

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

THIAGO TAVARES DE MORAIS

**ANÁLISE DA DISSOLUÇÃO DE UM INCRUSTANTE DE UMA
INDÚSTRIA DE CELULOSE**

**FRANCISCO BELTRÃO
2019**

THIAGO TAVARES DE MORAIS

**ANÁLISE DA DISSOLUÇÃO DE UM INCRUSTANTE DE UMA
INDÚSTRIA DE CELULOSE**

Proposta para Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Departamento Acadêmico de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Silvane Morés

Coorientador: Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin

**FRANCISCO BELTRÃO
2019**

FOLHA DE APROVAÇÃO

THIAGO TAVARES DE MORAIS

ANÁLISE DA DISSOLUÇÃO DE UM INCRUSTANTE DE UMA INDÚSTRIA DE CELULOSE

Trabalho de Conclusão de Curso
Obtenção do título de Engenheiro Químico
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Francisco Beltrão
Engenharia Química

Data de aprovação: 02 de julho de 2019.

Orientadora : Prof^a. Dr^a. Silvane Morés

Coorientador : Prof. Dr. Douglas Junior Nicolini

Membro da Banca: Prof. Dr. Claiton Zanini Brusamarello

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de
Engenharia Química.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ser o meu centro e proporcionar força e vontade para superar qualquer desafio.

Agradeço a meus pais Nivaldo Melgaço de Moraes e Maria Aparecida Tavares de Moraes por todo suporte e incentivo fornecido durante esses anos que me capacitaram para realização de um curso superior.

Ao meu irmão Arthur Tavares de Moraes que sempre me apoiou e me incentivou a dar continuidade nas minhas escolhas.

Aos meus amigos, em especial o grupo “Beterrun” que fez parte desta longa jornada, compartilhando momentos difíceis e alegres. Muito obrigado por tudo!

Agradeço a UTFPR por fornecer a oportunidade de realização do curso.

Agradeço ao meu coorientador Douglas Junior Nicolin que me deu muito suporte e incentivo para progredir nas minhas decisões.

Agradeço a minha orientadora Silvane Morés que é um exemplo de profissional, por toda paciência, tempo e dedicação cedido a mim e principalmente pela transferência de conhecimento. Obrigado pelos momentos de descontração, pelos conselhos e apoio, foram momentos que me fizeram crescer e aprender que levarei como exemplo para vida!

Agradeço de certa forma a todas as pessoas que contribuíram diretamente e indiretamente na minha formação, deixo aqui meu muito obrigado.

RESUMO

Na indústria de papel e celulose é comum a presença de incrustação chamada de *sticky*, proveniente da ineficiente combustão do licor negro. O *sticky* é encontrado na parte superior dos superaquecedores da caldeira de recuperação. Essa incrustação é responsável pela redução da eficiência de troca térmica e de paradas não programadas para limpeza da caldeira. O *sticky* é um composto rico em cloreto e potássio, principais causadores da incrustação. O objetivo deste trabalho foi propor uma estratégia para a dissolução do *sticky*, visando facilitar o processo de limpeza das caldeiras e, conseqüentemente, aumentar a eficiência do equipamento. Portanto, decidiu-se a determinar a concentração de cloreto e de potássio no *sticky* avaliando, na sua dissolução, o comportamento em meio básico e ácido. Para isso foi realizada uma análise multivariada, fazendo-se um planejamento fatorial completo de ordem 2³, avaliando três variáveis: a temperatura (20 – 40°C), o pH (2,0 – 12,0) e o volume de solução (10 – 50 mL). Assim, foi possível determinar a melhor condição de dissolução do incrustante. Verificou-se que para o primeiro planejamento proposto, a temperatura não tinha nível de significância. Assim, um segundo planejamento fatorial foi realizado, desconsiderando a temperatura e modificando as faixas de variações de volume para 30 – 90 mL, visto que o seu aumento leva a melhores condições de dissolução para ambos os elementos. Definiu-se, então, que para um pH de valor 2,0 e um volume de 60 mL, a solução tinha uma maior eficiência na dissolução, ou seja, se obteve um maior teor de cloreto e potássio. Após a escolha da melhor solução de dissolução do *sticky*, foi proposto estudar a cinética de dissolução aplicada a dois modelos, Page e Hixson-Crowell. O modelo de Page foi o que resultou em um melhor ajuste apresentando um coeficiente de determinação de 0,989 e 0,997 para as curvas de dissoluções de potássio e cloreto respectivamente, obtidos através do *software* Matlab.

Palavras-chave: *Sticky*. Superaquecedor. Cinética de dissolução.

ABSTRACT

In the pulp and paper industry is common the presence of incrustation, due to the inefficient combustion of black liquor. The *sticky* is usually found on top of the *kraft* recovery boiler superheater. These deposits are responsible for the heat exchange efficiency reduction and unscheduled shutdowns to clean the boiler. The *sticky* is a compound rich in chloride and potassium, the main cause of the incrustation. The objective of this work was to propose a strategy for the dissolution of *sticky*, in order to facilitate the cleaning process of the boilers and, consequently, increase the efficiency of the equipment. Therefore, it was determined the concentration of chloride and potassium in the sticky, evaluating in its dissolution, the behavior in basic and acidic medium. For this, a multivariate analysis was carried out, providing a complete factorial design of order 2^3 , for three variables: temperature (20 – 40 °C), pH (2.0 – 12.0) and the volume of solution (10 – 50 mL). Thus, it was possible to determine the best fouling dissolution condition. It was verified that, for the first proposed planning, the temperature had no level of significance. Thus, a second factorial design was performed, disregarding the temperature and modifying the ranges of volume variations to 30 – 90 mL, since its increase leads to better dissolution conditions for both elements. It was then defined that for a pH value of 2.0 and a volume of 60 mL, the solution had a higher efficiency in the dissolution, that is, if a higher chloride and potassium content was obtained. After the choice of the best *sticky* dissolution solution, it was proposed to study the dissolution kinetics applied to two models, Page and Hixson-Crowell. The Page model was the one that resulted in a better fit presenting a coefficient of determination of 0.989 and 0.997 for the dissolution curves of potassium and chloride respectively, obtained through Matlab software.

Keywords: *Sticky*. Superheater. Kinetics of dissolution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do processo <i>Kraft</i> de produção de papel e celulose.	16
Figura 2 – Representação esquemática de uma caldeira de recuperação.	17
Figura 3 – Etapas constituintes envolvidas na queima do licor preto concentrado dentro da fornalha.	18
Figura 4 – Amostra de incrustante <i>sticky</i> .	25
Figura 5 – Trituração da amostra de <i>sticky</i> .	25
Figura 6 – Soluções preparada em pH 2, 7 e 12.	28
Figura 7 – Proveta com filtro para filtração.	29
Figura 8 – Fotômetro de chama (<i>Analyser</i> , Modelo 910M).	31
Figura 9 – Teor de cloreto em função de volume e pH (Planejamento 2 ³).	35
Figura 10 – Teor de cloreto em função de temperatura e pH (Planejamento 2 ³).	35
Figura 11 – Teor de cloreto em função de temperatura e volume (Planejamento 2 ³).	36
Figura 12 – Gráfico de Pareto para teor de cloreto.	37
Figura 13 – Teor de potássio em função de volume e pH (Planejamento 2 ³).	37
Figura 14 – Teor de potássio em função de temperatura e volume (Planejamento 2 ³).	38
Figura 15 – Teor de potássio em função de temperatura e pH (Planejamento 2 ³).	38
Figura 16 – Gráfico de Pareto para teor de potássio.	39
Figura 17 – Teor de cloreto em função de volume e pH (Planejamento 2 ²).	40
Figura 18 – Gráfico de Pareto para teor de cloreto.	41
Figura 19 – Gráficos de superfície de resposta 2D e 3D para teor de potássio.	42
Figura 20 – Gráfico de Pareto para teor de potássio.	42
Figura 21 – Modelo de Page e dados experimentais da concentração de (A) cloreto e (B) potássio em função do tempo.	45
Figura 22 – Modelo de Hixson-Crowell e dados experimentais da concentração de (A) cloreto e (B) potássio em função do tempo.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Modelos Empíricos utilizados em cinética de dissolução.	21
Tabela 2 – Matriz do planejamento fatorial completo 2^3	26
Tabela 3 – Matriz do segundo planejamento fatorial completo 2^3	27
Tabela 4 – Parâmetros de ajuste.	44

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1	PROCESSO DE PRODUÇÃO DA CELULOSE	14
3.2	CICLO DE RECUPERAÇÃO	15
3.2.1	Caustificação	15
3.2.2	Combustão do licor preto	16
3.3	FORMAÇÃO DA INCRUSTAÇÃO (<i>STICKY</i>)	18
3.3.1	Formas utilizadas para remoção do <i>sticky</i>	19
3.4	TRATAMENTO DE EFLUENTES DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DA CELULOSE	20
3.5	ESTUDO CINÉTICO	21
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	AMOSTRAGEM	25
4.2	OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA	26
4.3	DISSOLUÇÕES	27
4.4	DETERMINAÇÃO DE CLORETO E POTÁSSIO	30
4.4.1	Determinação de Cloreto	30
4.4.2	Determinação de Potássio	30
4.5	CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO	31
4.6	AJUSTE DO MODELO	32
4.7	TESTE DE SATURAÇÃO DA SOLUÇÃO	32
5	RESULTADOS	33
5.1	TESTE DE SATURAÇÃO	41
5.2	VERIFICAÇÃO DE MUDANÇA DE pH NAS SOLUÇÕES	41
5.3	CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO	42
6	CONCLUSÃO	45
	REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios para as indústrias químicas é reduzir os custos e os impactos ambientais. Na produção de celulose pelo processo *Kraft*, é introduzida a recuperação química que permite a reutilização dos produtos químicos como a soda cáustica (NaOH) e o sulfato de sódio (Na₂S) usados no cozimento da madeira (AMARAL, 2008).

O processo de produção da celulose se inicia no campo, em que se é extraída a matéria-prima, a madeira. Depois de descarregadas e cortadas ao meio, as toras de madeira são processadas em descascadores de tambor rotativo e nos picadores, onde são transformadas em cavacos. Nos digestores, os cavacos são submetidos ao cozimento, uma ação química com o licor branco, que visa dissociar a lignina existente entre a fibra e a madeira, liberando a celulose industrial. Após a reação, a celulose ainda não branqueada segue para depuração e branqueamento, e a lignina dissolvida forma um solução rica em matéria orgânica e inorgânica de aspecto escuro, que recebe o nome de licor preto fraco (MENESES, 2005).

O licor preto fraco passa por um processo de concentração em um sistema de evaporadores. Na saída do último evaporador, o licor preto atinge uma concentração de aproximadamente 75% de sólidos, tornando-o viável para ser levado ao processo de recuperação (ANDREUCETTI, 2010).

O processo de recuperação *Kraft* é considerado o processo mais importante da indústria de celulose, pois o licor preto forte pode ser recuperado a licor branco, fazendo com que seja possível reutilizá-lo no digestor como reagente. Além disso, a queima do licor forte concentrado promove geração energética para indústria, o que o torna um processo economicamente viável (CASTRO, 2009).

A queima do licor preto forte gera vapor de alta pressão, isso se deve ao alto teor de matéria orgânica presente. Esse vapor é enviado a um gerador, onde a produção de energia elétrica é realizada (ANDREUCETTI, 2010).

Na caldeira de recuperação, ocorre uma variedade de reações paralelas na queima da matéria orgânica, resultando na formação de partículas secas de licor preto e cinzas químicas, que são arrastadas pelo próprio gás gerado pela combustão para fora da fornalha (ADAMS et al., 1997). Estes elementos não processáveis são prejudiciais ao processo, pois o acúmulo desses resíduos pode desencadear

distúrbios operacionais, tais como entupimentos de saídas, incrustações em tubulações de trocadores de calor e corrosão (EMUNDS et al., 2006).

As corrosões mais severas são causadas, principalmente, por deposição rica em cloreto e potássio nos tubos dos superaquecedores, onde o efeito de obstrução é mais acentuado (HAMAGUCHI e VAKKILAINEN, 2010). Segundo Emunds et al. (2006), as incrustações são variadas, podendo adquirir formato e composição diferentes, já que no ambiente externo da caldeira, onde ocorre a queima direta do licor negro, há uma grande variação de temperatura e pressão desde a fornalha até a região de superaquecedores. Isto promove alterações nas características do incrustante tais como aderência, teor de sais e umidade.

O *sticky* é uma incrustação específica dos superaquecedores, que apresenta uma alta capacidade de aderência e se destaca pela maior composição de cloreto e potássio, o que afeta diretamente a troca de calor do equipamento, gerando perda de eficiência do mesmo (EMUNDS et al., 2006).

