

REOLOGIA DO LICOR PRETO KRAFT DE EUCALIPTO E PINUS



<https://doi.org/10.56238/arev6n4-218>

Data de submissão: 13/11/2024

Data de publicação: 13/12/2024

Getúlio Francisco Manoel

Dr. em Engenharia Química

Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Brasil - PUC Minas

E-mail: getmanoel@yahoo.com.br

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4176927730355616>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7092-5098>

Carolina Silva Ribeiro

Engenharia química

Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Brasil - PUC Minas

E-mail: Carolina.ribeiro.quimica@gmail.com

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/3225393130550537>

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-8618-220X>

Daniel Bastos de Rezende

Dr. em Engenharia Química

Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

E-mail: daniel@deq.ufmg.br

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/7108307824716996>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5638-8249>

Marcelo Cardoso

Dr. em Engenharia Química

Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

E-mail: mcardoso@deq.ufmg.br

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2129811571198724>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8345-8890>

Lindomar Matias Gonçalves

Dr. em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Universidade Federal de Itajubá, Brasil

E-mail: lindomar@unifei.edu.br

Lattes: <https://lattes.cnpq.br/1159766158934506>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9377-4395>

RESUMO

O licor negro é um subproduto da fábrica de celulose e é o 5º combustível mais utilizado no mundo. Mais de 1,3 bilhão de toneladas de licor negro fraco são processadas a cada ano e cerca de 200 milhões de toneladas de sólidos secos são queimados em caldeiras de recuperação. O objetivo deste trabalho é estudar as diferenças químicas, reológicas e comportamentais entre licores produzidos a partir de madeira de pinus e eucalipto, que influenciam diretamente no trabalho de transferência, seu uso como combustível, e a produção de celulose. Os resultados mostram que o licor negro do eucalipto tem maior concentração de lignina e menor massa molar de lignina do que o licor de pinus. Isso porque,

no processo de polpação, as ligações mais fracas da lignina contida na madeira de eucalipto fazem com que ela tenha uma concentração muito maior e se torne mais fragmentada quando entra no licor.

Palavras-chave: Licor negro. Celulose. Eucalipto. Pinheiro. Reologia.

1 INTRODUÇÃO

O processo Kraft é o principal processo químico, alcalino, para produzir polpas químicas na indústria de celulose. Nesse processo, as fibras de celulose são dissociadas da lignina por reações químicas. Essas reações ocorrem em um digestor, um ambiente pressurizado onde cavacos ou fibras de madeira são aquecidos e cozidos com o licor de cozimento que é composto basicamente de NaOH (hidróxido de sódio) e sulfeto de sódio (Na_2S), este último adicionado ao licor para melhorar a dissociação da lignina das fibras de celulose, acelerando a operação de cozimento da madeira e aumentando a resistência mecânica da celulose (Mäkelä et al. 2018). Os produtos resultantes das reações do digestor são polpa de celulose e licor negro. No processo de recuperação química, há três pontos importantes a serem observados. A primeira é a produção eficiente de energia elétrica por meio da geração eficiente de vapor, que, por sua vez, está relacionada à recuperação química e à polpação. O segundo ponto é o uso eficiente do licor negro, melhorando seu valor calórico. O destino sustentável das substâncias de madeira dissolvida é o terceiro ponto a ser observado (Bajpai 2018).

Na unidade de recuperação Kraft, o licor negro passa primeiro por um conjunto de evaporadores multiefeitos, onde é alimentado a 15% e gera cerca de 70-82% de sólidos que se tornam um combustível adequado. Antes de entrar na caldeira de recuperação, esse licor geralmente é misturado com sulfato de sódio para ajustar o conteúdo de compostos inorgânicos no licor. A caldeira de recuperação Kraft atua como um reator químico (produzindo Na_2S e Na_2CO_3), como um gerador de vapor (usando o calor da combustão de material orgânico para produzir vapor) e também como um incinerador de resíduos. Os sais inorgânicos fundidos produzidos (Na_2S e Na_2CO_3) derretem o fluxo (região inferior da caldeira) para o tanque de dissolução, onde são misturados com o licor branco fraco para gerar o licor verde. Este licor verde é clarificado e causticizado para reciclar o carbonato de cálcio e regenerar o licor branco, que retorna ao processo (Vakkilainen 2018).

De acordo com Tran e Vakkilainen, aproximadamente 130 milhões de toneladas de celulose kraft são produzidas por ano, representando dois terços da produção de celulose virgem e mais de 90% da celulose química mundial. Globalmente, mais de 1,3 bilhão de toneladas de licor negro fraco são processadas por ano; Cerca de 200 milhões de toneladas por ano de sólidos secos de licor negro são queimados em caldeiras de recuperação. O licor negro é o quinto combustível usado no mundo, ao lado de carvão, petróleo, gás natural e gasolina (Tran e Vakkilainen 2012). Em 2018, o Brasil foi responsável por aproximadamente 12% da produção global total de celulose. Cerca de 96% das fibras utilizadas são de origem arbórea, enquanto os 4% restantes são bagaço, sisal e bambu. A celulose de fibra curta brasileira vem do eucalipto (representando 85% da produção brasileira), enquanto a celulose de fibra longa vem do pinus (que representa 15% da produção nacional e está concentrada na região

sul do país). Outra questão em evidência é a gestão de passivos florestais de plantações de eucalipto e pinus, que deve ser consistente com a sustentabilidade ambiental. Embora a questão ambiental não seja o alvo deste trabalho, é importante mencionar essa preocupação na produção industrial (Souza e Gonçalves, 2024).

A madeira é basicamente uma substância orgânica composta em sua maior parte de carbono, hidrogênio e oxigênio. Composições típicas podem ser encontradas na guia. 4. No entanto, o agrupamento desses elementos produz uma estrutura química muito complexa composta por pelo menos 5000 substâncias (Bardak, Úmido e Tiryaki 2017). O principal constituinte químico da madeira é o polimérico orgânico, que são chamados de substâncias estruturais: celulose, hemicelulose e lignina. As moléculas de celulose são completamente lineares e impregnadas em uma matriz composta por hemicelulose e lignina. As hemiceluloses são compostas por vários açúcares e ácidos interligados por vários tipos de ligações químicas que formam estruturas ramificadas e amorfas. A lignina é basicamente um polímero aromático composto por um sistema ramificado heterogêneo com fenilpropano como principal unidade de repetição. Além dessas macromoléculas, existem diversas outras substâncias sem função estrutural, entre elas os chamados extrativos de madeira.

Existem basicamente dois tipos principais de madeira utilizados na fabricação de celulose. A principal característica das madeiras duras, por exemplo o eucalipto, é que produz polpa de celulose de fibra curta (0,7 a 1,5 mm de comprimento) adequada para a produção de papéis de impressão ou absorventes (Hsing, de Paula e de Paula 2016; Martinez, Sermyagina e Vakkilainen 2021; Nagar et al. n.d.). Madeiras macias, como o pinho do tipo conífera, são adequadas para a produção de papéis de alta resistência, porque as fibras da polpa de celulose são longas, de 2 a 6 mm de comprimento. As ligninas isoladas de coníferas e madeiras nobres têm estruturas básicas muito diferentes (Sermyagina et al. 2021).

