilidade K_{ps} 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 neste trabalho.

Ressalta-se que todos os parâmetros considerados neste equacionamento são passíveis de determinação experimental, porém, devido à limitação operacional e de os parâmetros carbonato de sódio e teor de sódio total disponível no licor negro não foram mensurados, sendo utilizadas informações presente na literatura. Os outros parâmetros utilizados no equacionamento foram obtidos experimentalmente conforme descritos do decorrer desta metodologia.

O parâmetro teor de carbonato de sódio foi obtido a partir do trabalho de De-Martini (2007) que apresentou uma relação entre os ânions carbonato e sulfato (Equação 3.8) necessária para formação da incrustação denominada burqueíta ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$).



Portanto, com base nos valores experimentais obtidos para o teor de sulfato de sódio, determinou-se o teor de carbonato presente na amostra. Como o produto da solubilidade considera a presença do íon concorrente, expresso em função da fração molar do sódio necessária à formação do Na_2CO_3 estendeu-se esta relação à equação de dissociação do carbonato de sódio. Baseando-se na regra de dissociação, cada mol do carbonato de sódio dissociado originam 2 mols de cátion sódio e 1 mol de ânion carbonato, conforme observado nas Equações 3.9 e 3.10



Definindo os valores do íon concorrente, passou-se a definir a massa total de sódio dissolvido (Na_{TD}). 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 % (m/m). Com base nos resultados apresentados para teor de sólidos secos, foi possível estimar a massa de sódio presente no licor negro em estudo.

Outro parâmetro existente na literatura foi o produto de solubilidade (Kps) que é constante a uma determinada temperatura (Mullin, 2001). Como a matriz estudada era composta de uma grande quantidade de água, foi possível a utilização dos valores de Kps para sulfato de sódio em água. Ainda com base no estudo de caso apresentado por Adams (2001), no qual demonstrou que 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.

Para efeito de cálculo todos os valores obtidos em função da relação quilograma por volume em metros cúbicos (kg/m^3) foram convertidos em mols por litro (mol/L). Em posse dessas informações passou-se a calcular a solubilidade máxima do sulfato de sódio no licor negro.

Para finalizar o presente estudo, passou-se a analisar os efeitos e considerações realizados no decorrer da apresentação destes resultados para tentar compreender o mecanismo de formação das precipitações no licor negro que está na sequência dessa metodologia.

Desse momento, passou-se a calcular a solubilidade máxima do sulfato de sódio no licor negro. Também foi analisado o grau de interferência dos parâmetros citados na solubilidade do sulfato de sódio.

3.5. Apresentação de Informações sobre o Mecanismo Envolvido no Processo de Formação das Primeiras Incrustações.

Com base nos resultados obtidos no decorrer do presente trabalho passou-se a relacionar estas informações com a perspectiva de compreender o princípio do processo de formação das primeiras incrustações nos evaporadores.

Baseou-se esta etapa no princípio da redução da solubilidade do sulfato de sódio e posterior precipitação serem o evento inicial responsável pelo processo de precipitação de outros sais. Em especial, o carbonato de sódio que conjunto com o sulfato de sódio promove a formação da burqueíta.

Também foram avaliados nesta etapa os fatores que determinam as condições de equilíbrio no sistema (variação de pH, variação de temperatura e variação da concentração de reagentes e/ou produtos) e como o sistema reage à perturbação, a fim de admitir o novo equilíbrio (esta reorganização do sistema é conhecida com o *Princípio de Le Chatelier*).

Ressalta-se que nos trabalhos existentes na literatura Hendrick *et al* (1992); Rosier (1997); Adams (2001); Frederick *et al.* (2004); Soemardji *et al.* (2004) existem uma carência de informações sobre os mecanismos envolvidos no processo de formação de incrustações, e os mesmos direcionam seus estudos a avaliação das incrustações, não se encontrando pesquisas direcionadas à compreensão da cinética e termodinâmica envolvida no aparecimento dos primeiros precipitados. Espera-se que os resultados desta investigação preliminar sejam uma contribuição valiosa para futuros trabalhos visando desenvolver metodologias capazes de reduzir os problemas operacionais causados pelas formações de incrustações.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para realização do presente trabalho foram utilizadas amostras de licores provenientes da fábrica da Suzano Papel e Celulose que produz celulose tipo *Kraft* localizada no Brasil e que utiliza em sua produção eucalipto. Os resultados da caracterização físico-química (teor de sulfato de sódio, teor de carbonato de sódio, massa específica; viscosidade; sulfato de sódio e teor de sólidos) foram realizados em parceria com Andreuccetti (2010) que apresentou este resultado assim como, as validações dos métodos empregados em sua dissertação de mestrado e publicado na forma de artigo (Andreuccetti *et al*, 2011).

No presente trabalho não foram apresentados os resultados referentes ao teor de carbonato de sódio. Como citado na metodologia deste trabalho, a técnica experimental apresentada pela “*Central Laboratories of the Pulp, Paper and Board Industries in Denmark, Finland, Norway and Sweden SCAN-N 32:98*” não apresentava informações suficientes para o correto desenvolvimento do procedimento experimental, em especial, o dimensionamento do sistema para a realização dos testes. Deste modo, não foi possível corrigir todos os problemas operacionais referentes a esta análise, portanto, optou-se por não apresentar os dados experimentais obtidos para o carbonato de sódio, visto que não se teve tempo hábil para confirmar a qualidade dos dados obtidos.

Ressalta-se que para a realização das análises térmicas foram utilizadas as mesmas amostras de licor utilizadas na caracterização físico-química. Com esse conjunto de resultados foi investigado o mecanismo de precipitação do sulfato de sódio e o desequilíbrio gerado pela precipitação deste sal. Este desequilíbrio promove a precipitação de outros sais inorgânicos contidos no licor e o desenvolvimento das precipitações que responsáveis pela formação de incrustação.

4.1. Caracterização Físico-química do Licor Negro de Eucalipto.

As amostras de licor negro totalizavam 10 lotes de amostras. Esses lotes foram coletados diretamente da planta industrial e cada lote continha amostras provenientes dos três pontos de coleta, deste modo, cada lote era formado por três amostras com os seguintes teores de sólidos (Tss) e os seguintes pontos de coleta (PC):

- 1º Ponto de Coleta: entrada do licor no sistema de evaporação, denominado licor fraco com teor de sólidos entre 14,0% e 17,0%;
- 2º Ponto de Coleta: recirculação do 6º efeito, denominado licor intermediário com teor de sólidos entre 30,0% e 35,0%;
- 3º Ponto de Coleta: licores de saída do 2º efeito com teor de sólidos entre 48,0% e 50,0%.

Para evitar a oxidação, os licores eram armazenados sob refrigeração a 4 °C, até o momento das análises. A Figura 4.1 apresenta o fluxograma da unidade de evaporação múltiplo efeito e os respectivos pontos de coleta de amostras.

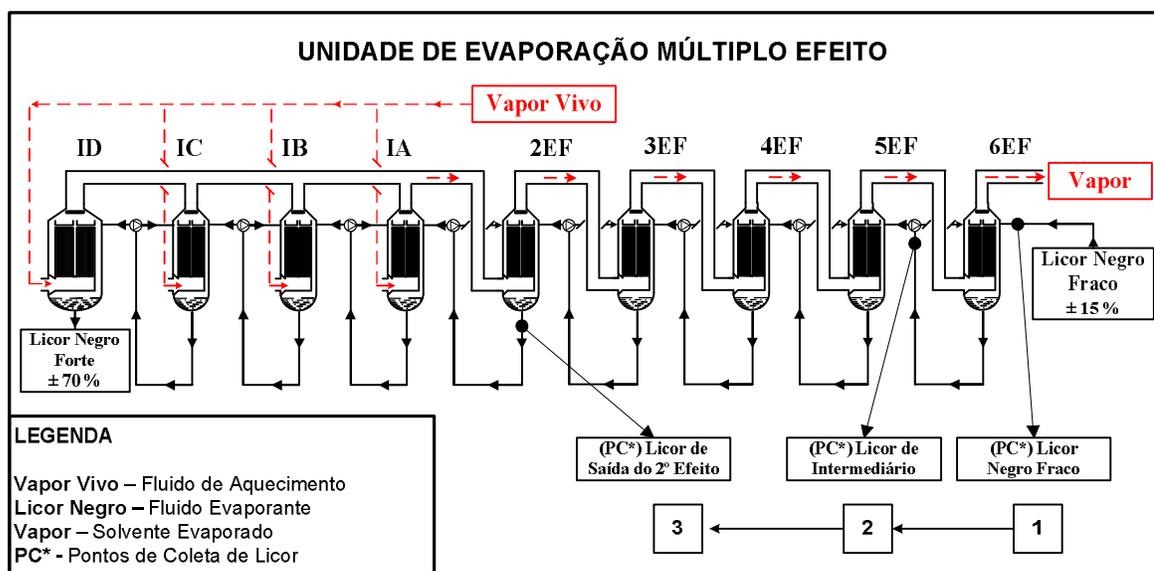


Figura 4.1: Fluxograma representativo de uma unidade de evaporação múltiplo efeito.

Em um primeiro momento a relação entre as propriedades físicas (teor de sólidos secos, teor de sulfato de sódio, massa específica e viscosidade) e o sulfato de sódio foi apresentada considerando os pontos de coleta. Dessa forma, são apresentados nas

Tabela 4.1, Tabela 4.2 e Tabela 4.3 os resultados obtidos e seus respectivos valores médios e seus desvios padrão para os licores fraco, intermediário e licor de saída do 2º efeito que são os referidos pontos de coleta como apresentados na Figura 4.1.

Tabela 4.1: Resultados experimentais das análises físicas e químicas e respectivas médias e desvios padrão do licor negro fraco.

Licor Negro Fraco (LF)				
Lote	Teor de Sólidos (% massa)	Teor de Sulfato (kg/m³)	Massa específica (kg/m³)	Viscosidade η (mPa.s)
1	15,800	2,650	1,084	3,070
2	14,700	2,480	1,079	2,830
3	15,150	2,610	1,081	2,880
4	15,940	2,810	1,088	3,120
5	15,930	2,790	1,090	3,100
6	15,150	2,640	1,090	2,880
7	15,690	2,750	1,090	2,940
8	15,940	3,840	1,090	2,540
9	16,910	4,460	1,130	2,610
10	16,380	3,940	1,110	2,540

Avaliando-se os valores obtidos para o licor negro fraco, considerando que este ponto localiza-se após o processo de digestão (cozimento da madeira), pode-se observar uma constância entre os valores obtidos para cada parâmetro. Este tipo de comportamento demonstra que o processo de digestão da madeira está funcionando de forma contínua e constante, visto que o licor foi coletado em dias diferentes e aleatórios. O bom funcionamento também pode ser evidenciado pelo baixo desvio padrão apresentado nos parâmetros analisados.

Tabela 4.2: Resultados experimentais das análises físicas e químicas e respectivas médias e desvios padrão do licor Intermediário.

Licor Intermediário (LIN)				
Lote	Teor de Sólidos (% massa)	Teor de Sulfato (kg/m³)	Massa específica (kg/m³)	Viscosidade η (mPa.s)
1	23,410	4,260	1,125	86,580
2	26,090	4,840	1,132	105,040
3	23,980	4,520	1,134	89,810
4	25,220	4,810	1,134	98,240
5	23,520	4,310	1,140	86,640
6	23,970	4,400	1,130	88,750
7	24,810	4,620	1,140	91,420
8	31,220	7,910	1,130	508,000
9	34,500	10,080	1,210	627,000
10	31,860	8,730	1,190	514,000

Quando observado os valores obtidos para o licor intermediário pode-se afirmar que no segundo ponto de coleta, que representa o primeiro ponto após o início do processo de evaporação, tem-se uma elevação expressiva na concentração do licor (aproximadamente 58% de elevação), deve-se este acréscimo à elevada diluição do licor negro que reduz os efeitos das propriedades físicas no seu comportamento propiciando uma maior facilidade para extração da água contida no licor.

Ainda segundo a Tabela 4.2 pode-se observar valores de viscosidade dos lotes 08, 09 e 10, muito superiores ao esperado para esta faixa de concentração. Uma possível explicação para esses resultados tão superiores aos obtidos para os outros lotes de licor está no fenômeno de complexação entre a matéria orgânica presente no licor negro e a lignina. A formação dos complexos aumenta o envelhecimento das moléculas de lignina aumentando expressivamente a viscosidade do licor negro. Para confirmar está hipótese é necessário o estudo detalhado do processo de complexação e

da afinidade elétrica dos componentes contidos na matéria orgânica com os grupos funcionais contidos na lignina.

Considerando a coerência entre os resultados obtidos para as amostras provenientes dos lotes em questão (08, 09 e 10) e os demais lotes de amostras, decidiu-se por manter os resultados destes lotes nas análises, porém, excluindo das análises futuras os resultados de viscosidade para o licor intermediário provenientes das amostras 08, 09 e 10.

Tabela 4.3: Resultados experimentais das análises físicas e químicas e respectivas médias e desvios padrão do licor de saída do 2º Efeito.

Licor de Saída do 2º Efeito (L2F)				
Lote	Teor de Sólidos (% massa)	Teor de Sulfato (kg/m³)	Massa específica (kg/m³)	Viscosidade η (mPa.s)
1	40,540	7,410	1,264	1284,000
2	40,320	7,170	1,274	1261,000
3	39,420	6,950	1,204	1170,000
4	41,270	8,670	1,942	1391,000
5	37,970	6,730	1,230	989,000
6	37,520	6,880	1,210	961,000
7	39,050	7,160	1,240	1142,000
8	49,270	13,980	1,190	1782,000
9	49,930	14,830	1,310	1815,000
10	49,120	13,920	1,300	1794,000

Quando avaliados os resultados para os licores coletados na saída do 2º efeito observou-se o contínuo acréscimo nos valores obtidos para as propriedades físicas e o teor de sulfato de sódio, sendo esta elevação devida à maior concentração de sólidos. Também pode ser observado um aumento médio da viscosidade de aproximadamente 1300%, esta elevação deve-se à mudança de comportamento reológico do licor, de fluido Newtoniano para fluido pseudoplástico. Esta elevação da viscosidade gera um

grande problema, visto que, quanto mais viscoso o licor negro maiores são as dificuldades para o bombeamento e transporte do mesmo e acentua os problemas de formação de incrustações visto que, eleva o tempo de residência do licor com as paredes de troca térmica. O elevado tempo de contato entre o licor negro e a parede aquecida propicia a ocorrência de eventos de inversão de solubilidade (Cardoso *et al*, 2006).

Com o auxílio dos resultados experimentais passou-se a tentar compreender e interpretar os efeitos das propriedades físicas do licor negro no comportamento dos sais contidos no licor negro na unidade de evaporação. Em sequência serão apresentados graficamente os valores médios e respectivos desvios padrão para teor de sólidos (Figura 4.2), para teor de sulfato de sódio (Figura 4.3) e viscosidade (Figura 4.4) obtidos experimentalmente.

É importante ressaltar que os pontos 1, 2 e 3 descritos no eixo das coordenadas dos gráficos representam os três pontos de coleta de amostras. Assim, o ponto 1 refere-se ao ponto de coleta do licor negro fraco; o ponto 2 refere-se ao ponto de coleta do licor intermediário e o ponto 3 refere-se ao ponto de coleta do licor negro na saída do 2º efeito de evaporação.

Na Figura 4.2 podem-se observar os valores médios e respectivos desvios padrão para as amostras analisadas. Mediante a análise desta figura verifica-se uma gradativa elevação da concentração de sólidos no licor negro quando analisado a sequência dos pontos 1,2 e 3. Esta elevação era esperada visto que o processo de evaporação tinha a finalidade de redução do teor de água presente no licor negro e conseqüentemente elevar a concentração de sólidos. O mesmo comportamento foi observado com os desvios padrão, esses resultados são reflexos das alterações das propriedades físicas do licor negro ocorridas durante o processo de evaporação (Adams, 2001).

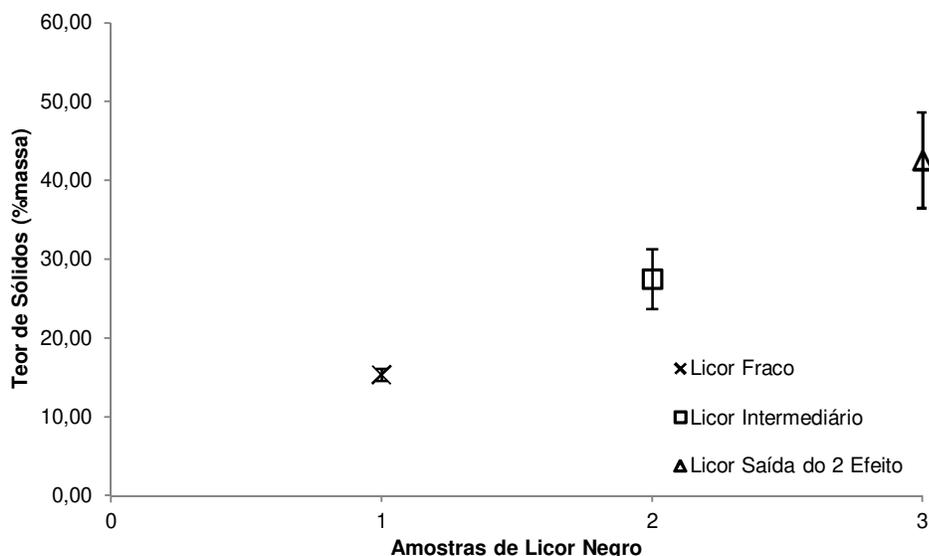


Figura 4.2: Valores médios e desvios padrão dos resultados experimentais da concentração de sólidos secos do licor negro na unidade de evaporação múltiplo efeito.

