

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**SIMULAÇÃO DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO DO LICOR  
NEGRO DA KLABIN - KPMA**

ANNE CAROLINI LUIZ  
Engenheira Química, UEM, 2011.

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta  
Lima  
Coorientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo  
Pereira

Dissertação de Mestrado submetida à  
Universidade Estadual de Maringá, como parte  
dos requisitos necessários para a obtenção do  
Grau de Mestre em Engenharia Química.

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Anne Carolini Luiz perante a Comissão Julgadora de Mestrado em Engenharia Química em 27 de fevereiro de 2014.

COMISSÃO JULGADORA



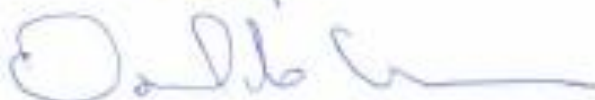
Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima  
Orientador / Presidente



Prof. Dr. Nehemias Cuvelo Pereira  
Coorientador



Prof. Dr. Ivã Neitzel  
Membro



Prof. Dr. Osvaldo Vieira  
Membro



Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge  
Membro

Catálogo na Fonte Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação- - BICEN / UEPG

L953 Luiz, Anne Carolini  
Simulação do sistema de evaporação do licor negro da Klabin –  
KPMA / Anne Carolini Luiz. Maringá, 2014.  
96f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade  
Estadual de Maringá.

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima

Coorientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

1. Simulação. 2. Licor negro. 3. Evaporação. I. Lima, Oswaldo  
Curty da Motta. II. Pereira, Nehemias Curvelo. III. Universidade  
Estadual de Maringá. Mestrado em Engenharia Química. IV. T.

CDD: 676.126

**DEDICO,**

A minha família, em especial aos meus pais que nunca mediram esforços para me oferecer apoio.

## **AGRADEÇO,**

À Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais Dulce e Antonio pelo o amor e apoio incondicional. Aos meus irmãos Rafaelli e Matheus e ao meu namorado Paulo pela torcida e incentivo.

Aos meus orientadores Nehemias e Oswaldo, pelo direcionamento, atenção e paciência com minha rotina durante a realização deste trabalho.

À Klabin pela oportunidade de realizar essa parceria.

Aos colegas de trabalho, especialmente ao Cristiano Luiz Diel e Oswaldo Vieira pelo apoio e disponibilidade.

Aos professores, funcionários e amigos do DEQ e PEQ.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho.

“Bom mesmo é ir à luta com determinação,  
abraçar a vida com paixão,  
perder com classe  
e vencer com ousadia,  
porque o mundo pertence a quem se atreve  
e a vida é “muito” para ser insignificante.”

(Augusto Branco)

# **SIMULAÇÃO DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO DO LICOR NEGRO DA KLABIN - KPMA**

**AUTORA: ANNE CAROLINI LUIZ**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. OSWALDO CURTY DA MOTTA LIMA**

**COORIENTADOR: Prof. Dr. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco E-46 – 09, CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, apresentada em 27 de fevereiro de 2014. 96 p.

## **RESUMO**

A indústria de celulose e papel contribui consideravelmente para o desenvolvimento do Brasil, que hoje ocupa a quarta e a décima posição mundial em produção desses insumos, respectivamente. A celulose é obtida a partir do cozimento da madeira em um vaso pressurizado, onde é adicionado o licor branco, composto por hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. No processo de digestão é gerado o licor negro fraco que possui em sua composição compostos orgânicos oriundos da madeira e compostos inorgânicos provenientes, principalmente, do licor de cozimento. O licor negro segue para o circuito de recuperação química onde passa por um sistema de evaporadores múltiplo efeito que eleva sua concentração de 22% para 75%.

Este trabalho tem como objetivo simular o sistema de evaporação da recuperação química do licor negro da Klabin – KPMA, utilizando como ferramenta o simulador HYSYS por meio do uso dos recursos disponíveis no simulador ou emulando as operações necessárias. O HYSYS não possui em seu banco de dados um composto que represente o licor negro. Dessa forma, foi criada uma molécula para essa finalidade utilizando o método de subgrupos UNIFAC.

A molécula desenvolvida apresentou bons resultados, pois suas propriedades físicas resultaram em um comportamento semelhante ao encontrado em equações da literatura

para o licor negro. O resultado do modelo criado foi validado por meio da comparação com a concentração de saída dos evaporadores, onde o erro obtido ficou menor do que 8% na maioria dos casos, mostrando que a simulação forneceu resultados relativamente próximos ao processo real.

**PALAVRAS-CHAVE:** simulação, licor negro, evaporação.



# **SIMULATION OF THE BLACK LIQUOR EVAPORATION SYSTEM OF KLABIN - KPMA**

**AUTHOR: ANNE CAROLINI LUIZ**

**ADVISOR: Prof. Dr. OSWALDO CURTY DA MOTTA LIMA**

**Prof. Dr. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 887020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on 27th February 2014. 96 p.

## **ABSTRACT**

The pulp and paper industry contributes significantly to the development of Brazil. Currently, Brazil is fourth and tenth largest producer of pulp and paper in the world, respectively. Cellulose is obtained by cooking wood in a pressurized vessel, with white liquor, which is composed of sodium hydroxide and sodium sulfide. During the digestion process the black liquor is generated. This liquor is considered weak and is composed of organic compounds derived from wood and inorganic compounds derived mainly from the cooking liquor. The black liquor is sent to the chemical recovery process where it enters in a system of multiple effect evaporators. In this system, the black liquor concentration increases from 22% to 75%.

This work aims to simulate the black liquor evaporation system of Klabin – KPMA, using the simulator HYSYS by using the resources available in the simulator or by emulating the necessary operations. The HYSYS does not have a compound that represents the black liquor in his database. Thus, a molecule for this purpose was created using the UNIFAC method.

The molecule developed presented good results, because their physical properties showed similar patterns to those found in the literature for the black liquor. The result of the created model was validated according to the output concentration of the evaporators. In

this case, the error obtained was less than 8% in the most cases, showing that the simulation was relatively close to the real process.

**KEYWORDS:** simulation, black liquor, evaporation.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
2.1	A INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE	4
2.1.1	<i>Histórico</i>	4
2.1.2	<i>Indústria de Papel e Celulose no Brasil</i>	5
2.2	PROCESSOS DE PRODUÇÃO	7
2.2.1	<i>Matéria Prima</i>	8
2.2.1.1	Composição química da madeira	9
2.2.1.2	Reflorestamento com pinus e eucalipto	14
2.2.2	<i>Processo de Produção de Celulose</i>	14
2.2.3	<i>Unidade de Recuperação Química</i>	17
2.3	LICOR NEGRO	20
2.3.1	<i>Propriedades Químicas do Licor Negro</i>	21
2.3.1.1	Composição	21
2.3.1.2	Limites de solubilidade	24
2.3.2	<i>Propriedades físicas do licor negro</i>	25
2.3.2.1	Densidade	25
2.3.2.2	Elevação do Ponto de Ebulição (EPE)	26
2.3.2.3	Capacidade calorífica	27
2.3.2.4	Condutividade térmica	28
2.3.2.5	Comportamento reológico do licor	29
2.4	SISTEMAS DE EVAPORAÇÃO	29
2.4.1	<i>Definições e aplicações</i>	29
2.4.1.1	Coefficiente global de troca térmica	30
2.4.2	<i>Tipos de evaporadores</i>	32
2.4.2.1	Evaporador falling film	34
2.4.2.2	Evaporador rising film	36
2.4.3	<i>Sistemas de evaporação de múltiplos efeitos</i>	37
2.5	SIMULAÇÃO DE PROCESSOS	40
2.5.1	<i>Simuladores de processo</i>	41
2.5.2	<i>Simulador HYSYS</i>	43
2.5.3	<i>Simulação no processo de evaporação</i>	44
2.6	CONCLUSÃO	47
<b>3</b>	<b>SISTEMA DE EVAPORAÇÃO DA KLABIN</b>	<b>48</b>
3.1	PRIMEIRO EFEITO	49
3.2	SEGUNDO EFEITO	52

3.3	TERCEIRO EFEITO.....	54
3.4	QUARTO EFEITO.....	56
3.5	QUINTO EFEITO.....	57
3.6	SEXTO EFEITO .....	58
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>60</b>
4.1	CONSTRUÇÃO DA MOLÉCULA HIPOTÉTICA.....	60
4.2	DESENVOLVIMENTO DA SIMULAÇÃO .....	62
4.2.1	<i>Considerações do modelo</i> .....	62
4.2.2	<i>Estratégia da Simulação</i> .....	63
4.2.3	<i>Informações alimentadas no simulador</i> .....	65
<b>5</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>70</b>
5.1	VALIDAÇÃO DA MOLÉCULA HIPOTÉTICA.....	70
5.1.1	<i>Densidade</i> .....	70
5.1.2	<i>Capacidade Calorífica</i> .....	72
5.1.3	<i>Condutividade Térmica</i> .....	73
5.2	SIMULAÇÃO DO MODELO .....	75
5.2.1	<i>Concentração</i> .....	75
5.2.2	<i>Condensação nos evaporadores</i> .....	79
5.2.3	<i>Geração de vapor no sistema</i> .....	82
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>85</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>86</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>92</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE PAPEL E CELULOSE NO BRASIL [FONTE: BRACELPA, 2013].	6
<b>FIGURA 2.</b> ÁREA FLORESTAL NECESSÁRIA PARA A PRODUÇÃO DE 1 MILHÃO DE TONELADAS DE CELULOSE POR ANO [FONTE: BRACELPA, 2013].	7
<b>FIGURA 3.</b> VISÃO GERAL DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CELULOSE [FONTE: MORAES, 2010].	8
<b>FIGURA 4.</b> ESTRUTURA QUÍMICA DA CELULOSE [FONTE: KLOCK <i>ET. AL.</i> , 2005].	10
<b>FIGURA 5.</b> AÇÚCARES QUE COMPÕES AS HEMICELULOSES [FONTE: KLOCK <i>ET. AL.</i> , 2005].	11
<b>FIGURA 6.</b> UNIDADES BÁSICAS DA LIGNINA [FONTE: D'ALMEIDA <i>ET. AL.</i> , 2013].	12
<b>FIGURA 7.</b> ESTRUTURA SUGERIDA PARA A LIGNINA DE <i>SOFTWOOD</i> [FONTE: HENRIKSSON, 2009].	13
<b>FIGURA 8.</b> FORMATO CÍCLICO DO PROCESSO <i>KRAFT</i> [FONTE: MARTINELLI, 2000].	16
<b>FIGURA 9.</b> ESQUEMA DE UM EVAPORADOR TÍPICO.	33
<b>FIGURA 10.</b> DESENHO DE UM EVAPORADOR <i>FALLING FILM</i> [FONTE: MARTINELLI, 2000].	35
<b>FIGURA 11.</b> DESENHO DE UM EVAPORADOR <i>RISING FILM</i> [FONTE: GULLICHSEN <i>ET. AL.</i> , 1999].	37
<b>FIGURA 12.</b> CONFIGURAÇÕES DE SISTEMAS DE EVAPORAÇÃO MÚLTIPLO-EFEITO: (A) ALIMENTAÇÃO FRONTAL, (B) ALIMENTAÇÃO REVERSA, (C) ALIMENTAÇÃO MISTA, (D) ALIMENTAÇÃO PARALELA [FONTE: WESTPHALEN, 1999].	39
<b>FIGURA 13.</b> REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO MÚLTIPLO EFEITO DA KLABIN - KPMA.	48
<b>FIGURA 14.</b> FLUXOGRAMA DO 1º EFEITO DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO DA KLABIN.	49
<b>FIGURA 15.</b> FLUXOGRAMA DOS TANQUES <i>FLASH</i> DO 1º EFEITO.	51
<b>FIGURA 16.</b> FLUXOGRAMA DO 2º EFEITO DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO	52
<b>FIGURA 17.</b> FLUXOGRAMA DO 3º EFEITO DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO	55
<b>FIGURA 18.</b> FLUXOGRAMA DO 4º EFEITO DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO.	56
<b>FIGURA 19.</b> FLUXOGRAMA DOS TANQUES <i>FLASH</i> ENVOLVIDOS NO 4º EFEITO DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO.	57
<b>FIGURA 20.</b> FLUXOGRAMA DO 5º EFEITO DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO.	58
<b>FIGURA 21.</b> FLUXOGRAMA DO 6º EFEITO DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO.	59
<b>FIGURA 22.</b> ESTRUTURA COMUM A TODOS OS GRUPOS FUNCIONAIS DA LIGNINA [FONTE: HENRIKSSON, 2009].	61
<b>FIGURA 23.</b> ÁREA DE TRABALHO DO HYSYS – CONSTRUÇÃO DO COMPOSTO VIRTUAL.	62
<b>FIGURA 24.</b> REPRESENTAÇÃO DOS EVAPORADORES NO HYSYS.	64
<b>FIGURA 25.</b> COMPORTAMENTO DA DENSIDADE DO LICOR NEGRO FORNECIDA PELO HYSYS E DAS EQUAÇÕES DA LITERATURA.	71
<b>FIGURA 26.</b> ESTUDO LABORATORIAL PARA DETERMINAR A DENSIDADE.	72
<b>FIGURA 27.</b> COMPORTAMENTO DA CAPACIDADE CALORÍFICA DO LICOR NEGRO FORNECIDA PELO HYSYS E DAS EQUAÇÕES DA LITERATURA.	73
<b>FIGURA 28.</b> COMPORTAMENTO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO LICOR NEGRO FORNECIDA PELO HYSYS E DAS EQUAÇÕES DA LITERATURA.	74
<b>FIGURA 29.</b> COMPARATIVO ENTRE O DESVIO OBTIDO NESSE TRABALHO E POR DIEL (2013).	77
<b>FIGURA 30.</b> COMPARAÇÃO ENTRE A MEDIÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DO LICOR NEGRO – TESTE 1.	78
<b>FIGURA 31.</b> COMPARAÇÃO ENTRE A MEDIÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DO LICOR NEGRO – TESTE 2.	78

<b>FIGURA 32.</b> PORCENTAGEM DE VAPOR QUE CONDENSOU NOS EVAPORADORES DO PRIMEIRO EFEITO. ....	79
<b>FIGURA 33.</b> COMPARATIVO ENTRE A QUANTIDADE DE VAPOR CONDENSADO NO PRIMEIRO EFEITO.....	81
<b>FIGURA 34.</b> TERCEIRO EFEITO DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO REPRESENTADO NA PLANILHA DE TRABALHO.....	93
<b>FIGURA 35.</b> QUARTO, QUINTO E SEXTO EFEITO DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO REPRESENTADOS NA PLANILHA DE TRABALHO.....	94
<b>FIGURA 36.</b> SEGUNDO EFEITO DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO REPRESENTADO NA PLANILHA DE TRABALHO. ....	95
<b>FIGURA 37.</b> PRIMEIRO EFEITO DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO REPRESENTADO NA PLANILHA DE TRABALHO. ....	96

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1.</b> COMPOSIÇÃO MÉDIA DE MADEIRAS DE CONÍFERAS E FOLHOSAS.....	9
<b>TABELA 2.</b> DIFERENÇAS ENTRE CELULOSE E HEMICELULOSE. ....	12
<b>TABELA 3.</b> COMPOSIÇÃO MÉDIA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES NO LICOR NEGRO PARA A POLPAÇÃO <i>KRAFT</i> [FONTE: SIXTA <i>ET. AL.</i> , 2006]. ....	22
<b>TABELA 4.</b> PRINCIPAIS GRUPOS FUNCIONAIS DA LIGNINA [FONTE: HENRIKSSON, 2009]. ....	24
<b>TABELA 5.</b> COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR PARA DIFERENTES TIPOS DE EVAPORADORES. ....	32
<b>TABELA 6.</b> VENDEDORES DE SIMULADORES COMERCIAIS DE PROCESSO.....	42
<b>TABELA 7.</b> SIMULADORES UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE. ....	43
<b>TABELA 8.</b> CONCENTRAÇÕES DE ENTRADA E SAÍDA DOS EVAPORADORES DO 1º EFEITO. ....	51
<b>TABELA 9.</b> DIMENSÕES DOS EVAPORADORES DO PRIMEIRO E SEGUNDO EFEITO. ....	66
<b>TABELA 10.</b> DIMENSÕES DOS EVAPORADORES DO TERCEIRO, QUARTO, QUINTO E SEXTO EFEITO.....	66
<b>TABELA 11.</b> PRESSÃO DE TRABALHO DOS EVAPORADORES. ....	67
<b>TABELA 12.</b> DADOS DA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO.....	67
<b>TABELA 13.</b> VAZÃO DE VAPOR E COEFICIENTE DE TROCA TÉRMICA DO PRIMEIRO EFEITO.....	68
<b>TABELA 14.</b> ÁREA E COEFICIENTE DE TROCA TÉRMICA DO SEGUNDO, TERCEIRO, QUARTO, QUINTO E SEXTO EFEITOS. ....	69
<b>TABELA 15.</b> PRESSÃO DE TRABALHO DOS TANQUES <i>FLASH</i> . ....	69
<b>TABELA 16.</b> COMPARATIVO DE RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE SAÍDA. ....	75
<b>TABELA 17.</b> RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE SAÍDA DOS EVAPORADORES DO PRIMEIRO EFEITO OBTIDO POR DIEEL (2013). ....	76
<b>TABELA 18.</b> FRAÇÃO DE VAPOR NO CONDENSADO DO EVAPORADOR.....	82
<b>TABELA 19.</b> VAPOR GERADO NO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO. ....	83
<b>TABELA 20.</b> VAPOR GERADO NOS TANQUES <i>FLASH</i> . ....	84

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b><math>A</math></b>	Área de troca térmica ( $m^2$ )
<b><math>Cp_{\text{água}}</math></b>	Capacidade calorífica da água ( $kJ/kg^{\circ}C$ )
<b><math>Cp_l</math></b>	Capacidade calorífica do licor negro ( $kJ/kg^{\circ}C$ )
<b><math>e</math></b>	Espessura da parede (m)
<b><math>h_l</math></b>	Coefficiente individual de transferência de calor da parede ao fluido frio ( $kW/m^2K$ )
<b><math>H_L</math></b>	Entalpia do líquido na mesma temperatura do vapor de referência ( $kJ/kg$ )
<b><math>h_v</math></b>	Coefficiente individual de transferência de calor do fluido quente à parede ( $kW/m^2K$ )
<b><math>H_v</math></b>	Entalpia do vapor ( $kJ/kg$ )
<b><math>k</math></b>	Condutividade térmica do licor negro ( $W/m^{\circ}C$ )
<b><math>k_w</math></b>	Condutividade térmica da parede metálica ( $kW/m^{\circ}C$ )
<b><math>q</math></b>	Fluxo de calor ( $kJ/s$ )
<b><math>T</math></b>	Temperatura ( $^{\circ}C$ )
<b><math>T_L</math></b>	Temperatura de ebulição do licor negro ( $^{\circ}C$ )
<b><math>T_s</math></b>	Temperatura de saturação do vapor de aquecimento ( $^{\circ}C$ )
<b><math>U</math></b>	Coefficiente global de troca térmica ( $kJ/s.m^2.^{\circ}C$ )
<b><math>x</math></b>	Concentração de sólidos no licor negro (%)
<b><math>y</math></b>	Fração de sólidos no licor negro (adm)

### Símbolos Gregos

<b><math>\Delta T</math></b>	Diferença de temperatura ( $^{\circ}C$ )
<b><math>\lambda_v</math></b>	Calor latente de vaporização ( $kJ/kg$ )
<b><math>\rho_{\text{água}}</math></b>	Densidade da água ( $kg/m^3$ )
<b><math>\rho_l</math></b>	Densidade do licor negro ( $kg/m^3$ )
<b><math>\rho_{l25}</math></b>	Densidade do licor negro a $25^{\circ}C$ ( $kg/m^3$ )



## 1 INTRODUÇÃO

A cadeia produtiva de papel e celulose contribui consideravelmente para o desenvolvimento e para a economia do país. Segundo a Bracelpa (2013), em 2013 as exportações do setor foram de US\$ 6,7 bilhões gerando um saldo comercial de US\$ 4,7 bilhões, e arrecadando R\$ 3,5 bilhões em impostos. Nesse mesmo período o setor gerou 128 mil empregos diretos (79 mil na indústria e 51 mil nas florestas) e 640 mil empregos indiretos.

Atualmente o Brasil possui 2,2 milhões de hectares de florestas plantadas destinadas a produção de celulose. A maior concentração dessas florestas encontra-se nas regiões Sul e Sudeste do país.

O setor florestal brasileiro é referência mundial por sua competitividade e por suas práticas de manejo, utilizando exclusivamente florestas plantadas de pinus e eucalipto certificados por órgãos reconhecidos internacionalmente na produção de celulose e papel, principais setores da base florestal (BIAZUS, 2009).

A vantagem brasileira na atividade florestal traduz-se, diretamente, em produção no setor de celulose e papel, onde o Brasil ocupa o 4º e o 10º lugar mundial, respectivamente. As empresas, em sua maioria de grande porte, destacam-se por grandes investimentos, estimulando projetos para o suprimento desse mercado.

Em 2012 o Brasil produziu 13,9 milhões de toneladas de celulose e 10,3 milhões de toneladas de papel representando 8,4% e 2,6% da produção mundial, respectivamente (BRACELPA, 2013).

Diante desse panorama de crescimento da indústria de papel e celulose, aumenta-se também a geração de licor negro fraco, subproduto do processo de digestão da madeira. Esse subproduto é constituído por compostos orgânicos provenientes da madeira e compostos inorgânicos, em sua maioria provenientes do licor de cozimento (licor branco).

O licor negro fraco é utilizado no processo denominado de Recuperação Química, onde os compostos inorgânicos são reaproveitados para gerarem o licor branco e os compostos orgânicos são queimados na caldeira de recuperação gerando vapor e energia.

Antes de ser queimado na caldeira, esse licor passa por um sistema de evaporação para que seu teor de sólidos aumente de 22 para 75%. Esse sistema consome cerca de 30 a

35% da produção total de vapor de uma indústria de celulose (SILVA, 2002). Logo, estudos voltados para otimizar o consumo de vapor em sistemas de evaporação podem gerar grandes economias em uma indústria de celulose, reduzindo seu custo de produção.

O primeiro passo para a realização de otimizações de processo é obter um modelo confiável do processo avaliado. Atualmente, esses modelos têm sido desenvolvidos utilizando simuladores de processo, como o HYSYS, onde é possível analisar as principais variáveis envolvidas e determinar as melhores condições de processo.

Diante desse contexto, esse trabalho tem como objetivo geral simular o sistema de evaporação do licor negro da Klabin – KPMA utilizando como ferramenta o simulador HYSYS por meio dos recursos disponíveis no simulador ou emulando as operações necessárias.

Para tanto, paralelo ao objetivo geral, alguns objetivos específicos precisam ser atingidos como:

- Identificar todas as correntes de processo e compreender o fluxo de vapor e licor no sistema de evaporação.
- Coletar os dados de processo.
- Criar uma molécula hipotética no HYSYS que represente o licor negro da Klabin.
- Validar a molécula desenvolvida comparando as propriedades do licor obtidas no simulador com equações da literatura.
- Criar no HYSYS, em regime estacionário, uma planilha de trabalho com um modelo que possua os elementos constituintes do sistema de evaporação da Klabin (evaporadores e tanques *flash*).
- Alimentar a planilha de trabalho com os dados de processo.
- Simular o modelo criado.
- Validar o modelo desenvolvido por meio de dados reais de processo.

Este trabalho foi dividido em capítulos. No capítulo 2 será apresentada uma revisão bibliográfica sobre todo o processo envolvido na obtenção do licor negro e as propriedades químicas e físicas desse fluido. Este capítulo também traz conceitos de sistemas de evaporação e seus equipamentos, além de uma revisão dos trabalhos sobre simulação e otimização de processo pertinentes ao tema.

No capítulo 3 será apresentada uma descrição detalhada do sistema de evaporação da Klabin – KPMA objeto de estudo desse trabalho.

Como poderá ser observado no Capítulo 2, não foi encontrado na literatura trabalhos que utilizam o HYSYS para simular processos envolvendo o licor negro. Dessa forma, no Capítulo 4 será apresentada a metodologia utilizada no desenvolvimento de uma molécula que represente esse licor e também, o modelo criado no HYSYS para o sistema de evaporação com seus elementos e dados de processo.

No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos na validação da molécula desenvolvida, assim como os resultados obtidos na simulação do modelo.

A conclusão do trabalho será apresentada no Capítulo 6.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A Indústria de Papel e Celulose

#### 2.1.1 Histórico

Desde os tempos mais remotos, o homem procura representar objetos inanimados ou em movimento nos mais variados tipos de superfícies. Os papiros mais antigos começaram a ser utilizados por volta do ano 3.500 a.C., e eram preparados a base de tiras extraídas de uma planta abundante nas margens do rio Nilo (DRUMOND, 2008). Por volta de 2.000 a.C., surgiram os pergaminhos de origem animal, porém seu uso só foi permitido para a escrita depois de ser aperfeiçoado em 170 a.C..

A invenção do papel é atribuída a Ts'ai Lun (105 d.C.), funcionário do imperador chinês Chien-Ch'u. Ts'ai Lun obteve o papel por meio da polpação de redes de pesca e de trapos, e mais tarde usando fibras vegetais. Neste processo as fibras eram cozidas, batidas e esmagadas formando uma pasta, que em seguida era espalhada sobre uma peneira e secada ao sol. (CARREIRO, 2009). O princípio básico desse processo é o mesmo usado até os dias atuais.

A difusão do conhecimento chinês sobre a fabricação de papel ocorreu lentamente, pois os mesmos mantiveram esse processo em segredo até o século VIII, quando árabes conquistaram a cidade de Samarkanda e lá conheceram o processo de fabricação de papel. A partir desse período, esse processo se difundiu acompanhando a expansão árabe pelo ocidente.

Durante a difusão do conhecimento chinês na fabricação de papel, a utilização de fibras de madeira como matéria-prima se perdeu, e começaram a ser utilizadas fibras têxteis para o mesmo fim. Somente em 1719, o francês Réaumur sugeriu o uso da madeira, uma vez que as principais matérias-primas, algodão e linho, estavam encarecidos. Porém, essa sugestão foi aderida apenas em 1845 pelo alemão Godofredo Keller, que conseguiu obter

celulose exclusivamente a partir da madeira, tornando assim a produção de celulose realmente industrial (QUEIROZ, 2008).

À medida que a tecnologia avançou, a celulose passou a ser obtida por meio de processos químicos e mecânicos-químicos. Em 1880, descobriu-se que mantendo a madeira sob aquecimento e adicionando sulfeto de sódio, obtinha-se uma celulose de alta resistência devido a menor agressão sofrida pelas fibras nesse processo, que recebeu o nome *kraft* (QUEIROZ, 2008). Na década de 30, o processo *kraft* se expandiu mundialmente, tornando-se o processo dominante para a obtenção da polpa celulósica. Esse quadro se estende até os dias atuais.

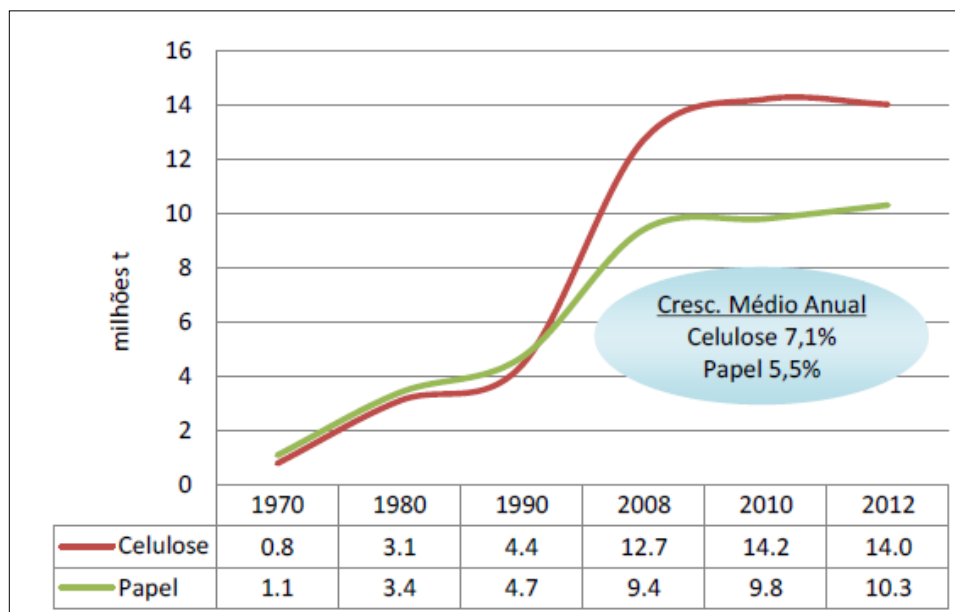
### **2.1.2 Indústria de Papel e Celulose no Brasil**

Em 1889, foi instalada a Companhia Papel de Salto, de Melchert & Cia., onde foi produzido o primeiro papel industrialmente fabricado no Brasil (QUEIROZ, 2008). Porém, até 1950 o Brasil importava praticamente toda a celulose que consumia. Na década de 1950 houve os primeiros investimentos no setor. Entre 1956 e 1960 no Governo Kubitschek, foi criado o Plano de Metas, que era uma intenção do governo em desenvolver o setor de papel e celulose. A partir de então, o governo passou a apoiar o desenvolvimento desta indústria por meio de medidas tarifárias e de financiamento (LOPES, 2005).