A dissolução é um mecanismo muito utilizado para conhecer substâncias, principalmente para avaliar o comportamento de um solvente atuando sobre ela. O ensaio de dissolução é um teste físico de natureza destrutiva, na qual o sólido disperso/suspenso passa para a forma solúvel a partir da forma intacta ou de seus fragmentos. Os testes são muito reconhecidos para avaliação dos impactos que certas mudanças (equipamento, local de trabalho, variáveis físico-químicas) podem ter sobre o produto (MARCOLONGO, 2003).

Os efluentes de uma indústria de celulose branqueada são grandes problemas devido ao alto custo com reagentes e tratamentos específicos para atingir as normas da legislação ambiental. A quantidade de água utilizada nos processos químicos de polpação *Kraft*, e ainda de procedimentos de limpeza de equipamentos, trazem uma responsabilidade maior. Assim, procurar meios alternativos que amenizem gastos envolvendo a parte de tratamento é uma realidade mais próxima para as indústrias do ramo (MATIAS, 2010).

Um dos resultados esperados com o estudo da dissolução de material incrustante é apresentar para a indústria de papel e celulose uma possibilidade economicamente viável de manutenção das caldeiras.

Tendo em vista a problemática das indústrias de celulose com o *sticky*, este trabalho propõe um estudo da solubilidade, bem como a modelagem da cinética da dissolução dessa incrustação. A modelagem permite uma representação por meio de

uma equação matemática, descrevendo características do processo de uma forma precisa. O estudo cinético da dissolução é uma das formas de avaliar o comportamento dos principais causadores da incrustação *sticky* (cloreto e potássio) no solvente estudado, determinando assim modelos de ajustes que se adequem aos dados experimentais.

2 OBJETIVOS

Propor uma estratégia para a dissolução do *sticky*, visando facilitar o processo de limpeza das caldeiras e, conseqüentemente, aumentar a eficiência do equipamento.

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter uma solução capaz de solubilizar o *sticky*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Determinar no *sticky* a concentração de cloreto por titulação e a concentração de potássio por fotometria;
- b) Avaliar a dissolução do *sticky* em função do pH;
- c) Fazer uso de análise multivariada para avaliar concentração e volume da solução, tempo de residência e temperatura para a determinação da melhor condição de dissolução do incrustante;
- d) Estudar a cinética de dissolução após a escolha da melhor solução de dissolução do *sticky*.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

De acordo com Costa (2018), o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de celulose e tudo indica que, nos próximos anos, essa produtividade vai aumentar, isso deve-se ao baixo valor de oferta e a grande demanda, abrindo assim novas portas para investidores.

Segundo o site de notícias da Segs, as empresas localizadas no Brasil têm um grande potencial para se tornarem a principal fonte de crescimento na cadeia de valor de papel e celulose apoiadas pela disponibilidade, produtividade e logística florestal o que também serve de vitrine para o mercado externo (COUTO, 2019).

3.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DA CELULOSE

A polpação de *Kraft*, ou processo *Kraft*, é a operação química mais importante deste segmento industrial, em que as fibras da celulose são extraídas da madeira com o uso dos produtos químicos. As fábricas de celulose tipicamente utilizam madeira descascada e cortada em microplaquetas (cavacos). Na primeira etapa do processo, os cavacos de madeira são enviados para um digestor, onde são misturados com licor branco. O licor branco é uma solução aquosa composta principalmente de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) (SATURNINO, 2012).

Após o cozimento, as fibras de celulose são separadas do líquido e lavadas para fazer a polpa. O líquido obtido após a separação da polpa é conhecido como o licor preto. O licor preto contém duas frações: a orgânica e a inorgânica. A fração orgânica é uma mistura de lignina, hemicelulose e outros materiais dissolvidos a partir de madeira, enquanto a fração inorgânica é composta principalmente de produtos químicos residuais do cozimento (SATURNINO, 2012).

As fibras de celulose, separadas do licor preto, passam por um processo de depuração para se fazer a separação das impurezas da madeira e dos pedaços de cavacos que não foram devidamente cozidos. Esse resíduo é destinado à caldeira de biomassa, onde é queimado para gerar energia. A polpa marrom (celulose não branqueada) segue para o processo de deslignificação e alvejamento (branqueamento da polpa) (COSTA et al., 2006).

A polpa, agora branqueada, porém com alto teor de umidade, segue para um processo de secagem e enfardamento, em que ocorre uma alta eliminação de água

da celulose. Em seguida, são cortadas para serem embaladas em fardos e prontas para destinação de vendas (SOUZA-JR. et al., 2008).

3.2 CICLO DE RECUPERAÇÃO

A fim de tornar a celulose *Kraft* economicamente viável, os produtos químicos para cozinhar a madeira têm de ser recuperados, o que é realizado pelo processo de recuperação química (AMARAL, 2008). Esta operação se subdivide em duas partes: a primeira envolve a combustão do licor preto, que remove a porção orgânica do licor. A segunda parte do processo de recuperação é a caustificação dos produtos químicos inorgânicos produzidos após a combustão do licor (MENESES, 2005; SATURNINO, 2012).

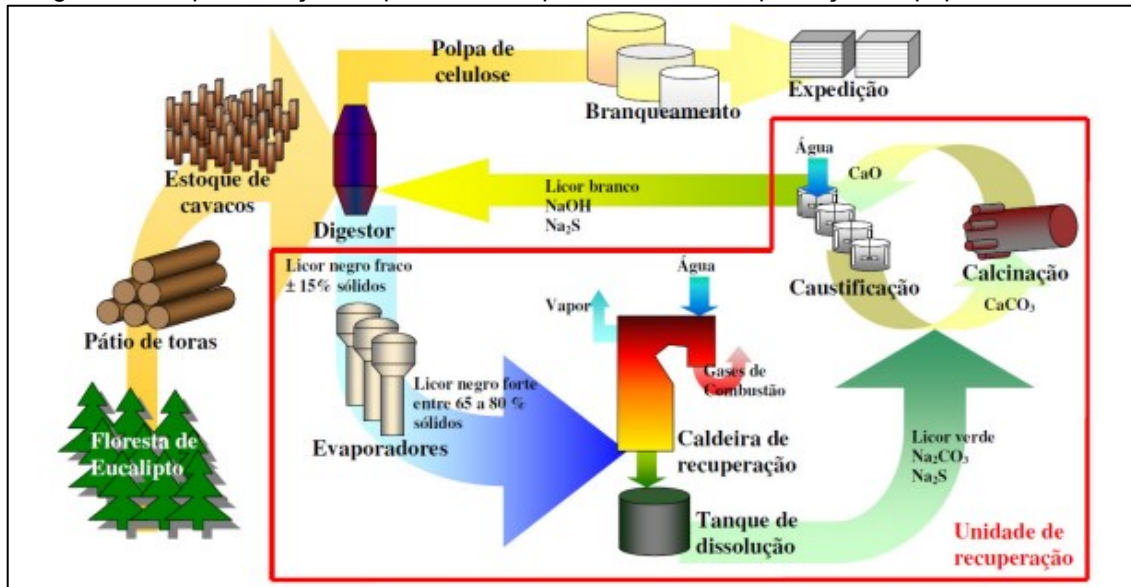
O licor preto, que é composto por matéria orgânica (da madeira) e por matéria inorgânica (produtos químicos do cozimento), passa por um processo de evaporação (ou secagem) que fará a concentração deste licor, visando atingir um teor de 75% de sólidos. Com isso, sua capacidade de combustão é aumentada sendo utilizado no processo de recuperação na caldeira, produzindo mais capacidade para geração de energia no equipamento (MENESES, 2005; PINHEIRO, 2011; FERREIRA, 2013).

Na combustão do licor preto concentrado, a matéria orgânica é usada para a produção de vapor, enquanto a matéria inorgânica forma o *smelt* composto essencialmente de sulfeto de sódio e carbonato de sódio. O *smelt* é levado ao tanque de dissolução que contém licor branco fraco que, juntos, formam o licor verde. Esse último é encaminhado ao processo de caustificação (RIBEIRO et al., 2010).

3.2.1 Caustificação

Segundo Reis (2014), a caustificação é uma reação química entre o licor verde com a cal (óxido de cálcio), para produzir o licor de cozimento (solução hidróxido de sódio e sulfeto de sódio). Durante a caustificação é gerado o carbonato de cálcio (lama de cal). Assim, é necessário fazer a separação desse resíduo através de filtração, que fará a separação da lama e do licor branco. A lama de cal é encaminhada para um forno à base de gás natural que, após a queima, gera o óxido de cálcio, que volta ser utilizado no ciclo do cal (REIS et al., 2012). O desenho esquematizado do processo *Kraft* pode ser visualizado na Figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática do processo *Kraft* de produção de papel e celulose.



Fonte: FERREIRA (2013).

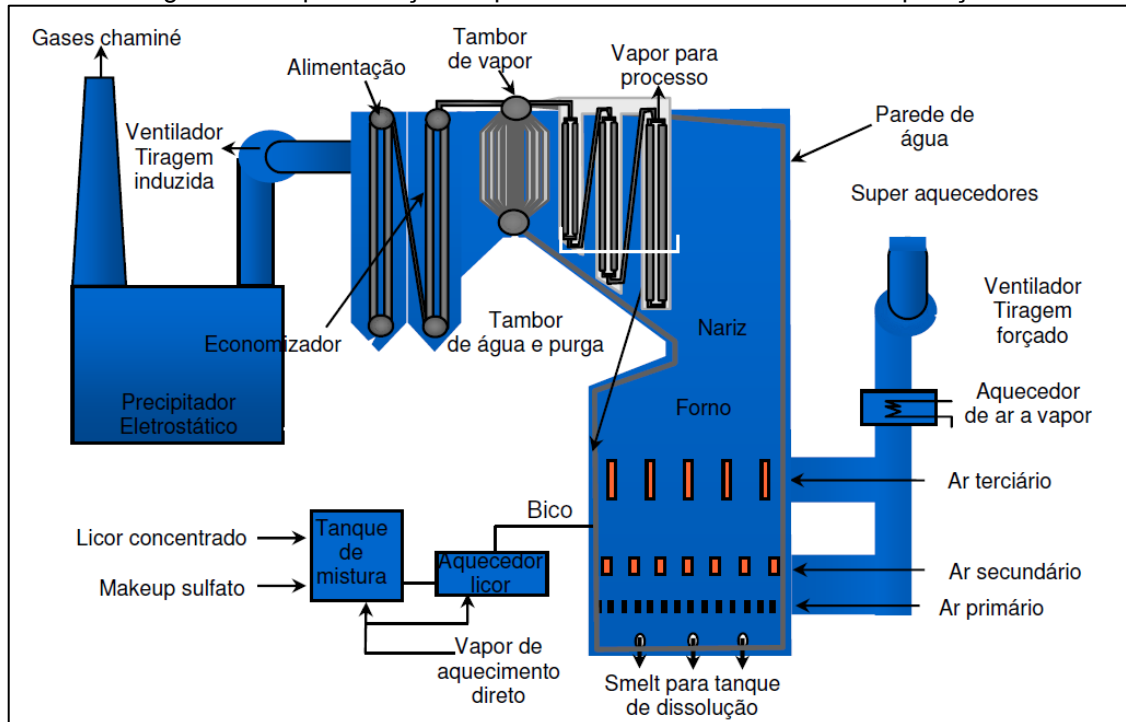
3.2.2 Combustão do licor preto

Quando as gotículas (*spray*) de licor são inseridas na caldeira, na região ao redor da pulverização já ocorre o processo de secagem do combustível. Já a queima é vinculada pelo tamanho das gotículas.

Gotas grandes de licor preto apresentam um maior teor de água e, por isso, umedecem o leito carbonizado e geram pequenas explosões que podem prejudicar a estabilidade do escoamento de gases de combustão da fornalha (SATURNINO, 2012). Em contrapartida, gotas menores passam rapidamente pelas etapas de combustão e são facilmente arrastadas para cima, não volatilizando na região inferior da fornalha, podendo, assim, prejudicar a recuperação dos compostos inorgânicos e favorecer a formação de incrustações nos superaquecedores (CAMPOS, 2009; RIBEIRO et al., 2010; FERREIRA, 2013).

O ar de combustão para a queima do licor preto é dividido, visando condicionar um ambiente oxidante para a queima da matéria orgânica presente no licor, promover um ambiente redutor e reduzir a parte inorgânica presente no mesmo (ADAMS et al., 1997; FERREIRA, 2013). A vazão de ar vem da parede da fornalha (RIBEIRO, 2005). A alimentação desse ar é dividida em três ou quatro níveis, sendo esses: primário, secundário, terciário e quaternário (no caso de caldeiras mais modernas) (ADAMS et al., 1997; FERREIRA, 2013). A Figura 2 mostra a posição de cada entrada de ar e os componentes da caldeira na parte interna.