Quando se analisam as médias obtidas para o teor de sulfato de sódio no licor negro (Figura 4.3), era visível a elevação da concentração, com a redução da massa de água, ao decorrer do processo de evaporação. Entretanto, quando analisado os desvios padrão, observa-se uma elevação expressiva do mesmo. Este elevado desvio padrão era esperado visto que, no ponto 3 (na saída do segundo efeito) têm-se valores de teor de sólidos oscilando entre 35 % e 50 %. Em concentrações de sólidos próximas a 50 % tem-se a precipitação de sulfato de sódio, devido ao início do processo de inversão de solubilidade. Já em concentrações de sólidos próximas a 35 % o sulfato de sódio encontra-se solúvel. Portanto, a coexistência destas duas situações tende a gerar um elevado desvio padrão.

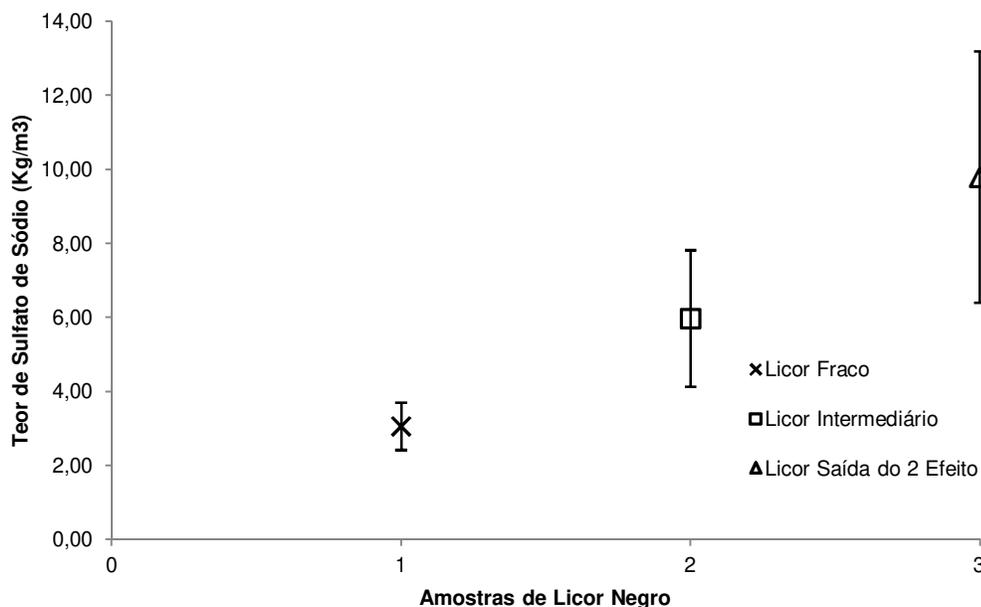


Figura 4.3: Valores médios e desvios padrão dos resultados experimentais para teor de sulfato de sódio no licor negro durante o processamento na unidade de evaporação múltiplo efeito.

Explica-se este resultado considerando as condições de processamento na unidade de evaporação, visto que, o controle do processo tende a ser interligado aos resultados instantâneos enviados pelo sistema, dessa forma, alterações em propriedades físicas e químicas de alimentação são continuamente realizadas de acordo com a necessidade do sistema, a fim de se obter o produto final nas condições desejadas, sendo que, esses tipos de alterações são comuns em ambiente fabril.

Analisando a Figura 4.4 na qual são apresentados os resultados obtidos para viscosidade do licor negro, observa-se a elevação da viscosidade com o decorrer do processamento na unidade de evaporação. Ressalta-se que a viscosidade do licor é determinada pelo teor de sólidos e pela temperatura, então se observa nas amostras de licor do segundo efeito a mudança de comportamento, de fluido Newtoniano em baixas concentrações para pseudoplástico em concentrações elevadas, dificultando o processamento do licor na unidade de recuperação (Costa *et al.*, 1999).

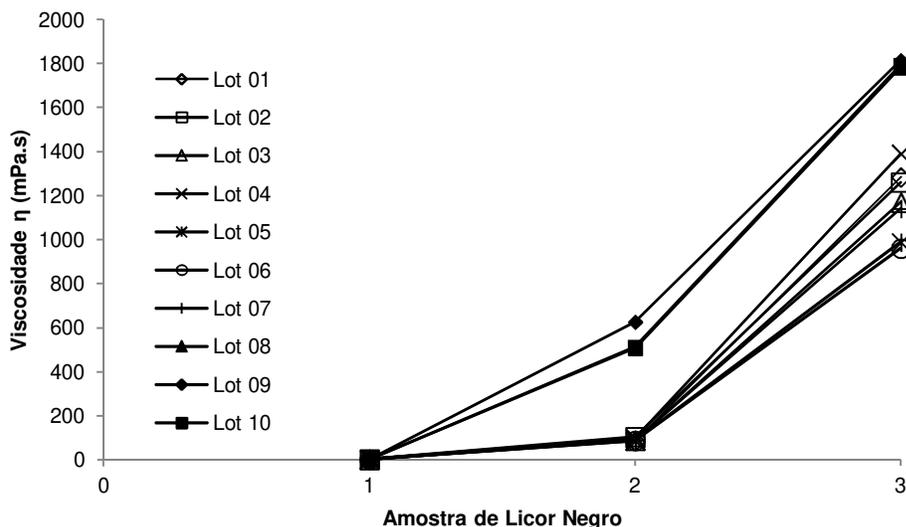


Figura 4.4: Valores obtidos da viscosidade do licor negro na unidade de evaporação múltiplo efeito.

Como dito, a viscosidade é a propriedade associada ao escoamento do fluido. No caso do licor negro, a elevação da viscosidade é um agravante, pois determina o tempo de residência do licor com a superfície de transferência de calor dos evaporadores, podendo dessa forma favorecer o processo de inversão de solubilidade, que acarreta o princípio do processo de formação de incrustação.

A caracterização físico-química do licor negro possibilitou mensurar parâmetros importantes para a compreensão do comportamento do licor negro na unidade de evaporação múltiplo efeito. A partir destes resultados passou-se a avaliar a possibilidade de determinar o teor de sulfato de sódio a partir do teor de sólidos. A importância desta correlação está na possibilidade de determinar o teor de sulfato de sódio nas diversas concentrações dos sólidos, considerando que este sal é o primeiro a precipitar, a determinação do teor deste sal e de sua respectiva solubilidade pode ajudar a determinar o princípio da precipitação dos sais e respectiva formação das incrustações.

4.2. Equacionamento da predição do sulfato de sódio a partir das propriedades físico-químicas obtidas experimentalmente.

Com base nos resultados experimentais obtidos, foi realizada a análise da possibilidade da predição do teor de sulfato de sódio a partir do teor de sólidos secos. Iniciou-se essa etapa, com a alimentação dos dados experimentais no software computacional *Table Curve 2D* para se obter os melhores ajustes matemáticos das 10 amostras analisadas. Deve-se a escolha do software livre *Table Curve 2D* para a realização desta etapa devido à sua interface de fácil uso e boa exatidão. Os ajustes obtidos são apresentados na Tabela 4.4, juntamente com o coeficiente de correlação de cada modelo ajustado..

Tabela 4.4: Resultados obtidos a partir do ajuste matemático realizado com os dados experimentais com auxílio do software computacional *Table Curve 2D* (y = teor de sulfato de sódio em kg/m^3 e x = teor de sólidos secos em %).

Lote	Ajuste	R ²
1	$y = -0,3030 + 0,1910x$	0,9988
2	$y = -0,0980 + 0,1823x$	0,9954
3	$y = 0,0745 + 0,1764x$	0,9925
4	$y = -0,9544 + 0,2324x$	0,9992
5	$y = 0,0351 + 0,1773x$	0,9978
6	$y = -0,1881 + 0,1890x$	0,9994
7	$y = -0,1384 + 0,1879x$	0,9985
8	$y = -1,2332 + 0,3052x$	0,9957
9	$y = -0,8229 + 0,3142x$	0,9999
10	$y = 0,6618 + 0,2107x$	0,9988

Com o auxílio do software obteve-se o modelo linear com os melhores ajustes matemáticos para os 10 lotes de amostra analisadas. Sendo observada uma dependência linear entre a concentração de sulfato de sódio e a concentração de sólidos nos conjuntos de amostras analisados por meio da relação funcional $y = a + bx$. Os ajustes foram feitos numericamente, conforme os algoritmos implementados no software *Table Curve 2D*.

Essa linearidade ocorre visto que, o sulfato de sódio compõe os constituintes dos sólidos totais. Como o processo de evaporação tem a função de concentrar o licor negro a partir da redução do teor de água (solvente), elevando-se o teor de sólidos tem-se respectivamente a elevação do teor dos sais contidos no licor negro. Portanto, pode-se afirmar que a concentração de sulfato de sódio eleva-se linearmente com a elevação do teor de sólidos secos no licor negro *Kraft* de eucalipto.

Para se gerar um modelo representativo visto que, todas as amostras apresentaram uma relação linear, utilizaram-se os valores médios de teor de sulfato e teor de sólidos. Esta equação de regressão para predição do teor de sulfato na faixa de concentração entre 15 – 50 % em massa de sólidos secos e apresentados abaixo:

$$T_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,2166 T_{\text{ss}} - 0,2967 \quad (4.1)$$

na qual $T_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ é o teor de sulfato de sódio (kg/m^3) e T_{ss} é o teor de sólidos secos em (% massa) presente no licor.

Na Figura 4.5 apresentam-se as curvas dos ajustes matemáticos realizados nas amostras em estudo e a equação média que prediz de teor de sulfato de sódio a partir do teor de sólidos secos na faixa de concentração de licor negro inferior a 50% de sólidos.

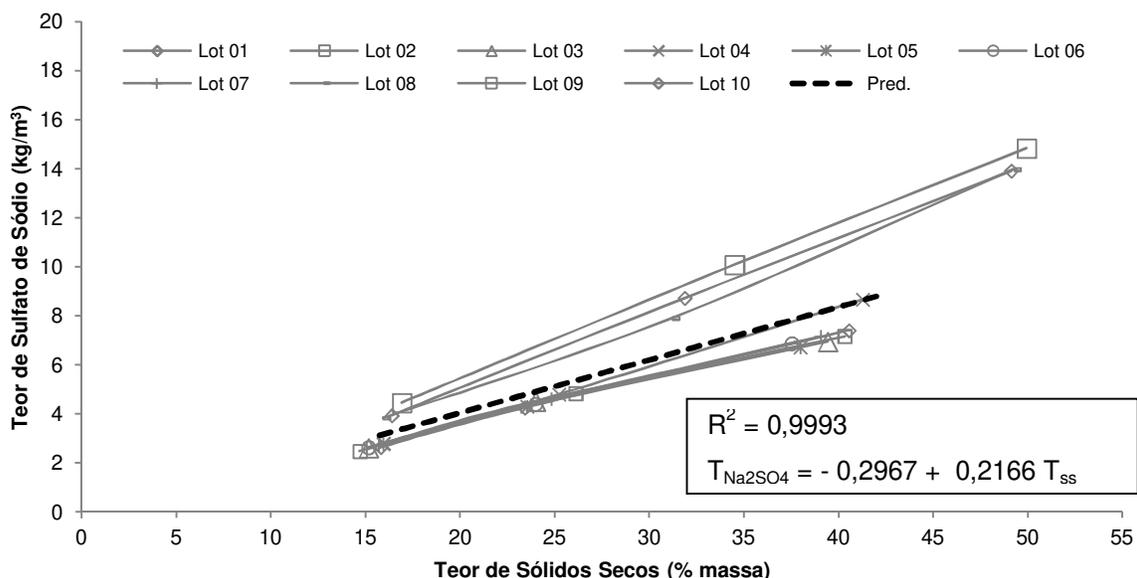


Figura 4.5: Curva representativa da equação de regressão para predição do teor de sulfato de sódio em faixas de concentração inferiores a 50 % em massa de sólidos secos no licor negro Kraft.

Em sua dissertação de mestrado Andreuccetti (2010) apresentou um modelo descrito a partir da Equação 4.2, capaz de prever o teor de sulfato em função das propriedades físicas (massa específica, teor de sólidos e viscosidade).

$$T_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,17577 T_{\text{ss}} + 6,4825 \rho + 0,0006591 \eta - 7,09 \quad (4.2)$$

na qual $T_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ é o teor de sulfato de sódio (kg/m^3), T_{ss} é o teor de sólidos secos (% massa), ρ é a massa específica (kg/m^3) e η é a viscosidade do licor negro (mPa.s).

Para validação da equação de regressão apresentada neste trabalho (Equação 4.1) foram comparados os resultados obtidos experimentalmente para o teor de sulfato de sódio no licor fraco, licor intermediário e licor de saída do segundo efeito e preditos pela correlação desenvolvida no presente trabalho (denominado Modelo Linear) e segundo Andreuccetti (2010). Esta comparação foi realizada para avaliar a possibilidade do uso do modelo apresentado para a predição do sulfato de sódio.

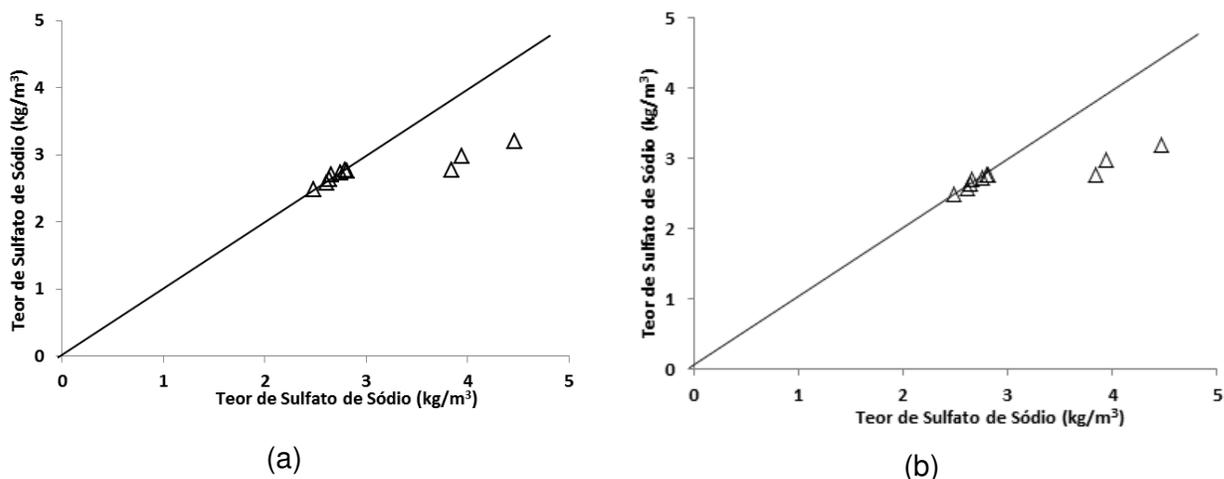


Figura 4.6: Comparativo entre os valores de teor de sólidos para o licor negro fraco (a) Modelo Linear e (b) Andreuccetti (2010)

Comparando os resultados da Figura 4.6, pode-se afirmar que os dois modelos avaliados aproximam-se dos valores obtidos experimentais. Podendo-se afirmar que os modelos possuem uma boa aproximação quando comparados os resultados experimentais. Esta afirmação baseia-se na elevada diluição do licor negro fraco (concentração de sólidos de aproximadamente 15 % massa) que minimiza os efeitos dos sólidos sobre o sistema.

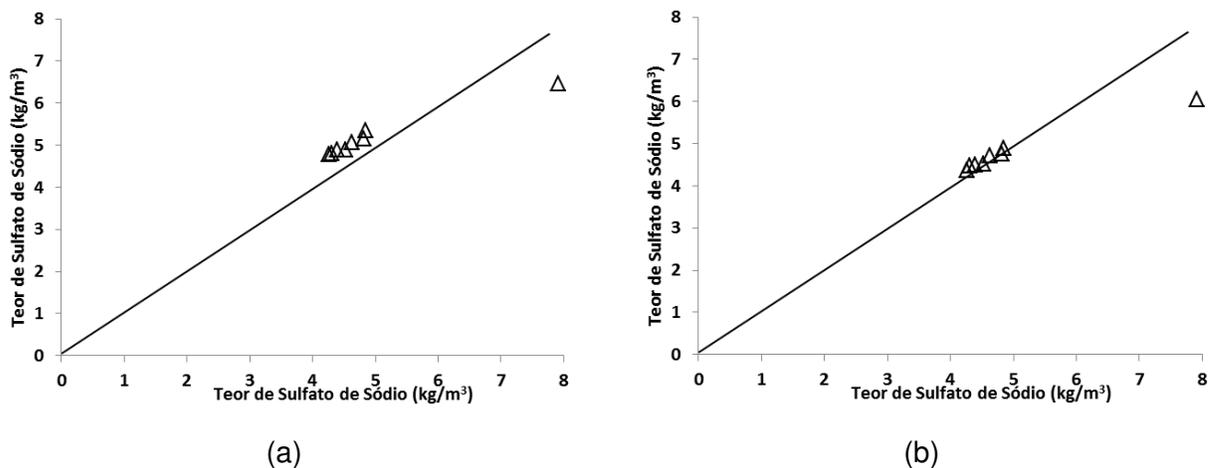


Figura 4.7: Comparativo entre os valores de teor de sólidos para o licor negro intermediário (a) Modelo Linear e (b) Andreuccetti (2010)

Com os resultados apresentados na Figura 4.7 pode-se afirmar que os valores obtidos a partir dos modelos aproximam-se dos resultados experimentais. Comparado a dispersão dos dados observa-se uma boa aproximação entre o modelo predito por Andreuccetti (2010) e os valores reais, uma possível explicação para esta rigidez deve-se ao fato do modelo ser ajustado somente ao parâmetro teor de sólidos e não considerar os demais parâmetros físicos do licor.

