

# Licor negro de eucalipto kraft proveniente de indústrias brasileiras: características químicas, físicas e seu processamento na unidade de recuperação

*Kraft black liquor of eucalyptus from brazilian mills: chemical and physical characteristics and its processing in the recovery unit*

**Autores:** Marcelo Cardoso<sup>1</sup>  
Éder Domingos de Oliveira<sup>1</sup>  
Maria Laura Passos<sup>2</sup>

**Palavras-chave:** Licor Negro, Análise Elementar, Lignina, *Eucalyptus grandis*, Propriedades físicas e reológicas, Unidade industrial de recuperação do licor.

## RESUMO

Nesse trabalho, analisa-se a influência da composição química do licor negro de eucalipto em suas propriedades físicas, visando prever o seu processamento na unidade industrial de recuperação. Para tal, utilizou-se amostras de licor negro de eucalipto, provenientes de cinco diferentes unidades industriais brasileiras, e desenvolveu-se uma metodologia experimental para a caracterização química do licor. Esta metodologia consiste na determinação da composição elementar do licor e dos

## Abstract

*In this work, the influence of the chemical composition of the black liquor of eucalyptus in their physical properties is investigated, seeking to foresee its processing characteristics in the industrial recovery unit. For such, samples of black liquor, coming from five different Brazilian industrial units were analyzed, and an experimental methodology for the chemical characterization of the liquor was developed. This methodology consists of the determination of the elementary chemical composition of the liquor and of the main parameters that influence its physical properties, to know: organic/inorganic dry mass ratio, conformation, concentration and molar mass of the lignin in the liquor. In addition, the rheological and other physical properties (density, heat of combustion, specific heat, apparent viscosity and shear tension applied as a function of the deformation rate) of this liquor are also evaluated, identifying the real influence of the chemical composition on these properties. On the basis of this analysis, it is showed that the eucalyptus black liquor processed by Brazilian industries possesses higher tenors of Non-Processing Elements (NPEs), larger concentration and smaller molar mass of lignin, when compared to the pine liquor processed by industrial units located in Northern Hemisphere. It is demonstrated that such characteristics, in fact, influence their physical properties, giving to this liquor an unique behavior in the industrial recovery unit - different from the usually reported for the pine black liquor.*

**Keywords:** Black Liquor, elementary analysis, lignin, eucalyptus, physical properties and rheological behavior

## Referências dos autores:

1. Departamento de Engenharia Química/Escola de Engenharia - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)
2. Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

principais parâmetros que influenciam as suas propriedades físicas, a saber: razão orgânico/inorgânico, conformação, concentração e massa molar da lignina presente no licor. Paralelamente, avaliou-se as propriedades físicas e reológicas deste licor (densidade, poder calorífico, calor específico, viscosidade aparente e tensão cisalhante aplicada em função da taxa de deformação), identificando a real influência da composição química nestas propriedades. Com base nesta análise, conclui-se que o licor negro de eucalipto das indústrias brasileiras possui teores mais elevados de Elementos Não Processáveis (NPEs), maior concentração e menor massa molar de lignina quando comparado ao licor de pinho proveniente de unidades industriais localizadas no hemisfério norte. Demonstra-se que tais características, de fato, influenciam suas propriedades físicas, conferindo a este licor um comportamento próprio na unidade industrial de recuperação, distinto do usual reportado para o licor negro de pinho.

### INTRODUÇÃO

O licor negro é uma solução aquosa complexa constituída de vários com-

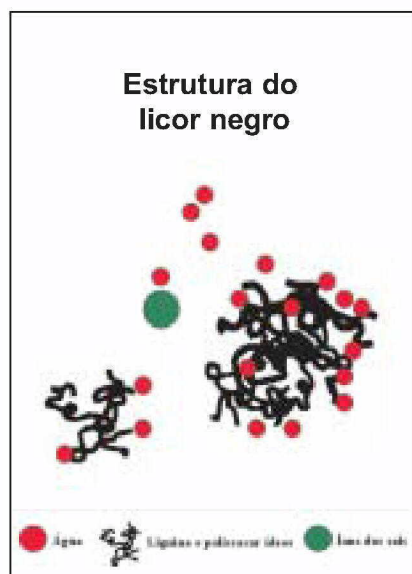


Figura 1 - Representação esquemática simplificada da estrutura do licor negro

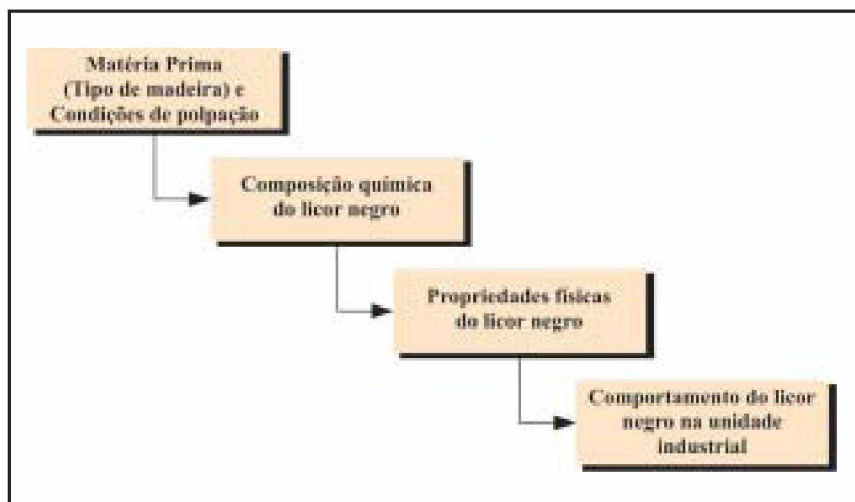


Figura 2 - Origem do comportamento do licor negro na unidade industrial - (Söderhjelm, 1988)

Tabela I - Principais parâmetros a serem analisados para a caracterização do licor negro, Cardoso (1998)

Caracterização Química	Caracterização Física
1. Composição química (análise elementar)	1. Densidade
2. Razão orgânico/inorgânico	2. Elevação do ponto de ebulição (EPE)
3. Concentração de lignina e polissacarídeos	3. Poder calorífico/calor de combustão
4. Massa molar da lignina e polissacarídeos presentes no licor negro	4. Capacidade calorífica do licor
	5. Viscosidade aparente em função da temperatura, da concentração de sólidos e da tensão aplicada

ponentes orgânicos (lignina, polissacarídeos, compostos resinosos de baixa massa molar) e inorgânicos (principalmente íons de sais solúveis). A composição química do licor é alterada de acordo com a espécie de madeira processada (madeiras macias ou softwoods, como o pinho, e madeiras duras ou hardwoods, como o eucalipto) e das condições de operação da etapa de polpação. A Figura 1 representa, esquematicamente e de forma simplificada, a estrutura do licor negro, composta de: conglomerados de lignina e de polissacarídeos, íons dos sais e água.

Os carboidratos da madeira que se dissolvem durante o processo Kraft são convertidos em ácidos de baixa massa molar. Entretanto, a fração conhecida como xilano, a principal hemi-celulose em madeiras duras (hardwood), não é degradada, sobrevivendo, como um polissacarídeo, a etapa de cozimento (Söderhjelm, 1988). A lignina, tida como um polímero constituído de unidades de fenilpropano, é responsável pela coesão às fibras de celulose da madeira, funcionando, assim, como um ligante da madeira. Durante a polpação, a mesma é fragmentada (Söderhjelm, 1988).

As propriedades físicas do licor são influenciadas pela sua composição química, e são estas propriedades que determinam o comportamento do licor nas unidades industriais de recuperação, conforme ilustrado na Figura 2.

A caracterização química e física do licor de eucalipto tem por objetivo quantificar as propriedades e os parâmetros básicos que afetam o seu processamento nas etapas de evaporação e de queima na caldeira de recuperação. A Tabela I resume os principais parâmetros e propriedades que devem ser determinados para caracterizar o licor.

A análise elementar do licor negro de eucalipto e a razão da massa de material orgânico pela massa dos inorgânicos contidos no licor são freqüentemente determinadas nos laboratórios das unidades industriais ou nos centros de pesquisa associados às indústrias. Os resultados destas análises fornecem subsídios para a predição das propriedades físicas, principalmente a densidade, a elevação do ponto de ebulição (EPE) e o poder calorífico do licor. Já a concentração e a massa molar de lignina e dos polissacarídeos presentes no licor negro de eucalipto são dados essenciais para entender

e descrever as mudanças do comportamento reológico do licor durante a etapa de evaporação.

## CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO LICOR NEGRO

### Análise Elementar


A análise elementar do licor negro corresponde ao percentual em massa de cada elemento químico presente na massa de sólidos secos do licor (% SS). Observa-se que, no licor negro, cinco elementos estão sempre presentes e em maiores concentrações, a saber: sódio (Na), enxofre (S), carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O). Em muitos casos, o potássio (K) e os íons cloreto (Cl) estão também incluídos em maiores quantidades, mas esses, além de cálcio (Ca), alumínio (Al), silício (Si) e ferro (Fe) fazem parte dos elementos denominados Elementos Não Processáveis (NPEs), conforme visto na Tabela II. Os Elementos Não Processáveis correspondem aos elementos presentes no licor que são inertes durante o processo (elementos não processados). Entretanto, a quantificação dos NPEs no licor negro é muito importante, pois esses elementos geralmente acarretam os mais diversos problemas operacionais, podendo inclusive comprometer a con-

tinuidade operacional das unidades de recuperação.

