

**Universidade de São Paulo  
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Quantificação de metanol celulósico obtido a partir de licor negro de processos  
kraft de polpação**

**Livia Paula Silva Palmeiras**

**Dissertação apresentada para obtenção do título de  
Mestre em Ciências. Área de concentração: Recursos  
Florestais, com opção em: Tecnologia de Produtos  
Florestais**

**Piracicaba  
2010**

Lívia Paula Silva Palmeiras  
Bacharel e Licenciada em Química

**Quantificação de metanol celulósico obtido a partir de licor negro de processos kraft de polpação**

Orientador:  
Prof. Dr. **FRANCIDES GOMES DA SILVA JÚNIOR**

**Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de concentração: Recursos Florestais, com opção em: Tecnologia de Produtos Florestais**

**Piracicaba  
2010**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Palmeiras, Livia Paula Silva

Quantificação de metanol celulósico obtido a partir de licor negro de processos kraft de polpação / Livia Paula Silva Palmeiras. - - Piracicaba, 2010.  
71 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2010.  
Bibliografia.

1. Celulose sulfato 2. Eucalipto 3. Madeira 4. Metanol - Produção 5. Polpação 6. Refinarias  
Título

CDD 662.669  
P172q

**"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"**

Aos meus queridos pais Hélio Palmeiras e Osvaldina Silva Palmeiras, irmãos Héliida Patrícia e Leonardo Henrique, padrinhos Antônio e Nivalda, tia Helena, afilhada Maria Antonia e ao meu grande esposo Rafael Leandro pela compreensão, carinho, amor e incentivo

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter colocado em meu caminho pessoas exemplares a admirar e a seguir, tornado a jornada mais fácil e prazerosa.

À minha família, pelo carinho e afeto com que sempre me trataram.

Aos meus pais, aos meus irmãos, por sempre estarem ao meu lado.

A Maria Antonia pelos momentos de alegria e ternura.

Ao meu querido esposo pelo amor, pela atenção e paciência nos momentos mais árduos.

Ao professor Dr. Francides Gomes da Silva Júnior pela oportunidade e orientação.

Ao Eng<sup>o</sup> Sérgio Henrique Saavedra Martinelli, aos Químicos Adriano Borges Martins da Silva e Oscar Bahia pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

A todos do Laboratório de Química Celulose e Energia, Udemilsom, Regina, Francismara, Fernanda, Fabiana, Rafael, Leifi, Ana Paula, Mariane, Adriana, Cristie, Marina, Marileide, Miguel, Giovana, Gláucia, Camila e Tiago, agradeço pela amizade, ajudas, dicas, críticas, sugestões e momentos de descontração. Ao funcionário José Martins pela amizade e prontidão.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro, que muito ajudou na realização deste trabalho.

À empresa brasileira de Celulose e Papel que forneceu as madeiras do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda*.

Muito obrigada a todos.



## SUMÁRIO

RESUMO .....	9
ABSTRACT .....	11
1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Revisão Bibliográfica .....	15
1.1.1 Metanol.....	15
1.1.2 Metanol como bioproduto .....	17
1.1.3 Teor médio de metanol em licor negro.....	19
1.1.4 Quantificação de metanol em licor negro de fábricas de celulose e papel.....	20
1.1.5 Validação de método analítico .....	21
Referências .....	25
2 DETERMINAÇÃO DE METANOL EM LICOR NEGRO KRAFT POR CROMATOGRAFIA GASOSA - OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO .....	28
Resumo .....	28
Abstract.....	28
2.1 Introdução.....	29
2.2 Desenvolvimento .....	31
2.2.1 Material.....	31
2.2.1.1 Reagentes e soluções .....	31
2.2.1.2 Amostra .....	31
2.2.2 Métodos .....	31
2.2.2.1 Condições operacionais do cromatógrafo a gás e do detector de ionização de chama .....	31
2.2.2.2 Otimização de método em <i>head space</i> .....	32
2.2.2.3 Análise quantitativa de metanol em licor negro .....	33
2.2.2.4 Validação do método analítico .....	34
2.2.2.4.1 Seletividade/Especificidade.....	36
2.2.2.4.2 Linearidade .....	36
2.2.2.4.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) .....	36
2.2.2.4.4 Precisão.....	36
2.2.2.4.5 Repetibilidade.....	37
2.2.2.4.6 Precisão intermediária .....	37
2.2.2.4.7 Exatidão .....	37
2.2.2.4.8 Adequabilidade do sistema.....	37
2.2.2.5 Análise Estatística .....	38

2.3 Resultados e Discussão .....	38
2.3.1 Otimização de método analítico.....	38
2.3.2 Validação .....	42
2.4 Conclusões .....	47
Referências.....	48
3 FORMAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO METANOL CONTIDO EM LICOR NEGRO KRAFT .....	49
Resumo .....	49
Abstract.....	49
3.1 Introdução .....	50
3.2 Desenvolvimento .....	51
3.2.1 Material.....	51
3.2.1.1 Amostras laboratoriais de licores negros .....	51
3.2.1.2 Amostras industriais de licores negros.....	51
3.2.2 Métodos.....	52
3.2.2.1 Classificação dos cavacos .....	52
3.2.2.2 Densidade básica dos cavacos.....	52
3.2.2.3 Composição química da madeira .....	52
3.2.2.4 Polpação.....	53
3.2.2.5 Parâmetros determinados na polpa .....	54
3.2.2.6 Parâmetros determinados nos licores negros .....	54
3.2.2.7 Análise estatística.....	55
3.3 Resultados e Discussão .....	55
3.3.1 Caracterização da madeira .....	55
3.3.2 Parâmetros determinados nos cozimentos .....	57
3.3.3 Formação de metanol durante o processo de polpação.....	59
3.3.4 Quantificação de Metanol em licor negro kraft industrial .....	64
3.4 Considerações finais .....	66
3.5 Conclusões .....	66
Referências.....	67
APÊNDICE.....	70
Determinação de Lignina dissolvida em licor negro .....	71

## RESUMO

### **Quantificação de metanol celulósico obtido a partir de licor negro de processos kraft de polpação**

Em face ao aumento do preço de energia e combustíveis fósseis o conceito de biorrefinaria vem sendo foco de atenção das indústrias de celulose e papel. Esse conceito visa a obtenção de co-produtos a partir de um processo industrial pré-estabelecido sendo necessários alguns ajustes e investimentos. A possibilidade de recuperação do metanol contido no licor negro traz ao setor de celulose e papel o conceito de biorrefinaria florestal. O metanol celulósico contido no licor negro de fábricas de celulose e papel é o principal composto orgânico volátil responsável por mais de 90 % das emissões nessas fábricas. De forma semelhante aos compostos reduzidos de enxofre a formação do metanol ocorre durante a polpação alcalina em digestores, mas seu potencial para recuperação é desconhecido. Por isso, este trabalho teve como finalidade quantificar o metanol presente nos licores negros industriais provenientes de processo de polpação kraft convencional. Os licores negros industriais foram cedidos por fábricas brasileiras de celulose e papel. Para a quantificação desse álcool um método analítico foi otimizado e validado. Além disso, realizou-se o estudo de formação do metanol em licor negro durante a polpação alcalina para verificação dos parâmetros que determinam a concentração desse álcool no licor. O método otimizado mostrou-se adequado à análise de metanol em licor negro e com potencial para amostras de condensados. A quantidade de metanol determinada em licor negro industrial mostrou-se passível de recuperação e sua formação durante a polpação foi influenciada pela intensidade da deslignificação do processo.

