

Propriedades de engenharia do licor negro sulfato de Eucaliptus spp

MFN -0705

N CHAMADA:

TITULO: Propriedades de engenharia do licor negro sulfato de Eucaliptus spp

AUTOR(ES): ASSUMPÇÃO, R.M.V.LIMA, A.F.PARK, S.W.JORDAO, M.C.S.YOJO, L.M.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO:

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual da ABCP, 16

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 21-26.11.1983

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1983, ABTCP

PAG/VOLUME: p.643-659, v.3

FONTE: Congresso Anual da ABCP, 16, 1983, São Paulo, v.3, p.643-659

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR: licor preto, processo kraft, eucalipto

RESUMO:

PROPRIEDADES DE ENGENHARIA DO LICOR
NEGRO SULFATO DE EUCALYPTUS SPP



Assumpção, R.M.V.; Lima, A.F.; Park, S.W.; Jordão, M.C.S. e Yojo, L.M.

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - São Paulo - Brasil.

I. Introdução

Dentre os fatores técnicos que influenciam marcadamente o sucesso de um empreendimento industrial tem-se a engenharia de processo, através da qual, se definirá o projeto básico da unidade e o dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados. Os equipamentos principais (digestores, evaporadores, caldeiras de recuperação, etc) e os auxiliares (tubulações, bombas, etc) serão dimensionados com base nos "engineering data" dos materiais que irão processar.

A inexistência de dados confiáveis ou a adaptação de valores advindos do processamento de matérias-primas estrangeiras podem conduzir a sub ou super dimensionamento com reflexos negativos para o sucesso do empreendimento e para a otimização dos processos tanto no aspecto material quanto no energético.

Mesmo em instalações já existentes a necessidade premente de racionalizar o consumo de energia fica seriamente comprometida pela carência de dados dessa natureza.

A operação contínua e eficiente de trocadores de calor, evaporadores, fornalha de recuperação assim como o desempenho dos equipamentos de oxidação, o dimensionamento de medidores, etc, dependem das características do licor negro, particularmente das chamadas propriedades de engenharia.

Essas propriedades por sua vez, dependem da sua natureza química, da concentração dos constituintes orgânicos e inorgânicos e da temperatura. A natureza química, concentração e comportamento dos componentes estão associadas à matéria-prima fibrosa e as condições de cozimento e processamento utilizados.

Levantamentos dessas propriedades foram feitos em países escandinavos por Hedlund (1), Basberg (2), Björkam e col. (3), bem como por diversos pesquisadores norte-americanos como Harvin (4), Han (5) e Kobe (6) nas décadas de 40 a 60. Mais recentemente, o assunto tem sido retomado, tanto nesses países quanto em outros, como por exemplo: os trabalhos de Grace (7) e Albert Co e col. (8), nos Estados Unidos; Sandquist (9), na Suécia; e, Koorse (10) na Índia. Essa retomada pode ser atribuída, em parte, ao advento dos sistemas

Trabalho apresentado no III Congresso Latino-Americano de Celulose e Papel - em São Paulo - Brasil - de 21 à 26 de Novembro de 1983.

de controle automáticos de processos que requerem dados mais precisos e confiáveis para garantia de um bom ajuste e desempenho.

As características do licor negro de cozimento sulfato de eucaliptos brasileiros são praticamente desconhecidas, principalmente as interrelações entre algumas das principais propriedades de engenharia com a concentração e temperatura.

Neste trabalho determinou-se a influência da temperatura e do teor de sólidos nas características de amostras industriais de licor negro sulfato de eucalipto. As características estudadas foram: viscosidade, densidade, elevação do ponto de ebulição, tensão superficial e calor específico.

Foram também determinadas as composições químicas médias e o poder calorífico das amostras.

II. Parte Experimental

II.1 Amostras de licor negro

As amostras foram coletadas em 5 fábricas que processam madeira de eucalipto, pelo processo sulfato, em duas épocas diferentes. O número de amostras coletadas por fábrica variou de acordo com o processo de evaporação do licor negro utilizado. As amostras foram coletadas em recipientes diferentes conforme se destinassem à análise química ou aos ensaios de viscosidade, tensão superficial, densidade, elevação do ponto de ebulição e calor específico.

II.2 Métodos utilizados

II.2.1 Análise química

As metodologias utilizadas para as análises químicas foram:

- . Na_2S , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cinza sulfatada e sólidos totais e álcali residual - norma TAPPI T625 - ts-64.
- . NaCl - conforme Grace e col. (11).
- . Na_2CO_3 - norma TAPPI T624 - ts-66 adaptada para licor negro.
- . Sódio elementar (Na) - absorção atômica.

II.2.2 Poder calorífico superior e análise elementar

O poder calorífico superior e o enxofre total foram determinados em bomba calorimétrica conforme procedimento recomendado por Gullichsen (12).

A análise elementar foi realizada nos sólidos das amostras, obtidas de acordo com a norma TAPPI T625 - ts-64, obtendo-se os valores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N). O oxigênio foi obtido por diferença considerando-se também o sódio e o enxofre presentes na amostra.

II.2.3 Massa específica

Determinada em várias temperaturas utilizando-se densímetro calibrado para amostras com teor de sólidos infe

rior a 45%. As temperaturas foram: ambiente, 40°, 60° e 80°C.

II.2.4 Calor específico

O calor específico foi determinado na fração de sólidos das amostras obtidas conforme norma TAPPI T625 - ts-64. As medidas foram feitas num calorímetro diferencial de varredura modelo DSC-2, Perkin-Elmer, em duas temperaturas diferentes, 70° e 90°C.

II.2.5 Tensão superficial

A tensão superficial das amostras de licor negro foi determinada pelo método de elevação em tubo capilar. Foi construído um medidor de acordo com Findlay (13) e conforme esquematizado na fig. 1. A tensão superficial é calculada pela expressão:

$$\gamma = \frac{\Delta h \cdot \rho \cdot g}{2 \cdot A} \quad \text{onde} \quad A = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \quad (I)$$

γ = tensão superficial (dina/cm)

Δh = diferença de alturas nos capilares 1 e 2 (cm).

