

Investigação do comportamento viscoelástico de amostras de licor negro oriundas do processo de polpação Kraft da Cenibra-MG à 25 °c

Investigation of the viscoelastic behavior of samples of black liquor from the Kraft pulping process of Cenibra-MG at 25 °c

DOI: 10.46814/lajdv3n4-039

Recebimento dos originais: 01/05/2021

Aceitação para publicação: 31/06/2021

Ângelo M. L. Denadai

Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Governador Valadares. Av. Dr. Raimundo Monteiro de Rezende, 330, Centro, 35.010-177 Governador Valadares – MG, Brasil.
e-mail: angelo.denadai@ufjf.edu.br

Euler T. Dos Santos

Celulose Nipo-Brasileira S/A - CENIBRA; Rodovia BR 381, km 172, Distrito de Perpétuo Socorro, 35.196-000 Belo Oriente - MG, Brasil.

Humberto L. Dos Santos

Celulose Nipo-Brasileira S/A - CENIBRA; Rodovia BR 381, km 172, Distrito de Perpétuo Socorro, 35.196-000 Belo Oriente - MG, Brasil.

José M. Q. Moreira

Celulose Nipo-Brasileira S/A - CENIBRA; Rodovia BR 381, km 172, Distrito de Perpétuo Socorro, 35.196-000 Belo Oriente - MG, Brasil.

Fernando C. de Oliveira

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Campus VII. Av. Amazonas, 1193, Vale Verde, 35.183-006 Timóteo – MG, Brasil.

Antonio J. F. Bombard

Instituto de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá, Av. BPS 1303, Pinheirinho, 37.500-903 Itajubá – MG, Brasil.

Tiago Marcel Oliveira

Curso de Engenharia Química, Faculdade Única, R. Salerno, 299 - Bethania, 35164-779 Ipatinga – MG.

ABSTRACT

The viscoelastic behavior of eucalyptus black liquors (LN) from CENIBRA Kraft pulping process was evaluated at 25 °C, in absence (LNSC) and in presence (LNCC) of ash from chemical recovery boiling, which are usually mixed with black liquors to improve the efficiency of chemical recovery. The samples were sheared upon rotational and oscillatory fields, showing both shear-thickening and shear-thinning behaviors dependent of applied shear rate. The complex viscosity – η^* , storage and loss modulus – G' and G'' , and yield stress σ_0 for LNSC were all very higher than LNCC, probably due the molecular fragmentation caused by addition of ashes.

Keywords: Black liquor, viscoelasticity, rheology.

ABSTRACT

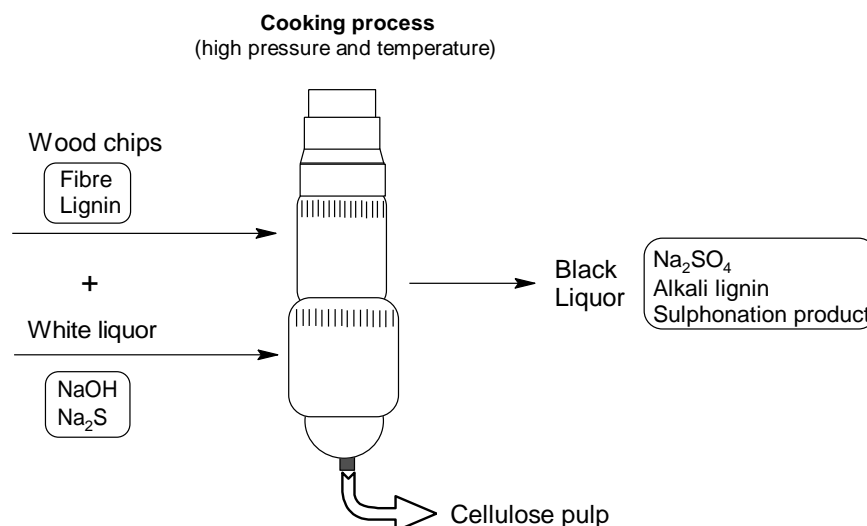
O comportamento viscoelástico dos licores negros de eucalipto (LN) do processo de polpação Kraft da CENIBRA foi avaliado a 25 oC, na ausência (LNSC) e na presença (LNCC) de cinzas da ebulição da recuperação química, que são geralmente misturadas com licores negros para melhorar a eficiência da recuperação química. As amostras foram tosquiadas em campos rotativos e oscilatórios, mostrando os comportamentos de cisalhamento e cisalhamento dependentes da taxa de cisalhamento aplicada. A viscosidade complexa - \ast , o módulo de armazenamento e perda - G' e G'' , e a tensão de rendimento 0 para LNSC foram todos muito superiores ao LNCC, provavelmente devido à fragmentação molecular causada pela adição de cinzas.

Palavras-chave: licor negro, viscoelasticidade, reologia.

