

## Artigo

## Efeito da Adição de Cinzas no Comportamento Térmico e Reológico do Licor Negro Resultante do Processo Kraft da CENIBRA/Belo Oriente-MG

dos Santos, E. T.; dos Santos, H. L.; Guerra, L. D. L.; Moreira, J. M. Q.; Diniz, N.; de Oliveira, F. C.; Denadai, A. M. L.

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (6), 1921-1934. Data de publicação na Web: 14 de agosto de 2015

<http://www.uff.br/rvq>

### Effect of Ash Addiction on the Rheological and Thermal Behavior of the Black Liquor Resulting from CENIBRA's Kraft Process

**Abstract:** The aim of this work was the evaluation of the ash addition effect in composition, thermal, and rheological behavior of the black liquor (LN) from CENIBRA/Belo Oriente-MG. Elementary analysis by ICP showed high percentage of sodium to both samples of black liquor containing ashes (LNCC) and black liquor without ashes (LNSC), and also the presence of low amounts of the non-process elements (Mg, Ca, Al, Fe). The superior calorific power (PCS) of LNSC was 7% greater than for LNCC, as consequence of greater percentage of organic compounds. The DTA and TGA curves showed a lower boiling point for LNCC, which was attributed to the greater degradation rate of lignin molecules. In rheological experiments (at 80 °C), flow and viscosity curves for LNSC showed a pseudoplastic behavior, while the LNCC exhibited an intricate flow profile, with lower values of viscosity and greater thixotropy.

**Keywords:** Kraft process; black liquor; ash addiction; thermal behavior; rheological behavior.

### Resumo

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da adição de cinzas na composição e nos comportamentos térmico e reológico do licor negro (LN) do processo Kraft da CENIBRA/Belo Oriente-MG. Análises elementares por ICP mostraram elevado teor de sódio para as amostras de licor negro com cinzas (LNCC) e licor negro sem cinzas (LNSC), além da presença de elementos não processuais em quantidades significativas (Mg, Ca, Al, Fe). O poder calorífico superior (PCS) do LNSC é 7% maior do que para o LNCC, como reflexo do maior teor de matéria orgânica. As curvas de DTA e TGA mostraram que na presença de cinzas, a ebulição ocorreu a temperaturas inferiores devido à maior degradação das moléculas de lignina. Curvas de fluxo e de viscosidade (80 °C) mostraram comportamento pseudoplástico para o LNSC enquanto que para o LNCC foram observados menores valores de viscosidade e um perfil de fluxo bem mais complexo, além de maior tixotropia.

**Palavras-chave:** Polpação Kraft; licor negro; adição de cinzas; comportamento térmico; comportamento reológico.

\* Universidade Federal de Juiz de Fora, Departamento de Farmácia, Campus Governador Valadares. Av. Dr. Raimundo Monteiro de Rezende, 330, Centro, CEP: 35010-177, Governador Valadares-MG, Brasil.

✉ [angelo.denadai@ufjf.edu.br](mailto:angelo.denadai@ufjf.edu.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20150113](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150113)

## Efeito da Adição de Cinzas no Comportamento Térmico e Reológico do Licor Negro Resultante do Processo Kraft da CENIBRA/Belo Oriente-MG

Euler Túlio dos Santos,<sup>a,b</sup> Humberto L. dos Santos,<sup>b</sup> Luana D. L. Guerra,<sup>a</sup> José Márcio Q. Moreira,<sup>b</sup> Nariella Diniz,<sup>b</sup> Fernando C. de Oliveira,<sup>a</sup> Ângelo Márcio L. Denadai<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Campus VII, Av. Amazonas, 1193, Vale Verde, CEP 35183-006, Timóteo-MG, Brasil.

<sup>b</sup> Celulose Nipo-Brasileira S/A, CENIBRA; Rodovia BR 381, km 172, Distrito de Perpétuo Socorro, CEP 35196-000, Belo Oriente-MG, Brasil.

<sup>c</sup> Universidade Federal de Juiz de Fora, Departamento de Farmácia, Campus Governador Valadares. Av. Dr. Raimundo Monteiro de Rezende, 330, Centro, CEP: 35010-177, Governador Valadares-MG, Brasil.

\* [angelo.denadai@ufjf.edu.br](mailto:angelo.denadai@ufjf.edu.br)

*Recebido em 15 de fevereiro de 2014. Aceito para publicação em 13 de agosto de 2015*

### 1. Introdução

### 2. Experimental

#### 2.1. Amostras

#### 2.2. Análise elementar por ICP

#### 2.3. Calorimetria adiabática

#### 2.4. Análises térmicas de TGA e DTA

#### 2.5. Análises reológicas

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Análise elementar por ICP

#### 3.2. Análises térmicas

#### 3.3. Caracterização Reológica

### 4. Conclusões

## 1. Introdução

A *polpação Kraft*, processo desenvolvido na Alemanha em 1879 por Carl F. Dahl, é

ainda o método mais utilizado mundialmente na produção de celulose, tendo como principais vantagens a obtenção de fibras de alta resistência mecânica (daí o uso da palavra *Kraft* – forte em alemão) e a possibilidade de recuperação dos produtos

químicos utilizados no processo, o que contribuiu para sua difusão a nível mundial tornando-o praticamente insubstituível.<sup>1,2</sup>

O processo Kraft consiste na aplicação do licor branco (mistura concentrada de hidróxido e hidrossulfeto de sódio, pH > 13, à temperatura e pressão elevadas) em cavacos de madeira, de modo a fragmentar e separar a lignina das cadeias de celulose e hemicelulose, com o mínimo de degradação desses carboidratos.<sup>3,4</sup>

Após o cozimento da madeira em digestores industriais, as fibras insolúveis de celulose são retidas em sistemas de peneiras, lavadas e direcionadas para a etapa de branqueamento. Como subproduto do cozimento, é produzida uma mistura altamente poluente, de coloração escura e forte odor desagradável, denominada *licor negro (LN)*. Por ser rico em sódio e enxofre, elementos essenciais para o processo Kraft, o LN é submetido ao ciclo de recuperação química onde esses elementos são reciclados.<sup>5</sup>