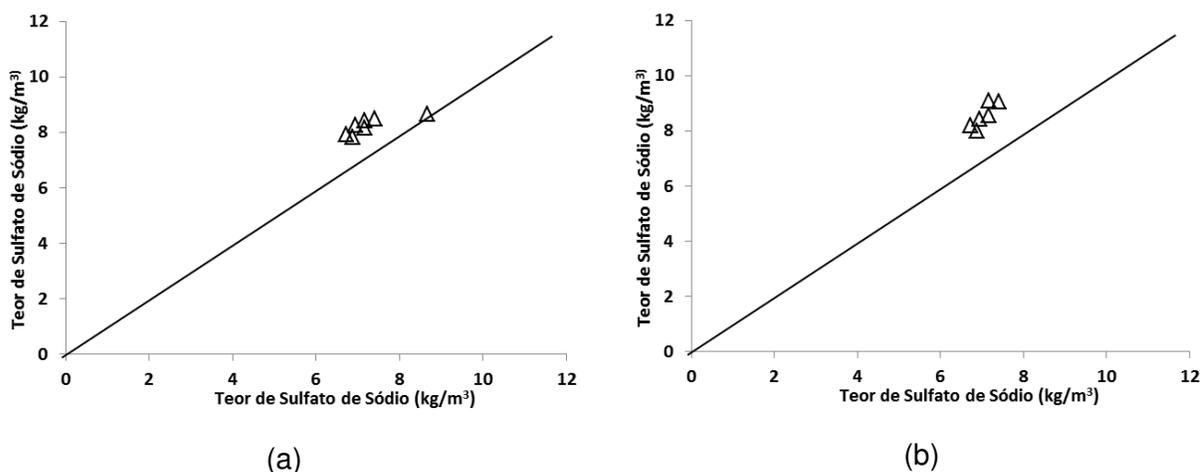


Figura 4.8: Comparativo entre os valores de teor de sólidos para o licor de saída do 2º Efeito (a) Modelo Linear e (b) Andreuccetti (2010)

Comparando os resultados apresentados na Figura 4.8 pode-se afirmar que o modelo linear (modelo desenvolvido neste trabalho) apresentou uma boa aproximação para a predição do teor de sulfato de sódio em baixas concentrações de sólidos (aproximadamente 15 % em massa sólidos), porém não sendo eficaz para predições em concentrações moderadas e/ou elevadas. Portanto, nestas concentrações os dois modelos apresentaram uma boa aproximação.

Com base nos resultados apresentados e discutidos no decorrer desta etapa pode-se afirmar que o modelo desenvolvido neste trabalho apresentou uma boa aproximação dos valores obtidos experimentalmente, podendo-se concluir que este

modelo pode ser utilizado para predição do teor de sulfato de sódio em baixas concentrações de sólidos no licor negro.

Porém, considerando que a elevação da concentração de sólidos ocasiona alterações nas propriedades físico-químicas do licor negro pode-se afirmar que o modelo apresentado por Andreuccetti (2010) foi capaz de prever com maior exatidão o teor de sulfato de sódio no licor negro, pois este modelo foi desenvolvido considerando os parâmetros físicos diretamente relacionados com a alteração do comportamento do licor negro na unidade industrial.

Em sequência ao estudo proposto passou-se a analisar o comportamento térmico do licor negro. Como citado anteriormente, com a elevação da concentração tem-se a alteração do comportamento do licor negro, deste modo, considerando que a temperatura é o parâmetro determinante da solubilidade dos sais, passou-se a avaliar os efeitos da temperatura no licor negro.

4.3. Investigação da Possibilidade de Uso Conjunto das Técnicas Termoanalíticas TG e DSC como Metodologia Alternativa para a Determinação do Teor de Sólidos Secos do Licor Negro

Investigou-se nesta etapa a possibilidade do uso das técnicas termoanalíticas como metodologia alternativa para determinação do teor de sólidos no licor negro. Dividiu-se esta investigação nas seguintes etapas distintas:

- Obtenção as curvas TG com os eventos de perda de massa ocorridos durante as análises das amostras;
- Compararam-se os resultados obtidos de perda de massa via TG/DSC com os resultados obtidos via técnica *TAPPI*;

- Com o auxílio do DSC caracterizou-se estes eventos de perda de massa apresentados nas curvas TG (eventos endo e exotérmicos).

➤ **Termogravimetria (TG)**

Para realização das análises experimentais foram selecionadas aleatoriamente 3 lotes de amostras entre as 10 estudadas neste trabalho. A delimitação da faixa de temperatura das análises foi realizada com base em informação da coleta na unidade de evaporação múltiplo efeito da Suzano. Nesta unidade de evaporação, o licor negro era alimentado na unidade a aproximadamente 65 °C em contracorrente com o vapor vivo que era alimentado a 150 °C. As ações conjuntas de baixas pressões (e em alguns casos o vácuo) e a variação de temperatura (ΔT) possibilitavam a gradativa concentração do licor e determinavam a concentração final do licor negro. Para recriar este ambiente, as análises via TG e DSC foram realizadas na faixa de temperatura entre 30 °C a 250 °C, em atmosfera inerte com vazão de 70 mL.min⁻¹ e com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, todas as análises foram realizadas em triplicada.

Na Figura 4.9 são apresentadas as curvas e as derivadas de perda de massa referentes às amostras do lote 10, analisadas a partir da Termogravimetria (TG).

Nas curvas TG (Figura 4.9) visualiza-se a ocorrência de eventos de perda de massa entre 30 °C e 150 °C. Sabendo-se que o licor negro é constituído em grande totalidade de água (solvente), pode-se afirmar que os eventos de perda de massa observados correspondem à perda de água. Ressalta-se que os demais perfis para as curvas dos outros lotes analisados apresentaram o mesmo comportamento. Reforça-se esta afirmação a partir das caracterizações dos perfis de curvas presentes na literatura (Wendlandt, 1986).

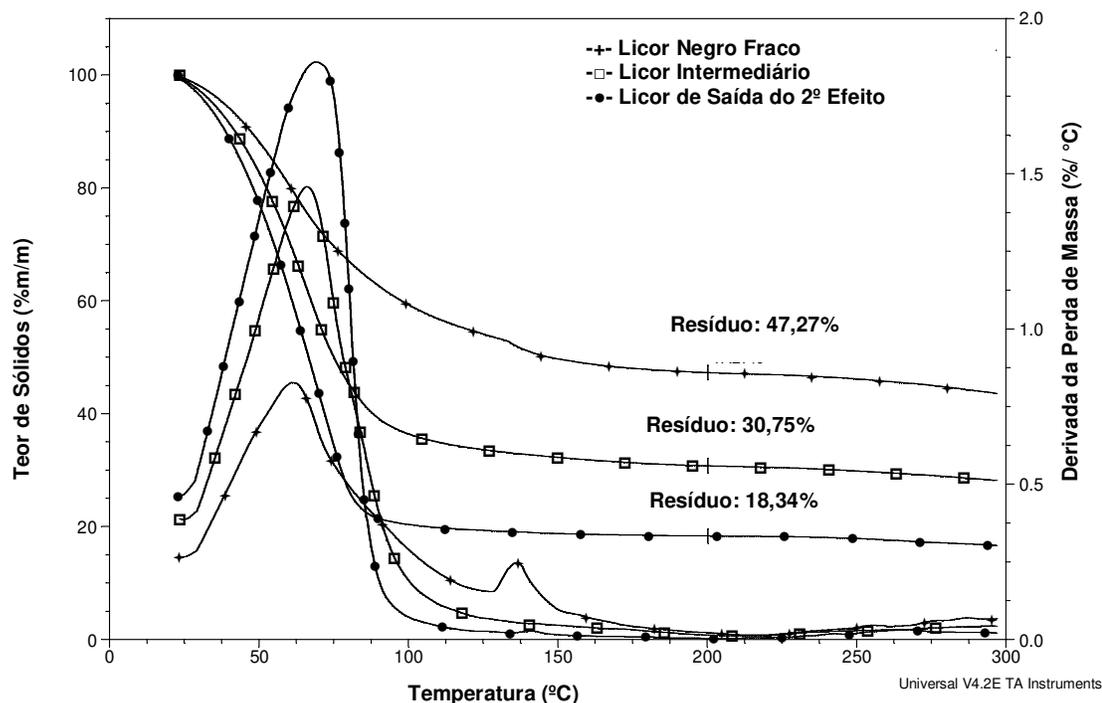


Figura 4.9: Curvas de TG para as amostras do lote 10 do licor negro, razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

A amplitude das derivadas das curvas TG representa a quantidade de massa perdida, reforça-se esta informação relacionando as derivadas com os resíduos encontrados nas amostras analisadas. Concluindo-se que quando menor era o teor de sólidos maior a perda de massa e conseqüentemente mais elevada a amplitude das derivadas.

Em adicional à interpretação das curvas de TG obtidas, nota-se que a amostra de licor L2F ($\Delta m = 47,28\%$) apresentou menor teor de água quando comparada à amostra LIN ($\Delta m = 30,78\%$) e esta, por sua vez, apresentou menor teor de água com relação à amostra LF ($\Delta m = 18,35\%$).

Quando analisado os resíduos (teores de sólidos) e as derivadas tem-se que a diferença observada entre as curvas TG de licor fraco (LF), intermediário (LIN) e de

saída do 2º Efeito (L2F) são as variações das temperaturas dos eventos (ΔT). No licor fraco na faixa de temperatura compreendida entre 90 °C e 100 °C; no licor intermediário na faixa de temperatura em torno de 100 °C e 110 °C e na amostra de L2F o evento que caracteriza perda de massa eram observado entre 138 °C e 148 °C. As curvas TG eram desenvolvidas por um *software* computacional desenvolvido pelo fabricante do equipamento.

Justifica-se esta ΔT com base na elevação do ponto de ebulição (*EPE*) ocasionado pelo acréscimo no teor de sólidos durante a concentração do licor negro. A redução de água cria uma resistência à concentração do licor e conseqüentemente a alteração das propriedades químicas e físicas, estas alterações exigem do sistema temperatura sem patamares superiores para que o processo de evaporação forçada tenha continuidade.

Ainda, considerando a faixa de temperatura analisada (30 °C a 250 °C), não se observaram em nenhuma das amostras eventos que caracterizassem a degradação térmica (oxidação de matéria orgânica). Segundo Bartkowiak *et al* (2004), eventos que caracterizem degradação térmica, são esperados em faixas de temperaturas mais elevadas (temperaturas superiores a 250 °C).

Ressalta-se que as leituras das curvas TG determinam o percentual de massa perdidas durante a corrida experimental. Deste modo, para determinação do resíduo (teor de sólidos) foi utilizado de uma relação entre teor de sólidos inicial (% massa) e perdido (% massa) durante a análise, conforme observado na Equação 4.3.

$$T_{\text{final}} = 100 - T_{\text{perdido}} \quad (4.3)$$

Com base nas considerações realizadas, foram comparados os resultados experimentais obtidos pela técnica Termogravimetria (TG) com os resultados obtidos via

norma *TAPPI T650 om-09*. Os valores médios e seus respectivos desvios padrão obtidos para o teor de sólidos através das duas técnicas experimentais são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Comparação dos valores médios para resultados experimentais do teor de sólidos secos e respectivos desvios padrão utilizando a norma *TAPPI* e a Termogravimetria (TG)

Amostra	Método Experimental	
	TAPPI	TG
LF	16.38 ± 0.82	18.35 ± 0.38
LIN	31.86 ± 1.85	30.78 ± 0.12
L2F	49.12 ± 0.59	47.28 ± 0.52

Analisando os dados comparativos para teor de sólidos secos utilizando a norma *TAPPI* e a TG foi visível à proximidade dos resultados obtidos a partir das duas técnicas podendo-se afirmar que os dados experimentais obtidos via Termogravimetria (TG) eram coerentes com os valores esperados para teor de sólidos secos, tanto com relação aos dados obtidos pela norma *TAPPI*, como também pela denominação nominal de processo onde são coletadas.

Para confirmar que os eventos de perda de massa eram caracterizados como a redução da massa de água utilizou-se a técnica DSC. Os resultados obtidos para esta técnica são apresentados na sequência deste trabalho.

➤ **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

Em complemento à análise de licor negro utilizando TG, as amostras também foram investigadas por meio de Calorimetria *Exploratória* Diferencial (DSC), obtendo-se

as curvas apresentadas na Figura 4.10. Essa análise experimental consistiu em identificar a natureza dos eventos de perda de massa caracterizados na análise termogravimétrica TG (Figura 4.9).

Na faixa de temperatura analisada (30 a 250 °C) observou-se nas curvas DSC um pico endotérmico principal. Segundo Adams *et al* (1997) e Venkatesh *et al* (1985) esta linha de tendência que determina a formação de um pico endotérmico de elevada amplitude corresponde à eliminação de água. Portanto, comparando com a técnica tradicional e considerando que na faixa de temperatura de análise utilizada (30 a 150 °C) para a determinação do teor de sólidos, somente observou-se eliminação de água, podendo-se afirmar que o uso das técnicas Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) como metodologia alternativa para a determinação do teor de sólidos é confiável.

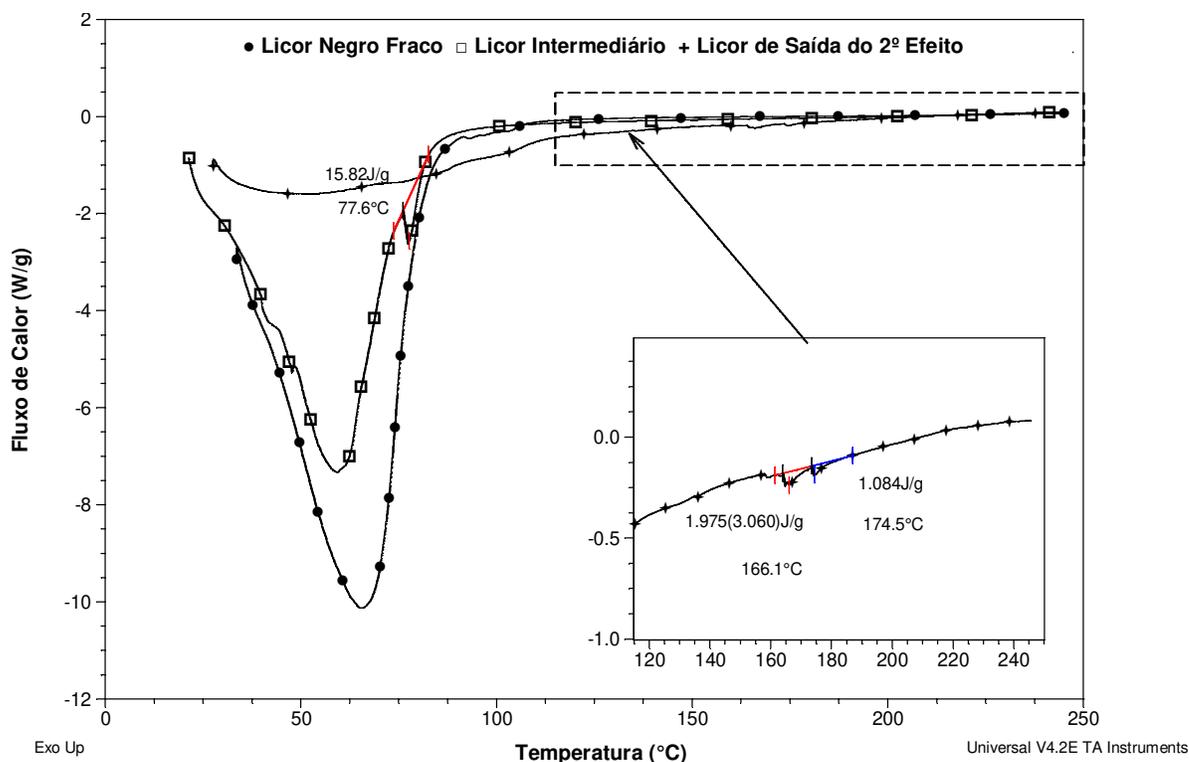


Figura 4.10: Curvas de DSC para as amostras de licor negro

Antes de equacionar a solubilidade do sulfato de sódio avaliaram-se os pequenos eventos destacados no licor de saída do 2º efeito (Figura 4.9) partindo do pressuposto que estes eventos poderiam ser considerados como a redução da solubilidade do sulfato de sódio, devido à redução dos complexos e a heterogeneidade das amostras (Adams, 2001). Outro pressuposto passível de estudo é a interpretação dos pequenos eventos como sendo a perda de produtos orgânicos presentes no licor negro e voláteis nestas faixas de temperatura.

Entende-se como complexação do licor negro o processo de interação da matéria orgânica e água com os íons de metais presentes na solução. Esta interação promove um efeito marcante sobre a solubilidade dos sais contidos no licor negro, este efeito que corresponde à formação de um íon complexo em uma solução contendo substâncias de baixa solubilidade, eleva a solubilidade desta substância, ou seja, eventos caracterizados como complexação melhoram a solubilidade dos sais presente no licor. Observa-se este efeito no sulfato de sódio promovendo a elevação de sua solubilidade até o seu limite, conforme discutido na sequência (Harris,2008).

Para embasar os estudos sobre os eventos destacados na Figura 4.10 tentou-se compreender o comportamento do sulfato de sódio no licor negro. Devido às dificuldades de analisar o licor (dificuldade de escoar, sua coloração escura, sua composição) analisou-se sulfato de sódio dissolvido em água (solução aquosa). Esta comparação foi possível visto que o licor negro é uma matriz aquosa (solução aquosa).