ρ = massa específica da amostra (g/cm³).

g = aceleração da gravidade = 980,6 cm.s⁻².

r_1 = raio do capilar 1 \approx 0,013 cm.

r_2 = raio do capilar 2 \approx 0,051 cm.

O aparelho foi calibrado com tolueno a 20°C resultando no valor de $A = 58,31 \text{ cm}^{-1}$.

As medidas de Δh foram feitas com catetômetro de precisão de 0,005 cm.

A validação do aparelho foi feita com água bidestilada. Os valores experimentais se mostraram bastante concordantes com os valores citados na literatura (14), conforme indica a fig. 2.

II.2.6 Elevação do ponto de ebulição

A elevação do ponto de ebulição foi determinada num aparelho tipo Cotrell, recomendado por Daniels (15). Para cada amostra do licor negro foram feitas determinações em várias condições de pressão, verificando-se que a pressão não tem influência significativa na elevação do ponto de ebulição.

II.2.7 Viscosidade

A gama de variação da viscosidade do licor negro com o teor de sólidos é muito grande razão porque foram utilizados diferentes métodos para sua determinação. Os métodos utilizados foram:

Faixa de viscosidade	Método
0 - 3 cP	ASTM D446-74 - método de capilar de vidro
2 - 100 cP	ASTM D 88-81 - viscosidade Saybolt
> 100 cP	Viscosímetro Brookfield, modelo RVF-100

As viscosidades foram determinadas com várias temperaturas, a saber: 40°, 60°, 80°C.

III. Resultados e Discussão

III.1 Análises químicas

Os resultados dos teores médios de cloretos, sulfatos, carbonatos, tiosulfatos, sulfetos, expressos em porcentagem dos sólidos secos e como sais sódicos desses anions estão indicados na tabela 1. Nessa tabela é também apresentado o teor médio de sódio total. Como havia variação entre os procedimentos utilizados na evaporação e reposição de reagentes nas diferentes fábricas, os valores foram divididos em:

- A: valores médios antes da adição de sulfato de sódio de reposição e da oxidação do licor negro.
- B: valores médios após a oxidação, quando havia oxidação do licor negro.
- C: valores médios após a adição de sulfato de sódio de reposição.

As variações entre uma e outra coleta não foram muito grandes exceção feita à fábrica 3. As amostras da 2a. coleta apresentaram uma grande variação nos teores de sulfato de sódio e carbonato de sódio entre o licor alimentado no sistema e o licor concentrado efluente do sistema, indicando possível formação de incrustação durante a evaporação. Isso não ocorreu com as amostras da primeira coleta dessa instalação quando os teores desses sais, nas diversas amostras coletadas entre evaporadores, não apresentaram diferenças significativas.

Os valores médios entre coletas, de álcali ativo residual (% Na₂O sobre sólidos secos) e de cinza sulfatada (% sobre sólidos secos) estão indicados na tabela 2. Os valores de cinza sulfatada se referem aos licores antes da adição de sulfato de sódio.

Tabela II. Valores médios de álcali ativo residual e cinza sulfatada (% sobre sólidos secos).

	% álcali ativo residual	% cinza sulfatada
Fábrica 01	3,19	52,76
Fábrica 02	5,99	62,11
Fábrica 03	2,95	62,28
Fábrica 04	4,72	64,71
Fábrica 05	5,04	65,60

Em média os valores encontrados na análise química não diferiram muito dos valores apresentados por Grace (11) para várias amostras de licor negro sulfato coletados em instalações norte-americanas.

Embora o processo básico de todas as fábricas seja o mesmo, as variações inerentes à operação das instalações, se refletem nos valores obtidos na análise química.

Tabela I. Valores médios obtidos nas análises químicas de amostras industriais de licor negro sulfato de Eucalyptus (% sobre sólidos secos).

	Cloretos (como NaCl) %		Sulfatos (como Na ₂ SO ₄) %		Sulfetos (como Na ₂ S) %		Carbonatos (como Na ₂ CO ₃) %		Tiosulfato (como Na ₂ S ₂ O ₃) %		Na elementar (%)	
	1 ^a coleta	2 ^a coleta	1 ^a coleta	2 ^a coleta	1 ^a coleta	2 ^a coleta	1 ^a coleta	2 ^a coleta	1 ^a coleta	2 ^a coleta	1 ^a coleta	2 ^a coleta
Fábrica 1												
A	0,85	1,11	3,56	3,16	3,34	4,30	8,24	6,73	-	-	17,74	18,56
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C	0,91	1,11	10,42	8,99	2,46	2,96	8,09	6,73	-	-	18,75	18,00
Fábrica 2												
A	1,30	1,75	1,13	1,20	4,94	5,88	7,25	4,30	-	1,96	18,17	18,66
B	1,36	1,69	1,31	1,42	1,29	1,48	5,67	5,26	-	3,45	17,73	18,29
C	1,55	2,00	4,97	4,05	0,88	0,48	5,68	6,80	-	3,18	20,92	18,71
Fábrica 3												
A	1,50	1,73	2,74	3,24*	2,34	3,78	8,95	6,18*	-	-	16,87	21,20
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fábrica 4												
A	1,56	1,40	2,26	2,12	5,34	7,10	9,30	8,24	-	-	18,09	18,08
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C	1,64	1,45	3,53	5,16	5,40	6,20	9,45	9,45	-	-	18,72	19,97
Fábrica 5												
A	1,73	1,11	2,86	3,47	3,45	3,56	7,27	12,09	-	2,10	16,83	17,15
B	0,93	1,09	3,43	4,60	traços	traços	7,28	12,98	-	2,24	16,50	16,24
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

A - média dos licores negros antes da oxidação e/ou da adição de sulfato de sódio de reposição.

B - média dos licores negros após oxidação.

C - média dos licores negros após adição de sulfato de sódio de reposição.

* - na 2^a coleta houve grande variação entre o teor de sulfato de sódio e carbonato de sódio, entre os licores fracos e concentrados indicando possível formação de incrustação solúvel.