A porcentagem relativa de matéria orgânica/inorgânica no LN gira em torno de 60:40%, sendo a composição específica dependente da espécie e das características da madeira processada.<sup>5,6</sup> A fração orgânica é constituída principalmente por fragmentos de lignina, produtos da degradação de polissacarídeos (ácidos carboxílicos alifáticos)<sup>7,8</sup> e vários outros extrativos de baixa massa molar.<sup>9,10</sup> Já a fração inorgânica é rica em compostos de sódio (hidróxido, sulfeto e sulfato) e pequenas quantidades de sais de potássio, cálcio, magnésio, silício e ferro.<sup>11</sup>

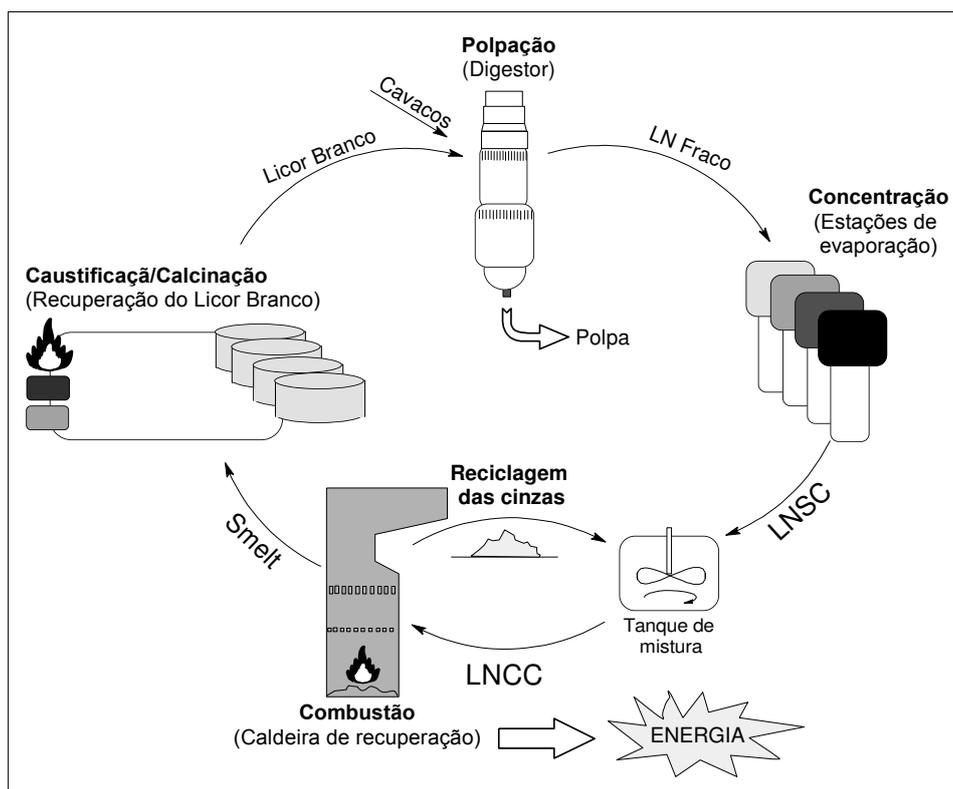
Do ponto de vista econômico e ambiental, a alternativa mais viável para tratamento do LN é a queima nas caldeiras de recuperação,

após a devida concentração nas unidades de evaporação.<sup>12</sup> Nesses reatores, a queima do LN tem como produto uma mistura de sais fundidos denominada licor verde ou smelt, rica em sulfeto e carbonato de sódio que, após os devidos tratamentos químicos, retornam ao processo de polpação na forma do licor branco. Além da recuperação de reagentes, a queima do LN permite a geração de energia podendo suprir de 80 a 100% da demanda energética de uma indústria de polpa celulósica.<sup>5,7</sup>

Entretanto, o turbulento processo de convecção nas caldeiras de recuperação não permite que a queima do LN seja homogênea, de tal maneira que a recuperação da matéria inorgânica não é integral. Os gases gerados no reator arrastam quantidades de sais de sódio (expressos em % de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) da ordem de 20 a 100 kg por tonelada de celulose produzida, sendo esses aerossóis denominados *cinzas da caldeira*. Isso implica em perda de matéria inorgânica essencial para o processo, além de poluir a atmosfera com material particulado.<sup>13,14</sup>

Com o objetivo de recuperar essas cinzas, são instalados na parte superior das caldeiras eletrodos capazes de criar uma diferença de potencial (ddp) de 50000 a 100000 volts, que recuperam de 90 a 99% dos aerossóis via mecanismo de precipitação eletrostática.<sup>13,14</sup>

Essas cinzas, por sua vez, são recicladas por redissolução no LN em tanques de mistura localizados após as unidades de evaporação. Dos tanques de mistura, o licor com adição de ≈ 2% cinzas (LNCC) segue para os bicos injetores que irão aspergi-lo no interior da caldeira, retomando ao ciclo de recuperação. A Figura 1 mostra, de forma resumida, o ciclo do licor de cozimento durante a polpação Kraft.



**Figura 1.** Ciclo do Licor de Cozimento no processo Kraft: Licor Branco → Licor Negro Fraco → Licor Negro Forte sem adição de cinzas (LNSC) → Licor Negro Forte com adição de cinzas (LNCC) → Licor Verde (smelt) → Licor Branco

Além de outros fatores como tipo de bico injetor, temperatura e pressão de injeção do licor na caldeira, a adição de cinzas é uma importante variável a ser considerada, pois são capazes de promover mudanças reológicas no LN. Essa adição aumenta a alcalinidade do meio e, conseqüentemente, a taxa de fragmentação das macromoléculas de lignina.<sup>6,15-17</sup> A consequência direta é a alteração dos índices de comportamento e de consistência do fluido,<sup>18</sup> que definirão novos perfis de escoamento, afetando diretamente o tamanho das gotas a serem formadas no interior da caldeira. Nesse contexto, duas situações críticas podem ser descritas:

- Gotas muito pequenas, geradas a baixas viscosidades, secarão rapidamente de modo que as cinzas serão facilmente arrastadas pelos gases, causando perda de compostos inorgânicos;
- Gotas muito grandes, geradas a altas viscosidades, poderão cair úmidas na zona

reduzora da caldeira, causando resfriamento, podendo resultar em perda de eficiência de combustão ou até mesmo apagamento.