Figura 2 – Representação esquemática de uma caldeira de recuperação



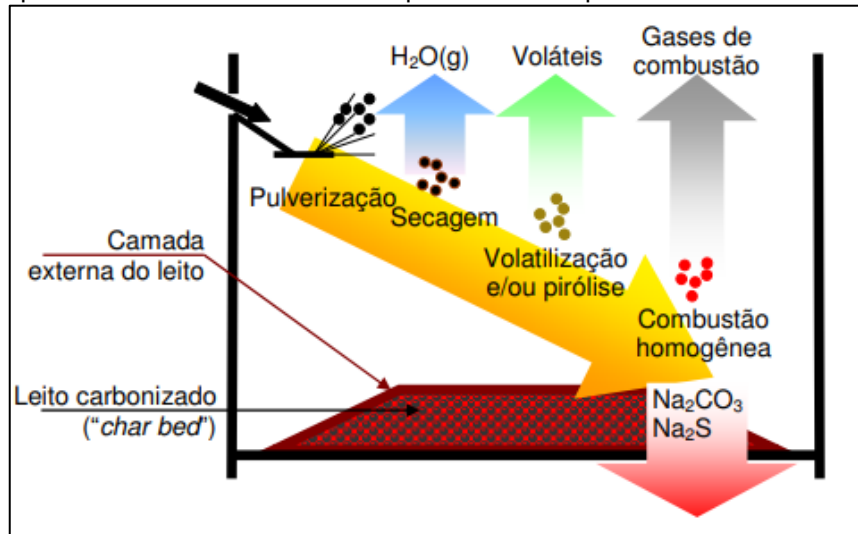
Fonte: ISENMANN (2018).

De acordo com (RIBEIRO et al., 2010), o ar primário é localizado na zona de redução e tem como objetivos: queimar os sólidos que caem sobre a camada, reduzir o sulfato a sulfeto e ajustar a forma e configuração da camada, para obtenção de uma boa eficiência de redução. O ar secundário está presente na zona de secagem e tem como função completar a combustão do licor e dos gases voláteis e auxiliar na secagem do licor. Já o ar terciário, localizado na zona de oxidação, tem como objetivos: completar a combustão dos gases e realizar a selagem na região da fornalha para reduzir as emissões de material particulado.

Após a fase de secagem do licor preto, ocorre a pirólise (Figura 3). É nessa etapa que ocorrem reações irreversíveis de degradação térmica do material orgânico presente no licor (FERREIRA, 2013). A solução é elevada a uma alta temperatura (acima de 200°C), que permitirá a liberação de voláteis e a queima do carbonizado, produzindo gases de combustão e material particulado que podem cair no leito da fornalha, formar depósitos na própria parede da caldeira ou em equipamentos internos da mesma (GREEN e HOUGH, 1992; ISENMANN, 2018).

Os depósitos formados nas regiões dos superaquecedores de um caldeira de recuperação são causadas por impactos de partículas arrastadas pelo próprio gás de combustão de licor preto que não foram devidamente queimadas ou partículas de materiais fundidos parcialmente oxidadas (HAMAGUCHI e VAKKILAINEN, 2010).

Figura 3 – Etapas constituintes envolvidas na queima do licor preto concentrado dentro da fornalha



Fonte: FERREIRA (2013).

A ineficiência da combustão do licor negro leva a formação de incrustações na região dos superaquecedores, localizados na parte superior da caldeira de recuperação (lado direito da Figura 2) (HAMAGUCHI e VAKKILAINEN, 2010). Essas partículas apresentam composições variadas, influenciadas por fatores como: tipo da madeira, reagentes utilizados no digestor, variáveis de operação controladas no processo e concentração do licor (GREEN e HOUGH, 1992; EMUNDS et al., 2006).

Segundo Hamaguchi e Vakkilainen (2010), os elementos não processáveis mais comuns são sódio, potássio, cloreto e enxofre (Na, K, Cl e S). Na região superior na caldeira, essa composição pode variar muito dependendo do gradiente de temperatura. Porém, especificamente na região de superaquecedores, cloreto e potássio são mais presentes (EMUNDS et al., 2006). O acúmulo de cloreto e potássio na região formam incrustações de aspecto pegajoso (*sticky*) (GREEN e HOUGH, 1992).

3.3 FORMAÇÃO DA INCRUSTAÇÃO (STICKY)

A formação do *sticky* origina-se pela presença de sódio, cloro e potássio juntamente ao enxofre na caldeira de recuperação. Entretanto, dentre os elementos não-processáveis, serão relatados somente o cloro e potássio, já que o sódio e o enxofre são essenciais para a recuperação *Kraft*.

3.3.1 Formas utilizadas para remoção do *sticky*

Caldeiras modernas apresentam sopradores de fuligem que têm a capacidade de remover parcialmente as aderências causadas por este tipo de incrustação. Porém, este processo não é totalmente eficaz, uma vez que o vapor gerado pelos sopradores não tem força suficiente para remover por completo os depósitos (ADAMS et al., 1997).

A casca de madeira apresenta uma boa quantidade de cloreto e potássio, principais componentes do *sticky*. Assim, segundo Milanez (2007), uma melhor eficiência no descascamento da madeira vinda da área florestal já seria capaz de reduzir as concentrações dos mesmos no licor preto, trazendo resultados positivos contra a formação destes depósitos.

Um método também estudado para a remoção de cloro e potássio é o usado por Moreira (2006): a lixiviação ácida dos cavacos antes de entrar no digestor para realizar o cozimento *Kraft*. O autor afirma que este processo diminui significativamente a presença dos elementos cloro e potássio, não gerando prejuízos ao rendimento do cozimento dos cavacos e nem aos processos subsequentes de branqueamento e recuperação química.

Embora estes processos diminuam as concentrações de cloreto e de potássio no licor preto, nem o melhor descascamento da madeira e nem a lixiviação ácida dos cavacos é capaz de inibir a formação do *sticky* nos superaquecedores. Desta maneira, alguns métodos têm sido usados para a remoção do incrustante.

O hidrojateamento é uma forma de remoção da incrustação nas regiões internas da caldeira de recuperação. Um jato de água a altíssima pressão, em contato com os depósitos, consegue remover grande parcela dos depósitos, principalmente os de formatos maiores. Para as partículas acumuladas de tamanhos menores é feita uma raspagem manual (ARAUJO e SILVA, 2016).

O choque térmico, segundo Adams et al. (1997), é outra forma de remoção das incrustações. Em geral, todo equipamento é submetido à parada, interrompendo o fluxo de licor preto, permitindo assim o arrefecimento dos depósitos. O choque de temperatura faz com que os depósitos se contraíam e quebrem, impedindo assim a aderência direta nas paredes e tubulações da caldeira.

A dissolução é uma das opções de remoção do *sticky*. Esta técnica é uma das mais utilizadas nos setores farmacêutico e alimentício para conhecimento do material

presente. Nas indústrias farmacêuticas, a dissolução é utilizada para avaliar as etapas de produção e garantir a qualidade do produto (LANZANOVA, 2007). Testes de dissolução são usados com frequência para identificar possíveis pontos críticos na produção, propondo escolher diferentes formulações, otimizá-las e fazer avaliações de riscos (MARCOLONGO, 2003).

3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DA CELULOSE

Uma das principais preocupações das indústrias do ramo celulose são os seus efluentes que são grandes fontes de poluições das águas. Em geral, na entrada para o sistema físico-químico do tratamento de efluente, é adicionada uma solução alcalinizante para ajuste do pH, que deve permanecer em um valor entre 8,0 e 10,0, dados que variam de indústria para indústria. Após essa adição, é acrescentada uma solução floculante, reduzindo o pH para um valor entre 6,5 e 7,5, em seguida um polímero auxiliar de coagulação (CABALLERO, 1999) (FLORES, 1998).

De fato, tratar um efluente oriundo de variados processos da planta industrial de celulose exige, além do custo com o tratamento em si, o custo com os reagentes para fazer alcalinização do efluente. As incrustações, em geral, são descartadas através da sua solubilização no próprio efluente da fábrica ou pela sua diluição no licor preto que, geralmente, é o que acontece com as cinzas geradas nos precipitadores eletrostáticos, porém, essa última não é uma alternativa muito considerável uma vez que as incrustações formadas são ricas em enxofre que acumulam no circuito (HAMAGUCHI e VAKKILAINEN, 2010).

Este trabalho propôs desenvolver uma alternativa para remoção de *sticky* na caldeira: uma solução capaz de dissolver essa incrustação, avaliando a capacidade de dissolução dos principais elementos causadores da mesma (cloreto e potássio) em soluções variadas. A solução foi estudada visando também o seu uso como uma alternativa econômica, uma vez que pode ser reutilizada e ainda usada como um alcalinizante do efluente.

3.5 ESTUDO CINÉTICO

Um modelo cinético também foi usado, visando descrever o comportamento da dissolução do incrustante na solução desenvolvida. Para isso, utilizou-se a modelagem matemática que pode ser definida como um conjunto de equações que buscam descrever com precisão a realidade de um processo industrial (CASTIGLIONI et al., 2013).

Os modelos que podem ser utilizados em problemas de engenharia são classificados como modelos empíricos ou fenomenológicos. Os modelos fenomenológicos são os que buscam descrever os fenômenos principais envolvidos no processo usando-se, para isso, os princípios básicos de conservação de massa, energia e quantidade de movimento, equações constitutivas, condições iniciais e de contorno (MARTINAZZO et al., 2007).

Já os modelos empíricos consistem em analisar os dados experimentais, fazendo-se suposições na forma de conjunto de equações ou mesmo através de explicações intuitivas, que poderão ser usadas como um modelo matemático para a descrição de dados de uma forma conveniente (SONDRÉ, 2007).

A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de modelos frequentemente utilizados para processos envolvendo cinética de dissolução.

Tabela 1 – Modelos Empíricos utilizados em cinética de dissolução.

Modelo	Equação
Weibull	$m = 1 - \exp \frac{-(t - T_i)^b}{a}$
Korsmeyer–Peppas	$\frac{Mt}{M_\infty} = a * t^n$
Hixson-Crowell	$W = V * C_s (1 - e^{-k*t})$
Hopfenberg	$\frac{Mt}{M_\infty} = 1 - \left(1 - \frac{k*t}{C*a}\right)$

Fonte: Adaptado (COSTA, et.al 2001).

Quando (Modelo – Weibull): m (g) – Fração de massa acumulada, t (min) – Instante de tempo, T_i (min) – Tempo inicial, antes de começar a dissolução, A (min) – Tempo de escala processo e B – Parâmetro de caracterização da curva de ajuste, em

que $b = 1$ para curva exponencial; $b > 1$ para um senoidal; e para $b < 1$ uma curva parabólica.

Quando (Modelo – Hixson-Crowell): W (g) – quantidade de soluto no presente tempo t , k (min^{-1}) – constante, C_s (g/L) – Concentração equilíbrio e V (L) – volume de dissolução.

Quando (Modelos Hopfenberg e Korsmeyer–Peppas): $\frac{Mt}{M_\infty}$ – Fração de liberação do fármaco e a – constante incorporando a relação estrutural.

Os modelos utilizados para esse trabalho foram os modelos de Page e o modelo de Hixson-Crowell (presente na Tabela 1). A utilização do primeiro modelo se deu porque o modelo foi utilizado em vários estudos envolvendo cinética e obteve-se bons ajustes aos dados experimentais com aplicações a dados do processo de secagem. Sigmal et al., 2004 utilizaram o modelo de Page em estudos envolvendo a cinética de secagem do kiwi, fazendo simulações para temperaturas na faixa de 30 a 90°C e o modelo de Page conseguiu simular perfeitamente os dados experimentais. Menezes (2013) fez um estudo da análise cinética de secagem do bagaço de maracujá utilizando vários ajustes matemáticos. Por meio dos resultados foi verificado que o modelo de Page foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de secagem com base nos maiores valores do R^2 .

Por se tratar de um modelo empírico, puramente matemático, o modelo de Page não está restrito a aplicações em processos de secagem. Assim, há a possibilidade de aplicá-lo em processos envolvendo a dissolução de um incrustante.

A escolha do modelo de Hixson-Crowell foi baseada em estudos envolvendo a dissolução de fármacos. Rodrigues (2013) fez uma avaliação das formas farmacêuticas de liberação prolongada do antiretroviral zidovudina (AZT), buscando um estudo cinético da dissolução do AZT, utilizando três modelos frequentemente usados em processos de dissolução: Weibull, Hixson-Crowell e Higuchi. O modelo matemático de Hixson-Crowell foi o que melhor descreveu o perfil cinético da dissolução dos comprimidos matriciais.

Segundo Costa et.al (2001) a equação de Hixson-Crowell pode ser aplicada em quase todos os tipos de curva de dissolução. Os trabalhos de Goldsmith et al. (1978), Romero et al., (1991); Vudathala e Rogers (1992) são exemplos de estudos envolvendo a aplicação do modelo de Hixson-Crowell.