1 INTRODUÇÃO

O processo de separação da celulose dos demais constituintes da madeira, conhecido como *polpação Kraft*,^{1,2} consiste no cozimento pressurizado de cavacos em uma solução concentrada de hidróxido e hidrossulfeto de sódio, de modo a permitir a fragmentação e solubilização da lignina e macromoléculas estruturais. Este processo, cujo esquema geral pode ser simplificado na Figura 1, tem como subproduto uma mistura complexa, altamente poluente, de coloração escura e odor desagradável conhecida como *licor negro (LN)*.

Figura 1. Esquema geral de cozimento de cavacos em digestor industrial em fábricas de celulose.



Em termos gerais, a composição química relativa do licor negro é de 60:40 % de matéria orgânica/inorgânica, sendo a composição específica dependente da espécie e das características da madeira processada.³ A fração orgânica é constituída por fragmentos de lignina, produtos da degradação de polissacarídeos (ácidos carboxílicos alifáticos)⁴ e vários outros extrativos de baixa massa molar.⁵⁻⁷ 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.⁸

Nas indústrias de celulose, o principal destino do licor negro é a queima nas caldeiras de recuperação (RB's) após a remoção de grande quantidade de água nas estações de evaporação (EVA). Esse processo de combustão é mais complexo que a queima de combustível fóssil ou biomassa, uma vez que ocorre a recuperação de reagentes químicos (Na e S principalmente) de forma simultânea à geração de energia. Esse processo pode suprir de 80 a 100% da demanda energética da planta industrial.

A combustão do LN pode ser otimizada quando alimenta-se a caldeira de recuperação com o licor mais concentrado (70 a 75% de sólidos). Nessas condições, obtém-se uma redução na emissão de poluentes, um aumento da segurança do processo e uma maior facilidade de bombeamento.³ Entretanto, a altas concentrações de sólidos pode ocorrer precipitação de sais de sulfato, causando incrustações nas paredes das tubulações.⁹

Para se assegurar a eficiência da combustão e da recuperação química, é necessário o monitoramento e controle da composição do LN e das variáveis de processo como temperatura e pressão de bombeamento. Isto porque as propriedades reológicas do LN, que são diretamente afetados por esses parâmetros, irão definir o nível de viabilidade energética do processo como um todo.^{10,11}

À temperaturas acima de 110 °C, o LN comporta-se como fluido newtoniano.¹¹⁻¹⁴ Todavia, sua viscosidade aumenta drasticamente quando se encontra entre 90-70 °C, tornando-se pseudoplástico e tixotrópico.¹⁵ Em temperaturas ainda mais baixas, próximas à ambiente, o LN passa a apresentar comportamento viscoelástico similar a soluções concentradas de polímero ou polímeros fundidos.¹⁶ Esta característica é consequência das elevadas concentrações de lignina (mais de 50 % da fração orgânica) e de sólidos (□ 40% da composição relativa de sólidos), que provocam complicados fenômenos de fricção molecular, similares ao encontrado em sistemas macromoleculares com ligações cruzadas.¹⁶

Desse modo, situações críticas que levem à interrupção do fluxo ou do aquecimento do licor, como defeitos nas bombas ou problemas nos sistemas de arrefecimento dos dutos, podem gerar graves prejuízos ao processo de recuperação química. Nessas situações, o bombeamento convencional da mistura é impossível, podendo inclusive causar perda irreversível das tubulações quando seu rea aquecimento se torna economicamente inviável.

No estado da arte são descritos vários estudos reológicos de amostras de LN. Porém, a maior parte dos trabalhos estão focados em estudos reológicos estacionários, em condições de fluxo viscoso newtoniano ou não newtoniano, obtidos geralmente a elevadas temperaturas.^{10-13,16,17} Pouquíssimos trabalhos relatam características viscoelásticas de amostras de LN em temperaturas próximas à ambiente,¹⁶ as quais somente podem ser determinadas por meio de experimentos reológicos oscilatórios (dinâmicos).¹⁸⁻²²

Diante dessas informações, o presente trabalho teve como objetivo a investigação do comportamento viscoelástico de amostras de licor negro de madeira de eucalipto (hardwood), resultantes do processo Kraft na Celulose Nipo Brasileira – CENIBRA, localizada no município de Belo Oriente-MG. As amostras foram coletadas nos seguintes estágios do processo Kraft: 1) após a *estação de evaporação 2 de múltiplos efeitos – EVA2 (licor negro sem cinzas - LN_{SC})*, e 2) após tanques de reciclagem de *cinzas de caldeira*, nas vizinhanças da *caldeira de recuperação 3 – RB3* (denominada *licor negro com cinzas - LN_{CC}*); ambos com concentrações de sólidos da ordem de 70%, comum para amostras de LN.^{23,24} Tais amostras foram escolhidas afim de se realizar um estudo comparativo.

Quanto às cinzas de caldeira, essas são geradas na caldeira de recuperação durante o turbulento processo de convecção que não permite a queima homogênea do LN. Os gases ali produzidos arrastam quantidades de sais de sódio da ordem de 20 a 100 kg por tonelada de celulose (em % de Na₂SO₄). As cinzas são então recuperadas por precipitação eletrostática e misturadas ao LN obtido após as EVA's.^{23,24} Na CENIBRA, são adicionados geralmente 2% dessas cinzas no licor.