O sulfato de sódio (Na_2SO_4), ao contrário da maioria dos compostos solúveis em água, reduz sua solubilidade com a elevação da temperatura (temperatura superiores a $32,4\text{ }^\circ\text{C}$) formando cristais anidros. Em valores inferiores a $32,4\text{ }^\circ\text{C}$ 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 Na_2SO_4 podem ser vistas na Figura 4.11.

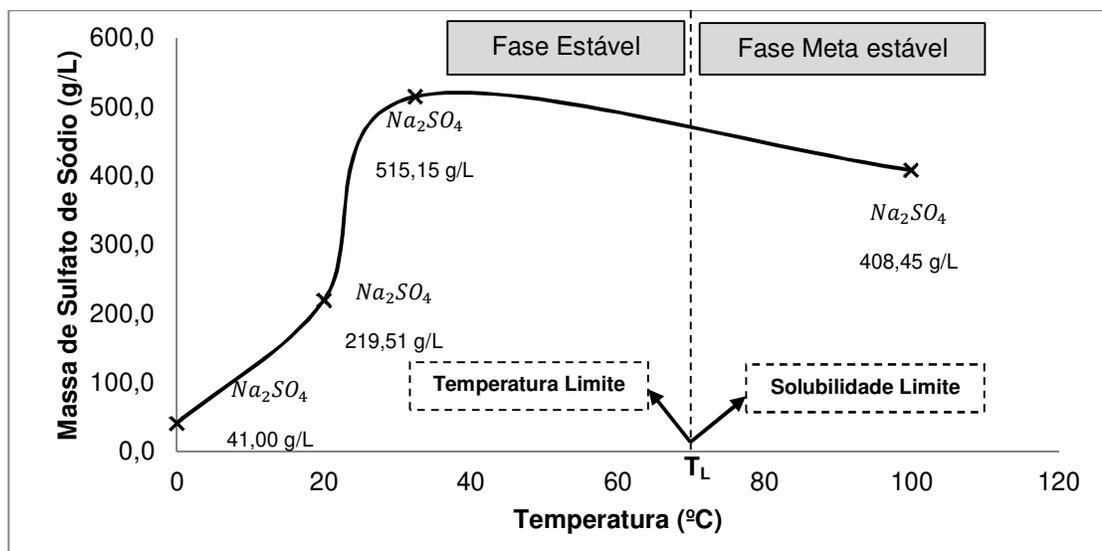


Figura 4.11: Solubilidade do sulfato de sódio em água em função da variação de temperatura.

Na Figura 4.11 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.

Com base nas informações sobre a solubilidade do sulfato de sódio comparou-se as curvas DSC de licores intermediários (LIN) e de licores de saída do 2º Efeito (L2F) de duas amostras coletadas em datas diferentes (Lotes 09 e 10) para investigar a existência de eventos que caracterizassem a formação de precipitados.

Não se considerou o licor negro fraco nesta análise visto que não apresentou nenhum evento que se caracteriza a precipitação de sais, o que era esperado, já que a baixas concentrações, não se tem efeitos marcantes devido a interações entre os sais contidos no licor negro (Cardoso *et al*, 1999).

Analisando as curvas DSC obtidas para o licor intermediário (Figura 4.12) e para o licor de saída do segundo efeito (Figura 4.13) observa-se a presença de pequenos eventos que podem ser interpretados como a ocorrência de redução de complexos. Ressalta-se que a redução dos complexos é a precursora do processo de deposição e consequente incrustação nos tubos dos evaporadores (Adams, 2001).

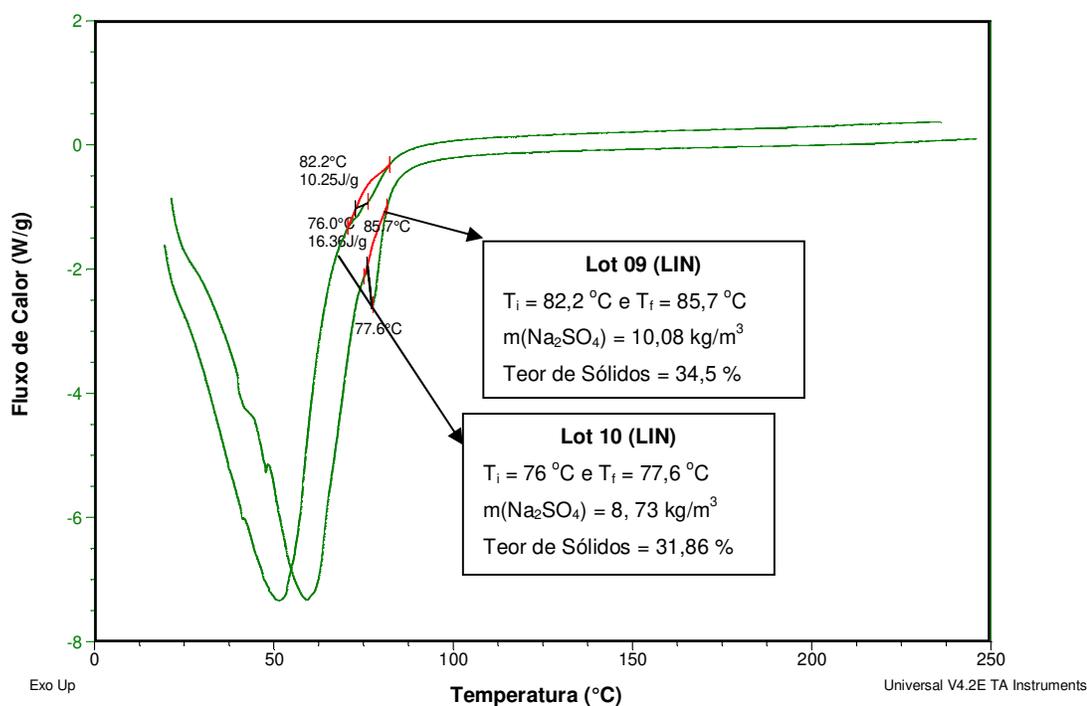


Figura 4.12: Comparação entre curvas de DSC obtidas para amostras de licor intermediário (LIN) coletadas em datas diferentes.

A Figura 4.13 apresenta as curvas DSC para duas amostras de licor intermediário, em uma primeira análise nota-se que as curvas apresentam o mesmo

perfil de comportamento e a presença de um pequeno evento em ambas as curvas que era um indício da precipitação do sulfato de sódio, sendo diferenciados estes pela temperatura inicial (T_i). Na amostra do lote 10, teve-se o evento de perda de massa entre a faixa de temperatura 76 °C e 77,6 °C, já na amostra do lote 09, o evento ocorre na faixa de temperatura entre 82,2 °C e 85,7 °C.

Baseando-se na temperatura da ocorrência dos eventos, no comportamento do sulfato de sódio e na teoria de produto da solubilidade, pode-se afirmar que o sulfato de sódio estava na fase estável, portanto, apresentou o aumento de sua solubilidade com a elevação da temperatura. O efeito inverso (inversão de solubilidade) pode ser observado na sequência.

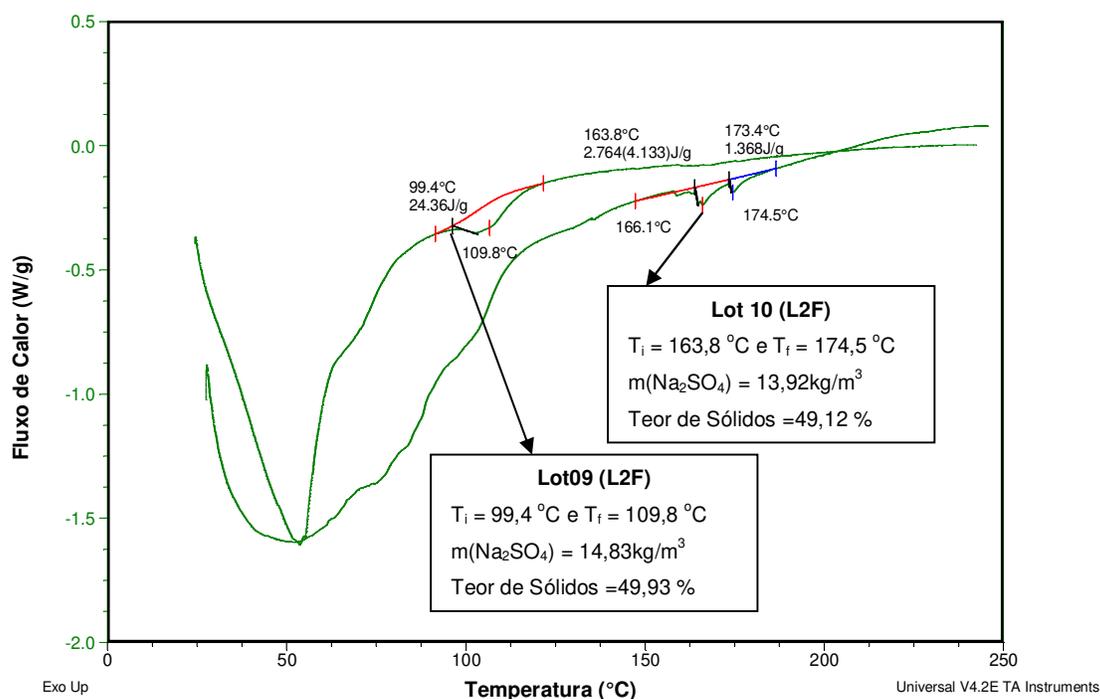


Figura 4.13: Comparação entre curvas de DSC obtidas para amostras de licor saída do 2º Efeito (L2F) coletadas em datas diferentes.

Na Figura 4.13 pode-se observar que os mesmos eventos, indicativos da precipitação de sais, caracterizados no licor intermediário (Fig. 4.12) estavam presentes no licor de saída do 2º efeito (L2F). Novamente, a diferença marcante dos resultados observados para as amostras eram as temperaturas em que os eventos se iniciavam. Na amostra do lote 09 o início do evento ocorreu na faixa de temperatura entre 99,4 °C e 109,8 °C, já na amostra do lote 10 o início dos eventos ocorreu na faixa de temperatura entre 163,8 °C e 174,5 °C.

Para explicar os eventos descritos foram apresentadas algumas considerações. São elas:

- Estando o sal na fase estável e não sendo atingido o limite de solubilidade e respectiva temperatura limite, tem-se sua solubilidade elevada com a temperatura, isto é, quanto maior a temperatura, maior será a massa de sal dissolvido;
- De acordo com Adams (2001), para uma concentração de 45 % de sólidos, somente o sulfato de sódio tende a precipitar. Dessa forma, pode-se afirmar que os pequenos eventos correspondem à descomplexação do sulfato de sódio (redução da solubilidade e precipitação) sendo a temperatura de início desses eventos determinada pela massa de sulfato de sódio dissolvida no licor negro;
- Outro ponto passível de análise, para justificar a diferença entre as temperaturas iniciais dos eventos observados nas curvas DSC é a dificuldade de manter a homogeneidade do licor negro. Como o licor negro é um composto orgânico de cadeia longa e com diversas ramificações e grupos funcionais, a elevação da concentração de sólidos e da temperatura pode comprometer a estabilidade da cadeia e das ramificações e conseqüentemente, ocasionar o rompimento das ligações liberando energia, portanto, a homogeneidade do licor pode auxiliar na interpretação dos eventos destacados nas curvas DSC (Lu *et al*, 1997).

Apresenta-se na Tabela 4.6 os dados comparativos do teor de sulfato de sódio, temperatura de início dos eventos e variação de temperatura para os licores intermediários (LIN) e de saída do segundo efeito (L2F). Observa-se uma relação interessante entre os dados. No licor intermediário as temperaturas iniciais dos eventos de precipitação do sal, elevam-se com a elevação da massa de sulfato de sódio dissolvido quando a concentração total de sólidos não excedeu aproximadamente 35 % de sólidos secos ($T_{ss} \leq 35\%$). Deve-se este efeito provavelmente ao fato do sulfato de sódio estar na sua fase estável, dessa forma, quanto mais elevada à massa do sal dissolvido (maior for a solubilidade), conseqüentemente, mais elevada era a temperatura do início de evento.

Tabela 4.6: Comparação entre os resultados obtidos para o licor intermediário e o licor de saída do segundo efeito.

Parâmetro	Amostra de Licor	
	Licor Intermediário (LIN)	
	AM09	AM10
Teor de Sólidos	34,5 %massa	31,86 %massa
Teor de Sulfato de Sódio	10,08 kg/m ³	8,73 kg/m ³
Temp.Inicial do Evento	82,2 °C	76 °C
ΔT	3,5 °C	1,6 °C
	Licor de Saída do 2º Efeito (L2F)	
	AM09	AM10
Teor de Sólidos	49,93 %massa	49,12 %massa
Teor de Sulfato de Sódio	14,83 kg/m ³	13,92 kg/m ³
Temp. Início do Evento	99,4 °C	163,8 °C
ΔT	10,4 °C	10,7 °C

Por outro lado, analisando o licor de saída do segundo efeito observou-se que a temperatura dos eventos de precipitação do sal, reduziu com a elevação do teor de sulfato de sódio. Esse comportamento deve-se ao fato do sulfato de sódio atingir a fase

meta estável, faixa de concentração entre $35 \leq Tss \leq 50$ % e ter-se a redução da sua solubilidade e respectivo início da precipitação em uma temperatura mais baixa.

Quando comparando os resultados obtidos para o sulfato de sódio no licor negro e na água pode-se afirmar que o sal comporta-se de modo semelhante em ambas as matrizes e que apesar das constantes alterações nas propriedades físico-químicas do licor negro a razão entre o teor de sólidos e quantidade de água prevaleceu na determinação deste comportamento.

Do ponto de vista industrial, os parâmetros de avaliação do processo de produção são obtidos a partir de um sistema de controle que envia em tempo real, informações sobre diversos parâmetros que determinam a eficiência desse processo. Sendo contínua a produção de celulose devem ser consideradas as possíveis perturbações que podem ocasionar erros nas leituras obtidas nestes equipamentos. No sistema evaporação um dos parâmetros de avaliação da eficiência é a concentração de sólidos, sendo que as leituras obtidas para este parâmetro são utilizadas para promover alterações no processo a fim de obter as melhores condições de funcionamento.

Considerando que os licores concentrados nestes evaporadores apresentam contínuas alterações no seu comportamento, as quais ocasionam dificuldades de fluidez (devido à elevação da viscosidade), precipitação de sais e formação de incrustação (devido a inversão da solubilidade), faz-se necessário a confirmação dos resultados obtidos pelo sistema de controle de forma a confirmar a exatidão das leituras obtidas pelo sistema, para estas confirmações usam-se técnicas experimentais (laboratoriais).

Neste contexto, utiliza-se a norma técnica aprovada pela *Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI* e disposta no “*Standard Specific Interest Group for this Test Method – TAPPI (T650 om-05)*” para determinação do teor de sólidos em amostras de licor. Esta técnica analítica denominada no presente trabalho como “Método tradicional” utiliza-se de um método gravimétrico simples com baixo custo de

implantação, porém como citado, tem-se como maior desvantagem o tempo de obtenção dos resultados (aproximadamente 36 horas).

Ainda avaliando os processos industriais tem-se que o tempo de resposta é muito importante, pois como trata-se de um processo contínuo, a exatidão das leituras apresentadas pelo sistema possibilita quantificar e qualificar as possíveis causas de perdas de forma a permitir que o operador tome medidas corretivas para a eliminação dos problemas encontrados e desta forma a manter o sistema operando eficientemente. Sendo assim, quando se avalia a metodologia alternativa proposta neste trabalho (Tg e DSC) pode-se afirmar que apesar do elevado custo de aquisição dos equipamentos e análise, tem-se como vantagens desta metodologia o baixo tempo de resposta conjunto com a boa exatidão.

Portanto, com base no estudo apresentado pode-se concluir a importância desta etapa para o desenvolvimento deste estudo assim como, a contribuição científica atrelada à confirmação da confiabilidade da metodologia apresentada (uso das técnicas TG e DSC) para a determinação do teor de sólidos no licor negro (Leite *et al.*, 2012). Com base nos resultados obtidos via análise térmica conjunto com as etapas realizadas no decorrer deste trabalho passou-se a estudar e propor um modelo capaz de determinar a solubilidade do sulfato de sódio no licor negro. Esta etapa será apresentada na sequência deste trabalho.

4.4. Equacionamento da Solubilidade do Sulfato de Sódio (Na_2SO_4) Presente no Licor Negro de Eucalipto

Para determinar a solubilidade do sulfato de sódio no licor, utilizou-se o conceito do produto da solubilidade (Kps) de um sal. Este conceito baseia-se na relação entre a concentração molar de um determinado sal em estudo e as concentrações molares dos

seus cátions e ânions em solução. Sendo que o produto da solubilidade determina a solubilidade máxima deste sal e dos seus íons dissociados nas condições de equilíbrio.

Considerando o sal em estudo pode-se afirmar que a dissociação do sulfato de sódio (Equação 4.4) forma 2 mol do cátion sódio (Na^+) e 1 mol do ânion sulfato (SO_4^{2-}) e o produto da solubilidade do sulfato de sódio é dado pela relação entre as concentrações molares dos íons dissociados, conforme observado na Equação 4.5



$$K_{ps} = [\text{Na}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^1 \quad (4.5)$$

A matriz em estudo é o licor negro, uma solução aquosa composta por uma fração de matéria orgânica e outra inorgânica. Para determinar a solubilidade do sulfato de sódio no licor negro foi necessário considerar algumas características do meio reacional. São essas características que promovem alterações significativas na solubilidade de um sal. Na matriz em estudo, o sódio total disponível no licor negro pode ser representado pelos seguintes parâmetros: o efeito do íon comum (sódio proveniente de outras fontes presentes no licor negro) e dos ânions concorrentes (carbonato proveniente da dissociação do carbonato de sódio), as propriedades físicas: temperatura, massa específica, viscosidade e a elevação do teor de sólidos, ocasionado pela evaporação do solvente (Figura 4.14).