Como o modelo de Hixson-Crowell é um modelo que foi deduzido a partir de uma fundamentação cinética, este pode apresentar algumas deficiências (COSTA, et.al 2001).

Noyes-Whitney (1897) parte do princípio fenomenológico utilizando o princípio de difusão de massa em processos de absorção e eliminação de remédios, e propõe que o fenômeno de dissolução de uma partícula pode ser definido como:

$$\frac{dC}{dt} = K(C_s - C) \quad (1)$$

Quando, C (g/L) – Concentração soluto no tempo t, C_s (g/L) – Concentração de equilíbrio e K – Constante de proporcionalidade.

Brunner et al. (1900) incorporou a área da partícula na constante obtendo, assim, uma nova constante K₁.

$$\frac{dC}{dt} = K_1 * S(C_s - C) \quad (2)$$

Hixson e Crowell fizeram uma adaptação do modelo anteposto por Noyes, para ser utilizado em uma dissolução de um fármaco e o definiram que:

$$W = V * C_s (1 - e^{-k*t}) \quad (3)$$

Quando W representa a massa (g) de soluto no tempo t (min), k (min⁻¹) a constante de dissolução, C_s (g/L) a concentração da partícula em equilíbrio e V o volume de líquido dissolvido.

O modelo de Page, geralmente utilizado em processos de cinética de secagem, é definido pela equação 4:

$$C(t) = C_e + (C_i - C_e)\exp(-K * t^n) \quad (4)$$

Quando: C(t) (g) – concentração no instante t, C_e (g) – concentração de equilíbrio da dissolução, C_i (g) – concentração inicial do processo, T (min) – tempo de

secagem (h), k (min^{-1}) – constante cinética (parâmetro a ser ajustado) e n – parâmetro do modelo de Page (parâmetro a ser ajustado).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAGEM

Amostras de incrustação tipo *sticky* foram fornecidas por uma indústria de papel e celulose que terá sua identidade preservada. A imagem a seguir é da amostra de *sticky* (Figura 4).

Figura 4 – Amostra de incrustante *sticky*.



Fonte: Autoria própria (2018).

Antes da dissolução, foi proposto a trituração da amostra de *sticky* utilizando gral e pistilo (Figura 5) e, posteriormente, peneirada na granulometria de 28 mesh. Este procedimento de preparo da amostra foi necessário para garantir que a dissolução ocorresse de maneira uniforme e, desta maneira, a precisão dos resultados.

Figura 5 – Trituração da amostra de *sticky*



Fonte: Autoria própria, (2019).

4.2 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

No processo de dissolução do incrustante, todos os seus componentes passam para a solução. Quanto melhor dissolvido o *sticky* estiver, maior a concentração de seus componentes em solução. Logo, para avaliar a dissolução do *sticky*, acompanhou-se a concentração de potássio e de cloreto em solução

A parte experimental deste estudo deu-se a partir de um primeiro planejamento fatorial completo de ordem 2^3 realizado com o auxílio do *software STATISTICA 7.0 (StatSoft Inc.)*. Este planejamento experimental permitiu a avaliação do comportamento do *sticky* em diferentes pHs, volumes e temperaturas. Sempre tendo como resposta as concentrações de potássio e de cloreto na fase líquida.

Tabela 2 – Matriz do planejamento fatorial completo 2^3

Experimento	Temperatura	pH	Volume
1	20	2	10
2	20	2	50
3	20	12	10
4	20	12	50
5	40	2	10
6	40	2	50
7	40	12	10
8	40	12	50
9	20	7	30
10	40	7	30
11	30	2	30
12	30	12	30
13	30	7	10
14	30	7	50
15	30	7	30
16	30	7	30
17	30	7	30
18	30	7	30

Fonte: Autoria própria (2018).

Conforme a matriz de planejamento, mostrada a seguir (Tabela 2) foi estipulado intervalos para cada uma das variáveis, de forma a obter resultados concebíveis para utilização na indústria, ou seja, em faixas de temperatura e pH praticáveis (pela indústria). A otimização foi feita por meio de um planejamento fatorial completo em dois níveis com inclusão de um ponto central. As variáveis foram a temperatura (20 – 40°C), o pH (2,0 – 12,0) e o volume de solução (10 – 50 mL), e ponto central em quadruplicata, com tempo de dissolução constante.

Um ensaio para obtenção de um tempo constante de dissolução foi realizado e este se mostrou ser de 120 segundos. Este tempo foi praticado em todos os experimentos.

Para a otimização multivariada foi levado em conta a média aritmética de duplicata das concentrações dos analitos (cloreto e potássio) individualmente.

Os resultados do primeiro planejamento (Planejamento 2³) excluíram a temperatura como uma variável significativa, portanto um segundo planejamento fatorial completo (Planejamento 2²) foi proposto.

Para o segundo planejamento, foram realizados experimentos para avaliação das variáveis mais significativas: pH e volume. Então, foi realizada uma nova otimização deste planejamento. Para o pH, o intervalo determinado foi de 2,0 a 12,0 e o de volume foi de 30 a 90 mL.

A Tabela 3 apresenta os novos experimentos a serem realizados, com as variações possíveis para as variáveis a serem analisadas. A otimização, também realizada por meio de um planejamento fatorial completo em dois níveis, com inclusão de um ponto central, foi feita em quadruplicata.

Tabela 3 – Matriz do segundo planejamento fatorial completo 2³

Experimento	pH	Volume
1	2	30
2	12	30
3	2	90
4	12	90
5	7	30
6	7	90
7	2	60
8	12	60
9	7	60
10	7	60
11	7	60
12	7	60

Fonte: Autoria própria (2018).

4.3 DISSOLUÇÕES

Foram preparadas soluções de HCl e NaOH, ambas com 0,05 mol/L de concentração para regular o pH das soluções.

Conforme o planejamento experimental, preparou-se todas as soluções que seriam utilizadas nas 3 faixas de pH (2,0, 7,0, 12,0), em alto volume, já que os experimentos passaram por replicatas e variações de temperatura e volume.

Figura 6 – Soluções preparada em pH 2,0, 7,0 e 12,0.



Fonte: Autoria própria, (2019).

No primeiro dia a ser iniciada a parte experimental, a temperatura estava superior a 30°C, logo, para facilitar o controle da temperatura, foram selecionados, a priori, todos os experimentos a serem realizados na temperatura de 40°C e, para a manutenção da mesma, utilizou-se um banho-maria (Solab, Banho Maria Metabólico) controlado.

Com temperatura fixada em 40°C, selecionou-se todas as soluções de pH 2 com variações de 10 a 50 mL no volume. Posteriormente, o mesmo foi realizado para as variações de volume com os pH 7,0 e 12,0.

O controle da temperatura através do banho-maria não tinha uma precisão tão adequada, uma vez que seu sistema de controle é *on/off*. Logo, foi utilizado um termômetro digital, que era imergido nos béqueres contendo as soluções, para conferir se a temperatura estava condizente com o valor do visor do equipamento.

A agitação das amostras era efetuada com agitador magnético, em uma rotação controlada, com utilização de uma barra magnética proporcional ao tamanho do béquer e durante todo o tempo fixo de dissolução (120 s). Logo após dissolvido o *sticky*, a solução era filtrada para reter qualquer resíduo oriundo daquela amostra selecionada para, em seguida, ter as concentrações de potássio e de cloreto determinadas.

Para realizar o procedimento de dissolução a 30°C, procurou-se verificar também um dia em que a temperatura estava um pouco abaixo desse valor, pois o banho-maria só conseguia controlar temperaturas que estivessem superiores a do ambiente, ou seja, ele não resfriava, somente aquecia.

As dissoluções na temperatura de 20°C foram realizadas no período da manhã, em ambiente climatizado com ar condicionado e com o auxílio de um banho de gelo, que permitia controlar a temperatura.

A confiabilidade para o termostato do banho também não era plausível. Assim, foi utilizado o termômetro digital para conferir qualquer tipo de alteração que houvesse no experimento.

Como o tempo de dissolução das amostras do *sticky* é baixo, percebeu-se que a variação de temperatura quando a amostra começava a dissolver até a sua completa dissolução era praticamente nula.

Antecipadamente a cada dissolução de uma réplica já era preparada uma bancada com provetas e filtros para realização da filtração, já que posteriormente passariam por análises.

Figura 7 – Proveta com filtro para filtração



Fonte: Autoria própria, (2019).

Na Figura 7 é possível observar a presença de impurezas na amostra, as partículas retidas foram descartadas.

4.4 DETERMINAÇÃO DE CLORETO E POTÁSSIO

4.4.1 Determinação de Cloreto

A análise de cloreto nas amostras foi feita pelo Método de *Mohr*, segundo Baccan et al. (2001). Este é um método volumétrico realizado usando-se como titulante uma solução padronizada de nitrato de prata 0,05 mol/L e, como indicador, uma solução de cromato de potássio (Baccan *et al.*, 2001).

No processo de titulação, foi utilizado um suporte com garras para a bureta (50 mL), e Erlenmeyers de 250 mL. A agitação foi feita de forma manual e o gotejamento do titulante era interrompido assim que a solução apresentasse um aspecto vermelho-tijolo.

Para cada titulação foi utilizado um valor fixo de 5 mL da solução de *sticky*. O restante da solução era armazenado em tubos Falcon® para posteriormente ser analisado o teor de potássio.

4.4.2 Determinação de Potássio

A concentração de potássio foi determinada segundo método adaptado de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (3500-K B) (Apha, 1998).

Para fazer a determinação de potássio em cada uma das soluções, foi utilizado o fotômetro de chama (*Analyser*, Modelo 910M), o qual é mostrado na Figura 8. Previamente, o equipamento foi calibrado utilizando uma solução de potássio de 100 mg/L e a pressão ajustada para 14 bar.

Primeiramente foi realizado um ensaio para verificar a capacidade de leitura do equipamento, que indicou rapidamente através da chama amarelada um alto teor de sódio nas soluções, o que já era esperado devido à presença de sulfato de sódio e de hidróxido de sódio como reagentes do processo de cozimento. Assim, foram necessárias diluições, na proporção de 1:100, com água destilada.

Iniciou-se então as leituras das soluções, obtendo-se valores já em concentração (mg/L). Entre cada amostra, o capilar do equipamento era lavado com água destilada até o leitor do equipamento “zerar”.

Figura 8 – Fotômetro de chama (Analyser, Modelo 910M)



Fonte: A autoria própria, (2019).

4.5 CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO

Para estudar a cinética de dissolução das amostras, foram observados os melhores resultados do segundo planejamento, ou seja, a melhor solução para ambas as espécies analisadas separadamente e em conjunto.

Novamente foi realizado um ensaio para verificar o tempo de dissolução aproximado para 5 g de amostra de *sticky*. Fixou-se, então, o estudo cinético em um intervalo de tempo de 10 minutos, com coletas a cada minuto para obtenção de 10 pontos de análise.

A dissolução foi realizada com auxílio de agitador magnético com rotação fixa e, a cada coleta, utilizando-se uma micropipeta de 10 mL, a solução coletada era filtrada para posterior análise. Todo processo foi realizado em constância, assim, previamente foi montada uma bancada com 10 provetas e 10 filtros de papel para receber as soluções da cada coleta em determinado tempo.

Para cada titulação, para a determinação de cloretos, foi utilizado o volume de 5 mL de amostra e os 5 mL restantes eram armazenados em tubos Falcon® para posterior determinação de potássio. Todas as três melhores dissoluções, classificadas como “Ótimo para Potássio”, “Ótimo para Cloreto” e “Ótimo para Potássio e Cloreto”, foram analisadas em duplicata.

4.6 AJUSTE DO MODELO

A partir dos dados experimentais obtidos em laboratório, foi feito um ajuste de um modelo matemático aos dados de concentração de Potássio e de Cloreto em função do tempo.

Foram utilizados os modelos de Page e Hixson-Crowell. O *software* utilizado para os ajustes foi o Matlab®.

Para comparação do modelo com os dados experimentais, foi realizada uma comparação das inferências estatísticas calculadas pelo *software* Matlab®. Assim, o coeficiente de determinação obtido nos ajustes.

O ajuste dos parâmetros do modelo foi realizado pelo método de Levenberg-Marquardt (LEVENBERG, 1944; MARQUARDT, 1963), por meio de regressão não linear, a fim de se minimizar a função objetivo quadrática. A função objetivo é definida pela Equação 5.

$$\emptyset = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (X_{calc}^i - X_{exp}^i)^2 \quad (5)$$

Sendo \emptyset a função objetivo, X_{calc} os valores de concentração calculados pelo modelo e X_{exp} os valores de concentração de Potássio ou Cloreto obtidos experimentalmente.