Considerando o fato de o LN ser uma mistura de alta complexidade, cuja composição química é particular para cada fábrica de celulose, o conhecimento e compreensão da relação entre suas propriedades físico-químicas é essencial para futuros estudos que vislumbrem um melhor desempenho na geração de energia e recuperação química na caldeira de recuperação. Diante desses fatos, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da adição de aproximadamente 2% cinzas na composição, comportamento térmico e propriedades reológicas do licor negro, oriundo do processo de produção de celulose da fábrica CELULOSE NIPO-BRASILEIRA (CENIBRA) localizada no município de Belo Oriente - MG. Cabe ressaltar que a mistura de cinzas de caldeira no licor negro é uma

prática comum em muitas indústrias de polpa celulósica, realizada com o principal objetivo de aumentar a eficiência da recuperação química. Entretanto, até o presente momento não se tem conhecimento sobre os efeitos de tal adição nos comportamentos térmico e reológico do licor.

## 2. Experimental

### 2.1. Amostras

Foram coletadas amostras de licor negro de eucalipto, provenientes do processo de recuperação química da fábrica de polpa celulósica CENIBRA/Belo Oriente-MG, após o último estágio da estação de evaporação sem a adição de cinzas (LNSC), e após o tanque de mistura, com uma adição de  $\approx 2\%$  peso/peso de cinzas (LNCC).

### 2.2. Análise elementar por espectroscopia de emissão atômica

A fim de se identificar e quantificar os metais de maior interesse industrial (K, Zn, Mn, Mg, Cu, Ca, Al, Fe, Na), foram realizadas análises elementares por Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente acoplado (ICP), segundo *Standard Methods* 3120 e 3120 B.<sup>19</sup> Resumidamente, cerca de 200 mg de cada amostra foram desidratados em estufa a 100 °C, por 24 h. Em seguida, as amostras foram calcinadas em mufla a 550 °C e abertas com mistura de ácido nítrico e clorídrico. Após as devidas diluições, as soluções foram analisadas em um ICP-OES 9000 da marca Shimadzu, utilizando os padrões correspondentes para quantificação dos elementos supracitados. A porcentagem de metais apresentada nas Tabelas 1 e 2 foi calculada com base na massa de licor seco (após a desidratação a 100 °C por 24 h).

### 2.3. Calorimetria adiabática

Após a desidratação descrita no procedimento anterior, uma parcela de cada amostra foi separada para medida do poder calorífico superior (PCS) em Calorímetro Adiabático IKA-C200, segundo norma TAPPI T 684 om-02.<sup>20</sup> O PCS é um importante parâmetro a ser avaliado para amostras de licor negro, pois representa o poder combustível do material.

### 2.4. Análises térmicas por termogravimetria e análise térmica diferencial

Com o intuito de se avaliar o comportamento térmico das amostras, bem como correlacioná-lo com o comportamento reológico, as amostras LNSC e LNCC foram submetidas à termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), as quais foram realizadas simultaneamente em um módulo termoanalítico STA409EP, usando cadinho alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) contendo cerca 10,00 mg de amostra, sob uma atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$  (100,0 mL/min) e taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura compreendida entre 30,0 a 600,0 °C.

### 2.5. Análises reológicas

Análises reológicas foram realizadas com o objetivo de se avaliar o comportamento de fluxo e a resistência ao escoamento das amostras de licor negro LNSC e LNCC. A tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e a viscosidade ( $\eta$ ) do LNSC e do LNCC foram avaliadas em função da temperatura (T) e da taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ), com um reômetro rotacional estacionário de taxa de cisalhamento controlada, marca ProRheo, modelo R-180. Para construção das curvas de temperatura ( $\eta \times T$ ), as amostras foram submetidas a um ciclo de aquecimento e resfriamento a uma taxa de cisalhamento de

200 Hz. Nesses experimentos, as análises foram interrompidas quando as amostras entraram em ebulição, pois a partir desse ponto, a turbulência inviabilizou a obtenção de respostas confiáveis. Para a construção das curvas de fluxo ( $\tau \times \varphi$ ) e de viscosidade ( $\eta \times \varphi$ ), as amostras foram pré-cisalhadas a uma taxa de cisalhamento de 200 Hz por 5 minutos na temperatura de resposta e submetidas a uma variação cíclica de taxa de cisalhamento, no intervalo de  $10 < \varphi < 1290$  Hz, nos sentidos ascendente e descendente.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Análise elementar por ICP

Como já mencionado, a composição do LN é particular para cada fábrica de celulose, sendo de fundamental importância o seu conhecimento uma vez que toda a linha de produção deve estar adequada aos componentes da mistura. Por exemplo, metais pesados em quantidades significativas

podem sequestrar ânions hidróxido, hidrossulfeto e formar complexos com as macromoléculas, reduzindo o poder de deslignificação do licor branco. Além disso, informações sobre a concentração de sódio e elementos não processuais (inertes durante o processo) como Ca, Mg, Al e Fe indicam a tendência de formação de precipitados nas tubulações e nos bicos injetores.<sup>21</sup>

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises elementares do LNSC e do LNCC determinadas por ICP, expressos em termos do percentual de massa dos principais metais, pela massa de sólido seco (por desidratação) presente no licor. Já a Tabela 2 mostra os valores normalizados pela quantidade total dos elementos determinados.

Como pode ser observado, tanto no LNSC quanto no LNCC o sódio é o componente inorgânico majoritário, com teores de 41,05% e 42,30% (91,67 e 91,18%) respectivamente, enquanto que os elementos não processuais, embora em quantidades bem menores, apresentaram teores passíveis de detecção por ICP.