Os principais problemas operacionais causados na unidade de recuperação pela presença dos NPEs, são: (i) precipitação de compostos contendo alumínio, cálcio e sílica nos equipamentos de concentração do licor negro. Em temperaturas mais baixas, a  $Cl/(Na^+ + K^+)$  e  $K^+/(Na^+ + K^+)$ , concentrações inferiores a 75% de sólidos, esses elementos formam complexos com os compostos orgânicos. Entretanto, quando o licor é submetido a temperaturas mais altas e o teor de sólidos é superior a 75%, os complexos são desestabilizados liberando íons cálcio, alumínio e silício que tendem a depositarem na superfície de troca térmica dos evaporadores na forma de carbonato de cálcio ou silicato de alumínio; (ii) cloreto e potássio combinados com sódio tendem a causar entupimento e corrosão nos tubos da caldeira de recuperação (principalmente superaquecedores) devido à deposição dos sais contendo esses elementos. É importante ressaltar que as razões dos elementos presentes na região dos superaquecedores,  $Cl/(Na^+ + K^+)$  e  $K^+/(Na^+ + K^+)$ , determinam os efeitos desses elementos na temperatura de aderência dos depósitos dos sais nos superaquecedores (Tran, 1990).

Tabela II - Faixa de concentrações dos principais elementos presente no licor negro

Elementos em maiores concentrações			Elementos em menores concentrações		
Elemento	Símbolo	% SS	Elemento	Símbolo	ppm
Carbono	C	34,0 – 39,0			
Oxigênio	O	33,0 – 38,0	Cálcio	Ca	~600
Sódio	Na	17,0 – 25,0	Alumínio	Al	~50
Enxofre	S	3,0 – 7,0	Silício		Si~700
Hidrogênio	H	3,0 – 5,0	Ferro	Fe	~150
Potássio	K	0,1 – 2,0			
Cloro	Cl	0,2 – 2,0			
Nitrogênio	N	0,002 – 2,0			

 Elementos Não Processáveis (NPEs)

### Razão Orgânico/Inorgânico

A razão de orgânico/inorgânico (O/I), que consiste na relação da massa de material orgânico pela massa de inorgânicos presentes nos sólidos totais do licor, influencia as propriedades físicas do licor. Licor com alta razão O/I, possivelmente tem um poder calorífico mais alto e uma menor elevação do ponto de ebulição (EPE). A razão orgânico/inorgânico de licores negros do processo Kraft encontra-se na faixa de 1,5 a 2,2.

### Conformação, Concentração e Massa Molar da Lignina e Polissacarídeos

A conformação, concentração e massa molar de lignina e polissaca-

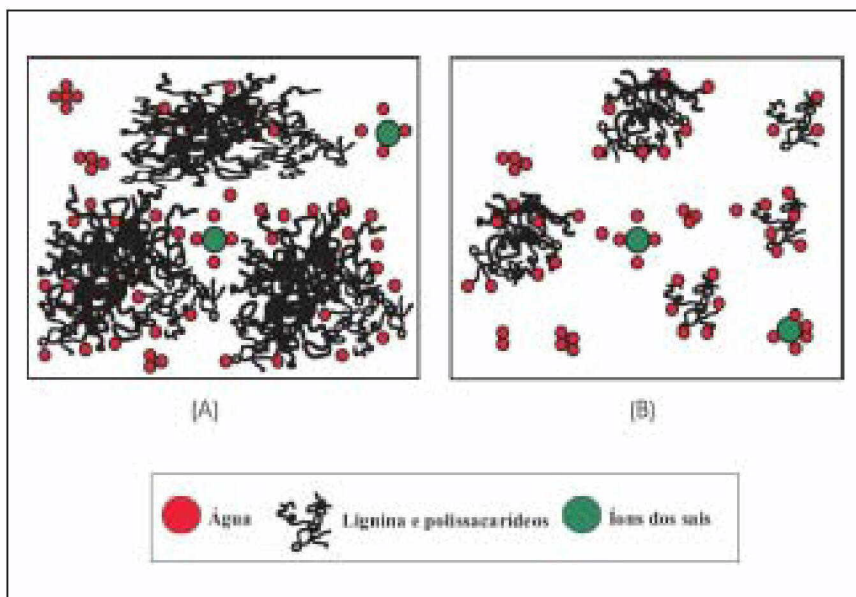


Figura 3 - Representação esquemática e simplificada dos conglomerados de lignina e de polissacarídeos presentes no licor negro: (a) volumosos e disformes; (b) compactos e esféricos

rídeos presentes no licor negro influenciam o seu comportamento reológico. Licores que possuem conglomerados desses compostos orgânicos de forma disforme, com moléculas volumosas de altas massas molares e em altas concentrações, como visto na Figura 3a, tendem a apresentar alta viscosidade. Já licores contendo conglomerados desses compostos com formas compactas, esféricas, com moléculas de baixas massas molares e com baixas concentrações de lignina e polissacarídeos, como visto na Figura 3b, tendem a

apresentar menores valores de viscosidade. Segundo Adams *et al.* (1997), a conformação, o tamanho das macromoléculas de lignina e de polissacarídeos e, conseqüentemente, as suas massas molares, interligam-se diretamente ao pH do meio. Para um pH acima de 12,5, os grupos fenóis são ionizados e as moléculas de lignina se tornam solúveis, apresentando-se na forma de estruturas compactas e esféricas, que pouco interferem na viscosidade. Em pH intermediário (entre 12,5 e 11,5), há a dissolução parcial da lignina, que

se associa em cadeias disformes e volumosas, influenciando significativamente na viscosidade do licor.

## CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO LICOR NEGRO

### Densidade

A densidade do licor negro afeta as características do seu escoamento bem como a influencia nos valores de pressão hidrostática. A baixos valores de concentração de sólidos, a densidade do licor em uma determinada temperatura é próxima à da água. Em concentrações mais elevadas de sólidos, a densidade depende dos conteúdos de orgânicos e inorgânicos dissolvidos, com maior influência dos compostos inorgânicos, uma vez que estes possuem normalmente uma densidade duas vezes maior que a da água (Nguyen & Vankatesh, 1992).

A Figura 4 ilustra o comportamento da densidade do licor negro de pinho em função das concentrações de sólidos secos. Na temperatura de 25°C, a densidade é uma função linear da concentração de sólidos, até o teor de 65%. Acima desse valor e abaixo de 80%, ocorre um rápido aumento da densidade devido à mudança da solução aquosa de licor para uma fase contínua polimérica. Acima de 80%, observa-se um aumento menos pronunciado da densidade com o teor de sólidos secos devido à mudança do licor para o estado vítreo.

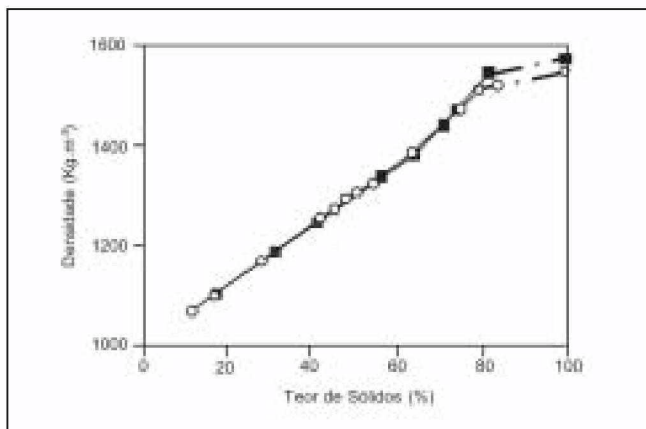


Figura 4 - Densidade em função da concentração de sólidos, para duas amostras distintas de licor negro de pinho do processo Kraft a 25 °C

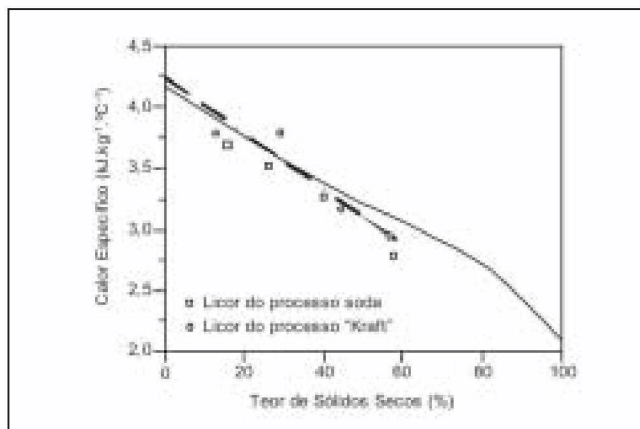


Figura 5 - Calor específico do licor negro em função de sua concentração de sólidos, para licores provenientes dos processos Kraft e soda, a 77°C (Frederick,1997)