III.2 Poder calorífico e análise elementar

O poder calorífico foi determinado apenas nas amostras coletadas na entrada da fornalha de recuperação. A análise elementar foi feita nos sólidos dessas amostras pois as tentativas de determinação do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras como coletadas acusaram erros muito grandes, principalmente no valor do hidrogênio elementar que, em muitos casos, acusava valores inferiores ao hidrogênio equivalentes a água contida nas amostras. Adotou-se então a metodologia proposta por Gullischen (12) e os resultados foram mais compatíveis com a realidade.

Na tabela 3 tem-se os valores obtidos para as amostras das diversas fábricas.

Tabela III. Poder calorífico superior de licor negro e análise elementar dos sólidos.

	Fábrica				
	1	2	3	4	5
Teor sólidos (% peso)	66,4	62,0	59,5	59,3	60,5
Poder calorífico superior (MJ/kg)	7,8	8,4	9,2	8,3	7,9
Sólidos					
Carbono (% peso)	31,4	35,0	33,2	33,5	32,8
Hidrogênio (% peso)	3,1	3,5	3,6	3,2	3,0
Oxigênio (% peso)	33,9	36,4	39,0	36,5	44,1
Nitrogênio (% peso)	1,3	1,9	0,7	-	-
Enxofre (% peso)	6,3	4,5	3,2	6,6	5,1
Sódio (% peso)	24,0	18,7	20,3	20,2	15,0

III.3 Massa específica

A massa específica do licor negro é uma das propriedades de indiscutível utilização e importância na área de engenharia. É necessária para dimensionamento de praticamente todos os equipamentos utilizados industrialmente na área de recuperação de reagentes. Também, em muitas instalações, o controle da evaporação é feito através de medidas de massa específica do licor negro concentrado (16) ou mesmo do licor negro nos estágios intermediários. Assim, correlações entre esta propriedade e o teor de sólidos do licor em várias temperaturas são necessárias.

Koorse (17), estudou a correlação entre o teor de sólidos, a temperatura e a massa específica de licores negros de bambu, bagaço de cana e eucalipto chegando a uma equação geral de correlação dada por:

$$\rho = 1,012 + 0,763.C - 0,00047.T - 0,486 \times 10^{-3}.C.T \quad (II)$$

ρ = massa específica (g/cm³)

T = temperatura, (°C)

C = fração mássica de sólidos no licor

Com base nas medidas experimentais feitas nas amostras industriais de licor negro provenientes das duas coletas (212 valores), foi feita uma regressão polinomial pelo método dos mínimos quadrados chegando-se a seguinte equação:

$$\rho = 0,734 \times 10^{-2}.T_s^2 - 0,185 \times 10^{-4}.T_s \times T + 0,972 \quad (III)$$

$$R^2 = 0,95432$$

$$N = 184 \text{ valores}$$

ρ = massa específica (g/cm³)
 T_s = % em peso de sólidos da amostra
 T = temperatura (°C)

Da mesma forma observada por Koorse (18), verifica-se na equação III que a influência do teor de sólidos é mais significativa nos valores de massa específica que a influência da temperatura. Na figura 3 tem-se as isotermas de variação da massa específica com o teor de sólidos do licor negro. Nessa mesma figura tem-se a representação dos valores obtidos pela equação proposta por Koorse (17) e por Hultin (18). Estes últimos valores foram obtidos a partir de licor negro de coníferas.

O bom ajuste da equação III com os valores medidos experimentalmente permitirá sua utilização em cálculos e em modelagem e simulação de processos.

III.4 Calor específico a pressão constante (c_p)

O calor específico é uma das propriedades necessárias para cálculos de balanço de energia em processos industriais bem como para estimar coeficientes de transferência de calor em trocadores de calor. É uma propriedade que depende da temperatura, embora, em muitas aplicações seja utilizado o valor médio no intervalo de temperatura considerado.

Koorse (19) estabeleceu a equação IV correlacionando o calor específico com a temperatura e o teor de sólidos das amostras de licor negro sulfato de eucaliptos.

$$c_p = (1,8 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,540) \cdot C + 1 \quad (IV)$$

onde

c_p = calor específico a pressão constante (kcal/kg°C)

T = temperatura (°C)

C = fração mássica de sólidos no licor negro

Harvin e Brown (21) correlacionaram o calor específico de licor negro de coníferas com a temperatura e a concentração de sólidos através da equação V.

$$c_p = (0,990 - 0,639 \cdot C) + (1,44 \cdot 10^{-4} + 11,52 \cdot 10^{-4} \cdot C) \cdot T \quad (V)$$

Ambos os autores estabeleceram essas correlações utilizando diretamente as amostras de licor.

No caso do presente trabalho a determinação do calor específico foi feita nos sólidos obtidos das amostras coletadas. O calor específico da amostra como coletada foi calculado considerando-se a contribuição da fração de água, e da fração de sólidos. Esse procedimento, embora não leve em consideração a contribuição da temperatura nos calores de mistura, é comumente empregado em cálculos industriais de acordo com Reid e col. (21). Na tabela 4 tem-se os valores médios de calor específico a pressão constante dos sólidos das amostras por fábrica e para as temperaturas de 70 e 90°C.

Com base nos valores médios de calor específico dos sólidos, entre fábricas, e do c_p da água, na temperatura de 80°C, foi construída a curva representada na fig. 4, através da equação:

$$c_p(T) = c_{ps}(T) \cdot T_s/100 + c_p(H_2O) \cdot (1 - T_s/100) \quad (VI)$$

- $c_p(T)$ = calor específico a pressão constante, a $T^{\circ}\text{C}$, da amostra de licor negro
 $c_{ps}(T)$ = calor específico a pressão constante, a $T^{\circ}\text{C}$, dos sólidos do licor negro
 $c_p(\text{H}_2\text{O})$ = calor específico a pressão constante de água, a $T^{\circ}\text{C}$
 T_s = % de sólidos do licor negro

A divergência entre os valores assim calculados e aqueles calculados por Koorse (19) é da ordem de 15%, e isso pode ser atribuído às próprias características das amostras bem como a metodologia empregada na determinação.

Considerando, porém, que os valores obtidos para sólidos de licores brasileiros constitui uma média entre fábricas e proveniente de determinações em 35 amostras, com um desvio padrão de 0,026, os valores apresentados podem ser considerados válidos para cálculos de engenharia, no caso das instalações brasileiras.