O objetivo deste trabalho é estudar as diferenças químicas e reológicas entre os licores produzidos pela madeira de pinus e eucalipto. A compreensão dessas diferenças influencia diretamente o processamento industrial, a transferência de celulose e as operações de produção.

2 REVISÃO DA LITERATURA

O objetivo do processo de polpação de madeira é quebrar as ligações na estrutura da lignina para reduzir seu tamanho a tal ponto que os fragmentos possam ser dissolvidos e removidos com o licor de cozimento, mantendo a degradação mínima de carboidratos. Dos componentes da madeira, apenas as estruturas de lignina reagem com o sulfeto, formando tioligininas, que são solúveis no licor de cozimento.

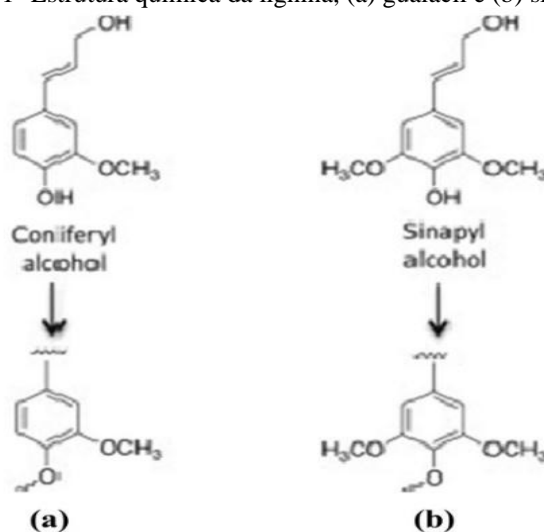
2.1 POLPAÇÃO DE MADEIRA

A penetração do licor de cozimento na estrutura da madeira ocorre basicamente por meio de dois mecanismos: penetração dos reagentes; e difusão de íons (Na^+ , S^{2-} , HS^- , OH^-) no licor de cozimento no interior dos cavacos. Uma característica marcante na estrutura atômica das madeiras nobres é a presença de vasos abertos. O rápido crescimento da madeira de lei, que ocorre com frequência, é causado por esses vasos que são responsáveis pela alta circulação da seiva. Quando processados nas fábricas de celulose, os recipientes nos cavacos permitem a impregnação do licor de cozimento, facilitando a quebra e a remoção da lignina. Nas madeiras de coníferas, que não possuem vasos, a penetração ocorre apenas através do processo de difusão de íons.

O número Kappa representa o grau de deslignificação da polpa por meio de um teste que mede o consumo de permanganato de potássio por grama de celulose. O número Kappa é uma forma tradicional de verificar a qualidade da polpa obtida no final do processo de cozimento dos cavacos (José et al. 2022).

Na estrutura química da lignina de coníferas, o monômero básico de fenilpropano tem um grupo metoxila no carbono C3 (unidade guaiacil, G), enquanto nas madeiras duras a unidade de siringila predominante (S) tem grupos metoxila no carbono C3 e C5. A relação siringil/guaiacil (S) afeta significativamente a degradação e solubilização da lignina de madeiras nobres. Um estudo recente com madeiras de eucalipto mostrou que o aumento da relação S/G favorece a deslignificação, permitindo o uso de menor carga alcalina na polpação Kraft com consequente aumento da produtividade (Hinchee, Gabriela e Bassa nd) (Fig. 1).

Fig. 1- Estrutura química da lignina, (a) guaiacil e (b) siringil.



Fonte: (Hinchee, Gabriela e Bassa nd).

A extensão do impacto da hidroxilação e metilação do ácido p-coumaricotina na estrutura da lignina determina se será do tipo guaiacil ou guaiacil-siringil. As madeiras macias têm uma estrutura de guaiacylas, tendo conexões mais fortes do que as madeiras duras que têm uma estrutura de guaiacil-siringil com conexões muito mais fracas.

Alguns fatores, como as características da madeira, podem influenciar na polpação da madeira, afetando o número Kappa. Lembre-se de que o número kappa é um método indireto para determinar a lignina restante nas polpas de celulose (Hinchee, Gabriela e Bassa nd). Observou-se que o alto teor extrativo, além da falta de vasos abertos na madeira de Pinus, requer um maior teor de álcalis ativos para atingir o Kappa desejado, pois consome álcalis e evita melhor deslignificação entre as fibras. Os autores também observaram que o alto teor de lignina, além dos grupos fenilpropano que compõem a madeira de pinho em comparação com o eucalipto, causa um maior consumo de energia química e térmica para individualização da fibra para um Kappa proposto (geralmente entre 22 e 30). Portanto, o processo de polpação da madeira de pinus é bem diferente da madeira de eucalipto (número Kappa, geralmente entre 15 e 18). Gerar licores com características muito distintas (Hinchee, Gabriela e Bassa nd).

Na polpação kraft, a lignina e os extrativos são separados da celulose. As hemiceluloses seguem as celulosas na medida do possível e desejável. A polpa cozida crua contém 2 a 10 % de lignina. Após o branqueamento, a polpa normalmente tem muito pouca lignina restante na fibra. O rendimento global obtido para as pastas de mercado totalmente branqueadas depende principalmente do tipo de madeira e, especialmente, do teor de lignina e hemicelulose. Mais glucomanano é retido do que glucuronoxilano. Devido ao seu menor teor de lignina e diferentes tipos de lignina, as madeiras nobres podem ser cozidas em condições mais amenas em comparação com as madeiras macias, contribuindo também para uma melhor seletividade e maior rendimento para madeiras nobres (De Jesus et al. 2019).

Em geral, os BLs com altas concentrações de lignina tendem a ter alta viscosidade porque a lignina pode se agrupar em moléculas amorfas e volumosas de alta massa molar. Pelo contrário, BLs com baixo teor de lignina exibem uma viscosidade mais baixa porque a lignina se aglomera em uma estrutura molecular compacta e esférica (Cardoso et al. 2009 [2]). Do ponto de vista da alcalinidade, a lignina torna-se solúvel acima de 12,5 pH devido aos grupos fenólicos ionizados. À medida que a alcalinidade diminui ($\text{pH} < 12,5$), observa-se uma conformação disforme e volumosa da estrutura da lignina devido à sua dissolução parcial (Adams et al. 1997). A partir disso, espera-se que os BLs de madeira macia apresentem uma viscosidade maior do que os BLs de madeira dura. Contudo (Cardoso et al. 2009 [2]) relataram valores médios de concentração de lignina e massa molar para a EBL brasileira de 41,5% e 1357, respectivamente; e para o PBL escandinavo de 39,0% e 2728,

respectivamente. Os BLs de madeira dura geralmente contêm menos orgânicos, óleo alto e sabão e têm um poder calorífico mais baixo (cerca de 5% menor) em comparação com os BLs de madeira macia (Tran e Vakkilainen 2012). A tab. 1 mostra a composição geral de *Pinus sp.* (madeira macia) e (madeira dura) Birch BLs obtidas a partir do processo Kraft. Este fato pode alterar a conotação das características dos licores.