Inicialmente foram realizados experimentos reológicos em cisalhamento estacionário (modo rotacional) à 25 °C com o objetivo de se classificar as amostras em termos do comportamento de fluxo, avaliando a resistência ao escoamento resultante da orientação das partículas em rampa de taxa de cisalhamento constante. Em seguida, foram realizados experimentos em modo oscilatório²⁵, com varredura crescente de amplitude de deformação (de $\gamma\%$ = 0,01 a 100), mantendo-se constante a frequência angular de oscilação (usualmente, ω = 10 rad/s). Após a determinação do limite máximo de deformação em que os módulos viscoelásticos (G' e G'') se mantiveram dentro da região de viscoelasticidade linear (*LVE*), a amplitude de deformação foi fixada, e a frequência de oscilação foi varrida de forma decrescente (de ω = 500 rad/s a 0,1 rad/s).

Os experimentos com varredura de frequência de deformação foram realizados com o intuito de se medir a viscosidade complexa η^* , a qual tem significado físico similar à viscosidade estacionária,²⁶ mas com a vantagem de minimizar erros decorrentes de fragmentação molecular por cisalhamento (por trabalhar com baixas tensões). Já os experimentos com varredura de amplitude tiveram como objetivo verificar se as amostras de LN apresentavam região viscoelástica linear e qual o limite máximo de amplitude de deformação em que tal região se mantém linear. Paralelamente, esse modo de varredura possibilitou a determinação das componentes elástica (storage modulus – G') e viscosa (loss modulus – G'')^{18,25,26}, além da tensão de escoamento τ_0 dos fluidos.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 AMOSTRAS

O LN utilizado foi oriundo do processo de polpação Kraft do eucalipto (*Eucalyptus grandis*) da fábrica de celulose CENIBRA/Belo Oriente-MG. O foco dos estudos foi as duas principais amostras passíveis de queima nas caldeiras de recuperação: 1) licor negro forte sem a adição de cinzas, coletadas do sistema EVA2 (LNSC); e 2) contendo aproximadamente 2% de cinzas, prontas para queima na caldeira de recuperação RB3 (LNCC). As amostras foram simultaneamente coletadas nos dois pontos do processo no dia 20/02/2013, de modo a garantir que fossem provenientes do mesmo lote de cavacos e que tivessem sido submetidas às mesmas condições de processamento. Em seguida, foram acondicionadas em recipientes opacos e levados à temperatura de 20 °C, a fim de se estagnar reações de decomposição da lignina e carboidratos.

2.2 ANÁLISE ELEMENTAR

Os principais componentes inorgânicos presentes nas amostras foram analisados por Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente acoplado (ICP), segundo Standard Methods 3120 e 3120 B.²⁷ Resumidamente, 200 mL de cada amostra foram desidratados em estufa a 100 °C, por 24 h, e então calcinados em mufla a 550 °C, a fim de se determinar o teor de matéria orgânica em termos da perda de massa por calcinação (PMC). Em seguida, essas mesmas amostras foram abertas com ácido nítrico e, após as devidas diluições, as concentrações de sódio e alguns elementos não processáveis foram determinadas em um espectrofotômetro ICP-OES 9000 da marca Shimadzu.

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-02.²⁸

2.4 ANÁLISES REOLÓGICAS

As medidas reológicas estacionárias e dinâmicas foram realizadas em um reômetro de tensão controlada (Physica MCR-301, Anton Paar), equipado com geometria placa-placa rugosa (PP25/S-SN15782; $d = 1.0$ mm), com controle de temperatura através de placa com sistema Peltier ($25,00 \pm 0,02$ °C).

Nos experimentos reológicos estacionários foram medidos 41 pontos de tensão de cisalhamento a diferentes valores de taxa de cisalhamento de $10^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 10^1$ s⁻¹, em intervalos de 10 s. Já nos

experimentos reológicos dinâmicos, as varreduras de amplitude foram realizadas de $0,01 \leq \gamma\% \leq 100$, com 33 pontos, a uma frequência angular de $\omega = 10$ rad/s. Já as varreduras de frequência variaram de $500 \leq \omega \leq 0,05$ rad/s, com um total de 23 pontos e amplitude constante de $\gamma\% = 0,02$. Todos os dados foram tratados com o software RHEOPLUS/32 V3.31.

Antes do início de cada experimento foi realizada uma calibração automática do torque e da força normal. As amostras foram então inseridas no ponto de amostragem, tendo a sonda aplicada na amostra até a altura desejada. O excesso de licor negro foi removido completamente da borda da placa (*trimming*). Em seguida, as amostras foram pré-cisalhadas por 2 minutos a 10 s^{-1} antes do início de cada medida, com a finalidade de se eliminar o histórico reológico. Após cada ensaio, as amostras foram trocadas e novamente submetidas ao mesmo protocolo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANALISE ELEMENTAR POR ICP E PODER CALORÍFICO

Através de análises elementares por ICP, foram determinadas as concentrações de sódio, potássio e alguns elementos não processáveis (inertes ao processo). A Tabela 1 mostra os resultados das análises elementares do LN com e sem cinzas, expressos em termos do percentual de massa dos principais metais, pela massa de sólido seco (por desidratação) presente no licor, com desvio médio inferior a 5%.