Com isso, o setor florestal foi ampliado. Durante o governo Geisel (1974-1979) foi criado o “Plano Nacional de Papel e Celulose”, que tornou o Brasil auto-suficiente na produção de celulose (QUEIROZ, 2008). As décadas de 1960 e 1970 marcaram a consolidação da indústria de papel e celulose no Brasil, com o surgimento de novas empresas e a ampliação da capacidade produtiva instalada no país. Esse quadro atraiu grandes fornecedores mundiais de máquinas, produtos químicos e equipamentos, que se tornaram parceiros do setor de celulose e papel no Brasil.

Diante dessa expansão o Brasil passou a exportar celulose e os anos 80 foram de consolidação no mercado internacional. LOPES (2005) destaca que a primeira metade dos anos 90 foi muito difícil para as empresas nacionais, devido à crise econômica provocada pelos Planos Collor I e II.

Porém, o Brasil conseguiu se recuperar, segundo dados do Panorama de Papel e Celulose divulgado pela BRACELPA em dezembro de 2013, no período de 1970 à 2011 o crescimento médio da produção de celulose no Brasil foi de 7,1% e da produção de papel foi de 5,5%, tornando o Brasil o 4º maior produtor de celulose no mundo. A Figura 1 mostra a evolução desse setor nos últimos 40 anos, onde é possível notar que o maior crescimento ocorreu entre 1990 e 2008.



**Figura 1.** Evolução da produção de papel e celulose no Brasil [Fonte: BRACELPA, 2013].

A evolução do mercado nacional é reflexo da alta produtividade nas nossas florestas devido às condições de clima e solo e investimentos em pesquisa e desenvolvimento. Em 2011 a produtividade média florestal brasileira foi de 44 m<sup>3</sup>/ha/ano para eucalipto e 38 m<sup>3</sup>/ha/ano para pinus, resultado esse superior aos países escandinavos e da península ibérica. A Figura 2 mostra a área florestal necessária (ha) para a produção de 1,0 milhão t/ano de celulose.

## Área Florestal (ha) necessária para a Produção de 1,0 milhão t/ano de Celulose



**Figura 2.** Área florestal necessária para a produção de 1 milhão de toneladas de celulose por ano [FONTE: BRACELPA, 2013].

### 2.2 Processos de Produção

A matéria prima para a fabricação de papel é a celulose obtida geralmente por meio da madeira. Essa madeira é convertida em uma massa fibrosa pela ruptura da sua estrutura. A fabricação de papel e celulose é constituída por diversas etapas. Segundo MORAES (2010), esse processo pode ser dividido em:

- Linha de fibras: composta pela preparação da madeira, cozimento, depuração, branqueamento e secagem.
- Recuperação: compõe-se de evaporação, caldeira de recuperação, caustificação e forno de cal.
- Utilidades: tratamento de água, tratamento de efluentes, desmineralização de água para caldeiras, caldeiras, turbinas e geradores.
- Máquina de papel: a área da máquina de papel consome as fibras para formação do papel com energia produzida nas áreas de utilidades e de recuperação.

A Figura 3 apresenta uma visão geral desse processo.

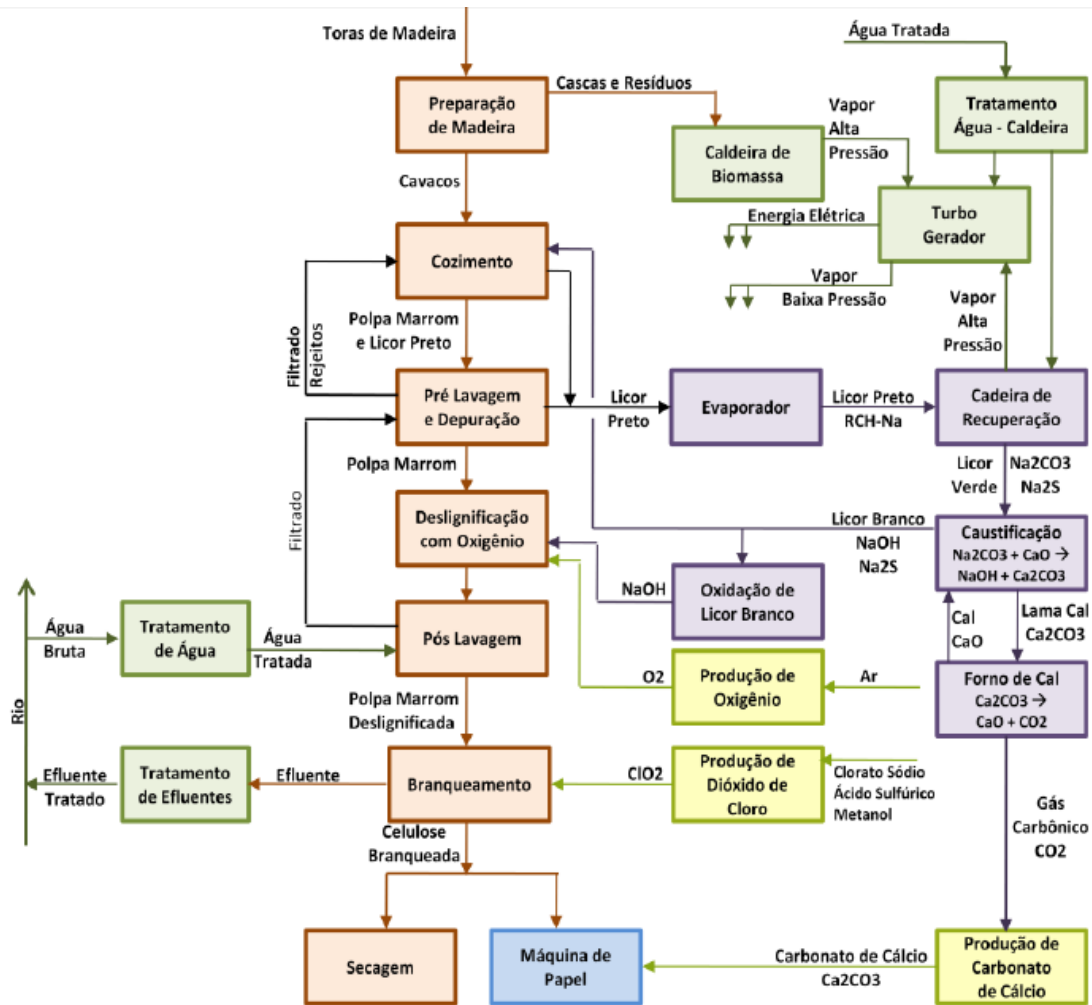


Figura 3. Visão geral do processo de fabricação de celulose [Fonte: MORAES, 2010].

As etapas apresentadas na Figura 3 serão detalhadas a seguir.

### 2.2.1 Matéria Prima

No Brasil, as fibras mais utilizadas na fabricação de pastas celulósicas são as fibras de madeira que são conhecidas por folhosas (porosas, duras ou *hardwood*) e resinosas (não porosas, coníferas, moles ou *softwood*) (CARREIRO, 2009).

As madeiras das resinosas (coníferas) são de anatomia mais simples do que as das folhosas. As células das coníferas são do tipo fibras, com um comprimento médio entre 2 a 5 mm. As células das folhosas também são do tipo fibras, porém as folhosas apresentam outros tipos de células, como o parênquima axial e o radial, responsáveis pelo aumento de



“finos” na pasta celulósica. As dimensões das fibras de madeiras de folhosas, que formam o tecido básico, são menores do que as fibras de coníferas (KLOCK *et. al.*, 2005).

### 2.2.1.1 Composição química da madeira

As madeiras em questão são compostas basicamente por carboidratos (celulose e hemicelulose), lignina, extrativos e água, em quantidades e composição que variam de acordo com a espécie do vegetal (AGUIAR, 2000). Sendo assim, os principais elementos existentes são o carbono (C), o hidrogênio (H), o oxigênio (O) e o nitrogênio (N), este em pequenas quantidades. Além destes elementos encontram-se pequenas quantidades de cálcio (Ca), potássio (K), magnésio (Mg) e outros.

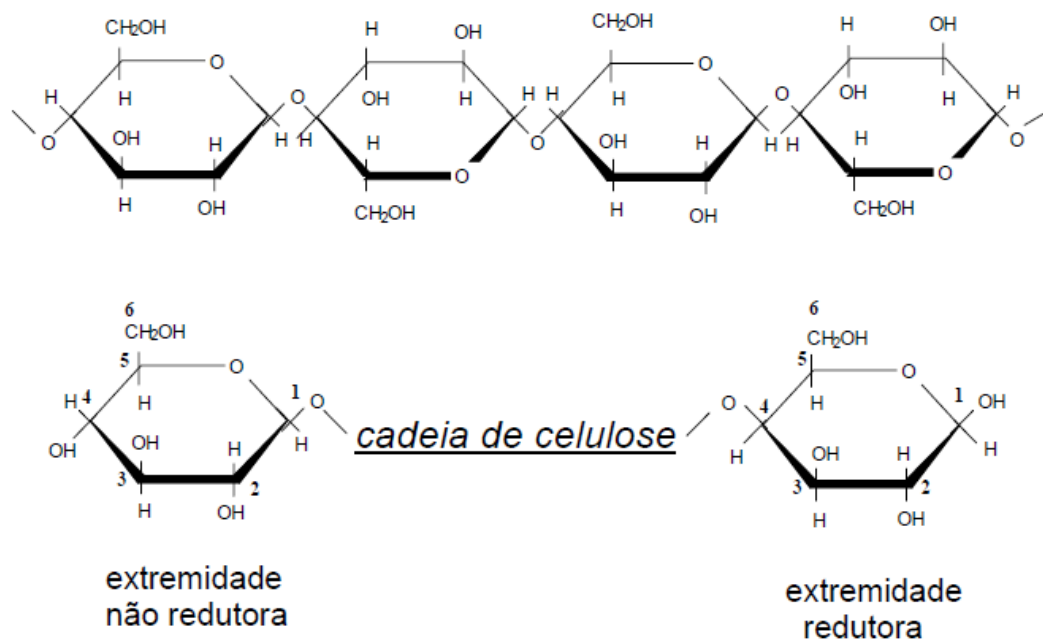
Segundo KLOCK *et. al.* (2005), as proporções e composição química da madeira diferem em coníferas e folhosas, como pode ser visto na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição média de madeiras de coníferas e folhosas.

Constituinte	Coníferas	Folhosas
Celulose	42 ± 2%	45 ± 2%
Hemicelulose	27 ± 2%	30 ± 5%
Lignina	28 ± 2%	20 ± 4%
Extrativos	5 ± 3%	3 ± 2%

### Celulose

A celulose pode ser caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente de  $\beta$ -D-Glucose, conforme a Figura 4.

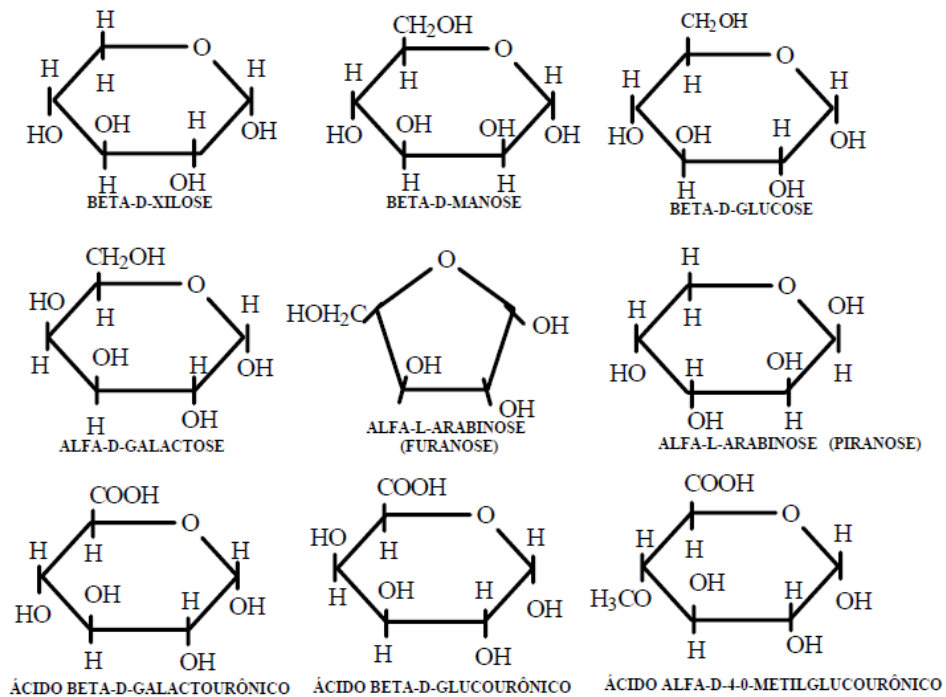


**Figura 4.** Estrutura química da celulose [Fonte: KLOCK *et. al.*, 2005].

O número de unidades de glicose na molécula de celulose varia entre 15 a 15.000, apresentando um valor médio da ordem de 3.000 unidades. Uma molécula de celulose pode ter áreas com configuração ordenada, rígida e inflexível em sua estrutura (celulose cristalina) e outras áreas de estruturas flexíveis (celulose amorfa). Na região cristalina, a forte rede de ligações de hidrogênio impede a ocorrência de inchamento nessas áreas, já na região amorfa ocorre à absorção de água. A celulose, quando separada dos outros constituintes do material lignocelulósico, apresenta uma grande reatividade governada pela sua estrutura química e física, sendo, portanto, suscetível a reações de adição, substituição e degradação (CASTRO, 2009).

### Hemicelulose

O termo hemicelulose refere-se a uma mistura de polímeros polissacarídeos de baixo peso molecular, os quais estão intimamente associados com a celulose nos tecidos das plantas. Em sua composição podem aparecer as seguintes unidades de açúcar: D-xilose, D-manose, D-glucose, L-arabinose, D-galactose, ácido D-glucourônico, e ácido D-galactourônico. Essas unidades estão representadas na Figura 5.



**Figura 5.** Açúcares que compõem as hemiceluloses [Fonte: KLOCK *et. al.*, 2005].

Assim como a celulose, as hemiceluloses formam compostos de adição e substituição com seus grupos hidroxilas, podendo sofrer reações de oxidação e degradação. São responsáveis por diversas propriedades importantes das pastas celulósicas, como por exemplo, a facilidade em absorver água que contribui para o intumescimento, a mobilidade interna, o aumento de flexibilidade das fibras, a redução de tempo e de energia requeridos para o refino da pasta.

As principais diferenças entre a celulose e a hemicelulose são dadas pela Tabela 2, fornecida por CASTRO (2009).

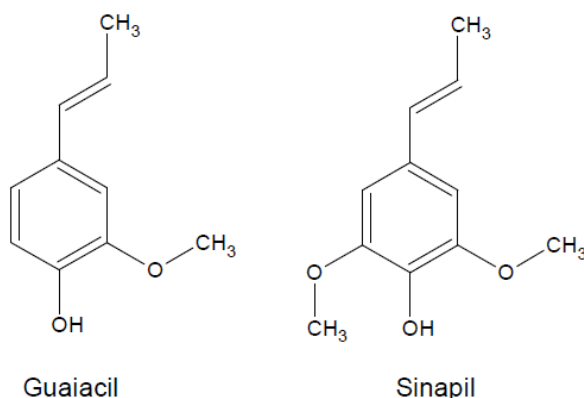
**Tabela 2.** Diferenças entre celulose e hemicelulose.

<b>Celulose</b>	<b>Hemicelulose</b>
Consiste em unidades de glicose ligadas entre si	Consiste em diferentes unidades de açúcares ligadas entre si
Tem grau de polimerização elevado	Tem grau de polimerização baixo
Forma arranjo fibroso	Não forma arranjo fibroso
Leva a formação de regiões amorfas e cristalinas	Leva a formação somente de regiões amorfas
É lentamente atacada por ácido mineral diluído	É rapidamente atacada por ácido mineral diluído quente
É insolúvel em álcali	É solúvel em álcali

### **Lignina**

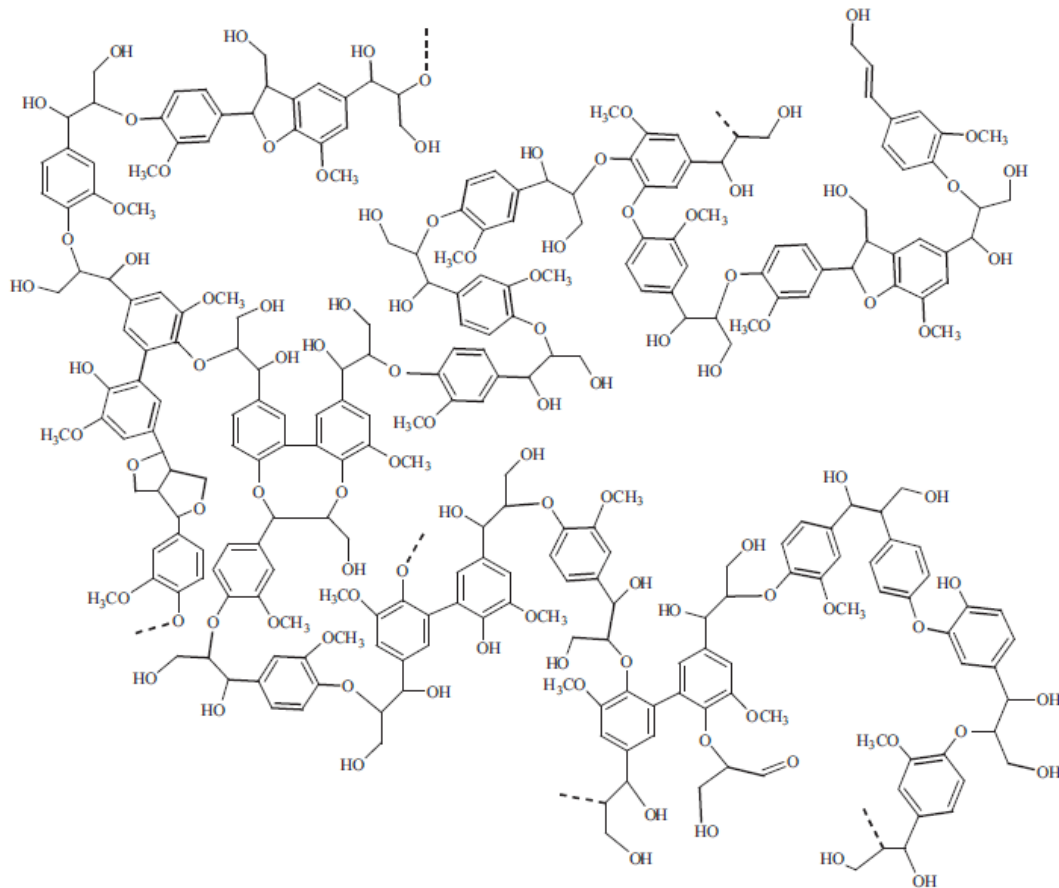
A lignina é uma substância orgânica polimérica abundante e importante na madeira que atua como agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra. É um biopolímero tridimensional, amorfo, com uma estrutura molecular complexa e variável que depende da espécie vegetal, localização, idade da planta, estação do ano, etc (D'ALMEIDA *et. al.*, 2013).

Apesar da sua estrutura não ser completamente conhecida, sabe-se que a lignina é formada por duas unidades básicas, guaiacil e sinapil representadas na Figura 6.



**Figura 6.** Unidades básicas da Lignina [FONTE: D'ALMEIDA *et. al.*, 2013].

A estrutura macromolecular da lignina não pode ser representada simplesmente como uma combinação das suas unidades básicas. Essas unidades estão ligadas entre si pelos anéis aromáticos e as cadeias alifáticas, formando estruturas tridimensionais muito complexas, conforme mostra a Figura 7.



**Figura 7.** Estrutura sugerida para a lignina de *Softwood* [FONTE: HENRIKSSON, 2009].

Segundo D'ALMEIDA *et. al.* (2003), os principais grupos funcionais encontrados na lignina são:

- Metoxilas (-O-CH<sub>3</sub>);
- Hidroxilas (-OH);
- Carbonilas (-CO-);
- Éteres (R-O-R');
- Duplas ligações (-C=C-);
- Ésteres (R-COO-R').

A lignina é considerada como um dos materiais mais resistentes na natureza. Na biomassa vegetal, ela está associada juntamente com a celulose e hemicelulose, o que impede a degradação desses materiais, isto é, a lignina confere firmeza e rigidez ao conjunto de fibras de celulose (CASTRO, 2009).

### **Extrativos**

Os extrativos da madeira são de uma grande gama de compostos químicos embora representem apenas uma pequena parte da madeira (CASTRO, 2009). Podem ser classificados em vários grupos que dependem de suas características estruturais, como ácidos voláteis, resinosos e graxos, óleos voláteis, esteroides, insaponificáveis, entre outros.

Os extrativos podem influenciar na fabricação das pastas celulósicas, reduzindo o rendimento, aumentando o consumo de reagentes e inibindo a reação de deslignificação. Podem influenciar também na fabricação de papel formando manchas nas folhas.

#### ***2.2.1.2 Reflorestamento com pinus e eucalipto***

Segundo o Guia Técnico Ambiental da Indústria de Papel e Celulose (2007), a quase totalidade da produção de papel no Brasil se dá a partir da celulose obtida de madeiras de áreas de reflorestamento, essas podem ser duras (eucaliptos) ou mais moles (pinus).

Para obter essa matéria-prima, primeiramente se produz as mudas, prepara-se o solo e realiza-se o plantio. Ao atingir a idade ideal, essas plantas são manejadas e transportadas até o pátio de madeiras.

#### **2.2.2 Processo de Produção de Celulose**

A primeira etapa do processo é o preparo da madeira. Nesse setor as toras são recebidas, normalmente com 2 a 4 metros de comprimento, e descascadas. A madeira é descascada, pois a casca possui uma quantidade pequena de fibras, essa casca segue para ser queimada na caldeira de biomassa. As toras descascadas são picadas com espessura de 4 a 6 mm e tamanho de 24 a 26 mm, chamados cavacos. O tamanho especificado acima é o

tamanho ideal para promover a adequada penetração de licor branco nos cavacos. Em seguida, os cavacos são selecionados e os que não tiverem tamanho adequado para seguir para o cozimento são enviados para a caldeira de biomassa juntamente com as cascas (MORAES, 2010).

O processo de cozimento, também conhecido como polpação, é definido por POLOWSKI (2004) como o processo onde as fibras da madeira são separadas utilizando energia química e/ou mecânica, mediante tratamento com produtos químicos sob pressão e ação de calor. Esse procedimento é realizado objetivando dissolver a lignina.

O processo de polpação mais utilizado atualmente é a polpação *kraft*. No processo *kraft*, os cavacos de madeira são aquecidos em um vaso de pressão, o digestor, com uma solução aquosa de sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), chamada licor de cozimento ou licor branco (BITTENCOURT, 2010). As moléculas de lignina são quebradas em segmentos menores e solubilizadas no licor de cozimento durante o ataque alcalino (ANDRADE, 2006).

A função do sulfeto de sódio é evitar uma alta concentração de soda cáustica na fase inicial do cozimento, na impregnação, o que levaria a uma maior degradação inicial dos carboidratos. Sendo assim, à medida que a soda cáustica vai sendo consumida e sua concentração vai reduzindo, o sulfeto de sódio vai se dissociando e se transformando em soda cáustica, promovendo um cozimento mais uniforme e menos drástico para os carboidratos (MORAES, 2010).

A vantagem do processo *kraft* apresentada por COSTA (2000) é que o principal resíduo do processo, o licor negro, é totalmente recuperado, ou seja, esse processo apresenta um formato cíclico conforme pode ser observado na Figura 8.

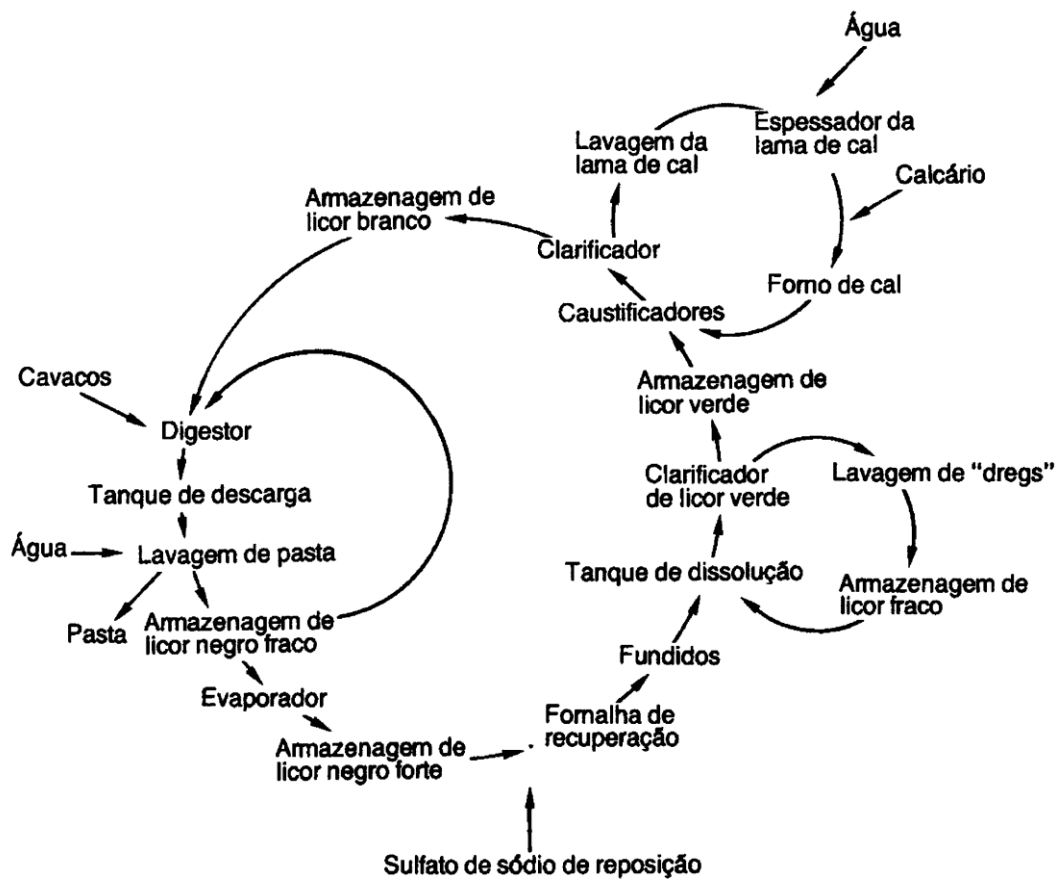


Figura 8. Formato cíclico do processo Kraft [Fonte: MARTINELLI, 2000].

O digestor mencionado acima constitui-se de um vaso de pressão, onde os cavacos recebem o licor branco e são submetidos à pressão e temperatura. Segundo AGUIAR (2000), os digestores mais utilizados são do tipo Kamyr. Esses digestores operam em regime permanente e são divididos em zonas de temperatura crescente até atingir a zona de cozimento onde a temperatura é constante (ANDREUCETTI, 2010).

Atualmente, a Klabin – KPMA possui dois digestores contínuos. O primeiro, conhecido como ESCO, realiza a polpação de uma mistura de madeira (70% de eucalipto e 30% de pinus) para a produção de uma polpa que seguirá para o processo de branqueamento. O segundo digestor, opera continuamente, porém realiza uma troca de matéria-prima a cada 12 horas em média, ora está realizando polpação de eucalipto e ora de pinus.



Essa condição encontrada na Klabin – KPMA faz com que o licor negro obtido seja muito complexo, pois o mesmo origina-se da produção de três tipos de polpas produzidas em condições operacionais diferentes e utilizando matérias-primas diferentes.