Palavras chave: Metanol; Biorrefinaria; Licor Negro



## **ABSTRACT**

### **The quantification of cellulosic methanol obtained from black liquor of kraft pulping processes**

Given the rising price of energy and fossil fuels the concept of bio-refinery has been the focus of attention from the pulp and paper industries. This concept aims to achieve by-products from a pre-established industrial process which requires adjustments and investments. The recoverability of methanol contained in black liquor brings to the pulp and paper business sector the concept of forest bio-refinery. The cellulosic methanol contained in black liquor from pulp and paper mills is the main volatile organic compound responsible for more than 90% of emissions in these processing plants. Similarly to reduced sulfur compounds, the formation of methanol occurs during alkaline pulping in digesters but its potential for recovery is unknown. Therefore, this work aimed at quantifying the methanol present in industrial black liquor from conventional kraft pulping process. The black liquors were provided by Brazilian pulp and paper mills. To quantify this alcohol, an analytical method was optimized and validated. Moreover, we carried out a study on formation of methanol in black liquor during the alkaline pulping to specify the parameters to determine the concentration of this alcohol in the black liquor. The optimized method was adequate for the analysis of methanol in black liquor and showed potential to evaluate samples of condensates. The amount of methanol in black liquor has shown to be able to be recovered and its formation during pulping was influenced by the intensity of the delignification process.

Keywords: Methanol; Bio-refineries; Black Liquor



## 1 INTRODUÇÃO

A produção mundial de polpa celulósica obtida a partir do processo kraft em 2008 foi de 183,9 milhões de toneladas (BRACELPA apud INVESTINFO, 2009) o que representa 95 % do total da produção mundial de polpa celulósica incluindo todos os processos conhecidos de produção como: químicos, semiquímicos e de alto rendimento. Além de ser o principal processo de produção de polpa, o processo kraft forma diversos subprodutos que ainda são pouco explorados pela indústria celulósica.

No Brasil a produção de polpa a partir do processo kraft em 2008 foi de 12,7 milhões de toneladas com um crescimento de 5,8 % em relação ao ano anterior (BRACELPA, 2008). As principais espécies de madeira utilizadas nesse processo de produção de polpa celulósica são do gênero *Eucalyptus* sp e *Pinus* sp.

Em 2008, no Brasil, foram consumidos aproximadamente 50 milhões de metros cúbicos (m<sup>3</sup>) de madeira em tora de eucalipto e 7 milhões de madeira em tora de pinus totalizando 32,8 % do total das toras produzidas de florestas plantadas para uso industrial (ABRAF, 2009)

O segmento industrial brasileiro de celulose e papel vive um novo ciclo de expansão com um nível médio de crescimento da produção de polpa celulósica significativamente superior a média mundial que está em torno de 3,0 % ao ano.

O setor de celulose e papel tem buscado uma ampliação do seu portfólio de produtos uma vez que, em termos médios, na produção de polpa celulósica kraft, apenas 50 % da madeira consumida no processo é convertida em polpa celulósica; o restante encontra-se solubilizado em diferentes componentes no licor negro.

O licor negro apresenta componentes químicos oriundos da degradação da lignina, das hemiceluloses, da celulose e substâncias inorgânicas como sódio e enxofre. Nesse licor também estão presentes compostos voláteis como o metanol e derivados de enxofre que são formados em reações secundárias dos componentes da madeira no processo de polpação.

A recuperação total ou parcial destes produtos químicos presentes no licor negro pode representar uma alternativa para as empresas de celulose e papel no sentido de ampliar as receitas financeiras sem comprometer a produção de polpa celulósica. Entre os produtos citados anteriormente destaca-se o metanol como passível de recuperação do licor negro.

O metanol tem ganhado grande destaque frente à atual tendência mundial de produção de biocombustíveis, como o biodiesel. Além disso, é muito utilizado como solvente em indústrias químicas.

De acordo com Grace e Frederick (1997), o metanol representa aproximadamente 1 % do volume do licor negro. Associando-se o teor de metanol no licor negro aos níveis de produção brasileira de polpa celulósica kraft e demais parâmetros médios do processo de polpação, o volume de metanol disponível para recuperação a partir do licor negro no Brasil é de aproximadamente 624 mil m<sup>3</sup>/ano. Isto representa uma possibilidade de receita anual adicional de R\$ 518 milhões aproximadamente, considerando-se um preço médio de R\$ 831,4/ m<sup>3</sup> de metanol (IBGE, 2009). Entretanto, o conhecimento sobre a sua quantidade e formação nos processos de polpação é ainda limitado (ZHU et al., 1999).

Neste contexto de inovação tecnológica, este estudo propõe a validação de método analítico para determinação de metanol em licor negro bem como comparar a potencialidade de produção de metanol a partir de licores negros oriundos de processos kraft de polpação que utilizam a madeira do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda* como fonte de matéria-prima.

## 1.1 Revisão Bibliográfica

### 1.1.1 Metanol

O metanol é um álcool incolor, volátil, inflamável, tóxico e totalmente solúvel em água, alcoóis e éteres (NETO, ALMEIDA, BOMTEMPO, 2008). O metanol é obtido pela destilação de madeiras ou principalmente pela reação do gás de síntese ( $H_2$  e  $CO$ ) vindo de origem fóssil. Essa reação ocorre em presença de catalisador óxido metálico em altas temperaturas e pressões. Comercialmente, é conhecido como álcool metílico, e sua fórmula molecular é representada por  $CH_3OH$  (NETO, 2008).

Esse álcool é hoje um produto que apresenta diversas aplicações e é largamente utilizado na indústria de química orgânica e na de biodiesel como intermediário químico. Na indústria química o formaldeído e o ácido acético são os principais produtos químicos produzidos a partir do metanol. Cerca de 40 % e 11 % da produção mundial de metanol é convertida em formaldeído e ácido acético, respectivamente (NETO, ALMEIDA, BOMTEMPO, 2008). Apenas 10 % são convertidos em energia/combustível.

Dos 10 % de metanol que são convertidos em energia/combustível, merece destaque o seu uso na produção de biodiesel. O metanol é o principal álcool utilizado no mundo para produção de biodiesel pelo processo da transesterificação. No Brasil, de forma alternativa, utiliza-se o etanol devido a sua grande disponibilidade além do fato de ser de fonte renovável. Entretanto, essa tecnologia via utilização do etanol ainda necessita de aperfeiçoamentos; isso porque o processo de transesterificação com etanol é mais lento, apresenta menor rendimento em relação ao metanol (QD, 2008) e a separação das fases (glicerina-biodiesel-álcool) é mais complexa. Além disso, o preço do etanol é superior ao do metanol. (RB, 2008).

Para produzir 1  $m^3$  de biodiesel, as usinas incorporam atualmente no processo de produção até 0,3  $m^3$  de metanol. Na fabricação com etanol, esse número sobe ao patamar de 0,5  $m^3$  (RB, 2008).

A produção nacional de metanol em 2007 foi de 190 mil  $m^3$ , sendo que a sua comercialização foi de 263 mil  $m^3$  (IBGE, 2009), ou seja, o Brasil importou 73 mil  $m^3$  de metanol em 2007.

O metanol contido no licor negro é o principal composto orgânico volátil responsável por mais de 90 % das emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs) em fábricas de celulose e papel (TEJA et al , 2001). Sua formação assim como dos compostos reduzidos de enxofre ocorre durante a polpação alcalina em digestores e também durante a estocagem e evaporação do licor negro (ZHU, CHAI, 1998).

Os COVs têm constituído uma preocupação ambiental. Eles são solúveis em água e tornam-se uma importante fonte de material orgânico biodegradável que aumenta a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) dos condensados gerados no processo de polpação (BLACKWELL, MACKAY, MURRAY, 1979). Além disso, por ser volátil, o metanol também pode ser liberado para a atmosfera em altas temperaturas durante o processo de produção de polpa celulósica (TEJA et al, 2001).