Os teores de elementos não processáveis do licor negro de eucalipto foram maiores do que aqueles geralmente encontrados para amostras de licor negro de pinho (softwood) produzidas no hemisfério norte e de amostras LN de eucalipto de outras fábricas nacionais.¹⁵ Esses elevados valores são consequentes da maior dificuldade de se deslignificar a madeira de eucalipto (hardwood). O elevado teor de ferro, em específico, pode ser explicado pela proximidade da CENIBRA ao polo siderúrgico da Região Metropolitana do Vale do Aço, em Minas Gerais.

Tabela 1. Principais elementos presentes em amostras de LN, determinados por espectroscopia com plasma indutivamente acoplado (Standard Methods 3120 e 3120 B)²⁷

	Al (%)	B (%)	Ca (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	K (%)	Na (%)	PCS (cal/g)	PPC (%)
LNCS	0,027	0,006	0,07	0,06	0,002	0,008	2,9	26,4	2881	49,48
LNCC	0,024	0,005	0,07	0,06	0,003	0,008	2,8	25,5	2762	48,93

PCS: Poder calorífico superior.

PPC: Perda por calcinação a 550 °C.

Como esperado, a amostra LNCC apresentou uma menor perda por calcinação por apresentar maior quantidade de matéria inorgânica proveniente das cinzas (0,55 % a menos), apesar da adição diária de cinzas ao licor da EVA2 ser de 1 a 2%. Observa-se também que nas duas amostras o sódio é

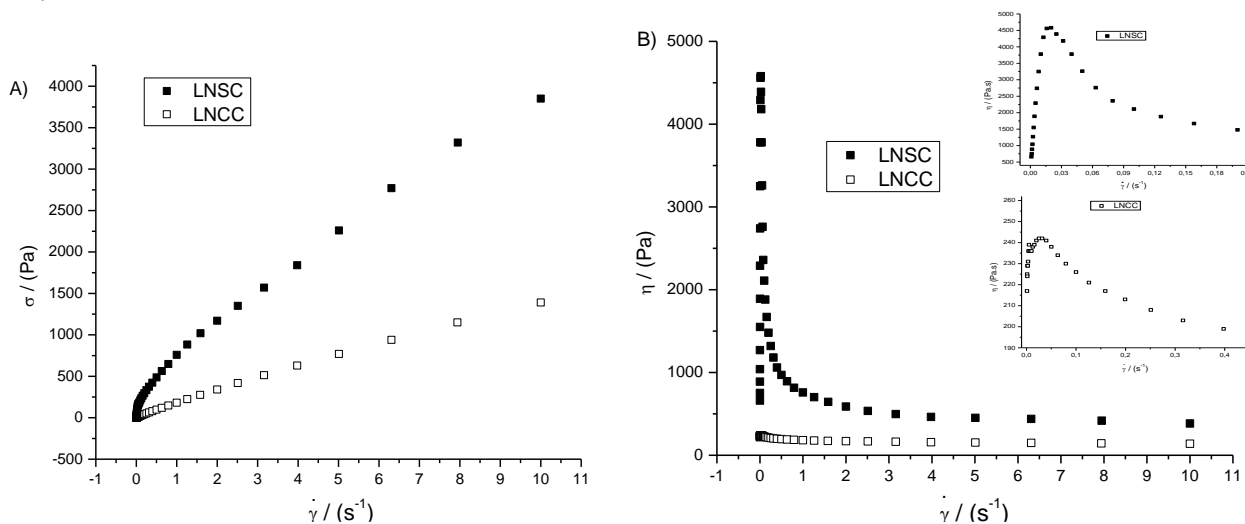
o componente inorgânico majoritário, com teores de 26,37% e 25,51% para a LNSC e LNCC respectivamente, enquanto que os elementos não processáveis, embora em quantidades menores, apresentam valores significativos.¹⁵

Quanto ao poder calorífico superior, é possível perceber que a adição de cinzas não altera os valores significativamente, a ponto de inviabilizar o poder combustível da mistura. A diferença entre os valores de PCS foi apenas de 4,1 % (119 Cal/g). Esses resultados mostram que a adição de cinzas é vantajosa por não promover alterações significativas no PCS, permitindo a reciclagem de componentes químicos úteis ao processo de cozimento.

3.2 ANÁLISES REOLÓGICAS EM MODO ESTACIONÁRIO

As análises reológicas em modo estacionário (rotacional) foram realizadas dentro do intervalo de taxa de cisalhamento de $10^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 10^1 \text{ s}^{-1}$. Nessa faixa, as curvas de fluxo e de viscosidade mostraram um comportamento bastante complexo, com pequeno intervalo de dilatância a valores de $\dot{\gamma}$ inferiores $0,03 \text{ s}^{-1}$ (para o LNSC) e $0,05 \text{ s}^{-1}$ (para o LNCC); mas com comportamento pseudoplástico preponderante acima desses valores (Figuras 2A e 2B).