**Tabela 1.** Percentual de massa dos principais metais, pela massa de sólido seco presente no licor

%	K	Zn	Mn	Mg	Cu	Ca	Al	Fe	Na	TOTAL
LNSC	3,35	0,01	0,00	0,04	0,04	0,16	0,09	0,04	41,05	44,78
LNCC	3,65	0,05	0,00	0,03	0,05	0,17	0,10	0,04	42,30	46,39

**Tabela 2.** Percentual relativo dos principais metais, pela massa de sólido seco presente no licor

%	K	Zn	Mn	Mg	Cu	Ca	Al	Fe	Na	TOTAL
LNSC	7,48	0,03	0,00	0,08	0,09	0,36	0,20	0,09	91,67	100,00
LNCC	7,87	0,11	0,00	0,07	0,11	0,37	0,23	0,08	91,17	100,00

### 3.2. Análises térmicas

Na Tabela 3 estão apresentados os valores de PCS para as duas amostras de licor negro. Como pode ser observado, o LNCC apresentou um PCS 256 cal/g abaixo do valor observado para o LNSC, correspondendo a uma redução de apenas 7% no poder de queima do licor, para uma adição de  $\approx 2\%$  de cinzas. Esses resultados mostram que a

reciclagem das cinzas por mistura no licor não inviabiliza o seu uso como combustível, já que a redução do PCS foi baixa. Todavia, vale ressaltar que embora a adição de  $\approx 2\%$  cinzas tenha produzido uma pequena redução no PCS, tal procedimento não representa prejuízo pois é de suma importância para a recuperação de componentes químicos do processo de cozimento (sódio e enxofre principalmente).

**Tabela 3.** PCS das amostras desidratadas em estufa, a 200 °C

Amostra	PCS (cal/g)
LNSC	3.655
LNCC	3.399

A fim de se mapear o comportamento térmico do LNSC e do LNCC, experimentos de TGA e DTA foram realizados na faixa de temperatura compreendida entre 30,0 e 600,0 °C com amostras não desidratadas.

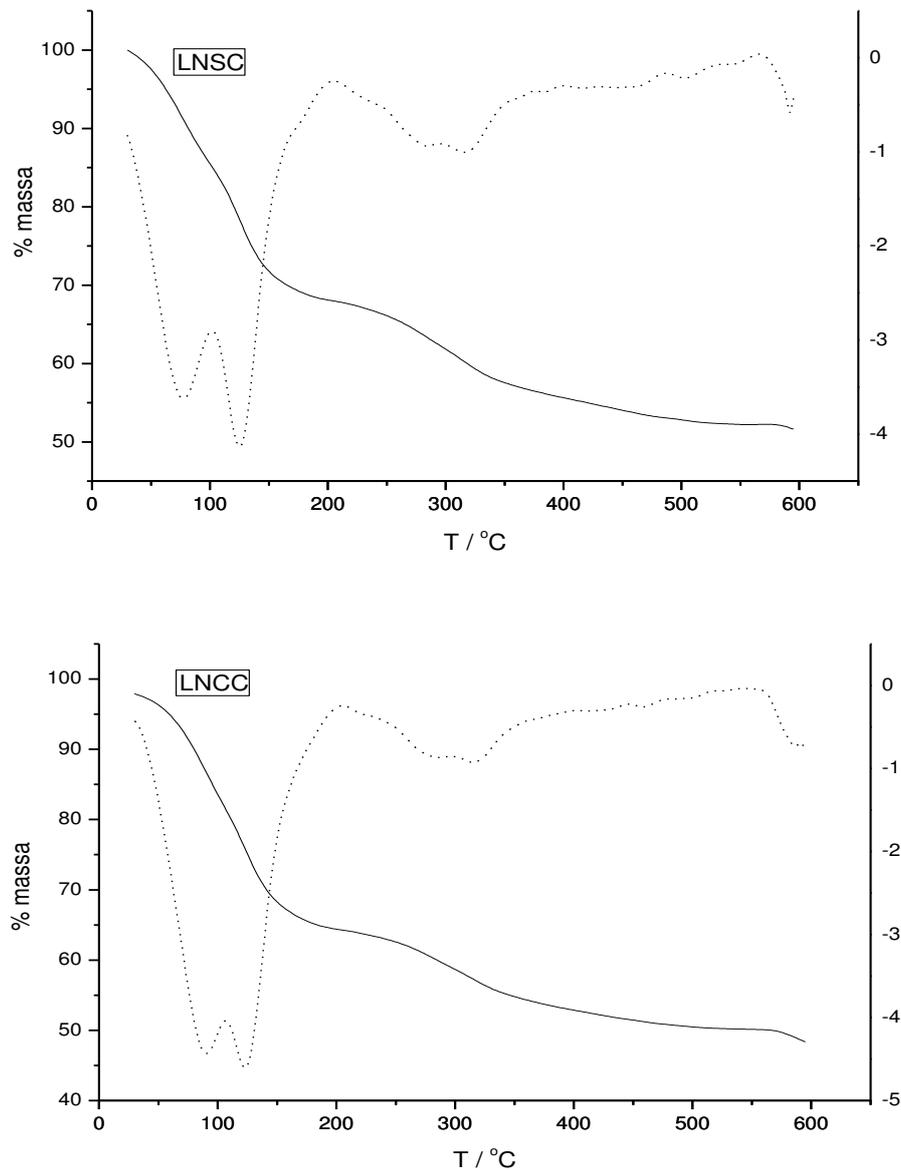
Como mostrado nas Figuras 2a e 2b, as duas amostras apresentaram perfis de perda de massa bastante similares, sendo encontrado o mesmo número de eventos nas curvas das derivadas (em pontilhado), em virtude da semelhança de composição química.<sup>22,23</sup>

Nota-se ainda que o LNCC apresentou uma menor perda de massa (47,48%) e maior massa residual (52,52%), atribuído a uma menor quantidade de matéria orgânica frente ao LNSC, cuja perda de massa e massa residual foram respectivamente 49,56 e 50,44%. Nas análises térmicas diferenciais (DTA, Figuras 3a e 3b) observou-se também similaridade nos perfis, com eventos correspondentes àqueles observados nas curvas de TGA.