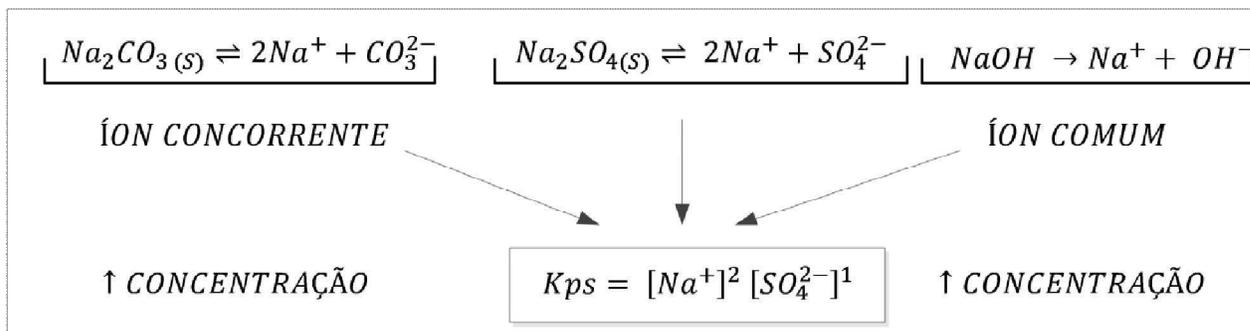


Figura 4.14: Fluxograma Esquemático do Equacionamento da Solubilidade do Sulfato de Sódio Presente no Licor Negro.

É importante citar que o produto da solubilidade determina a solubilidade do sal em função apenas das concentrações de cátions e ânions em um sistema ideal. Para que o equacionamento estivesse de acordo com o comportamento do licor negro foram necessárias algumas considerações que serão apresentadas no decorrer do presente trabalho. Ressalta-se que os parâmetros utilizados no equacionamento da solubilidade do sulfato de sódio no licor negro são passíveis de obtenção experimental conforme descrito na metodologia. Com estas informações passou-se a equacionar a solubilidade do sulfato de sódio conforme apresentado na Figura 4.15..

	Na^+	SO_4^{2-}
<i>INICIAL</i>	$2C_{Na_2CO_3} + C_{NaTD}$	0
<i>INTERMEDIÁRIO</i>	$2X$	X
<i>EQUILÍBRIO</i>	$[2C_{Na_2CO_3} + 2X + C_{NaTD}]^2$	$[X_{SO_4^{2-}}]$

Figura 4.15: Equacionamento da solubilidade do sulfato de sódio.

Para este equacionamento considera-se que na fase inicial estão presentes os íons de sódio proveniente do carbonato e o sódio proveniente de outras fontes predominantemente do licor branco de cozimento (processo de digestão da madeira). Todos estes íons estão dissociados e em equilíbrio. Em segundo momento, existe uma perturbação do equilíbrio ocasionada pela elevação da concentração do licor negro e respectivamente do sulfato de sódio. Na obtenção de um novo equilíbrio, tem-se a precipitação do sulfato de sódio. Este novo equilíbrio foi ocasionado devido à presença de uma grande concentração de íons comuns, no caso o sódio, que tende a diminuir a concentração de sulfato em solução, para que a relação concentração de íons em função da constante do produto da solubilidade (K_{ps}) seja mantida.

Para equacionar a solubilidade em função do comportamento do sulfato de sódio durante a concentração do licor na unidade de evaporação foram necessárias três considerações. Estas três considerações denominadas condições de contorno determinaram os momentos distintos do sulfato de sódio na matriz analisada, conforme serão apresentadas e discutidas a seguir:

- **1° Condição de contorno:** Fase estável do sulfato de sódio.

Em termos de concentração de sólidos tem-se esta fase estável do sulfato de sódio como o momento em que o licor foi alimentado no sistema (concentração de aproximadamente 15 %massa) e finaliza-se este momento quando o licor atinge a concentração no patamar de 40 %massa. Nestas condições, todos os sais encontram-se completamente dissociados (sulfatos, carbonatos, sódio) e o sistema encontra-se em equilíbrio

- **2° Condição de contorno:** Fase metaestável do sulfato de sódio.

Nesse momento, devido à contínua extração de água do licor, tem-se a elevação da concentração de sólidos (entre 40 e 45 % massa) e do sulfato de sódio e nestas

condições tem-se a aproximação dos íons disponíveis. Os efeitos da elevação da temperatura e da concentração promovem a inversão da solubilidade do sulfato de sódio e ocasionam a precipitação do sal. Nestas condições, as interações intermoleculares entre o cátion sódio (Na^+) e o ânion sulfato (SO_4^{2-}) fortalece e desloca o equilíbrio do sistema.

- **3º Condição de contorno:** No equilíbrio.

Neste momento tem-se a concentração do licor negro na faixa de 45 a 50% sólidos. 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 CO_3^{2-} e sulfato 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.

Com base nas condições de contorno apresentadas, o produto da solubilidade do sulfato de sódio foi equacionado como visto na Equação 4.6.

$$K_{ps_{100\text{ }^\circ\text{C}}} = [2C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + 2X_{\text{Na}} + C_{\text{NaOF}}]^2 \cdot [X_{\text{SO}_4}] \quad (4.6)$$

Na qual, $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ 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_{NaOF} é a concentração de sódio proveniente de outras fontes presente no licor negro (mol/L) e X_{SO_4} é a concentração de sulfato dissolvido (mol/L)

Normalmente, considera-se X_{Na} como sendo a concentração do íon sódio produto da solubilidade do sulfato de sódio em água, como a matriz em estudo era o licor negro (solução aquosa contida de matéria sólida dissolvida) foi necessário considerar o teor de sólidos secos no cálculo.

Com o auxílio do modelo apresentado por Andreuccetti (2010) que correlacionada o teor de sulfato de sódio com a massa específica, teor de sólidos e viscosidade foi possível adicionar os termos referentes às propriedades físicas do licor negro no equacionamento da solubilidade do sulfato de sódio (Equação 4.2).

$$T_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,17577 T_{\text{ss}} + 6,4825 \rho + 0,0006591 \eta - 7,09 \quad (4.2)$$

A adição do termo referente as propriedades físicas do licor negro possibilitou a avaliação do grau de interferência das propriedades físicas do licor negro e das interações intermoleculares na solubilidade do sulfato do sódio (Equação 4.7).

$$\text{Kps}_{100^\circ\text{C}} = [2C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + 2 \cdot (0,17577 T_{\text{ss}} + 6,4825 \rho + 0,0006591 \eta - 7,09) + C_{\text{NaOF}}]^2 \cdot [X_{\text{SO}_4}] \quad (4.7)$$

na qual, $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ é a concentração total de carbonato de sódio dissolvido (mol/L); X_{SO_4} é a concentração total do ânion sulfato passível de formar o sulfato de sódio (mol/L); é a C_{NaOF} concentração de sódio proveniente de outras fontes presente no licor negro (mol/L); T_{ss} é o teor de sólidos secos (%massa); ρ é a massa específica (kg/m^3); η é a viscosidade (mPa.s).

É importante ressaltar que a escolha do termo para a substituição do modelo descrito por Andreuccetti (2010) baseou-se no princípio que era de conhecimento a presença de excesso de sódio, sendo necessário saber qual era a massa de sulfato (SO_4^{2-}) solúvel no sistema, com base nesta informação seria possível determinar a massa do sal sulfato de sódio solúvel no sistema em estudo.

Mesmo ciente da grande quantidade de sais passíveis de formação, somente foram considerado que os sais iônicos formados a partir do sódio para equacionamento

da solubilidade, pois este era o cátion mais abundante do licor negro. Em relação ao ânion sulfato (SO_4^{2-}), tem-se que no processo de deslignificação ocorre a oxidação do sulfeto (S^{2-}) em sulfato (SO_4^{2-}), portanto, considerando a grande quantidade de sulfeto de sódio utilizado no processo de polpação, tem-se a formação de grande quantidade do ânion sulfato. A predominância do ânion sulfato será confirmada, analisado a relação do potencial redox (pE por pH) descrito no mecanismo de precipitação, deposição e incrustação que será discutido posteriormente.

Finalizando-se o desenvolvimento do modelo focou-se a atenção para o licor de saída do 2º efeito, visto que, somente a partir do 2º efeito, o licor negro atinge concentrações de sólidos que dá condições para ocorrência de precipitação. As tabelas com todos os dados utilizados no cálculo da solubilidade, considerando as faixas de concentração do sódio nas amostras de licor fraco e intermediário foram apresentados no Apêndice I deste trabalho. Portanto, apresentam-se na Tabela 4.7 os dados comparativos entre a massa de sulfato de sódio obtida experimentalmente e os valores de solubilidade máxima em função da concentração de sólidos e da fração de sódio total presente no licor negro.

Tabela 4.7: Comparação entre resultados obtidos para a solubilidade do sulfato de sódio no licor negro considerando a variação da massa total de sódio dissolvido em amostras de licores de saída do segundo efeito.

Solubilidade máxima do sulfato de sódio considerando os teores de sólidos totais				
Lote	Teor de Sólidos (% m/m)	Teor total de Sulfato de Sódio (mol/L)	Solubilidade Máxima* (mol/L)	Sulfato de Sódio Precipitado (mol/L)
1	40,54	0,0522	0,0693	-0,0172
2	40,32	0,0505	0,0692	-0,0187
3	39,42	0,0489	0,0760	-0,0271
4	41,27	0,0611	0,0403	0,0208
5	37,97	0,0474	0,0783	-0,0309
6	37,52	0,0485	0,0809	-0,0324
7	39,05	0,0504	0,0744	-0,0240
8	49,27	0,0985	0,0580	0,0405
9	49,93	0,1044	0,0519	0,0525
10	49,12	0,0980	0,0533	0,0448

Fonte: Adams, 1997.

*Os valores preditos consideram a massa total de sódio que varia entre 17-21% (% massa)

Para interpretar os dados apresentado na Tabela 4.7 necessita-se inicialmente de realizar alguns comentários. O primeiro comentário diz respeito ao teor total de sulfato de sódio. A metodologia determina o teor de sulfato de sódio, utilizando no seu procedimento experimental a degradação ácida da matéria orgânica, que reduz a complexação, o que permite a determinação da massa total de sulfato de sódio presente na amostra de licor negro. Outro comentário diz respeito à solubilidade máxima do sal em função do teor de sólidos do licor negro sendo que, determina-se a massa do sulfato

de sódio precipitada a partir da diferença entre o teor total de sulfato de sódio e a solubilidade máxima do sal.

Pode-se observar a presença de valores negativos neste parâmetro, o sinal negativo indica que não se atingiu o limite de solubilidade do sulfato de sódio no licor e nestas concentrações o sal encontra-se dissociado no sistema. Por outro lado, o sinal positivo indica que foi atingido o limite de solubilidade do sal e a quantidade de sulfato que foi precipitado. Este comportamento condiz com os estudos apresentados por Adams *et al* (1997) e Adams (2001) no que diz respeito à inversão da solubilidade do sulfato de sódio no licor negro em concentrações de sólidos próximas a 50 %massa e com as pesquisas apresentadas por Mullin (2001) que trata da solubilidade do mesmo sal em meios aquosos.

Ainda analisando a Tabela 4.7 pode-se observar que a precipitação do sulfato de sódio somente foi observada em valores superior a 41 % sólidos, isto é esperado, pois na unidade industrial os efeitos da precipitação somente são observados quando se tem a formação de incrustações e para que se formem incrustações necessita-se de quantidades elevadas de precipitados. E estando o sistema em constante alteração (elevação da concentração, elevação da temperatura, precipitação de sais) ocorrem contínuas alterações nas condições de equilíbrio. O deslocamento do equilíbrio a fim de contrabalancear e minimizar os efeitos deste deslocamento baseia-se no princípio de *Le Chatelier*. Nos sais dissolvidos no licor admitem-se novas condições de equilíbrio, a fim de minimizar os efeitos no sistema, estas novas condições promovem o início do processo de precipitação e formação de incrustação. A sequência deste trabalho será apresentada informações sobre os mecanismos envolvidos na formação das primeiras incrustações

Conclui-se esta etapa descrevendo a importância deste estudo para a compreensão do processo de formação de incrustações. Neste primeiro momento

apresentou-se um modelo para predição da solubilidade do sulfato de sódio no licor negro de eucalipto. Reforça-se a importância desta etapa para alcançar o objetivo deste trabalho assim como a sua relevância visto que, este trabalho vem a contribuir como mais um recurso literário científico na tentativa de desvendar todas as etapas e mecanismos envolvidos na formação de incrustações. Ressalta-se também que na literatura os modelos encontrados para a predição da solubilidade de sais contidos no licor negro direcionavam a análises de amostras de incrustações provenientes do processamento de outras qualidades de madeira, não sendo observados modelos aplicados ao licor negro de eucalipto.

4.5. Apresentação de Informações sobre o Mecanismo Envolvido no Processo de Formação das Primeiras Incrustações

Para delinear o mecanismo envolvido na formação das primeiras incrustações foi necessário entender como a precipitação do sulfato de sódio promovia o deslocamento do equilíbrio no sistema. Sendo assim, iniciaremos esta etapa apresentando informações sobre o mecanismo envolvido no processo de precipitação do sulfato sódio e os efeitos sentidos pelo sistema.

Para compreender o mecanismo que desencadeia a precipitação do Na_2SO_4 no licor negro, primeiro devem-se conhecer quais os parâmetros tendem a perturbar o equilíbrio deste sistema. Mullin (2001) referência como sendo as principais propriedades capazes de deslocar o equilíbrio em processos de concentrações de soluções supersaturadas os seguintes fatores: pH; temperatura e concentração de reagentes e/ou produtos.

Estes parâmetros determinam as condições de equilíbrio no sistema e suas alterações deveram ser absorvidas pelo sistema a fim de minimizar e/ou

contrabalancear o efeito do deslocamento das condições de equilíbrio. Então, passou-se a avaliar e a analisar como estes parâmetros determinam as condições de equilíbrio no licor negro.

➤ 4.5.1.pH

Quando avaliado as possíveis formas aniônicas do enxofre, tem-se que o *pH* é um agente determinante da dissociação dos íons formadores dos sais de enxofre presentes em solução. Como mencionado, o processo de cozimento do eucalipto denominado polpação realiza-se nos digestores a alta pressão e elevadas temperaturas na presença de licor branco formado pelos compostos sulfeto de sódio e hidróxido de sódio que possuem o caráter básico. Para que ocorra a deslignificação da madeira com a completa separação das fibras realiza-se a digestão com excesso de licor branco, este excesso mantém o pH do sistema entre 10 e 12 sendo este pH, ideal para o bom funcionamento do digestor.

Considerando o processo de polpação do licor negro, o caráter básico dos químicos de polpação e o excesso destes reagentes, tem-se uma predisposição a apresentação do íon enxofre na forma aniônica de sulfato (SO_4^{2-}) em quase toda a sua totalidade. As possíveis formas de dissolução do sistema enxofre em água são apresentadas na Figura 4.16.

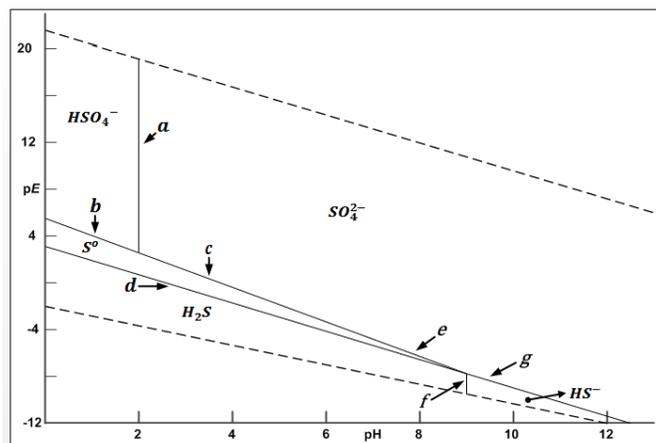


Figura 4.16: Diagrama pE/pH para sistema enxofre em meio aquoso (VanLoon, *et al.*,2005)

Observa-se o diagrama apresentado na Figura 4.16 a relação entre o pE e pH , o termo pE determina a atividade elétrica de uma determinada espécie e a relação pE/pH define os potenciais limites para reação redox de uma determinada substância em meio aquoso, esta relação define as condições ideais para que tenha a formação das espécies mais estáveis de enxofre. Nesta relação, a área abaixo da reta define a região onde o enxofre apresenta-se na forma aniônica mais estável e nestas condições a espécie química é dominante.

Considerando que o ânion sulfato apresenta uma alta eletronegatividade quando comparada as outras espécies aniônicas, esta espécie é a mais estável e propícia a aparecer. Relacionando estas informações com as condições de polpação do eucalipto pode-se afirmar que no licor negro o produto do enxofre presente no sulfeto de sódio (Na_2S) encontra-se dissociado na forma de sulfato. Pode-se avaliar a dissociação do enxofre na forma de sulfato no licor negro de forma positiva visto que, a maioria dos sais formados com o ânion sulfato são solúveis e apresentam elevada estabilidade.