Figura 2. Curvas de fluxo (A) e de viscosidade (B) para amostras LNSC e LNCC, no intervalo de taxa de cisalhamento: $10^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 10^1 \text{ s}^{-1}$, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$



Na região pseudoplástica, a viscosidade diminui com o aumento de $\dot{\gamma}$, sendo este comportamento atribuído à orientação das macromoléculas durante a rampa de cisalhamento.^{3,15,18,29}

As regiões de dilatância podem ser melhor visualizadas nas expansões apresentadas na Figura 2B, onde se observa o aumento da viscosidade até um ponto de máximo. Tal comportamento é atribuído a um rearranjo da microestrutura do LN mediante o cisalhamento, produzindo um emaranhado molecular que armazena energia até um valor limite de viscosidade. A partir desse limite, as moléculas

não podem mais armazenar energia potencial, tendendo a transformar o estímulo externo em fluxo. Como consequência, existe uma tensão de escoamento σ_0 diferente de zero, a qual pode ser visualizada quantitativamente nos estudos reológicos dinâmicos.

Para a amostra LNCC, os valores de viscosidade limite apresentaram uma magnitude 18 vezes menor que o encontrado para LNSC. Essa diferença, bem como a menor pseudoplasticidade e os menores valores de viscosidade foram atribuídos ao maior grau de fragmentação das macromoléculas. As cinzas de caldeira, rica em compostos alcalinos, ao serem adicionadas na amostra intensificam as reações de decomposição da lignina e outros carboidratos. A redução do tamanho molecular conduz a menores valores de viscosidade aparente (η) e menor desvio do comportamento newtoniano.³⁰

3.3 ANÁLISES REOLÓGICAS EM MODO OSCILATÓRIO

Um dado material, dependendo da sua resposta a um estímulo mecânico, pode ser classificado como elástico ou viscoso. Para um material perfeitamente elástico ou Hookiano, a amplitude de deformação $\gamma\%$ é proporcional à tensão cisalhante σ , ou vice-versa (Equação 1), cujo fator de proporcionalidade é o módulo de cisalhamento G . Já um material viscoso ideal, que obedeça à lei da viscosidade de Newton, a tensão σ estará relacionada com a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ (gradiente da deformação) através da grandeza viscosidade η , que é uma medida da resistência ao escoamento (Equação 2).

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad \text{Eq. 1}$$

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Eq. 2}$$

Em um ensaio reológico oscilatório, é definida a tensão global dependente da frequência ω de oscilação – $\sigma_{(\omega)}$, que por analogia à equação de Newton para a viscosidade em modo estacionário (Equação 2), pode ser escrita em função de uma taxa de deformação dependente da frequência $\dot{\gamma}_{(\omega)}$, através da equação 3:

$$\sigma_{(\omega)} = \eta^* \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Eq. 3}$$

Segundo modelos viscoelásticos lineares, como os de Maxwell ou de Kelvin,^{16,18} cuja fundamentação se baseia no conceito de combinação de molas e amortecedores, a viscosidade complexa η^* pode ser dividida em suas contribuições viscosa (η') e elástica (η'') através da forma algébrica de um número complexo, mostrada na equação 5:

$$\eta^* = \eta' - i \cdot \eta''$$

Eq. 5

onde $i = \sqrt{-1}$.

A viscosidade complexa, por sua vez, correlaciona com as grandezas conhecidas como módulos de armazenamento (*storage modulus*) – G' e de perda (*loss modulus*) – G'' através das equações 6 e 7:^{18,26,31}

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad \text{e} \quad \eta'' = \frac{G'}{\omega}$$

Eq. 6

$$G^* = G' + i \cdot G''$$

Eq. 7

onde a componente elástica G' é uma medida da energia potencial mecânica que o material é capaz de armazenar, enquanto que G'' é uma medida do caráter fluido, ou seja, mede a capacidade dissipação de energia térmica através de colisões ou rotações moleculares após o estímulo mecânico; ambos são dados em Pa ou J/m³ em unidades do SI.^{18,31}

Soluções poliméricas concentradas ou polímeros fundidos, por apresentarem comportamento intermediário entre o elástico e o viscoso, são comumente denominadas viscoelásticas. Em experimentos reológicos em modo oscilatório, a viscoelasticidade é avaliada a partir de uma sollicitação mecânica, através da aplicação de uma deformação angular de amplitude ou de frequência controlada, com o monitoramento das respostas do material expressas em termos das grandezas G' e G'' . Esses parâmetros são dependentes da temperatura, da tensão/taxa de cisalhamento, da escala de tempo do experimento e, logicamente, da composição. No caso de amostras de licor negro, dependerão em específico do teor de sólidos e da massa molar da lignina e carboidratos gerados na polpação.