Existem dois mecanismos gerais que podem explicar a formação do metanol; um deles é a hidrólise alcalina dos ácidos 4-O-metilglucorônicos das xilanas (4-O-metilglucuronoxilanas) em ácidos hexenurônicos (Figura 1.1).

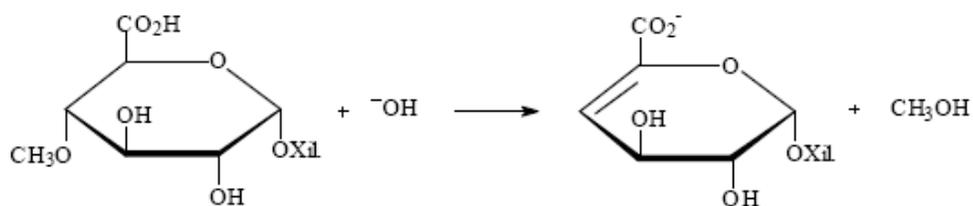


Figura 1.1 Formação de ácido hexenurônico durante a polpação Kraft (SILVA, GOMIDE, COLODETTE, 2001)

Outro mecanismo que pode explicar a formação de metanol é a reação de desmetilação dos grupos metoxílicos da lignina. O metanol é formado pela clivagem dos íons hidroxidrilas ( $\text{OH}^-$ ) a grupos metoxílicos da lignina (SJOSTROM, 1981) (Figura 1.2 a seguir).

É importante salientar que a energia de ativação para a reação de desmetilação é maior que a de formação dos compostos de enxofre, que também ocorre pela desmetilação da lignina, e por isso, só ocorre em altas temperaturas.

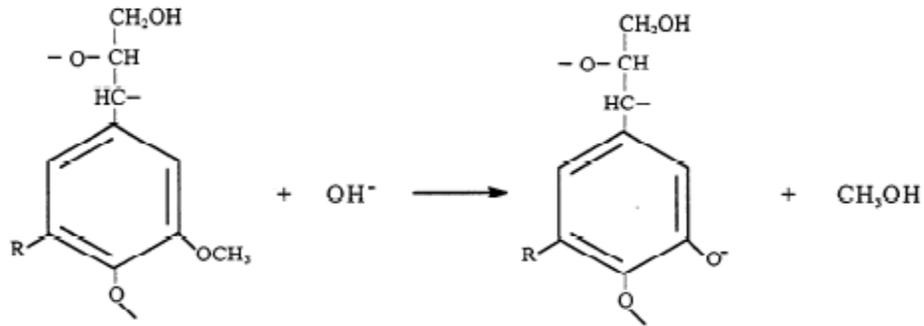


Figura 1.2 - Clivagem dos grupos metoxílicos da lignina pelos íons hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ) durante a polpação Kraft (ZHU et al, 1999)

Devido ao fato de os íons hidroxilas serem nucleófilos fracos, esses reagem com os grupos metoxílicos a uma extensão negligenciável e por isso, a quantidade de grupos metoxílicos da lignina que podem ser desmetilados pelos íons hidroxilas é muito pequena (ZHU et al, 1999). Sendo assim, é razoável assumir que durante a polpação alcalina a maior parte do metanol é formada através da hidrólise dos grupos de ácidos 4-O-metilglucorônicos das xilanas.

Segundo ZHU et al (1999), a formação de metanol a partir das xilanas de espécie de pinus contribui com cerca de 75 % do total do metanol formado e cerca de 20 % devem ser formados como resultado das reações de desmetilação da lignina; os 5 % restantes e não contabilizados foi atribuído a erro de medição.

### 1.1.2 Metanol como bioproduto

Pesquisas voltadas ao setor industrial vêm buscando novas tecnologias devido à alta procura por fontes de energia renovável e de baixo custo. É nesse cenário que cada vez mais os biocombustíveis despontam como uma solução lucrativa e limpa para os desafios de energia em todo o mundo.

Em face ao aumento do preço de energia e combustíveis fósseis o conceito de biorrefinaria vem sendo foco de atenção das indústrias de celulose e papel. Desse modo, o aproveitamento da madeira e seus resíduos florestais como fontes geradoras de inúmeros produtos químicos e combustíveis tem despertado grande interesse.

A idéia deste conceito pode ser compreendida como uma forma de produzir produtos a partir de um material bruto com fonte renovável de matéria-prima, obtido na natureza ou a partir de resíduos industriais (VAN HEININGEN, 2006).

Uma biorrefinaria, ao fabricar produtos múltiplos, permite aumentar o valor derivado de cada produto obtido. Em termos conceituais, as biorrefinarias possibilitam a extração de diversos produtos que estão presentes em menor quantidade na matéria-prima, mas que possuem alto valor de mercado, ou mesmo produtos de menor valor agregado, mas que podem ser encontrados em grandes quantidades no material de origem. As biorrefinarias também podem gerar energia térmica e elétrica para o processo produtivo dentro da própria unidade industrial, sendo possível comercializar o excedente de energia para terceiros e gerar receitas para as empresas (NREL, 2006)

O conceito de biorrefinaria já é aplicado nas indústrias de celulose e papel que utilizam os processos sulfito e sulfato. No caso do sulfito, o licor residual é utilizado para geração de produtos de valor mais agregado como, lignossulfonatos, ácido acético, etanol, furfural. Em relação ao processo sulfato ou kraft, aplica-se esse conceito pela recuperação do licor negro (vapor/energia), da terebentina muito utilizada como solvente em indústria de tintas e vernizes, e do *tall oil* componente de colas, borrachas e tintas (COLODETTE, 2008).

O metanol contido no licor negro é de fonte renovável e a possibilidade de recuperação desse metanol além de contribuir para as questões ambientais no que diz respeito às emissões desse composto pelas indústrias de celulose e papel traz também ao setor o conceito de biorrefinaria florestal que efetivamente visa à obtenção de co-produtos a partir de um processo industrial pré-estabelecido sendo necessário alguns ajustes e investimentos.

Algumas plantas de recuperação de licor negro de indústrias de celulose e papel já possuem em seu circuito de gases não condensáveis um segundo tratamento destinado a separar o metanol devido ao seu poder calorífico. O sistema de separação é composto por torre de destilação, vaso de estocagem e sistemas de bombeamento.

Esse metanol é utilizado como combustível auxiliar em caldeira de força ou forno de cal, que operam a óleo. E, embora esse processo de queima gere energia, talvez paralelamente, um uso mais nobre do metanol fosse mais rentável; uma vez que a biomassa e a queima do licor negro já participam com 53 % e 43 % nesta ordem da matriz energética nas fábricas de celulose e papel (FIESP, 2009).

### 1.1.3 Teor médio de metanol em licor negro

O conteúdo de metanol contido no licor negro varia de acordo com a espécie, com o tipo e condições de polpação (Chai, Dhasmana, Zhu, 1998).

Entre espécies, as maiores quantidades de metanol são formadas nos licores negros provenientes de processos de polpação que utilizam madeiras de folhosas (fibra curta); a espécie de bétula (folhosa) apresenta em média 1500 mg L<sup>-1</sup> de metanol; os licores negros oriundos da polpação kraft da espécie de pinus (conífera) apresentam em média 1200 mg L<sup>-1</sup> de metanol (Chai, Dhasmana, Zhu, 1998) (Wilson, Johanson, Hrutfiord apud Chai, Dhasmana, Zhu, 1998).

No que se refere ao tipo de polpação, processos soda formam menos metanol no licor negro durante o cozimento do que processos kraft para espécies de bétula (folhosa) e de pinus (coníferas). A diferença entre as quantidades do metanol pelo processo kraft e soda são cerca de 200 mg L<sup>-1</sup> para a espécie de bétula e cerca de 150 mg L<sup>-1</sup> para de pinus. Este efeito é explicado pela presença dos íons hidrosulfeto (HS<sup>-</sup>) no cozimento kraft que facilitam a deslignificação da madeira (Chai, Dhasmana, Zhu, 1998).