Guia. 1 - Composição típica (%) da matéria seca total de BLs de *Pinus sp.* (Fibra Longa) e *Bétula* (Fibra Dura) da polpação Kraft

Constituinte	<i>Pinus sp.</i> (Madeira macia)	<i>Bétula</i> (madeira dura)
Lignina	43.2	31.8
Ácidos carboxílicos alifáticos	30.7	35.2
Outros Orgânicos	3.0	5.3
Teor de sódio	17.3	16.4

Fonte: (Reyes et al. 2020).

Segue-se que o consumo de madeira como tonelada de madeira / tonelada de madeira produzida (rendimento seco) difere dependendo da matéria-prima da madeira, do grau de celulose e das condições de processo aplicadas. Os rendimentos globais típicos para celulose de mercado branqueada de fibra longa nórdica estão na faixa de 44 a 46%, *bétula* em torno de 47 a 49% e para *eucalipto* (*eucalyptus globulus*) 51 a 54%. A quantidade de licor negro gerada depende principalmente do rendimento durante o cozimento. A Tabela 2 mostra as quantidades típicas de licor negro geradas usando espécies típicas de madeira e condições de polpação. A quantidade de madeira usada para produzir uma polpa difere e, especialmente, a quantidade de licor negro produzido difere muito (Nuncira et al. 2024).

Tab. 2 - Exemplo de diferenças no consumo específico de madeira e na geração de licor negro devido às espécies de madeira e condições de polpação

Madeira	Polpa	Consumo de Madeira/ Pasta de adt (exceto perda de madeira/fibra)		Licor preto	Densidad e da madeira	Estimativa do rendimento de celulose branqueada	Cobrança de EA, estimativa
		BDt madeira	M3SUB			% base BDt	% em madeira BDt
Pinheiro silvestre	BSKP	2.1	5.0	1750	410	44	20
Abeto da Noruega	BSKP	2.0	4.8	1700	410	46	20
<i>Bétula</i>	BHKP	1.9	3.8	1580	500	48	18
<i>E. globulus</i>	BEKP	1.7	3.1	1365	550	53	18
<i>E. urograndis</i>	BEKP	1.9	3.6	1470	527	48	18

Fonte: autoria própria (2024).

2.2 CARACTERÍSTICAS DO LICOR NEGRO

Os resultados mostram que o licor negro de eucalipto de plantas brasileiras tem maior concentração de lignina e menor massa molar de lignina do que o licor de pinus, enquanto que, em geral, a madeira de pinus é amplamente utilizada no hemisfério norte (Cardoso, de Oliveira, and Passos 2009). Isso porque, no processo de polpação, as ligações mais fracas da lignina contida na madeira de eucalipto fazem com que ela tenha uma concentração muito maior e se torne mais fragmentada quando entra no licor. Este facto confere a este licor propriedades reológicas muito específicas, conferindo-lhe um comportamento próprio no evaporador e na caldeira de recuperação industrial, diferente do comportamento do licor de pinheiro negro (Cardoso, de Oliveira, and Passos 2009).

As diferenças entre as composições químicas entre os licores de eucalipto do Brasil e os licores de pinus de países do hemisfério norte, e suas massas molares, foram relatadas na Tabela 3. A guia mostra a composição química de vários licores em relação às estruturas químicas e em relação à composição elementar (Cardoso, de Oliveira, and Passos 2009).

3 - Massa molar de licores de diferentes origens

Licor (tipo/material processado)	Localização da fábrica	O/I (-)	Clig (%) (massa por massa de sólidos secos)	MMlig (Da)
Hardwood/Eucalyptus grandisa	Brasil/moinho A (processo Kraft)	1.81	42.3	820
Madeira dura / E. grandisa	Brasil/usina B (processo Kraft)	2.2	40.2	1641
Madeira dura / E. grandisa	Brasil/moinho C (processo Kraft)	1.94	41.8	1401
Madeira dura / E. grandisa	Brasil/Moinho D (processo Kraft)	2.1	42.3	1050
Madeira dura / E. grandisa	Brasil/moinho E (processo Kraft)	1,86 ± 0,09	39,7 ± 2,2	1871 ± 221
Planta fibrosa/Bambosa vulgarisa	Brasil/moinho F (processo de soda)	2.30	45.3	3282
Madeira macia/Pinus caribaeab	Escandinávia (processo Kraft)	1.33	39.0	2728

Fonte: adaptado de (Cardoso, de Oliveira, and Passos 2009).

Os resultados da análise elementar para os licores negros de eucalipto e bambu são mostrados na Tabela 4.

Tab. 4 - Composição química de várias espécies de madeira (% de peso seco da madeira)

Licor (tipo de madeira processada)	Localização da fábrica	Composição elementar (% massa por sólido seco)							
		C	H	N	Na	K	S	Cl	Si
Hardwood/Eucalyptus grandisa	Brasil/moinho A (processo Kraft)	30.8	3.6	0.01	21.8	1.8	3.7	4.5	0.1
Madeira dura / E. grandisa	Brasil/usina B (processo Kraft)	35.2	3.7	—	21.2	2.1	3.0	4.3	—

Madeira dura / E. grandisa	Brasil/moinho C (processo Kraft)	29.6	3.6	–	18.7	2.2	4.4	2.6	–
Madeira dura / E. grandisa	Brasil/moinho D (processo Kraft)	34.8	3.4	0.04	18.3	2.1	3.6	3.2	–
Madeira dura / E. grandisa	Brasil/moinho E (processo Kraft)	32,3 ± 0,3	3,1 ± 0,1	0,04 ± 0,01	23,5 ± 3,2	1,8 ± 0,3	4,9 ± 0,5	2,2 ± 0,3	–
Planta fibrosa / Bambusa vulgarisa	Brasil/moinho F (processo de soda)	35.4	3.6	0.30	19.3	3.3	0.2	1.3	3.8
Madeira macia/Pinus sylvestris e Pinus caribaeab	Escandinávia e América do Norte (Processo Kraft)	33,9 até 35,8	3,3 a 3,6	0,06 até 0,07	17,2 até 19,8	1,4 a 2,2	4,6 até 5,7	0,3 até 0,9	–
Madeira dura	Escandinávia (processo Kraft)	33.2	3.3	0.08	20.8	2.6	5.2	0.3	–
Madeira dura/eucaliptob	América do Norte (processo Kraft)	37.3	3.6	0.09	17.3	1.8	3.4	1.6	–
Planta fibrosa/palha	América do Sul (processo de soda)	39.1	4.5	1.0	8.8	4.1	0.8	3.5	0.23

Fonte: adaptado de (Cardoso, de Oliveira, and Passos 2009).