3.3.1 Análise em modo de varredura de frequência

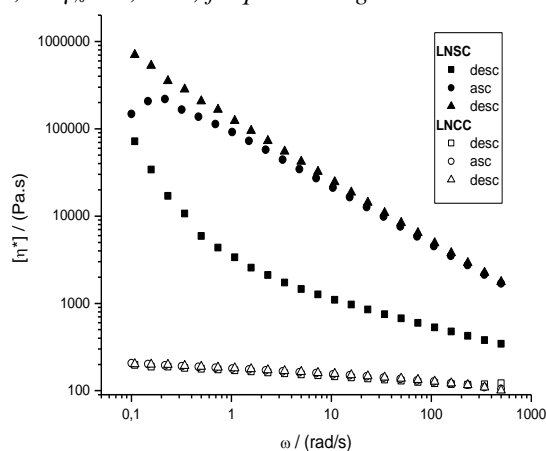
Nos experimentos com varredura de frequência, as amostras foram cisalhadas segundo ciclos ascendente-descendente-descendente (a-d-a), como demonstrado na Figura 3, de modo a se obter curvas de viscosidade complexa η^* (Pa.s) em função da frequência de oscilação ω (rad/s). A viscosidade complexa medida em modo oscilatório, por sua vez, pode ser correlacionada com a viscosidade em modo estacionário pela regra de Cox e Merz²⁶ (Equação 4):

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|; \quad \text{com} \quad \dot{\gamma} = \omega$$

Eq. 4

Como mostrado na Figura 3, os valores de η^* são muito maiores para o LNCS do que para o LNCC, como consequência do maior tamanho molecular. Observa-se também que a viscosidade complexa para o sistema LNCS apresenta um significativo comportamento pseudoplástico, sendo observado também elevada histerese durante o ciclo a-d-a. Esse comportamento sugere a remanescência de histórico reológico e tixotropia, resultantes da existência de estruturação molecular.³² A amostra LNCC, por sua vez, tem um comportamento pseudoplástico menos acentuado, com baixa histerese no ciclo a-d-a.

Figura 3. Varredura a-d-a da viscosidade complexa em função da frequência de cisalhamento ω , em escala logarítmica (amplitude de deformação constante, de $\gamma_{\%} = 0,02\%$; frequência angular de $500 \leq \omega \leq 0,05$ 1/s)



3.3.2 ANÁLISE EM MODO DE VARREDURA DE AMPLITUDE

Nos experimentos em modo de varredura de amplitude, os valores de G' encontrados para as amostras de LN, a 25 °C, foram próximos daqueles usualmente encontrados para amostras de polímeros após a região de transição vítrea, ou seja, da ordem de 10^3 - 10^4 Pa.³³

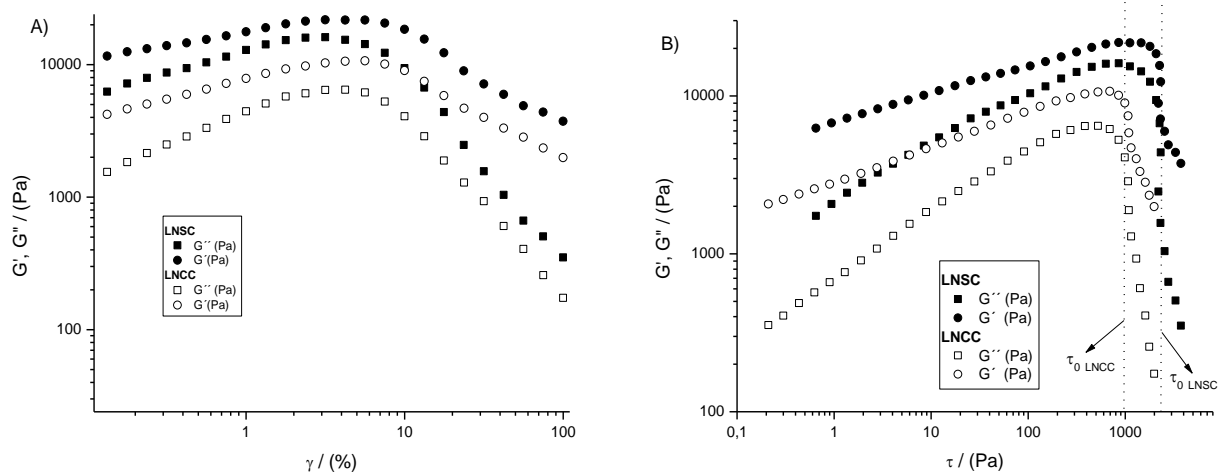
Considerando que os ensaios foram realizados com baixa oscilação de amplitude, era esperado uma resposta viscoelástica linear, ou seja, uma relação linear entre tensão e deformação a qualquer intervalo de tempo. Entretanto, as curvas não apresentaram região *Viscoelástica Linear* clássica (LVE) indicando novamente um comportamento complexo.