A quantidade de metanol nos licores negros kraft obtidos na polpação da espécie de bétula com aditivo químico antraquinona é maior do que no processo de polpação, sob as mesmas condições e com aditivo para espécie de pinus, 1300 mg L<sup>-1</sup> e 1200 mg L<sup>-1</sup> nesta ordem. Entretanto quando comparado o efeito da catálise sobre a espécie de bétula, a quantidade de metanol formada nos licores negros do processo de polpação kraft com antraquinona é menor do que a quantidade de metanol formada na ausência deste aditivo sob as mesmas condições de polpação kraft, 1300 mg L<sup>-1</sup> e 1500 mg L<sup>-1</sup> respectivamente (Chai, Dhasmana, Zhu, 1998). Um efeito contrário foi observado sobre os licores negros da polpação para espécie de pinus. Mais metanol é formado nos licores negros obtidos da polpação da espécie de pinus sob efeito do aditivo do que sem o aditivo, 1200 mg L<sup>-1</sup> e 1100 mg L<sup>-1</sup> respectivamente (Chai, Dhasmana, Zhu, 1998).

Considerando-se o processo de polpação para a espécie de pinus, a quantidade de metanol formada é função do número kappa e do fator H. Números kappas menores e fatores H maiores favorecem a formação do metanol em licores negros durante os cozimentos kraft de madeiras de coníferas (Zhu et al, 1999).

#### 1.1.4 Quantificação de metanol em licor negro de fábricas de celulose e papel

Metodologias para a quantificação do metanol em unidades produtoras de polpa celulósica são escassas. Nessas unidades apenas o fluxo de produção do metanol formado no processo de polpação alcalina é medido.

Em geral a determinação de compostos voláteis como o metanol é realizada pela técnica de cromatografia gasosa. O princípio de separação dessa técnica baseia-se no grau de afinidade entre a fase estacionária, da coluna cromatográfica, com os componentes da amostra, os quais devem ser volatilizáveis (COLLINS, BRAGA, 1997).

O licor negro possui natureza corrosiva e é bastante complexo em sua composição. Essas características impedem que a determinação do metanol nessa matriz seja realizada pela injeção direta de licor negro no cromatógrafo gasoso.

Gunshefki, Cloutier, (1994) apud Zhu, Chai e Dhasmana, (1997) desenvolveram um método de quantificação do metanol gerado a partir do processo de produção de polpa celulósica por cromatografia gasosa. Entretanto, este método envolvia um longo tempo para preparo da amostra de licor negro. Neste método, os sólidos contidos nos licores negros eram precipitados pela adição de reagentes químicos a fim de ser obter um extrato mais límpido para a injeção. Esse processo de precipitação apresenta desvantagens, pois, além de exigir longo tempo de preparo das amostras, a adição de reagentes à amostra de licor negro dilui significativamente a concentração dos compostos orgânicos voláteis (VOC'S) (ZHU, CHAI, DHASMANA 1997).

Dhasmana, Chai e Zhu (1997) desenvolveram um outro método de quantificação do metanol contido no licor negro pela técnica de cromatografia gasosa em sistema *head space*. Essa técnica é muito utilizada para a determinação de compostos contidos em amostras complexas (IOFFE, VITENBERY, 1984 apud DHASMANA, CHAI, ZHU, 1997).

O princípio do *head space* se baseia em um equilíbrio termodinâmico entre a fase líquida da amostra e sua fase gasosa que contem os compostos volatilizados. A figura 1.4, a seguir, representa as fases em equilíbrio em um frasco em sistema *head space*.

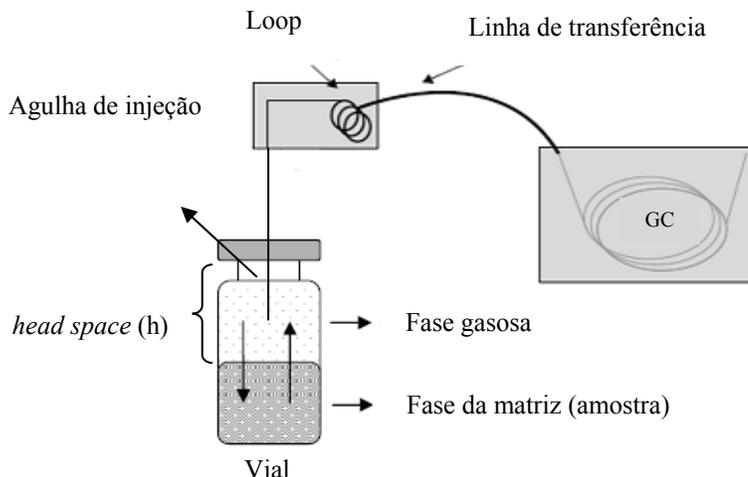


Figura 1.4 - Representação do equilíbrio líquido-vapor num vial *head space* e injeção em cromatógrafo gasoso (GC) (SALASAR, 2006-figura modificada)

Metade do volume do vial é preenchido com a amostra e lacrado; a partir daí, sob o efeito da temperatura inicia-se a difusão de componentes voláteis da fase líquida para o *head space* (h). Após certo tempo e sob temperatura constante o sistema atinge o estado de equilíbrio entre as fases líquida-gasosa que na figura 4 está indicado pelas flechas dentro do vial. No equilíbrio, a taxa de difusão dos componentes voláteis da fase líquida para o *head space* (h) é igual à taxa de difusão dos componentes da fase gasosa para a fase líquida, da amostra. Após atingir esse equilíbrio, ocorre a injeção dos componentes da fase gasosa pelo loop. O loop é uma região com alta temperatura para manter os compostos injetados em fase vapor e garantir que estes não condensem quando transferidos ao cromatógrafo gasoso pela linha de transferência. No cromatógrafo gasoso, a área do pico detectada, referente ao composto de interesse é proporcional à concentração desse composto no vial do *head space* em equilíbrio na fase vapor.

Como vantagem em relação à técnica anterior, a técnica de extração em sistema *head space* promove a extração do composto de interesse contido na amostra através de sua volatilização a uma temperatura determinada e sem interferência de outros componentes também presentes na amostra.

### 1.1.5 Validação de método analítico

O desenvolvimento de um método analítico e a adaptação ou implementação de um método conhecido, envolve processos de avaliação que estimem sua eficiência. A validação de

um método analítico estabelece as características de desempenho, suas limitações e identifica fatores de variabilidade. Esses fatores podem alterar essas características e, portanto, a validação é um processo de verificação da adequabilidade do método.

Dentro de um conceito geral, um método analítico pode ser validado intralaboratorialmente ou interlaboratorialmente. A validação intralaboratorial consiste em executar as etapas de validação dentro de um único laboratório, seja para validar um método novo que tenha sido desenvolvido localmente ou para verificar se um método adotado de outras fontes está bem aplicado.

A validação interlaboratorial, chamada de validação completa, envolve todas as características de desempenho. Um estudo interlaboratorial é utilizado para verificar como a metodologia se comporta com uma determinada amostra em vários laboratórios. Estabelece a reprodutibilidade da metodologia e a incerteza expandida associada à metodologia.

Os parâmetros para validação de métodos têm sido definidos em diferentes grupos de trabalho de organizações nacionais e internacionais. Entretanto algumas definições são diferentes entre as diversas organizações.

No Brasil há duas agências credenciadoras que verificam a competência de laboratórios de ensaios, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária-ANVISA e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial-INMETRO. Esses órgãos disponibilizam guias para o procedimento de validação de métodos analíticos.