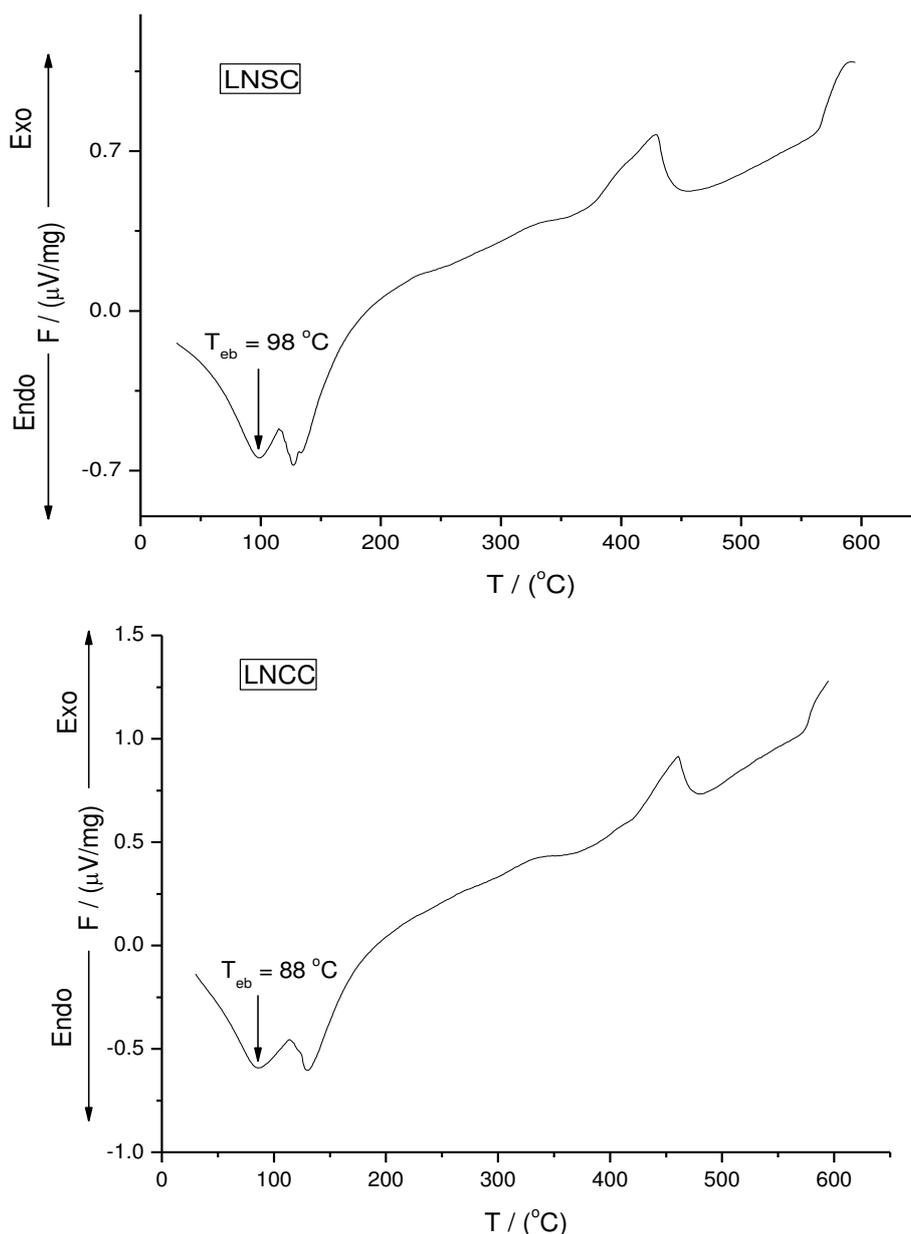
Os primeiros eventos de perda de massa nas curvas de TGA, os quais produziram sinais

endotérmicos nas curvas de DTA, ocorreram a 98 e 88 °C para o LNSC e para o LNCC respectivamente. Esses foram atribuídos à temperatura inicial de ebulição ( $T_{eb}$ ), ou seja, temperatura a partir da qual o sistema sofre uma forte e turbulenta desidratação, conforme constatação visual nos experimentos de viscosidade em função da temperatura (ver dados reológicos abaixo) e dados citados na literatura.<sup>22,23</sup>

Apesar da similaridade de composição e de perfis térmicos, a diferença de  $T_{eb}$  foi atribuída ao menor grau de fragmentação das moléculas de lignina no LNSC,<sup>24</sup> o que implicaria em uma maior capacidade de retenção de moléculas de água, uma vez que moléculas maiores formam emaranhados tridimensionais capazes de aprisionar maior quantidade de moléculas de água. Assim, a menor temperatura de ebulição e a menor capacidade de retenção de moléculas de água do LNCC representariam vantagens para o processo de queima que compensariam o menor PCS.



**Figura 2.** Curvas termogravimétricas para o licor negro sem cinzas (LNSC) e com cinzas (LNCC). Perda de massa em função da temperatura (—) e curva diferencial da perda de massa em função da temperatura (···)



**Figura 3.** Análises térmicas diferenciais (DTA) para o licor negro sem cinzas (LNSC) e com cinzas (LNCC)

### 3.3. Caracterização Reológica

As análises reológicas foram realizadas em função da temperatura e em função da taxa de cisalhamento, com a finalidade de se investigar o comportamento do licor em diversas condições, já que ocorrem oscilações de temperatura e pressão durante o processamento.