Devido ao elevado teor de sólidos ($\square\square 75\%$), para ambas as amostras o caráter viscoso foi sempre menor que o caráter elástico, já que $G' > G''$ em toda a faixa de amplitude deformação varrida (Figuras 4A e 4B). Este comportamento pode ser explicado em termos da elevadíssima viscoelasticidade do material.

Na Figura 4A, G' e G'' aumentam de forma aproximadamente linear até $\gamma_{\%} \square 10$, quando atinge valores máximos, que podem ser correlacionados com a máxima quantidade de energia que pode ser armazenada na estrutura do fluido. Acima de $\gamma_{\%} \square 10$, tem-se um maior afastamento entre as curvas de

G' e G'' , mostrando que o sistema adquire uma maior fluidez. Quando esses dados são expressos em função da tensão de cisalhamento (Figura 4B), os máximos de G' e G'' podem ser interpretados em termos da tensão de escoamento σ_0 já discutida nos ensaios estacionários.

Figura 4. Módulos de armazenamento – G' e de perda – G'' varridos em função da amplitude de deformação (A) e em função da tensão de cisalhamento (B), na frequência angular de $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$.



Do ponto de vista coloidal, o licor negro concentrado pode ser descrito como um conglomerado de lignina e de polissacarídeos, ions e água. Até σ_0 , parte da energia aplicada ao sistema atua de modo a causar uma acomodação do emaranhado tridimensional. Porém, tal estruturação deve vir acompanhada de um gradativo aumento das forças repulsivas, já que a concentração de íons é bastante elevada. A partir de σ_0 , o efeito repulsivo entre as cadeias deve ser alto o suficiente e o sistema não pode mais armazenar energia elástica. O resultado deve ser o rompimento parcial do emaranhado molecular fazendo com que o estímulo externo seja transferido para as macromoléculas na forma de energia cinética.

A capacidade das amostras dissiparem energia potencial na forma de energia mecânica foi também avaliada em termos do fator de perda ou “*damping*” – $\tan \delta$, determinado por meio da Equação 6:

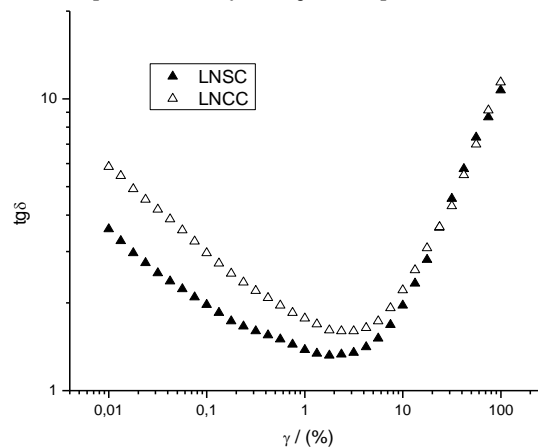
$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Eq. 6}$$

onde o caráter viscoso é normalizada pelo caráter elástico do material.²⁶

Como pode ser observado na Figura 5, $\tan\delta$ exibe menores valores na faixa de amplitude de deformação de 1-10 %. Nessa região o LN tende para um comportamento sólido enquanto que a baixas ($\gamma\% < 0,01\%$) e altas taxas ($\gamma\% > 10\%$), o LN tem uma maior fluidez.

Esses dados corroboram a hipótese de estruturação do emaranhado molecular tridimensional mediante o cisalhamento: para pequenos valores de amplitude de deformação, o sistema tem condições de se acomodar, até um valor limite de estruturação. A partir desse ponto, o emaranhado é rompido, conferindo novamente fluidez ao LN.

Figura 5. Fator de perda em função da amplitude de deformação. Slope = 8 Pt/dec; (frequência angular de $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$)



Comparando agora os módulos de armazenamento e perda para as duas amostras, observa-se que G' e G'' são maiores para o LNSC do que para o LNCC, mostrando mais uma vez que o LNSC possui uma maior resistência ao escoamento. A razão G''/G' também é maior para o LNCC, ou seja, há um maior espaçamento entre G'' e G' do que para o LNSC, levando a maiores valores de $\tan\delta$.

Isso mostra que mesmo com concentração de sólidos superior ($\square 2\%$), o LNCC apresenta maior capacidade de dissipar energia potencial em energia mecânica. À $\gamma\% < 0,01$, o LNCC apresentou maior tendência de fluidez que o LNSC, devido aos maiores valores de $\tan\delta$. A valores de amplitude de deformação superiores a $\gamma\% > 10$, que corresponde a valores de $\gamma\%$ superiores ao valor limite de escoamento, ambas as amostras passam a apresentar a mesma tendência de dissipação de energia mecânica, ou seja, mesma tendência de fluidez. Mais uma vez recorre-se ao efeito das cinzas na degradação das moléculas de lignina. A amostra LNSC, possuindo moléculas maiores, apresentam maiores possibilidades de armazenamento de energia nos modos torcionais e nos conglomerados moleculares. Sendo assim, sua tendência de fluidez é menor.