## Capacidade Calorífica

A capacidade calorífica ou calor específico é a quantidade de calor requerida para aumentar em um grau a temperatura de 1 kg de uma dada substância. A capacidade calorífica da maioria dos materiais orgânicos e inorgânicos presentes no licor negro é, tipicamente, a metade do valor observado para água. À medida que a concentração de sólidos aumenta, o calor específico do licor diminui aproximadamente de forma linear até atingir a metade da capacidade calorífica da água. A regra de mistura linear entre água e licor é aplicada para concentrações de sólidos abaixo de 50%, conforme ilustrado na Equação 1. Acima de 50% de sólidos as características do licor mudam significativamente e a regra deixa de ser representativa. Em baixos valores de %SS (teor de sólidos secos em porcentagem), o licor é uma mistura de soluções aquosas de sais inorgânicos e ácidos de baixa massa molar derivado dos polissacarídeos e de soluções coloidais de sólidos orgânicos suspensos, sendo uma solução aquosa contínua. Acima de 50% de sólidos, os polímeros orgânicos ini-

ciam a formação de uma fase contínua e os compostos inorgânicos começam a se precipitar como sais de burqueíta ( $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

$$C_p = C_{\text{pag}} [1 - (\%SS)/100] + C_{\text{psol}} (\%SS)/100 \quad (1)$$

no qual:

$C_p$  = Capacidade calorífica do licor;

$C_{\text{pag}}$  = Capacidade calorífica da água;

$C_{\text{psol}}$  = Capacidade calorífica do sólido seco;

%SS = teor de sólidos secos do licor negro em porcentagem.

A Figura 5 representa a capacidade calorífica do licor, a 77°C, em função de sua concentração de sólidos.

## Elevação do Ponto de Ebulição (EPE)

A Elevação do Ponto de Ebulição (EPE) é a diferença entre a temperatura de ebulição do licor e a da água pura à mesma pressão. O EPE depende da concentração de sólidos presentes no licor, como pode ser visualizado na Figura 6. No licor negro, os compostos inorgânicos são os componentes que mais influenciam nessa elevação. Como uma aproximação, pode-se afirmar que o EPE aumenta linearmente com a

soma das quantidades de sódio e potássio presentes no licor. Mudanças em quaisquer das variáveis, como carga química, rendimento de polpação, sulfidicidade, teor de cloretos ou redução de sulfato, afetam a composição dos compostos inorgânicos presentes no licor e, conseqüentemente, os valores de EPE. (Nguyen & Venkatesh, 1992).

Quando dados experimentais não são disponíveis para caracterizar o EPE de um determinado licor negro, seu valor pode ser estimado pela seguinte correlação:

$$EPE = \frac{EPE|_{50\%} TDS}{100 TDS} \quad (2)$$

no qual:

%SS = teor de sólidos secos do licor negro em porcentagem (%)

$EPE|_{50\%}$  = elevação do ponto de ebulição para a um teor de sólidos secos de 50%

Adams (1997) identificou a faixa para  $EPE|_{50\%}$  como sendo de 18 a 27°F (10 - 15°C). Usando um valor de  $EPE|_{50\%}$  igual a 24°F (13,3°C) pode-se obter um EPE para o licor analisado com erro menor que 20%. Acima de 50% de sólidos secos, o EPE do licor negro depende da solubilidade dos compostos inorgânicos.

## Poder calorífico

O poder calorífico é uma propriedade física do licor negro que deve ser acompanhada ao longo da unidade de recuperação, para melhor entendimento do seu comportamento. A especificação do poder calorífico do licor negro é fundamental para o fechamento dos balanços de massa e de energia na caldeira de recuperação e o seu valor é determinado experimentalmente em uma bomba calorimétrica. Para o cálculo desta propriedade, suas correções podem ser aplicadas: uma para a formação dos ácidos nítricos e sul-

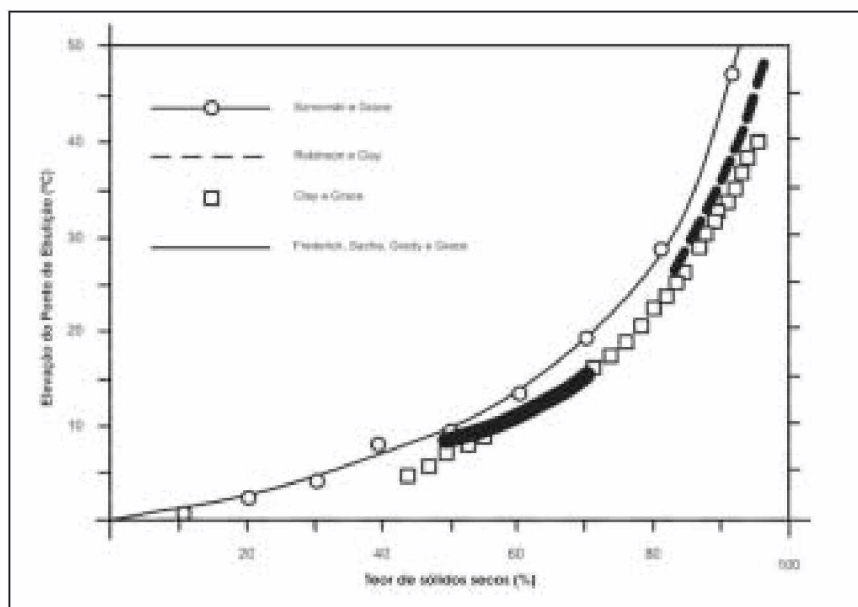
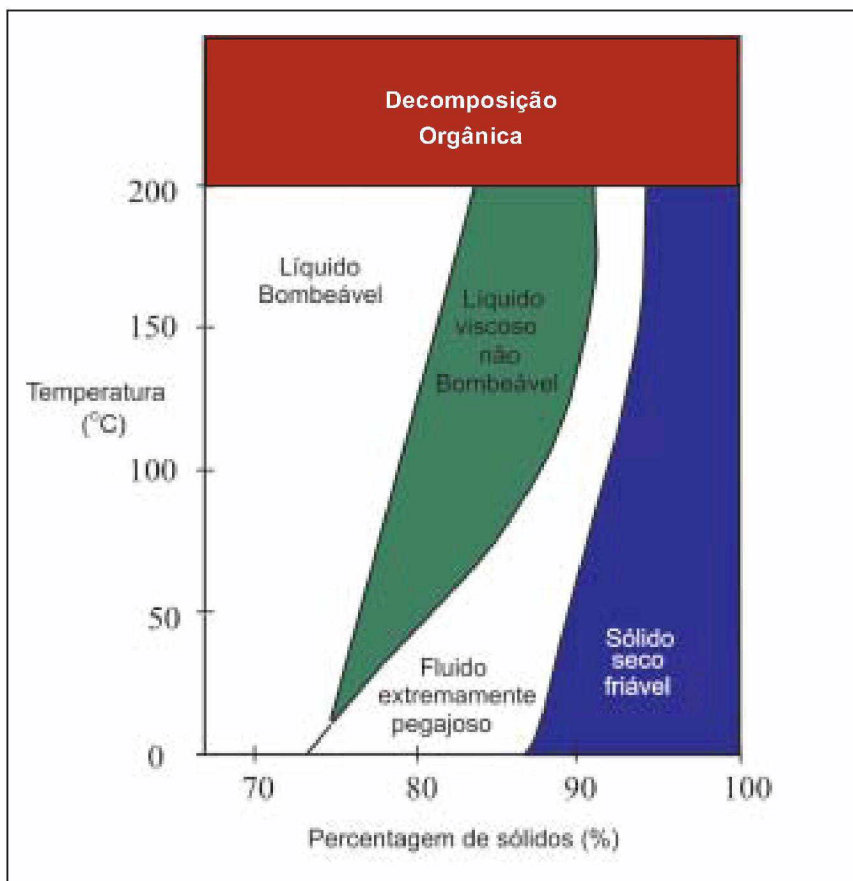


Figura 6 - Variação da Elevação do Ponto de Ebulição (EPE) em função da concentração de sólidos secos do licor negro de pinho (Nguyen & Venkatesh, 1992)



**Figura 7 - Mudanças ocorridas no comportamento reológico do licor negro de pinho quando alteraram-se a sua concentração de sólidos e a sua temperatura de operação (Green e Hough, 1992)**

fúricos durante a queima da amostra e outra para o calor de reação baseado na análise elementar do licor, uma vez que produtos diferentes são formados na bomba calorimétrica e na caldeira de recuperação. Esta última correção é descrita dentro da norma "Recovery Boiler Test Procedure Short Form" da TAPPI Steam and Power Committee Technical Information Sheet.

### Comportamento Reológico

A viscosidade e o comportamento reológico do licor negro são influenciados pela concentração de sólidos, pela temperatura de operação e pela composição química do mesmo.

Os efeitos da temperatura e da concentração de sólidos na viscosidade do licor diluído (< 50% de sólidos), o qual se comporta como um fluido newtoniano, foram estudados

por Fricke (1987); Zaman e Fricke (1994 a e b) e Wight (1995). Já o comportamento reológico de licores mais concentrados foi avaliado por Zaman e Fricke (1994b, 1995 b, e c); Wight (1995) e Tiu *et al.* (1993), que estudaram os efeitos das condições de polpação e da composição do licor na viscosidade aparente do licor de pinho.