4.7 TESTE DE SATURAÇÃO DA SOLUÇÃO

Após o estudo cinético, procurou-se avaliar a quantidade máxima que a solução “Ótima para Cloreto e Potássio” conseguiria dissolver de amostra de *sticky*.

Selecionou-se um volume de 300 mL de solução e, para cada dissolução de amostra, era acrescentado mais massa, até o atingir um limite máximo de saturação. Iniciou-se com massa de *sticky* de aproximadamente 5 g, que foi acrescida até atingir a saturação. Foram realizadas medições de pH do início, meio e fim do processo de saturação da amostra.

5 RESULTADOS

Para obtenção do tempo constante, foi realizado um teste de ensaio em que 5 g de amostra do incrustante foi estabelecido para a dissolução. A solução com características do ponto central do primeiro planejamento (Planejamento 2³), determinou um tempo de 120 segundos.

Como resultado de cada um dos experimentos realizados a partir do primeiro planejamento experimental, foi obtida a quantidade de cloreto em percentual de massa que foi calculada utilizando a Equação 6.

$$Cl^{-}(\%) = \frac{A \times M \times m_{eq} \times Fc}{Peso \ da \ amostra} \times 100 \quad (6)$$

Quando: A = Volume gasto de AgNO₃ na titulação, M = Molaridade do AgNO₃ (0,05 mol/L), M_{eq} = Massa equivalente do cloro (0,0355 kg) e Fc = Fator de correção da solução de AgNO₃.

Baseando-se nos resultados, foi possível avaliar como cada variável (pH, temperatura e volume de solução) influencia na obtenção de uma maior quantidade de cloreto, ou seja, como cada variável influencia na dissolução do *sticky*. Essa avaliação foi feita através de gráficos de Pareto e das curvas de superfícies de resposta (2D e 3D) gerados com o *software STATISTICA 7.0*.

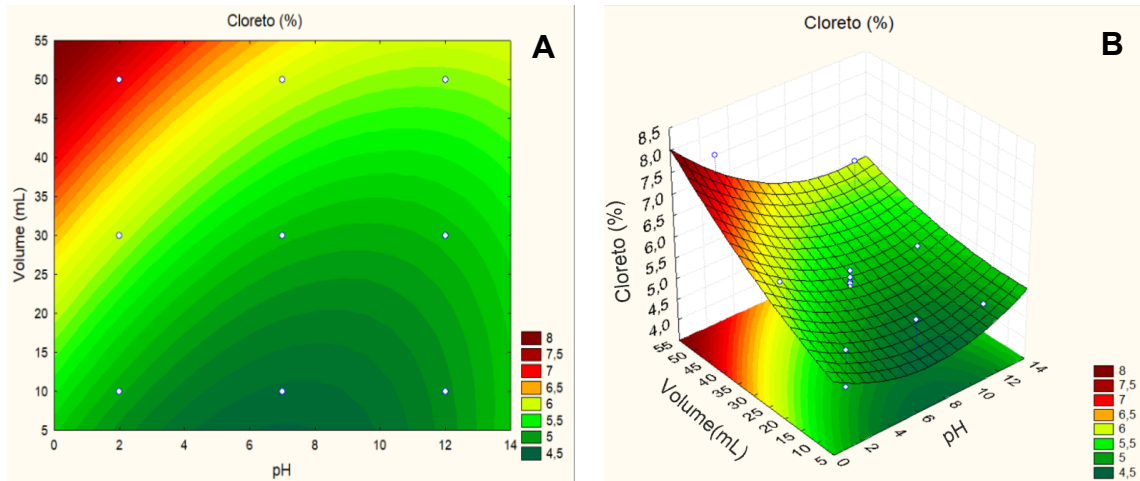
Nas curvas de níveis de superfícies de respostas é possível identificar, através das marcações de cores, os pontos ótimos para cada variável, que são as regiões de rendimento máximo – maior dissolução.

Na Figura 9A e 9B a seguir estão mostradas as duas curvas de níveis das superfícies de resposta para o teor de cloreto. A figura 9A relaciona as variáveis Volume e pH, nos intervalos 10 a 50 mL e 2,0 – 12,0, respectivamente. Nota-se que através da Figura 9B para um volume da solução superior a 40 mL e uma faixa de pH de 0,0 a 3,0, é possível atingir teores superiores a 7% de cloreto na solução.

A Figura 10A correlaciona as variáveis temperatura e pH nas faixas 20 – 40°C e 2,0 – 12,0, respectivamente. Percebe-se que a temperatura tem praticamente insignificância para obtenção de pontos otimizados quando o pH está abaixo de 3,0. Pode-se prever também que através da curva de superfície em 3D (Figura 10B), ao elevar a temperatura a níveis superiores a 40°C, obtém-se uma tendência a um ponto ótimo se soluções com pH superior a 13,0 forem usadas. Porém, estas condições não

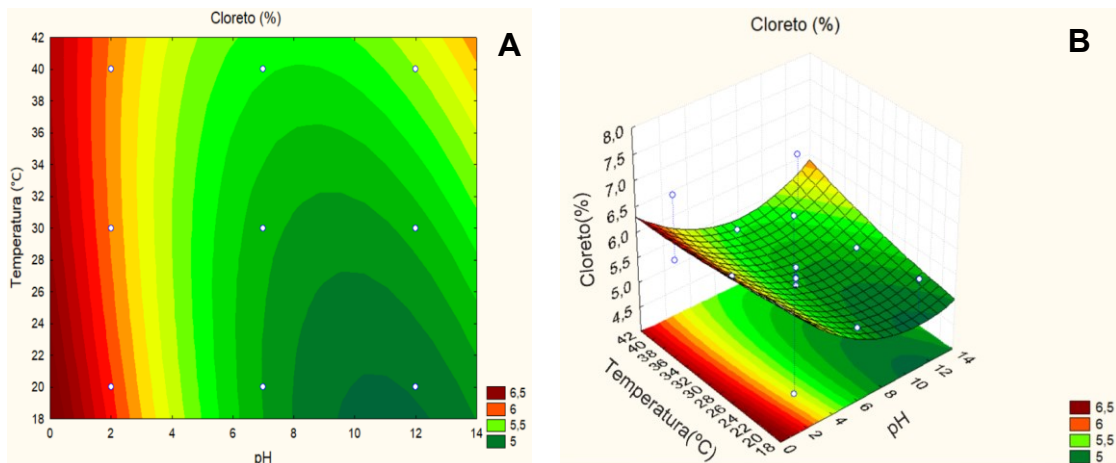
são interessantes quando tratadas a nível industrial, uma vez que alcalinizar uma solução para $\text{pH} > 13,0$ exige um alto custo com reagentes.

Figura 9 – Teor de cloreto em função de volume e pH (Planejamento 2³).



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 10 – Teor de cloreto em função de temperatura e pH (Planejamento 2³).

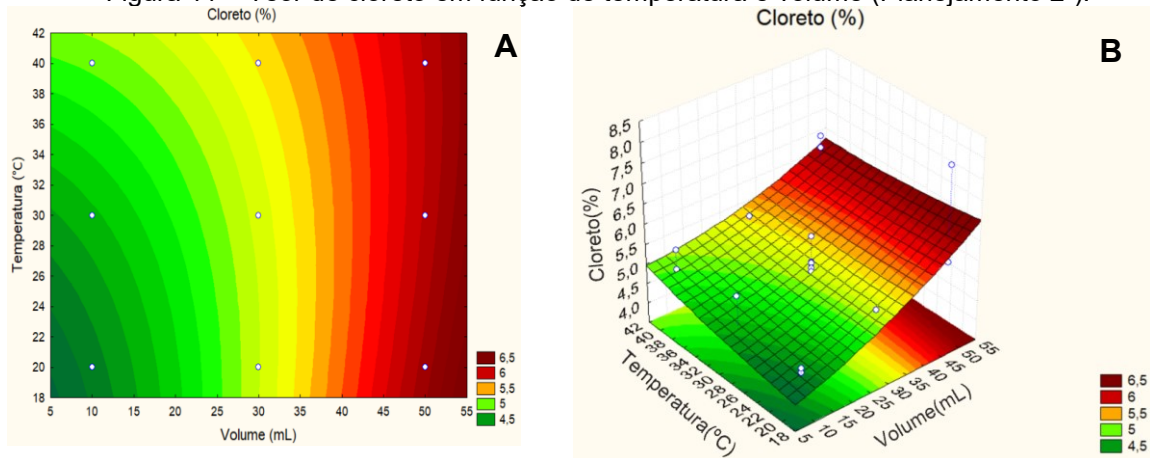


Fonte: Autoria própria (2019).

Já a Figura 11A e 11B correlaciona as variáveis temperatura e volume nas faixas 20 – 40°C e 10 – 50 mL, respectivamente. Nota-se que que a temperatura também é insignificante na dissolução quando são utilizados volumes superiores a 40 mL. O fato de a temperatura ser uma variável insignificante é vantajoso para a indústria, uma vez que a solução será utilizada dentro de um equipamento com alto nível de oscilação térmica, a caldeira de recuperação. Mesmo com a caldeira inativa, existiria, ainda que menor, uma variação de temperatura considerável, o que também influenciaria na sua estabilização. Definiu-se, então, que a melhor condição para

obtenção de cloreto dissolvido, está presente em volume superior que 30 mL e pH na faixa de 0,0 – 3,0.

Figura 11 – Teor de cloreto em função de temperatura e volume (Planejamento 2³).

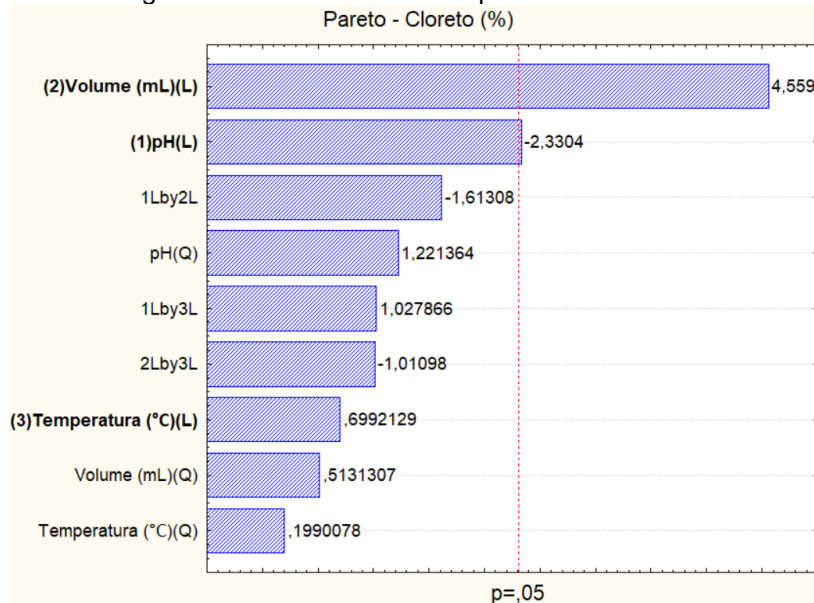


Fonte: Autoria própria (2019).

Com o gráfico de Pareto, é possível fazer uma avaliação do nível de significância das três variáveis priorizando aquela(s) que trará(ão) o melhor resultado em um nível de confiança de 95%.

A Figura 12 apresenta essa correlação, mostrando que para a dissolução do *sticky*, quando tratada em termos de teor de cloreto, o volume é a variável que mais influencia. O pH tem pequena ou quase nula contribuição e a temperatura é insignificante.

Figura 12 – Gráfico de Pareto para teor de cloreto.

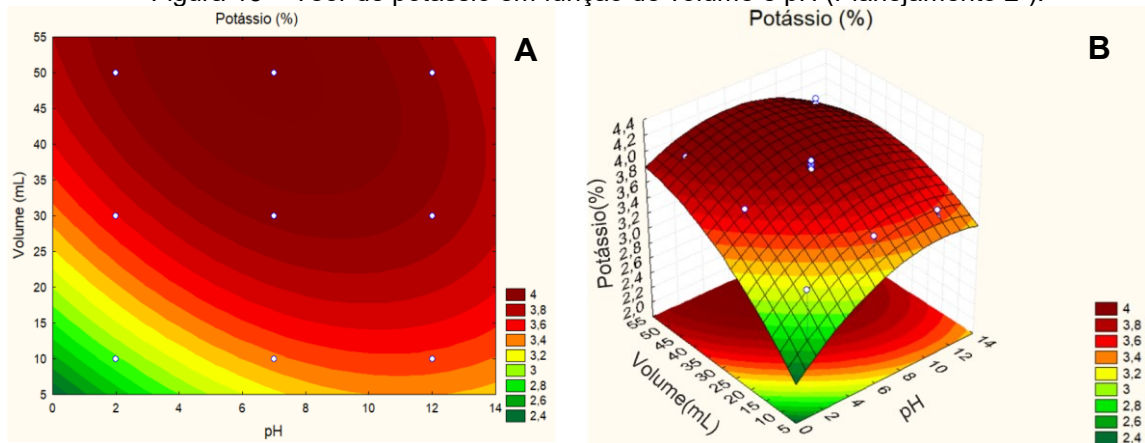


Fonte: Autoria própria (2019).