Para harmonizar as diferentes definições dos parâmetros para validação de métodos realizou-se a “International Conference on Harmonization” - ICH (ICH, 2005). Representantes das indústrias e agências reguladoras dos EUA, Europa e Japão definiram parâmetros, requerimentos e também guias para validação de métodos analíticos. Os guias são documentos que sugerem parâmetros analíticos a serem seguidos. O analista tem a flexibilidade de adaptá-los de acordo com o método a ser validado. Dependendo do propósito do método, alguns parâmetros apresentados podem deixar de ser avaliados.

Segundo a ICH (ICH, 2005) os indicadores analíticos normalmente encontrados para validação de métodos são: seletividade, linearidade, exatidão, precisão, limite de detecção, limite de quantificação e intervalo de trabalho.

A seletividade de um método é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, o composto de interesse na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma

amostra complexa. (VESSMAN, 2001). Caso a seletividade não seja assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão estarão seriamente comprometidas.

Uma das formas de se avaliar a seletividade é comparando a matriz da amostra isenta do composto de interesse e a matriz da amostra adicionada com este composto (adição de padrão) (ICH, 1995).

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do composto de interesse, dentro de uma determinada faixa de aplicação (ICH, 1995).

Na maior parte dos casos, a linearidade é verificada pela relação matemática entre o sinal fornecido pelo instrumento de análise e a concentração ou massa do composto de interesse - curva analítica. O coeficiente de correlação da curva analítica permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados.

A exatidão é definida como a concordância entre o valor real do composto de interesse na amostra e o estimado. O ensaio de recuperação constitui o método mais utilizado para validação de processos analíticos. A recuperação está relacionada com a exatidão, pois reflete a quantidade de determinado composto, recuperado no processo, em relação à quantidade real presente na amostra.

O estudo da recuperação consiste na "fortificação" da matriz da amostra isenta do composto de interesse, ou seja, na adição de quantidades conhecidas do padrão do composto de interesse de interesse à matrizes da amostra seguida pela determinação da concentração da substância padrão adicionada. Calcula-se a quantidade percentual recuperada pelo processo através da equação (1):

$$Rec(\%) = \frac{|\text{valorobtido}|}{\text{valorreal}} \times 100 \quad (1)$$

O valor obtido é o valor da concentração do composto de interesse calculado pela curva de analítica e o valor real é o valor da concentração do composto de interesse adicionada. O valor adequado da recuperação é em função da concentração avaliada, a qual possui valores tabelados (Horwitz 1982).

A precisão representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra e é avaliada pelo desvio padrão relativo. O valor adequado para o desvio padrão relativo também é tabelado e depende da faixa de concentração do composto de interesse na matriz (Horwitz 1982). A precisão para validação de métodos intralaboratoriais é considerada em dois níveis: repetibilidade e precisão intermediária.

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas condições de repetitividade: mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as mesmas condições; mesmo local e repetições em um curto intervalo de tempo.

A precisão intermediária indica o efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes dias ou diferentes analistas ou diferentes equipamentos ou uma combinação destes fatores (ICH, 1995).

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração do composto de interesse que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental; pode ser calculado pelos parâmetros da curva analítica expresso pela equação (2).

$$LD = \frac{3,3 \times DP}{a} \quad (2)$$

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração do composto de interesse que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental; assim como o LD, também pode ser calculado pelos parâmetros da curva analítica expresso pela equação (3).

$$LQ = \frac{10 \times DP}{a} \quad (3)$$

Nas equações (2) e (3), DP é a estimativa do desvio padrão da resposta do coeficiente linear da equação e  $a$  é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica.

O intervalo de trabalho corresponde à faixa do maior ao menor nível de concentração do método analítico que pode ser determinado com exatidão, precisão e linearidade. A validação de métodos possibilita o conhecimento das limitações e da confiabilidade nas medidas realizadas nas análises.

## Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL– BRACELPA. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/anual/rel2008.pdf> >. Acesso em: 15 out. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. Disponível em: < <http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF09-BR.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2009.

BIODIESELBR.COM. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/r1-metanol-abala-marketing-biodiesel-10-11-06.htm>. Acesso em : 2 nov. 2009.

BLACKWELL, B.R.; MACKAY, W.B.; MURRAY, F.E., Review of kraft foul condensates: Sources, quantities, chemical composition, and environmental effects. **Tappi Journal**, v.62, p.10-33, 1979.

COLLINS,C.H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7.ed. Campinas:Editora da Unicamp, 1997. p. 289

COLODETTE, J.L. Biorrefinaria ou Biomania?. **Revista Opiniões**, 2008. Disponível em: <http://www.revistaopinioes.com.br/cp/materia.php?id=247>. Acesso em: 21 set. 2008

GRACE, T. M.; FREDERICK, W. J.; CHAR BED PROCESSES in: Kraft Recovery Boilers, ADAMS,T. N., (Ed). TAPPI Atlanta: Press, 1997. HINO, M.; Resinas Termofixas. Latin Chemical. 21rst Ed. 2005. Disponível em: [http://www.latinchemical.com.br/edicao21\\_resinas.asp](http://www.latinchemical.com.br/edicao21_resinas.asp). Acesso em: 3 nov. 2009.

HINO, M. **Resinas termofixas**. latin chemical. 21rst Ed. 2005. Disponível em: [http://www.latinchemical.com.br/edicao21\\_resinas.asp](http://www.latinchemical.com.br/edicao21_resinas.asp). Acesso em: 3 nov. 2009.

HORWITZ, W. – Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 54, n.1, p.67A-76<sup>a</sup>, 1982.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA –IBGE. Disponível no site : <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/industria/pia/produtos/produto2007/piaproducto2007.pdf>. Acesso 2 nov 2009.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION (ICH), VALIDATION OF ANALYTICAL PROCEDURES: TEXT AND METHODOLOGY Q2 (R1). Disponível em: < <http://www.ich.org> >. Acesso em: 02 nov. 2009.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION (ICH). **Validation of Analytical Procedures**: Methodology, Q2B (CPMP/ICH/281/95), 1995.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY (NREL). Disponível em:  
<<http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>>. Acesso em: 2 set. 2009.

NETO, P.L.E.; ALMEIDA, L.F.E.; BOMTEMPO, V.J. Reestruturando as cadeias da química e da energia: a via metanol. **Revista Brasileira de Energia**, Rio de Janeiro, v.14, n. 2, 2008. Disponível em : <http://www.sbpe.org.br/socios/download.php?id=232>. Acesso em: 3 nov. 2009.

NETO, C. M. **Metanol**: informações gerais. Disponível em:  
<http://arquivosbrasilbio.blogspot.com/2008/06/metanol-informaes-gerais.html>. Acesso em: 3 nov. 2008.

PORTAL REFERÊNCIA – O PORTAL DO SETOR MADEIREIRO. Disponível em:  
[www.revistareferencia.com.br/index2.php?](http://www.revistareferencia.com.br/index2.php?). Acesso em: 2 nov. 2009.

QUÍMICA E DERIVADOS ONLINE (QD). Disponível em:  
[www.quimica.com.br/revista/qd459/biodiesel4.htm](http://www.quimica.com.br/revista/qd459/biodiesel4.htm) Acesso em: 20 maio 2008.

REVISTA BIODIESEL. Disponível em: <http://www.revistabiodiesel.com.br/por-dentro-do-biodiesel/10.html>. Acesso em: 2 nov. 2009.

SALAZAR, J. C. **Estudo sobre emissão de compostos orgânicos voláteis (COVS) em tintas imobiliárias a base de solvente e água**. 2006. 94 p. Dissertação (Mestrado em Química de Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

SILVA J. F.; J.L. GOMIDE,L.J.; COLODETTE, L. J.;Filho,O.C. A. Efeito da redução da sulfidez, com adição de aq, nas emissões poluentes e na qualidade da polpa Kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34.,2001, São Paulo. Disponível em:  
<<http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc078.pdf>> Acesso em: 03 nov. 2009.