O comportamento reológico do licor negro afeta a transferência de calor e as taxas de evaporação nos evaporadores de múltiplo efeito, assim o tamanho e a distribuição das gotas, a estabilidade da combustão e as emissões de SO<sub>2</sub> na caldeira de recuperação, como também o seu transporte nas tubulações que interligam os diversos equipamentos.

Sabe-se que, em concentrações de 50% de sólidos a temperatura ambiente, há uma mudança no comporta-

mento reológico do licor de pinho, passando este de um fluido newtoniano para um fluido pseudoplástico (viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento aplicada), conforme reportado por Sandquist (1983), Korpio e Virkola (1982) e Milanova e Dorris (1989). Entretanto o licor de eucalipto nesse teor de sólidos já possui um comportamento pseudoplástico com tendência à tixotropia, diferindo assim do licor de pinho (Söderhjelm *et al.*, 1998). Esta característica tixotrópica do licor de eucalipto, não observada no licor de pinho, refere-se à mudança de sua viscosidade aparente com o tempo de aplicação de uma mesma tensão cisalhante. Aparentemente, o licor negro de eucalipto mais concentrado torna-se pegajoso, incrustando-se nas paredes dos equipamentos. A sua viscosidade aparente e o seu grau de tixotropismo diminuem com o aumento da temperatura, principalmente, em temperaturas superiores a 120 °C. A Figura 7 apresenta as mudanças ocorridas no licor de pinho em função de sua temperatura de operação e da concentração de sólidos, para a faixa de 65 < SS ≤ 100% e 0 < T < 200 °C. Em temperaturas de operação superiores a 200 °C ocorre a decomposição química do licor.

Como demonstrado nesta introdução, há, de fato, uma interligação direta entre a caracterização química e a caracterização física do licor negro, sendo esta última dependente da primeira. Para se prever o comportamento do licor negro de eucalipto faz-se necessário vincular a sua composição química às suas propriedades físicas, como visualizado na Figura 2. Devido ao tipo de madeira de eucalipto (hardwood), a composição química do licor negro de eucalipto deve diferir substancialmente da do licor de pinho e, conseqüentemente, suas propriedades físicas. Como não se tem na literatura a caracterização química e a

física deste tipo de licor, é essencial desenvolver uma metodologia para tal, assim como obter estes dados de forma confiável. Estes são os objetivos do presente trabalho.

## METODOLOGIA

### Caracterização química do licor negro

Para a caracterização química do licor negro de eucalipto proveniente das indústrias brasileiras utilizam-se amostras coletadas nas plantas industriais no período de abril de 2000 a agosto de 2003. Estas amostras são compostas de licores fracos, com teo-

res de sólidos entre 13 e 17%, licores intermediários, com teores de sólidos entre 38 e 44% e licores fortes, com concentrações de sólidos entre 63 e 72%. A determinação da composição química do licor negro é realizada pela técnica de análise elementar.

A identificação e a composição dos elementos químicos presentes no licor são realizadas seguindo normas da TAPPI e da ABNT, sódio, cloro (Tappi, 1990, T625 cm-85) potássio (espectrofotometria de absorção atômica) e enxofre (ABNT/MB 106/65). A composição do carbono, nitrogênio e do hidrogênio é determinada injetando-

se amostras no analisador elementar CHN, Perkin Elmer, modelo 2400.

Para determinar a razão de orgânico/inorgânico utiliza-se o procedimento da norma técnica TAPPI T625 cm-85. Este procedimento consiste em determinar a quantidade de cinzas sulfatadas, seguindo as etapas de:

- aquecimento brando do licor em uma mufla para secagem;
- adição de gotas de ácido sulfúrico concentrado no licor seco;
- por último, de aquecimento excessivo (temperatura  $\cong 700$  °C) para a queima da matéria orgânica.

A partir destes dados, as percentagens de matéria inorgânica e orgânica e a razão orgânico/inorgânico são calculadas de acordo com as seguintes correlações:

$$\% \text{ de cinzas sulfatadas (como NaOH)} = \frac{\text{massa das cinzas obtidas} * 0.563}{\text{massa total de sólidos no licor}} * 100$$

$$\% \text{ de matéria orgânica} = 100 - \% \text{ de cinzas sulfatadas (como NaOH)}$$

$$\text{Razão orgânico/inorgânico} = \frac{\% \text{ de matéria orgânica}}{\% \text{ de cinzas sulfatadas}}$$

Quanto à determinação da concentração e da massa molar de lignina presente no licor é importante enfatizar que se faz necessário, primeiro, precipitar a lignina das amostras do licor negro proveniente das unidades industriais. Utiliza-se, para tal, o método de precipitação da lignina proposto por Kim *et al.* (1987). A Figura 8 apresenta o fluxograma esquemático das etapas desenvolvidas neste método.

Ressalta-se que, segundo a literatura, este método para precipitar a lignina é o mais eficiente devido ao seu alto rendimento, cerca de 75 a 85% da massa de lignina presente no licor é precipitada, e devido ao alto grau de pureza da lignina no produto precipitado (cerca de 1,5 a 2,5% em massa de impurezas).

O método proposto por Kim *et al.* (1987) consiste de quatro etapas básicas, a saber:

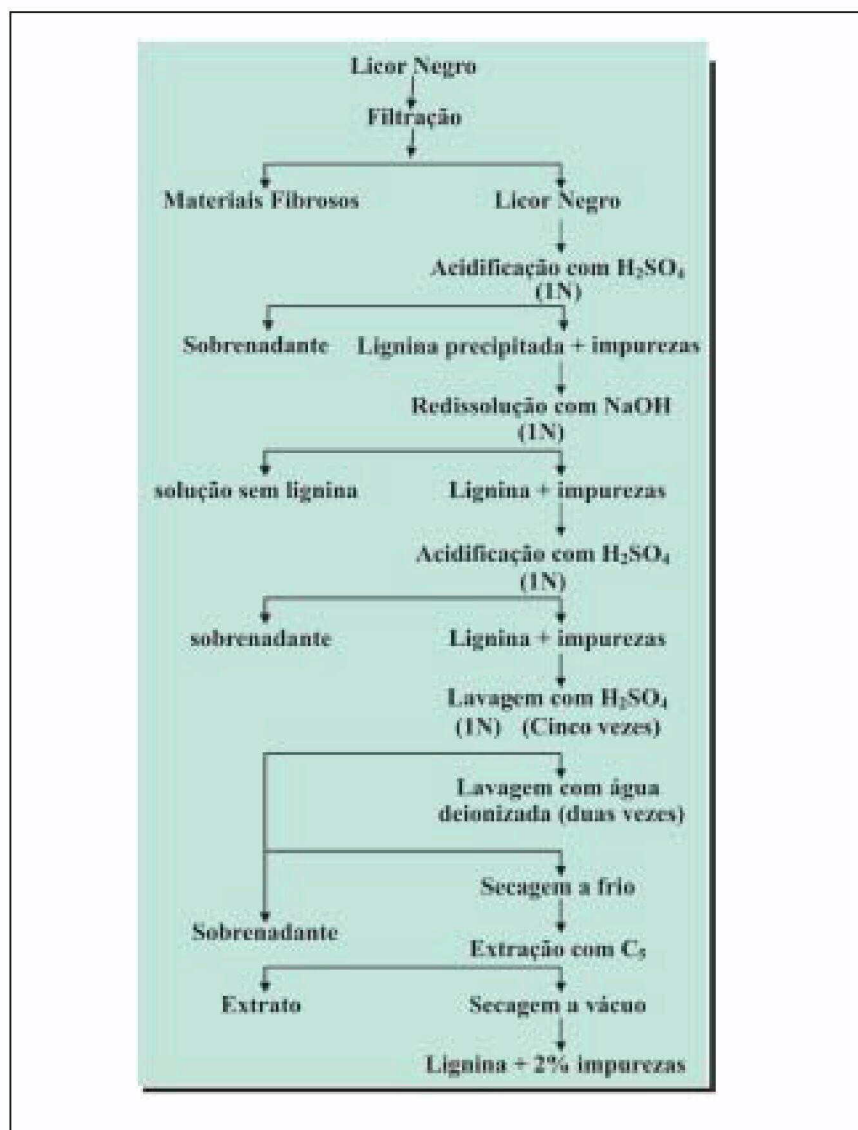


Figura 8 - Esquema da metodologia desenvolvida para determinar a concentração da lignina no licor negro e para a preparação das amostras de lignina - (Kim *et al.*, 1987)

- a preparação da amostra de licor negro, por meio de filtração para a retirada de impurezas grosseiras e materiais fibrosos;

- a precipitação da lignina através da acidificação do licor com solução de ácido sulfúrico 1N até atingir um pH próximo de 2. Esta precipitação é intercalada com subetapas envolvendo a filtração e sucessivas lavagens da torta obtida com uma solução de NaOH, água deionizada e pentano;

- a purificação da lignina obtida. Nesta etapa, a lignina é lavada com solução de hidróxido de sódio 1N e água deionizada para reduzir os componentes contendo enxofre. Já a sua purificação se processa, por meio da extração com pentano, visando eliminar os compostos orgânicos de baixa massa molar;

- a secagem da lignina. Antes e após a extração com pentano é necessário secar o produto obtido. Embora seja recomendado o uso de um liofilizador, secou-se o produto em lignina com uma pistola de vácuo contendo clorofórmio.