Após o cozimento, a pasta celulósica está impregnada de licor residual. Este licor é denominado licor negro, e o mesmo possui compostos orgânicos dissolvidos e sódio e enxofre combinados com a matéria orgânica. Essa pasta é descarregada em um tanque e diluída com o licor negro fraco proveniente da etapa de lavagem da pasta celulósica. Em seguida, essa mistura segue para a seção de lavagem onde a pasta é espessada e separada do licor. A pasta pode seguir para a etapa de branqueamento ou diretamente para a depuração, enquanto o licor negro diluído, denominado de licor fraco, alimenta o tanque do digestor e o restante segue para a etapa de recuperação química (CARDOSO, 1998).

As variáveis que influenciam na etapa do cozimento são a espécie e a densidade da madeira, o tempo de estocagem e a dimensão do cavaco. Em função dessas variáveis, são estipuladas as condições do cozimento em relação ao tempo de cozimento, temperatura de cozimento, sulfidez do licor, relação dos produtos químicos com a madeira e concentração do reagente de cozimento no licor (CASTRO, 2009).

### **2.2.3 Unidade de Recuperação Química**

O objetivo principal da unidade de recuperação química no processo *kraft* é recuperar os reagentes químicos envolvidos no processo de polpação. Além disso, é possível gerar energia elétrica e vapor superaquecido, e eliminar parte dos efluentes com potencial poluidor.

A unidade de recuperação é composta por três etapas distintas. Ao sair da seção de lavagem da pasta celulósica, o licor negro fraco segue para um sistema de múltiplo efeito de evaporadores, onde o mesmo é concentrado. Em seguida, o licor concentrado segue para as caldeiras de recuperação e o *smelt*, material fundido do licor negro, é enviado a etapa de caustificação para a produção do licor branco.

Ao chegar ao processo de evaporação o licor negro fraco possui aproximadamente 20% de sólidos suspensos e é concentrado até apresentar um teor de sólidos secos na ordem de 68 a 75%. Segundo ANDREUCCETTI (2010), essa é a concentração ideal para que o

licor ignifique ao ser injetado na caldeira e continue a queimar por força da matéria orgânica que contém.

A concentração do licor é realizada em evaporadores de múltiplo efeito, dispostos em série. Nesse tipo de sistema, o calor latente da água evaporada em um efeito é utilizado para suprir uma parte da demanda de energia do efeito subsequente (CARDOSO, 1998). EMUNDS (2010) define efeito como um ou mais evaporadores recebendo a mesma fonte de energia (vapor vivo ou evaporado) e descartando energia para um ponto comum.

Uma planta típica de evaporação na indústria de papel e celulose é constituída por um conjunto de evaporadores que podem ser de placas ou casco e tubo. Os evaporadores casco e tubos podem ser de filme ascendente (*rising film*) ou de filme descendente (*falling film*). Até a década de 80, os evaporadores do tipo *rising film* eram os mais utilizados, mas foram substituídos pelos do tipo *falling film*, pois estes apresentam maior coeficiente de troca térmica (ANDREUCETTI, 2010).

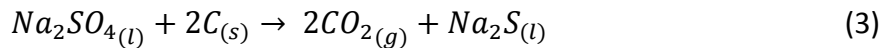
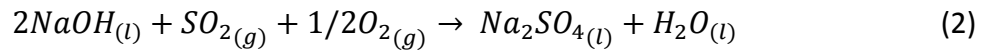
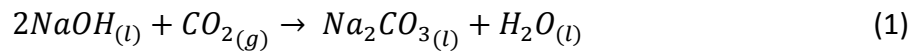
O sistema de evaporação da Klabin – KPMA, objeto de estudo desse trabalho, é composto por 6 efeitos totalizando 12 evaporadores, onde os mesmos são evaporadores casco e tubo dos tipos *falling film* e *rising film*.

O licor concentrado no sistema de evaporação é enviado para a caldeira de recuperação, enquanto o condensado obtido nessa etapa é utilizado na lavagem da polpa celulósica e em algumas etapas do processo de CTMP e caustificação. Uma descrição mais detalhada desse processo de evaporação será apresentada adiante.

Antes de ser admitido na caldeira de recuperação, o licor recebe sulfato de sódio. Segundo CARDOSO (1998), essa adição supri as perdas dos íons inorgânicos retidos na polpa, garantindo que o licor recuperado tenha uma composição adequada para ser reutilizado no digestor.

A principal função da caldeira de recuperação é produzir carbonato de sódio e sulfeto de sódio que serão reutilizados na polpação da madeira. Porém, ela possui também duas outras funções: gerar vapor por meio do aproveitamento energético da combustão da matéria orgânica presente no licor negro e incinerar resíduos orgânicos diminuindo assim os resíduos do processo.

A formação de carbonato de sódio e a redução do sulfato de sódio ocorrem por meio das reações apresentadas a seguir (EMUNDS, 2010):



CARDOSO (1998) divide a caldeira em três regiões distintas:

- Região de oxidação, onde os voláteis são queimados;
- Região de secagem e pirólise, onde são produzidos gases combustíveis e sólidos expandidos e porosos;
- Região de redução dos compostos inorgânicos e de fusão do leito de licor carbonizado, já no fundo da fornalha.

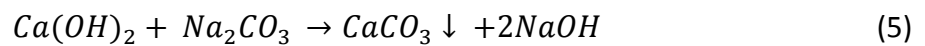
O licor negro ao ser admitido na caldeira tem sua matéria orgânica queimada e a energia liberada nessa combustão é utilizada para produzir vapor. A parte inorgânica do licor negro se funde e forma uma camada no fundo da fornalha conhecida como *smelt*. O *smelt* escoava para um tanque onde é adicionado licor branco fraco, oriundo da caustificação. Essa mistura recebe o nome de licor verde bruto, composto de carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ) e sulfeto de sódio ( $Na_2S$ ), e segue para a caustificação.

As cinzas formadas na combustão do licor negro, compostas por carbonato de sódio e sulfeto de sódio, podem tanto ser arrastadas pelos gases quanto unidas com o *smelt*. Os gases ao sair da caldeira são destinados ao precipitador eletrostático, onde o material particulado é coletado e diluído no licor negro que segue para o sistema de evaporação.

Antes de seguir para a caustificação, o licor verde bruto é filtrado para separar os *dregs* do licor, esse licor filtrado recebe o nome de licor verde clarificado. Os *dregs* são materiais inertes suspensos que precisam ser removidos antes da caustificação, pois segundo CARDOSO (1998), a ausência dos mesmos aumenta a eficiência da caustificação e da lavagem do licor nos estágios seguintes.

O processo de caustificação objetiva caustificar o licor verde clarificado, clarificar o licor branco formado e recuperar o carbonato de cálcio (CARDOSO, 1998).

Na caustificação é adicionado óxido de cálcio (CaO) ao licor verde clarificado, convertendo o carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) em hidróxido de sódio, obtendo assim o licor branco (MORAES, 2010). Esse processo é regido pelas seguintes reações:



As reações (4) e (5) acontecem em reatores agitados chamados de “apagadores”, e embora sejam apresentadas em duas etapas, elas se sobrepõem (MORAES, 2010).

As pedras de cal que não reagiram conforme a reação (4) são chamadas de *grits*, e assim como os *dregs* são descartadas do processo (EMUNDS, 2010). A reação (5) gera um subproduto, o carbonato de cálcio, que precipita e é separado nos clarificadores. O licor branco, assim clarificado, é chamado de licor branco recuperado e enviado ao tanque de armazenagem para posteriormente ser reutilizado no digestor.

A lama de cal obtida, composta por carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), segue para o forno rotativo, onde é convertida novamente em óxido de cálcio segundo a reação abaixo:



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

De acordo com o exposto, pode-se observar que o processo de recuperação química é um processo cíclico conforme apresentado na Figura 8.

### 2.3 Licor Negro

ADAMS *et. al.* (1997) definem licor negro como uma solução aquosa constituída por matéria orgânica dissolvida no processo de digestão da madeira, sais inorgânicos e demais compostos inorgânicos provenientes do licor de cozimento. A composição química e as propriedades físicas do licor negro podem se apresentar de formas bastante diferentes, essa

variação depende da matéria-prima utilizada, das condições de polpação e do equipamento utilizado (COSTA, 2000).

Além disso, segundo GULLICHSEN *et. al.* (1999), as propriedades do licor negro não são constantes durante o processo, elas variam de acordo com o fluxo de licor no digestor, a lavagem da polpa, a evaporação e o armazenamento. O licor negro obtido na Klabin – KPMA é bastante complexo, pois o mesmo é gerado em dois digestores distintos, que possuem matérias-primas e condições operacionais diferentes, como citado anteriormente.

Um estudo sobre a caracterização do licor negro será apresentado a seguir.

### **2.3.1 Propriedades Químicas do Licor Negro**

#### **2.3.1.1 Composição**

O licor negro obtido no processo *kraft* é constituído por diversos compostos orgânicos removidos da madeira durante o cozimento e por inorgânicos, em sua maioria residual dos reagentes químicos do licor branco, principalmente na forma de sais como ácidos orgânicos (KROTSCHHECK *et. al.*, 2006). Segundo EMPIE (2009), o licor negro possui pH entre 11,5 e 12,5 e possui também uma pequena quantidade de metanol em sua composição.

Geralmente, esse fluido contém cerca de 70 a 78% em massa de compostos orgânicos e o restante em compostos inorgânicos (GULLICHSEN *et. al.*, 1999). As substâncias orgânicas do licor negro são provenientes da madeira e podem ser divididas em quatro classes: materiais lignosos, carboidratos degradados, ácidos orgânicos de baixa massa molecular e materiais extrativos.

SIXTA *et. al.* (2006) apresentaram uma tabela (Tabela 3) com a composição média dos compostos orgânicos e inorgânicos presentes no licor negro obtido no processo de polpação *kraft* para *softwood* e *hardwood*.

**Tabela 3.** Composição média dos compostos orgânicos presentes no licor negro para a polpação *kraft* [Fonte: SIXTA *et. al.*, 2006].

Composto	<i>Softwood</i>	<i>Hardwood</i>	
	(%)	(%)	
<b>Orgânico</b>	<b>72</b>	<b>71</b>	
Lignina	33	27	
Carboidratos degradados	Ácido Glicólico	2	2
	Ácido Lático	3	2
	Ácido 2-Hidroxiбутanóico	1	5
	Ácido 3,4-Dideoxipentanóico	2	1
	Ácido 3-Deoxypentanóico	1	1
	Ácido Xiloisosacarínico	1	2
	Ácido Glucoisosacarínico	7	3
Outros	4	3	
Ácidos Orgânicos de baixa massa molar	Ácido fórmico	6	4
	Ácido acético	4	9
Extrativos	8	12	
<b>Inorgânico</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	
Sódio ligado a compostos orgânicos	12	12	
Outros compostos inorgânicos	16	17	

A composição do licor negro altera suas propriedades físicas, as quais influenciam as variáveis de operação nas etapas de evaporação e combustão na caldeira de recuperação. A densidade, capacidade calorífica, viscosidade, elevação do ponto de ebulição e condutividade térmica são as propriedades físicas que afetam a etapa de recuperação do licor (CARDOSO, 1998).

Segundo DIEL (2013) a elevação do ponto de ebulição é fortemente influenciada pela concentração de sólidos, isso se repete para a capacidade calorífica que também é influenciada pela temperatura.

McDonald (1977) *apud* CARDOSO (1998) verificou que o poder calorífico do licor negro está diretamente relacionado à concentração total de orgânicos presentes nesse licor.

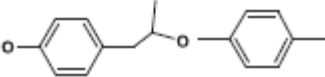
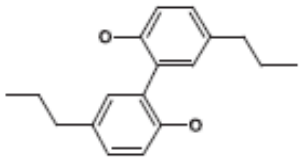
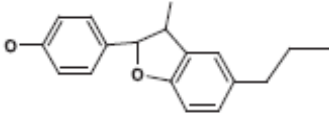
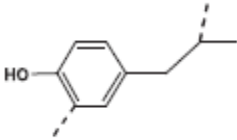
ZAMAN e FRICKE (1995) observaram que o poder calorífico do licor negro varia consideravelmente com a composição do licor, e em se tratando da composição do licor, o poder calorífico é mais afetado pela concentração de lignina do que a de outros componentes.

Outra propriedade importante que deve ser avaliada no licor negro é a viscosidade desse fluido, já que a mesma afeta a transferência de calor e as taxas de evaporação nos evaporadores de múltiplo efeito. ZAMAN e FRICKE (1995) investigaram a influência da massa molecular da lignina e a sua concentração na viscosidade do licor, e concluíram que as propriedades reológicas do licor negro são influenciadas, principalmente, pela concentração e massa molecular da lignina e pela razão orgânico/inorgânico.

### **Lignina**

Durante o processo de polpação a lignina da madeira é degradada e segue com o licor negro para o processo de recuperação química. HENRIKSSON (2009) apresenta os principais grupos funcionais da lignina e a frequência em que ocorrem em *softwood* e *hardwood*. Na tabela 4 foram listados os grupos mais relevantes apresentados pelo autor.

**Tabela 4.** Principais grupos funcionais da lignina [Fonte: HENRIKSSON, 2009].

Composto	Estrutura	Softwood (%)	Hardwood (%)
$\beta$ – aryl ether		35 – 60	50 - 70
Dihydroxy-biphenyl		10	~ 5
Phenyl coumarane		11 – 12	4 – 9
Free phenol		11	9
Outros		~ 20	~ 20

Conforme pode ser observado na Tabela 4, a soma desses 4 compostos representa 80% dos grupos funcionais presentes na lignina, sendo assim, optou-se por criar essas moléculas no simulador para que as mesmas possam representar as propriedades do licor negro.

### 2.3.1.2 Limites de solubilidade

Conforme pode ser observado na Tabela 3, a matéria inorgânica do licor negro é basicamente constituída de sais de sódio que estão completamente dissolvidos quando o licor encontra-se em concentrações menores que 45 – 50% de sólidos secos. Os sais de sódio mais importantes presentes no licor são carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (ANDRECEUTTI, 2010).

Quando o licor negro é concentrado para valores acima de 50% de sólidos secos estes sais começam a precipitar. Definimos então o limite de solubilidade como sendo a



concentração exata na qual isso acontece, a qual é função da composição da matéria inorgânica do licor negro. Segundo EMPIE (2009) o primeiro sal a precipitar é a burqueíta, que é designada quimicamente como  $2.Na_2SO_4.Na_2CO_3$ .

Por esse motivo, os sais inorgânicos ganham destaque na indústria de celulose. Essa precipitação forma deposições e incrustações nas paredes dos tubos dos evaporadores, diminuindo os coeficientes de troca térmica e conseqüentemente a quantidade de água evaporada.

### 2.3.2 Propriedades físicas do licor negro

#### 2.3.2.1 Densidade

A densidade do licor negro é fortemente influenciada pela concentração de sólidos e pela temperatura. A uma concentração de sólidos de até 65% e a temperatura constante, a densidade do licor negro é uma função linear da concentração. Essa afirmação não é válida para variações de temperatura e maiores valores de concentração. Para baixas concentrações de sólidos, a densidade do licor negro é próxima a da água na mesma temperatura (EMPIE, 2009).

ZVINAKEVICIUS *et. al.* (1979) *apud* CAMPOS (2009), tabelaram dados da densidade do licor negro ( $\rho_l$ ) proveniente do cozimento de eucalipto em função da temperatura ( $T$ ) e da fração de sólidos ( $y$ ). A partir desses dados, AVELAR *et. al.* (2007) propuseram a seguinte equação para o cálculo da densidade do licor negro em função dessas variáveis:

$$\rho_l = \left(0,387528 + \rho_{\text{água}}(0,872307 + y(0,216726 - 0,000246.T))^{3,604995}\right).1000 \quad (7)$$

REGESTED (1951) *apud* GAUTAMI (2011) propõe a seguinte correlação para a predição da densidade do licor negro em função da concentração de sólidos e da temperatura:

$$\rho_l = 1007 + 6x - 0,495T \quad (8)$$

SIXTA (2006) apresenta a equação abaixo para predizer a densidade do licor negro a 25°C:

$$\rho_{l25} = 997 + 649.y \quad (9)$$

Segundo o mesmo autor, a influência da temperatura na densidade do licor negro pode ser estimada pela Equação 10:

$$\frac{\rho_l}{\rho_{l25}} = 1 - 3,69 \cdot 10^{-4}(T - 25) - 1,94 \cdot (T - 25)^2 \quad (10)$$

### **2.3.2.2 Elevação do Ponto de Ebulição (EPE)**

De acordo com a regra de Duhring, o ponto de ebulição de um solvente aumenta com o aumento da concentração de soluto. Esta elevação do ponto de ebulição pode ser explicada pela Lei de Raoult, onde a pressão parcial de um componente em uma solução é dada pelo produto de sua fração molar e sua pressão de vapor na temperatura da solução (RIGHETTO, 2008).

A elevação do ponto de ebulição (EPE) é a diferença entre a temperatura de ebulição do licor negro e da água pura à mesma pressão. Essa propriedade é importante para o desenvolvimento dos balanços de massa e energia para projetos de evaporadores.

Segundo CARDOSO (1998), a variação do EPE para concentrações de sólidos abaixo de 50% é pouco significativa. No entanto, para concentrações de sólidos acima de 50%, o aumento do EPE com o aumento na concentração de sólidos é bastante expressivo. O autor cita que para um aumento da concentração de sólidos de 60% para 80% ocorre um acréscimo da EPE de cerca de 20°C.

### 2.3.2.3 Capacidade calorífica

A capacidade calorífica é definida como a quantidade de energia necessária para aumentar a temperatura de 1kg de um material em 1°C. Dados de capacidade calorífica são necessários para calcular o calor requerido em balanços de energia de evaporadores.

KROTSCHHECK (2006) afirma que a capacidade calorífica do licor negro diminui com o aumento da concentração de sólidos. Além disso, a capacidade calorífica também varia com a temperatura.

HARVIN e BROWN (1953) *apud* CAMPOS (2009) propuseram uma relação empírica para descrever a capacidade calorífica do licor negro em função da temperatura ( $T$ ) e da fração de sólidos ( $y$ ):

$$Cp_l = (4053,7372 + 0,3349 \cdot T - 3312,3550 \cdot y + 2,6808 \cdot y \cdot T)/1000 \quad (11)$$

CAMPOS (2009) também cita a equação desenvolvida por BRANCH e MULLER-STEINHAGEN (1991) para a determinação da capacidade calorífica do licor negro:

$$Cp_l = Cp_{\text{água}} - y(2,59 - 0,00482T) \quad (12)$$

ZAMAN e FRICKE (1996) avaliaram a capacidade calorífica de diversos tipos de licores em função da temperatura e da concentração. Os diversos tipos de licores foram obtidos em polpações laboratoriais utilizando como matéria-prima madeira *softwood* e as variáveis avaliadas foram sulfidez, álcali efetivo, temperatura e tempo de cozimento. Em seguida a capacidade calorífica desses licores em amplas faixas de temperatura e concentração foram medidas e a seguinte equação foi proposta:

$$Cp_l = (A + BT)y + 6,19 \cdot 10^{-4}T + 3,98 \quad (13)$$

em que A e B são constantes dependentes das condições de polpação e da composição do licor negro.

Em seu trabalho de modelagem do sistema de evaporação do licor negro da Klabin – KPMA, DIEL (2013) cita que entre todos os licores estudados por ZAMAN e FRICKE (1996) àquele que mais se assemelha ao licor da Klabin, possui os seguintes valores para as constantes A e B:

$$A = -2,85 \text{ kJ/kg.K}$$

$$B = 0,0025366 \text{ kJ/kg.K}^2$$

#### 2.3.2.4 Condutividade térmica

A condutividade térmica é a propriedade física do material que caracteriza sua habilidade de transferir calor por condução devido a um gradiente de temperatura. Por esse motivo, essa propriedade é aplicada ao licor negro nos cálculos da taxa de transferência de calor em evaporadores.

Segundo EMPIE (2009), a condutividade térmica de líquidos aumenta com a temperatura e diminui com o teor de sólidos na solução, isso porque a condutividade de compostos orgânicos usualmente é metade da condutividade da água. Além disso, a dissolução de compostos inorgânicos no licor negro não é significativa no cálculo da condutividade. O mesmo autor apresenta a seguinte equação empírica para a determinação da condutividade térmica do licor negro:

$$k = 2,59 \cdot 10^{-3}T - 3,34 \cdot 10^{-3}x + 0,601 \quad (14)$$

SIXTA (2006) traz a seguinte relação para a condutividade térmica do licor:

$$k = 1,44 \cdot 10^{-3}T - 0,335y + 0,58 \quad (15)$$

GULLICHSEN *et. al.* (1999) apresenta a equação abaixo para a predição da condutividade térmica do licor negro:

$$k = 0,58(1 - y) + y(a_1 + a_2T) + y^2(b_1 + b_2y) \quad (16)$$

onde  $a_1 = 0,3176$ ;  $a_2 = 0,002268$ ;  $b_1 = -0,01394$ ;  $b_2 = -0,003069$

### **2.3.2.5 Comportamento reológico do licor**

CARDOSO (1998) cita que o comportamento reológico do licor negro e sua viscosidade são influenciados pela concentração de sólidos, pela temperatura de operação e pela composição da madeira processada. Segundo o mesmo autor, a baixas concentrações de sólidos (<50%) o licor negro comporta-se como um fluido newtoniano, enquanto a altas concentrações o licor comporta-se como um fluido pseudoplástico.

Entender esse comportamento se torna importante para o projeto de bombas e para determinar o coeficiente de troca térmica nos evaporadores. De maneira geral, um aumento na temperatura do licor negro implica em uma diminuição da viscosidade e um aumento na concentração de sólidos aumenta a viscosidade do licor (GULLICHSEN *et. al.*, 1999).

## **2.4 Sistemas de Evaporação**

### **2.4.1 Definições e aplicações**

McCABE *et. al.* (1993) define evaporação como uma operação que objetiva concentrar uma solução formada por um soluto não volátil e um solvente volátil. Na maioria dos casos o solvente a ser evaporado é a água. Segundo o mesmo autor, essa operação é fortemente afetada pelas características da solução que se deseja concentrar, como concentração, sensibilidade à temperatura, formação de espuma e incrustação. Essas propriedades também devem ser levadas em consideração no momento de escolher o tipo de evaporador e o material que o mesmo deve ser feito (GEANKOPLIS, 1998).

A operação de evaporação é utilizada em inúmeros processos industriais, como por exemplo, na indústria alimentícia, onde ela é responsável pela produção de sucos, açúcar, leite condensado e leite em pó, e na indústria de papel e celulose para recuperar reagentes. Além disso, na produção de hidróxido de sódio, nitrato de amônio e cloreto de cálcio, a evaporação também é uma etapa constituinte do processo (ARAUJO, 2007).

Para que exista a diferença de temperatura requerida para a transferência de calor nos efeitos, é necessário que cada efeito opere em uma pressão menor do que o anterior (HOLLAND, 1975). A pressão de operação do último efeito é governada pela capacidade que o condensador acoplado a este tem de condensar o vapor.

Existem diversas maneiras de se avaliar o desempenho de um evaporador. Entre elas, as mais usadas são capacidade e economia de um evaporador. Entende-se por capacidade, a quantidade de vapor produzida no evaporador por unidade de tempo, enquanto economia é definida pela relação entre a quantidade de vapor produzida no evaporador e a quantidade de vapor de aquecimento alimentado neste equipamento (McCABE *et. al.*, 1993; ARAUJO, 2007).

#### 2.4.1.1 Coeficiente global de troca térmica

Para o cálculo da capacidade e economia de um evaporador usa-se o coeficiente global de troca térmica. Segundo BIRD *et. al.* (2004) o coeficiente global de transferência de calor é dado por:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_v} + \frac{e}{k_w} + \frac{1}{h_l}} \quad (17)$$

em que:

$h_v$  = coeficiente individual de transferência de calor do fluido quente à parede (kW/m<sup>2</sup>K).

$k_w$  = condutividade térmica da parede metálica (kW/mK).

$h_l$  = coeficiente individual de transferência de calor da parede ao fluido frio (kW/m<sup>2</sup>K).

$e$  = espessura da parede (m).

WESTPHALEN (1999) diz que devido à infinidade de geometrias e configurações que existem de evaporadores e sistemas de evaporação é impossível definir em apenas uma equação matemática o cálculo dos coeficientes de transferência de calor. Por isso, diversas equações empíricas vêm sendo desenvolvidas para diferentes tipos de evaporador e de configurações de sistemas de evaporação.

No entanto, ARAUJO (2007) cita que todo evaporador é composto por uma região de aquecimento, como um trocador de calor, e uma região onde ocorre a separação entre o líquido em ebulição, como um tanque *flash*. Sendo assim, para o cálculo do coeficiente de troca térmica o autor aplica a seguinte equação:

$$q = U \cdot A \cdot \Delta T \quad (18)$$

onde  $q$  é o fluxo de calor ( $kJ/s$ ),  $U$  é o coeficiente global de troca térmica ( $kJ/s.m^2.^\circ C$ ),  $A$  é área de troca térmica ( $m^2$ ) e  $\Delta T$  a diferença de temperatura motriz da troca térmica ( $^\circ C$ ).

Segundo EMPIE (2009), em cálculos de transferência de calor em evaporadores, não é utilizada a media logarítmica de temperatura como na maioria dos cálculos de transferência de calor. Nesse caso, a média de temperatura é dada pela diferença entre a temperatura de saturação do vapor utilizado como meio de aquecimento e a temperatura de ebulição do licor. Sendo assim, a equação (18) pode ser reescrita como:

$$UA = \frac{q}{(T_S - T_L)} \quad (19)$$

onde  $T_S$  é a temperatura de saturação do vapor de aquecimento e  $T_L$  a temperatura de ebulição do licor.

ARAUJO (2007) define  $q$  como sendo a vazão de vapor multiplicada pelo calor latente de vaporização. Sendo assim, temos:

$$q = vazão \cdot \lambda_V = vazão \cdot (H_V - H_L) \quad (20)$$

onde  $H_V$  é a entalpia do vapor e  $H_L$  a entalpia do líquido na mesma temperatura.

IBARZ (2002) apresenta valores de coeficientes globais de transferência de calor para diferentes tipos de evaporadores conforme apresentado na Tabela 5.

**Tabela 5.** Coeficiente global de transferência de calor para diferentes tipos de evaporadores.

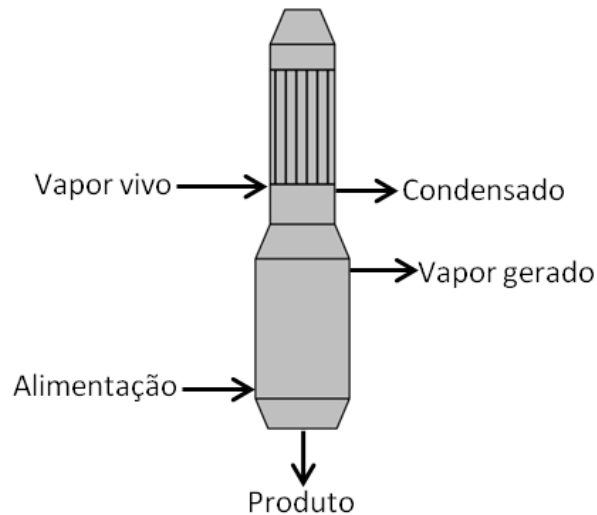
<b>Tipo de evaporador</b>	<b>U (W/m<sup>2</sup>°C)</b>
<u>Tubo vertical longo</u>	
Circulação natural	1.000 - 3.500
Circulação forçada	2.300 – 12.000
<u>Tubos curtos</u>	
Tubo horizontal	1.000 – 2.300
Tipo calandra	800 – 3.000
Tipo serpentina	1.000 – 2.300

Segundo ARAUJO (2007), a presença de gases não-condensáveis no sistema reduz bastante o valor do coeficiente de troca térmica. Além disso, incrustações do lado da ebulição e a resistência do líquido em ebulição também diminuem a troca térmica entre fluido e vapor de aquecimento.

#### **2.4.2 Tipos de evaporadores**

Os equipamentos de evaporação são constituídos por uma superfície de aquecimento responsável pela troca de calor entre o fluido de aquecimento e a solução que se deseja concentrar, e por um meio que possibilite a separação entre o vapor gerado e a solução. A Figura 9 fornece um esquema típico de um evaporador.





**Figura 9.** Esquema de um evaporador típico.

O que distingue um tipo de evaporador de outro é como a troca de calor e a separação entre o vapor gerado e a solução são feitas (ARAUJO, 2007; FRANCO, 2001).

McCABE *et. al.* (1993) dividem os evaporadores tubulares nas seguintes categorias:

1. Evaporadores de filme agitado.
2. Evaporadores de tubo-longo vertical:
  - Fluxo ascendente (*rising film*);
  - Fluxo descendente (*falling film*);
  - Circulação forçada.