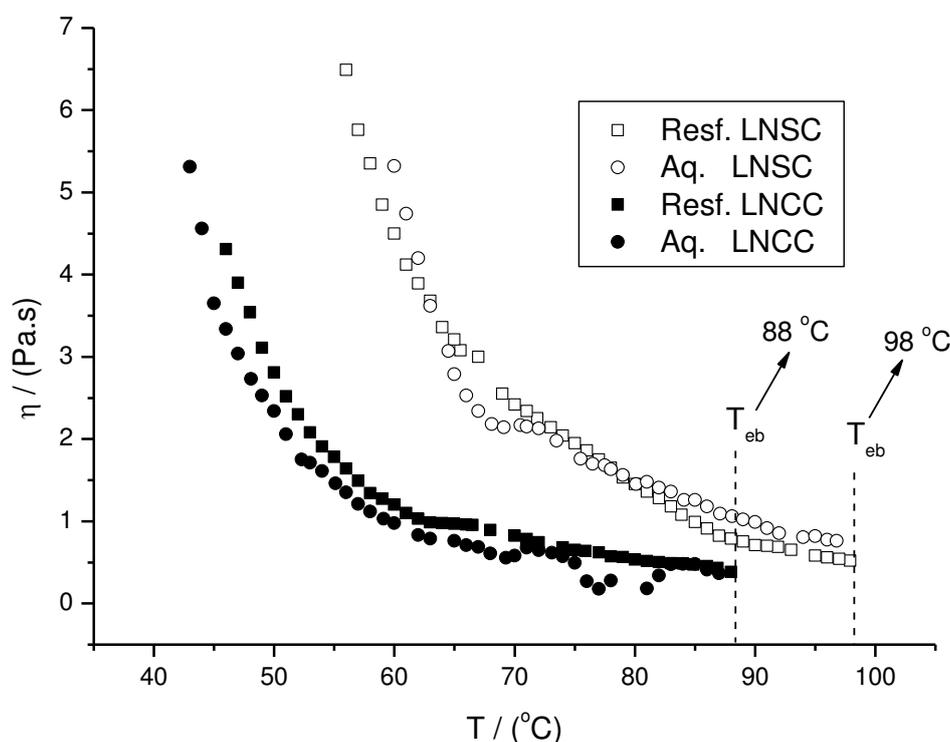
Na Figura 4 estão apresentadas as curvas de aquecimento/resfriamento para o LNSC e

para o LNCC, a 200 Hz. Vale ressaltar que este valor de taxa de cisalhamento foi escolhido por ser o geralmente encontrado em operações de transporte em tubulações e em misturadores.<sup>18</sup> Pode-se observar que a variação cíclica de temperatura em ambas as amostras geraram valores de viscosidade não coincidentes, sendo as histereses atribuídas à degradação das amostras durante os experimentos.

Na Figura 4 também pode ser visto que em toda a faixa de temperatura varrida os

valores de viscosidade do LNCC são menores. Além disso, as temperaturas iniciais e finais de resposta reológica, ou seja, a região de temperatura onde equipamento foi capaz de fornecer a leitura foi diferente para cada amostra. No LNCC, a temperatura inicial de

resposta foi de 40°C e no LNCC, de 60 °C. A temperatura final de leitura, ou seja,  $T_{eb}$ , praticamente coincidiu com aqueles valores obtidos por DTA, sendo respectivamente 98 °C e 88 °C.



**Figura 4.** Curvas de viscosidade em função da temperatura para o LNCS e o LNCC

Devido ao comportamento exponencial, característico da quebra de interações intermoleculares com o aumento de temperatura, as curvas foram ajustadas segundo o modelo de Arrhenius, Eq. 1:<sup>18,23,25,26</sup>

$$\eta = \eta_{\infty} e^{-J/T} \quad \text{Eq. 1}$$

Nessa equação,  $\eta$  é viscosidade aparente medida a 200 Hz (razão entre cada valor de tensão de cisalhamento e seu correspondente valor de taxa de cisalhamento),  $\eta_{\infty}$  é a viscosidade assintótica ou viscosidade à temperatura infinita e  $J$  é a energia de ativação de fluxo, dada em  $K^{-1}$

( $E_a/R$ ). Os valores apresentados na Tabela 4 foram obtidos através de ajuste não linear, usando o Microcal Origin Pro 7.0.

As diferenças nos parâmetros reológicos apresentados na Tabela 4 corroboram a hipótese acerca da degradação das moléculas de lignina pelos compostos alcalinos presentes nas cinzas, uma vez que a conformação, concentração e massa molar das macromoléculas presentes no LN influenciam o comportamento reológico da mistura, segundo regras básicas da físico-química de macromoléculas em solução.<sup>18,26</sup> Amostras de licor negro, cujas moléculas apresentam altas massas molares e se encontram sob a forma de conglomerados disformes e volumosos, tendem a apresentar maiores valores de viscosidade. Por outro

lado, licores contendo conglomerados compactos e esféricos, com moléculas de baixas massas molares, tendem a apresentar menores valores de viscosidade.<sup>21,26</sup>

**Tabela 4.** Dados reológicos obtidos a partir da equação de Arrhenius para os experimentos de aquecimento (aq) e resfriamento (resf).  $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$

	LNSC	LNCC
$\eta_{lim(resf)} / Pa.s$	0,823	0,431
$\eta_{lim(aq)} / Pa.s$	1,090	0,364
$Ln(\eta_{\infty}(resf))$	-20,0	-23,8
$Ln(\eta_{\infty}(aq))$	-18,9	-26,5
$J_{(resf)} / K^{-1}$	7.274	8.015
$J_{(aq)} / K^{-1}$	6.781	8.848

De acordo com os dados da Tabela 4, tanto a viscosidade na temperatura de ebulição ( $\eta_{lim}$ ) quanto a viscosidade assintótica ( $Ln(\eta_{\infty})$ ) foram menores para o LNCC, devido à menor fricção entre as moléculas de lignina. Já os maiores valores de energia de ativação de fluxo para o LNCC foram atribuídos à maior energia cinética rotacional e translacional das moléculas de lignina após as fragmentações.

As curvas de fluxo ( $\tau \times \phi$ ) e de viscosidade ( $\eta \times \phi$ ), construídas à 80 °C, são apresentadas na Figura 5, onde mais uma vez observa-se menores valores de viscosidade para o LNCC.

Para o LNSC foi observado um comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento sem grandes oscilações. A explicação para esse comportamento é dada em termos do desembaraço e organização das moléculas de lignina no campo de velocidades do reômetro.<sup>16-18,21</sup> Para o LNCC, não foi possível classificá-lo em termos de um modelo de fluxo conhecido, uma vez que seu comportamento com a taxa de cisalhamento foi um tanto complexo, provavelmente em decorrência de degradação heterogênea das moléculas de lignina.