As amostras de ligninas são analisadas pela técnica de espectrofotometria de infravermelho, e seus espectros comparados com os reportados por Morais (1987) para a lignina "in situ". (lignina encontrada nas árvores de eucalipto). Esta comparação vem assegurar que o material precipitado seja, de fato, a lignina. Após a etapa de precipitação determina-se a concentração de lignina no licor negro dividindo-se a massa da lignina precipitada pela massa da amostra de licor negro seco.

Quanto à determinação da massa molar de lignina, utiliza-se a técnica de cromatografia líquida de alta precisão HPLC (*High Pressure Liquid Chromatography*) com colunas GPC (*Gel Permeation Chromatography*). Como fase móvel seleciona-se o tetraidrofurano (THF). Esta técnica consiste em passar a fase móvel (THF) e as amostras de lignina em colunas preenchidas com um sólido inerte. A separação das moléculas processa-se pela diferença dos volumes hidrodinâmicos destas

moléculas de lignina. Maiores moléculas de lignina (maior massa molar) possuem um maior tempo de permeação nas colunas. Pode-se, portanto, relacionar esse tempo de permeação nas colunas com a massa molar de lignina.

#### Caracterização física do licor negro

A densidade,  $\rho_{\text{licor}}$ , e a concentração de sólidos, %SS, em cada uma das amostras são determinadas, respectivamente, por técnicas picnométricas e pelo método de secagem em estufa a temperatura controlada até a obtenção de uma massa constante. Utiliza-se a balança digital Metler AB204 ( $\pm 0,0001\text{g}$ ) na pesagem das amostras.

Avalia-se a elevação do ponto de ebulição (EPE) do licor utilizando-se o simulador de processos WinGEMS. Com esse software é possível prever a pressão e a temperatura nos corpos de evaporação, e com esses valores pode-se obter os EPEs do licor em função do teor de sólidos presentes no licor.

A determinação do poder calorífico

**Tabela III. Especificação da composição química elementar e do número Kappa para licores negros provenientes do processo Kraft e de procedência distinta**

Licor (tipo de madeira processada)	Localização da indústria	Nº Kappa	Composição elementar (%)						
			C	H	N	Na	K	S	Cl
softwood	Escandinávia	27	35,8	3,6	0,06	19,6	1,8	4,6	0,5
softwood	Escandinávia	26	34,6	3,3	0,07	19,8	1,4	5,2	0,5
softwood	Escandinávia	25	34,6	3,4	0,07	17,2	3,2	5,4	0,3
softwood	Escandinávia	24	33,9	3,3	0,07	19,6	3,2	5,7	0,3
hardwood	Escandinávia	19	33,2	3,3	0,08	20,8	2,6	5,2	0,3
hardwood/ <i>Eucalyptus</i>	América do Norte	13	37,3	3,6	0,09	17,3	1,8	3,4	1,6
hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i>	Brasil/Fábrica A	17	33,9	3,6	0,01	22,6	1,8	3,7	4,5
hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i>	Brasil/Fábrica B	17	35,4	3,7	-	20,9	1,1	3,0	4,3
hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i>	Brasil/Fábrica C	17	29,5	3,6	-	18,6	1,2	4,4	2,6
hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i>	Brasil/Fábrica D	17	34,8	3,4	0,04	18,4	1,0	3,6	3,2
hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i>	Brasil/Fábrica E	17	36,4	3,1	0,04	24,2	3,5	4,9	2,2

do licor negro é baseada na norma da TAPPI (1990) - T684 om-90. Este método determina o calor de combustão do licor negro contendo 45% ou mais de sólidos secos em bomba calorimétrica, no caso, a de marca SHIMADZU. O valor do poder calorífico é definido como o calor produzido pela oxidação completa da amostra do licor dentro da bomba calorimétrica adiabática de oxigênio, havendo somente a formação de gás carbônico e água, sendo que a água produzida mais a água inicial presente no licor ficam condensadas no estado líquido, como comprovado por Zaman *et al.* (1995 a).

Para desenvolver os experimentos de reologia, utiliza-se o viscosímetro do tipo rotatório, marca Cole-Parmer (modelos 98936-00/20) com os acessórios: adaptador de baixa viscosidade encamisado; rotor cilíndrico; sistema de aquecimento com fluido circulante (óleo de silicone) e controladores de temperatura.

Calibra-se o viscosímetro com fluidos padrão fornecidos pelo fabricante, obtendo-se os fatores de correção da medida de viscosidade e da tensão cisalhante aplicada. Seguindo a metodologia proposta por Carmo e Passos (2000), determinam-se as curvas de tensão cisalhante ( $\tau$ ) em função da taxa de deformação (D) com-

binando %SS e temperatura. Estas curvas são analisadas estatisticamente para determinar a viscosidade aparente ( $\eta$ ) do licor negro de eucalipto em função da temperatura e concentração de sólidos presentes no licor %SS e o ponto de transição entre o comportamento newtoniano e o pseudo-plástico do licor.

Para os testes determinaram-se as curvas de tensão cisalhante ( $\tau$ ) em função da taxa de deformação (D). Em cada ponto experimental da curva ( $\tau$ , %SS, D constante) obtiveram-se 2 a 3 réplicas de  $\tau$ .

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes à análise elementar do licor negro de eucalipto procedente das unidades industriais brasileiras encontram-se na Tabela III. Nesta tabela, a composição elementar é expressa em termos do percentual da massa do elemento (carbono, hidrogênio, nitrogênio, sódio, potássio, enxofre e cloro) pela massa de sólido seco presente no licor. Estes dados, obtidos a partir de, no mínimo, uma série de três experimentos, apresentam desvios médios inferiores a 5%.

Para comparação, listam-se, também na Tabela III, dados de literatura (Whitty *et al.* 1997) sobre a composi-

ção química elementar de licores negros com procedências distintas.

Comparando-se os resultados da composição química do licor negro de eucalipto das unidades brasileiras com os demais apresentados na Tabela III, observa-se que o licor negro das unidades Brasileiras apresenta, em geral, um número Kappa menor e teores mais elevados de sódio e íons cloreto, quando comparados com os licores de pinho (softwood).

O baixo valor do número Kappa é uma característica da pasta obtida pela madeira do tipo "hardwood", geralmente a polpação desta madeira produz uma pasta com menor quantidade de lignina residual, enquanto as altas concentrações do íon sódio, segundo Zaman e Fricke (1995), são o principal fator para a definição das propriedades reológicas do licor. Os licores Kraft de eucalipto apresentam alta concentração de elementos não processáveis (NPEs). Mas é importante ressaltar que não são os altos valores desses elementos que causam problemas operacionais na caldeira de recuperação, mas as relações entre sódio, potássio e cloro de acordo com as seguintes razões:  $Cl^-/(Na^+ + K^+)$  e  $K^+/(Na^+ + K^+)$ .

Na Tabela IV, apresentam-se os

**Tabela IV. Razão orgânico/inorgânico, concentração e massa molar da lignina para licores negros provenientes do processo Kraft, segundo Schmidl *et al.* (1990) e dados obtidos neste trabalho**

Licor (tipo de madeira processada)	Localização da indústria	Razão Orgânico/ Inorgânico	Concentração de lignina (%)	Massa molar de lignina ( $M_w$ ) Da
hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i>	Brasil / Fábrica A	1,61	45,5	800
hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i>	Brasil / Fábrica B	2,3	40,0	1639
hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i>	Brasil / Fábrica C	1,94	43,8	1396
hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i>	Brasil / Fábrica D	2,01	42,4	1020
hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i>	Brasil / Fábrica E	1,86	39,6	1851
softwood	Escandinávia	1,33	39,0	2728

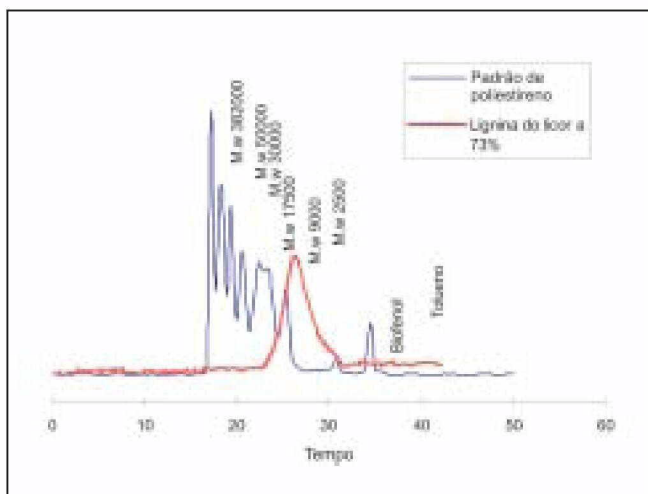


Figura 9 - Cromatograma típico da massa molar de lignina presente no licor negro de eucalipto da amostra da fabrica B com 73% de sólidos secos

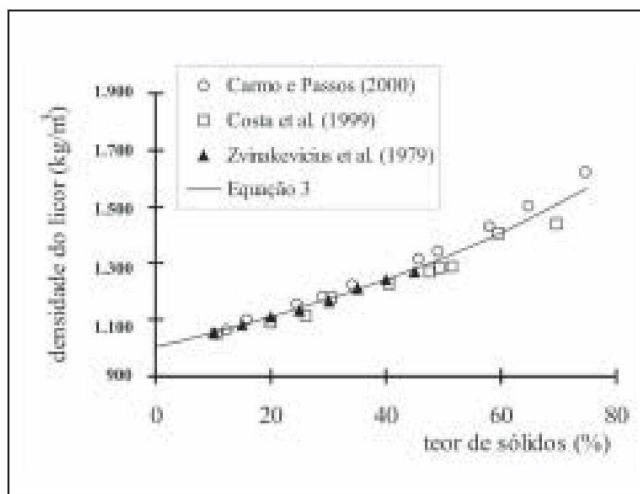


Figura 10 - Densidade do licor de eucalipto da unidade industrial C

dados da razão orgânico/inorgânico, concentração e massa molar da lignina presente no licor.