➤ **4.5.2. Temperatura (T)**

Outro parâmetro que determina as condições de equilíbrio é a temperatura. 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.

Avaliando do ponto de vista do processo de evaporação tem-se que a temperatura é o parâmetro determinante para que ocorra a troca térmica e conseqüentemente, ocorra à concentração do licor. Porém, a elevação da temperatura acarreta a precipitação de sais nas paredes dos evaporadores reduzindo a capacidade de transferência de calor.

Comparando os pontos de vista apresentados pode-se afirmar que apesar da elevação de temperatura acarretar problemas de formação de incrustações nas superfícies de troca térmica dos evaporadores não seria interessante para o processo de evaporação a realização de alterações no sistema baseado neste parâmetro.

Na literatura observou-se um trabalho sobre possíveis métodos para reduzir os problemas com a formação de incrustações, esta metodologia apresentada por Costa *et al* (1999) baseava-se no uso de produtos químicos para reduzir a viscosidade do licor negro e conseqüentemente reduzir a possibilidade de deposição de sais nas superfícies de troca térmica dos evaporadores.

➤ **4.5.3. Concentração de Reagentes e/ou Produtos**

Como se pode observar, os dois parâmetros apresentados anteriormente eram propriedades físicas diretamente relacionadas com a solução, no caso em estudo esta solução consistia de licor negro de eucalipto, agora, apresenta-se uma propriedade química relacionada com a composição química do licor negro, em especial, os sais nele contidos.

Quando avaliada a variação de reagentes e produtos para o sulfato de sódio presente no licor fraco, tem-se o equilíbrio quando a relação entre as concentrações de sulfato de sódio precipitado (reagente) e a quantidade de íons sódio (Na^+) e sulfato (SO_4^{2-}) dissociados igualam-se. Nestas baixas concentrações têm-se todos os sais dissociados no licor negro, conforme se observa na Figura 4.17.

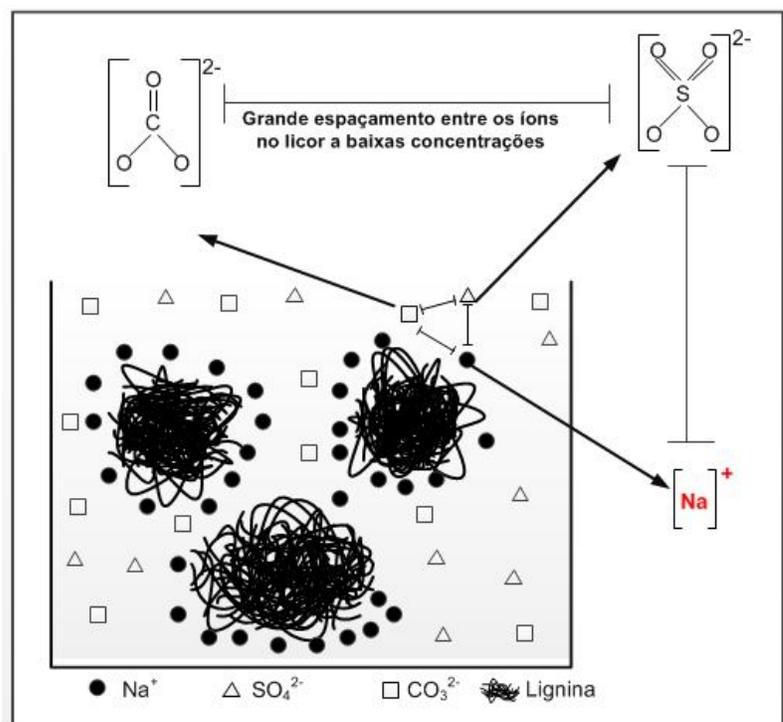


Figura 4.17: Representação esquemática da disposição de íons e da lignina no licor negro fraco.

Pode-se observar na Figura 4.17 a representação esquemática da disposição dos íons e da lignina no licor negro. Devido ao excesso de solvente (água) todos os íons encontram-se em baixas concentrações e a distância entre estes íons não possibilitam interações intermoleculares consideráveis entre os íons, além de menos interações água íon. Nestas condições não se observa efeitos marcantes da elevação da concentração do licor no equilíbrio do sistema.

Quando o licor atinge concentrações superiores a 41% de sólidos, observam-se os primeiros efeitos da elevação da concentração sobre o equilíbrio do sistema. Um destes efeitos observado foi a aproximação entre os íons que favorece a ação das interações intermoleculares (atração e repulsão) entre os íons. A elevação da temperatura e da concentração e a ação das forças intermoleculares deslocam o equilíbrio ocasionando o início da precipitação do sulfato de sódio e posterior precipitação do carbonato de sódio, conforme observado na Figura 4.18 e detalhado na sequência deste estudo.

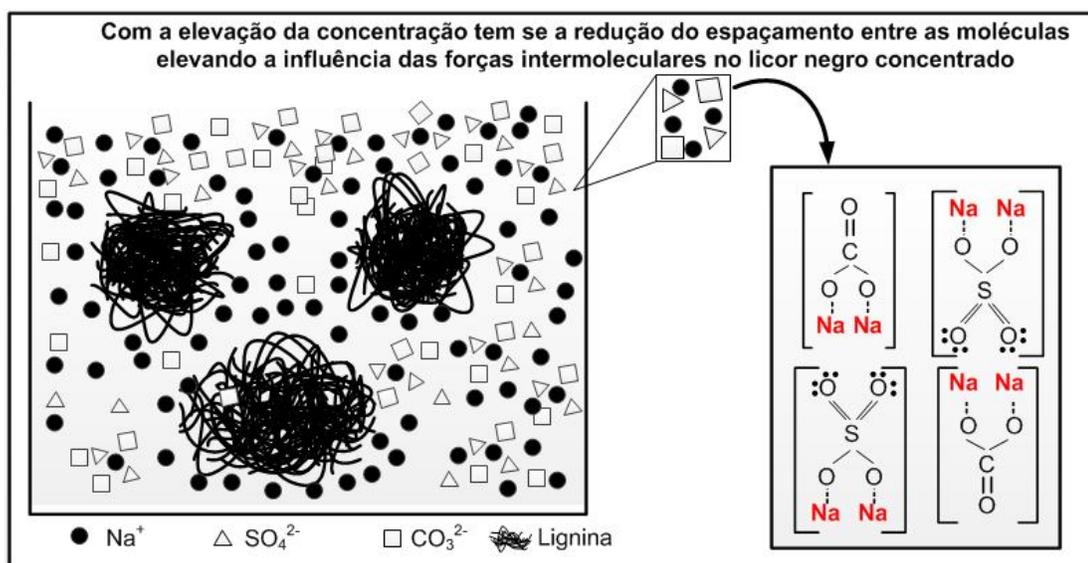


Figura 4.18: Representação esquemática da formação do sulfato de sódio e do carbonato de sódio no licor negro concentrado.

Deu-se destaque a precipitação do sulfato e carbonato de sódio na Figura 4.18, devido a sua importância na formação da primeira incrustação denominada burqueíta, formada a partir do carbonato e sulfato de sódio ($2.Na_2SO_4.Na_2CO_3$). A formação da incrustação causada pela burqueíta depende da elevação da concentração de sólidos, podendo ser formada rapidamente se a solubilidade limite do sulfato de sódio for excedida.

Com base nos resultados obtidos na caracterização físico-química do licor negro e na avaliação da correlação existente entre os parâmetros analisados e com base na avaliação dos resultados obtidos a partir das análises térmicas foi possível equacionar a solubilidade do sulfato de sódio no licor negro. O modelo apresentado considerou a ação dos sais que estavam diretamente relacionados com o sulfato de sódio e as propriedades físicas do licor negro, esta relação permitiu a determinação da solubilidade máxima do sulfato de sódio em função das condições operacionais delineadas a partir das análises experimentais do licor negro.

Com base nestas informações, pode-se concluir que o primeiro sal a precipitar foi o sulfato de sódio e que a sua precipitação desencadeou a precipitação do carbonato de sódio e que estes dois sais formavam a primeira incrustação denominada burqueíta. Na sequência finaliza-se a última etapa proposta neste trabalho com a apresentação de um esboço do mecanismo de formação da burqueíta em função da precipitação dos sais de sódio. Também, serão apresentadas as possíveis causas da formação da burqueíta e os efeitos sentidos pelo sistema.

Para analisar e compreender o processo de formação da burqueíta apresentou-se o mecanismo de formação considerando três momentos distintos. No primeiro momento apresentou-se o princípio do processo de formação da burqueíta representado pela precipitação do sulfato de sódio e os efeitos no meio reacional. No segundo momento avaliou-se as causas da precipitação do carbonato de sódio e os efeitos no meio

reacional. No terceiro momento analisou-se as causas da formação da burqueíta e os efeitos do aparecimento desta primeira incrustação no meio reacional. Detalha-se este mecanismo considerando as causas da precipitação e os efeitos na sequência deste trabalho.

- **1º Momento:** Precipitação do sulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{SO}_4(s)$).

Antes de atingir o seu limite de solubilidade, o sulfato de sódio encontra-se solúvel no licor negro e nesta condição existe um equilíbrio entre a massa de sulfato de sódio e os seus íons formadores (Figura 4.19).

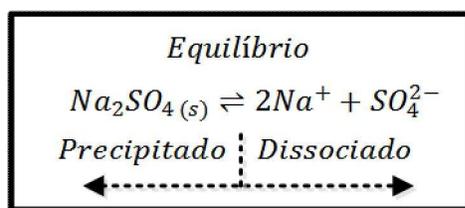


Figura 4.19: Representação do momento de equilíbrio entre o sulfato de sódio e os seus íons dissociados.

Devido a elevação da concentração e da temperatura e a ação das forças intermoleculares ocasionadas pela aproximação dos íons concorrente (CO_3^{2-}) e comum (Na^+) tem-se a precipitação do sulfato de sódio. Deve-se esta precipitação ao fato deste sal atingir o seu limite de solubilidade e ter-se neste momento o deslocamento do equilíbrio apresentado na Figura 4.20.

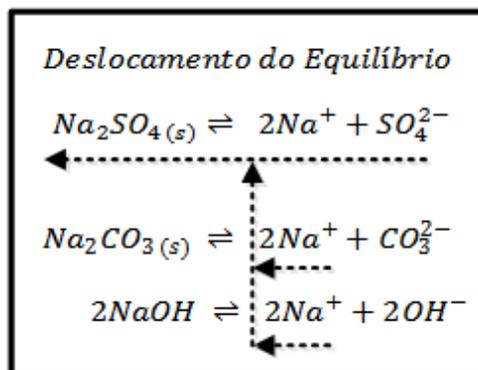


Figura 4.20: Representação esquemática da precipitação do sulfato e carbonato de sódio.

Com o deslocamento do equilíbrio tem-se a formação do precipitado sulfato de sódio e respectiva redução da massa de ânion sulfato dissociada (SO_4^{2-}). Devido ao excesso do cátion sódio (Na^+) no sistema não foi considerada significativa a redução de sua massa dissociada.

- **2º Momento:** Precipitação do carbonato de sódio ($Na_2CO_3(s)$).

A perturbação causada no 1º momento promoveu a redução da massa de sulfato (SO_4^{2-}) disponível no sistema. Esta redução acarretou um desequilíbrio entre as frações dos ânions carbonato (CO_3^{2-}) e sulfato (SO_4^{2-}) presentes no licor negro. Para equilibrar a relação entre massas dos ânions, teve-se início a precipitação do carbonato de sódio, este deslocamento de equilíbrio pode ser observado na Figura 4.21.

Ressalta-se que neste momento a fração do sulfato dissociado encontra-se muito inferior a fração de carbonato dissociado no sistema. Deste modo, o carbonato em maior quantidade tende a concorrer (ânion concorrente) com o sulfato pelo sódio disponível no sistema formando o carbonato de sódio ($Na_2CO_3(s)$). A partir da precipitação dos sais de sódio (Figura 4.22) inicia-se o terceiro momento que investiga a formação da burqueíta.

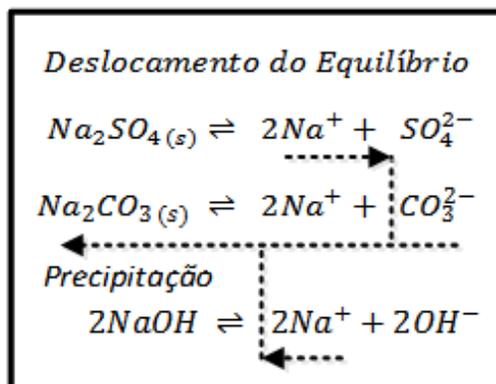


Figura 4.21: Representação esquemática da precipitação do carbonato de sódio

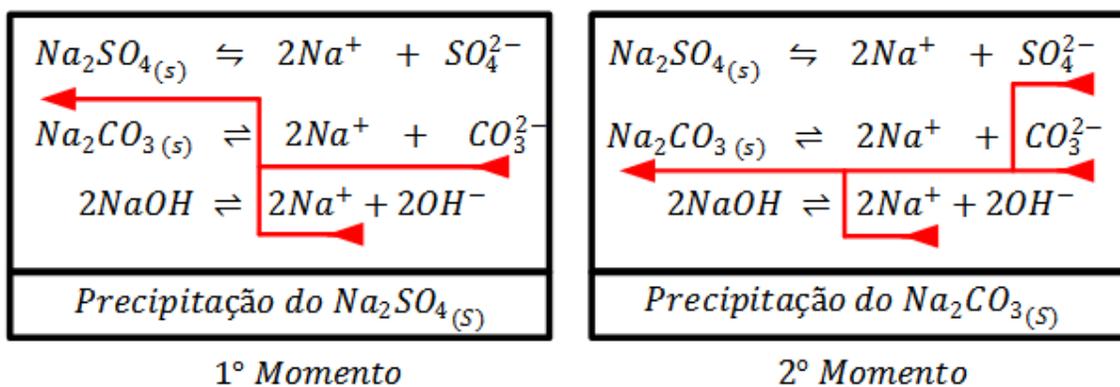


Figura 4.22: Demonstração da perturbação que gera a precipitação dos sais de sódio e os efeitos no sistema

- **3º Momento:** Formação da primeira incrustação burqueíta.

Nesse momento tem-se a formação do sal duplo pela síntese dos sais carbonato e sulfato de sódio ($2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_{3(s)}$) denominado burqueíta. Uma explicação para a formação deste sal duplo deve-se a características específicas dos ânions (carbonato e sulfato) formadores da burqueíta. Estes ânions denominados oxiânions bidentados

possuem a característica marcante de formar sais duplos na presença de íons metálicos. O termo bidentado refere-se à disponibilidade de dois elétrons na camada de valência. Estes elétrons além de permitir ligação com os cátions também auxilia na interação entre moléculas permitindo a formação de sais duplos sendo que, em sistemas que apresentam múltiplos oxianions bidentados os sais duplos tendem a ser formados pela junção dos mesmos.

Quando avaliada a presença de diversos íons metálicos no licor negro (exemplo: sódio, cálcio, potássio) explica-se a preferência do carbonato e do sulfato pelo sódio de duas maneiras. A primeira, devido à presença em excesso deste íon na matriz em estudo e a segunda a partir da afinidade elétrica apresentada pelas espécies, este íon metálico tem alto potencial de ionização, deste modo, na presença de carbonato e sulfato tem-se formar sais com este íon metálico.

Portanto, a disposição do sódio no sistema, conjunto com a presença dos oxoânions bidentados, tendem a formar o sal duplo denominado burqueíta. É importante ressaltar que a burqueíta forma-se devido à contínua perturbação do equilíbrio promovido pela adição na concentração de sólidos e conjunto com a redução da solubilidade dos sais de sódio, mais especificamente, o carbonato e o sulfato de sódio.

Nessas condições, podemos concluir que, devido às características do sistema, tende-se a ter burqueíta como primeira incrustação, não apresentando propensão a formação de outro tipo de sal duplo, neste primeiro momento nas condições de processamento do licor negro.

Ressalta se que segundo Lee (2003), os sais duplos somente são observados no estado sólido, com um formato regular formando cristais, e ao dissociarem retornam ao estado elementar. Isto é, no momento que ocorre a limpeza do sistema de evaporação,

a burqueíta dissocia-se aos íons formadores. Na Figura 4.23 apresenta-se o deslocamento do equilíbrio e a formação da burqueíta.

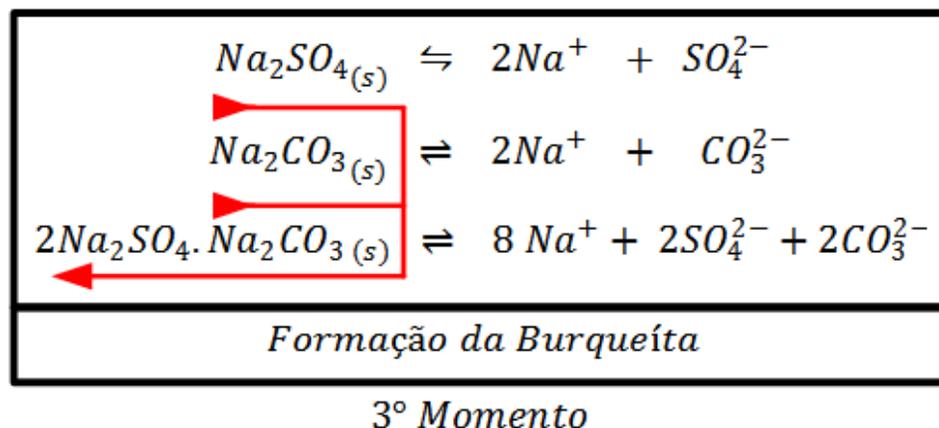


Figura 4.23: Demonstração do mecanismo de formação da burqueíta no licor negro.