O licor negro gerado é uma mistura complexa de água, sais inorgânicos dissolvidos e matéria orgânica. O licor negro é considerado uma solução polimérica porque a lignina polimérica constitui mais de 50% dos componentes orgânicos do licor negro (Zaman e Fricke 1995). A matéria orgânica presente no licor negro consiste em fragmentos de lignina alcalina, polissacarídeos e materiais resinosos. Também é material orgânico combustível, pois é queimado em uma caldeira de recuperação. A fração inorgânica do licor consiste em sais dissolvidos contendo sódio.

Quase tudo o que não sai como polpa é adicionado ao licor negro. A maneira mais comum de tratar correntes laterais na polpação kraft é adicioná-las ao licor negro. É prática comum adicionar fluxos laterais, como efluentes de branqueamento reciclados, subprodutos de fabricação de produtos químicos, cinzas de precipitadores eletrostáticos e lodo de tratamento de águas residuais.

O comportamento reológico do licor afeta a transferência de calor nas unidades de evaporação, a capacidade da bomba e as características de pulverização do licor na caldeira de recuperação. A baixa viscosidade pode auxiliar na pulverização do licor, formando gotas muito pequenas e, conseqüentemente, aumentando o arrasto na região do superaquecedor da caldeira de recuperação, causando problemas de entupimento. A alta viscosidade pode levar à formação de gotículas de licor muito grandes que são muito pesadas e podem prejudicar a eficiência de redução do forno (Karlsson 2020; McCabe et al. n.d.; Moosavifar, Sedin e Theliander 2006).

Geralmente, os fatores que afetam a viscosidade do licor negro podem ser agrupados em quatro classes principais: temperatura, concentração de sólidos, taxa de cisalhamento e composição química do licor. O complexo comportamento reológico do licor negro está de acordo com essas propriedades e com o processo de polpação (Alabi 2010; Martinez et al. 2016). O licor negro também será

modificado, por exemplo, por reações de cozimento contínuas. Isso é experimentado em mais de 70% de sólidos secos, tanques de licor e efeitos do evaporador, onde NCG significativo pode ser gerado (Ek, Gellerstedt e Henriksson 2009). Se houver álcali suficiente, por exemplo, a estrutura da cadeia de polissacarídeos é quebrada e as ligações glicosicas começam a se romper, resultando em reação do tipo peeling. A remoção de polissacarídeos diminuirá a viscosidade do licor negro (Pola et al. 2022).

Uma característica marcante na estrutura atômica de madeiras nobres é a presença de vasos abertos. O rápido crescimento da madeira dura, que muitas vezes ocorre, é causado por esses vasos que são responsáveis pela alta circulação de seiva. Quando processados em fábricas de celulose, os recipientes nos chips permitem a impregnação do licor de cozimento, facilitando a quebra e a remoção da lignina.

A extensão do impacto da hidroxilação e metilação do ácido p-cumaricotina na estrutura da lignina determina se ele será do tipo guaiacila ou guaiacila-siringilike. As madeiras de coníferas têm uma estrutura guaiacilas, tendo conexões mais fortes do que as madeiras duras que têm uma estrutura guaiacila-siringila com conexões muito mais fracas. Determinada a relação lignina siringil/guaiacil (S/G) em madeira e licor negro, de acordo com o procedimento padrão Tappi T222 om-97 (Gomes et al. 2015).

Este trabalho verificou que a desconstrução da madeira de quatro clones de eucalipto com kraft alcalino processa em diferentes níveis do número kappa. Um aumento na relação S/G indica que as unidades de lignina S, que formam predominantemente estruturas de éter alquil-arílico _O-4, são preferencialmente removidas da madeira (eucalipto - relação S/G de 2,6 a 2,9) durante a polpação e são enriquecidas em licores negros (relação S/G de 6,0 a 6,2) (Gomes et al. 2015).

Essas diferenças na estrutura afetam as propriedades do licor. Como o poder calorífico da lignina extraída da madeira dura é de 25.110 kJ/kg e inferior ao poder calorífico (26.900 kJ/kg) da lignina extraída da madeira macia, um comportamento semelhante seria esperado para o valor de aquecimento de licores de fibra curta e fibra longa. Isso sugere que a maior presença dessas conexões mais fracas confere ao licor propriedades reológicas muito específicas e únicas (Marcelo Cardoso, Laura Passos e chave Lieor Negro Análise Elementar Lignina Eucalyp tus gran s.d.; Martinez et al. 2016).

Em concentrações mais baixas abaixo de 50% de sólidos, a viscosidade do licor negro é relativamente baixa e se comporta como fluido newtoniano; no entanto, em concentrações de sólidos mais altas acima de 60%, a viscosidade aumenta significativa e exponencialmente em relação à concentração de sólidos (Cardoso, Oliveira e Passos 2006). Por outro lado, os resultados mostram que em qualquer concentração fixa de sólidos, a viscosidade é uma forte função do decaimento exponencial

da temperatura, e esse grau de dependência exponencial da temperatura aumenta proporcionalmente com a concentração de sólidos.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A parte experimental deste trabalho consiste na avaliação preliminar de duas amostras compostas por uma média de vários lotes de amostras de licor, com o objetivo de apresentar resultados de ensaios que elucidem as explicações anteriores. A estratégia de utilizar lotes de amostras em uma única composição é uma forma de concatenar a variação amostral, tornando-a mais representativa do processo industrial.

Foram utilizadas amostras de licor negro coletadas em duas unidades industriais diferentes. A primeira produz celulose Kraft branqueada de eucalipto para exportação e está localizada no sudeste do Brasil e será chamada de BLE neste trabalho. O segundo vem de uma fábrica localizada no sul do país, utilizando uma mistura de madeira, eucalipto e pinus. As amostras foram retiradas diretamente do primeiro efeito do sistema de evaporação, correspondente ao licor concentrado. A segunda amostra tem uma composição de 50% de pinus e 50% de eucalipto e será denominada de BLEP neste trabalho.

Para caracterizar os licores negros, oriundos do processo Kraft, foram retiradas amostras de cada planta industrial, no período de abril a setembro de 2019, e armazenadas a 40°C. Os métodos utilizados na caracterização física do licor negro são mostrados na Tab. 5. A concentração de sólidos (Css) é obtida pelo método de secagem em estufa a temperaturas controladas e o poder calorífico (HV) é avaliado pelo ensaio padrão om-90 da TAPPI - T684. A tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento foi determinada em função da temperatura do licor com variação controlada da taxa de cisalhamento, a 45 ° C. O teste rotacional para reologia complexa foi realizado da seguinte forma: Oscilação com velocidade de 6,28 rad/s (constante) por 120s, seguida de rotação simples com torque constante de 2,3 x 105 (Nm por 120s, seguida de movimento oscilatório com velocidade de 30,5 rad/s por tempo de 400s (Mendoza Martinez et al. 2019).