Quanto à razão orgânico/inorgânico, os resultados obtidos (Tabela IV) demonstram que o licor negro de eucalipto das unidades industriais brasileiras (espécie *Eucalyptus grandis*), possui, em média, 66% (63-69%) em massa de matéria orgânica por massa total de sólidos secos. Os 34% (31-37%) restantes representam o percentual de massa de inorgânicos contidos neste licor. Portanto, a razão orgânico/inorgânico (média) é de 1,94 e a concentração de lignina média é de 42,0% para o licor de *Eucalyptus gran-*

*dis*. Portanto, verifica-se que a razão orgânico/inorgânico é superior àquela reportada para o licor negro de pinho (1,33), assim como a concentração de lignina presente no licor (Tabela IV). Este elevado percentual de matéria orgânica no licor negro de eucalipto pode ser explicado não só pelo baixo valor do número Kappa, mas, também, pelas diferenças estruturais da madeira do tipo "hardwood" e a do tipo "softwood". De acordo com Mac Donald e Franklin (1969), a madeira "hardwood" deslignifica-se mais facilmente durante o seu cozimento. Isto se deve à sua estrutura interna, a qual apresenta:

(i) um maior número de vasos aber-

tos, que facilitam a penetração e o fluxo de licor de cozimento no interior dos cavacos de madeira na etapa de polpação (Britt, 1964). Ressalta-se que na madeira do tipo "softwood", estes vasos encontram-se resinados e obstruídos, dificultando a penetração do licor de cozimento no interior dos cavacos para a retirada da lignina;

(ii) um maior percentual de lignina na lamela média que prende as fibras de celulose.

Quanto à determinação da massa molar, o cromatograma apresentado na Figura 9 compara o tempo de permeação da lignina com os obtidos para os padrões de polies-

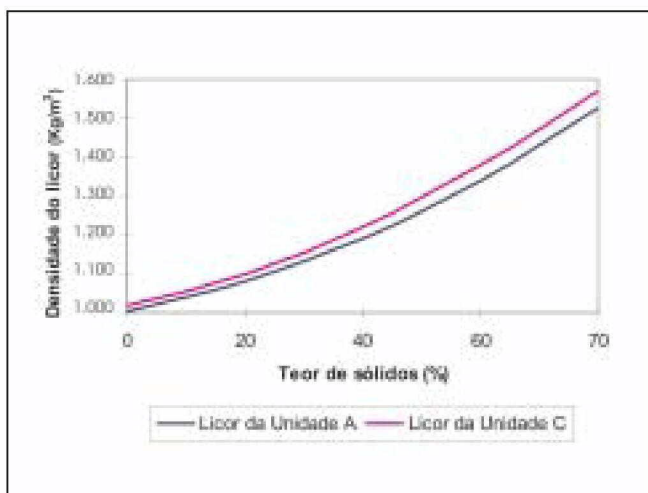


Figura 11 - Densidade do licor proveniente de duas unidades industriais

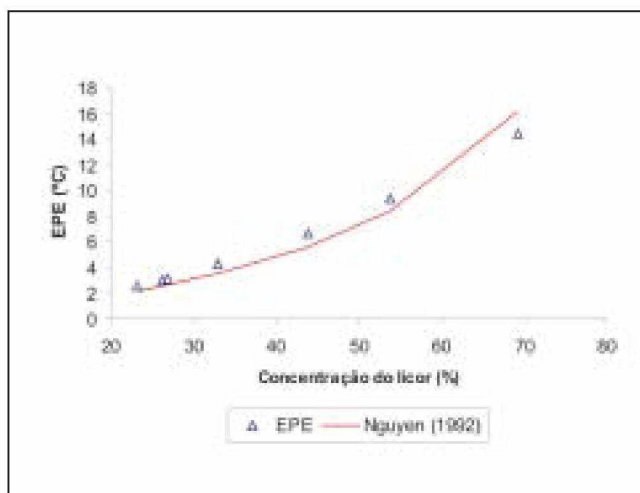


Figura 12 - Elevação do Ponto de Ebulição (EPE) do licor negro de eucalipto, indústria C, em função do teor de sólidos

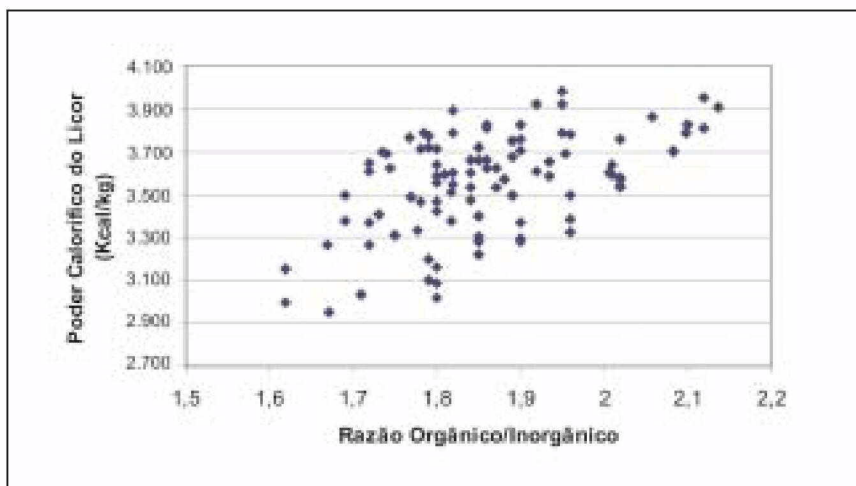


Figura 13 - Poder Calorífico do licor negro de eucalipto, indústria E, em função da razão orgânico/inorgânico

tireno, os quais possuem as seguintes massas molares: 2500, 5000, 9000, 17500, 30000, 50000 e 382000 Da. Por comparação destes tempos, pôde-se, por meio de um programa computacional, obter a massa molar média ( $M_w$ ) da lignina proveniente do licor negro das unidades industriais brasileiras, conforme visto na Tabela IV. O espectro de absorção na região do infravermelho para a lignina precipitada mostra-se similar àquele obtido por Morais (1987) da lignina "in situ" da espécie *Eucalyptus grandis*. Tal resultado vem confir-

mar que, de fato, o material precipitado do licor é a lignina (Kupidowski *et al.*, 1997).

Com base nos resultados da massa molar da lignina, conclui-se que os valores obtidos para o licor de eucalipto da espécie *Eucalyptus grandis* são menores que os licores de pinho. O baixo valor da massa molar da lignina proveniente do eucalipto é explicado pela fácil deslignificação deste tipo de madeira e pelo alto teor de sódio presente no licor. Zaman e Fricke (1995) apontam na literatura que os íons sódio são os responsáveis pela quebra das moléculas de

lignina e, por conseguinte, pela diminuição da sua massa molar em soluções aquosas.

Para a unidade industrial E, a caracterização química do licor foi acompanhada durante duas operações, o que corresponde a coleta de 56 amostras em um ano e três meses de operação. O objetivo dessa análise em períodos distintos é de verificar a variabilidade da composição química das amostras. Para as 56 amostras, calcula-se a média de cada parâmetro com o seu desvio médio, obtendo assim os seguintes dados: carbono,  $36,4 \pm 0,3\%$ ; hidrogênio,  $3,1 \pm 0,1\%$ ; nitrogênio,  $0,043 \pm 0,008\%$ ; sódio,  $24,2 \pm 3,5\%$ ; potássio,  $3,49 \pm 0,49\%$ ; enxofre,  $4,87 \pm 0,50\%$ ; íons cloreto,  $2,24 \pm 0,29\%$ ; razão orgânico/inorgânico,  $1,86 \pm 0,09\%$ ; concentração de lignina,  $36,7 \pm 2,2\%$  e massa molar de lignina de  $1851,2 \pm 291,8$  Da. Verificou-se dessa forma que a variabilidade desses parâmetros na operação do sistema não é acentuada, estando em torno de 8,5% em média e, em alguns casos, chega-se a um desvio máximo de 18%.