Ambos os fluidos apresentaram histerese de fluxo (H, tixotropia), como esperado para

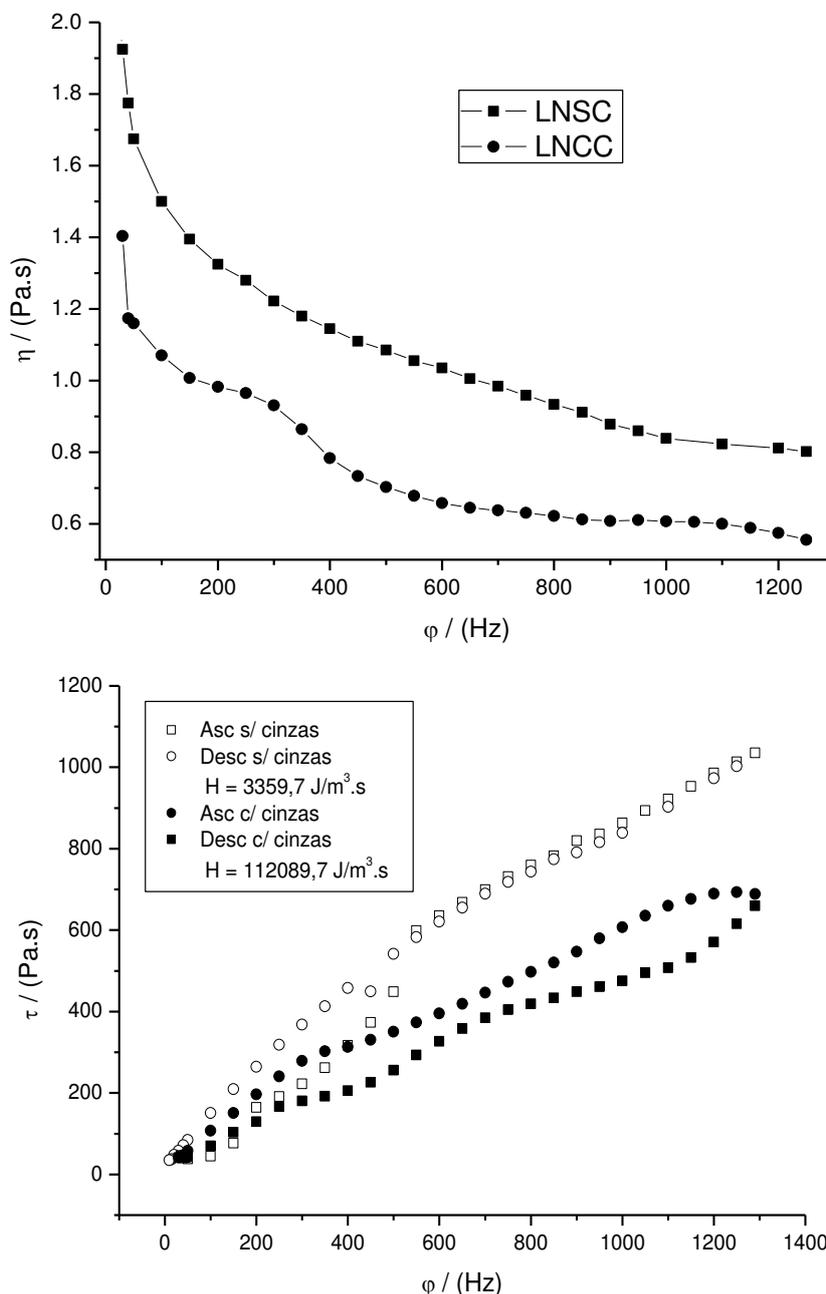
amostras de LN de árvores de pinho e eucalipto.<sup>16,24</sup> Entretanto, o LNCC apresentou um valor de histerese um tanto superior ao encontrado para o LNSC ( $H = 112,1 \text{ kJ/m}^3.s$  e  $3,4 \text{ kJ/m}^3.s$  respectivamente), sugerindo maior tixotropia, ou seja, maior grau de ruptura da estrutura tridimensional de interações intermoleculares, mediante o cisalhamento.<sup>27</sup>

Os resultados mostraram que a adição de aproximadamente 2% de cinzas de caldeira foi capaz de causar uma brusca redução na viscosidade, sem grandes prejuízos ao seu poder de queima. Entretanto, não se pode afirmar que a viscosidade do LN continua diminuindo em concentrações de cinzas superiores a 2%, haja vista que o aumento da concentração de sólidos aumenta a fricção entre as partículas, aumentando a resistência ao escoamento.<sup>18</sup> Também não é possível dizer se existe uma proporcionalidade entre o PCS o teor de cinzas adicionada, pois é difícil prever como os componentes das cinzas reagirão com espécies químicas presentes no licor para adições superiores a 2%. Para responder a essas questões, novos estudos seriam necessários.

De modo geral, os resultados mostram que o aumento da temperatura, aumento da taxa de cisalhamento e adição de  $\approx 2\%$  cinzas

são fatores que contribuem para a redução da viscosidade do licor negro. Tal redução é vantajosa do ponto de vista industrial pois quanto menor a viscosidade de um fluido,

menor é a perda de carga durante o escoamento e menores serão os custos energéticos das operações de transporte e mistura.



**Figura 5.** Curvas de a) fluxo e b) viscosidade para o LNSC o LNCC, à 80 °C. (Asc): taxa de cisalhamento ascendente, (Desc): taxa de cisalhamento descendente

## 4. Conclusões

Com base nas análises realizadas no caso em estudo, foi possível concluir que a adição de 2% de cinzas afetou pouco o perfil térmico do licor negro, mas alterou significativamente seu comportamento reológico. Tal adição não inviabiliza seu poder combustível, já que o PCS foi reduzido em apenas 7%. Por outro lado, a adição levou a uma expressiva redução da viscosidade em toda a faixa de temperatura e taxa de cisalhamento varridos, sendo atribuída ao aumento da taxa de degradação da lignina pelos componentes alcalinos das cinzas, com consequente formação de fragmentos menores. Assim, a adição de cinzas deve ser considerada como vantajosa, não somente por aumentar a eficiência da recuperação química mas também porque a redução de viscosidade aumenta a eficiência dos processos de bombeamento e transferência de calor do licor em tubulações. Todavia, novos estudos são necessários para se avaliar o efeito de adições de cinzas superiores a 2%.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (DT: 310145/2011-2; MCT/CNPq-NANO: 550321/2012-8), FAPEMIG (APQ-01243-10, APQ-00645-12), FINEP (CT-INFRA: 01/2013, 0633/13), PROPGE/PROPLAN-UFJF, CEFETMG (PROPESQ/CEFETMG: 10010/2012) e CENIBRA.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Dahl, C. F. *Process of manufacturing cellulose from wood*, **1884**. (USPTO 296,935). [\[Link\]](#)
- <sup>2</sup> Kohl, A. L. Black liquor gasification. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **1986**, *64*, 299. [\[CrossRef\]](#)