III.5 Elevação do ponto de ebulição

É conhecido que soluções salinas aquosas apresentam ponto de ebulição superior ao ponto de ebulição da água pura nas mesmas condições de pressão. Assim, durante a evaporação do licor negro, o vapor produzido num efeito e que será utilizado como fluido de aquecimento no efeito seguinte será produzido a partir de um licor a temperatura mais alta e condensará numa temperatura menor significando uma redução no salto térmico global do sistema de evaporação. Assim, o salto térmico real global de um sistema de evaporação será dado por:

$$\Delta T_{\text{real}} = T_i - T_f - \sum_{j=1}^n \text{EPE}_j \quad (\text{VII})$$

- T_i = temperatura de condensação do vapor vivo do 1º efeito de evaporação
 T_f = temperatura correspondente ao vácuo no último efeito de evaporação
 EPE_j = elevação do ponto de ebulição do efeito j
 n = número de efeitos

A transferência de calor, seja global ou num determinado efeito, será influenciada pela elevação do ponto de ebulição e, de uma maneira geral pode ser expressa por:

$$Q = U \cdot A \cdot (\Delta T - \text{EPE}) \quad (\text{VIII})$$

- Q = fluxo de calor
 U = coeficiente global de transferência de calor
 A = área de troca térmica
 ΔT = salto térmico aparente
 EPE = elevação do ponto de ebulição

Assim, o projeto, a avaliação de desempenho e mesmo o controle de evaporadores dependem do conhecimento dessa propriedade.

Grace (26) propõe que a elevação do ponto de ebulição é uma função do tipo:

$$\text{EPE} = K \cdot \left(\frac{T_s}{100 - T_s} \right) \quad (\text{IX})$$

K = constante que depende do teor de inorgânicos no licor

A partir dos valores experimentais determinados para as amostras de licor negro coletadas industrialmente, foram estabelecidos os valores de K para cada uma das fábricas, observando-se variação entre elas, conforme indica a figura 5.

A determinação exata do teor de inorgânicos, via análise química, é bastante difícil e não foi possível estabelecer uma boa correlação entre a elevação do ponto de ebulição e o teor de inorgânicos médio por fábrica.

Considerando que a medida do teor de cinza sulfatada está relacionada com o conteúdo de inorgânicos, procurou-se obter uma equação correlacionando EPE e teor de cinza sulfatada, através de análise estatística. A correlação foi feita obrigando-se a curva teórica a passar pelo ponto "zero", uma vez que o valor do EPE é zero para um teor de sólidos zero.

A equação obtida foi:

$$\text{EPE} = 0,0493 \cdot C_s^{1,4} \quad (\text{X})$$

C_s = teor de cinza sulfatada na amostra

Para estabelecimento dessa correlação foram utilizados os valores de todas as fábricas e o ajuste foi bastante bom, conforme se pode observar na figura 6. Uma outra correlação importante é entre a elevação do ponto de ebulição e a massa específica do licor negro, utilizada em alguns sistemas de controle de evaporadores (16).

A correlação encontrada para o conjunto de fábricas com valores de cinza sulfatada na faixa de 60-65% sobre os sólidos foi:

$$\text{EPE} = 31,458 \cdot (\rho_{te} - 0,958)^{1,55} \quad (\text{XI})$$

ρ_{te} = massa específica na temperatura de ebulição à pressão atmosférica

EPE = elevação do ponto de ebulição °C

Na figura 7 tem-se a representação da curva obtida pela equação acima bem como os valores experimentais obtidos.

O ajuste para as amostras coletadas em uma das fábricas não foi muito bom e isso pode ser explicado pelo fato destas amostras possuírem valor de cinza sulfatada sobre sólidos na faixa de 50-55%.

III.6 Tensão superficial

É conhecido (22) que em evaporadores de tubos longos verticais, comumente empregados para recuperação de reagentes, ocorrem diferentes tipos de fluxo à medida que a temperatura aumenta na direção do cabeçote do evaporador. Na figura 8 tem-se uma indicação desses fluxos bem como dos mecanismos principais de transferência de calor envolvidos. A tensão superficial influi nas condições de formação e no crescimento das bolhas de vapor nas regiões de fluxo de bolha, fluxo pistonado e anular, influenciando portanto nos coeficientes de transferência de calor dessas regiões. Isso se reflete nas transferências de calor ao longo do tubo e portanto nas áreas de troca térmica; diâmetro; comprimento; número e distribuição dos tubos, bem como no desempenho desses equipamentos.

Em licores concentrados, a tensão superficial também tem influência na distribuição e formação de gotículas nos atomizadores de licor negro da caldeira de recuperação (10) e conseqüentemente no seu desempenho.

A tensão superficial de uma solução aquosa varia com a composição química, concentração de materiais orgânicos e inorgânicos bem como com a temperatura. Materiais orgânicos com propriedades tenso ativas como é o caso dos extrativos, lignina e mesmo carboidratos, interferem no valor da tensão superficial, geralmente tendendo a diminuí-la em relação à da água pura. Por outro lado, constituintes inorgânicos, como carbonato de sódio, tendem a aumentar a tensão superficial das suas soluções aquosas em comparação com a água pura (23).

A temperatura, por sua vez, tende a reduzir a tensão superficial das soluções aquosas.

O licor negro é uma mistura complexa de orgânicos e inorgânicos sendo muito difícil prever valores de tensão superficial, razão porque são necessárias determinações experimentais.

Neste trabalho foram determinados valores de tensão superficial de amostras industriais de licor negro até teores de sólidos da ordem de 30%. Para licores mais concentrados o método utilizado de elevação em tubo capilar se mostrou inadequado pois os resultados obtidos em ensaios preliminares apresentavam grande dispersão.

Os resultados obtidos estão indicados na tabela 5. As diferenças entre fábricas podem ser atribuídas, em parte, à utilização de anti-espumantes em quantidades diferentes nas diversas instalações. Na figura 2, apresenta-se a variação da tensão superficial em função da temperatura para uma das fábricas, assim como os valores experimentais empregados na validação do aparelho.