SJOSTROM E. **Wood chemistry fundamentals and applications**. Filand: Academic Press. 1981. p. 129-131.

SINOPSE SETORIAL – CELULOSE Disponível em:  
<http://www.investinfo.com.br/abrilteste/Sinopse.aspx?codSubSetor=0542> nov. 2009.

TEJA A.S.; GUPTA, A.K.; BULLOCK, K. ; CHAI, X.S.; ZHU, J. , Henry's Constants Of Methanol In Aqueous Systems Containing Salts. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 185, p. 265-274, 2001.

TRILUX CHEMICAL SUPPLIER. Disponível em:  
<http://www.trilux.com.br/?on=noticias&id=299>. Acesso em: 02 nov. 2009.

VAN HEININGEN, A. Converting a kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery. **Pulp and Paper Canada**, Quebec, v. 107, n. 6, p. 38-43, 2006.

VESSMAN, J.; STEFAN, R.I.; STADEN, J.F.V.; DANZER, K.; LINDNER, W.; BURNS, D.T.; FAJGELJ, A.; MÜLLER, H. **Pure Applied Chemistry**. v.73, p. 1381, 2001.

ZHU, J.Y.; CHAI, X. S. **Volatile Organic Compounds (VOCs) in Kraft Mill Streams – p.3: Vapor – liquid phase equilibrium partitioning of methanol in black liquors**. Atlanta: Institute of Paper Science and Technology, 1998. 16 p. Relatório Técnico do Projeto F01708.

ZHU, J.Y.; LIU, P.H.; YOON, S.H.; CHAI, X.S.; THOMAS, J.T. **Understanding methanol formation in pulp mills**. Atlanta: Institute of Paper Science and Technology, 1999. 18p. IPST (Technical Paper Series, 788).

ZHU, J.Y. **Understanding methanol formation in pulp mills**. Atlanta: Institute of Paper Science and Technology, 1999. 18p. (IPST Technical Paper Series, 788.).

ZHU, J.Y.; CHAI, X.S.; DHASMANA, B. Formation of volatile organic compounds (VOCs) during pulping. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v.25, n.7, p.256-262, 1999.

15ª EDIÇÃO DO PRÊMIO FIESP DE MÉRITO AMBIENTAL Disponível em:  
[http://www.fiesp.com.br/arquivos/2009/premio\\_merito/klabin.pdf](http://www.fiesp.com.br/arquivos/2009/premio_merito/klabin.pdf). Acesso em: 21 fev.2010.

## 2 DETERMINAÇÃO DE METANOL EM LICOR NEGRO KRAFT POR CROMATOGRAFIA GASOSA - OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO

### Resumo

O metanol é o principal composto orgânico volátil produzido durante a polpação alcalina e presente no licor negro e condensados da evaporação dos licores negros em fábricas de polpa celulósica. Esse metanol é passível de recuperação e representa uma oportunidade interessante ao setor de celulose e papel que pode aumentar a diversidade de seus produtos em relação ao que atualmente se obtém a partir da mesma matéria prima. Entretanto, técnicas precisas para a quantificação de metanol em licores negros e condensados de evaporação de licores negros são muito limitadas. Neste trabalho foi otimizado e validado um método analítico para determinação e quantificação de metanol em licor negro. Este método também se mostrou aplicável a condensados. A técnica utilizada foi a Cromatografia em Fase Gasosa com coluna capilar e detector de ionização em chama - GC\_ FID e sistema *head space* - HS. A condição ideal para extração do metanol das amostras de licores negros foi determinada pelos parâmetros tempo e temperatura do *head space*; a técnica otimizada consiste em adicionar 10 mL da amostra de licor negro em vial de *head space* com capacidade para 20 mL e depois de lacrado, submetê-lo à extração em sistema *head space* por 15 minutos à temperatura de 110 °C. O método otimizado foi validado determinando-se a especificidade/seletividade, linearidade, exatidão, precisão, limite de detecção, limite de quantificação do método e adequabilidade do sistema. Os resultados mostraram que o método é eficiente para determinação do metanol em licor negro; o limite de detecção e de quantificação foram respectivamente de 18,1 mg L<sup>-1</sup> e 54,9 mg L<sup>-1</sup>, a linearidade determinada no intervalo de 100 mg L<sup>-1</sup> a 1500 mg L<sup>-1</sup> apresentou coeficiente de correlação linear superior a 0,99 e a porcentagem média de recuperação do método foi de 99 %.

Palavras-chave: Metanol; Validação; *Head space*; Licor negro; Cromatografia gasosa

### Abstract

Methanol is the main volatile organic compound produced during the alkaline pulping and present in black liquor and condensates of black liquors evaporation in pulp and paper mills. This methanol is possible to be recovered and represents an interesting opportunity for pulp and paper mills to increase their range of products compared to that currently obtained from the same raw material. However, precise techniques for quantification of methanol in black liquors and condensates from black liquor evaporation are very limited. In this work, analytical methods to determine and quantify methanol in black liquor were optimized and validated. This method was also applicable to condensates. The technique used was the Gas Chromatography with a capillary column and flame ionization detector - FID GC\_ and head space system - HS. The ideal condition for extraction of methanol samples of black liquor was determined through the parameters of time and temperature of the head space; the optimized technique consist of adding 10 mL of the black liquor sample in the head space vial with a capacity of 20 mL, and after

sealed, it was submitted to extraction in the head space system for 15 minutes at 110°C. The optimized method was validated by determining the specificity/selectivity, linearity, accuracy, precision, quantification limit of the method and adequacy of the system. Results showed that the method is efficient to determine methanol in black liquor; the limits of detection and quantification were respectively 18.1 mg L<sup>-1</sup> and 54.9 mg L<sup>-1</sup>, the linearity within the range of 100 mg L<sup>-1</sup> to 1500 mg L<sup>-1</sup> showed linear correlation coefficient higher than 0.99 and the average percentage of recovery of the method was 99%.

Keywords: Methanol; Validation; Head space; Black liquor; Gas chromatography

## 2.1 Introdução

O metanol é o principal composto orgânico volátil contido no licor negro oriundo de processos alcalinos de produção de polpa celulósica. É formado durante o processo de polpação alcalina e representa cerca de 90% das emissões dos compostos orgânicos voláteis desse processo (ZHU, CHAI, 1998).

Esse álcool utilizado por vários segmentos da indústria química e atualmente tem se destacado por ser um dos principais componentes utilizados na produção de biodiesel; este fato tem aumentado o interesse comercial na produção de metanol. Paralelamente, a indústria mundial de celulose e papel tem buscado ampliar seu portfólio de produtos e com isso aumentar suas fontes de receita; nesta busca o conceito de biorrefinaria tem se ampliado junto às empresas de celulose e papel.

Várias pesquisas e investimentos mostram que não faltam ações para buscar a melhor relação com o aproveitamento de resíduos e ao mesmo tempo produzir melhor e com menor custo. Nos últimos anos, por exemplo, o interesse pelo aproveitamento da madeira e seus resíduos florestais como fontes geradoras de inúmeros produtos químicos e combustíveis tem despertado grande interesse.

Atualmente, em algumas indústrias brasileiras de celulose e papel o metanol é estocado e utilizado como combustível auxiliar no forno de cal ou na caldeira de força, que antes operava apenas a óleo, responsável por queimar os gases não condensáveis. O calor gerado no processo dessa queima é recuperado para o processo. Essa queima representa um ganho no que diz respeito à diminuição do uso de combustíveis não-renováveis na caldeira de força durante a queima dos gases não condensáveis. Entretanto, o uso integrado e mais nobre do metanol pelas indústrias de

celulose e papel também como um produto a partir da sua recuperação do licor negro pode representar uma importante oportunidade tecnológico-econômica e ainda ligar os setores de celulose e papel e biocombustíveis em uma rede ampla sob os conceitos de biorrefinaria.