Os evaporadores de filme agitado consistem em um tubo com camisa de aquecimento e rotor interno cujas lâminas chegam quase à parede interna do tubo que é aquecida. Na parte superior é feita a alimentação que é jogada contra a parede aquecida pela ação do rotor. O fluido então escorre e aquece. Esse tipo de evaporador é utilizado quando a solução a ser concentrada é sensível ao calor, altamente incrustante e viscosa (ARAUJO, 2007).

WESTPHALEN (1999) define evaporador de circulação forçada como aquele onde o fluido circula pelos tubos de aquecimento a partir do uso de bombas. Essa circulação forçada aumenta a velocidade de escoamento do fluido provocando um aumento na turbulência do mesmo o que favorece a troca térmica. Esses evaporadores são indicados para líquidos viscosos (GEANKOPLIS, 1998).

Os evaporadores de fluxo ascendente (*rising film*) e descendente (*falling film*) serão discutidos com mais detalhes a seguir, pois o sistema de evaporação da Klabin – KPMA, objeto de estudo desse trabalho, é constituído por esses dois tipos de evaporadores.

### **2.4.2.1 Evaporador *falling film***

Atualmente, esse tipo de evaporador é predominante nas indústrias de celulose, pois apresenta alto coeficiente de transferência de calor e é capaz de trabalhar com fluidos de alta viscosidade (OLSSON, 2009). Além dessas vantagens ele também é o mais recomendado para soluções incrustantes devido ao perfil de temperatura dentro dos tubos (ARAUJO, 2007).

O licor é alimentado na parte inferior do evaporador chamada de câmara de expansão. Uma parte desse licor é recirculado até a câmara superior de licor, onde é distribuído de forma uniforme pelo espelho de distribuição e escoar como um filme pela parte interna dos tubos da câmara de troca térmica. Segundo MARTINELLI (2000), essa distribuição de fluxo é um fator crítico para a operação eficiente desses evaporadores, pois deve-se garantir que o filme formado permanecerá estável ao longo do comprimento do tubo.

O fluido de aquecimento que fornece calor para o filme flui do lado de fora dos tubos. A evaporação ocorre na superfície do filme e não na superfície do tubo. Uma mistura de licor e vapor deixa os tubos e entra na câmara de expansão novamente. Nessa câmara acontece a separação do vapor que sai através dos eliminadores de gotículas (*demister*). Uma parte do licor concentrado entra no sistema de recirculação e outra parte é bombeada para o próximo estágio de evaporação ou para o tanque de estocagem. A Figura 10 mostra um esquema do evaporador *falling film*.

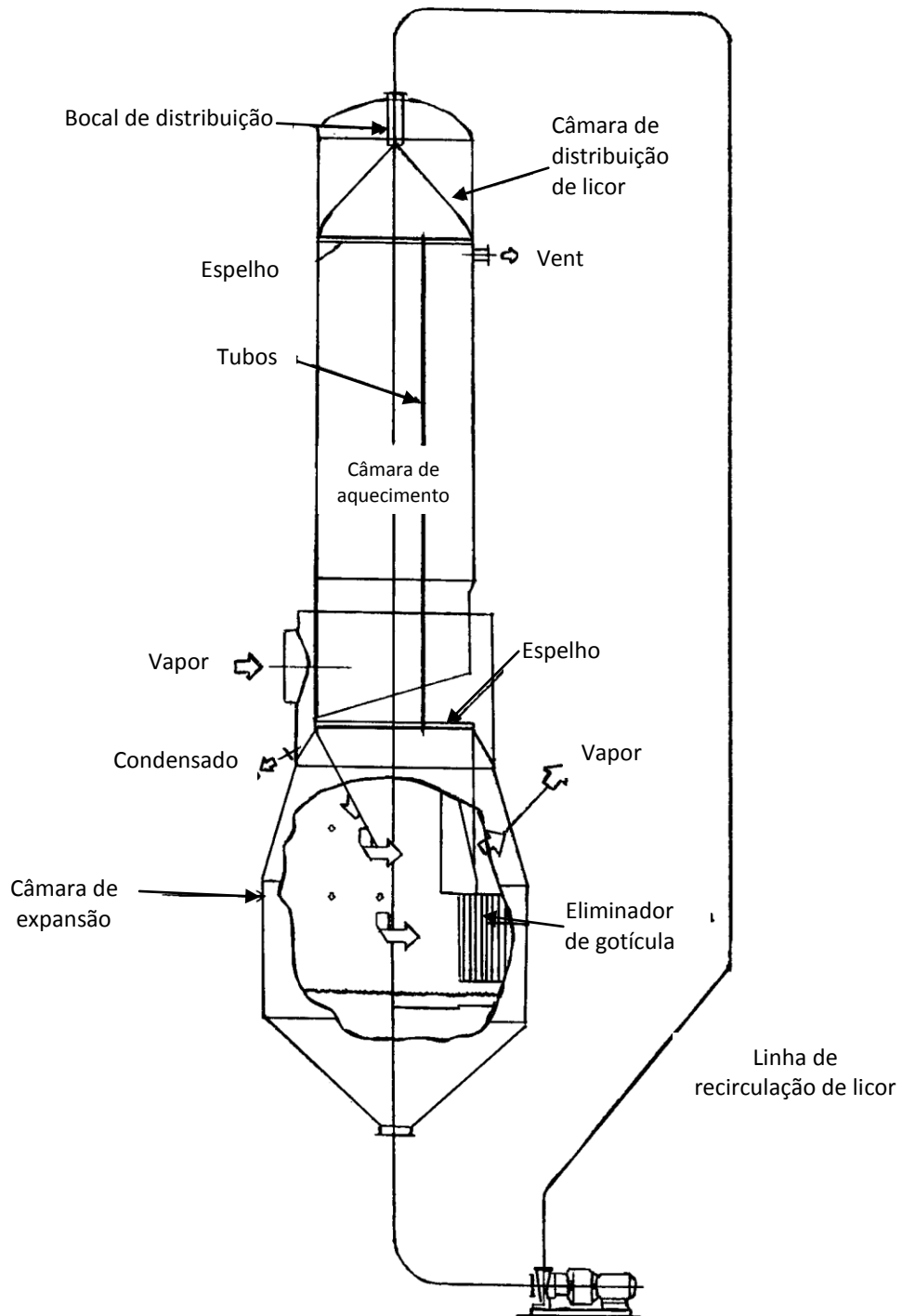


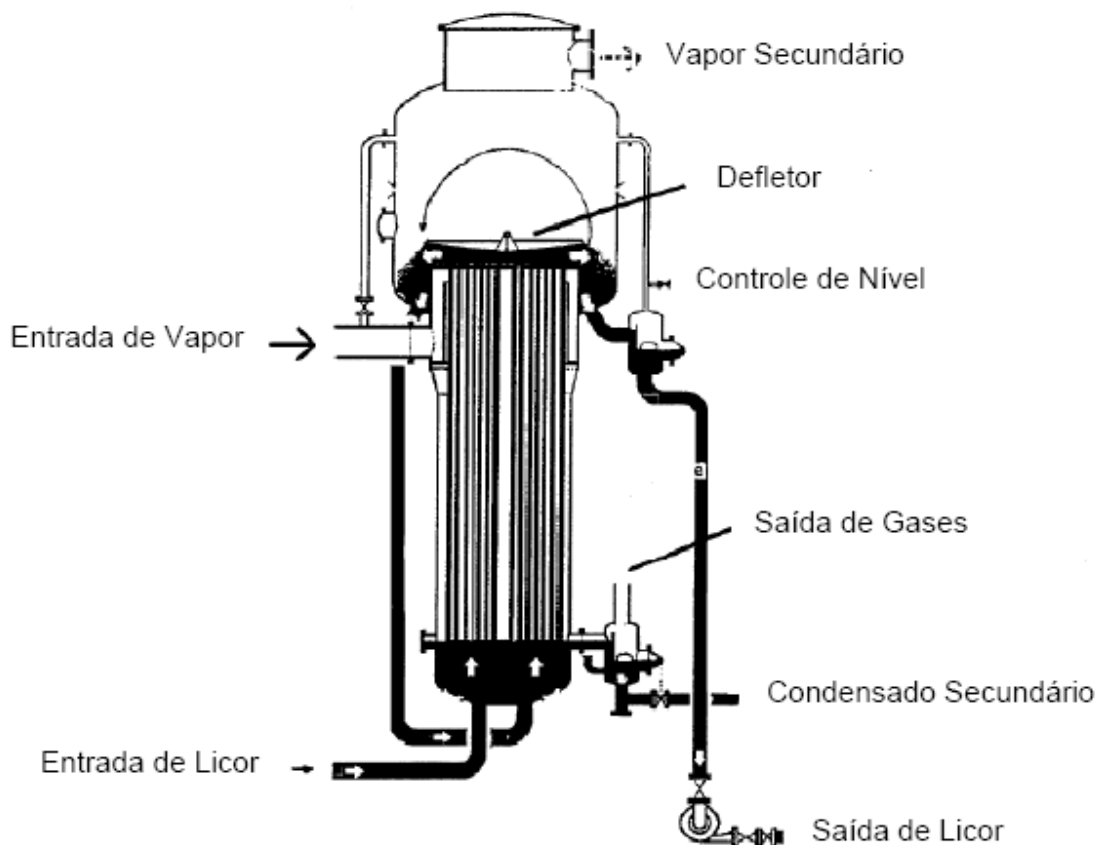
Figura 10. Desenho de um evaporador *falling film* [Fonte: MARTINELLI, 2000]

#### 2.4.2.2 *Evaporador rising film*

Segundo ARAUJO (2007), os evaporadores tipo *rising film* são os mais comuns nas indústrias em geral. Estes equipamentos são relativamente baratos e de simples limpeza o que os torna tão comuns.

Nesse tipo de evaporador a solução entra pelo fundo dos tubos do evaporador e entra em ebulição apenas na metade da altura do equipamento, logo a temperatura e a pressão hidrostática no interior dos tubos desses evaporadores não são uniformes. Dessa forma, apesar dos coeficientes globais de troca térmica serem altos na etapa de ebulição do licor, este efeito fica mascarado pela outra etapa onde o licor ainda não se encontra em ebulição (COSTA, 2000).

A mistura resultante de vapor e licor chega ao topo do evaporador e incide em uma placa defletora. PERRY *et. al.* (1999) cita que este procedimento é eficaz na separação das fases e na eliminação de espuma. O licor separado do vapor é descarregado e enviado ao próximo estágio ou tanque. A Figura 11 apresenta um esquema representativo do evaporador *rising film*.



**Figura 11.** Desenho de um evaporador *rising film* [Fonte: GULLICHSEN et. al., 1999].

### 2.4.3 Sistemas de evaporação de múltiplos efeitos

Os sistemas de evaporação em múltiplos efeitos são usados em diversos processos, pois esse é o principal meio de se economizar energia. É muito comum encontrar sistemas de evaporação de dois, três, ou mais efeitos (ARAÚJO, 2007). As indústrias de papel e celulose geralmente possuem sistemas de evaporação de 6 ou 7 efeitos. Em uma primeira aproximação, pode-se dizer que o aumento no número de efeitos de um sistema é proporcional a um aumento na economia de vapor (PERRY et. al., 1999).

EMUNDS (2010) define efeito como um ou mais evaporadores recebendo a mesma fonte de energia (vapor vivo ou evaporado) e descartando energia para um ponto comum.

Um sistema de evaporação múltiplo efeito consiste em vários evaporadores em série, onde o vapor produzido em um efeito serve como meio de aquecimento para o efeito seguinte de menor temperatura. Cada efeito ou corpo de um evaporador de múltiplos

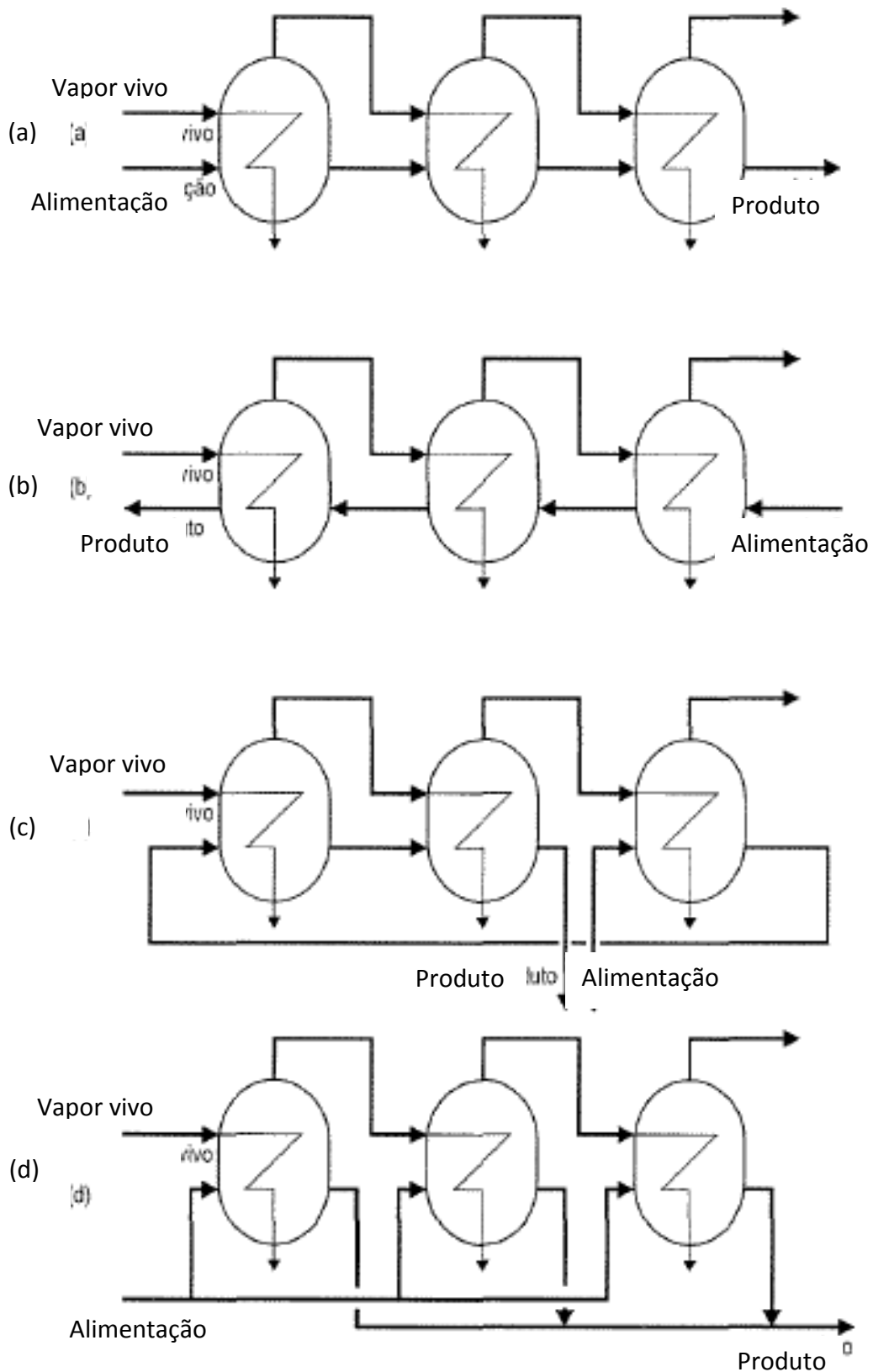
efeitos é análogo a um evaporador de efeito simples. O vapor gerado no último efeito é enviado a um condensador que gera vácuo no sistema.

Segundo DELLA VECCHIA (2005) o sistema de evaporação de múltiplos efeitos só funciona porque é possível reduzir a temperatura de ebulição da solução por meio da instalação de condensadores no último efeito. Esses condensadores têm a função de condensar os vapores gerados formando vácuo no sistema. Por esta razão, qualquer sistema de evaporação em múltiplos efeitos opera em níveis decrescentes de pressão, ao longo da direção dos fluxos de vapor (WESTPHALEN, 1999)

Por convenção a numeração dos efeitos é feita a partir do efeito onde entra vapor de aquecimento e no sentido do caminho do vapor. PERRY *et. al.* (1999) mencionam a existência de 4 configurações de sistemas de evaporação:

- Alimentação frontal: a solução diluída é alimentada no mesmo efeito que recebe o vapor vivo, e ambos seguem no mesmo sentido. A vantagem dessa configuração é que como o fluxo de líquido se dá no sentido decrescente de pressões dispensa-se o uso de bombas para promover o escoamento.
- Alimentação reversa: a solução diluída é alimentada no último efeito com relação ao fluxo de vapor, ou seja, em contracorrente. Essa configuração é recomendada para produtos que aumentam a viscosidade com o aumento da concentração, pois esse aumento de viscosidade é atenuado pelo uso de temperaturas maiores quando o fluido está mais concentrado.
- Alimentação mista: não possui um arranjo típico. Nesse caso em uma parte do sistema as correntes de vapor e solução estão em contracorrente e em outra parte estão em paralelo.
- Alimentação paralela: o fluxo da solução é dividido entre os efeitos (alimentação paralela) e posterior mistura da solução concentrada.

A Figura 12 apresenta um esquema das configurações de sistemas de evaporação múltiplos efeitos citadas acima.



**Figura 12.** Configurações de sistemas de evaporação múltiplo-efeito: (a) Alimentação frontal, (b) Alimentação reversa, (c) Alimentação mista, (d) Alimentação paralela [Fonte: WESTPHALEN, 1999].

Para se determinar o número de efeitos de um sistema de evaporação, os estudos devem basear-se nos custos de energia e capital de investimentos. Como já mencionado, quanto maior o número de efeitos menor será o consumo de vapor de aquecimento, logo menor será o custo de energia. Porém, quanto maior o número de efeitos, maior será o custo de capital de investimento. Sendo assim, o número ótimo de efeitos para um sistema, deve ser a melhor combinação entre esses dois fatores.

### 2.5 Simulação de processos

HIMMELBLAU *et. al.* (2006) definem simulação de processo como a solução dos balanços de massa e energia de um fluxograma pré-determinado, onde esse fluxograma espelha a rede de correntes e arranjos de equipamentos de um processo. Para DIMIAN (2003) a simulação é um processo de concepção de um modelo de operação de um sistema que tem a finalidade de compreender o comportamento desse sistema e avaliar estratégias alternativas para o desenvolvimento e exploração da mesma.

Segundo RIGHETTO (2008) o problema essencial na simulação é satisfazer um grande número de equações com precisão aceitável por meio de processos iterativos até que se liquidem todos os graus de liberdade dessas equações.

A resolução de balanços de massa e energia de uma planta industrial geralmente é muito complexa, e devido a essa complexidade é indicado o uso de programas computacionais para solucionar essas equações. O programa computacional tem que facilitar a transferência de informação entre os equipamentos e as correntes, possuir um banco de dados confiável e ser flexível o suficiente para acomodar as especificações dos equipamentos do processo (HIMMELBLAU *et. al.*, 2006). Esses programas computacionais empregados na simulação são chamados de simuladores de processo.

Para realizar a simulação, é necessário construir um modelo que represente o processo, considerando as relações de equilíbrio termodinâmico, equações de balanço e restrições do processo (RIGHETTO, 2008).

Para SEBORG *et. al.* (2003) o modelo de um processo não é mais que uma abstração matemática de um processo real. Por isso, o modelo não pode incorporar todas as características de um processo, mas deve possuir simplificações e considerações condizentes



com o processo, para então poder obter um modelo apropriado. Segundo esses autores a simulação pode ajudar na compreensão do processo, auxiliar no treinamento dos operadores da planta, desenvolver uma estratégia de controle para um novo processo e otimizar as condições de operação do mesmo.

HIMMELBLAU *et. al.* (2006) dividem a simulação em dois tipos: método fenomenológico e método modular de simulação de processo. O primeiro é quando escreve-se um conjunto de equações que representam o processo, entre elas os balanços de massa e energia, e as relações que trazem as funções dos equipamentos. Essas equações são resolvidas de forma sequencial ou simultânea utilizando ferramentas matemáticas. O segundo método de simulação é quando o processo é representado por uma coleção de módulos que possuem suas equações e informações, como é o caso do simulador utilizado nesse trabalho. O módulo é um modelo de um elemento individual (reatores, operações unitárias) que pode ser programado, analisado, depurado e interpretado individualmente. Em sua formulação usual ele é um modelo de entrada-saída, em que dados os valores de entrada o módulo calcula os valores de saída.

### **2.5.1 Simuladores de processo**

A atual revolução na tecnologia da informação e o progresso da tecnologia tiveram um impacto significativo sobre a engenharia de processos. Essa revolução trouxe consigo o desenvolvimento de diversos softwares que auxiliam os engenheiros na pesquisa, desenvolvimento e operação de processos.

O primeiro simulador surgiu em uma empresa localizada em Los Angeles (EUA) que em 1966 passou a comercializar um programa de computador que simulava colunas de destilação. Nos anos seguintes devido a expansão das indústrias de gás e petróleo surgiram diversos outros simuladores computacionais (DIMIAN, 2003).

HIMMELBLAU *et. al.* (2006) apresentam uma tabela com alguns simuladores comerciais de processo.

**Tabela 6.** Vendedores de Simuladores Comerciais de Processo

Nome do programa	Fonte
ABACUSSII	MIT, Cambridge, Mass.
ASPEN ENGINEERING SUITE (AES)	Aspen Technology, Cambridge, Mass.
CHEMCAD	Chemstations, Houston, Texas
DESIGN II	WinSim, Houston, Texas
D-SPICE	Fantoff Process Technologies
HYSIM, HYSYS	Aspen Technology Corp., Cambridge, Mass.
PRO//II, PROTISS	Simulation Sciences, Fullerton, California
PROSIM	Bryan Research and Engineering, Bryan, TX
SPEEDUP	Aspen Technology Corp., Cambridge, Mass.
SUPERPRO DESIGNER	Intelligen, Scotch Plains, NJ

Simuladores de processo são ferramentas onde é possível criar modelos em estado estacionário ou dinâmico para projetos de plantas, monitoramento de desempenho, solução de problemas, melhorias operacionais e gerenciamento de recursos (RIGHETTO, 2008).

O método modular sequencial é o mais comumente encontrado em programas computacionais. Os simuladores modulares são constituídos por módulos de operações unitárias e processos unitários que contêm equações, tamanhos dos equipamentos, relações de balanços materiais e de energia, taxas de escoamento dos componentes e informações de temperatura, pressão e de condição de fase de cada corrente que entra e sai dos equipamentos. Os simuladores baseados em módulos apresentam diversas vantagens, pois a representação dos módulos acompanha o fluxograma de processo. Além disso, novos módulos podem ser facilmente adicionados e removidos do simulador (HIMMELBLAU *et. al.*, 2006).

A indústria de papel e celulose consome uma alta quantidade de energia, e procurando melhorar sua eficiência energética utiliza diversos recursos, entre eles, recorre à simuladores de processo que auxiliem na avaliação de possíveis alternativas de processo que minimizem o consumo de energia. CARDOSO (1998) apresenta uma tabela com os simuladores mais utilizados na indústria de papel e celulose (Tabela 7).

**Tabela 7.** Simuladores utilizados na indústria de papel e celulose.

Nome do programa
FlowCalc
GEMS – General energy material and balances system
WinGEMS (versão GEMS para Windows)
MAPPS – Modulate analysis of pulp and paper systems
MASSBAL – Mass and energy balances
ASPEN PLUS
CADSIM PLUS

Além dos simuladores mencionados acima, outros softwares também são utilizados na indústria de papel e celulose. SHUG *et. al.* (2002) descreve a utilização do simulador IDEAS (Integrated Design Engineering with Advanced Simulation) para simular diversas operações unitárias de uma fábrica de celulose. Segundo o autor esse software possui pacotes com balanços de massa, energia e momento e oferece soluções para complexas redes de tubulação, além da capacidade de se comunicar com o sistema de controle da planta.

### 2.5.2 Simulador HYSYS

O HYSYS é um software desenvolvido no início dos anos 90 que utiliza a linguagem C++ e possui interface compatível com o Windows. O objetivo do HYSYS é servir como base para a integração de softwares de engenharia (MARIANI, 2005).

O simulador em questão é do tipo modular, ou seja, monta as simulações por blocos padrões e possui a capacidade de simular processos em estado estacionário ou dinâmico. Ao inicializar o software deve-se escolher os componentes químicos presentes no fluido que será avaliado e adicionar um modelo termodinâmico mais adequado para esse fluido. O próximo passo é usar os módulos contidos no software para montar o fluxograma do processo que será estudado.

Segundo RIGHETTO (2008) o simulador HYSYS possui um banco de dados que permite simulação estática e dinâmica, simulação de processos com sólidos, regressão e ajuste de dados, análise de sensibilidade e especificação de projeto, otimização de processos, uso de sub-rotinas para inserção de novos equipamentos e novos componentes.

O software é composto por diversos padrões de operações unitárias e processos unitários e por um amplo pacote termodinâmico. A união dessas operações é feita pela inserção de correntes que são alimentadas com as propriedades do fluido, vazão, pressão, temperatura, etc. As operações disponíveis são aquelas governadas pela termodinâmica, como trocadores de calor, separadores e compressores, e aquelas utilizadas especificamente para simulações dinâmicas, tais como controladores, blocos de função de transferência e seletor (Aspen HYSYS, 2005).

SEIDER *et. al.* (1999) afirmam que assim como os outros principais simuladores comerciais, o HYSYS também possui os seus blocos de simulação e banco de dados de substâncias voltados à indústria petroquímica, sendo assim nota-se a necessidade de adequar a aplicabilidade destes simuladores a outros seguimentos industriais.

### 2.5.3 Simulação no processo de evaporação

Além dos artigos citados nas seções anteriores a respeito de simulação no processo de evaporação, outros artigos foram encontrados sobre o mesmo tema. Alguns estudos aplicados à simulação no sistema de evaporação são relacionados a seguir.

GAUTAMI (2011) desenvolveu um modelo matemático baseado em um conjunto de equações não lineares para representar um sistema de evaporação do licor negro de uma indústria indiana. O sistema estudado foi de uma indústria localizada no norte da Índia que possui um sistema de evaporação com 7 efeitos, onde os evaporadores são do tipo *falling film*. O autor propôs diversos modelos e verificou quanto cada um deles fornecia de economia de energia. O melhor modelo obtido forneceu uma economia de energia de 27,3%. Para obter essa economia deveriam ser adicionados 4 trocadores de calor e 5 bombas. O tempo de retorno para o investimento era de 1,3 anos.

KUMAR *et. al.* (2012) estudaram o comportamento dinâmico de um sistema de evaporação de licor negro múltiplo efeito. Nesse trabalho, eles avaliaram a taxa de fluxo, a

concentração e a temperatura de alimentação do licor, e também a temperatura do vapor vivo. As equações obtidas na modelagem foram resolvidas utilizando o software MATLAB. Os autores concluíram que nos últimos efeitos o estado estacionário é atingido mais facilmente do que no primeiro efeito diante de uma perturbação na corrente de entrada do licor.

MARTINELLI (2000) modelou em regime permanente o sistema de evaporação da Klabin – KPMA, por meio de correlações termodinâmicas do licor negro e balanços de massa e energia. O sistema foi simulado utilizando o programa Visual Fortran 5.0. Em seu trabalho foram sugeridas pequenas alterações no fluxo de vapor da planta modelada que trariam um ganho de concentração de 2,1% para o efeito 1A.

DIEL (2013) modelou o primeiro efeito do sistema de evaporação da Klabin – KPMA em plataforma Maple. O modelo desenvolvido apresentou desvios que variaram de 1 a 14% na predição da concentração de saída do licor negro dos evaporadores.

CAMPOS (2009) desenvolveu uma modelagem matemática fenomenológica para o 1º efeito do processo de concentração do licor negro de uma indústria de celulose brasileira. A partir deste modelo matemático foi desenvolvido um programa computacional para a simulação do processo em questão, onde foi possível avaliar as influências de temperatura do vapor vivo e da vazão de alimentação de licor na concentração de saída dos evaporadores. A validação dinâmica do modelo foi realizada empregando-se dados reais da planta e os resultados mostraram que o modelo é coerente apresentando um desvio de 7,33% e 1,69% para os cálculos das concentrações de licor dos evaporadores 1A e 1B, respectivamente.

CARDOSO (1998) utilizou o software WinGEMS para simular o sistema de evaporação do licor negro e a caldeira de recuperação do circuito de recuperação química de uma indústria de celulose. Em seu modelo, eles encontraram o tempo ideal de lavagem de cada evaporador a partir de medições online do coeficiente de troca térmica. A simulação realizada para a caldeira de recuperação objetivava analisar o efeito da concentração de sólidos do licor na combustão do fluido dentro da caldeira. O modelo mostrou que concentrações acima de 80% levam a um aumento na eficiência e estabilidade da caldeira, diminuindo a emissão de particulados.