A composição química influencia diretamente as propriedades físicas do licor, tais como densidade e viscosi-

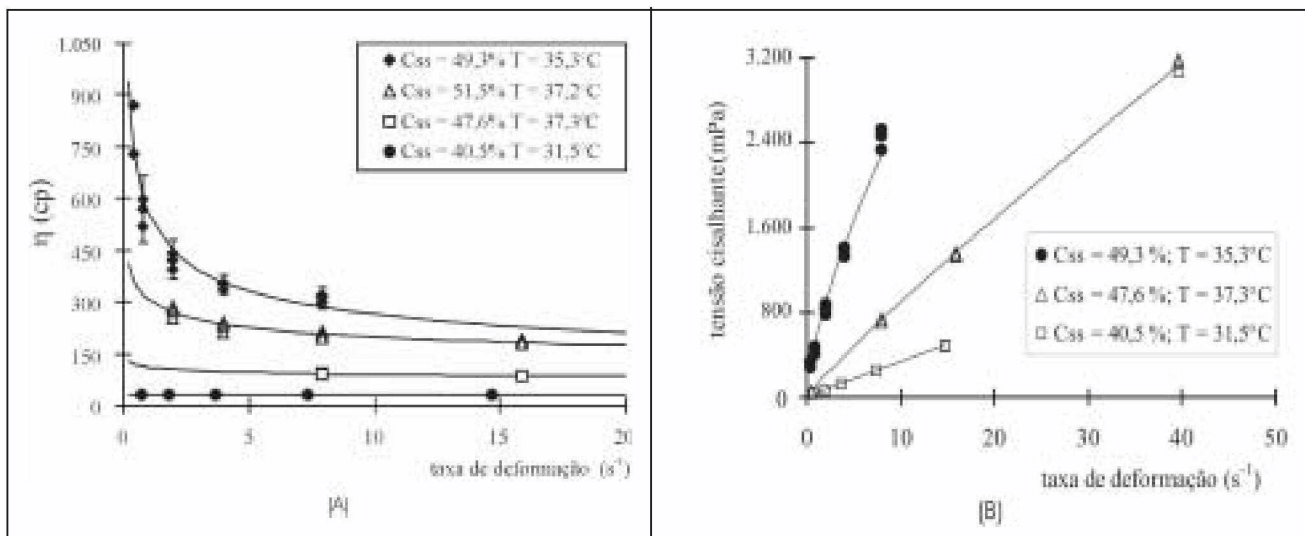


Figura 14 - Comportamento pseudoplástico para o licor negro de eucalipto a C<sub>ss</sub> = 45,7% na faixa de temperatura entre 25 °C e 61 °C (Trindade, 2004)

dade do licor. Resultados obtidos por Costa *et al.* (1999) e, posteriormente, por Carmo e Passos (2000) para a densidade do licor negro de eucalipto, unidade C, demonstram que esta propriedade,  $\rho_{licor}$  varia com a concentração de sólidos,  $c_{ss}$ , segundo a equação 3 (Trindade, 2004).

$$\rho_{licor} = \frac{c_{ss}}{ss} + \frac{1 - c_{ss}}{liq} \quad (3)$$

com  $\rho_{ss}$  representando a densidade dos sólidos presente no licor ( $\rho_{ss} = 1926 \text{ kg/m}^3$  para o licor negro de eucalipto analisado);  $\rho_{liquido}$  a densidade da fase líquida do licor a temperatura operação ( $\rho_{liquido} = 1005 \text{ kg/m}^3$  a 26-30 °C para o licor negro de eucalipto analisado).

Como visto na Figura 10, a equação 3 prevê de forma satisfatória (dentro de um erro médio de  $\pm 12 \text{ kg/m}^3$ ) os dados de densidade do licor negro de eucalipto utilizado neste trabalho e os reportados por Zvinakevicius *et al.* (1979), além dos obtidos por esses autores (Carmo e Passos, 2000 e Costa *et al.*, 1999).

Como discutido por Adams (1997), a variação de  $\rho_{licor}$  com  $C_{ss}$  é ditada pela presença e concentração dos compostos inorgânicos, uma vez que as densidades dos compostos orgânicos presentes no licor são praticamente iguais à da água. A Figura 11, a qual apresenta a densidade dos licores das unidades A e C, confirma esta afirmação.

Para licores do tipo Kraft, Adams (1997) sugere uma relação linear entre o aumento em  $\rho_{licor}$  e o acréscimo de  $C_{ss}$  até  $C_{ss} = 65\%$ . Na faixa de  $0,65 < C_{ss} < 0,80$ , o acréscimo de  $\rho_{licor}$  é mais acentuado devido à transição da fase aquosa do licor para a sua fase polimérica. Nota-se que a Figura 10 identifica tal transição nesta faixa de  $C_{ss}$ .

Devido a problemas de contaminação das amostras padrão de safira não foi possível a determinação dos valores nominais da capacidade calorífica do li-

cor negro. Entretanto, verificou-se que a curva da mesma é semelhante à apresentada para o licor de pinho, Zaman *et al.* (1996 a e b), Figura 5. A diferença observada é que em concentrações de sólidos acima de 46% a capacidade calorífica muda significativamente no licor de eucalipto, enquanto que essa mudança somente é visualizada em teores de sólidos inferiores a 50% para o licor de pinho. O que sugere que a mudança da fase aquosa para a fase polimérica no licor de eucalipto ocorre em concentrações de sólidos menores.

Na Figura 12, os valores de EPE levantados pelo programa simulador WinGEMS da fábrica C corroboram com os valores típicos citados por Nguyen & Venkatesh (1992).

Com os dados apresentados na Figura 13, poder calorífico em função da razão orgânico/inorgânico, é facilmente perceptível verificar a influência da concentração de compostos orgânicos nessa propriedade física do licor. É claro que outros parâmetros devem ser levados em consideração (como concentração de lignina, enxofre, entre outros), mas é importante ressaltar que para o licor negro de eucalipto, em especial para a indústria E, o principal parâmetro que mais influenciou no poder calorífico foi a razão orgânico/inorgânico.

Em temperaturas na faixa de 30 °C a 40 °C para  $\%SS \leq 40,5\%$ , o comportamento do licor negro de eucalipto é aproximadamente o de um fluido Newtoniano, com viscosidade constante e com a proporcionalidade entre a tensão cisalhante aplicada e a taxa de deformação sofrida pelo licor. Em concentrações de sólidos na faixa de 40,5 a 46,0% ocorre a mudança no comportamento reológico do licor, passando de um fluido Newtoniano para um fluido pseudoplástico. Observando os dados da Figura 14, obtidos por Carmo e Passos (2000), percebe-se que a  $\%SS = 46,0\%$  o licor negro de eucalipto já pode ser considerado um fluido pseu-

doplástico, com viscosidade aparente,  $\eta$ , decrescendo exponencialmente com a taxa de deformação do licor. Essa mudança de comportamento do licor de eucalipto ocorre em concentrações menores que o licor de pinho, sendo que a mudança nesse licor ocorre em concentrações ao redor de 50%, Zaman e Fricke (1994). O licor negro de eucalipto possui um comportamento reológico mais complexo que o licor negro de pinho, sendo identificado como um fluido pseudoplástico tixotrópico.

A característica tixotrópica vista no licor de eucalipto, que não é observada no licor de pinho, deve-se a que: quando se aumenta a tensão cisalhante aplicada no licor de eucalipto observa-se uma redução da viscosidade do mesmo, esse efeito também é observado no licor de pinho. Entretanto, quando se diminui a tensão cisalhante aplicada ao licor de eucalipto (voltando aos mesmos valores de tensões aplicadas anteriormente) verifica-se valores de viscosidades diferentes apesar da tensão cisalhante aplicada ser a mesma da situação anterior. Esse fenômeno é chamado de histerese e é observado em licores de eucalipto e não apresentados nos licores de pinho. Observa-se também nos licores de eucalipto uma grande dificuldade de estabilização na leitura da viscosidade, principalmente quando se aplica uma baixa tensão de cisalhamento. Essas características são observadas em fluidos pseudoplásticos tixotrópicos.

## NOMENCLATURA

- $C_p$  = Capacidade calorífica do licor
- $C_{pag}$  = Capacidade calorífica da água
- $C_{psol}$  = Capacidade calorífica do sólido seco
- $C_{ss}$  = Concentração de sólidos
- D - taxa de deformação [1/s],
- T - temperatura [°C],
- $\eta$  - viscosidade aparente [cP],
- $\rho_{licor}$  - densidade do licor [ $\text{kg/m}^3$ ],
- $\rho_{liquido}$  - densidade da fase líquida [ $\text{kg/m}^3$ ],
- $\rho_{ss}$  - densidade da fase sólida [ $\text{kg/m}^3$ ],
- $\tau$  - tensão cisalhante [mPa].

## CONCLUSÃO

Com base na composição química e na concentração e na massa molar de lignina presente no licor, conclui-se que o licor negro de eucalipto das indústrias brasileiras difere, principalmente, dos licores negros provenientes do pinho por possuir teores mais elevados de sódio, potássio, cloro e lignina e menor massa molar de lignina. Além do licor negro de eucalipto possuir um comportamento reológico mais complexo que o licor negro de pinho, sendo identificado como um fluido pseudo-plástico tixotrópico.