Nas indústrias, a quantidade de metanol produzido a partir do licor negro é medida apenas por fluxo de produção. E, visto que é gerado grande volume desse licor, a quantificação do metanol presente no licor negro é de importância estratégica para as indústrias de celulose e papel com foco em biorrefinaria. Estudos sobre a formação e principalmente técnicas precisas para a quantificação do metanol contido no licor negro de fábricas de celulose e papel ainda são muito limitados (ZHU et al, 1999).

O licor negro contém componentes químicos de origem inorgânica, substâncias da madeira como lignina, hemiceluloses, produtos de degradação da celulose, hemicelulose, além dos compostos orgânicos voláteis (ZHU; CHAI, 1998).

Em razão da complexidade dos licores negros e da baixa concentração do metanol nestas matrizes ( $\text{mg L}^{-1}$ ), a etapa de preparo de amostra – extração do metanol, tem sido de extrema importância no desenvolvimento de métodos cromatográficos com alta sensibilidade e seletividade analítica.

Zhu, Chai e Dhasmana (1997) desenvolveram um método de quantificação do metanol contido no licor negro pela técnica de cromatografia gasosa em sistema *head space*. Esta técnica representou um ganho em relação às técnicas de extração até então utilizadas uma vez que permitiu a análise quantitativa do metanol contido no licor negro em sua forma complexa, sem que fosse necessária alguma preparação com reagentes químicos.

A técnica de cromatografia gasosa em sistema *head space* (HSGC- head space gas chromatography) baseia-se no princípio de equilíbrio termodinâmico líquido-vapor onde a concentração do composto de interesse na fase gasosa é representativa em relação à concentração presente na amostra original. Esta técnica é fortemente afetada pelos parâmetros operacionais do *head space* como tempo e temperatura.

Como forma de evitar as interações e efeitos negativos na reprodução desses tipos de métodos é aconselhável, antes da realização das análises, a otimização das condições de extração do *head space*, de modo a ajustá-las às características físico-químicas da respectiva matriz a ser utilizada.

O objetivo deste trabalho foi a otimização e validação de um método analítico para a determinação de metanol em licor negro empregando a técnica de cromatografia gasosa em sistema de extração *head space*.

## **2.2 Desenvolvimento**

### **2.2.1 Material**

#### **2.2.1.1 Reagentes e soluções**

O metanol utilizado como padrão no estudo foi obtido da fonte comercial Merck – HPLC (High Performance Liquid Chromatography); o cloreto de sódio foi obtido da SYNTH. Uma solução estoque de metanol  $10.000 \text{ mg L}^{-1}$  foi preparada em água destilada. As soluções padrão de metanol da curva de calibração foram preparadas a partir de diluições da solução estoque de metanol em solução salina de cloreto de sódio 15 % p/p para atingir as concentrações de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $250 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $500 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $750 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1500 \text{ mg L}^{-1}$ . Essas concentrações foram selecionadas com base nas quantidades mínimas e máximas de metanol em licores negros, provenientes da polpação de madeira de folhosas e de coníferas, reportados em literatura (ZHU, CHAI E DHASMANA 1997).

#### **2.2.1.2 Amostra**

A amostra de licor negro utilizada no teste de precisão foi proveniente de cozimento convencional em escala industrial da espécie de *Pinus taeda*. A amostra foi acondicionada em recipiente plástico em temperatura ambiente.

### **2.2.2 Métodos**

#### **2.2.2.1 Condições operacionais do cromatógrafo a gás e do detector de ionização de chama**

As condições analíticas otimizadas para as análises, tais como temperatura da coluna, do injetor e do detector, vazão dos gases, escolha do tipo de coluna cromatográfica foram determinadas visando um pequeno tempo de análise e boa resolução para o pico de metanol. Além disso, estas condições foram adotadas baseadas em estudos anteriores (DHASMANA, CHAI, ZHU, 1997).

A análise quantitativa do metanol foi realizada em cromatógrafo a gás Agilent, modelo 7890A equipado com detector de ionização de chama – FID e acoplado a um auto-amostrador *head space*. Todos os aparelhos foram gerenciados pelo software MDS ChemStation E 01.01.335 Copyright (C) 1989-2007, Agilent Technologies, Inc. Foi programada a injeção de 0,5 mL dos componentes voláteis do *head space* na coluna capilar com uma razão de divisão de 1:100.

Os componentes voláteis foram separados em coluna capilar J & W 624 de 60 m x 0,250 mm x 1,4  $\mu\text{m}$ . As condições de operação da análise cromatográfica foram: temperatura programada da coluna 65° C por 5 minutos em seguida 5° C por minuto até 125° C e 50° C por minuto até 130° C mantido por 2 minutos, temperatura do injetor 250° C, gás de arraste hélio com fluxo de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. A detecção foi com detector de ionização em chama aquecido a 320° C e 40 mL min<sup>-1</sup> de hidrogênio, 400 mL de ar e make-up de 35 mL min<sup>-1</sup> com gás hélio.

O tempo de retenção do metanol, 6,4 minutos, foi determinado por uma injeção direta de metanol no cromatógrafo seguindo as condições operacionais supracitadas.

#### **2.2.2.2 Otimização de método em *head space***

Estudo em soluções padrão de metanol verificou a necessidade do tempo de 25 minutos para formação do equilíbrio líquido-vapor de metanol em vial *head space* submetidos a temperatura de 70° C (DHASMANA, CHAI, ZHU, 1997).

Para a otimização de método para determinação de metanol via sistema *head space* foi verificado a influencia da temperatura e do tempo na formação do equilíbrio líquido-vapor em soluções padrão de metanol; as condições de temperatura e tempo verificadas foram: 75° C, 90° C, 110° C e 15, 30, 45 minutos respectivamente. Foram realizados nove ensaios envolvendo a combinação dessas condições de temperatura e tempo do *head space* (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Condições de extração de metanol em *head space*, temperatura e tempo em solução padrão de metanol de concentração de 500 mg L<sup>-1</sup>

Ensaio	Condições de extração do <i>head space</i> -HS	
	T (°C)	Tempo (min)
1	90	15
2	90	30
3	90	45
4	75	15
5	75	30
6	75	45
7	110	15
8	110	30
9	110	45

A amostra utilizada nesses ensaios foi solução padrão de metanol de concentração de 500 mg L<sup>-1</sup>. Alíquota de 10 mL da solução padrão foi colocada diretamente em vial *head space* de volume 20 mL; em seguida o vial foi lacrado com septos de teflon e aros de alumínio e colocado diretamente em amostrador *head space*. Os ensaios foram realizados seguindo as condições de extração do *head space* citadas na tabela 2.1. Cada ensaio foi realizado em triplicata.

### 2.2.2.3 Análise quantitativa de metanol em licor negro

Alíquota de 10 mL da amostra de licor negro foi colocada diretamente em vial *head space* de volume 20 mL; em seguida o vial foi lacrado com septos de teflon e aros de alumínio e colocado diretamente em amostrador *head space* sob as condições otimizadas, 110° C durante 15 minutos. Seguiu-se as condições operacionais do cromatógrafo em 2.2.2.1.

A identificação do metanol na amostra de licor negro foi realizada pela comparação do tempo de retenção obtido nos cromatogramas das injeções das soluções padrão de metanol.

A quantificação foi realizada pela curva analítica, conforme descrito a seguir.

#### - curva analítica

Soluções padrão de metanol de concentrações 100 mg L<sup>-1</sup>, 250 mg L<sup>-1</sup>, 500 mg L<sup>-1</sup>, 750 mg L<sup>-1</sup> e 1500 mg L<sup>-1</sup> foram analisadas em cromatógrafo a gás com sistema *head space* após otimização das condições analíticas e do método de extração de metanol em *head space*. Cada

nível de concentração foi analisado em triplicata. Foi construída curva de calibração pela relação entre os valores de área dos picos e seus respectivos valores de concentração.