ALGEHED *et. al.* (2002) analisaram do ponto de vista técnico e econômico 4 configurações diferentes de plantas de evaporação do licor negro. Os resultados mostraram

que as novas configurações de planta sugeridas por eles possuem um grande potencial de diminuir o consumo de vapor vivo, em alguns casos podendo chegar a 30% de economia de vapor vivo. Esses novos designs constituem no uso de vapor de média pressão no sistema de evaporação. Para obter esses resultados as diferentes configurações de plantas foram simuladas utilizando o software *Optivap*, um programa desenvolvido pelo próprio autor para simulações de evaporadores múltiplos efeitos em estado estacionário.

OLSSON (2009) simulou sistemas de evaporação múltiplo efeito de licor negro com diferentes configurações para comparar a demanda de vapor e estabilidade desses com aqueles de plantas convencionais. O autor utilizou o software *Optivap* desenvolvido por Algehed, citado anteriormente. Além disso, durante o trabalho, a ferramenta *Optivap* foi tornada mais amigável e versátil. O autor adicionou novos módulos na ferramenta, como por exemplo, extração de lignina e tratamento de condensado. O trabalho mostrou que na indústria avaliada a instalação de um sistema com 7 efeitos traria uma economia de 26% de vapor.

Jl *et. al.* (2012) simularam o digestor e o sistema de evaporação de uma indústria de papel e celulose sueca, utilizando como ferramenta o software reMIND em combinação com o CPLEX. O objetivo do trabalho era avaliar os principais parâmetros de operação que influenciavam no desempenho geral das plantas. Além disso, objetiva-se também estudar possibilidades para economizar energia. Para o sistema de evaporação foram avaliadas a temperatura e a concentração de entrada do licor fraco. A partir dos resultados pode-se concluir que se a temperatura de entrada do licor aumentasse de 85°C para 105°C o consumo de vapor da planta de evaporação diminuiria de 77 para 66 toneladas/h.

WESTPHALEN (1999) desenvolveu um modelo matemático para a simulação estática e dinâmica de sistemas de evaporação. Este modelo foi implementado na forma de um programa de computador flexível, baseado na programação orientada por objetos e no uso de listas de conexões. O software recebeu o nome de EVSIM e segundo o próprio autor suas principais vantagens são flexibilidade, abrangência e interatividade com o sistema operacional Windows.

GOH *et. al.* (2012) utilizaram o simulador Aspen Plus para comparar a eficiência de purificação de Terephthalate (BHET) entre um sistema de evaporação de dois estágios e um processo de cristalização. Os autores utilizaram o banco de dados do próprio simulador para

o equilíbrio líquido-vapor juntamente com os dados de solubilidade do componente em questão. O estudo mostrou que para alta temperatura e baixa pressão a performance do sistema de evaporação aumenta, porém para manter os níveis desejados de pureza o consumo de energia aumenta. Concluiu-se então que o sistema de cristalização utilizado atualmente é mais eficiente.

RIGHETTO (2008) utilizou o software comercial HYSYS para simular um sistema de evaporação duplo efeito utilizado na concentração de uma solução de açúcar. Como o simulador não possui um bloco para evaporadores, o autor representou essa operação unitária utilizando um trocador de calor conectado a um tanque *flash*. A estratégia de simulação utilizada apresentou bons resultados, com uma faixa de variação abaixo de 2,5%.

## 2.6 Conclusão

Diante do exposto neste capítulo conclui-se que o licor negro possui em sua constituição compostos inorgânicos, provenientes do licor branco, e orgânicos provenientes da madeira, estando esse último em maior quantidade. O principal componente orgânico do licor negro é a lignina que se apresenta neste de forma degradada, sendo a principal influência no comportamento de algumas propriedades do licor, como capacidade calorífica e viscosidade.

Notou-se também que o software HYSYS foi desenvolvido para a indústria petroquímica, e por esse motivo não possui um evaporador em sua paleta de equipamentos. Dessa forma será necessário representar um evaporador pela associação de um trocador de calor com um tanque *flash*, como apresentado em alguns trabalhos encontrados na literatura.

O HYSYS também não possui em seu banco de dados uma molécula que represente o licor negro e não foi encontrado qualquer trabalho onde o HYSYS foi utilizado para simular o sistema de evaporação do licor negro de uma indústria de celulose. Será então criada uma molécula no simulador que represente esse fluido utilizando as ferramentas disponíveis no software.

### 3 SISTEMA DE EVAPORAÇÃO DA KLABIN

O sistema de evaporação da Klabin – KPMA objetiva concentrar o licor negro obtido pelo processo de polpação química da madeira para que seja possível recuperar na caldeira de recuperação, os reagentes químicos envolvidos na obtenção da polpa celulósica. Sua capacidade de processamento é de 1050m<sup>3</sup>/h de licor negro com cerca de 22% de concentração de sólidos. O produto do sistema de evaporação apresenta em média 75% de concentração de sólidos, isso significa que a taxa de evaporação é em torno de 740m<sup>3</sup>/h.

O sistema em questão é múltiplo efeito constituído por 6 efeitos totalizando 12 evaporadores, onde 9 são do tipo *falling film* e o restante do tipo *rising film*. Esse sistema também possui 14 tanques *flash*, sendo 12 tanques *flash* de condensado e 2 de licor, e conta com 2 trocadores de calor para o licor.

O tipo de configuração desse sistema é alimentação mista, onde o licor é alimentado no terceiro efeito e segue até o sexto efeito. Em seguida, o licor é bombeado ao segundo e depois ao primeiro efeito. O vapor vivo é alimentado apenas no primeiro efeito e os outros efeitos são aquecidos com o vapor gerado no próprio sistema. O condensado é coletado em tanques *flash* e o vapor gerado nesses tanques é reaproveitado como meio de aquecimento para os evaporadores. A Figura 13 apresenta um esquema simplificado do processo.

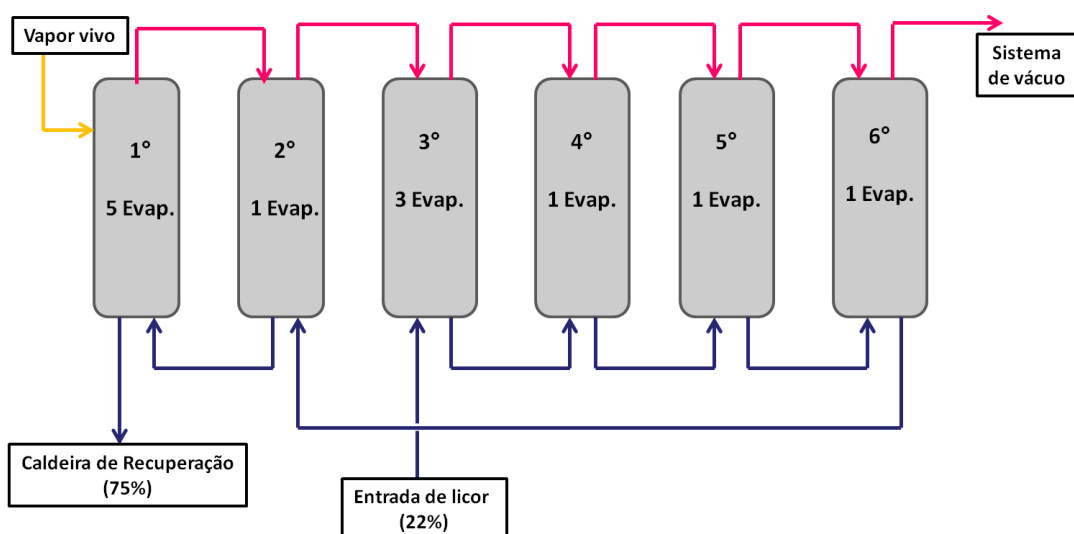


Figura 13. Representação simplificada do sistema de evaporação múltiplo efeito da Klabin - KPMA.





Ao sair do 2º efeito da evaporação, o licor negro forte que possui cerca de 42% de concentração segue para o primeiro efeito. Inicialmente, o licor é admitido na câmara de expansão do evaporador 1D, onde é recirculado e depois segue para o evaporador 1E. Como já mencionado na descrição de evaporadores *falling film*, o licor é recirculado por dentro dos tubos da câmara de aquecimento e depois de aquecido por contato indireto pelo vapor vivo, entra na câmara de expansão. O vapor gerado nessa câmara segue como Revap para o evaporador 1C.

O Revap consiste na introdução do vapor gerado em um efeito na câmara de distribuição do licor de recirculação de outro efeito. O objetivo do Revap é auxiliar o escoamento do licor pelos tubos e aumentar a turbulência do licor melhorando a taxa de transferência de calor (MARTINELLI, 2000).

O vapor condensado durante a troca térmica no evaporador 1D segue para o tanque M207, enquanto o vapor vivo que não condensou junta-se a corrente de vapor que será usada para aquecer o 2º efeito.

Ao entrar na câmara de expansão do evaporador 1E, o licor percorre um circuito semelhante ao do evaporador 1D e depois segue para o evaporador 1C. O vapor gerado no evaporador 1E une-se ao vapor que vai para o 2º efeito. O condensado desse evaporador entra no tanque *flash* M254.

O licor proveniente do evaporador 1E entra na câmara de expansão do evaporador 1C e depois segue em série para os evaporadores 1B e 1A. No evaporador 1C, o licor de recirculação recebe o vapor gerado no evaporador 1D como Revap. O mesmo acontece com o licor de recirculação dos evaporadores 1B e 1A, onde o primeiro recebe o vapor do evaporador 1C e o segundo recebe o vapor do evaporador 1B. O vapor gerado no evaporador 1A segue para aquecer o 2º efeito.

O vapor condensado nos evaporadores 1A, 1B e 1C são admitidos no tanque *flash* M207 e o vapor que não condensou também é usado para aquecer o 2º efeito.

O licor ao sair do evaporador 1A é denominado licor negro concentrado e possui em torno de 75% de concentração. O mesmo é armazenado no tanque M227 de onde segue para as caldeiras de recuperação.

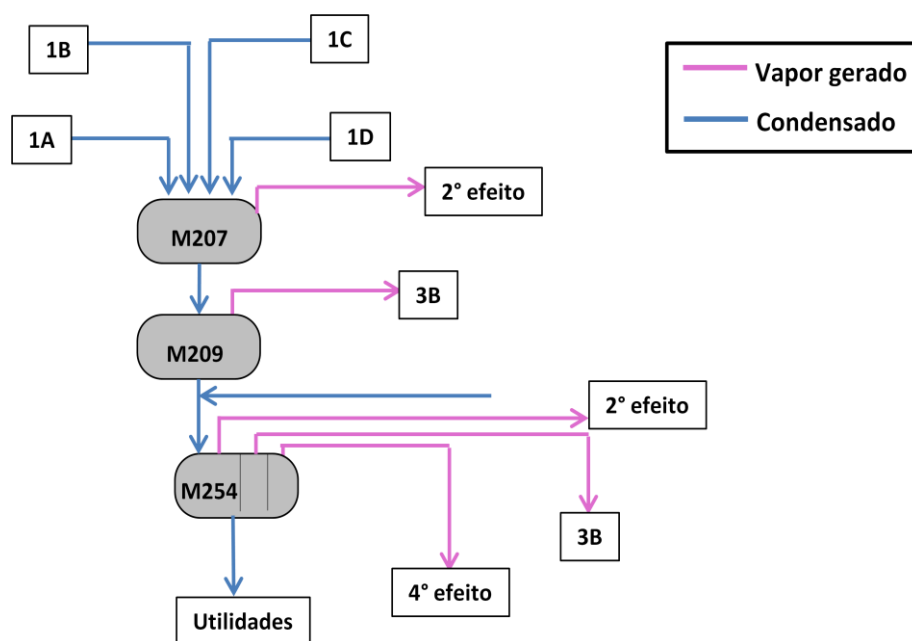
A Tabela 8 apresenta as concentrações médias de entrada e saída de cada evaporador do 1º efeito:

**Tabela 8.** Concentrações de entrada e saída dos evaporadores do 1º efeito.

Evaporador	Concentração aproximada de entrada (%)	Concentração aproximada de saída (%)
1D	42,0	52,0
1E	52,0	57,0
1C	57,0	62,0
1B	62,0	71,0
1A	71,0	75,0

O 1º efeito da evaporação também é responsável por recolher as cinzas geradas nas caldeiras de recuperação e introduzi-las ao processo. Uma parte do licor de saída dos evaporadores 1C e 1E seguem para o tanque M043, e depois são conduzidos para os tanques de armazenagem de cinzas. As cinzas são então recolhidas, entram no tanque M044 e de lá se dividem e seguem para as correntes de entrada dos evaporadores 1C e 1D.

O efeito em questão possui 3 tanques *flash* que estão demonstrados na Figura 15.



**Figura 15.** Fluxograma dos tanques *flash* do 1º efeito.

Como já apresentado anteriormente, o tanque *flash* M207 recebe o condensado dos evaporadores 1A, 1B, 1C e 1D e o vapor gerado nesse tanque segue para aquecer o 2º efeito.

O condensado restante segue para o tanque *flash* M209 e depois para o tanque *flash* M254 onde se une ao condensado do evaporador 1E.

O tanque *flash* M254 possui 3 câmaras, porém sua alimentação é feita apenas na 1ª câmara, as outras são alimentadas de acordo com a diferença de densidade do condensado entre as mesmas. Assim como o vapor gerado no tanque *flash* M207, o vapor gerado na 1ª câmara do M254 também é usado para aquecer o 2º efeito, enquanto o vapor da 3ª câmara segue para o 4º efeito. Já o vapor gerado na 2ª câmara do M254 e o vapor gerado no M209 aquecem a câmara de expansão do evaporador 3B. O condensado remanescente no tanque *flash* M254 retorna para a área de desmineralização.

## 3.2 Segundo efeito

O 2º efeito do sistema de evaporação da Klabin é composto por um único evaporador do tipo *falling film*. Esse evaporador é chamado de 2AB e possui características diferentes dos evaporadores *falling film* comuns, conforme pode ser observado na Figura 16.

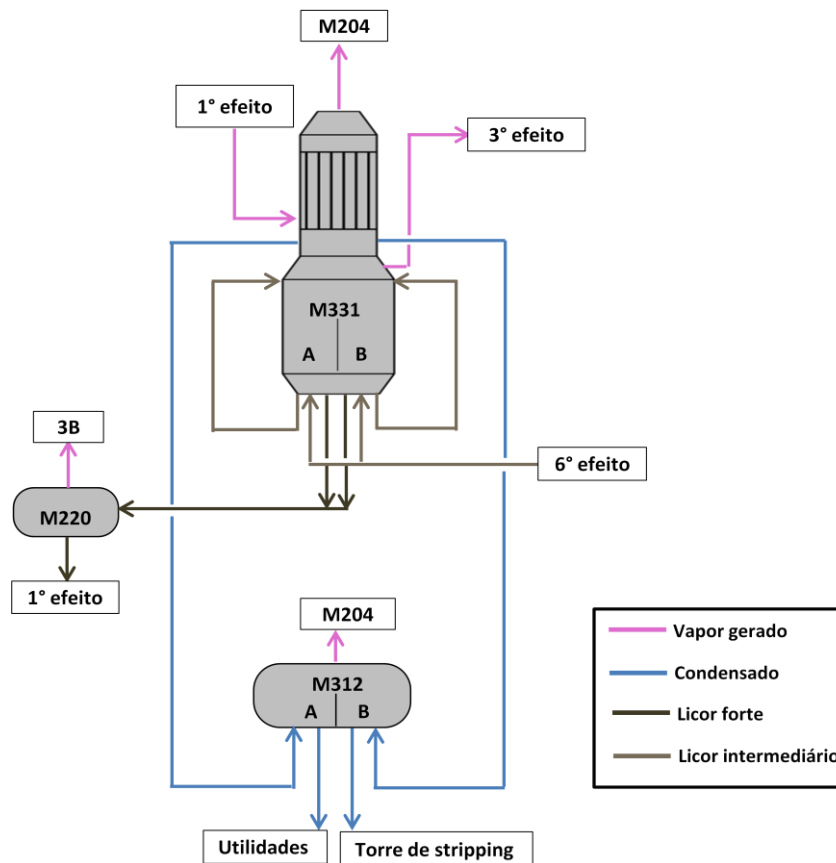


Figura 16. Fluxograma do 2º efeito do sistema de evaporação

O evaporador 2AB é composto por uma câmara de expansão parcialmente dividida em duas partes. A comunicação entre essas partes é feita por um espaço no fundo da câmara de expansão. A passagem de licor de um lado para outro acontece devido à diferença de densidade do fluido. A câmara de aquecimento também é dividida em dois setores de aquecimento.

O licor negro intermediário proveniente do 6º efeito que possui cerca de 35% de sólidos é alimentado em um dos lados da câmara de expansão, por exemplo, lado A, e recircula pela parte interna dos tubos do lado A da câmara de aquecimento. Conforme esse licor vai ficando mais concentrado sua densidade aumenta, então ele segue para o lado B da câmara de expansão, onde é recirculado apenas pelo lado B da câmara de aquecimento. De acordo com um tempo pré-estabelecido o sistema inverte sua alimentação, ou seja, o licor passa a ser alimentado pelo lado B e depois segue para o lado A.

Esse tipo de sistema é adequado para fluidos que incrustam em alta concentração, pois quando a alimentação é invertida o lado que estava recebendo o licor mais concentrado passa a receber o menos concentrado, provocando uma “limpeza” no sistema.

Depois de passar pelo lado A e B da câmara de expansão o licor que possui cerca de 42% de concentração, segue para o tanque *flash* M220 e em seguida é armazenado no tanque M042. Esse licor é denominado licor negro forte. Desse tanque, o licor é enviado para o 1º efeito do sistema de evaporação. O vapor gerado na câmara de expansão do evaporador é enviado ao 3º efeito e o vapor obtido no tanque M220 é usado como meio de aquecimento para o evaporador 3B. O vapor que entra no evaporador 2AB e não condensa no circuito segue para o condensador de superfície M204 do sistema de vácuo.

Independente da sequência de alimentação que esteja sendo utilizada, o vapor de aquecimento proveniente do 1º efeito e de alguns tanques *flash* é sempre alimentado do lado A e depois segue para o lado B.

Outra característica interessante do evaporador 2AB é que ele possui um sistema de segregação de condensado. Essa segregação é feita entre o lado A e o lado B do evaporador. Segundo FIDALGO (2008) ao entrar no evaporador o vapor mais limpo, ou seja, vapor sem contaminantes, condensa no primeiro estágio da câmara de aquecimento. No segundo estágio é obtido o vapor sujo, pois nesse ponto a temperatura do vapor está menor e isso

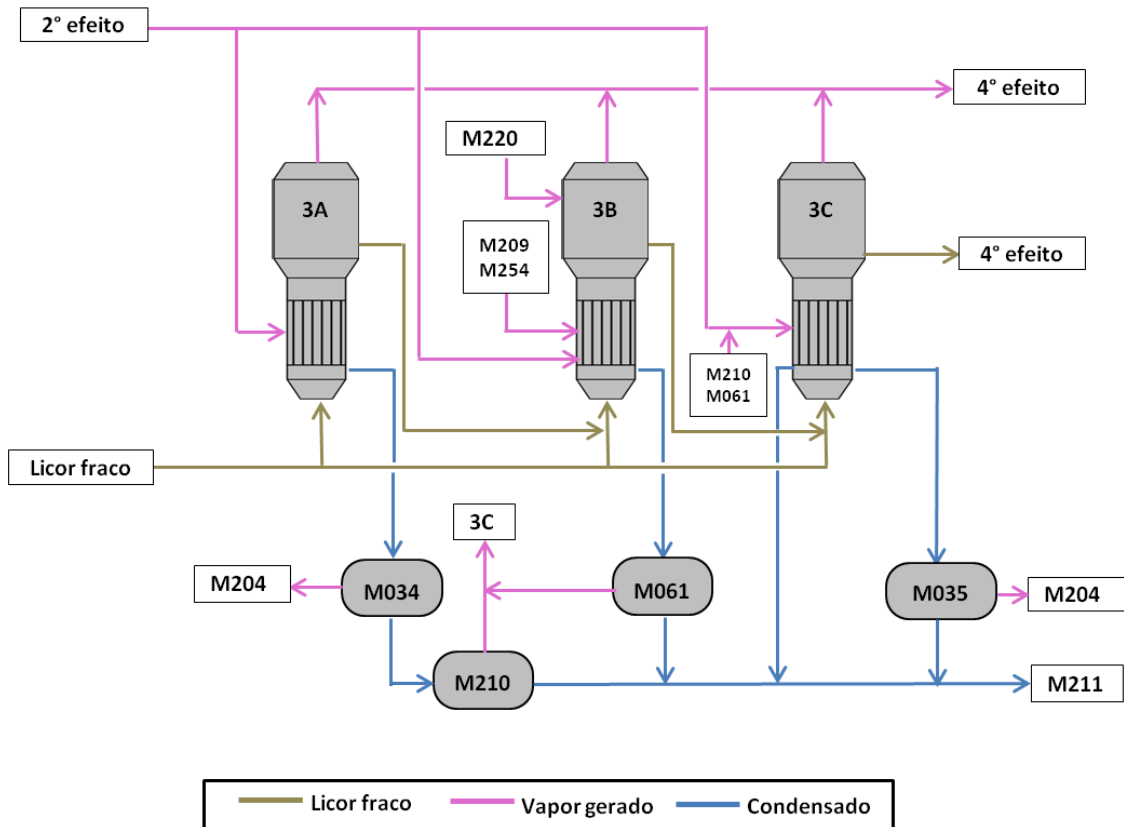
faz com que os compostos voláteis e odorosos à base de enxofre e metanol condensem junto com uma pequena parcela de água.

Devido a essa configuração os condensados obtidos são alimentados em câmaras distintas no tanque *flash* M312, o condensado limpo é alimentado na câmara A e o condensado sujo na câmara B. O vapor gerado nesse tanque é destinado ao condensador M204. O condensado restante do lado A é enviado para o sistema de utilidades da fábrica e o do lado B é lavado na torre de *stripping*.

### 3.3 Terceiro efeito

O 3º efeito do sistema de evaporação é o efeito no qual o licor negro é introduzido no sistema. O licor negro fraco com aproximadamente 22% de concentração entra em paralelo nos três evaporadores que constituem esse efeito, 3A, 3B e 3C, como mostra a Figura 17. Os três evaporadores são do tipo *rising film*, portanto o licor entra no fundo dos tubos da câmara de aquecimento e ao chegar à câmara de expansão incide em uma placa defletora que auxilia a separação de fases. O licor já concentrado no evaporador 3A segue para câmara de alimentação do evaporador 3B e se une ao licor que está entrando no sistema. O mesmo ocorre com o licor concentrado no evaporador 3B que segue para a câmara de alimentação do evaporador 3C. Em seguida esse licor segue para o 4º efeito.

Os três evaporadores são aquecidos pelo vapor gerado no 2º efeito. Além dessa fonte de aquecimento, o evaporador 3B também recebe vapor gerado nos tanques *flash* M220, M209 e da 2ª câmara do M254, enquanto o evaporador 3C recebe vapor dos tanques *flash* M210 e M061. A Figura 17 apresenta um fluxograma desse processo.



**Figura 17.** Fluxograma do 3º efeito do sistema de evaporação

Assim como nos outros efeitos, o vapor condensado na câmara de aquecimento de cada evaporador segue para tanques *flash*. O condensado do evaporador 3A segue para o tanque *flash* M034 e o vapor gerado nesse tanque entra no condensador de superfície M204 do sistema de vácuo, depois o condensado segue para o tanque *flash* M210. O condensado do evaporador 3B é alimentado no tanque *flash* M061, e o vapor gerado nesse tanque juntamente com o vapor gerado no M210 são utilizados para aquecer o evaporador 3C. Uma parte do condensado do evaporador 3C segue para o tanque M035 e o vapor gerado nesse tanque também vai para o sistema de vácuo. A outra parte do condensado do evaporador 3C e os condensados remanescentes nos tanques M210, M061 e M035 seguem para a 1ª câmara do tanque *flash* M211.

### 3.4 Quarto efeito

O 4º efeito do sistema de evaporação recebe o licor negro do 3º efeito, e em um evaporador *falling film* aumenta a concentração desse licor. Ao sair do evaporador o licor segue direto para o 5º efeito.

Esse efeito recebe vapor de aquecimento dos 3 evaporadores do 3º efeito, e de diversos tanques *flash*, como do M211, da 3ª câmara do M254, e do tanque *flash* de licor M021. A Figura 18 apresenta o fluxograma do 4º efeito.

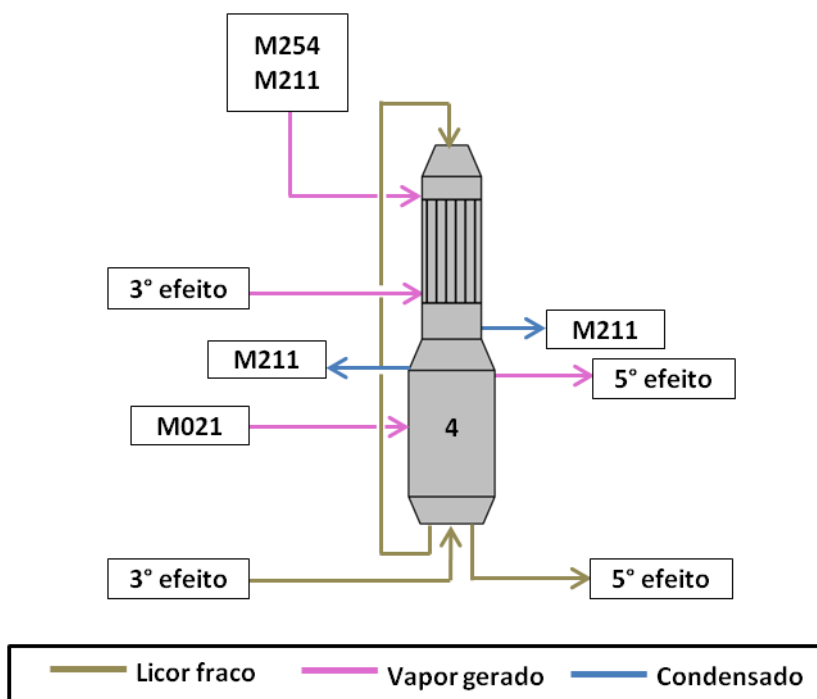


Figura 18. Fluxograma do 4º efeito do sistema de evaporação.

Assim como o evaporador 2AB, esse evaporador também possui sistema de segregação de condensado. Nesse caso o condensado limpo e o sujo são enviados respectivamente para a 2ª e a 3ª câmara do tanque *flash* M211. O vapor gerado nesse tanque *flash* retorna como meio de aquecimento para o 4º efeito. O condensado remanescente na 2ª câmara do M211 é enviado à 2ª câmara do M255 e depois à 3ª câmara do M256. Já o condensado sujo, depois de passar pelo M211 segue para a 1ª câmara do M255 e posteriormente para a 2ª câmara do M256. A 1ª câmara do M211 que recebeu condensado do 3º efeito envia o condensado remanescente para o tanque *flash* M226 e



depois para a 1ª câmara do M256. O vapor gerado nos tanques *flash* M226 e M255 é reaproveitado no 5º efeito, e o vapor gerado no tanque M256 segue como meio de aquecimento para o 6º efeito. Todo o condensado do tanque *flash* M256 entra nas correntes de condensado do sistema de evaporação que serão reutilizadas por diversas áreas da fábrica. A Figura 19 traz um fluxograma apenas dos tanques *flash* envolvidos no 4º efeito da evaporação.