- <sup>3</sup> Gierer, J. Chemical aspects of kraft pulping. *Wood Science and Technology* **1980**, *14*, 241. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>4</sup> Gustafson, R. R.; Snelcher, C. A.; McKean, W. T.; Finlayson, B. A. Theoretical model of the kraft pulping process. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1983**, *22*, 87. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>5</sup> Macek, A. Research on combustion of black-liquor drops. *Progress in Energy and Combustion Science* **1999**, *25*, 275. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>6</sup> Sjöström, E. Carbohydrate degradation products from alkaline treatment of biomass. *Biomass & Bioenergy* **1991**, *1*, 61. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>7</sup> Cardoso, M.; de Oliveira, E. D.; Passos, M. L. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in brazilian pulp mills. *Fuel* **2009**, *88*, 756. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>8</sup> Lisboa, S. A.; Evtuguin, D. V.; Neto, C. P.; Goodfellow, B. J. Isolation and structural characterization of polysaccharides dissolved in *Eucalyptus globulus* kraft black liquors. *Carbohydrate Polymers* **2005**, *60*, 77. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>9</sup> Alen, R.; Sjoström, E.; Suominen, S. Application of ion-exclusion chromatography to alkaline pulping liquors - separation of hydroxy carboxylic-acids from inorganic solids. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **1991**, *51*, 225. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>10</sup> Gutierrez, A.; del Rio, J. C.; Gonzalez-Vila, F. J.; Romero, J. Variation in the composition of wood extractives from *Eucalyptus globulus* during seasoning. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1998**, *18*, 439. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>11</sup> Freddo, A.; Foelkel, C. E. B.; Frizzo, S.; Silva, M. C. Elementos minerais em madeiras de eucaliptos e acácia negra e sua influência na indústria de celulose kraft branqueada. *Ciência Florestal* **1999**, *9*, 193. [\[Link\]](#)
- <sup>12</sup> Costa, A. O. S.; Biscaia, E. C.; Lima, E. L. Chemical composition determination at the bottom region of a recovery boiler furnace by direct minimization of Gibbs free energy. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **2005**, *83*, 477. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>13</sup> Costa, A. O. S. d.; Júnior, M. B. d. S.; Júnior, E. C. B.; Lima, E. L. Monitoring particulate material formation in a Kraft furnace

- recovery boiler. *Tappi Journal* **2005**, *4*, E33. [\[Link\]](#)
- <sup>14</sup> Mikkonen, P.; Kauppinen, E. I.; Pyykonen, J.; Jokiniemi, J. K.; Aurela, M.; Vakkilainen, E. K.; Janka, K. Alkali salt ash formation in four finnish industrial recovery boilers. *Energy Fuels* **1999**, *13*, 778. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>15</sup> Zaman, A. A.; Fricke, A. L. Steady shear flow properties of high solids softwood Kraft black liquors: effects of temperature, solids concentrations, lignin molecular weight and shear rate. *Chemical Engineering Communications* **1995**, *139*, 201. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>16</sup> Zaman, A. A.; Fricke, A. L. Effect of pulping conditions and black liquor composition on newtonian viscosity of high solids Kraft black liquors. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, *35*, 590. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>17</sup> Roberts, J. E.; Saad A. Khan; Spontak, R. J. Controlled black liquor viscosity reduction through salting-in. *AIChE Journal* **1996**, *42*, 2319. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>18</sup> Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Walters, K. F. R. S.; *An introduction to rheology. Rheology Series.* ELSEVIER Science Publishers: Amsterdam, 5a. ed, 1989.
- <sup>19</sup> APHA Methods 3120 A e 3120 B. Em *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*; American Public Health Association, American Water Works Association; Water Environment Federation: Washington, 21a. ed, 2005.
- <sup>20</sup> Technical Association for Paper and Pulp Industries, *Norma TAPPI T 684 om-11, Gross heating value of black liquor*, 2011. [\[Link\]](#)
- <sup>21</sup> Cardoso, M.; Oliveira, E. D.; Passos, M. L.; Licor negro de eucalipto Kraft proveniente de industrias brasileiras: características químicas, físicas e seu processamento na unidade de recuperação. *O Papel* **2006**, *2*, 57. [\[Link\]](#)
- <sup>22</sup> Leite, B. S.; Andreuccetti, M. T.; Leite, S. A. F.; d'Angelo, J. V. H.; TG and DSC analyses of eucalyptus black liquor as alternative methods to estimate solids content. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2012**, *112*, 1539. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>23</sup> Alen, R.; Ryttonen, S.; McKeough, P. Thermogravimetric behavior of black liquors and their organic-constituents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1995**, *31*, 1. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>24</sup> Alabi, S. B.; Williamson, C. J.; Lee, J. Non-Newtonian behaviour of black liquors: a case study of the Carter Holt Harvey Kinleith mill liquor. *Appita Journal* **2012**, *65*, 63. [\[Link\]](#)
- <sup>25</sup> Bezerra, J. R. M. V.; Rigo, M.; Demczuk Jr, B.; Córdova, K. R. V. Estudo do efeito da temperatura nas propriedades reológicas da polpa de morango (*Fragaria ananassa*). *Ambiência* **2009**, *5*, 37. [\[Link\]](#)
- <sup>26</sup> Tanford, C. *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley & Sons Inc: New York, 1962.
- <sup>27</sup> Barnes, H. A. Thixotropy - A review. *Journal Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1997**, *70*, 1. [\[CrossRef\]](#)