Tab. 5 - Técnicas utilizadas na caracterização física da mistura de eucalipto, BLE e eucalipto-pinus, Amostra 2

Análise	Parâmetros medidos	Técnica e equipamento utilizado	Referências
Teor de sólidos	Concentração de sólidos (Css)	Seque uma massa conhecida de licor em um forno a temperatura controlada até a massa constante - balança digital Metler AB204 ($\pm 10^{-4}$ g)	Teste TAPPI T650 om-89
Calorific Poder calorífico	Poder calorífico (HV)	Aquecimento de um licor oxidante completo em um calorímetro de bomba adiabática (Shimadzu modelo C-03)	Teste TAPPI T684 om-90
Viscosidade	Licor (mPas)	Medições de viscosidade em diferentes tensões de cisalhamento e temperaturas - Reômetro rotacional	

		Anton-Parr calibrado, modelo MCR 502 com placas paralelas de 8 mm, adaptadores, temperatura da unidade de controle	
--	--	--	--

Fonte: autoria própria (2024).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações sólidas (Css) e os poderes caloríficos (HV) para licores de eucalipto (BLE) e mistura de eucalipto-pinus (BLEP) são apresentados na Tabela 5. É importante notar que os HV apresentados são kJ por kg de sólidos secos. Os maiores valores de HV encontrados para a mistura eram esperados, uma vez que a lignina presente no licor de fibra longa possui ligações mais fortes em sua estrutura do que as encontradas nos licores de fibra curta. Isso corrobora os dados da literatura, uma vez que a lignina extraída da madeira dura é de 25110 kJ/kg e inferior à HV (26900 kJ/kg) da lignina extraída da madeira macia, Os dados de HV na Tabela 6 estão dentro da faixa típica de licor de eucalipto e licor de pinus HV, que é de 13400 a 15500 kJ/kg. (Adams et al. 1997).

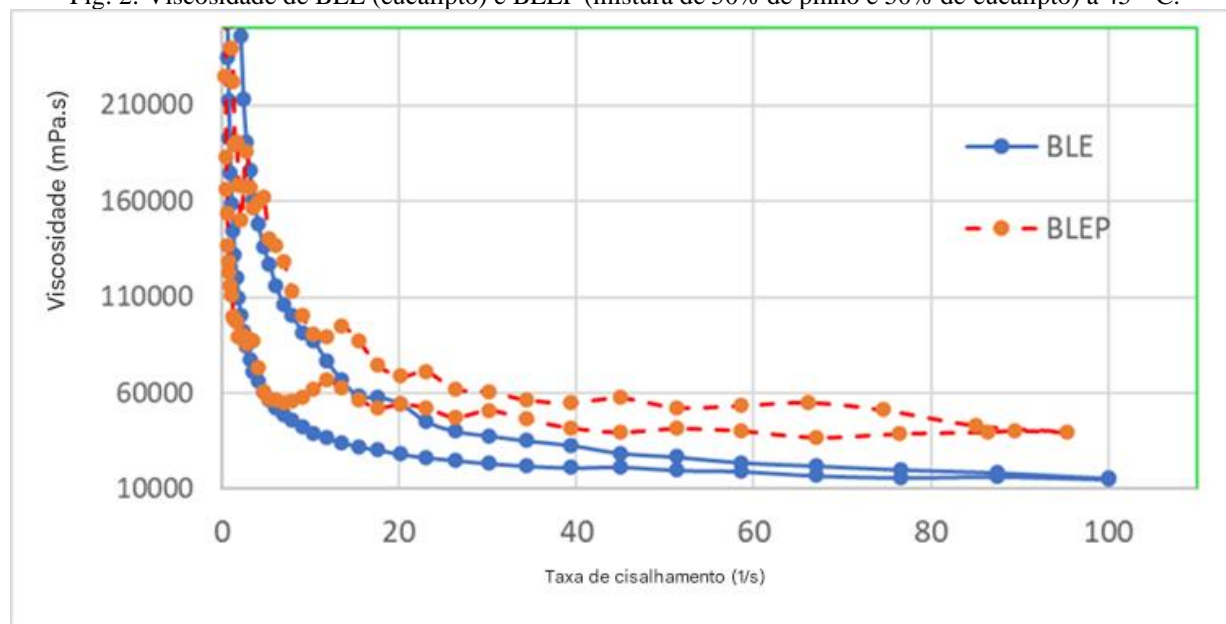
6 - Poder calorífico médio (HV) de licores negros de eucalipto e mistura de eucalipto-pinus de usinas brasileiras

Amostras	Concentração de Sólidos – Css (%)	Poder calorífico (kJ/kg ss)
BLE	70,5 (±0,3)	14473 (±246)
GRUPO	69,3 (±0,2)	15087 (±217)

Fonte: autoria própria (2024).

Lembre-se que o BLE e o BLEP diferem principalmente na composição química, já que o BLE é derivado puramente do eucalipto, enquanto o BLEP possui 50% de madeira de origem Pinus em sua composição. O comportamento pseudoplástico pode ser observado em ambas as amostras, caracterizado por uma redução na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, ilustrado na Fig. 2.

Fig. 2: Viscosidade de BLE (eucalipto) e BLEP (mistura de 50% de pinho e 50% de eucalipto) a 45 ° C.



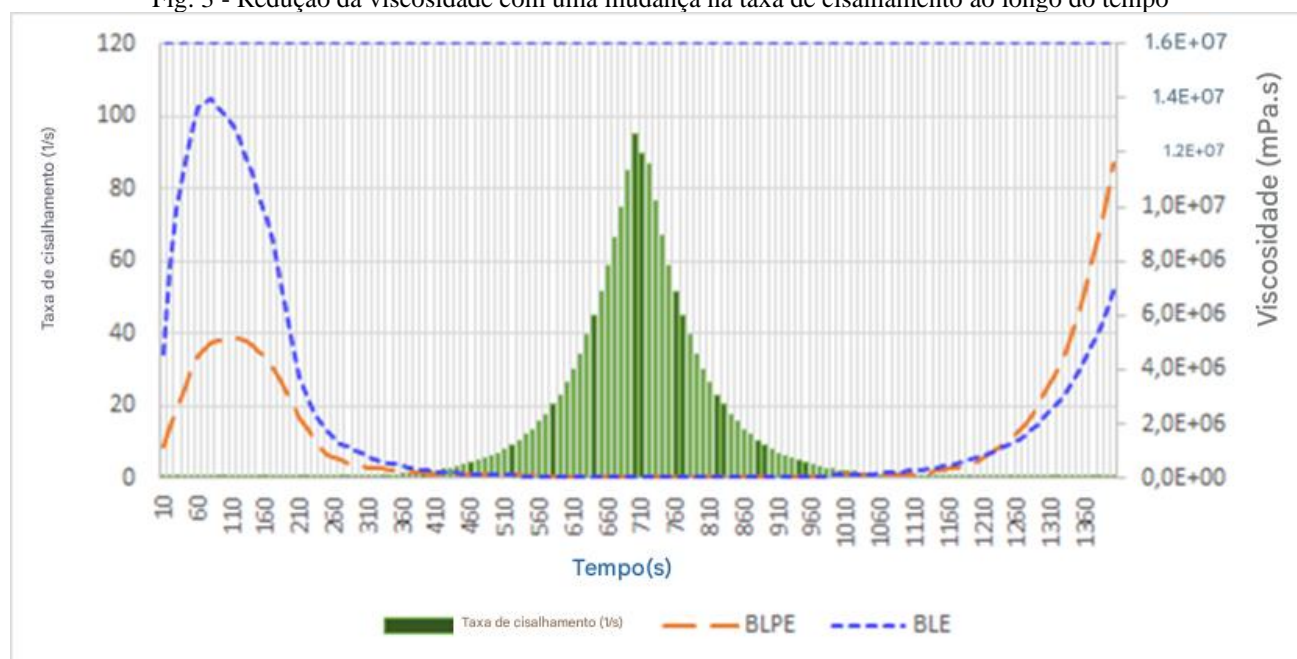
Fonte: autoria própria (2024).