A partir desse momento, a maior parte do sódio que se encontrava disponível para ligação reagiu. Ressalta-se que mesmo em excesso, uma grande quantidade do sódio permanece continuamente complexada com a matéria orgânica, somente sendo separado na combustão do licor negro na caldeira de recuperação.

Ainda 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. Ressalta-se também que o modelo cinético apresentado, somente contempla os principais sais que tendem a precipitar no sistema. Outros ânions capazes de formar compostos na presença do sódio também estão presentes, porém em concentrações baixas e apresentam uma boa solubilidade quando na presença de sódio.

Portanto, para compreender os resultados obtidos necessitou-se do levantamento de informações sobre o processo de concentração conduzido em uma unidade de evaporação múltiplo efeito. Considerando estas informações, tem-se que a formação de

precipitados 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.

O conhecimento da taxa de deposição de sais ou mesmo da solubilidade máxima destes sais pode ser utilizada para o desenvolvimento de uma metodologia capaz de reduzir a formação de incrustações nas paredes dos evaporadores.

Mas de certa forma, pode-se concluir que este trabalho propôs uma metodologia direcionada a compreender o processo de precipitação de sais. Sendo que este estudo representa uma análise preliminar visto seu potencial para o desenvolvimento de uma metodologia capaz de reduzir os impactos gerados pela formação de incrustações. Para que seja possível o desenvolvimento desta metodologia necessita-se do conhecimento da relação entre os principais sais formadores de incrustações, as propriedades físico-químicas e os demais parâmetros de operação nos evaporadores.

Uma sugestão de aplicação direta desta metodologia está na determinação do momento de lavagem para limpeza dos evaporadores. Considerando que um parâmetro determinante da limpeza dos evaporadores é o coeficiente global de transferência de calor que é determinado continuamente no processo industrial, pode-se avaliar a redução da eficiência nos trocadores de calor a partir de dados da solubilidade máxima do sulfato de sódio e do coeficiente global de transferência de calor.

É importante enfatizar que processos industriais necessitam de respostas em curto espaço de tempo, deste modo, a metodologia apresentada é aplicável visto que os principais parâmetros necessários para a determinação da solubilidade máxima do sulfato de sódio podem ser obtidos em um curto espaço de tempo. Ressalta-se que o sal sulfato de sódio é o primeiro sal a precipitar de forma a promover o desequilíbrio e a precipitação dos demais sais. Portanto, conhecendo o teor de sólidos necessário para a formação dos primeiros precipitados pode-se prever o momento em que o sistema de

troca de calor nos evaporadores é afetado pelo aparecimento e crescimento das incrustações.

Apesar da primeira incrustação ser solúvel e conseqüentemente ser de fácil remoção, quando avalia-se o licor negro em concentrações mais elevadas observa-se a formação de incrustações insolúveis como: o carbonato de cálcio que gera maior dificuldade para remoção. Neste caso, a metodologia apresentada não é diretamente aplicável, contudo apresentada o “passo a passo” para desenvolvimento de um modelo capaz de prever a solubilidade máxima do carbonato de sódio e de outras incrustações que venham a desenvolver.

Portanto, para determinar a necessidade de limpeza ou mesmo tentar interpretar as causas da redução da eficiência do sistema de evaporação pode incluir, por exemplo, na avaliação da eficiência dos evaporadores, informações sobre a solubilidade dos sais contidos no licor negro. Estas informações auxiliariam na avaliação do sistema de forma a reduzir os custos de manutenção e paradas não programadas para a limpeza. Reforça-se a importância do bom funcionamento dos evaporadores quando se avalia a caldeira de recuperação química, na qual se observa que a queima de licores com alta concentração de sólidos (acima de 80%) promove um maior reaproveitamento energético e uma maior eficiência da recuperação dos químicos utilizados no cozimento da madeira. A limitação para obtenção de tais licores reside hoje na dificuldade de se concentrá-lo à medida que sua viscosidade aumenta concomitante com a formação de incrustações.

Uma alternativa possível é submeter o licor concentrado obtido no segundo efeito ou em um corpo intermediário do primo efeito a um tratamento para redução de viscosidade, tratamento esse que pode ser térmico ou mesmo por meio da técnica de ultracentrifugação ou adição de sais (Frederick 1997, Ferreira et. al. 2003). Com isso,

operando com licores menos viscosos, pode-se obter um produto mais concentrado que por sua vez pode melhorar a performance da caldeira de recuperação.

Outra alternativa passível de investigação, com grande potencial para controlar a precipitação de sais é denominado 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).

Finaliza-se este estudo enfatizando a importância da compreensão do mecanismo de formação da burqueíta e das causas que desencadeiam a formação deste sal. Sendo os estudos direcionados ao licor negro proveniente do pinus, que apresenta características próprias que diferenciam seu comportamento do observado no licor negro proveniente do eucalipto.

Outro ponto que deve ser citado diz respeito à denominação das primeiras incrustações. Observam-se na literatura discussões sobre a precipitação da burqueíta como sendo o primeiro sal a precipitar e concorda-se em termo com esta avaliação pois, a burqueíta era a primeira incrustação formada, porém a partir do presente trabalho observou-se que o primeiro sal com potencial de precipitação foi o sulfato de sódio, seguido do carbonato de sódio e somente a partir da junção entre estes sais formou-se a burqueíta.

5. CONCLUSÕES

Neste estudo foi efetuada uma amostragem na unidade industrial para identificação apropriada do licor quanto às suas principais características físico-químicas, entre elas teor de sulfato de sódio, teor de carbonato de sódio, teor de sólidos, massa específica e viscosidade. As análises químicas das amostras colhidas indicaram uma estabilidade do processo selecionado quanto às características do licor negro processado. Essa estabilidade sinalizou uma possibilidade da avaliação do processo por que não foi observada a presença de perturbações que poderiam acrescentar algum prejuízo à acuidade no estudo desenvolvido.

Do ponto de vista do processo de produção de celulose a partir do eucalipto pode-se concluir que os dados extraídos neste trabalho veem a acrescentar mais informações à literatura atual, ressaltando-se esta contribuição, quando observado que a literatura disponível é direcionada à produção de celulose e papel ser realizada a partir de outras espécies.

Avaliando a possibilidade de correlacionar o teor de sulfato de sódio em função do teor de sólidos pode-se concluir que o modelo desenvolvido neste trabalho apresentou uma boa aproximação para a predição do teor de sulfato de sódio em baixas concentrações de sólidos (aproximadamente 15 % sólidos), podendo ser menos eficaz para predições em concentrações moderadas e/ou elevadas. Para estas concentrações o modelo desenvolvido por Andreuccetti (2010) apresentou uma melhor aproximação.

Quando analisada a possibilidade do uso das técnicas Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) como metodologia alternativa para a determinação do teor de sólidos pode-se concluir que a metodologia foi confiável, apresentando uma boa reprodutibilidade e uma boa exatidão quando comparado os resultados obtidos com a metodologia tradicional. Ressalta-se também a possibilidade

de obtenção de resultados via metodologia alternativa em um curto espaço de tempo quando comparado a metodologia tradicional, possibilitando o uso destes resultados no controle do processo. Ressaltando que esta metodologia alternativa foi aceita para publicação no periódico *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.

Sobre os sais contidos no licor passou-se a investigar a possibilidade da determinação da solubilidade do sulfato de sódio. Quando avaliado o equacionamento da solubilidade do sulfato de sódio com base nas informações sobre a caracterização físico-química do licor negro, relação entre suas propriedades e o conhecimento da elevação do teor de sólidos pode-se concluir que foi possível criar um modelo capaz de avaliar a solubilidade do sulfato de sódio considerando as características específicas do licor negro. Também, com base neste modelo de solubilidade foi possível compreender a lógica do efeito da inversão de solubilidade de um determinado sal sobre o comportamento do sistema. Esta compreensão da lógica do deslocamento do equilíbrio foi muito importante para compreender o mecanismo de formação das primeiras precipitações no licor negro de eucalipto.

Do ponto de vista do sistema de evaporação múltiplo efeito ressalta-se a importância deste estudo visto que, na literatura não se encontrou uma metodologia eficaz para controlar a precipitação da burqueíta uma vez que o limite de solubilidade tenha sido alcançado. Com base nesta afirmação, conclui-se este trabalho descrevendo a importância deste estudo para a compreensão do processo de formação de incrustações. A apresentação de uma equação para determinar a solubilidade do sulfato de sódio no licor e a compreensão da relação entre as propriedades físicas do licor e o comportamento dos sais nele contido, permitiu a compreensão do mecanismo envolvido na formação dos primeiros precipitados e esta investigação representa um passo importante para o desenvolvimento de metodologias capazes de reduzir os problemas operacionais envolvidos com a formação de incrustações.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base neste trabalho foi possível observar que a formação de incrustações está relacionada a diversos parâmetros, sendo que muito destes parâmetros passíveis de solucionar ou mesmo reduzir os problemas causadas pelas incrustações ainda não foram investigados.

Baseado neste trabalho sugere-se o estudo aprofundado do fenômeno de complexação, a compreensão da afinidade entre os cátions e ânions presentes no licor negro com a matéria orgânica é um agente determinante da solubilidade e em um futuro pode possibilitar a adição de agentes complexantes capazes de elevar a resistência dos sais aos efeitos do aumento da concentração e a temperatura do sistema.

Outra sugestão de trabalho futuro é o conhecimento da solubilidade máxima de todos os sais formadores de incrustações de forma a desenvolver um modelo que auxilie na determinação do momento de limpeza dos evaporadores baseado na relação entre o coeficiente global de transferência de calor e a taxa de deposição e crescimento de incrustações no sistema de evaporação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, T. N. Sodium salts scaling in black liquor evaporators and concentrators. TAPPI Journal. P 6-18, 2001.
- ADAMS, T. N., FREDERICK, W. J., GRACE, T. M., HUPA, M., LISA, K., JONES, A. K., TRAN, H. *Kraft Recovery Boilers*. TAPPI PRESS Atlanta, 381p, 1997.
- ANDREUCCETTI, M.T. “Caracterização do Licor Negro de Eucalipto na Etapa de Evaporação e Correlação de suas Propriedades”. 2010. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.
- BARTKOWIAK, M., ZAKRZEWSKI, R. *Thermal degradation of lignin isolated from wood*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, v.77 (1), 295-304.
- BONZANINI, R., GONÇALVES, M.C. Propriedades térmicas e morfológicas de compósitos de acetato de celulose/montmorilonita na presença de compatibilizante. Anais 17º CBECimat. Foz do Iguaçu. 2006.
- BRACELPA. Relatório do Perfil do Setor 2011. Disponível em:<<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>> Acessado em 20 de agosto de 2011.
- BROOKFIELD Operator Manual. Disponível em <<http://www.brookfieldengineering.com/support/documentation/operator-manuals.asp>>Acessado em 2011.

- CARDOSO, M., GONÇALVES, C. R. S., OLIVEIRA, E. D., PASSOS, M. L. A.. “La caracterización del licor negro de eucalipto de industrias brasileñas”. ATCP Chile, 7-8, p 15-20,2001.
- CARDOSO, M., OLIVEIRA, E.D. de, PASSOS, M. L. “Licor negro de eucalipto *Kraft* proveniente de industrias brasileiras: características químicas, físicas e seu processamento na unidade de recuperação”. O Papel, 5, p 57-70, 2006.
- 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), 756-763, 2008.
- CARDOSO, M., PASSOS, M. L. A., CARAZZA, F., SANTOS, S. M., "Avaliação preliminar do processo de recuperação do licor de eucalipto para sua otimização", O Papel, 10, p 80-84, 1998.
- COSTA, A. O. S; M. L. PASSOS e M. CARDOSO, “Comportamento reológico do licor negro de eucalipto”, Anais, 6ª Jornada de Engenharia Química UFU/UFMG, p 57-60, Uberlândia, MG, 1999.
- COSTA, G A. A. “Desenvolvimento de uma Metodologia para a Determinação dos Coeficientes Globais de Transferência de Calor em Sistema de Evaporação do Licor Negro na Indústria de Celulose”. 2005. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- DEMARTINI, N., VERRIL, C. L., Minimizing Soluble Scales in Black Liquor Evaporators: Application of Metastable and Solubility Limit Data for the Na-CO₃-SO₄ System. International Chemical Recovery Conference. Atlanta. 479 - 484p. 2007.

- FANTUZZI NETO, H. Dissolução de constituintes químicos da madeira de E. grandis durante a polpação *Kraft* convencional e modificada. Viçosa, 1997. 54 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa.
- FERREIRA, C. E. S.; CARDOSO, M.; OLIVEIRA, D.; BRANDÃO, H.S.M. Redução da Viscosidade do Licor Negro de Eucalipto por Tratamento Térmico. O PAPEL, 8, p 101-107, Agosto 2003.
- FILHO, J. F. S. “Estudo dos Parâmetros de Síntese do Gel Termossensível Poli (N-Isopropilacrilamida)”. 2005. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- FOUST, A. S., WENZEL, L. A., CLUMP, C. W., MAUS, L., ANDRESEN, L. B., Princípios das Operações Unitárias. 2º ed. Editora Guanabara Dois Ltda. 670, 435-510 p, 1982.
- FREDDO, A., FOELKEL, C. E. B., FRIZZO, S. M. B., SILVA, M. C. M. Elementos minerais em madeiras de eucaliptos e acácia negra e sua influência na indústria de celulose *Kraft* branqueada. Ciências Florestal. Santa Maria. V. 9, n 1. pag. 193-209. 1999.
- FREDERICK W.J., Shi B, EUHUS DD, Rousseau RW. Crystallization and control of sodium salt scales in black liquor concentrators. TAPPI JOURNAL 3 (6): 7-13. 2004.
- FREDERICK, W.J., “Black liquor properties” em; ADAMS, T. N.; FREDERICK, Wm.J.; GRACE, T. M.; HUPA, M.; LISA, K.; JONES, A.K.; TRAN, H.; “*Kraft Recovery Boilers*” 1a ed., Tappi Press, Nova Iorque, 1997.

- GOMIDE, J. L. ENF 365 – Tecnologia de Celulose. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, abril de 2002. 277 slides acompanhados de texto.
- GRACE, T. M., “Solubility limits in black liquor,” AIChESymp. 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, 3^o edition, Atlanta, p1-35 e 45-56,1992
- GRULKE, E. A. Polymer Process Engineering, PTR PH, New Jersey, 1994.
- GULLICHSEN, J., FOGELHOLM, J., “Chemical Pulping”, 1ed. Finnish Paper Engineers Association, Helsinki, 1180p, 1990.
- HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa. 7^o Edição. LTC. 868 p, 2008.
- HENDRICK, R. H. KENT, J. S. Crystallizing sodium salts for black liquor. TAPPI Journal p101-111, 1992.
- INCROPERA, F. P., DEWITT, D. P. Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa. Editora LTC, p698, 2003.
- JOYE, D. D., LAMBERT, R. N., KOKO, F.W., Design Calculations for Multiple – Effect Evaporators. 1. Linear Method, American Chemical Society, 5, 110-104p, 1987.
- KIRK, R. E., BUTTS, D. F. Encyclopedia of Chemical Technology. 4th ed. Wiley-Interscience. 1352 pages. 1997.
- KREITH, F. BOHN, M. S. Princípios da Transferência de calor. 6^o Edição. Editora Thomson. 2003.

- LEE, J. D. Química Não Tão Concisa. Edgard Bulcher. 5º Edição. P 544. 2003.
- LEITE, B. S., ANDREUCETTI, M. T., LEITE, S. A. F., D'ANGELO, J. V. H. TG and DSC analyses of eucalyptus black liquor as alternative methods to estimate solids content. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Budapest, Springer, 09, 2012.
- LU, F.; RALPH, J. DFRC method for lignins analysis. J. Agric. Food Chem., 45, 4655-4660, 1997.
- MA, C. Y., HARWALKAR, V. R., MAURICE, T. J. Instrumentation and techniques of thermal analysis in food research, Thermal analysis of foods. London, Elsevier, Cap.1, p1-15, 1990.
- MULLIN, J. W. Crystallization. 4 Edition. Butterworth-Heinemann. 593 p, 2001.
- MYERSON, A. S., SCHWARTZ, A. M. Handbook of Industrial Crystallization. 2 Edition Butterworth-Heinemann. 304 p, 2002.
- OLIVEIRA, M.A., YOSHIDA, M.I., GOMES, E.C.L. Análise térmica aplicada a fármacos e formulações farmacêuticas na indústria farmacêutica. Química Nova. Vol. 34. n. 7. p. 1224-1230. 2011.
- OLIVEIRA, N. S., PASSOS, M. L., CARDOSO, M. Comportamento Reológico do Licor Negro de Eucalipto. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 4º, 2001, Maringá. Anais.
- PAIVA, H. N. Preparo de Solo para a Implantação Florestal. 1.ed. v.1. Viçosa: Imprensa Universitária, 29p, 1995.

- PERRY, R.H., GREEN, D.W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. United States of América: McGraw-Hill, 7 th ed., p. 2-91, 1997.
- PHILIPP, Paul. *Celulose e Papel – Tecnologia de fabricação da pasta celulósica*. São Paulo : ITP, 1988.
- RAMOS, L. P. Determination of cellulose degree of polymerization using gel permeation chromatography and universal calibration. In: 7TH Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Components. Belo Horizonte, 2001. Anais... Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2001. p. 17-24.
- RESENDE, D. J. Análise da combustão e carbonização do eucalyptusspp por termogravimetria. 1995. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1995.
- ROSIER, M. A. Model to predict the precipitation of burkeite in the multiple-effect evaporator and techniques for controlling scaling. TAPPI JOURNAL 80 (4): 203-209 1997.
- SANTOS, F., CURVELO, A. A. S. Utilização de ligninas em resinas fenólicas: 1. Preparação de novolacas a partir de lignossulfonatos. *Polímeros* [online]. 1999, vol.9, n.1, pp. 49-58. ISSN 0104-1428.
- SATURNINO, D. M. Redução dos teores de íons cloreto e potássio na unidade de recuperação do licor negro das indústrias de papel e celulose. Belo Horizonte: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2003, p. 13. Dissertação (Mestrado) apud ADAMS, T.N., FREDERICK, W.J., GRACE, T.M., HUPPA, M., LISA, K., JONES, A.K., TRAN, H.N. *Kraft recovery boilers*. Tappi Press, Atlanta, 1997.