De uma maneira geral, no entanto, a tensão superficial diminuiu com o aumento da temperatura, como era esperado, em todas as amostras ensaiadas. Observou-se também (tabela 5) que a medida que aumenta o teor de sólidos a tensão superficial, numa dada temperatura, aumenta. Isso concorda com os dados apresentados por Hultin (18), para licor negro sulfito. Mehrotra e col. (23) também, estudaram a tensão superficial de licores kraft mistos de bambu e folhosas observando que a tensão superficial, numa dada temperatura, diminui com o aumento do teor de sólidos. Isso discorda dos resultados aqui apresentados, porém pode estar relacionado a diferenças na composição dos licores ensaiados.

III.7 Viscosidade

A viscosidade é uma das propriedades mais importantes que controla o diferencial de pressão, as velocidades de transferências de calor e massa e velocidades de mistura. É necessária além das outras propriedades para cálculo dos números de Reynolds, Nusselt e Prandtl largamente utilizados em cálculos de engenharia (10, 18). É um fator importante no cálculo de tubulações, seleção de bombas, estimativa de coeficientes de transferência de calor e influi, inclusive, no custo de energia para bombeamento de licores. Altas viscosidades favorecem também problemas de incrustações nos evaporadores com reflexos na economia energética do sistema, além de, em alguns casos impedir a utilização de sistemas indiretos de evaporação até concentrações superiores a 60-65% de sólidos (24). Essa propriedade, assim como a tensão superficial, influe na atomização do licor negro na fornalha da caldeira de recuperação.

A viscosidade do licor negro depende do teor de sólidos, da natureza dos componentes dissolvidos e da temperatura. Vários autores (10, 25) tem observado que, no caso de licor negro de eucalipto, há um aumento brusco da viscosidade dos licores na faixa de teores de sólidos de 35% de sólidos, o que torna difícil a utilização de equações de corre

- e) A interdependência entre a tensão superficial e o teor de sólidos depende da fábrica onde foi coletada a amostra, porém, os valores encontrados são da mesma ordem de grandeza que os valores citados na literatura, ou seja, na faixa de 30 a 50 dina/cm, dependendo da temperatura e do teor de sólidos.
- f) A elevação do ponto de ebulição está relacionada com o teor de sólidos através da expressão:

$$EPE = K \cdot \frac{T_s}{100 - T_s}$$

O coeficiente K porém, variou entre fábricas. Uma correlação mais geral foi conseguida entre a elevação do ponto de ebulição e o teor de cinza sulfatada da amostra dada pela equação:

$$EPE = 0,0493 \cdot C_s^{1,4}$$

A correlação entre a massa específica do licor na temperatura de ebulição e a elevação do ponto de ebulição foi determinada encontrando-se a equação:

$$EPE = 31,458 \cdot (\rho_{te} - 0,958)^{1,55}$$

Essa equação porém, somente é válida, para amostras de licores com teores de cinza sulfatada na faixa de 60-65% sobre os sólidos secos. Para amostras com valores inferiores de cinza sulfatada essa equação não se aplica.

- g) Licores com teores de sólidos acima de 40% apresentam um comportamento não newtoniano na faixa de temperatura estudada, porém o desvio desse comportamento diminui com o aumento da temperatura. Para baixos teores de sólidos o comportamento pode ser assumido como newtoniano. Para licores com concentração de sólidos abaixo de 40%, a relação com a temperatura é dada pela equação proposta por Hultin (18).

$$\log \mu = \frac{A}{T^3} + B$$

Com coeficientes A e B dependendo do teor de sólidos.

Para licores com teores de sólidos acima de 40% não foi possível estabelecer uma correlação (estudos mais aprofundados deverão ser feitos). Essa observação inclusive já havia sido feita também em licores de coníferas, e parece indicar ser mais acentuada no caso de folhosas pois a mudança de viscosidade é mais pronunciada em licores concentrados.

Tabela IV. Valores médios do calor específico a pressão constante dos sólidos do licor negro kraft.

	Calor específico (kcal/kg °C)	
	70 °C	90 °C
Fábrica 01	0,307	0,333
Fábrica 02	0,314	0,337
Fábrica 03	0,331	0,344
Fábrica 04	0,338	0,365
Fábrica 05	0,346	0,367
Média global	0,327	0,349

lação, como aquela proposta por Hultin (19), a saber:

$$\log \mu = \frac{A}{T^3} + B, \quad \text{onde} \quad (\text{XII})$$

μ = viscosidade cinemática em cSt

A e B = constantes que dependem do teor de sólidos da amostra

T = temperatura $^{\circ}\text{K}$

Para a faixa de teores de sólidos mais elevadas alguns autores (8, 9, 10) tem observado um comportamento não Newtoniano do licor.

Em função disso, para as amostras de licor negro mais concentradas, foi feita uma análise do comportamento reológico, relacionando-se a velocidade de rotação no aparelho Brookfield com a viscosidade do licor em várias temperaturas. Na figura 9 tem-se indicado o comportamento de uma amostra com teor de sólidos de 39,8%, a título ilustrativo. Esse mesmo comportamento foi observado em outras amostras. Pode-se verificar que para temperaturas superiores a 70°C o comportamento se aproxima daquele de um líquido Newtoniano. O desvio do comportamento Newtoniano é tanto maior quanto menor a temperatura.

Para baixas concentrações o comportamento é próximo ao Newtoniano, sem grandes desvios.

Na tabela 6 tem-se os valores de viscosidade de licores com menos de 35% de sólidos. Na figura 10 está representada a influência da temperatura na viscosidade. Observou-se que para licores nessa faixa de teor de sólidos pode ser aplicada a equação XII proposta por Hultin. Na mesma figura estão indicados os valores de A e B com viscosidade em cP.

Como, para teores de sólidos mais elevados, o licor negro está raramente normalmente a temperaturas superiores a 80°C , na tabela 7 tem-se os valores de viscosidade para licores com teor de sólidos superior a 40%. Para se conseguir obter essas determinações foi necessário utilizar hastes de tamanhos diferentes, no viscosímetro Brookfield. Isso altera o valor dv/dr (relação velocidade : raio) e portanto, dado o comportamento não Newtoniano do licor, os valores não foram correlacionados por nenhuma equação matemática. Nessa faixa de teor de sólidos, deverão ser desenvolvidos estudos posteriores para que se possa estabelecer uma correlação entre teor de sólidos, temperatura e tipo de regime.