A histerese é uma das características que podem estar presentes em amostras com comportamento pseudoplástico. A menor viscosidade do BLE em relação ao BLEP (mostrada na Fig. 2), principalmente em altas taxas de cisalhamento, pode ser atribuída à composição química da amostra, uma vez que os licores de Pinus têm maior viscosidade do que os licores de Eucalyptus. O efeito na taxa de cisalhamento nas amostras pode ser observado pela atribuição da orientação ou alinhamento das partículas na direção do fluxo. À medida que a taxa de cisalhamento aumenta com o tempo, a viscosidade aumenta a organização das partículas da amostra na direção do fluxo pelo efeito de cisalhamento, até certo ponto, alterando a estrutura física da amostra.

Os licores de eucalipto têm moléculas menores do que os licores de pinho (Brodin, Sjöholm e Gellerstedt 2009). Eles também exibem uma maior orientação e uma maior redução em sua viscosidade. A pseudoplasticidade também é evidenciada por uma estrutura tridimensional característica de um comportamento (conhecida como Gel), que é suportada por ligações iônicas e ligações de hidrogênio e é responsável pelo aumento da viscosidade em fluidos pseudoplásticos (Nuncira et al. 2024; Sahade De Souza, Luporini e Rigoli nd). O efeito da histerese observado nas Figuras 2 aparece quando a estrutura do Gel e a orientação das partículas se rompem. Quando em repouso, as amostras pseudoplásticas podem retornar às suas estruturas originais formando um estado Sol, recuperando sua fluidez. As estruturas Sol e Gel, em condições termodinâmicas favoráveis, são reversíveis. Quando isso ocorre, pode ocorrer um fenômeno chamado tixotropia, que se caracteriza por uma redução da viscosidade ao longo do tempo. A Figura 3 mostra uma redução na viscosidade com uma mudança na taxa de cisalhamento ao longo do tempo. O gráfico de dois eixos mostra que, em

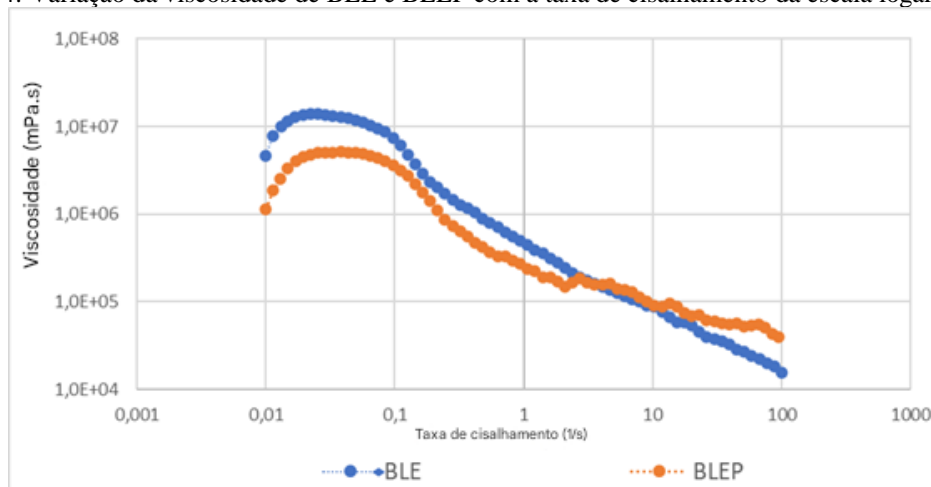
baixo cisalhamento, a viscosidade é maior do que em taxas mais altas. Isso sugere uma mudança na estrutura do Sol e do Gel, reversível em função da taxa de cisalhamento (destacada no centro de uma variação de tempo de 410 a 960 s). À medida que a taxa aumenta, a orientação das partículas também aumenta, produzindo assim esse efeito, seguido pela acomodação das partículas, enquanto o consequente aumento da viscosidade ocorre em uma taxa de cisalhamento menor. Nesse caso, uma mudança na escala de viscosidade do licor pode ser observada. Para taxas de cisalhamento mais baixas, a viscosidade do licor de eucalipto é maior devido ao maior teor de sólidos. A taxa de cisalhamento foi gradualmente aumentada ao longo do tempo e as moléculas de licor se reorganizaram correspondentemente. O licor de pinus, cujas moléculas são mais fortes e possuem ligações maiores, sofreu uma redução menor na viscosidade em comparação com o licor de eucalipto. Isso ilustra as diferenças entre os dois licores em relação às estruturas e tamanhos das moléculas de lignina e os efeitos resultantes. Essas características podem ser vistas nos gráficos das Figs. 3 e 4.

Fig. 3 - Redução da viscosidade com uma mudança na taxa de cisalhamento ao longo do tempo



Fonte: autoria própria (2024).

Fig. 4: Variação da viscosidade de BLE e BLEP com a taxa de cisalhamento da escala logarítmica



Fonte: autoria própria (2024).

Em alguns casos, a curva de viscosidade da taxa de cisalhamento parece ser de aumentos de viscosidade em taxas baixas, o que está além do senso comum. Esse fato incomum pode ocorrer em alguns sistemas densos, onde o espessamento por cisalhamento compartilha analogias de transição de primeira ordem, decorrentes de uma equação de estado não monotônica. Essa curvatura, semelhante a um 'S' invertido, foi relatada no trabalho de Wyart e Cates (Gonçalves et al. 2024; Mari et al. 2015). O atributo da existência de dois estados, um com atrito e outro sem atrito, restrito a considerações mecânicas e hidrodinâmicas e não a considerações termodinâmicas. Embora essa variação ocorra com maior frequência em sistemas micelares com baixa fração volumétrica, no licor negro também observamos esse fato em baixas taxas de cisalhamento. Em alguns fluxos granulares, uma relação não monotônica semelhante a uma transição de fase também aparece. Essa questão em alguns sistemas poliméricos inclui essa transição com a origem e a dinâmica das instabilidades elasto-inerciais. Embora este trabalho não discuta essas nuances em profundidade, vale destacar esse fato como motivador para novos estudos sobre essas ocorrências. Recomendamos a leitura da literatura citada para esta questão (Castillo Sánchez et al. 2022).