- SCANDINAVIAN Pulp, Paper and Board – SCAN-N 36:98 (1998).
- SEVERTSON, S. J., PRASAD, Y., DUGGIRALA, C., CARTER P. W., REED, E. P. Mechanism and chemical control of CaCO₃ scaling in the *Kraft* process. TAPPI Journal, p 167-174, 1999.
- SIGMAPLOT - Tablecurve 2D: Disponível em: <<http://www.sigmaplot.com/products/tablecurve2d/tablecurve2d.php>> Acessado: em: 2010
- SILVA, E.C., PAOLA, M.V.R. de V., MATOS, J.R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas. Vol. 43, n. 3. p 347-356. 2007.
- SILVA, F. P. “Síntese e Caracterização de Hidrogéis de Poli[(N-Isopropilacrilamida)-CO-(Ácido Metacrílico)] e sua aplicação como sistemas de liberação controlada de medicamentos”. 2006. 174f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- SKOOG, D. A., LEARY, J. J. Thermal Methods. IN: Principles of Instrumental Analysis. Fortworth, Saunders College Publishing. Cap. 23, p.569-577, 1992.
- SÖDERHJELM, L., “Viscosity of Strong Black Liquor from birch pulping”, PaperijaPuu – Paper and Timber, 4, p 348-355, 1988 (a).
- SOEMARDJI, A. P. FREDERICK, W. J. THELIANDER, H. Prediction of crystal species transition in aqueous solutions of Na₂CO₃ and Na₂SO₄ and *Kraft*blackliquor. TAPPI JOURNAL 3 (11): 27-32, 2004.

- SOUSA, R. G. “Caracterização Estrutural do Gel Termossensível Poli(N-isopropilacrilamida) e seus Copolímeros com a Acrilamida”. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais – Belo Horizonte, MG, Brasil, 1997.
- SOUZA, N.F., SOUZA, M. de Sá., ROSA, M. de F.; MORAIS J. P.S., NASCIMENTO M. do., NORÕES, A. K. M. Caracterização das fibras da prensagem do mesocarpodo dendê para posterior utilização em nanomateriais. Anais V CONNEPI. Maceió. 2010.
- STANDIFORD, F. C., BADGER ASSOCIATES, Jr. W. L., Evaporation. Industrial and Chemical Engineering, 157-163 p. 1963.
- TAPPI 650 cm-99. “Solids content of black liquor”. 2003, 1-10.
- TAPPI T 625 cm-85. “Analysis of soda and sulfate black liquor”. 1990, 1-8.
- VANLONN, G.W., DUFFY, S.J. Environmental Chemistry: a global perspective. Oxford University Press. Second Edition. p 515. 2005.
- VENKATESH, V., NGUYEN, X. N., Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Process. TAPPI PRESS. 312, 16-85 p. Atlanta. 1985.
- WENDLANDT, W. W. Thermal Analysis. Third Edition. A Willey Interscience Publication. 814 pages. 1986.
- ZEMAITIS, J. F.Jr. CLARK, D. M., RAFAL, M., SCRIVNER, N. C. Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics. Wiley-AIChE; 1 edition, 878 p, 1986.

APÊNDICE I

DADOS UTILIZADOS PARA REALIZAÇÃO DO CÁLCULO DA SOLUBILIDADE DO SULFATO DE SÓDIO NO LICOR NEGRO

Tabela A1.1: Dados utilizados no cálculo da solubilidade máxima do sulfato de sódio no licor negro, considerando a massa de 17% de sódio total dissolvido no licor negro

Teor de 17 % de Sódio Total Dissolvido					
Lote	Teor de Sólidos (%massa)	Teor de Sulfato mol/L	Na ₂ CO ₃ mol/L	Na _{total} mol/L	Kps
1	40,54	0,03059	0,73056	7,39	95,5
2	40,32	0,03094	0,70690	7,39	95,5
3	39,42	0,03238	0,68521	7,39	95,5
4	41,27	0,02944	0,85479	7,39	95,5
5	37,97	0,03490	0,66352	7,39	95,5
6	37,52	0,03572	0,67831	7,39	95,5
7	39,05	0,03297	0,70592	7,39	95,5
8	49,27	0,02050	1,37831	7,39	95,5
9	49,93	0,01994	1,46211	7,39	95,5
10	49,12	0,02063	1,37239	7,39	95,5

Tabela A1.2: Dados utilizados no cálculo da solubilidade máxima do sulfato de sódio no licor negro, considerando a massa de 18% de sódio total dissolvido no licor negro

Teor de 18 % de Sódio Total Dissolvido					
Lote	Teor de Sólidos (%massa)	Teor de Sulfato mol/L	Na ₂ CO ₃ mol/L	Na _{total} mol/L	Kps
1	40,54	0,03059	0,73056	7,83	95,5
2	40,32	0,03094	0,70690	7,83	95,5
3	39,42	0,03237	0,68521	7,83	95,5
4	41,27	0,02944	0,85479	7,83	95,5
5	37,97	0,03489	0,66352	7,83	95,5
6	37,52	0,03571	0,67831	7,83	95,5
7	39,05	0,03297	0,70592	7,83	95,5
8	49,27	0,02050	1,37831	7,83	95,5
9	49,93	0,01993	1,46211	7,83	95,5
10	49,12	0,02063	1,37239	7,83	95,5

Tabela A1.3: Dados utilizados no cálculo da solubilidade máxima do sulfato de sódio no licor negro, considerando a massa de 19% de sódio total dissolvido no licor negro

Teor de 19 % de Sódio Total Dissolvido					
Lote	Teor de Sólidos (%massa)	Teor de Sulfato mol/L	Na₂CO₃ mol/L	Na_{total} mol/L	Kps
1	40,54	0,03058	0,73056	8,26	95,5
2	40,32	0,03093	0,70690	8,26	95,5
3	39,42	0,03237	0,68521	8,26	95,5
4	41,27	0,02943	0,85479	8,26	95,5
5	37,97	0,03489	0,66352	8,26	95,5
6	37,52	0,03571	0,67831	8,26	95,5
7	39,05	0,03296	0,70592	8,26	95,5
8	49,27	0,02050	1,37831	8,26	95,5
9	49,93	0,01993	1,46211	8,26	95,5
10	49,12	0,02062	1,37239	8,26	95,5

Tabela A1.4: Dados utilizados no cálculo da solubilidade máxima do sulfato de sódio no licor negro, considerando a massa de 21% de sódio total dissolvido no licor negro

Teor de 21 % de Sódio Total Dissolvido					
Lote	Teor de Sólidos (%massa)	Teor de Sulfato mol/L	Na₂CO₃ mol/L	Na_{total} mol/L	Kps
1	40,54	0,03057	0,73056	9,13	95,5
2	40,32	0,03092	0,70690	9,13	95,5
3	39,42	0,03236	0,68521	9,13	95,5
4	41,27	0,02943	0,85479	9,13	95,5
5	37,97	0,03487	0,66352	9,13	95,5
6	37,52	0,03570	0,67831	9,13	95,5
7	39,05	0,03295	0,70592	9,13	95,5
8	49,27	0,02049	1,37831	9,13	95,5
9	49,93	0,01993	1,46211	9,13	95,5
10	49,12	0,02062	1,37239	9,13	95,5

APÊNDICE II:

➤ **INFLUÊNCIA DO pH NA DISSOCIAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ENXOFRE**

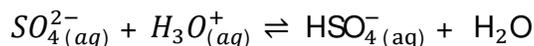
O diagrama apresentado em sistema bidimensional contendo pE no eixo da ordenadas e o pH no eixo das abscissas. A área do diagrama define as regiões onde espécies em particular são dominantes e as particularidades da espécie que determina as condições de equilíbrio nesse momento específico. É importante definirmos as condições de equilíbrio em diferentes situações.

Quando trabalhamos com espécies com uma solubilidade elevada com o caso em questão, tem-se a necessidade de definir a concentração (que é estimada através da atividade) a baixo da qual a espécie encontra se solúvel. Em condições onde extrapolamos o limite de solubilidade, a forma sólida (precipitado) deve ser considerada.

➤ **O sistema enxofre**

Para desenvolver o diagrama pE/pH, faz se necessário definir as condições de contorno da espécie sobrepondo suas condições de equilíbrio em meio aquoso. Dessa forma, será apresentada as condições de contorno para o momento em que tem-se o equilíbrio entre as seguintes espécies químicas:

Equilíbrio Sistema SO_4^{2-} / HSO_4^- ;



$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(HSO_4^-) + \Delta G_f^\circ(H_2O) - \Delta G_f^\circ(SO_4^{2-}) - \Delta G_f^\circ(H_3O^+)$$

$$= -755,99 - (-744,60) - 0$$

$$= -11,39 \text{ kJ} = -11390 \text{ J}$$

$$\log k = \frac{-\Delta G^\circ}{2,303RT}$$

$$= \frac{+11390}{2,303 \times 8,314 \times 298,2}$$

$$= 1,995$$

$$k = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]a_{\text{H}^+}}$$

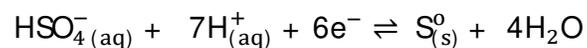
Nas condições $[\text{HSO}_4^-] = [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}$, e k poderá ser definido como:

$$k = \frac{1}{a_{\text{H}^+}}$$

$$\log k = \text{pH} = 1,995$$

Esse será a condição de contorno representada pela linha "a" na Fig. 4.15. Na área a direita da linha, teremos o predomínio da dissociação SO_4^{2-} e a esquerda da linha teremos o predomínio da dissociação de HSO_4^- .

Equilíbrio Sistema $\text{HSO}_4^- / \text{S}^0$;



$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= \Delta G_f^{\circ}(\text{S}) + 4\Delta G_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^{\circ}(\text{HSO}_4^-) - 7\Delta G_f^{\circ}(\text{H}^+) - 6\Delta G_f^{\circ}(\text{e}^-) \\ &= 0 + 4(-237,18) - (-755,99) - 0 - 0 \\ &= -192,73 \text{ kJ} = -192730 \text{ J}\end{aligned}$$

$$pE^{\circ} = \frac{-\Delta G^{\circ}}{2,303nRT} = \frac{+ 192730}{2,303 \times 6 \times 8,314 \times 298,2} = 5,626$$

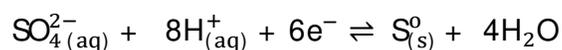
$$pE = pE^{\circ} - \frac{1}{6} \log \frac{1}{[\text{HSO}_4^-](a_{\text{H}^+})^7}$$

Considerando a concentração de $[\text{HSO}_4^-] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ teremos a elétratividade pE como:

$$\begin{aligned}pE &= 5,626 - \frac{7}{6} \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}} - \frac{1}{6} \log \frac{1}{10^{-2}} \\ &= 5,626 - \frac{7}{6} pH - 0,333 \\ &= 5,293 - 1,167 pH\end{aligned}$$

Esse será a condição de contorno representada pela linha b na Fig. 4.15. Na área acima da linha teremos o predomínio da dissociação HSO_4^- e na área inferior teremos o predomínio da dissociação de S° .

Equilíbrio Sistema $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{\circ}$



$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= \Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{S}) + 4\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{SO}_4^{2-}) - 8\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}^+) - 6\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{e}^-) \\ &= 0 + 4(-237,18) - (-744,60) - 0 - 0 \\ &= -204,12\text{kJ} = -204120\text{ J}\end{aligned}$$

$$pE^{\circ} = \frac{-\Delta G^{\circ}}{2,303nRT} = \frac{+204120}{2,303 \times 6 \times 8,314 \times 298,2} = 5,958$$

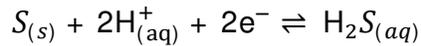
$$pE = pE^{\circ} - \frac{1}{6} \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}](a_{\text{H}^+})^8}$$

Considerando a concentração de $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ teremos a eléto atividade pE como:

$$\begin{aligned}pE &= 5,958 - \frac{8}{6} \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}} - \frac{1}{6} \log \frac{1}{10^{-2}} \\ &= 5,958 - \frac{8}{6} pH - 0,333 \\ &= 5,625 - 1,333pH\end{aligned}$$

Esse será a condição de contorno representada pela linha “c” na Fig. 4.15. Na área superior teremos o predomínio da dissociação SO_4^{2-} e na área inferior teremos o predomínio da dissociação de S° .

Equilíbrio Sistema $\text{S}^{\circ} / \text{H}_2\text{S}$



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta G_f^\circ(H_2S) - \Delta G_f^\circ(S) - 2\Delta G_f^\circ(H^+) - 2\Delta G_f^\circ(e^-) \\ &= -27,86 - 0 - 0 - 0 \\ &= -27,86 \text{ kJ} = -27860 \text{ J} \end{aligned}$$

$$pE^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{2,303nRT} = \frac{+ 27860}{2,303 \times 2 \times 8,314 \times 298,2} = 2,440$$

$$pE = pE^\circ - \frac{1}{2} \log \frac{[H_2S]}{(a_{H^+})^2}$$

Considerando a concentração de $[H_2S] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ teremos a elétron atividade pE como:

$$\begin{aligned} pE &= 2,440 + 1 - pH \\ &= 3,440 - pH \end{aligned}$$

Esse será a condição de contorno representada pela linha “d” na Fig. 4.15. Na área superior teremos o predomínio da dissociação S° e na área inferior teremos o predomínio da dissociação de H_2S .

Equilíbrio Sistema SO_4^{2-}/ H_2S



$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(H_2S) + 4\Delta G_f^\circ(H_2O) - \Delta G_f^\circ(SO_4^{2-}) - 10\Delta G_f^\circ(H^+) - 8\Delta G_f^\circ(e^-)$$

$$= -27,86 + (-237,18) - (-744,60) - 0 - 0$$

$$= -231,98 \text{ kJ} = -231980 \text{ J}$$

$$pE^o = \frac{-\Delta G^o}{2,303nRT} = \frac{+ 231980}{2,303 \times 8 \times 8,314 \times 298,2} = 5,079$$

$$pE = pE^o - \frac{1}{8} \log \frac{[H_2S]}{[SO_4^{2-}](a_{H^+})^{10}}$$

Considerando a concentração de $[SO_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ teremos a elétro atividade pE como:

$$pE = 5,079 - \frac{10}{8} \log \frac{1}{a_{H^+}}$$

$$= 5,079 - 1,25pH$$

Esse será a condição de contorno representada pela linha "e" na Fig. 4.15, ressalta se que é uma área muito pequena, sendo muito difícil diferenciar das condições apresentadas na linha "d". Na área superior teremos o predomínio da dissociação SO_4^{2-} e abaixo tem-se H_2S

Equilíbrio Sistema H_2S / HS^-



$$\Delta G^o = \Delta G_f^o(HS^-) + \Delta G_f^o(H^+) - \Delta G_f^o(H_2S)$$

$$= 12,08 + 0 - (-27,86)$$

$$= 39,94 \text{ kJ} = 39940 \text{ J}$$

$$\log k = \frac{-\Delta G^{\circ}}{2,303RT} = \frac{39940}{2,303 \times 8,314 \times 292,2} = -6,995$$

$$k = \frac{[HS^{-}]a_{H^{+}}}{[H_2S]}$$

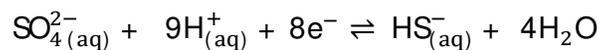
Considerando a concentração de $[HS^{-}] = [H_2S] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ teremos a elétrico atividade pE como:

$$k = a_{H^{+}}$$

$$\log k = \log[H^{+}] = -pH = -6,995$$

Esse será a condição de contorno representada pela linha "f" na Fig. 4.15. Na área a esquerda, teremos o predomínio da dissociação de H_2S e na área a esquerda teremos o predomínio da dissociação de HS^{-} .

Equilíbrio Sistema SO_4^{2-}/HS^{-} ;



$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_f^{\circ}(HS^{-}) + 4\Delta G_f^{\circ}(H_2O) - \Delta G_f^{\circ}(SO_4^{2-}) - 9\Delta G_f^{\circ}(H^{+}) - 8\Delta G_f^{\circ}(e^{-})$$

$$= 12,08 + 4(-237,18) - (-744,60) - 0 - 0$$

$$= -192,04 \text{ kJ} = -192040 \text{ J}$$

Para calcular a elétron atividade pE

$$pE^o = \frac{-\Delta G^o}{2,303nRT} = \frac{+ 192\,040}{2,303 \times 8 \times 8,314 \times 298,2} = 4,202$$

$$pE = pE^o - \frac{1}{8} \log \frac{[HS^-]}{[SO_4^{2-}](a_{H^+})^9}$$

A condição de contorno é: $[HS^-] = [SO_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, dessa forma teremos o pE:

$$pE = 4,202 - \frac{9}{8} \log \frac{1}{(a_{H^+})^9}$$

$$= 4,204 - 1,25 \text{ pH}$$

Esse será a condição de contorno representada pela linha “g” na Fig. 4.15. Na área superior teremos o predomínio da dissociação SO_4^{2-} e na área inferior teremos o predomínio da dissociação de HS^- .