Assim como para o cloreto, também foi feita uma avaliação que mostrasse a melhor solução que permitia obter as maiores quantidades em massa de potássio. As mesmas três variáveis (pH, volume de solução e temperatura), nos mesmos níveis, foram utilizadas.

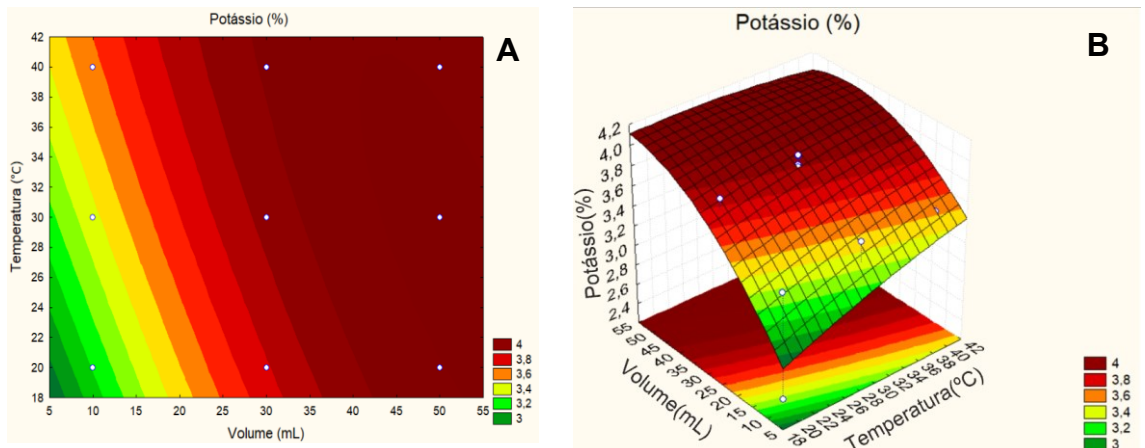
As curvas de resposta (2D e 3D), mostram que maiores concentrações de potássio, ao contrário do que foi avaliado para cloreto, são obtidas quando os valores de pH são superiores a 8,0 considerando o volume de solução (Figura 13A).

Figura 13 – Teor de potássio em função de volume e pH (Planejamento 2³).



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 14 – Teor de potássio em função de temperatura e volume (Planejamento 2³).



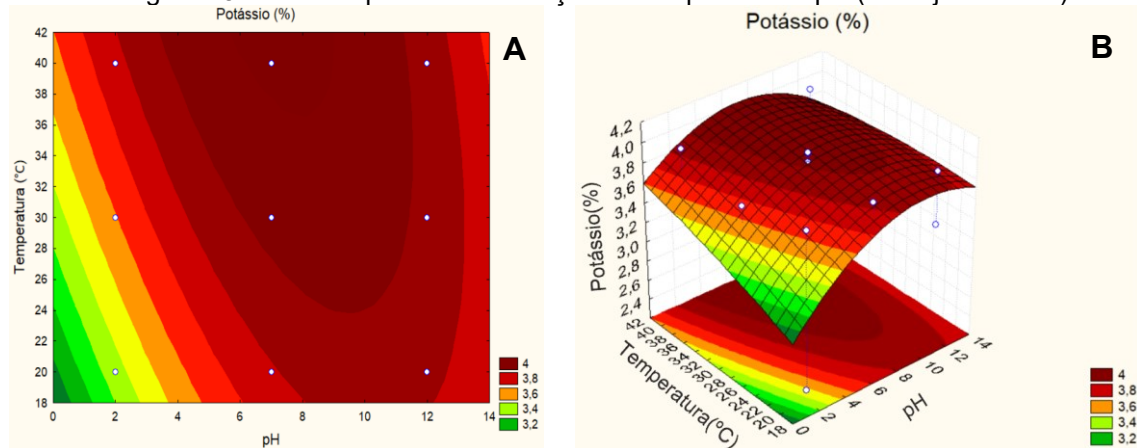
Fonte: Autoria própria, (2019).

No gráfico 14A e 14B, que correlaciona temperatura e volume, percebe-se mais uma vez que a temperatura tem pouca influência na obtenção de mais potássio dissolvido. Também se percebe que existe uma leve tendência de melhora no percentual mássico de potássio quando as temperaturas são bem elevadas e baixos volumes de solução são usados. Apesar da diminuição de volume de solução ser

adequado, pensando em termos de economia, trabalhar com alto nível de temperatura e mantê-la estável dentro do equipamento, é inviável.

Porém, como é percebido na Figura 15A, à medida que o valor de pH vai diminuindo para atingir características ácidas, atinge-se também pontos ótimos de rendimento se a temperatura for aumentada para valores superiores 38°C.

Figura 15 – Teor de potássio em função de temperatura e pH (Planejamento 2³).



Fonte: Autoria própria (2019).

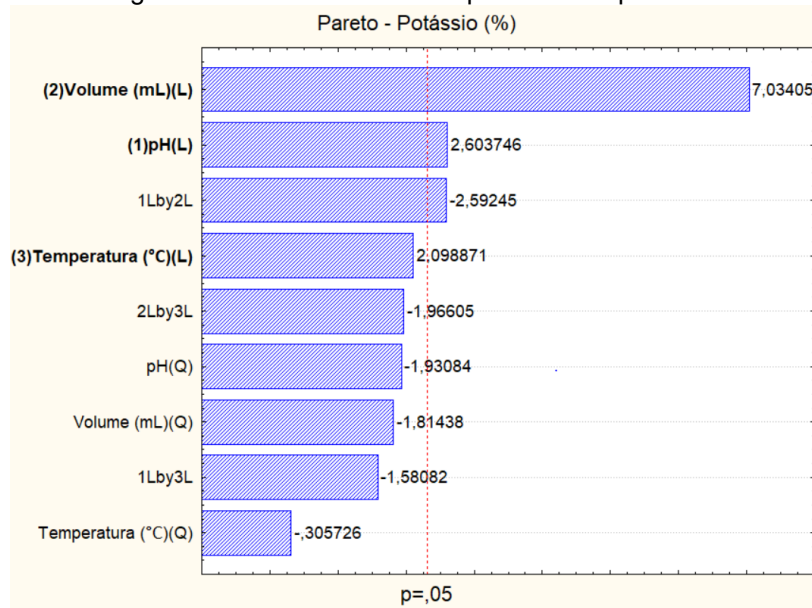
No gráfico de Pareto (Figura 16) para a avaliação da dissolução do *sticky* em termos de teor de potássio, percebe-se que assim como na solução com melhor capacidade de rendimento para o cloreto, para se chegar a teores consideráveis de potássio o volume é a variável principal. O pH passa a ter uma pequena influência, assim como a combinação pH e volume. Já a temperatura, novamente, apresenta significância a ser desconsiderada.

Observando-se as curvas de superfícies de resposta, fica evidente que nas condições propostas pelo planejamento inicial, foram obtidos uma região otimizada para uma grande faixa de variação de pH e volume, o que torna-se mais acessível para utilização no ramo industrial, com mais opções de escolha que podem atender a necessidade da indústria como, por exemplo, optando-se ou por trabalhar em um volume maior, preocupando-se menos com o pH, ou utilizando-se um faixa de pH mais alcali, com diminuição no nível de volume gasto.

BADAWI et.al. (1980) fizeram estudos de dissolução de sistemas de coacervados com povidona-sulfatiazol e perceberam que, ao aumentar o volume de solução e a sua acidez, além de conseguir dissolver melhor o complexo do coacervado, obteve-se resultados mais adequados para caracterizar os coacervados.

O que comprova a maior eficiência de dissolução na utilização das variáveis volume e pH para determinadas situações.

Figura 16 – Gráfico de Pareto para teor de potássio.

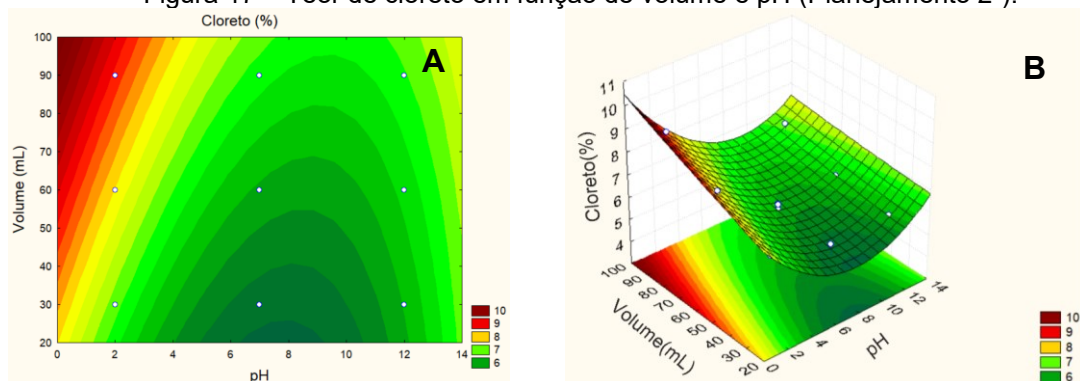


Fonte: Autoria própria (2019).

A partir dos resultados do primeiro planejamento, comprovou-se, então, que a temperatura não influencia na dissolução do *sticky*, tanto em termos de teor de cloreto quanto em termos de teor de potássio. Assim, foi proposto um segundo planejamento fatorial (Planejamento 2^2), desconsiderando a temperatura e modificando as faixas de variações de volume, visto que o seu aumento leva a melhores condições para ambos os elementos.

É mostrado, através da Figura 17 A e B, que em uma faixa de pH de 0,0 a 2,0, à medida que o volume tende a aumentar, a dissolução do *sticky* em termos de teor de cloreto tende a aumentar.

Figura 17 – Teor de cloreto em função de volume e pH (Planejamento 2^2).

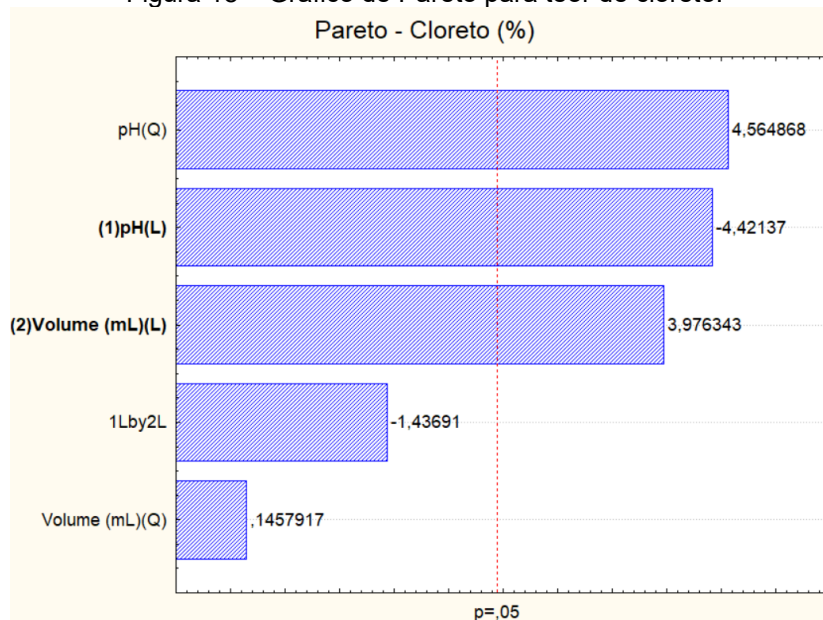


Fonte: Autoria própria (2019).

Outra correlação que pode ser feita, mais evidenciada pela Figura 17 B, é a tendência a uma condição boa no extremo da margem direita da superfície, em um pH elevado, maior que 13,0 e em altas quantidades de volume (> 90 mL). Estas condições não se tornam tão viáveis para serem aplicadas na indústria, pois necessitariam de um alto consumo da solução e ainda haveria a necessidade de se elevar o pH para dissolver o incrustante.