Outro ponto de atenção, relata a equação empírica de Walther de 1931 modificada e padronizada pela ASTM D341-2009 e descrita de acordo com a equação 1, que também é amplamente utilizada na engenharia de petróleo e derivados (Moosavifar, Sedin e Theliander 2006; Stratiev et al. 2023). Segundo Farah, a viscosidade varia com o tamanho da molécula expresso pelo número de átomos de carbono ou massa molar, a temperatura de ebulição, e não com a natureza das frações do óleo. Quanto mais altos forem esses parâmetros, maior será a influência nas viscosidades absoluta e cinemática. Embora os licores não sejam derivados do petróleo, mas considerando que os licores também são usados como combustíveis, com sua composição orgânica complexa, e que os

combustíveis também são avaliados no balanço de massa durante a queima, a avaliação empírica usando a equação de Walther é uma tentativa de verificar os efeitos do tamanho da molécula e do número de átomos de carbono nos licores (Moosavifar et al. 2006; Stratiev et al. 2023).

$$\log \log z = A + B \log T \quad (1)$$

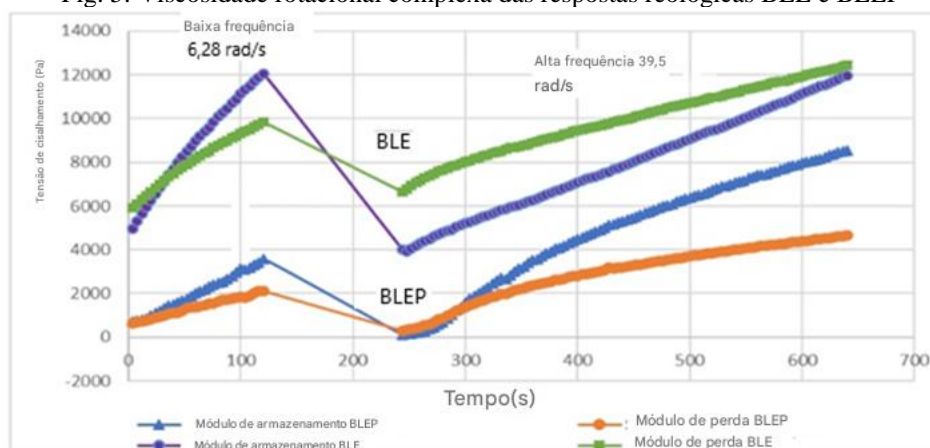
Os fatores "A" e "B" são derivados da medição da viscosidade do produto (fator z) em duas temperaturas diferentes (T kelvin). Esses parâmetros são característicos de cada amostra em particular.

O parâmetro A na equação representa a variação da viscosidade com o número de átomos de carbono e o tamanho da molécula. O parâmetro B indica a sensibilidade da viscosidade à temperatura, quanto menor o valor, menor a variação da viscosidade (Moosavifar, Sedin e Theliander 2006; Stratiev et al. 2023).

Comparando os valores dos fatores A e B, a partir da medição da viscosidade em duas temperaturas, revela-se um valor cerca de 45% maior no BLEP do que no BLE. Esse fato corrobora duas ideias derivadas deste trabalho. A primeira em relação ao fator A é que o tamanho das moléculas e a quantidade de átomos de carbono no BLEP são maiores que os do BLE. Calculando o valor do fator A, esse fator não revela a proporção entre as moléculas, mas nos dá uma ideia da dimensão do tamanho das moléculas na composição química quando comparadas, uma vez que são semelhantes, o que sugere a maior viscosidade do BLEP em relação ao BLE, isso também corrobora os dados de massa molar apresentados na Tab.2.

A segunda ideia, baseada no parâmetro B, corrobora a influência da temperatura na viscosidade, o que também sugere que quanto maior a temperatura, maior a influência no BLEP, em relação ao BLE. O gráfico da Figura 5 foi projetado com ensaios oscilatórios realizados nas velocidades de 6,28 rad/s e 39,5 rad/s, com geometria de placa cônica de 50 mm a uma temperatura constante de 45°C. A resposta reológica complexa para BLEP tem uma resposta viscosa mais alta do que a resposta elástica de alta frequência (39,5 rad/s). Isso também corrobora a maior influência do parâmetro B da equação de Walther/ASTM. Uma pequena inversão de resposta ocorre em baixas frequências e baixo torque, como mostrado na Fig. 5. O BLE se comporta de forma inversa, onde a resposta elástica predomina tanto nas frequências baixas quanto nas altas. Esses comportamentos estão relacionados à natureza intrínseca das amostras e às conformações Sol e Gel que elas apresentam.

Fig. 5: Viscosidade rotacional complexa das respostas reológicas BLE e BLEP



Fonte: autoria própria (2024).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo comparativo entre licores, além de avaliar o comportamento reológico, permite identificar parâmetros importantes para entender o processamento de licores na indústria. Em relação à composição química, fica clara a variação do licor de eucalipto em relação ao licor de pinus, principalmente em relação à lignina. Os dados reológicos indicam que os licores de pinus possuem viscosidade inferior aos licores de eucalipto e corroboram as observações em relação à massa molar, em relação à estrutura da lignina, em relação à quantidade de átomos de carbono, e sua estrutura química, resultando na diferença do poder calorífico (HV).). A abordagem reológica permitiu justificar as observações já feitas em relação aos parâmetros químicos e entender a relação entre as estruturas de composição. Embora o maior teor de lignina seja sugerido como predominante para uma maior viscosidade dos licores, esse fato não pode ser visto isoladamente, o que sugere que todas as estruturas devem ser consideradas na determinação do comportamento reológico. Este estudo também corrobora a característica pseudoplástica dos licores negros de celulose.

Influências do conteúdo sólido podem alterar essa configuração. O trabalho realizado nas unidades de recuperação de licor negro deve estar atento a essas diferenças que podem resultar em variações nos procedimentos de processamento e bombeamento.

A correlação para prever a viscosidade do licor negro de madeira dura e macia, em condições normais de processamento industrial, foi testada por meio da realização de várias comparações bem-sucedidas com dados disponíveis na literatura. Finalmente, a madeira da qual o licor se origina é decisiva tanto para sua composição química quanto para seu comportamento reológico.