## AGRADECIMENTOS

O autor agradece os órgãos de fomento à pesquisa brasileira (FAPEMIG, Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais e CNPq, Conselho Nacional de Pesquisa) pelo suporte financeiro e os

ex-alunos Suzana Chaves Kupidowski, Cláudia Regina de Souza Gonçalves, Anderson Laécio Galindo Trindade e Andréa Oliveira de Souza Costa, aos engenheiros Sandro Morais Santos, Hamilton Saulo Moreira Brandão, Ronald Lauser Emunds e Márcio Luiz Dorácio Mendes e aos professores Fernando Carazza e Song Won Park pela discussão, disponibilidade de material e de dados técnicos relevantes.

## REFERÊNCIAS

ADAMS, T. N., "Kraft Recovery Boilers". New York: TAPPI Press, 381 p. (1997)

BRITT, K.W., Handbook of Pulp and Paper Technology, pp.1-537, Van Nostrand Reinhold, New York, (1964)

CARDOSO, M. "Análise da Unidade de Recuperação do Licor Negro de Eucalipto no Processo "Kraft", Avaliando Alternativas de

Processamento", Tese de Doutorado do Departamento de Sistemas Químicos e Informática da Faculdade de Engenharia Química - FEQ da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, (1998)

CARMO, R. M. S. e PASSOS, M. L. "Aplicação da Técnica de Leito de Jorro Fluidizado na Secagem e Recuperação do Licor Negro de Eucalipto". Relatório Final de Iniciação Científica em Engenharia Química.- Escola de Engenharia, UFMG. Belo Horizonte, 80 p. (2000).

COSTA, A. O. S.; PASSOS, M. L. e CARDOSO, M.. Comportamento Reológico do Licor Negro de Eucalipto. 6 Jornada de Engenharia Química, UFU-UFMG, Uberlândia, 199p. 57-60 (1999).

FREDERICK, W. J., "Black Liquor Properties" em; ADAMS, T. N.; FREDERICK, Wm.J; GRACE, T.M.; HUPA, M.; LISA, K.; JONES, A.K.;

# BIG PAPER MILL LIQUIDATION...

FORMER DURANGO-GILMAN PAPER MILL, ST. MARY'S, GA, USA



(3) 236' (5.9m) Fourdrinier paper machines, capacity 300 tpd to 600 tpd...will produce various grades, including wrapping, kraft, file folders, bag, and converting grades. Includes stock prep, converting, etc.

(1) 236' in-line coater, (4) stations, including '96 Jagenberg



## 1999 CHLORINE DIOXIDE (ClO<sub>2</sub>) PLANT, 40 TONS/DAY

ALSO...(3) Impco 8' X 14' titanium rotary washers; Lamb-Cargate roll wrapping system, 1991; (2) Beloit slitter-rewinders, 240" and 206"; (3) Black Clawson 60" X 72" roll splitters; (1) Babcock and Wilcox 450000#/hr field-erected coal fired boiler system, 1982; Stock prep; 15MW GE tubrogenerator, 600 psi, extraction @ 150/70 psi.

CALL, FAX, OR EMAIL FOR BROCHURE

# PERRYVIDEX

United States • United Kingdom • Poland • Czech Republic • Russia

25 Mt. Laurel Rd., Hainesport, NJ 08036, USA  
Tel: +1.609.267.1600 • Fax: +1.609.267.4499  
[www.perryvidex.com](http://www.perryvidex.com)

TRAN, H.; "Kraft Recovery Boilers", 1a ed., Tappi Press, Nova Iorque (1997)

FRICKE, A. L. Physical Properties of Black Liquor: Summary Report-Phase I and II DOE Report Nos. AC02-82CE50606 and FG02-85CE40740; University of Florida: Gainesville, FL, and University of Maine: Orono, ME (1987)

GREEN, R. P. e HOUGH, G., Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Process. Alkaline Pulping Committee of the Pulp Manufacture, TAPPI PRESS, 3 edição, Atlanta, pp. 1-35 e 45-56, (1992).

KIM, H., HILL, M.K. e FRICKE, A.L.. "Preparation of Kraft Lignin from Black Liquor", Tappi Journal, vol.70, num.12, pp.112-116 (1987)

KORPIO, E. e VIRKOLA, N.E., The Effect of Cooking Variables and Wood Raw Material on the Properties of Black Liquor, trabalho apresentado no "Black Liquor Recovery Boiler Symposium, Helsinki (1982)

KUPIDLOWSKI, S.C., CARDOSO, M., PASSOS, M.L.A. E CARAZZA, F. "Characterization of Eucalyptus Kraft Black Liquor", Proceedings of the Fifth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and their Wood Components", Curitiba, pp.76-84 (1997)

MACDONALD, R.G. E FRANKLIN, J.N. "The Pulping of Wood," in Pulp and Paper Manufacture, 2 ed., vol.1, McGraw-Hill, New York (1969)

MILANOVA, E. e DORRIS, G. M., International Chemical Recovery Conference Proceedings, Atlanta, p. 101 (1989)

MORAIS, S.A.L. "Contribuição ao Estudo Químico de Ligninas de *Eucalyptus grandis*", Tese de Doutorado do Departamento de Química - ICEx da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG (1987)

NGUYEN, X. N. e VENKATESH, V., "Evaporation and Concentration of Black Liquor" em "Chemical Recovery in the Alkaline

Pulping Process", 3a. Ed., Tappi Press, Atlanta, p 5-35 (1992).

SANDQUIST, K., Rheological Properties and Evaporation of Black Liquor at High Dry-Solids Contents, Pulp and Paper Canada, volume 84, número 2, páginas: 30-34 (1983)

SCHMIDL, W., DONG, D. E FRICKE, A.L. "Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Kraft Lignins," Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol.197, pp.21-30 (1990)

SODERHJELM, L., "Factors Affecting the Viscosity of Strong Black Liquor", Appita Journal, 41(5): 389-392, (1988).

TAPPI, norma técnica T625 cm-85, Analysis of Soda and Sulfate Black Liquor (1990)

TAPPI, norma técnica T650 om-89, Solids Content of Black Liquor (1989)

TAPPI, norma técnica T684 om-90, Gross Heating Value of Black Liquor (1990)

TIU, C.; NGUYEN, K. L.; DE GUZMAN, M., Non-Newtonian Behavior of Kraft Black Liquors. Appita Journal, 46 (3), 203-206 (1993)

TRAN, H.; How does a recovery boiler become plugged?; Kraft Recovery Operations; Tappi Short Course Notes (1990)

TRINIDADE, A. L. G.; "Nova Técnica de Concentração do Licor Negro para Produção do Combustível Sólido"; dissertação de mestrado do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte (2004)

WIGHT, M. O., An Investigation of Black Liquor Rheology Versus Pulping Conditions. Ph.D. Dissertation, University of Maine, Orono, ME (1985)

WHITTY, K., BACKMAN R., FORSSÉN, M., HUPA, M., RAINIO, J. E SORVARI, V. "Liquor to Liquor Differences in Combustion and Gasification Processes: Pyrolysis Behaviour and Char Reactivity," Journal of Pulp and Paper Science, vol.23, num.3, pp.J119-J127 (1997)

ZAMAN, A. A. e FRICKE, A. L., Correlations for Viscosity of Kraft Black Liquors at Low Solids Concentrations, AIChE Journal, 40(1), 187-192 (1994a)

ZAMAN, A. A. e FRICKE, A. L., Newtonian Viscosity of High Solids Kraft Black Liquors: Effects of Temperature and Solids Concentration Ind. Eng. Chem. Res., 33(n 2), 428-435 (1994b)

ZAMAN, A. A. e FRICKE, A. L., Effects of Pulping Conditions and Black Liquor Composition on the Heat of Combustion of Slash Pine Black Liquor, AIChE Symposium Series, 91(307): 154-161 (1995a)

ZAMAN, A. A. e FRICKE, A. L., Steady Shear Flow Properties of High Solids Kraft Black Liquors: Effects of Temperature, Solids Concentration, Lignin Molecular Weight and Shear Rate", Chem. Eng. Commun., 139, 201-221 (1995b)

ZAMAN, A.A. E FRICKE, A.L.. "Effects of Pulping Conditions and Black Liquor on Viscosity of Softwood Kraft Black Liquors: Predictive Models", Tappi Journal, vol.78, num.10, pp.107-118. (1995c)

ZAMAN, A. A. e FRICKE, A.L., Kraft Black Liquor Rheological Behavior With Respect to Solids Concentration, Temperature and Shear Rate, AIChE Symposium Series, 91(307): 162-171 (1995d)

ZAMAN, A. A. e FRICKE, A. L., Effects of Pulping Variables on Enthalpy of Kraft Black Liquors: Empirical Predictive Models, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 2438-2443 (1996a)

ZAMAN, A. A., TAVARES, S. A. e FRICKE, A.L., Studies on the Heat Capacity of Slash Pine Kraft Black Liquors: Effects of Temperature and Solids Concentration, J. Chem. Eng. Data, 41, 266-271 (1996b)

ZVINAKEVICUS, C.; SANTOS, F.P. e FOELKEL, C. E. "Características de Licores Negros Krafts de Eucalipto", Relatório Interno, Cenibra Pesquisa, Série: Processamento, 102, Belo Oriente. (1979)