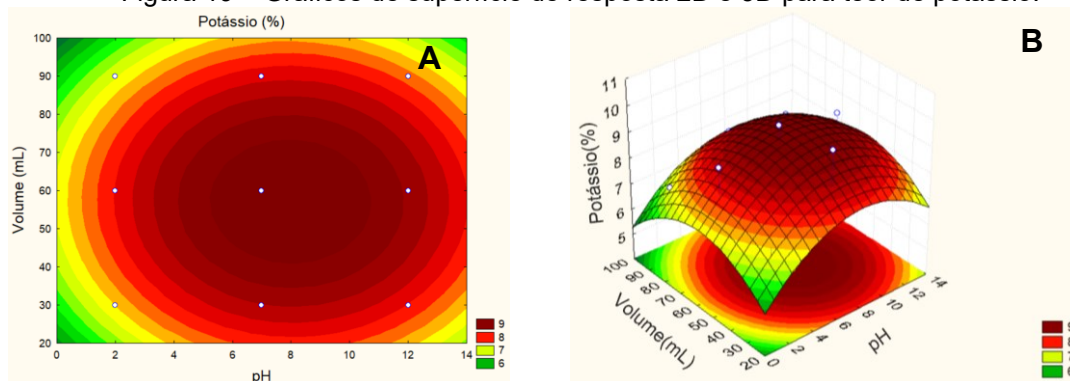
Através do gráfico de Pareto (Cloreto) (Figura 18), nota-se pela linha pontilhada vermelha que o volume está na sua direita, mostrando que este é estatisticamente significativo com 95% de confiança. A presença do valor negativo do pH mostra reduzindo meu valor de pH, eu obtenho maiores percentuais em massa de cloreto.

Figura 18 – Gráfico de Pareto para teor de cloreto.



Fonte: Autoria própria (2019).

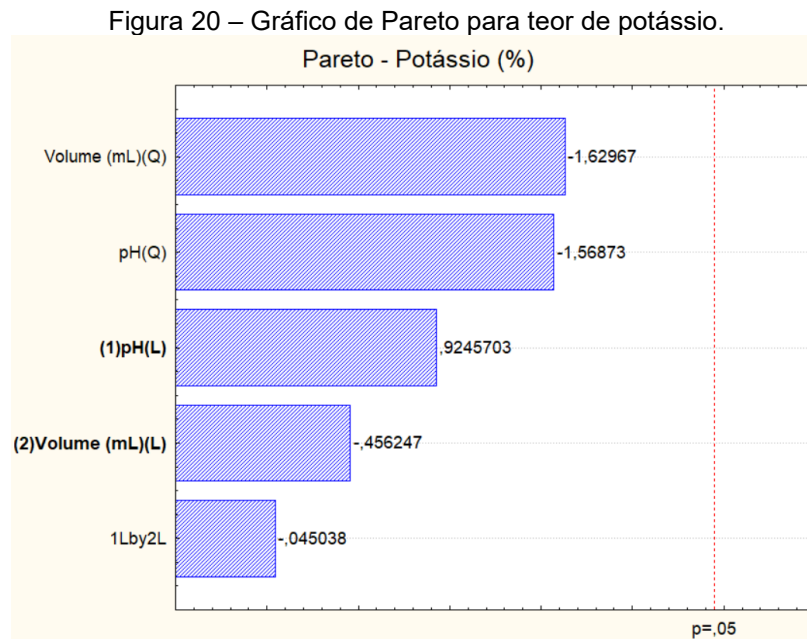
Figura 19 – Gráficos de superfície de resposta 2D e 3D para teor de potássio.



Fonte: Autoria própria (2019).

Os resultados para o teor de potássio, desconsiderando a temperatura, foram ainda melhores. A Figura 19 (A e B) apresenta a grande região em que é possível obter uma dissolução ótima em termos de potássio com larga faixa de pH (4,0 – 12,0) e de volume (30 – 90 mL).

O gráfico de Pareto (Figura 20) mostrou que nenhuma das variáveis tem nível de significância. O que facilita no processo de escolha de uma solução ótima para ambos os elementos analisados, já que ambos estão presentes na amostra.



Fonte: Autoria própria (2019).

A partir dos resultados obtidos na análise de cloreto e potássio, foi possível avaliar as interseções das variáveis e determinar quais são os níveis ótimos que concedem valores consideráveis em massa de ambas a espécies químicas no processo de dissolução.

Determinou-se, então, a partir dos dados experimentais, a melhor solução para a dissolução do *sticky*, em que nas proporções de 5 g de amostra corresponderá a uma faixa em que o pH estivesse próximo de 2,0 e a um volume de 60 mL, a dissolução proporcionará maiores quantidades em massa de cloreto e potássio. Como a temperatura é um indicador que não influencia no processo, a sua definição pode ser adequada a fatores acessíveis à região e clima da região em que está situada a indústria. A amostra foi retirada de uma indústria localizada em uma região em que a média anual de temperatura fica em torno de 28°C, logo utilizar uma temperatura de

30°C fica bem acessível, não gerando preocupações com questões de estabilidade térmica.

5.1 TESTE DE SATURAÇÃO

Com a solução otimizada para ambos os elementos (Potássio e Cloreto), foi realizado um teste de saturação que mostrou a eficácia da solução em termos de solubilidade.

O ensaio a princípio com a dissolução de 5 g do incrustante em 300 mL de solução, passou por uma inserção de material *sticky* até que se atingisse um ponto de saturação. A massa de amostra que foi possível dissolver em uma única solução foi de aproximadamente 88 gramas para o volume de 300 mL de solução, em pH 2,0, a uma temperatura fixa de 30°C.

Baseando-se no experimento, pode-se dizer que a saturação ocorre quando a solução chega a uma concentração de *sticky* de cerca de 30% (m/v). Isto possibilita o reuso desta solução na dissolução do incrustante pela indústria, tornando-se também economicamente interessante.

5.2 VERIFICAÇÃO DE MUDANÇA DE pH NAS SOLUÇÕES

Para verificação de alteração de pH nas soluções classificadas como ótimas, foi feita uma dissolução de *sticky* proporcional ao volume das soluções determinadas a partir do segundo planejamento.

Foi observado que para a solução ótima para cloreto (pH inicial 2,0 – Volume 100 mL – Temperatura 30°C), após a dissolução do *sticky*, o pH subiu para um valor de 10,7. Para a solução ótima para potássio (pH inicial 8,0 – Volume 60 mL – Temperatura 30°C), o pH passou a ser 11,1 após a dissolução da amostra. E para a solução ótima para ambos, potássio e cloreto (pH inicial 2,0 – Volume 60 mL – Temperatura 30°C), o valor de pH foi para 10,9.

Os resultados mostram que os pHs finais das soluções são bastante básicos, o que é interessante, uma vez que a indústria pode fazer o descarte do *sticky* solubilizado junto ao seu efluente. Uma das exigências das normas ambientais é a adequação do pH do efluente para ser encaminhado ao corpo receptor. A exigência é que este valor esteja entre 7,0 – 10,0, o que torna muito viável fazer a utilização da

própria solução de *sticky* como um alcalinizante do efluente, já que este, sendo oriundo dos demais processos da planta industrial, apresenta elevada acidez, tornando assim, a solubilização do incrustante mais uma vantagem econômica.

5.3 CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO

Através dos dados experimentais, definiu-se a melhor solução para dissolução do *sticky* em função das concentrações de potássio e de cloreto. Então, a partir de um estudo cinético, foi elaborado um perfil de dissolução do *sticky*, levando em conta as concentrações de cloreto e de potássio, em função do tempo. Para ajuste dos dados experimentais, foram selecionados os modelos de Page e Hixson-Crowell.

O coeficiente de correlação R^2 é definido como 1 menos o quanto o modelo tem de variância inexplicada e indica o quanto o modelo se adequa satisfatoriamente. Quanto mais próximo do valor 1, mais o modelo tende a se adequar aos dados experimentais (SACULINGGAN; BALASE, 2013).

A Tabela 4 apresenta parâmetros calculados no *software* Matlab®: soma dos erros quadráticos (SSE – *Sum of squared errors*), coeficiente de determinação (R^2 - *R square*) e os valores da soma dos resíduos quadráticos (RMSE - *Root Mean Squared Error*).

Tabela 4 – Parâmetros de ajuste.

Parâmetro	Modelo			
	Page		Hixson-Crowell	
	Potássio	Cloreto	Potássio	Cloreto
SSE	0,0399	0,0034	0,0810	0,0234
R^2	0,9899	0,9971	0,9795	0,9868
RMSE	0,0666	0,0196	0,0948	0,0510

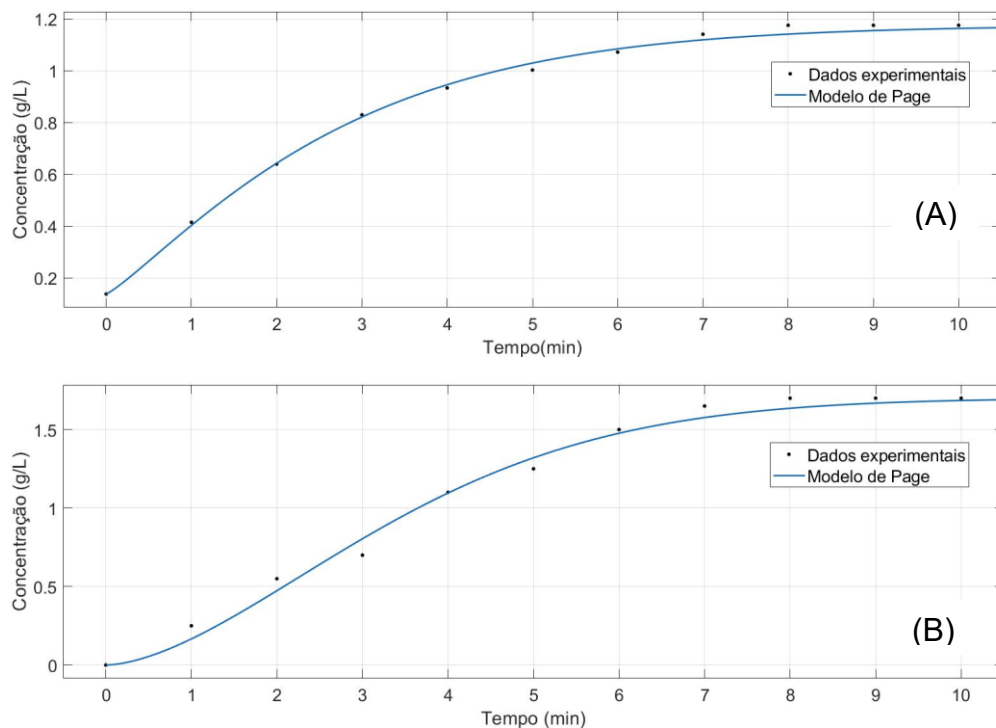
Fonte: Autoria própria (2019).

O modelo de Page apresentado na Figura 21 (A e B) conseguiu se ajustar bem os dados experimentais, tanto para análise do cloreto, quanto para o potássio, com um comportamento bem preciso. Os parâmetros calculados mostraram uma grande conformidade com os dados experimentais, com um valor de coeficiente de determinação igual a 0,9971 para dados do cloreto, e 0,9899 para o potássio, e ainda os resíduos calculados foram muito próximos do valor desejável (próximo de zero) com um valor RMSE de 0,0196 e 0,0666 respectivamente. A utilização do modelo de

Hixson-Crowell foi baseado em pesquisas envolvendo perfis de dissolução de fármacos, já que na literatura não foi encontrado nada correlacionado a dissolução de incrustantes.

Patel et al. (2008) compararam a utilização de vários modelos para a dissolução *in vitro* com comprimidos de Oxcarbazepina, dentre eles o modelo de Hixson-Crowell, que se mostrou adequado para a dissolução das cápsulas.

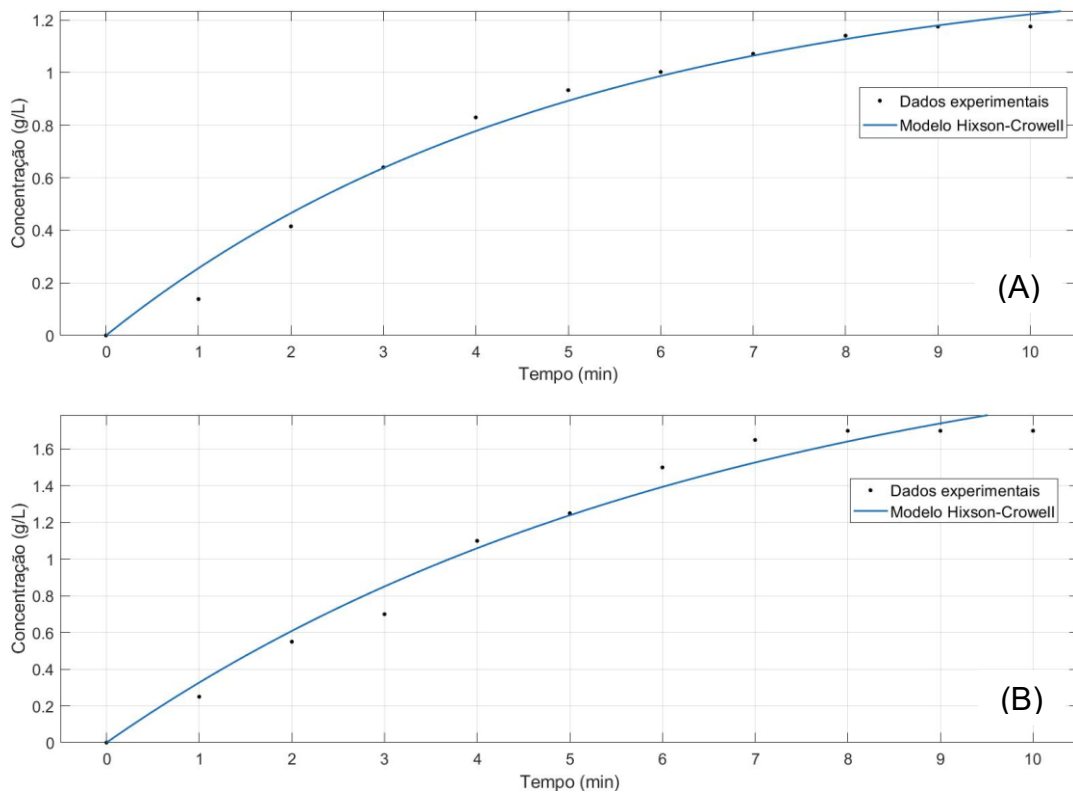
Figura 21 – Modelo de Page e dados experimentais da concentração de (A) cloreto e (B) potássio em função do tempo.