CONFIRMAÇÕES

Os autores agradecem ao Departamento de Engenharia Química da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, PUC Minas, pelo apoio e utilização de seus laboratórios neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, T. N., et al. Kraft Recovery Boilers. Tappi Press, 1997.
- ALABI, S. B. Development and implementation of an online kraft black liquor viscosity soft sensor, 2010.
- BAJPAI, P. Kraft spent liquor recovery. In: Biermann's Handbook of Pulp and Paper. 2018. p. 425–451.
- BARDAK, S.; NEMLI, G.; TIRYAKI, S. The influence of raw material growth region, anatomical structure and chemical composition of wood on the quality properties of particleboards. *Maderas. Ciencia y tecnología*, v. 19, n. 3, p. 363–372, 2017. Disponível em: http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-221X2017000300011&lng=es&nrm=iso&tlng=en. Acesso em: 17 fev. 2025.
- BRODIN, I.; SJÖHOLM, E.; GELLERSTEDT, G. Kraft lignin as feedstock for chemical products: The effects of membrane filtration. *Holzforschung*, v. 63, n. 3, p. 290–297, 2009.
- CARDOSO, M.; OLIVEIRA, É. D.; PASSOS, M. L. Kraft black liquor of eucalyptus from Brazilian mills: Chemical and physical characteristics and its processing in the recovery unit. *O Papel*, v. 26, n. 7, p. 57–70, 2006.
- CARDOSO, M.; OLIVEIRA, É. D.; PASSOS, M. L. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. *Fuel*, v. 88, n. 4, p. 756–763, 2009.
- CASTILLO SÁNCHEZ, H. A., et al. Understanding viscoelastic flow instabilities: Oldroyd-B and beyond. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 302, p. 104742, 2022.
- EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. *Pulping Chemistry and Technology*. Walter de Gruyter, 2009.
- GOMES, F. J. B., et al. Evaluation of alkaline deconstruction processes for Brazilian new generation of Eucalypt clones. *Industrial Crops and Products*, v. 65, p. 477–487, 2015.
- GONÇALVES, L. M., et al. Hybrid solar drying of sludge from kraft pulp mills. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2024. <https://doi.org/10.1515/npprj-2023-0094>.
- HINCHEE, M.; GABRIELA, A.; BASSA, M. C. Biotech enhanced levels of syringyl lignin improves eucalyptus pulping efficiency.
- HSING, T. Y.; PAULA, N. F. de; PAULA, R. C. de. Características dendrométricas, químicas e densidade básica da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. *Ciência Florestal*, v. 26, n. 1, p. 273–283, 2016. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cflo/a/TyXDv4YwVWgJpMX3CFpWBFN/?lang=pt&format=html>. Acesso em: 17 fev. 2025.
- DE JESUS, M. S., et al. Wood thermal profile during the pyrolysis process. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, 2019.
- JOSÉ, A., et al. Basic density and scaling of juvenile and mature wood in *Pinus caribaea* trees. *Cellulose Chemistry and Technology*, v. 56, n. 6, p. 473–479, 2022.
- KARLSSON, E. Evaluation of sodium salt scaling in black liquor evaporators using existing process data. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, v. 35, n. 4, p. 516–532, 2020. <https://doi.org/10.1515/npprj-2020-0038>.
- MÄKELÄ, M., et al. Process water properties from hydrothermal carbonization of chemical sludge from a pulp and board mill. *Bioresource Technology*, 2018.
- MARCELO, C., et al. Licor negro de eucalipto Kraft proveniente de indústrias brasileiras: Características químicas e físicas e seu processamento na unidade de recuperação.
- MARI, R.; SETO, R.; MORRIS, J. F.; DENN, M. M. Nonmonotonic flow curves of shear thickening suspensions. *Physical Review E*, v. 91, n. 5, p. 052302, 2015. <https://journals.aps.org/pre/abstract/10.1103/PhysRevE.91.052302>.

MARTINEZ, C. L. M., et al. Produção e caracterização de briquetes confeccionados com resíduos de cafeeiro e Pinus para fins energéticos. IV Fórum Nacional sobre Carvão Vegetal, 2016.

MARTINEZ, C. L. M.; SERMYAGINA, E.; VAKKILAINEN, E. Hydrothermal carbonization of chemical and biological pulp mill sludges. *Energies*, v. 14, n. 18, p. 5693, 2021. <https://doi.org/10.3390/en14185693>.

MCCABE, F. D.; MOTT, D.; SAVOY, D.; TRAN, H. Controlling black liquor ‘viscosity’ to improve recovery boiler performance.

MENDOZA MARTINEZ, C. L., et al. Production and characterization of coffee-pine wood residues briquettes as an alternative fuel for local firing systems in Brazil. *Biomass and Bioenergy*, v. 123, p. 70–77, 2019.

MOOSAVIFAR, A.; SEDIN, P.; THELIANDER, H. Viscosity and boiling point elevation of black liquor: Consequences when lignin is extracted from the black liquor. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, v. 21, n. 2, p. 180–187, 2006. <https://doi.org/10.3183/npprj-2006-21-02-p180-187>.

NAGAR, S.; KUMARI, K.; GOYAL, S.; KHAROR, N. Different type of paper pulping and process of green bleaching. *Chemical Science Review and Letters*, v. 2022, n. 44, p. 410–416.

NUNCIRA, J., et al. Comparison of thermal, rheological properties of Finnish Pinus sp. and Brazilian Eucalyptus sp. black liquors and their impact on recovery units. *Scientific Reports*, v. 14, n. 1, p. 1–11, 2024. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-66513-z>.

POLA, L.; COLLADO, S.; OULEGO, P.; DÍAZ, M. Kraft black liquor as a renewable source of value-added chemicals. *Chemical Engineering Journal*, v. 448, p. 137728, 2022.

REYES, L.; NIKITINE, C.; VILCOCQ, L.; FONGARLAND, P. Green is the new black: A review of technologies for carboxylic acid recovery from black liquor. *Green Chemistry*, v. 22, n. 23, p. 8097–8115, 2020.

SAHADE DE SOUZA, G.; LUPORINI, S.; RIGOLI, I. C. Caracterização reológica de suspensões argilosas salinas com goma xantana para fluidos de perfuração de poços de petróleo.

SERMYAGINA, E.; MARTINEZ, C. L. M.; NIKKU, M.; VAKKILAINEN, E. Spent coffee grounds and tea leaf residues: Characterization, evaluation of thermal reactivity and recovery of high-value compounds. *Biomass and Bioenergy*, v. 150, p. 106141, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106141>.

SOUZA, E. P. de; GONÇALVES, D. B. Aproveitamento de resíduos da colheita florestal na produção de cabos de vassoura. *ARACÊ*, v. 6, n. 3, p. 5861–5871, 2024. <https://doi.org/10.35210/arace.v6i3.1279>.

STRATIEV, D., et al. Prediction of petroleum viscosity from molecular weight and density. *Fuel*, v. 331, p. 125679, 2023.

TRAN, H.; VAKKILAINEN, E. K. The kraft chemical recovery process. In: TAPPI Kraft Recovery Course. p. 1–8, 2012.

VAKKILAINEN, E. Towards large, fossil-free mills with integrated biorefineries: Trends in modern pulp mills. LUT University, 2018. Disponível em: <https://lutpub.lut.fi/handle/10024/159008>.

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*, v. 139, n. 1, p. 201–221, 1995. <https://doi.org/10.1080/00986449508936404>.