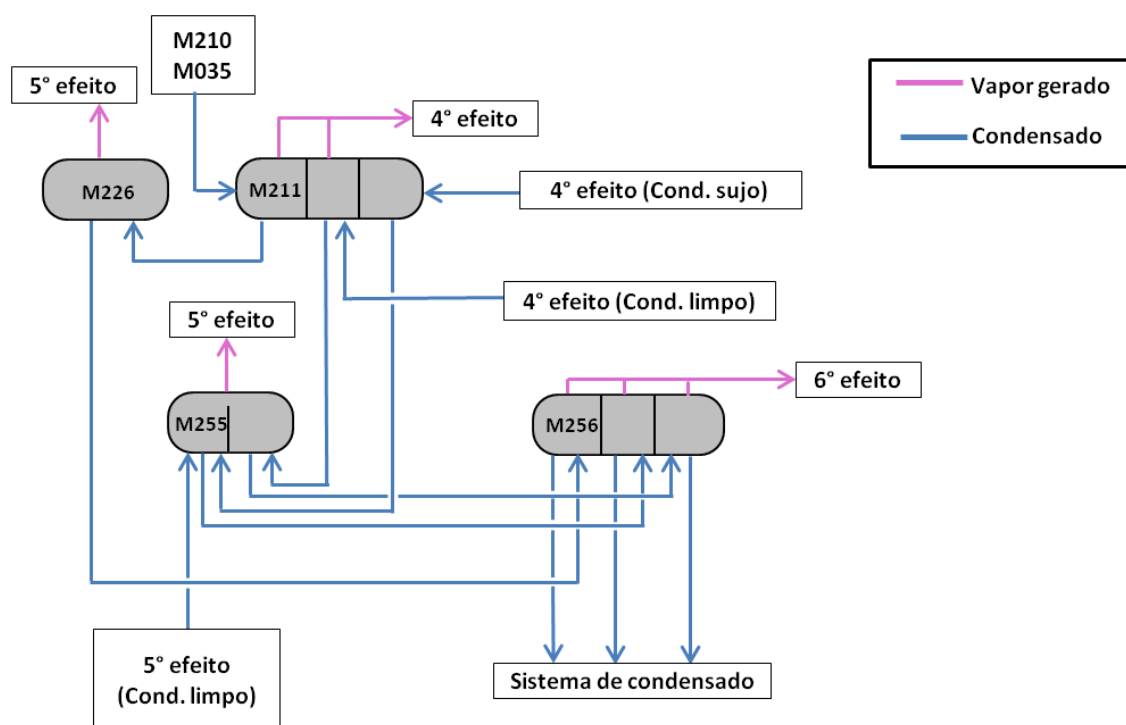


Figura 19. Fluxograma dos tanques *flash* envolvidos no 4º efeito do sistema de evaporação.

### 3.5 Quinto efeito

O 5º efeito do sistema de evaporação também utiliza um evaporador do tipo *falling film* para concentrar o licor negro. Para obter essa concentração, esse efeito recebe vapor de aquecimento do 4º efeito, e dos tanques *flash* M255 e M226. Seu sistema de condensado segregado obtém o condensado limpo que segue para o tanque *flash* M255, e o condensado sujo que entra direto no sistema de condensado da planta.

O vapor de aquecimento que não condensa no evaporador alimenta o sistema de vácuo, enquanto que o vapor gerado no evaporador, assim como o licor concentrado, seguem para o 6° efeito. A Figura 20 ilustra esse processo.

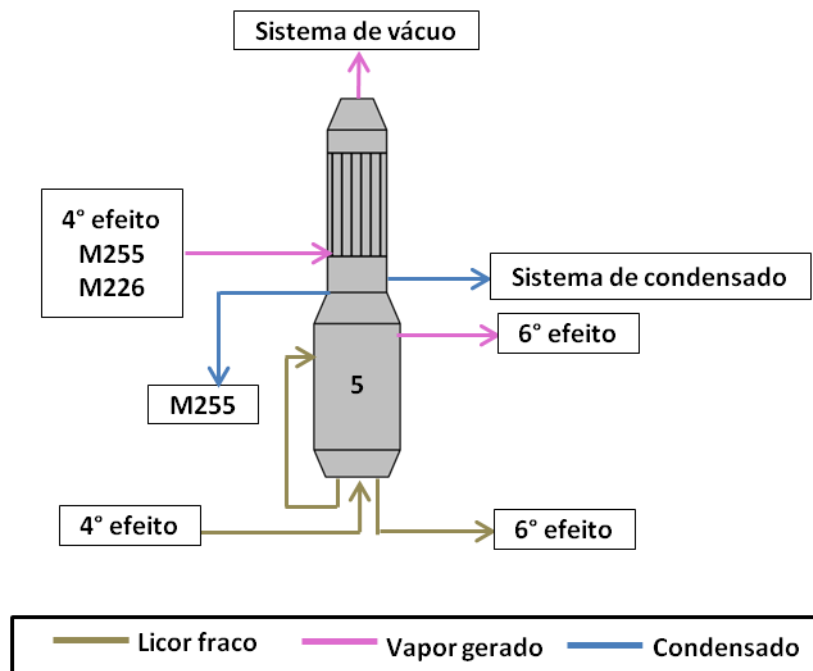
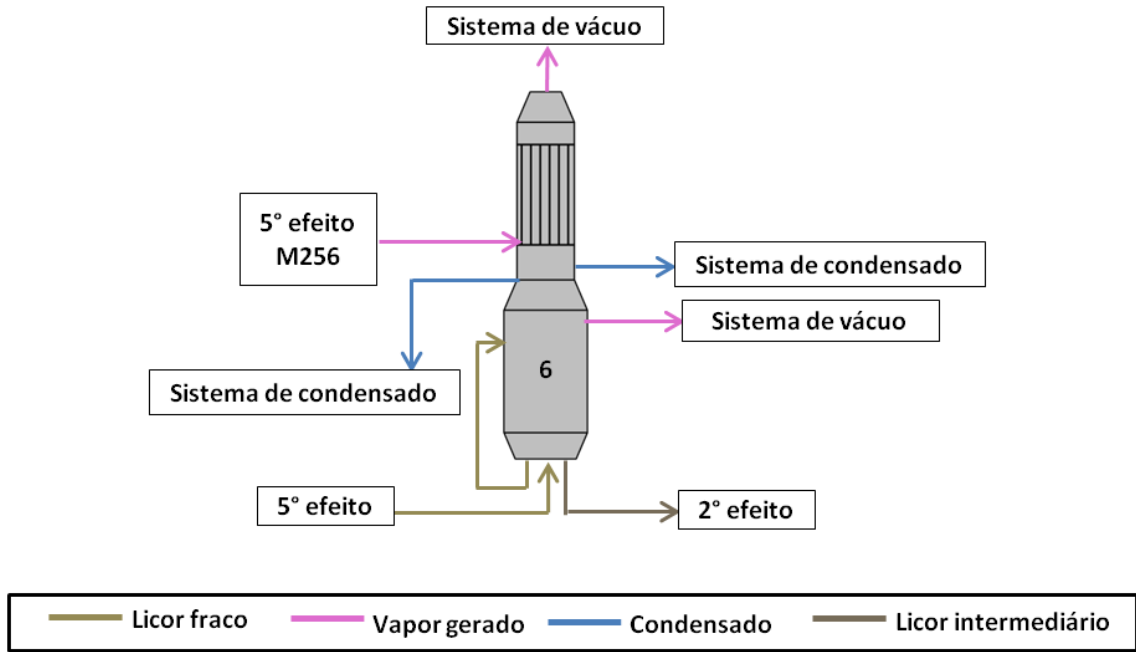


Figura 20. Fluxograma do 5º efeito do sistema de evaporação.

### 3.6 Sexto efeito

O 6º e último efeito do sistema de evaporação possui apenas 1 evaporador do tipo *falling film* que assim como o 4º e 5º efeitos possui sistema de segregação de condensado. O licor admitido na câmara de expansão do evaporador recircula no sistema e sai do mesmo com concentração de 35% de sólidos. O licor negro intermediário é armazenado no tanque M007 antes de seguir para o 2º efeito. O vapor obtido no evaporador juntamente com o vapor de aquecimento que não condensou seguem para o sistema de vácuo, enquanto todo o condensado segue para o sistema de condensado da fábrica.

Por estar ligado diretamente ao sistema de vácuo, o 6º efeito trabalha com a menor pressão de todo o sistema, seguido pelo 5º e 4º efeito.



**Figura 21.** Fluxograma do 6º efeito do sistema de evaporação.

## 4 METODOLOGIA

Conforme apresentado anteriormente, o simulador HYSYS é um software desenvolvido para uso em indústrias petroquímicas e não possui um banco de dados compatível com o licor negro da indústria de celulose. Sendo assim, fez-se necessário o desenvolvimento de uma molécula hipotética que represente o licor negro para que seja possível desenvolver a simulação proposta nesse trabalho.

Uma vez criada a molécula hipotética do licor negro e escolhido o pacote termodinâmico utilizado na simulação, criou-se uma planilha de trabalho no HYSYS onde os blocos referentes ao sistema de evaporação da Klabin – KPMA foram inseridos. Nessa planilha de trabalho, foram alimentadas as informações do processo obtidas em desenhos de projeto da planta e no Plant Information.

### 4.1 Construção da Molécula Hipotética

A escolha do pacote termodinâmico foi o primeiro passo realizado na construção da molécula hipotética do licor negro. O pacote termodinâmico utilizado na simulação foi o NRTL (*Nonrandom Two-Liquid*), com o comportamento da fase vapor predito por Peng Robinson.

A criação de uma molécula hipotética que represente o licor negro foi possível, pois no simulador HYSYS existe uma ferramenta que permite a predição das propriedades físicas e químicas de uma substância por meio da tecnologia de compostos virtuais, para isso deve-se conhecer no mínimo sua estrutura química.

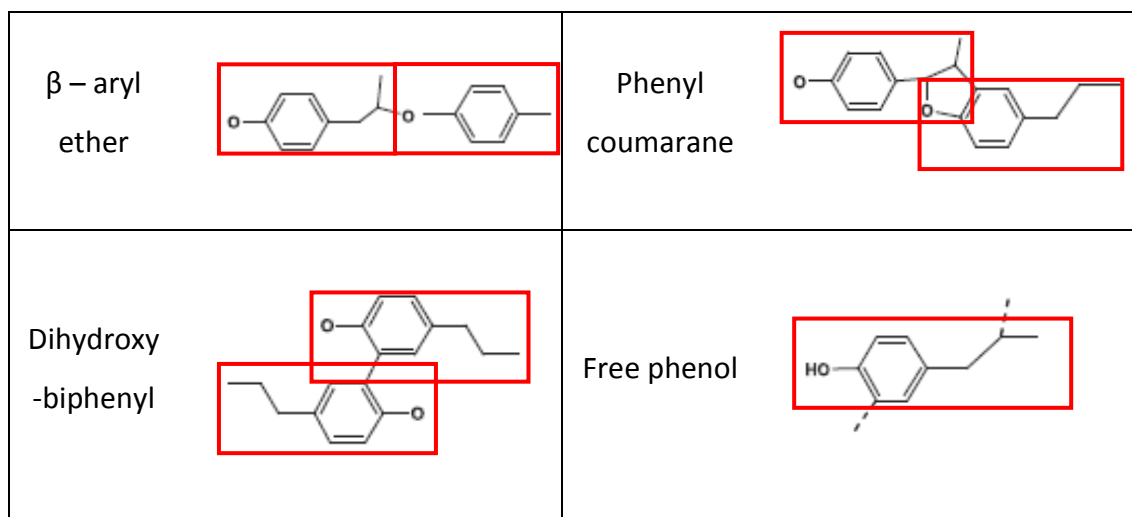
Também é possível inserir uma substância hipotética no HYSYS conhecendo-se algumas de suas propriedades, como temperatura crítica ( $T_c$ ), pressão crítica ( $P_c$ ) e volume crítico ( $V_c$ ), além de massa molar, densidade da solução, ponto de ebulição e fator acêntrico. Como algumas dessas propriedades não são conhecidas para o licor negro, optou-se por criar a molécula hipotética seguindo o procedimento citado anteriormente.

O método escolhido para a criação dessa molécula foi o método de contribuição de grupos UNIFAC. Segundo SMITH *et. al.* (2007), o método UNIFAC supõe que uma mistura líquida pode ser considerada como uma solução das unidades estruturais que constituem as moléculas em vez de considerá-las como uma mistura das próprias moléculas. Essas unidades estruturais são chamadas de subgrupos. Segundo esses mesmos autores, a grande vantagem do método UNIFAC é que um número relativamente pequeno de subgrupos se combina para formar um número muito grande de moléculas.

Os componentes contidos no licor negro foram criados a partir dos subgrupos disponíveis no HYSYS. O agrupamento desses subgrupos representa a estrutura química dos compostos presentes no licor negro.

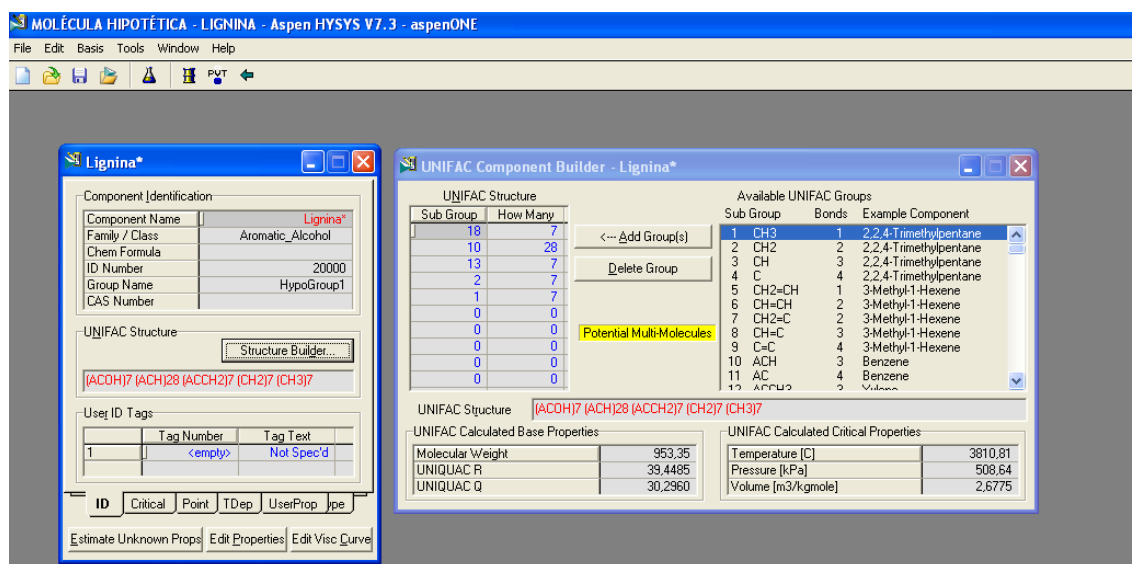
Analisando a Tabela 3 observa-se que os compostos orgânicos representam a maior parte dos sólidos contidos no licor negro, sendo a lignina o composto mais abundante entre esses compostos. Além disso, a lignina influencia fortemente algumas propriedades do licor negro como apresentado na seção 2.3. Então, por esses motivos, optou-se em criar a molécula hipotética desse licor baseada na lignina.

Observando a estrutura química dos principais grupos funcionais da lignina apresentados na Tabela 4, nota-se que todos eles são formados basicamente por um grupo fenol ligado a uma cadeia carbônica alifática, como mostra a Figura 22.



**Figura 22.** Estrutura comum a todos os grupos funcionais da lignina [FONTE: HENRIKSSON, 2009].

Sendo assim optou-se em criar a molécula da lignina como uma molécula só, formada pela repetição da estrutura destacada na Figura 22. Para isso, quantificaram-se os grupos formadores da estrutura seguindo o método UNIFAC e inseriram-se os dados no HYSYS utilizando a opção *Component Builder*, conforme ilustrado na Figura 23.



**Figura 23.** Área de trabalho do HYSYS – construção do composto virtual.

Para verificar se a molécula hipotética criada representa o licor negro, comparou-se as propriedades físicas da lignina estimadas pelo HYSYS, como densidade mássica, capacidade calorífica e condutividade térmica, com os resultados encontrados na literatura para o licor negro. Os resultados dessa análise encontram-se na seção 5.1 e demonstram que a molécula hipotética simulada a partir desta metodologia representa bem o licor.

## 4.2 Desenvolvimento da Simulação

### 4.2.1 Considerações do modelo

- As perdas de calor no processo foram consideradas desprezíveis.
- As perdas de carga nas linhas forma consideradas desprezíveis.
- Não foi considerada a presença de incrustações nas paredes dos tubos.

- A fase vapor foi considerada pura, sem presença de partículas de licor negro. Os evaporadores possuem um equipamento denominado *demister* onde é feita a separação de gotículas na saída do vapor. Segundo MARTINELLI (2000) esses sistemas são projetados para um arraste de sólidos de 0,1% podendo ser menor do que a metade do valor de projeto.
- Os dados alimentados no simulador foram coletados entre o período de 01/01/2013 à 25/03/2013 utilizando o programa *Plant Information* da Osisoft (PI).
- Não foi considerada a segregação de condensado que existe nos evaporadores do segundo, quarto, quinto e sexto efeito.
- O fluxo de vapor nos evaporadores foi considerado contracorrente com o fluxo de licor negro.
- Para as correntes de licor negro foi admitida uma mistura binária de água com licor negro.

Devido a grande quantidade de tanques *flash* existentes no processo, esses equipamentos foram agrupados de acordo com o fluxo de vapor de saída dos mesmos. Conforme apresentado anteriormente, o vapor de saída dos tanques *flash* serve como meio de aquecimento para os evaporadores do sistema, sendo assim foram unificados os tanques *flash* que possuem saída de evaporado para o mesmo evaporador. Os seguintes tanques foram unificados:

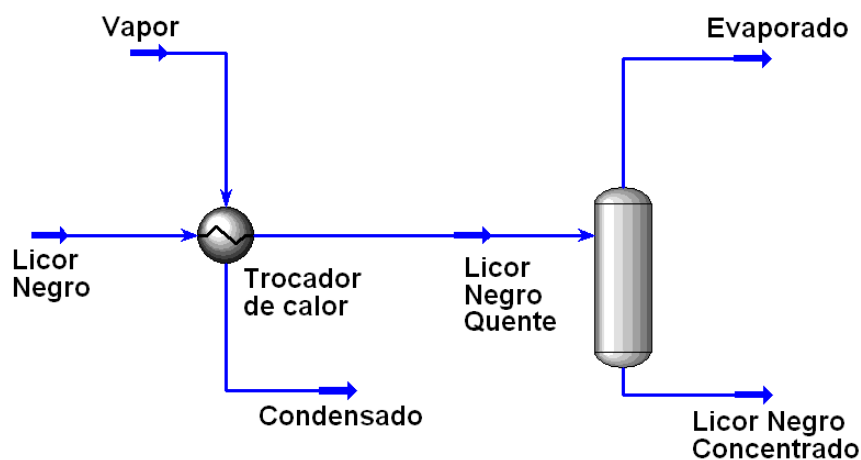
- M207 e 1° câmara do M254;
- M209 e 2° câmara do M254;
- M255 e M226;

### 4.2.2 Estratégia da Simulação

Conforme apresentado no Capítulo 3, o sistema de evaporação da Klabin – KPMA é constituído por 6 efeitos totalizando 12 evaporadores, onde 9 são do tipo *falling film* e o restante do tipo *rising film*. Esse sistema também possui 14 tanques *flash*, sendo 12 tanques *flash* de condensado e 2 de licor.

A metodologia utilizada para a criação da planilha de trabalho no HYSYS, partiu da utilização dos blocos de simulação disponíveis no software e da emulação desses blocos. Como o HYSYS não apresenta a operação unitária de evaporação, o evaporador foi simulado a partir de um Trocador de Calor seguido por um Tanque *Flash*, presentes no banco de dados do software.

Na Figura 24 é apresentado o esquema de como o evaporador foi representado no simulador.



**Figura 24.** Representação dos evaporadores no HYSYS.

Segundo ARAUJO (2007) todos os evaporadores são formados por uma superfície de aquecimento, como um trocador de calor, seguida por um vaso onde o vapor gerado é separado da solução em ebulição, como um tanque *flash*.

O arranjo utilizado para representar um evaporador no HYSYS foi anteriormente estudado e validado com dados reais de processo em outros trabalhos. RIGHETTO (2008) simulou a área de evaporação de uma planta de produção de álcool anidro e hidratado. CANDIDO-NETO (2012) simulou o sistema de evaporação da miscela do óleo de soja, e MARIANI (2011) simulou um evaporador do tipo Roberts utilizado no processo de produção de biodiesel apresentado pelo autor. Os resultados obtidos nesses trabalhos comprovam que a utilização desse arranjo representa o comportamento real de um evaporador.

Nesse trabalho, admitiu-se que todos os evaporadores possuem um passo no casco e um passo nos tubos, orientação vertical e classificação A-E-L de acordo com as normas apresentadas por TEMA (1988). Os tanques *flash* ligados aos trocadores de calor foram



admitidos como adiabático, orientação vertical e cilíndricos, sua função é de separar as fases provenientes da corrente de licor negro quente que sai do trocador de calor.

Além de trocadores de calor e tanques *flash*, foram utilizados na simulação misturadores e separadores de correntes. A planilha de trabalho desenvolvida nesse estudo encontra-se em Anexo.

O simulador calculou as seguintes variáveis:

- A quantidade de vapor produzida em cada bloco de evaporadores;
- A concentração de saída do licor negro de cada bloco de evaporadores;
- A fração de vapor presente no condensado após a troca térmica.

Para efetuar esses cálculos as informações mencionadas no item 4.2.3 foram alimentadas no simulador.

### **4.2.3 Informações alimentadas no simulador**

As dimensões dos trocadores de calor e dos tanques *flash* alimentadas no simulador foram obtidas por meio dos desenhos de projeto da planta. As Tabelas 9 e 10 trazem essas dimensões, onde o trocador de calor representa a área de troca térmica do evaporador e o tanque *flash* a câmara de expansão.

**Tabela 9.** Dimensões dos evaporadores do primeiro e segundo efeito.

			<b>1A</b>	<b>1B</b>	<b>1C</b>	<b>1D</b>	<b>1E</b>	<b>2AB</b>
<b>Trocador de calor</b>	<b>Casco</b>	Diâmetro (mm)	2800	2800	2800	2800	2800	4600
	<b>Tubos</b>	Quantidade	1201	1201	1201	1201	1201	3674
		Diâmetro externo (mm)	50,8	50,8	50,8	50,8	50,8	50,8
		Diâmetro interno (mm)	48,4	48,4	48,4	48,4	48,4	48,4
		Comprimento (m)	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
<b>Tanque flash</b>	Volume (m <sup>3</sup> )		29,0	29,0	29,0	29,0	29,0	88,8
	Nível de líquido (%)		50	50	50	50	50	50

**Tabela 10.** Dimensões dos evaporadores do terceiro, quarto, quinto e sexto efeito.

			<b>3A</b>	<b>3B</b>	<b>3C</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>Trocador de calor</b>	<b>Casco</b>	Diâmetro (mm)	3100	3100	3100	3800	4000	4200
	<b>Tubos</b>	Quantidade	1660	1660	1660	2485	4457	5668
		Diâmetro externo (mm)	51,0	51,0	51,0	50,8	50,8	50,8
		Diâmetro interno (mm)	48,0	48,0	48,0	49,8	49,8	49,8
		Comprimento (m)	8,5	8,5	8,5	12	10	9
<b>Tanque flash</b>	Volume (m <sup>3</sup> )		173,2	173,2	173,2	50,1	108,0	153,0
	Nível de líquido (%)		45	45	45	50	50	50

Como o sistema de evaporação está ligado a um sistema de vácuo, cada evaporador trabalha com uma pressão diferente dos demais efeitos. A pressão dos evaporadores decresce no sentido do 1° para o 6° efeito. A Tabela 11 apresenta a pressão de operação de cada evaporador.

**Tabela 11.** Pressão de trabalho dos evaporadores.

Evaporador	Pressão de trabalho (kPa)
1A	151,2
1B	89,3
1C	93,2
1D	117,7
1E	151,2
2AB	126,8
3A	92,0
3B	90,6
3C	89,2
4	75,9
5	59,9
6	39,9

A corrente que alimenta o processo, aqui denominada LF01, segue primeiramente para o 3° efeito onde é alimentada em paralelo nos 3 evaporadores constituintes desse efeito. Essa corrente possui as características apresentadas na Tabela 12.

**Tabela 12.** Dados da corrente de alimentação.

Vazão de licor negro (m³/h)	1000	
Pressão (kPa)	101,3	
Concentração (%)	22	
Fração da fase vapor (%)	0,0	
Fração de entrada nos evaporadores (%)	3A	64
	3B	24
	3C	12

No capítulo 3, observou-se que o sistema possui diversos tanques *flash* de condensado. Esses tanques recebem o condensado obtido nos evaporadores e o vapor gerado segue para aquecer outros evaporadores. No entanto, a vazão de condensado para cada tanque *flash* não é conhecida, sendo assim, a fim de determinar essa vazão, alimentou-se os blocos de simulação dos evaporadores com o coeficiente de troca térmica multiplicado pela área de troca térmica (UA).

O coeficiente de troca térmica foi calculado utilizando-se as Equações (19) e (20) apresentadas na Seção 2.4.1.1.

Os evaporadores do primeiro efeito são aquecidos com vapor vivo à 450 kPa de pressão e a vazão de vapor é conhecida. Em posse dessas informações e da temperatura de saída do licor negro de cada evaporador, pode-se calcular o coeficiente de troca térmica que estão apresentadas na Tabela 13.

**Tabela 13.** Vazão de vapor e coeficiente de troca térmica do primeiro efeito.

Evaporador	Vazão de vapor (t/h)	Área de troca térmica (m <sup>2</sup> )	Coefficiente de troca (kJ/h.m <sup>2</sup> .°C)
1A	19,8	2300	1233
1B	28,8	2300	1445
1C	43,2	2300	380
1D	26,4	2300	811
1E	26,9	2271	1032

Os outros evaporadores do sistema de evaporação avaliado, não possuem indicação de vazão de vapor de aquecimento. Para encontrar o coeficiente de troca térmica desses evaporadores, utilizou-se os dados de vazão de vapor fornecidos pela própria simulação.

Para que fosse possível utilizar esse procedimento, a simulação foi iniciada pelo primeiro efeito, seguido pelo segundo, terceiro, quarto, quinto e sexto efeito, conforme o fluxo de vapor na planta. Essa escolha foi feita, pois o primeiro efeito contém todas as informações de processo importantes para a realização de uma simulação, como vazão, temperatura e concentração das correntes estudadas. Dessa forma, os coeficientes de troca térmica alimentado nesses evaporadores estão na Tabela 14.

**Tabela 14.** Área e coeficiente de troca térmica do segundo, terceiro, quarto, quinto e sexto efeitos.

Evaporador	Área de troca térmica (m <sup>2</sup> )	Coeficiente de troca (kJ/h.m <sup>2</sup> .°C)
<b>2AB</b>	7038	3637
<b>3<sup>a</sup></b>	2261	3708
<b>3B</b>	2261	3261
<b>3C</b>	2261	3735
<b>4</b>	4760	3917
<b>5</b>	7113	3586
<b>6</b>	8141	4364

A pressão de trabalho dos tanques *flash* da planta não é conhecida, porém o vapor gerado em alguns desses equipamentos é utilizado como meio de aquecimento nos evaporadores. Dessa forma, podemos admitir que a pressão de trabalho desses tanques é a mesma dos evaporadores onde o vapor gerado está sendo alimentado. A Tabela 15 traz a pressão de trabalho de cada tanque *flash*.

**Tabela 15.** Pressão de trabalho dos tanques *flash*.

Tanque <i>flash</i>	Pressão de trabalho (kPa)
<b>M207/254<sup>a</sup></b>	151,2
<b>M209/254B</b>	126,8
<b>M254C</b>	112,8
<b>M312</b>	151,2
<b>M034</b>	126,8
<b>M210</b>	126,8
<b>M061</b>	117,7
<b>M035</b>	117,7
<b>M211</b>	89,2
<b>M255/226</b>	75,9
<b>M256</b>	59,9

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Validação da Molécula Hipotética

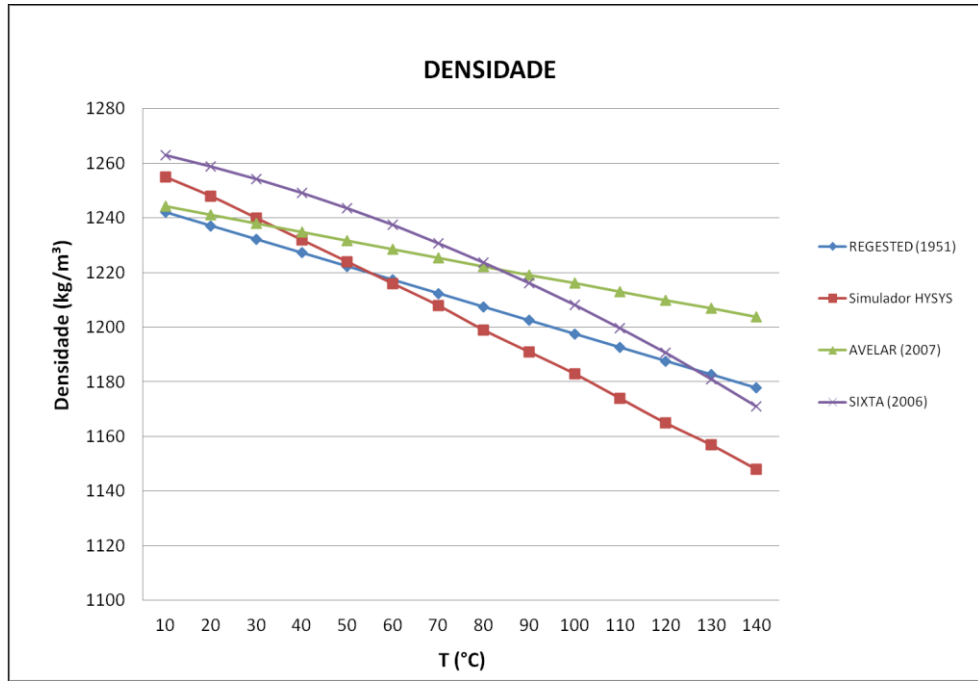
Como será observado nessa seção, um dos resultados relevantes dessa dissertação é a predição do comportamento do licor negro que não está presente no banco de dados do simulador.