IV. Conclusões

São apresentadas, a seguir, algumas das conclusões consideradas mais relevantes do presente trabalho:

- Entre as diferentes fábricas, a quantidade de álcali ativo residual variou de 3,0 a 6,0% sobre sólidos secos, e a de cinza sulfatada entre 52,8 e 65,6% de sólidos.
- O poder calorífico do licor negro variou de 7,8 a 9,2 MJ/kg entre amostras mais concentradas do licor negro das diversas fábricas. A análise elementar também acusou variação entre fábricas.
- A massa específica do licor negro está relacionada ao teor de sólidos e à temperatura, pela expressão:

$$\rho = 0,734 \times 10^{-2} \cdot T_s - 0,185 \times 10^{-4} \cdot T_s \times T - 0,972 \quad (\text{III})$$
 que pode ser utilizada em cálculos de engenharia.
- O calor específico, a pressão constante, dos sólidos do licor negro é de 0,327 à 70°C e 0,347 à 90°C . Esses valores podem ser utilizados para o cálculo do calor específico de amostras com diferentes teores de sólidos.

Tabela V. Influência da temperatura e do teor de sólidos na tensão superficial de licor negro.

Amostra	Teor sólidos (% peso)	Tensão superficial dina/cm		
		40°C	60°C	80°C
Fábrica 01 - 1	19,6	45,8	39,6	35,6
2	27,6	48,9	42,3	34,9
3	26,9	50,6	46,5	41,9
Fábrica 02 - 1	17,6	27,3	23,8	21,4
2	26,8	30,8	27,5	25,2
3	35,6	37,8	31,0	31,9
Fábrica 03 - 1	13,3	45,6	41,1	38,4
2	25,9	-	45,4	39,7
Fábrica 04 - 1	17,0	33,3	31,4	27,8
2	23,9	45,0	44,5	41,1
3	32,2	42,3	41,2	39,0
Fábrica 05 - 1	12,7	39,5	36,2	32,6
2	20,6	42,7	39,3	34,6
3	34,8	45,7	40,6	36,8

Tabela VI. Relação entre viscosidades do licor negro e teor de sólidos < 35% para várias temperaturas.

Amostra	Teor sólidos (%)	Temperatura (°C)		
		40	60	80
1 (a)	12,7	1,724	1,165	0,841
2 (a)	16,1	2,255	1,487	1,013
3 (a)	17,0	1,913	1,320	0,959
4 (a)	19,6	2,293	1,509	1,106
5 (b)	20,6	4,407	2,675	2,332
6 (b)	23,9	4,120	2,392	2,069
7 (b)	26,3	7,787	4,510	3,772
8 (b)	29,1	6,120	3,343	2,613
9 (b)	32,2	9,090	6,170	4,497

(a) medidas em viscosímetro capilar.
(b) medidas em viscosímetro Saybolt.

Tabela VII. Variação da viscosidade a 80°C de licor negro para diversos teores de sólidos.

Amostra	Rotação da haste (rpm)				
	10	20	50	100	
1	39,8	11,0	16,5	26,0	35,8
2	44,1	140	120	106	121
3	45,9	650	465	320	250
4	51,6	12.500	7.600	4.200	2.800
5	51,8	13.300	7.700	-	-
6	56,1	57.200	31.600	-	-
7	59,3	59.300	32.400	-	-

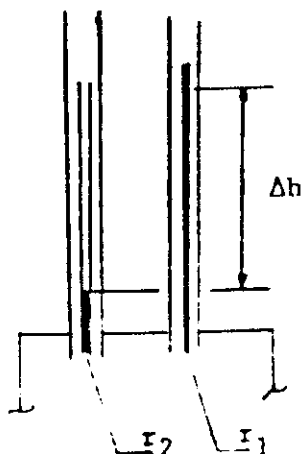


Fig.1 Esquema do aparelho de medida de tensão superficial pela diferença de elevação em tubos capilares (13).

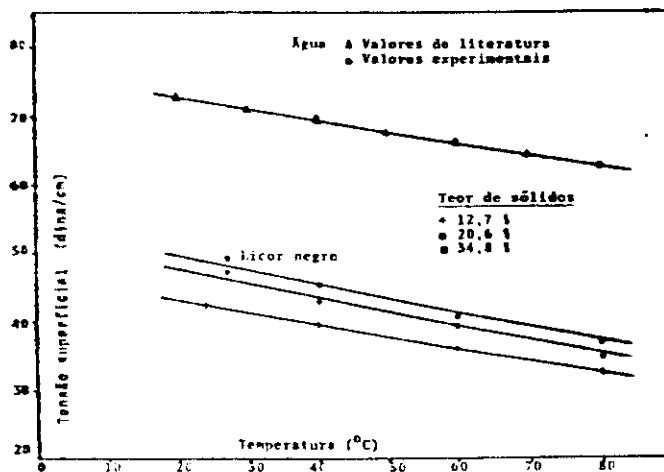


Fig.2 Variação da tensão superficial com a temperatura para água e licor negro da fábrica 05.

Fig.3 Variação da massa específica com teor de sólidos para diversas temperaturas.

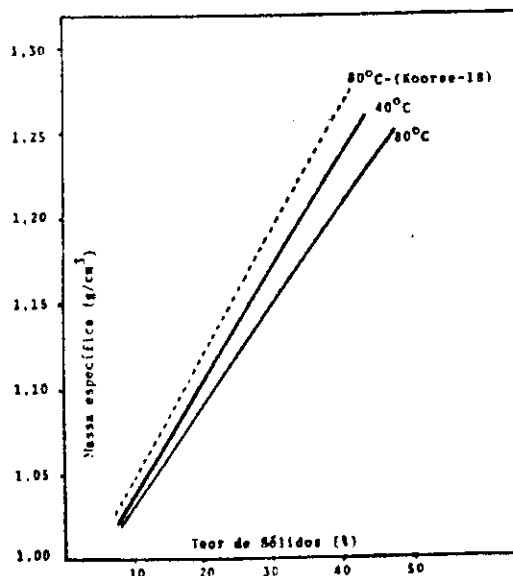
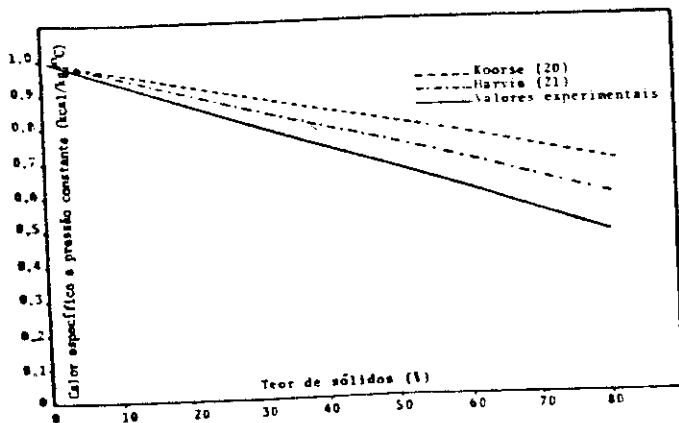