4 CONCLUSÃO

O licor negro é um material multifásico, com microestrutura coloidal constituída de agregados sólidos elásticos dispersos e uma matriz viscosa. Os experimentos reológicos com variação de amplitude não mostraram regiões lineares (LVE) clássicas. Portanto, mesmo a baixas amplitudes de deformação não existe uma relação linear entre tensão e deformação. Para ambos os fluidos, o comportamento viscoso foi mais acentuado que o comportamento elástico para toda faixa de amplitude varrida, embora o LNCC apresente fluidez muito maior. O menor tamanho das moléculas de lignina no LNCC aumenta a capacidade do fluido converter energia potencial em energia cinética durante todo o cisalhamento, tornando-o muito mais fluido e menos elástico, durante toda a faixa de deformação de amplitude e de frequência varridos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG (APQ-03536-16, APQ-03623-17 and APQ-01293-14), ao CNPq 308278/2020-8, 437418/2018-9), à FINEP (0633/13), pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Dahl, C. F.; *USPTO, U.S. pat. 296,935, 1884.*
2. Kohl, A. L. *Can. J. Chem. Eng.* **1986**, *64*, 299.
3. Soderhjelm, L.; Sagfors, P. E.; Vaananen, V. *Paperi Ja Puu-Paper and Timber* **1994**, *76*, 330.
4. Sjostrom, E. *Biomass & Bioenergy* **1991**, *1*, 61.
5. Alen, R.; Sjostrom, E. *Paperi Ja Puu-Paper and Timber* **1980**, *62*, 469.
6. Alen, R.; Sjostrom, E.; Suominen, S. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1991**, *51*, 225.
7. Alen, R.; Sjostrom, E. *Paperi Ja Puu-Paper and Timber* **1981**, *63*, 5.
8. Grace, T. M.; Sachs, D. G.; Grady, H. J. *Tappi J.* **1977**, *60*, 122.
9. Gourdon, M.; Stromblad, D.; Olausson, L.; Vamling, L. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* **2008**, *23*, 231.
10. Zaman, A. A.; Fricke, A. L. *16th National Industrial Energy Technology Conference Proceedings*, Houston, Texas, USA, 1993.
11. Soderhjelm, L.; Sagfors, P. E. *J. Pulp Pap. Sci.* **1994**, *20*, J106.
12. Zaman, A. A.; Fricke, A. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 428.
13. Zaman, A. A.; Fricke, A. L. In *1991 Aiche Forest Products Symposium Proceedings, Seattle, Washington, USA*, 1992.
14. Co, A.; Kim, H. K.; Wight, M. O.; Fricke, A. L. *Tappi J.* **1982**, *65*, 111.
15. Cardoso, M.; Oliveira, E. D. d.; Passos, M. L. *O Papel* **2006**.
16. Zaman, A. A.; Fricke, A. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 382.
17. Zaman, A. A.; Fricke, A. L. *J. Pulp Pap. Sci.* **1995**, *21*, J119.
18. Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Walters, K.; *An Introduction to Rheology*, 1st Ed. ELSEVIER: Amsterdam, 1989.
19. Rinaldi, C.; Chaves, A.; Elborai, S.; He, X. W.; Zahn, M. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, *10*, 141.
20. Bombard, A. J. F.; Joeques, I. *Int. J. Mod Phys B* **1999**, *13*, 1925.
21. Bombard, A. J. F.; de Vicente, J. *Tribology Letters* **2012**, *47*, 149.
22. Martins, R. M.; Faria Bombard, A. J. *Materials and Structures* **2012**, *45*, 905.

23. Costa, A. O. S.; Biscaia, E. C.; Lima, E. L. *Can. J. Chem. Eng.* **2005**, 83, 477.
24. Costa, A. O. S. d.; Souza Jr, M. B.; Biscaia E. C.; Lima, E. L. *Tappi J.* **2005**, 4, E33.
25. Cassu, S. N.; Felisberti, M. I. *Quím. Nova* **2005**, 28, 255.
26. Macosko, C. W.; *Rheology: Principles, measurements and applications*; Wiley-VCH: New York, 1994.
27. American Public Health Association - APHA Methods: 21st ed. 2005; Vol.: 3120 - Metals by Plasma Emission Spectroscopy; 3120A - Introduction; 3120B - Inductively Coupled Plasma (ICP) Method. p 34.
28. *TAPPI: Gross heating value of black liquor, Test Method T 684 om-02*
<http://www.tappi.org/Bookstore/Standards>
29. Soderhjelm, L.; Kiiskila, E.; Sagfors, P. E. *J. Pulp Pap. Sci.* **1999**, 25, 367.
30. Zaman, A. A.; Fricke, A. L. *Chem. Eng. Commun.* **1995**, 139, 201.
31. Cassu, S. N.; Felisberti, M. I. *Quím. Nova* **2005**, 28, 255.
32. Barnes, H. A. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1997**, 70, 1.
33. Navarro, R. F. *Fundamentos de Reologia de Polímeros*; 1st ed.; EDUCS: Caxias do Sul - RS, 1997.