A fim de verificar se a molécula criada no HYSYS representa o licor negro, comparou-se o resultado obtido no simulador para as propriedades do licor com as equações propostas na literatura citadas na seção 2.3.2.

#### 5.1.1 Densidade

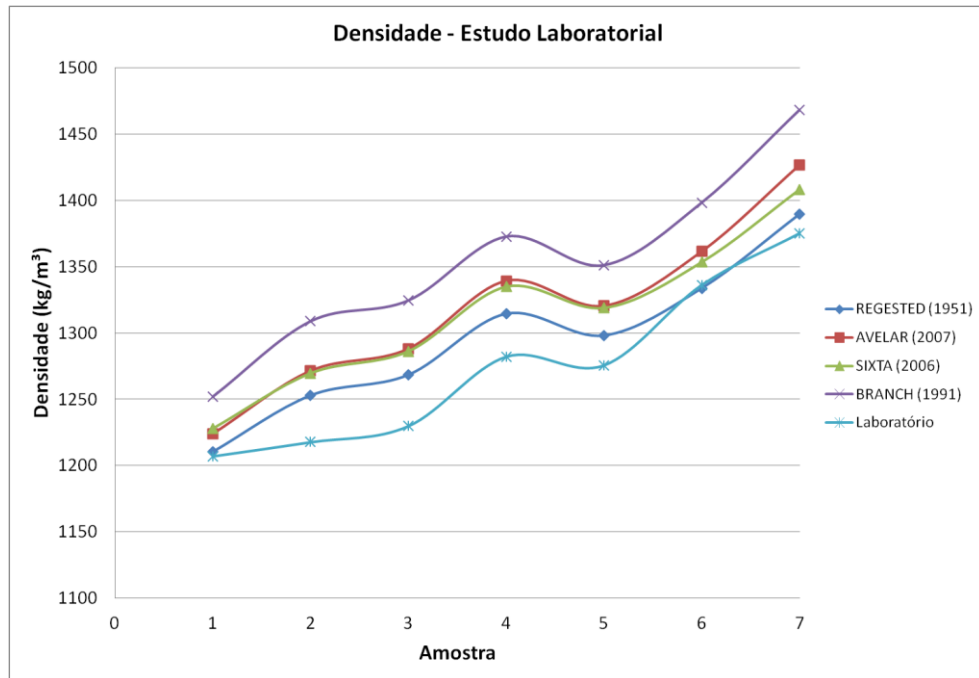
Conforme comentado anteriormente, a densidade do licor negro é uma função da temperatura e da concentração desse licor. Para que fosse possível verificar o comportamento dessa propriedade em duas dimensões, fixou-se a concentração em 40% e variou-se a temperatura.

Na Figura 25 observa-se que o comportamento da densidade do licor negro modelada pelo HYSYS é aproximadamente linear e decrescente com o aumento da temperatura, comportamento esse semelhante aos resultados das equações de AVELAR *et. al.* (2007), SIXTA (2006) e REGESTED (1951) *apud* GAUTAMI (2011).



**Figura 25.** Comportamento da densidade do licor negro fornecida pelo HYSYS e das equações da literatura.

Um estudo laboratorial realizado internamente na Klabin - KPMA, comparou a densidade do licor negro produzido nessa unidade, em função da concentração e da temperatura, com diversas equações da literatura. O resultado desse estudo está representado na Figura 26:



**Figura 26.** Estudo laboratorial para determinar a densidade.

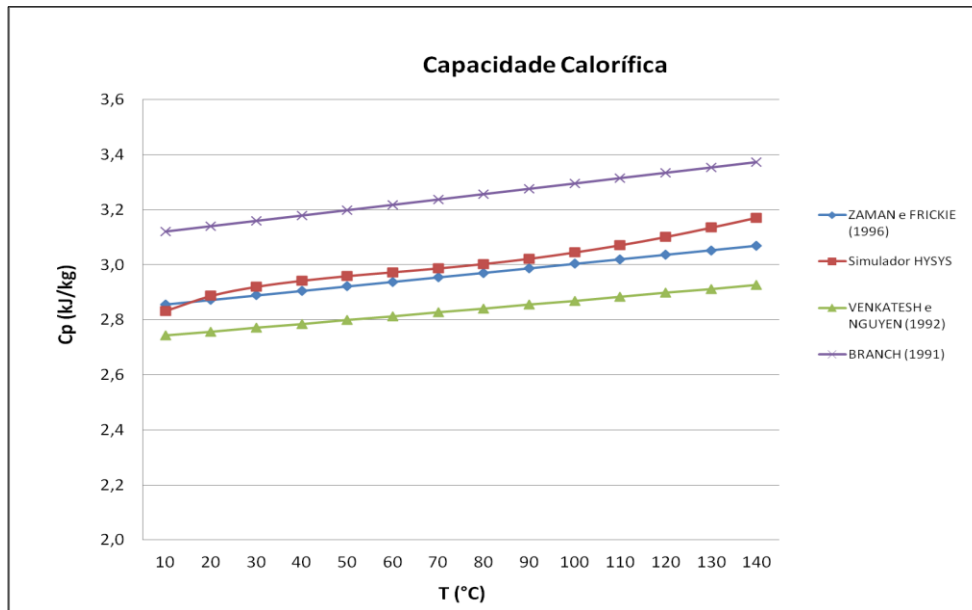
Como pode ser observado na Figura 26, a equação que melhor representa o licor negro da Klabin – KPMA é a equação proposta por REGESTED (1951), que apresentou um desvio máximo de 3,1% no estudo laboratorial.

Comparando o resultado obtido no HYSYS com essa equação, o erro máximo é de 2,5% (para  $T = 140^{\circ}\text{C}$ ), sendo assim, pode-se afirmar que o resultado encontrado no simulador representa a densidade do licor negro avaliado.

### 5.1.2 Capacidade Calorífica

Para avaliar a capacidade calorífica do licor negro obtida pelo simulador HYSYS, adotou-se o mesmo procedimento realizado para avaliar a densidade, ou seja, fixou-se a concentração em 40% e variou-se a temperatura. Na Figura 27 é possível comparar a capacidade calorífica do licor negro fornecida pelo HYSYS, com as equações da literatura.





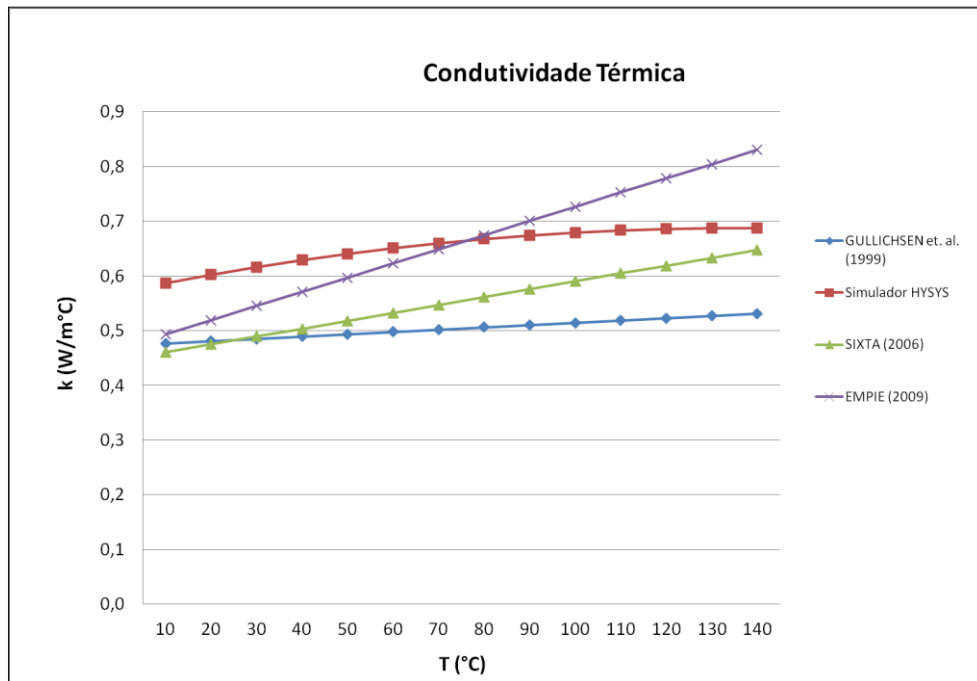
**Figura 27.** Comportamento da capacidade calorífica do licor negro fornecida pelo HYSYS e das equações da literatura.

O gráfico acima mostra que os resultados de capacidade calorífica do licor negro obtidos pelo simulador HYSYS são condizentes com os resultados encontrados por ZAMAN e FRICKIE (1996), BRANCH (1991) e VENKATESH e NGUYEN (1992) *apud* CAMPOS (2009).

DIEL (2013) utilizou a equação proposta por ZAMAN e FRICKE para modelar o sistema de evaporação em questão, pois segundo esse autor, essa equação é a que melhor representa o licor negro da Klabin – KPMA. Comparando-se os resultados obtidos pelo HYSYS com os fornecidos por ZAMAN e FRICKE, o maior erro encontrado foi de 3,3% (para  $T = 140^{\circ}\text{C}$ ), então, pode-se afirmar que a capacidade calorífica do licor negro hipotético representa o comportamento dessa variável para o licor real.

### 5.1.3 Condutividade Térmica

Com o objetivo de avaliar a condutividade térmica do licor negro obtida pelo simulador HYSYS, adotou-se o mesmo procedimento realizado para avaliar a densidade e a capacidade calorífica. A Figura 28 apresenta o resultado da condutividade térmica do licor negro fornecida pelo HYSYS e os resultados obtidos nas equações propostas por GULLICHSEN *et. al.* (1999), SIXTA (2006) e EMPIE (2009).



**Figura 28.** Comportamento da condutividade térmica do licor negro fornecida pelo HYSYS e das equações da literatura.

Observando a Figura 28, nota-se que o comportamento da condutividade térmica do licor negro obtido pelas equações propostas por GULLICHSEN *et. al.* (1999), SIXTA (2006) e EMPIE (2009) possuem um comportamento linear e crescente com a temperatura, enquanto a equação fornecida pelo HYSYS possui um comportamento levemente não linear.

Entre todas as equações avaliadas, a equação de EMPIE (2009) é a que mais se aproxima da curva obtida no HYSYS, porém para altas temperaturas o erro do resultado proposto pelo simulador chega a 17,1%.

Observou-se que para as três propriedades do licor negro avaliadas, densidade, capacidade calorífica e condutividade térmica, os resultados obtidos pelo simulador mostraram-se mais consistentes para baixas temperaturas de trabalho. A temperatura de trabalho dos evaporadores do sistema em questão varia de 90°C (terceiro efeito) até 135°C (primeiro efeito). Observando as Figuras 25, 27 e 28 nota-se que na faixa de temperatura que compreende de 50 a 120°C, onde operam a maior parte dos evaporadores, o simulador HYSYS apresentou um bom comportamento para as propriedades estudadas. Nessa faixa de

temperatura, a densidade e a capacidade calorífica apresentaram desvios menores do que 2%.

Vale ressaltar que as equações encontradas na literatura para as propriedades do licor negro foram desenvolvidas para um licor proveniente de apenas uma espécie de pinus ou eucalipto, já o licor negro da Klabin – KPMA é obtido a partir do cozimento de pinus, eucalipto e da mistura das duas espécies de madeira. Dessa forma, pode-se afirmar que as equações da literatura utilizadas na validação da molécula hipotética não representam fielmente o licor desse sistema, contribuindo para o desvio encontrado neste trabalho.

## 5.2 Simulação do Modelo

### 5.2.1 Concentração

A fim de verificar o quanto o modelo desenvolvido representa o sistema de evaporação da Klabin – KPMA comparou-se os resultados obtidos na simulação com os valores fornecidos pela planta.

A primeira variável avaliada foi a concentração de saída de cada evaporador. A Tabela 16 apresenta essa comparação:

**Tabela 16.** Comparativo de resultados de concentração de saída.

Evaporador	Concentração – Simulador (%)	Concentração – Dados de Processo (%)	Desvio (%)
1A	85,7	77,0	-11,3
1B	76,3	72,6	-5,2
1C	64,2	62,0	-3,5
1D	49,3	52,9	6,8
1E	52,9	57,0	7,2
2AB	41,6	39,8	-4,4
6	35,4	35,4	0,0

Analisando os dados fornecidos pela Tabela 16, podemos observar que na maioria dos casos o modelo obtido representa o sistema de evaporação em questão. O maior erro foi encontrado no evaporador 1A que trabalha com a maior temperatura do sistema, cerca de 130°C. O desvio encontrado nesse evaporador foi de 11,3%. Em contrapartida, para o sexto efeito que trabalha com a menor temperatura do sistema, o simulador forneceu um resultado de concentração de saída do evaporador semelhante ao real, com um erro insignificante.

Isso pode ser explicado pelo fato de que a molécula desenvolvida não apresentou um bom comportamento para altas temperaturas, conforme apresentado na Seção 5.1. No entanto, para temperaturas menores que 120°C, essa molécula obteve um bom resultado, semelhante ao das equações encontradas na literatura.

DIEL (2013) utilizou a modelagem fenomenológica baseada em correlações termodinâmicas de equilíbrio de fases e balanços de massa e de energia para prever a concentração de saída dos evaporadores do primeiro efeito do sistema de evaporação avaliado nesse trabalho.

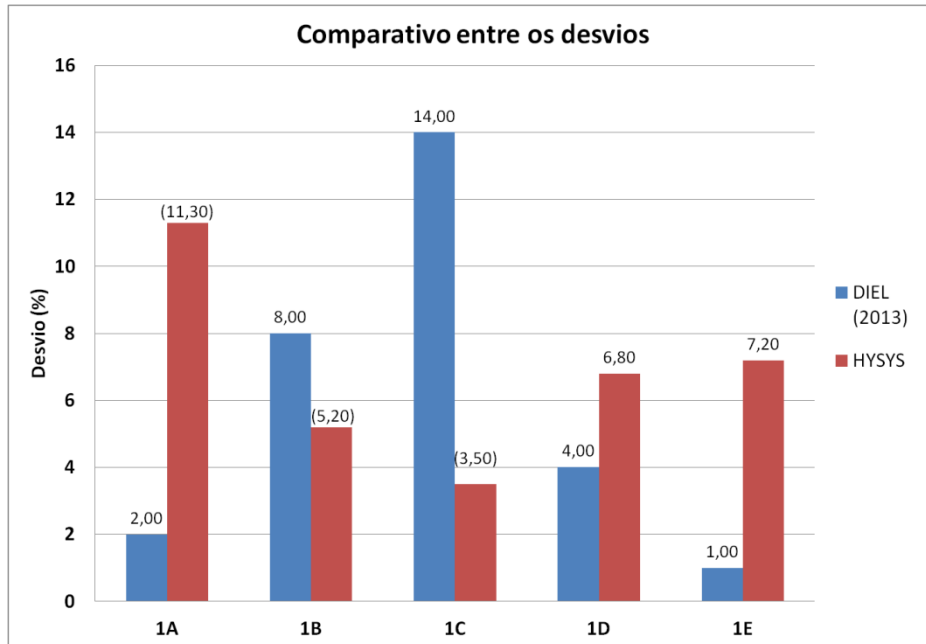
A Tabela 17 apresenta o resultado obtido por DIEL (2013) diante dos dados de processos utilizados por esse autor na modelagem.

**Tabela 17.** Resultados de concentração de saída dos evaporadores do primeiro efeito obtido por DIEL (2013).

Evaporador	Concentração – Modelagem (%)	Concentração – Dados de Processo (%)	Desvio (%)
<b>1A</b>	73,0	72,0	2,0
<b>1B</b>	67,0	62,0	8,0
<b>1C</b>	58,0	51,0	14,0
<b>1D</b>	46,0	48,0	4,0
<b>1E</b>	51,0	51,0	1,0

Os resultados obtidos por DIEL (2013) apresentaram um desvio que variou de 1 à 14%, sendo que o maior erro encontrado foi para o evaporador 1C.

A Figura 29 apresenta uma comparação entre o desvio obtido nesse trabalho e o apresentado por DIEL (2013). Nessa figura, podemos observar que os desvios obtidos em ambos os trabalhos foram em sua maioria menores que 10%, com exceção de um ponto em cada modelo. Logo, o resultado obtido nessa simulação é próximo do resultado apresentado por DIEL (2013).



**Figura 29.** Comparativo entre o desvio obtido nesse trabalho e por DIEL (2013).

Os dados que foram utilizados para fazer a validação do modelo desse trabalho foram obtidos por meio de medições utilizando o hidrômetro de Baumé. Esse hidrômetro é graduado e ao ser inserido na solução a ser avaliada é possível determinar a densidade, e indiretamente, a concentração daquela mistura. A curva que correlaciona densidade e concentração deve ser construída para cada fluido.

No entanto, um estudo realizado com o licor negro da Klabin, mostra que existe um erro de medição no hidrômetro de Baumé. O estudo consistiu em confrontar a concentração fornecida pelo hidrômetro de Baumé com a concentração fornecida pela metodologia laboratorial de teor seco. Foram coletadas amostras de licor negro na saída dos evaporadores do primeiro efeito em dois dias diferentes e o resultado está apresentado nas Figuras 30 e 31.

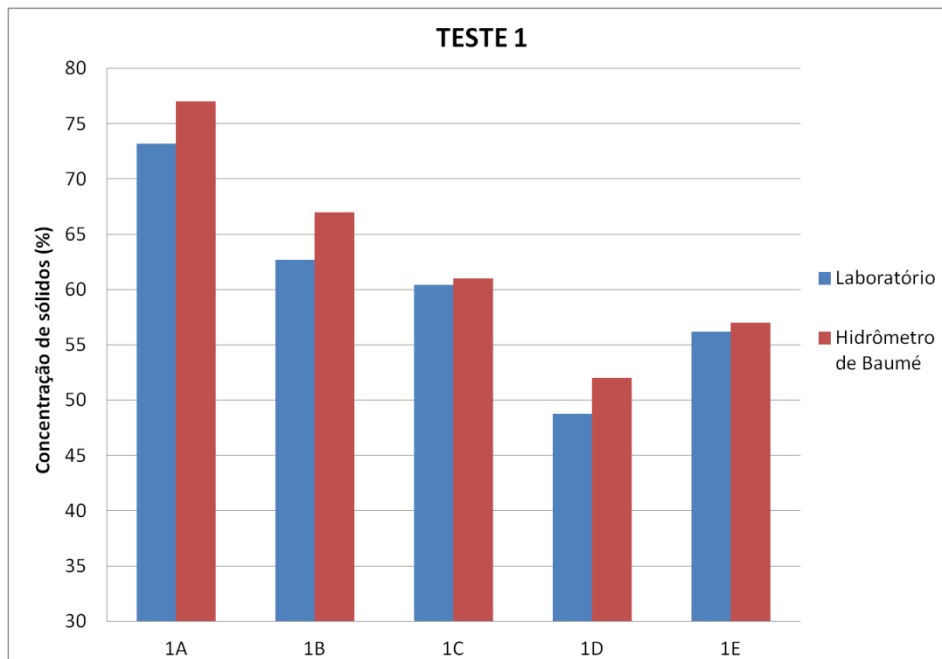


Figura 30. Comparação entre a medição de concentração do licor negro – Teste 1.

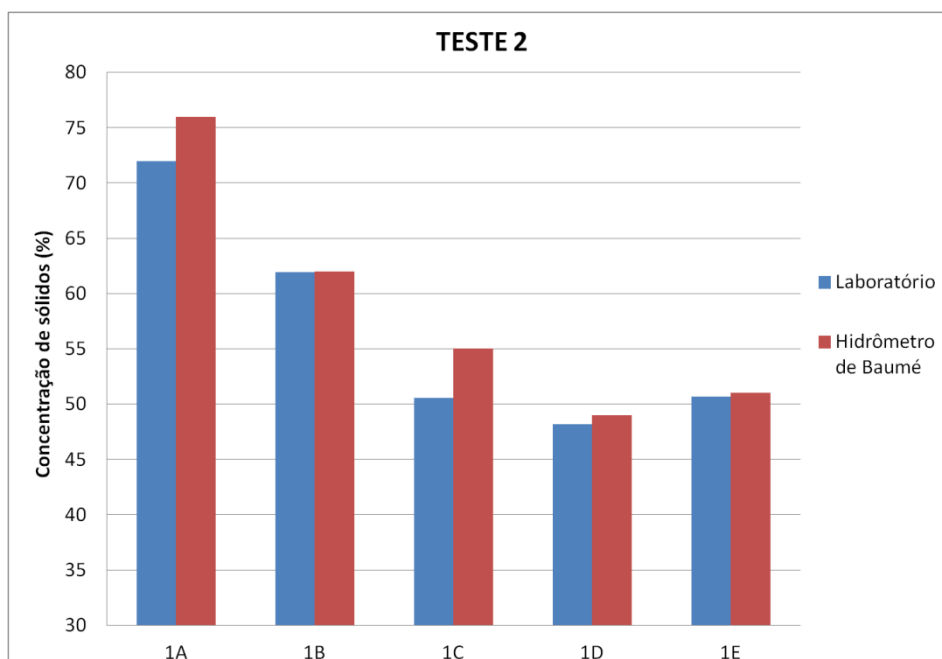


Figura 31. Comparação entre a medição de concentração do licor negro – Teste 2.

Podemos observar que existe um erro na medição por meio do hidrômetro de Baumé. O erro apresentado nos dois testes variou de 0,1 à 8,8%, sendo que em todos os casos o valor obtido em laboratório foi menor do que o fornecido pelo Baumé.

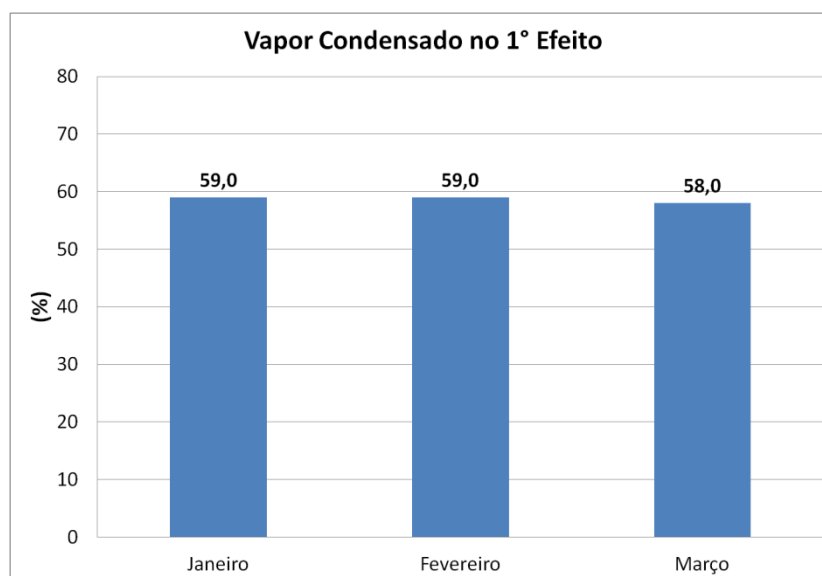
Em posse dessa informação, podemos observar que com exceção do resultado obtido no evaporador 1A, o desvio encontrado nesse trabalho é menor do que 8%. Sendo assim, podemos afirmar que os dados utilizados para validar o modelo já possuem um erro que influencia no resultado desse trabalho.

Outro ponto importante, é que principalmente para o resultado obtido nos evaporadores 1D e 1E essa influência se torna mais relevante, já que assim como na análise de laboratório, o resultado fornecido pelo hidrômetro de Baumé é maior do que o encontrado na simulação.

### 5.2.2 Condensação nos evaporadores

O primeiro efeito do sistema de evaporação utiliza vapor vivo como meio de aquecimento, conforme apresentado no Capítulo 3. Uma grande parte desse vapor condensa durante a troca térmica com o licor, e a outra parte segue para o segundo efeito.

Todo o condensado obtido nesses evaporadores tem sua vazão aferida. Os dados de entrada nessa simulação foram coletados entre os meses de Janeiro e Março de 2013, e durante esse período a porcentagem de vapor que condensou está apresentada na Figura 32:



**Figura 32.** Porcentagem de vapor que condensou nos evaporadores do primeiro efeito.

A porcentagem de vapor que condensou é dada pela seguinte equação:

$$\% \text{ Vapor condensado} = \left( \frac{\text{Vazão de condensado}_{(1^\circ \text{ efeito})}}{\text{Vazão de vapor vivo total}_{(1^\circ \text{ efeito})}} \right) \times 100 \quad (21)$$

Como foram fornecidos os coeficientes de troca térmica nos blocos dos evaporadores, o simulador calculou a fração de vapor presente na corrente de condensado. O resultado da simulação do HYSYS mostra que todo o vapor vivo de entrada dos evaporadores 1A, 1B, 1D e 1E condensaram, ou seja, a fração de vapor na corrente de condensado desses evaporadores é zero. Apenas no evaporador 1C uma parte do vapor vivo alimentado nele não condensou, onde a fração de vapor no condensado foi de 52,02%, totalizando 22,4t/h de vapor não condensado.

Esse resultado mostra que a vazão de vapor no evaporador 1C deve ser otimizada, já que metade do vapor vivo alimentado não está sendo utilizado da melhor forma na troca térmica, ou seja, até o ponto de condensação.

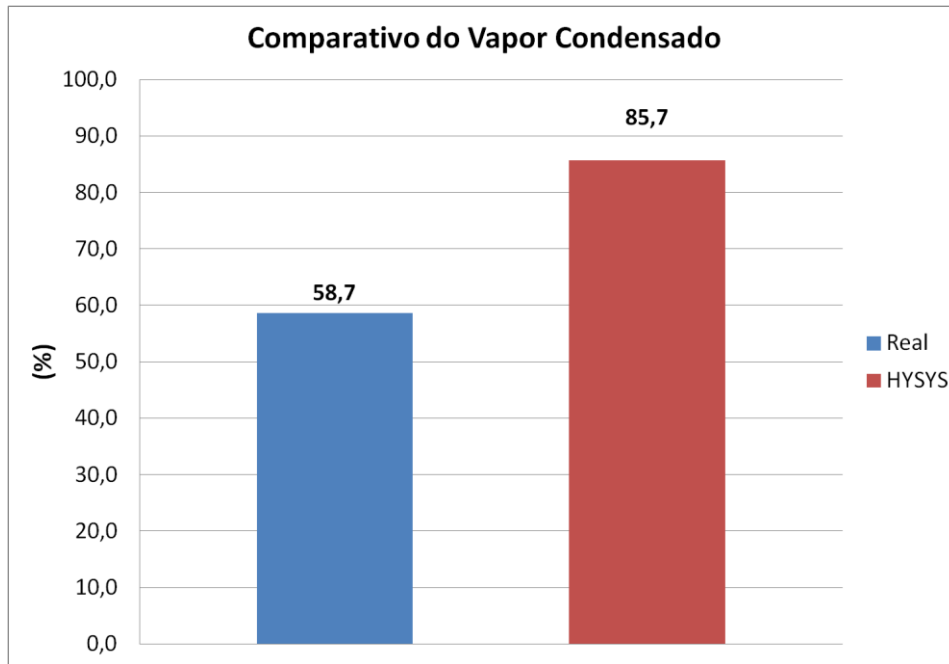
Dessa forma, segundo os resultados obtidos na simulação, a porcentagem de vapor que não condensou foi:

$$\% \text{ Vapor condensado} = \left( \frac{19,8 + 28,8 + 22,4 + 26,4 + 26,9}{19,8 + 28,8 + 43,2 + 26,4 + 26,9} \right) \times 100$$

$$\% \text{ Vapor não condensado} = 85,7\%$$

Comparando o resultado obtido na simulação com o fornecido pelo processo temos:





**Figura 33.** Comparativo entre a quantidade de vapor condensado no primeiro efeito.

Analisando a Figura 33 observamos que existe uma diferença entre o resultado obtido na simulação e os valores fornecidos pelo processo. O fator que pode ter influenciado nesse resultado, é a consideração feita de que a parede dos tubos de troca térmica não possui incrustação e a segunda é que a medição de vazão fornecida pela planta é imprecisa.