Fig.4 Variação do calor específico do licor negro com o teor de sólidos.



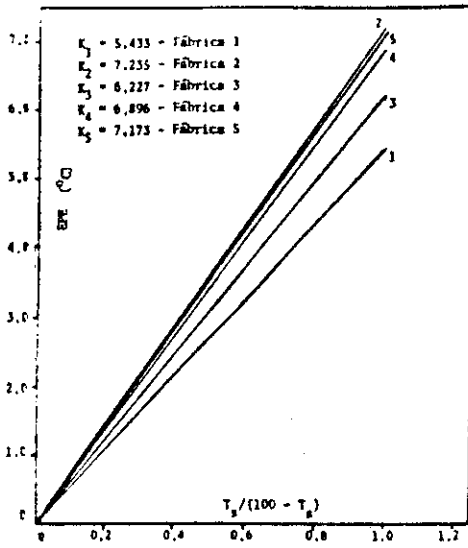


Fig.5 Variação da elevação do ponto de ebulição do licor negro com teor de sólidos, por fábrica.

Fig.6 Variação da elevação do ponto de ebulição de licor negro com o teor de cinza sulfatada.

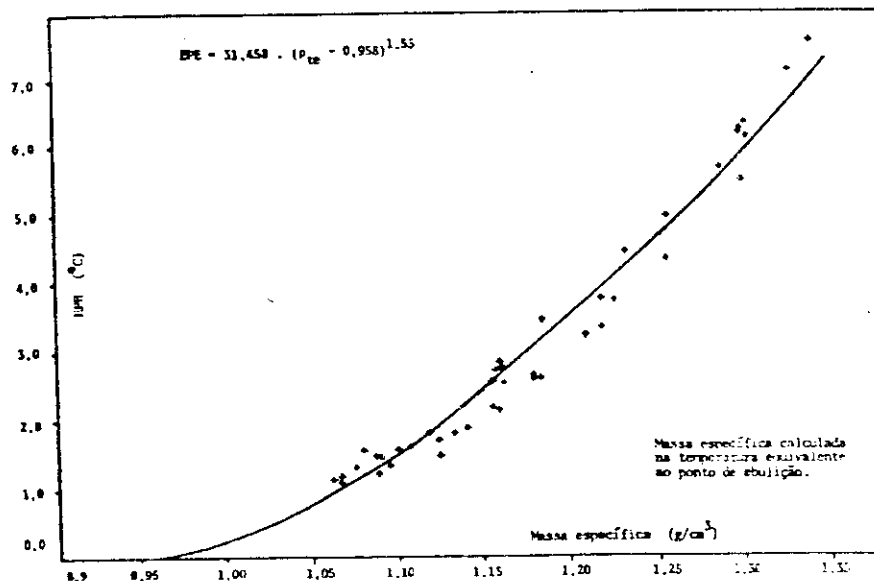
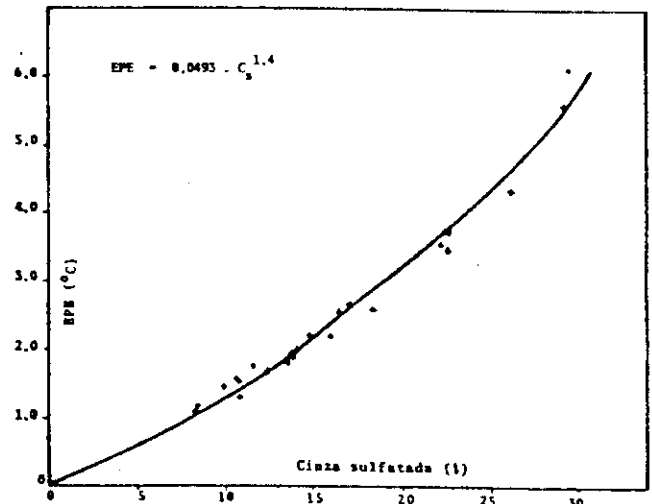


Fig.7 Variação da elevação do ponto de ebulição com a massa específica do licor negro.

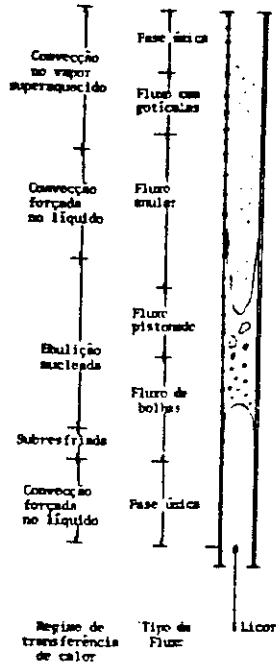


Fig.8 Tipos de fluxo e mecanismos de transferência de calor em tubos verticais (22).