Fonte: Autoria própria (2019).

A utilização do modelo de Hixson-Crowell, adaptado para utilização na dissolução dos fármacos, resultou em um ótimo ajuste para o comportamento de concentração em função do tempo (Figura 22 A e B). Com um valor residual bem próximo de zero para ambos os elementos analisados (cloreto e potássio), os valores foram bem próximos dos dados experimentais e ainda com um coeficiente de determinação de 0,9817 para dados do cloreto e 0,9795 para potássio, o que representa uma boa qualidade para o ajuste para ambos os elementos.

Figura 22 – Modelo de Hixson-Crowell e dados experimentais da concentração de (A) cloreto e (B) potássio em função do tempo.



Fonte: Autoria própria (2019).

O estudo cinético envolvendo a dissolução do incrustante teve como finalidade encontrar um modelo que obtivesse uma resposta condizente com os dados experimentais. O modelo de Page foi o que apresentou o melhor resultado, seguido do modelo de Hixson-Crowell. A validação dos modelos possibilita sua utilização para determinação de pontos intermediários da faixa de valores experimentais estudadas neste trabalho, que podem ser aplicados para estudos mais específicos do comportamento da dissolução.

6 CONCLUSÃO

A partir dos dados obtidos, definiu-se a solução capaz de dissolver o *sticky* de forma a gerar maior quantidade em percentual mássico de cloreto e potássio em solução, os principais causadores da incrustação na região de superaquecedores.

Com o primeiro planejamento experimental a nível de 95% de confiança, foi possível observar que a variável temperatura não tem influência na dissolução do incrustante, o que favorece o ambiente de trabalho e ainda a forma de utilizar a solução na remoção. A caldeira de recuperação é um equipamento que apresenta, mesmo que parado para manutenção, uma oscilação térmica, e fazer o controle da temperatura interna para a solução de limpeza seria difícil e exigiria adaptações para fazer a inserção do solvente a uma temperatura estável, principalmente nas regiões superiores (elevada temperatura) em que estão presentes os superaquecedores.

Com o segundo planejamento foi possível concluir que, para um pH de valor 2,0 e um volume de 60 mL, a solução tinha uma maior eficiência na dissolução, ou seja, se obteve um maior teor de cloreto e potássio na solução. A temperatura de 30°C foi selecionada, pois a região da indústria em que foi retirada a amostra apresenta uma média anual de 28°C, assim, trabalhar próximo a temperatura ambiente local, permite maior confiabilidade nos resultados.

O teste de saturação da solução foi uma forma de analisar a capacidade da solução para dissolver as amostras. Para um volume de 300 mL, cerca de 90 g de amostra pôde ser dissolvida. O teste mostrou que a solução pode ser reutilizada após a primeira dissolução, sendo possível fazer uma recirculação da mesma, o que garante a economia sem perda da eficiência do produto de forma abrupta.

A solução após a dissolução do incrustante apresentou um pH médio de 10,95 o que é um ponto positivo, pois quando descartada no efluente já serve como um meio alcali para contribuir com o controle de pH do efluente.

Foi analisado também o comportamento cinético da dissolução para os modelos de Page e Hixson-Crowell. O modelo de Page foi o que se obteve o melhor ajuste, quando avaliado por parâmetros estatísticos obtidos através do *software* Matlab®, tanto para a dissolução do cloreto quanto para do potássio. O ajuste foi proposto a fim de estudar o comportamento da variação da concentração desses elementos em função do tempo, avaliando assim o ponto de constância que permite na prática analisar o tempo de atuação da solução sobre o incrustante. A modelagem

pode ser aplicada também para o cálculo de pontos intermediários a partir da equação matemática do modelo, que podem ser usados em estudos futuros que avaliem comparações entre comportamentos de diferentes pontos de coletas do *sticky*.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, T. N. et al. **Kraft recovery boilers**. 1. New York: Tappi Pr, 1997. ISBN 0-9625985-9-3.
- AMARAL, K. J. D. **Uso de água em indústria de papel e celulose sob a ótica da gestão de recursos hídricos**. 2008. 196 Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- ANDREUCETTI, M. T. **Caracterização do licor negro de eucalipto na etapa de evaporação e correlação de suas propriedades**. 2010. 125 Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 1998.
- ARAUJO, M. D. D.; SILVA, A. R. Inspeção de caldeiras – Engenharia de inspeção e ensaios não destrutivos aplicados XXXIV Congresso Nacional de Ensaios Não Destrutivos e Inspeção, 2016, São Paulo.
- BACCAN, N.; ANDRADE, J. C. D.; GODINHO, O. E. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3. Blucher, 2001. 324 ISBN 8521202962.
- BRACELPA. **Relatório Anual 2008/2009**. São Paulo: Associação Brasileira de Celulose e Papel 2010.
- 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. 110 Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial). Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano.
- CASTIGLIONI, G. L.; SILVA, F. A.; CALIARI, M.; JUNIOR, M. S. S. Modelagem matemática do processo de secagem da massa fibrosa de mandioca. R. Bras.Eng. Agric. Ambiental, v.17, n.9, p.987-994. 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v17n9/a12v17n9.pdf>>. Acesso em: 05 mai. 2018.
- CASTRO, H. F. D. **Papel e celulose**. São Paulo: Edição do Autor, 2009. 30.
- COSTA, Cláudio. Jornal O Diário. **Celulose continua em alta**. Disponível em: <<https://www.odiariodemogi.net.br/celulose-continua-em-alta/>>. Acesso em: 18 agosto 2018.
- COSTA, M. M. et al. Nova tecnologia de branqueamento de celulose adaptada ao fechamento do circuito de água. **Revista Árvore**, v. 30, n. 1, p. 129-139, 2006.
- COUTO, Renata. Grupo Segs. **Empresas latino-americanas serão a principal fonte de crescimento na cadeia de valor de papel e celulose** Disponível em: <<https://www.segs.com.br/mais/agro/178747-empresas-latino-americanas-serao-a->

principal-fonte-de-crescimento-na-cadeia-de-valor-de-papel-e-celulose>. Acesso em: 01 julho 2019.

MENEZES, Marafsa Lopes et al. Análise da cinética e ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem do bagaço do maracujá-amarelo. *Engevista*, v. 15, n. 2, p. 176-186, 2013.

EMUNDS, R. L.; CARDOSO, M.; MENDES, M. D. Elementos não processáveis na unidade de recuperação química da produção de celulose kraft. *O Papel*, v. 67, n. 8, p. 53-69, 2006. Disponível em: < http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1311963172_9e40f916dfdd3874db119d539b1f2fb3_183999909.pdf >. Acesso em: 18 set. 2018.

FERREIRA, D. J. D. O. **Modelagem de caldeira de recuperação química Kraft**. 2013. 238 Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo.

FLORES, Dorotéia Maria Martins; FRIZZO, Sônia Maria Bitencourt; FOELKEL, Celso Edmundo Bochetti. Tratamentos alternativos do efluente de uma indústria de celulose branqueada e papel.. *Ciência Florestal*, [S.l.], v. 8, n. 1, p. 93-107, mar. 1998. ISSN 1980-5098. Disponível em: <<https://periodicos.ufsm.br/cienciaflorestal/article/view/354>>. Acesso em: 11 jun. 2019.

FORTUNATO, Keila A. et al. Influência da Complexação com β -ciclodextrina sobre a Liberação do Acetato de Dexametasona a partir de Matrizes Hidrofílicas de Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e Polioxetileno (PEO). *Latin American Journal of Pharmacy*, v. 26, n. 4, p. 513-21, 2007.

GOLDSMITH, J. A.; RANDALL, N.; ROSS, S. D. On methods of expressing dissolution rate data. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, v. 30, n. 1, p. 347-349, 1978.

GREEN, R. P.; HOUGH, G. **Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes**. 3. Atlanta: Tappi Pr, 1992.

HAMAGUCHI, M.; VAKKILAINEN, E. Corrosão em tubos de superaquecedor de caldeiras de recuperação: um desafio. *O Papel*, v. 71, n. 6, p. 57-71, 2010. Disponível em: < http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1312222395_bb9ab794f0083a545b290a524ba7d22b_788199394.pdf >. Acesso em: 01 set. 2018.

HIXSON, A. W.; CROWELL, J. H. Dependence of reaction velocity upon surface and agitation. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 23, n. 8, p. 923-931, 1931.

ISENMANN, A. F. **Química a partir de recursos renováveis**. 4. Timóteo: Edição do Autor, 2018. ISBN 978-85-913050-1-8.

LANZANOVA, Fibele Analine et al. Carvedilol Estudos De Estabilidade E Perfil De Dissolução. 2007.

LEVENBERG, K. A method for the solution of certain problems in least squares. **Quarterly of Applied Mathematics**, v. 2, p. 164-168, 1944.

MARCOLONGO, Raquel. **Dissolução de medicamentos: fundamentos, aplicações, aspectos regulatórios e perspectivas na área farmacêutica**. 2003. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

MARQUARDT, D. W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, v. 11, p. 431-441, 1963.

MENESES, R. F. D. **Modelagem do sistema de recuperação do licor de cozimento na produção de celulose**. 2005. 23 Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MILANEZ, A. F. Caracterização da concentração de íons nos sistemas de produção industrial de celulose e recuperação química. **O Papel**, v. 66, n. 8, p. 48-83, 2007.

MOREIRA, E. **Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo kraft**. 2006. 127 Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

PATEL, Nirav et al. Comparison of in vitro dissolution profiles of oxcarbazepine-HP b-CD tablet formulations with marketed oxcarbazepine tablets. **Dissol. Technol**, v. 15, p. 28-34, 2008.

PINHEIRO, O. S. **Modelagem e otimização do rendimento de uma caldeira de recuperação em uma indústria de celulose kraft** 2011. 85 Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial). Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano.

REIS, H.; MACEDO, J.; DA SILVA, R. Análise exergética da caustificação do licor verde para a preparação do licor de cozimento do processo kraft de extração de celulose. XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2012, Búzios.

REIS, H. M. D. **Análise exergética e ambiental do processo de obtenção do licor de cozimento kraft para extração de celulose**. 2014. 159 Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Itajubá, Itajubá.

RIBEIRO, J. C. T. **ENF 580 – Ciclo de recuperação química do processo kraft**. 2005. 40 Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Celulose e Papel). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

RIBEIRO, J. C. T.; CARDOSO, M.; TRAN, H. Smelt spout corrosion in a recovery boiler. **Tappi Journal**, v. 9, n. 8, p. 39-45, 2010.

ROMERO, P. et al. Statistical optimization of a controlled release formulation obtained by a double compression process: application of a Hadamard matrix and a

factorial design. **Pharmaceutical Technology, Controlled Drug Release**, v. 2, p. 44-58, 1991.

SACULINGGAN, Mayette; BALASE, Emily Amor. Empirical power comparison of goodness of fit tests for normality in the presence of outliers. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2013. p. 012041.

SATURNINO, D. M. **Modeling of kraft mill chemical balance**. 2012. 164 Thesis (Doctor of Philosophy). University of Toronto, Toronto.

SIMAL, S. et al. Use of exponential, Page's and diffusional models to simulate the drying kinetics of kiwi fruit. *Journal of food engineering*, v. 66, n. 3, p. 323-328, 2005.

SOUZA-JR., J. F. D. et al. **Controle de produção linha de enfiamento**. XII ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E VIII ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO, 2008, Universidade do Vale do Paraíba.

VUDATHALA, Gopi K.; ROGERS, James A. Dissolution of fludrocortisone from phospholipid coprecipitates. **Journal of pharmaceutical sciences**, v. 81, n. 3, p. 282-286, 1992.