Essa consideração faz com que o coeficiente de troca térmica utilizado na simulação seja diferente do real, já que incrustações nos tubos prejudicam a troca de calor reduzindo a condensação do vapor. Além disso, no período em que os dados foram coletados os evaporadores estavam no final da campanha de trabalho, ou seja, período que antecede a limpeza.

A simulação realizada também forneceu a fração de vapor no condensado para os outros evaporadores do sistema, conforme mostra a tabela abaixo:

**Tabela 18.** Fração de vapor no condensado do evaporador.

Evaporador	Fração de vapor no condensado
2AB	0,315
3A	0,053
3B	0,204
3C	0,179
4	0,000
5	0,000
6	0,000

Podemos observar que os evaporadores do segundo e terceiro efeito possuem uma alta quantidade de vapor no condensado resultante, logo existe uma oportunidade de otimização no consumo de vapor nesses efeitos. Esse condensado segue para tanques *flash* que separam a fase vapor da fase líquida, e a fase vapor é reutilizada como meio de aquecimento no processo.

### 5.2.3 Geração de vapor no sistema

Em um sistema de evaporação de múltiplos efeitos, apenas o evaporador que trabalha com a solução com maior concentração recebe vapor vivo como meio de aquecimento, os outros evaporadores recebem vapor gerado nos efeitos que o antecedem para trocar calor com a solução a ser concentrada.

A Tabela 19 apresenta a quantidade de vapor gerada em cada efeito do sistema. Lembrando que esse resultado é importante, pois ele foi utilizado para calcular o coeficiente de troca térmica do efeito subsequente.

**Tabela 19.** Vapor gerado no sistema de evaporação.

<b>Efeito</b>	<b>Vazão de vapor gerado (t/h)</b>
<b>1</b>	276,2
<b>2</b>	93,9
<b>3</b>	93,5
<b>4</b>	97,9
<b>5</b>	103,2
<b>6</b>	109,5

Podemos observar que o primeiro efeito é o maior gerador de vapor, pois é nesse efeito que ocorre a maior concentração do licor negro. Os evaporadores 4, 5 e 6 geram também uma grande quantidade de vapor, pois são os evaporadores que possuem a maior área de troca térmica do sistema.

Para essa variável não existe medição no processo, no entanto, a vazão de vapor gerada já foi validada indiretamente na seção 4.2.1, já que em posse dos valores de concentração de entrada e saída do evaporador, a vazão de vapor seria obtida por meio de um simples balanço de massa.

O vapor também é obtido no processo pelos diversos tanques *flash* que compõem o sistema. A Tabela 20 mostra a vazão de vapor gerada em cada um desses tanques.

**Tabela 20.** Vapor gerado nos tanques *flash*.

<b>Tanque <i>flash</i></b>	<b>Vazão de vapor gerado (t/h)</b>
<b>M207/254<sup>a</sup></b>	25,0
<b>M209/254B</b>	1,2
<b>M254C</b>	0,8
<b>M312</b>	46,0
<b>M034</b>	1,6
<b>M210</b>	0,2
<b>M061</b>	6,9
<b>M035</b>	6,9
<b>M211</b>	1,4
<b>M255/226</b>	1,5
<b>M256</b>	2,1

Analisando a Tabela 20, notamos que com exceção das vazões fornecidas pelo simulador para os tanques *flash* M207/254A e M209/254B o resultado fornecido pelo simulador é condizente com a realidade. Vale lembrar que o simulador encontra essa vazão a partir da pressão de operação do tanque *flash*, e como não existe medição dessa pressão, a mesma foi considerada como sendo equivalente a pressão do evaporador onde essa corrente de vapor é alimentada.

A vazão de vapor produzida pelo tanque M210 é muito pequena, cerca de 200kg/h, dessa forma esse tanque contribui pouco com o reaproveitamento de calor do sistema.

## 6 CONCLUSÕES

A molécula hipotética criada nesse trabalho para representar o licor negro da Klabin – KPMA foi obtida no HYSYS por meio do método UNIFAC. Essa etapa do trabalho mostrou bons resultados, pois a molécula apresentou comportamentos de densidade, capacidade calorífica e condutividade térmica semelhantes aos resultados fornecidos pela literatura.

Comparando o resultado do simulador com essas equações obtivemos erros menores que 2,5% para a densidade e 3,3% para a capacidade calorífica. No entanto, a condutividade térmica apresentou um erro superior a 15% para altas temperaturas. Os menores desvios observados nessas comparações ocorreram para temperaturas menores que 120°C.

Sendo assim, pode-se concluir que para temperaturas menores que 120°C a molécula criada foi mais representativa, diminuindo sua representatividade com o aumento da temperatura.

A estratégia de representar no HYSYS um evaporador pela associação de um trocador de calor com um tanque *flash* mostrou-se adequada, assim como a escolha do pacote termodinâmico NRTL com o comportamento da fase vapor predito por Peng-Robinson.

A concentração de saída dos evaporadores fornecida pelo simulador apresentou desvios inferiores a 8%, com exceção do evaporador 1A que trabalha com temperatura superior a 120°C.

Dessa forma, pode-se concluir que o resultado obtido mostra que o modelo desenvolvido representa o sistema avaliado.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- AGUIAR, H. C. I. L. **Modelagem de digestores Kraft contínuo: redes neurais e modelo híbrido**. 2000. 165p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- ALGEHED, J.; BERNTSSON, T. **Evaporation of Black Liquor and Wastewater Using Medium-Pressure Steam: Simulation and Economic Evaluation of Novel Designs**, Applied Thermal Engineering, n. 23, p. 481-495, 2003.
- ANDRADE, A. A. **Redução do consumo de água na etapa de branqueamento da celulose via reutilização de efluentes industriais**. 2006. 140p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- ANDREUCETTI, M. T. **Caracterização do licor negro de eucalipto na etapa de evaporação e correlação de suas propriedades**. 2010. 111p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- ARAUJO, E. C. C. **Evaporadores**, 1. ed., São Carlos, EdUFSCar, 2002.
- ASPEN TECHNOLOGY, Inc. **Tutorials & Applications**. Cambridge, 557p, 2005.
- AVELAR, G. A.; OLIVEIRA, E. D.; PARK, S.W.; CARDOSO, M. **Overall heat transfer coefficients in a Kraft black liquor industrial evaporation unit part I – simulation of multiple effect evaporation system**. Appita Journal, v. 60, p. 321-326, 2007.
- BIAZUS, A.; HORA, A. B.; LEITE, B. G. P. **Perspectiva do investimento – O potencial de investimento nos setores florestal, de celulose e de papel**. BNDES, 2009.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte**, 2. ed., Rio de Janeiro, LTC Editora S.A, 2004.
- BITTENCOURT, E. **Parâmetros de otimização no processo de fabricação de celulose e papel**. 2004. 61p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

- BRACELPA, Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Panorama da indústria brasileira de celulose e papel - Dados do setor, dezembro, 2013**. Disponível em: < <http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf> > Acesso em 08/01/2013.
- CAMPOS, S. G. S. **Modelagem matemática e análise do coeficiente global de transferência de calor para o processo de concentração do licor negro de eucalipto em sistema de evaporadores de múltiplo efeito**. 2009. 110p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2009.
- CANDIDO-NETO, J. M. **Simulação do sistema de concentração da miscela no processo de extração de óleo de soja**. 2012. 170p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- CARDOSO, M. **Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo “Kraft”, avaliando alternativas de processamento**. 1998. 142p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- CARDOSO, M.; OLIVEIRA, E. D.; PASSOS, M. P. **Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills**. Fuel, n. 88, p. 756-763, 2008.
- CARREIRO, M. R. M. **Análise exergética e ambiental do processamento do licor negro gerado em fábricas de celulose e papel**. 2009. 141p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.
- CASTRO, H. F. **Processos Químicos Industriais II – Papel e Celulose**. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.
- COSTA, A. O. S. **Alternativas para o controle de um sistema de evaporadores de múltiplo efeito**. 2000. 141p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Química do Instituto Alberto Luis Coimbra, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.
- D’ALMEIDA, M. L. O.; KOGA, M. E. T.; FERREIRA, D. C.; PIGOZZO, R. J. B.; TOUCINI, R.; REIS, H. M.; VIANA, E. F. **Celulose**, 1. Ed, São Paulo, Editora SENAI-SP, 2013.

- DELLA VECCHIA, T. M. **Curso de especialização em gestão industrial no setor sucroalcooleiro**, ESALQ, Piracicaba, 2005.
- DIEL, C. L. **Modelagem matemática do processo de evaporação do licor negro proveniente do sistema de lavagem da polpação "Kraft"**. 2013. 100p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.
- DIMIAN, A. C. **Integrated design and simulation of chemical processes**. 3. ed., Amsterdam, Elsevier Science, 2003.
- DRUMOND, D. M. D. **Otimização do setor de prensagem por meio de planejamento de produção em uma indústria de papel**. 2008. 133p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- EMPIE, H. J. **Fundamentals of the kraft recovery process**. Atlanta: Tappi Press, 2009.
- EMUNDS, R. L. **Balanço de elementos não processáveis em uma fábrica de celulose**. 2010. 77p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- FIDALGO, J. D. L. S. H. **Estudo comparativo de evaporadores de tubos e lamelas**. 2008. 27p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
- FRANCO, M. **Integração energética de sistemas de evaporação localizados abaixo do ponto pinch**. 2001. 128p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- GAUTAMI, G. **Modeling and simulation of multiple effect evaporator system**. 2011. 114p. Thesis (Master) – Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology Rourkela, Orissa, 2011.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and unit operation**. New Jersey: Prentice-Hall, 1993.
- GOH, H. W.; SALMIATON, A.; ABDULLAH, N.; IDRIS, A. **Process simulation of two-stage evaporation and crystallization systems for bis(2-hydroxyethyl) terephthalate recovery**, Applied Sciences 12 (15), p. 1547-1555, 2012.
- Guia Técnico Ambiental da Indústria de Papel e Celulose – Série P+L, Governo do Estado de São Paulo, 2008.



- GULLICHSEN, J. Introduction. In: GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C. J. **Chemical Pulping**. Helsinki - Finland: Fapet Oy, 1999.
- HENRIKSSON, G. Lignin. In: EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON G. **Pulp and Paper Chemistry and Technology**. Sweden: De Gruyter, 2009.
- HIMMELBLAU, D. M. **Engenharia Química Princípios e Cálculos**. 7º Ed. Rio de Janeiro, Prentice-Hall do Brasil LTDA, 2006.
- HOLLAND, C. D. **Fundamentals and Modelling of Equilibrium Stage**. New Jersey, Prentice Hall Inc., 1975.
- IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Unit operations in food engineering**. USA, CRC Press LLC, 2002.
- JI, X.; LUNDGREN, J.; WANG, C.; DAHL, J.; GRIP, C. E. **Simulation and energy optimization of a pulp and paper mill – Evaporation plant and digester**, Applied Energy 97, p. 30 -37, 2012.
- KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. Universidade federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- KROTSCHKE, A. W.; SIXTA, H. Recovery. In: SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. Austria: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- KUMAR, D.; KUMAR, V.; SINGH, V. P. **Modelling and dynamic simulation of mixed feed multi-effect evaporators in paper industry**, Applied Mathematical Modelling 37, p. 384-397, 2013.
- LEITE, B. S.; ANDREUCCETTI, M. T.; d'ANGELO, J. V. H. **Estudo do mecanismo de formação de incrustações nos evaporadores de licor negro de eucalipto**, 45<sup>th</sup> ABTCP International Pulp and Paper Congress and VII IberoAmerican Congresso on Pulp and Paper Research, 2012.
- LOPES, A. M. **Síntese de sistemas de utilidades usando análise pinch e técnicas de otimização**. 103p. 2001. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- MARIANI, D. C. **Apostila do Curso de Introdução ao Simulador HYSYS**. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.
- MARIANI, C. C. **Estudo da otimização do processo de produção de biodiesel – Modelagem, simulação e desenvolvimento de um algoritmo genético híbrido**. 2011. 105p. Tese

- (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.
- MARTINELLI, S. H. S.; **Modelagem, Simulação e Controle de Processos no Sistema de Evaporação de Licor Negro na Klabin Paraná Papéis.** 2000. 80 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2000.
- MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** 5th ed. New York, McGraw-Hill, 1993.
- MORAES, F. A. B. **Modelo para avaliação do consumo específico de madeira e insumos energéticos no processo de produção de celulose e papel.** 2010. 214p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Mestrado Profissional em Engenharia de Produção, Centro Universitário de Araraquara, Araraquara, 2010.
- OLSSON, M. R. **Simulations of Evaporation Plants in “kraft” Pulp Mills: Including Lignin Extraction and Use of Excess Heat.** 2009. 93p. Tese (Doutorado) – Department of Energy and Environment, Chalmers University of Technology, Goteborg – Sweden, 2009.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry’s Chemical Engineers’ Handbook.** 7th ed., New York, McGraw-Hill, 1999.
- POLOWSKI, N. V. **Modelagem e análise de digestores Kraft descontínuo.** 2004. 126p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- QUEIROZ, L. R. S.; BARRICHELO, L. E. G. **A celulose de eucalipto – Uma oportunidade brasileira.** 1º Ed. Vinhedo, Editora Avisbrasilis, 2008.
- RIGHETTO, A. R. **Análise de desempenho de evaporadores industriais.** 2008. 116p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.
- SEBORG, D. E.; EDGAR, T. F.; MELLICHAMP, D. A. **Process dynamics control.** 2<sup>nd</sup> ed., USA, Wiley & Sons, Inc., 2003.
- SEIDER, W. D.; SEADER, J. D.; LEWIN, D. R. **Process Design Principles.** New York: John Wiley & Sons, 1999.
- SHUG, B. W.; TROUSON, R. **A case study of a pulp mill dynamic simulator.** TAPPI Fall Conference & Trade Fair, 2002.

- SILVA, J. **Análise termoeconômica do processo de geração de vapor e potência do segmento de celulose e papel.** 2002. 207p. Dissertação (Mestrado) – programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2002.
- SIXTA, H. Handbook of Pulp. Austria: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOT, M. M. **Introdução à termodinâmica de engenharia química.** 7ª Ed., Rio de Janeiro, Editora LTC, 2007.
- TEMA, **Standards of the Tubular Exchanger Manufactures Association,** Exchanger Manufactures, 7. ed., Nova York, 1988.
- WESTPHALEN, D. L. **Modelagem, simulação e otimização de sistemas de evaporação.** 1999. 228p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- ZAMAN, A, A.; FRICKE, A. L. **Effects of pulping and black liquor on viscosity of softwood “kraft” black liquors: predictive models,** Tappi Journal, Vol. 78, p. 107–119, 1995.
- ZAMAN, A, A.; FRICKE, A. L.; **Effects of pulping variables on enthalpy on “kraft” black liquors: empirical predictive models,** Tappi Journal, Vol. 80, p. 199–207, 1996.

## **ANEXOS**

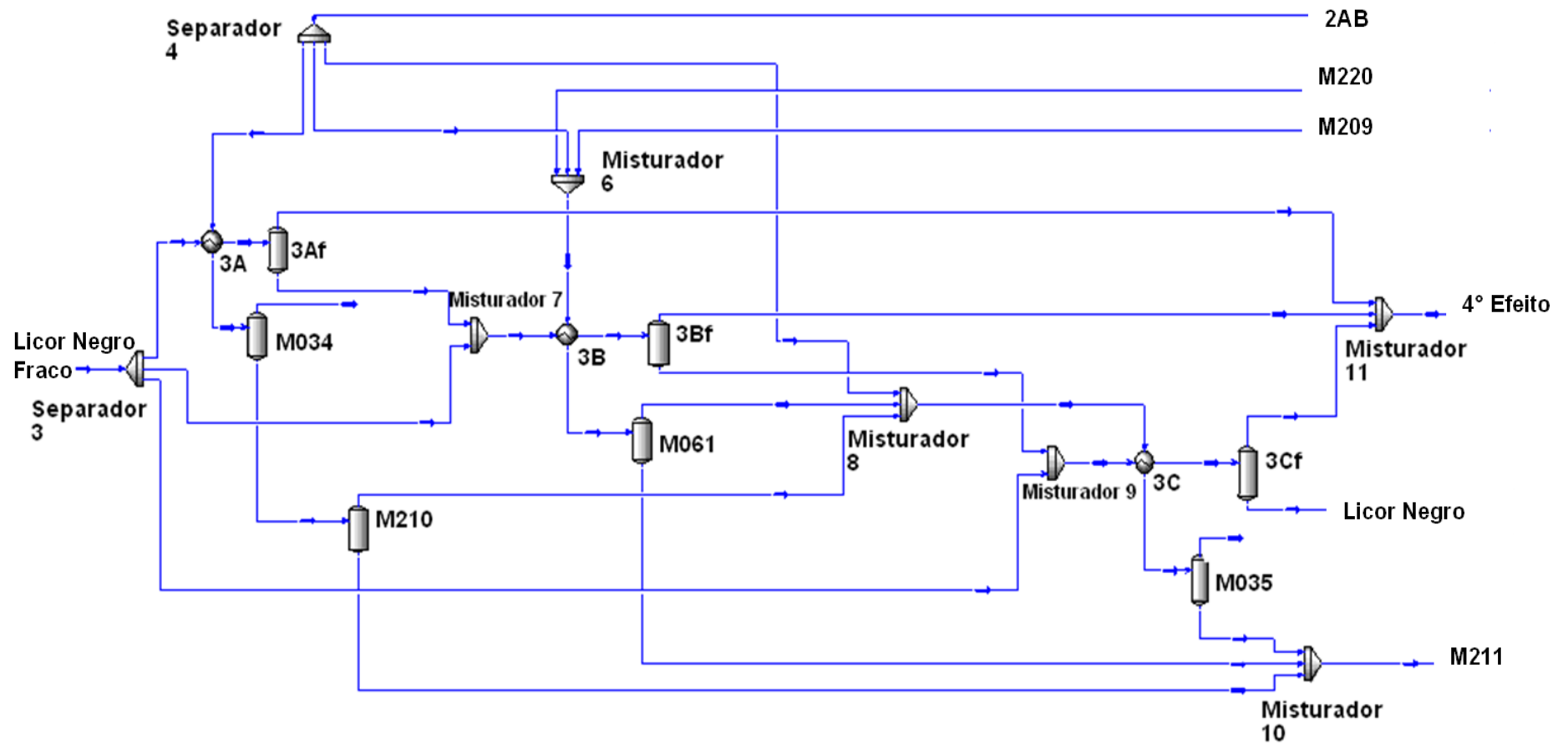


Figura 34. Terceiro efeito do sistema de evaporação representado na planilha de trabalho.

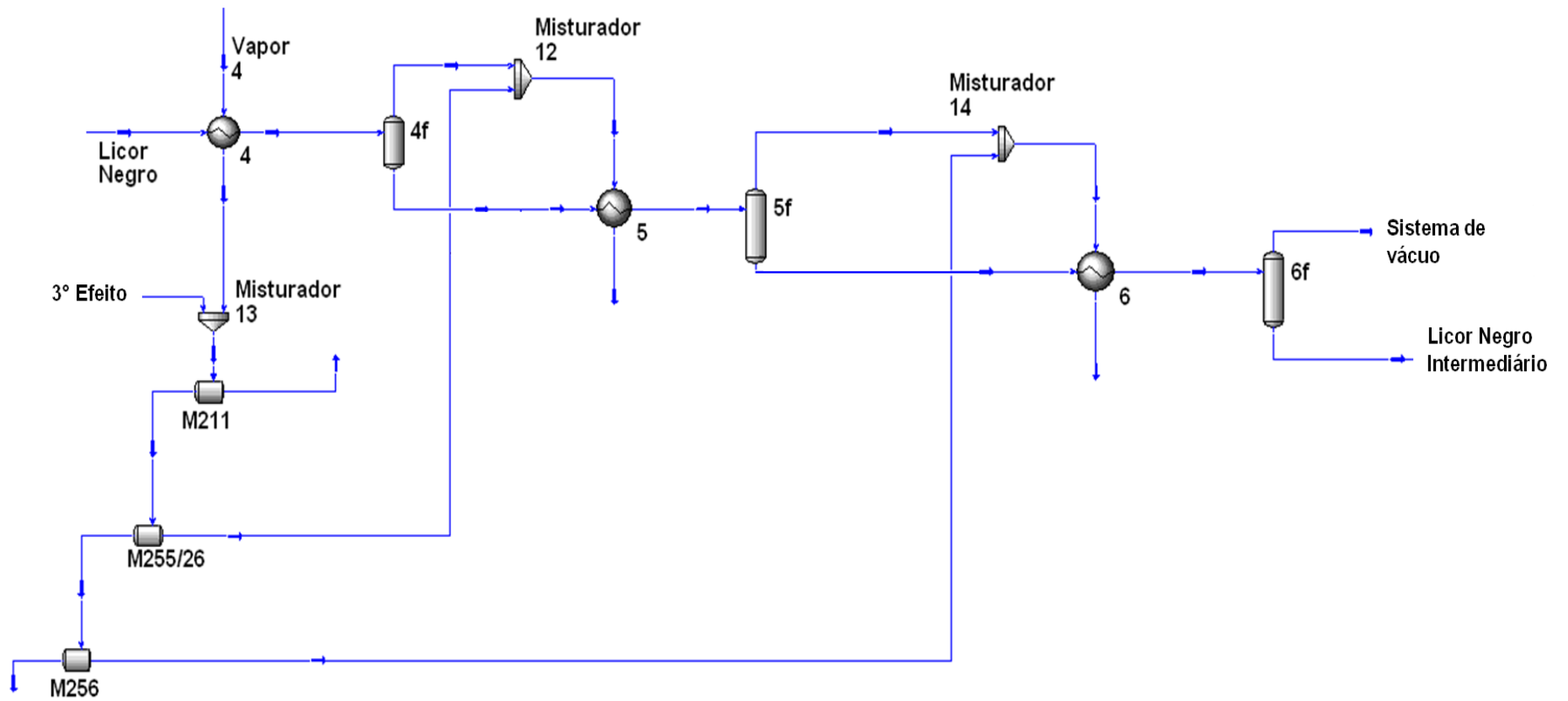
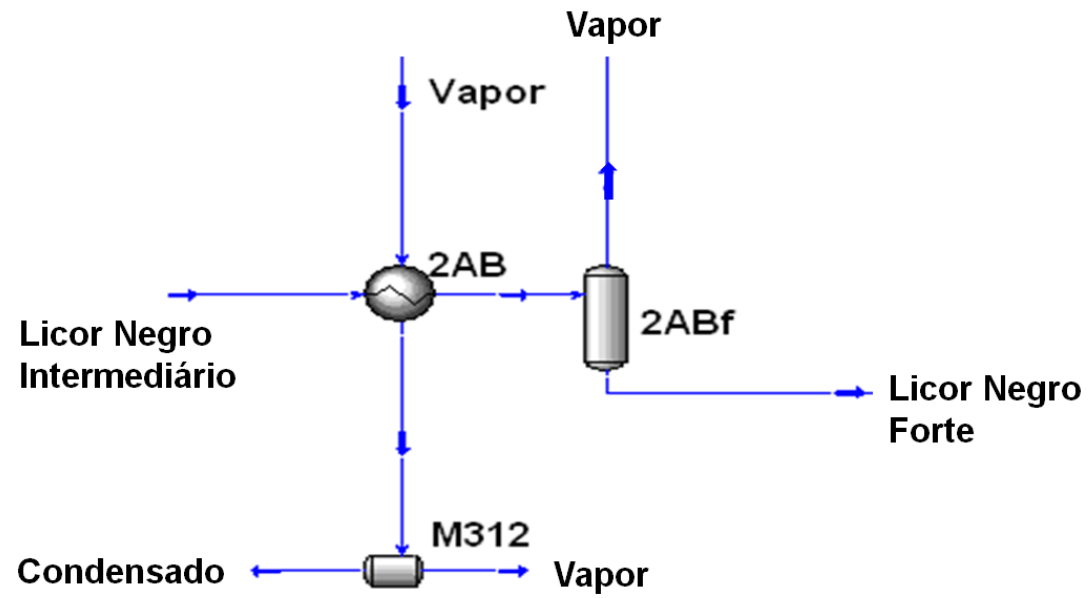


Figura 35. Quarto, quinto e sexto efeito do sistema de evaporação representados na planilha de trabalho.



**Figura 36.** Segundo efeito do sistema de evaporação representado na planilha de trabalho.

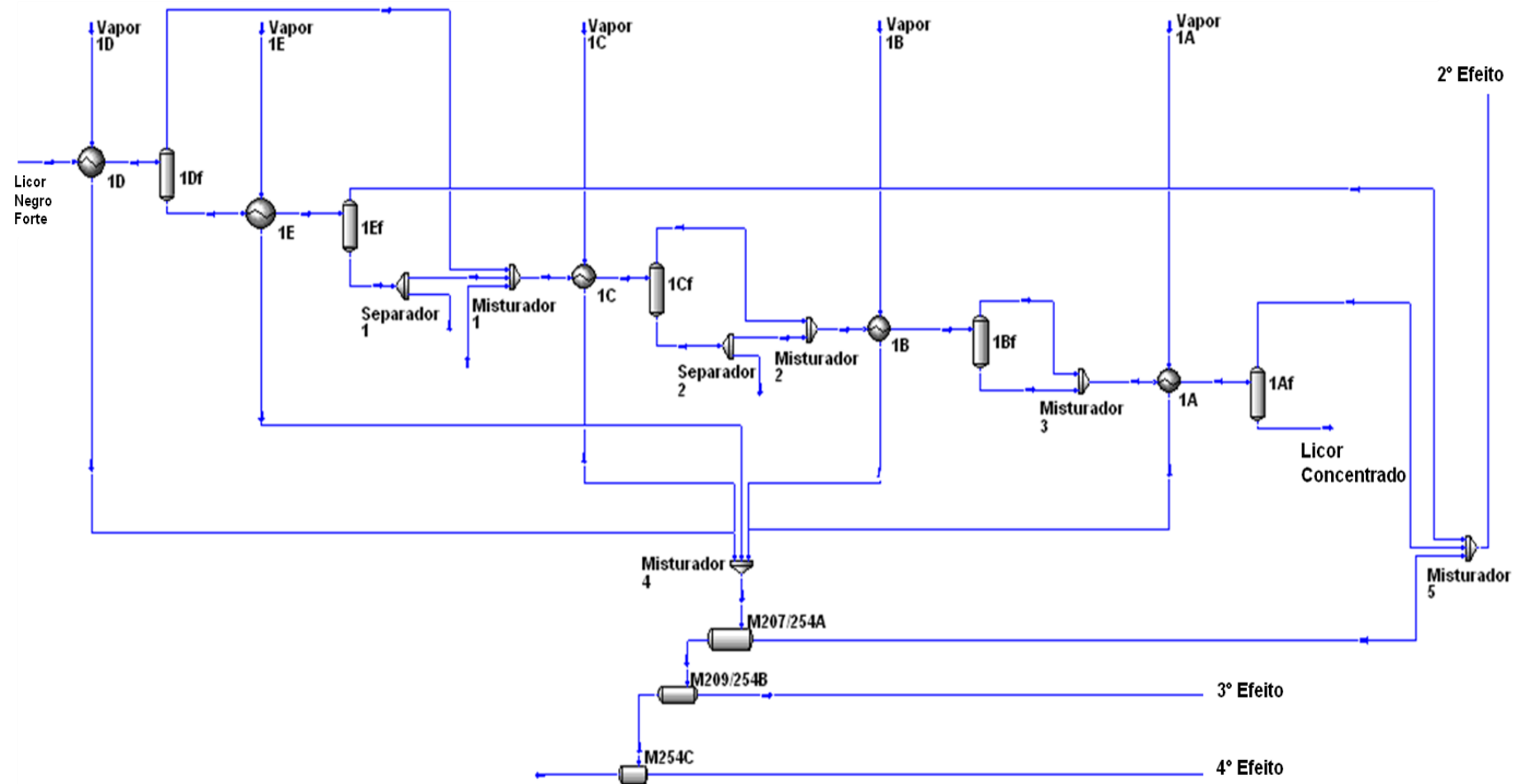


Figura 37. Primeiro efeito do sistema de evaporação representado na planilha de trabalho.