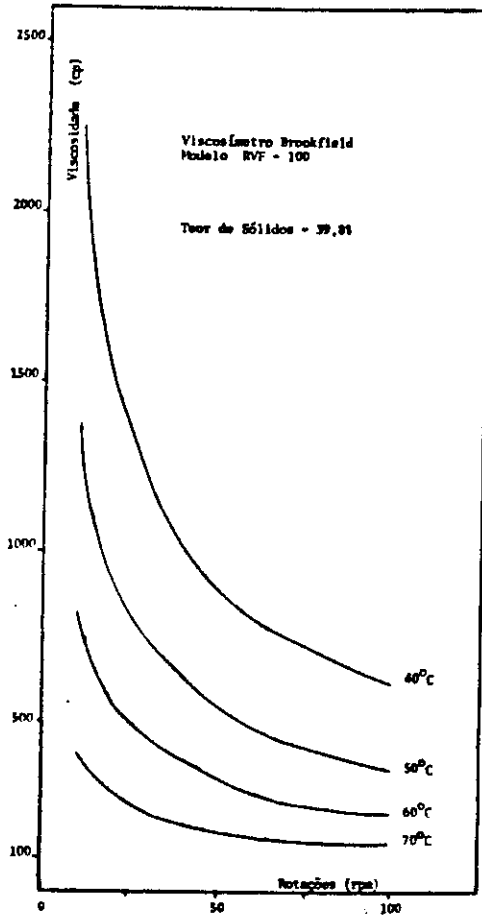


Fig.9 Variação da viscosidade de licor negro (39,8 % sólidos) com a rotação do viscosímetro Brookfield RVF-100.

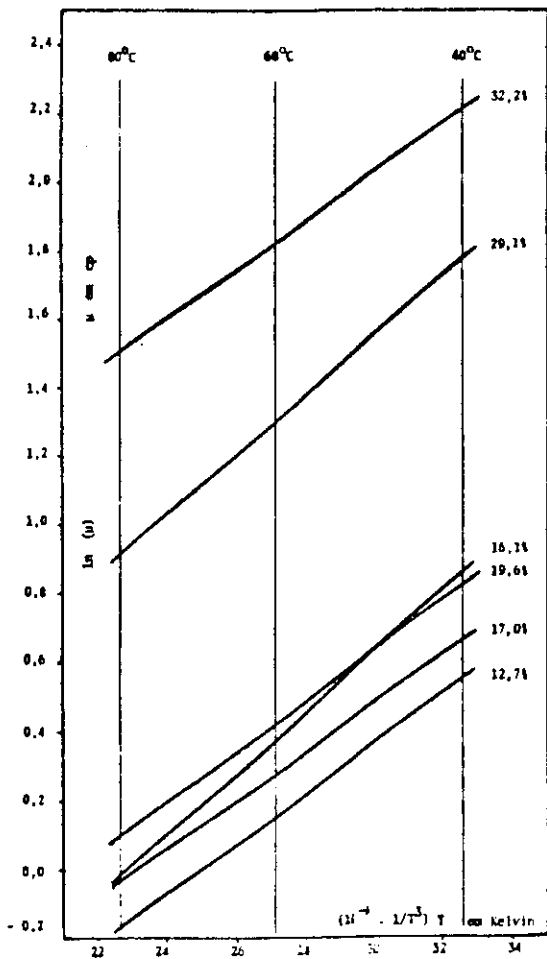


Fig.10 Variação da viscosidade (cp) com a temperatura para licores com teor de sólidos < 35%.

Bibliografia

- 01) Hedlund, J. Sven. Papperstidn, 12:408, 1951.
- 02) Basberg, A. Pap. J., 22:245, 1934; ibid 25:319, 1937.
- 03) Björkman, C.B. et al. Finn Pap and Timber J., 23(7A):82, 1941.
- 04) Harvin, R.L. Doctoral Dissertation, University of Flórida, Gainesville, Flórida, 1965.
- 05) Han, S.T. TAPPI, 40(11):921, 1957.
- 06) Kobe, K.A. et al. Ind. Eng. Chem., 41:2847, 1949.
- 07) Frederick, W.J. et al. TAPPI, 63(4):151, 1980.
- 08) Co, Albert et al. TAPPI, 65(8):111-113, 1982.
- 09) Sandquist, K. Pulp & Paper Canada, 84(2):30-34, 1983; ibid 84(3):83-88, 1983.
- 10) Koorse, G.M. et al. Indian Pulp & Paper, Oct./Nov., 1975.
- 11) Grace, T.M. et al. TAPPI, 60(4):122-125, 1977.
- 12) Gullichsen, J. Proc. Symposium Recov. Pulp.Chemicals, Helsinki, 1968.
- 13) Findlay, A. Practical Physical Chemistry. 8 ed. London. Longmans, Green and Co, 1955.
- 14) Lange's handbook of chemistry. 11 ed. McGraw Hill, 1956, p-10-265.
- 15) Daniels, et al. Experimental physical chemistry. 4 ed. McGraw Hill, 1949.
- 16) Lavigne, R.J. Instrumentation aplications for pulp and paper industry. Miller Freeman, 1979.
- 17) Koorse, G.M. et al. Indian Pulp & Paper. Jun./Jul., 1976.
- 18) Hultin, S.O. Proc. Symposium Recov. Pulp. Chemicals, Helsinki, 1968.
- 19) Koorse, G.M. et al. Indian Pulp & Paper. Jun./jul., 1977.
- 20) Harvin, R.L. et al. TAPPI, 36(6):270, Jun., 1953.
- 21) Reid, C.R. et al. The properties of gases and liquors. 3 ed. McGraw Hill Book, 1977.
- 22) Gudmundson, C. et al. Sven.Papperstidn, 75(19):773-783, 1972.
- 23) Mehrotra, A. et al. Indian Pulp & Paper. Aug./Sep., 1977.
- 24) Backteman, E.H. et al. Pulp & Paper Mag. Can., 72(12):79-84, Dec., 1971.
- 25) Oye, R. et al. APPITA, 31(1):33-40, Jul., 1977.
- 26) Grace, T. Notas de aula do curso, "Recovery of Pulping Chemicals", Inst. Pap. Chemistry, Appleton, Wisconsin, 1976.

Agradecimentos:

Os autores agradecem ao suporte financeiro dado pela Secretaria de Tecnologia Industrial do Ministério da Indústria e Comércio; à Seção de Normalização do CTCP pelas análises químicas realizadas; aos técnicos da Seção de Engenharia de Processos e Subprodutos do CTCP; à estagiária Cecília Ap. S. Valentin e as Indústrias Brasileiras de Celulose que colaboraram no fornecimento das amostras.