Através da regressão linear da curva analítica foi obtida equação da reta utilizada para calcular a concentração de metanol na amostra de licor negro.

#### **2.2.2.4 Validação do método analítico**

Existem vários guias que propõe as características que devem ser avaliadas para a validação de procedimentos analíticos (FEINBERG, 2007). Essas características são dependentes do tipo de procedimento analítico a ser adotado (ICH, 2005). Além disso, é responsabilidade do analista a escolha do procedimento e do protocolo mais adequado para seu produto. É importante lembrar que o principal objetivo da validação de um procedimento analítico é demonstrar que o procedimento é adequado para a sua finalidade. E devido à sua natureza complexa, os procedimentos analíticos para os produtos biotecnológicos, em alguns casos, podem ser abordados de forma diferente do documentado, desde que devidamente justificado (ICH, 2005). Neste trabalho o procedimento analítico envolve a quantificação do metanol em licor negro e os indicadores avaliados para a validação do método foram: especificidade/seletividade, linearidade intervalo de trabalho, precisão (repetibilidade e precisão intermediária), limite de detecção, limite de quantificação e adequabilidade do sistema (Tabela 2.2 a seguir). A escolha desses indicadores, com exceção da adequabilidade do sistema foi baseada na International Conference on Harmonization – ICH (2005).

Tabela 2.2 – Indicadores analíticos para validação de métodos analíticos

Indicadores analíticos de Validação	Métodos analíticos		
	<b>Identificação</b>	Teste de impurezas	- Dissolução (somente medição) <b>- Conteúdo/ Potência</b>
Exatidão (estudos de recuperação)	-	+	+
Precisão			
Repetibilidade	-	+	+
Precisão Intermediária	-	+	+
Especificidade	+	+	+
Limite de detecção	-	-	-
Limite de Quantificação	-	+	-
Linearidade	-	+	+
Faixa	-	+	+

**o sinal - significa que esta característica não é normalmente avaliada para o respectivo procedimento; o sinal + significa que esta característica é normalmente avaliada para o respectivo procedimentoç.**

**Fonte: International Conference on Harmonization – ICH.**

A adequabilidade do sistema foi uma característica adicionada ao protocolo de validação do procedimento analítico. A adequabilidade do sistema é importante para gerar resultados confiáveis e reprodutíveis. Ela foi verificada baseada no conceito de que o equipamento, operações analíticas e amostras a serem analisadas constituem um sistema íntegro que pode ser avaliado como tal.

Para definição do intervalo de trabalho (faixa de concentração) utilizado na curva analítica foi considerado o valor real da concentração do metanol em licor negro em estudo preliminar (DHASMANA, CHAI, ZHU, 1997)

As porcentagens de recuperação e os desvios padrão relativos dos testes foram avaliados pelos critérios sugeridos por Horwitz (1982) utilizados pela Association of Official Analytical Chemists – AOAC (1982).

#### 2.2.2.4.1 Seletividade/Especificidade

A seletividade do método foi avaliada através da comparação dos cromatogramas da matriz da amostra isenta de metanol (solução salina 15 % p/p) com os cromatogramas da matriz da amostra fortificada em 500 mg L<sup>-1</sup>; o critério foi a ausência de interferentes na solução matriz da amostra isenta de metanol. Tanto a solução matriz da amostra isenta de metanol como a fortificada com metanol foram analisadas em triplicatas.

#### 2.2.2.4.2 Linearidade

A linearidade do método foi verificada pela regressão linear da curva analítica obtida após a injeção das soluções padrão de metanol de concentrações de 100 mg L<sup>-1</sup>, 250 mg L<sup>-1</sup>, 500 mg L<sup>-1</sup>, 750 mg L<sup>-1</sup> e 1500 mg L<sup>-1</sup>.

#### 2.2.2.4.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Os limites de detecção e quantificação foram avaliados baseados nas características da curva analítica de acordo com as expressões:

$$LD = \frac{3,3 \times DP}{a} \qquad LQ = \frac{10 \times DP}{a}$$

em que DP é a estimativa do desvio padrão da resposta do coeficiente linear da equação e  $a$  é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica em ambas equações.

#### 2.2.2.4.4 Precisão

A precisão do método foi estimada por um estudo intralaboratorial, pela avaliação da repetibilidade e precisão intermediária.

#### **2.2.2.4.5 Repetibilidade**

A repetibilidade do método de determinação de metanol em licor negro foi avaliada pelo desvio padrão relativo (DPR) da injeção de seis réplicas da amostra de licor negro preparadas por um único analista.

#### **2.2.2.4.6 Precisão intermediária**

Para o teste de precisão intermediária foi realizada a injeção de mais seis réplicas da amostra de licor negro preparadas por outro analista e em dia diferente do teste de repetibilidade; foi calculado o desvio padrão relativo (DPR) entre as injeções das seis réplicas da amostra de licor negro preparadas pelos dois analistas como critério de avaliação.

#### **2.2.2.4.7 Exatidão**

A exatidão do método foi avaliada pela porcentagem de recuperação da quantidade de metanol adicionada na matriz da amostra – fortificação da amostra; foi avaliada em três níveis de fortificação, 250 mg L<sup>-1</sup>, 500 mg L<sup>-1</sup>, 750 mg L<sup>-1</sup> de metanol; para cada nível foi analisado em triplicata.

A porcentagem de recuperação foi calculada pela expressão:

$$Rec(\%) = \frac{|\text{valorobtido}|}{\text{valorreal}} \times 100$$

#### **2.2.2.4.8 Adequabilidade do sistema**

A adequabilidade do sistema foi verificada durante a execução da validação; antes das injeções referentes a cada teste foram realizadas injeções das soluções padrões de metanol nas concentrações 250 mg L<sup>-1</sup>, 500 mg L<sup>-1</sup>, 750 mg L<sup>-1</sup>; foi avaliado o desvio padrão relativo (DPR) para cada nível de concentração injetado durante esse período.

### 2.2.2.5 Análise Estatística

Foi realizada análise de variância e análise de regressão linear utilizando a correlação de *Pearson* através do aplicativo estatístico SAS – Statistical Analysis System (SAS Institute Inc).

## 2.3 Resultados e Discussão

### 2.3.1 Otimização de método analítico

O equilíbrio termodinâmico líquido-vapor dos componentes volatilizáveis de uma amostra em sistema *head space* é fortemente influenciado pelas condições de temperatura e tempo. Tempos longos para formação do equilíbrio termodinâmico líquido-vapor em vial *head space* e temperaturas inadequadas, podem inviabilizar a técnica de cromatografia gasosa em sistema *head space* para amostras complexas como o licor negro por favorecer a co-injeção de outros componentes volatilizáveis.

Quando uma amostra de licor negro é submetida a sistema *head space* para extração de metanol, a fase gasosa que se forma na parte superior do vial, pode conter além do metanol em equilíbrio termodinâmico, porções de todos os outros componentes volatilizáveis da amostra, inclusive vapor de água. Além de causar variação nos valores das áreas do metanol, o vapor de água, quando presente em grandes quantidades causa também a degradação da fase estacionária da coluna cromatográfica inviabilizando a determinação de metanol. A intensidade desse efeito pode ser controlada pelo uso de temperaturas adequadas e tempos curtos de extração.

Para minimizar o efeito de outros componentes, a temperatura operacional do *head space* deve ser no mínimo igual à temperatura de ebulição do composto volátil de interesse. Temperaturas inferiores às de ebulição desses compostos podem exigir tempos longos para a formação do equilíbrio termodinâmico líquido-vapor em vial *head space*, favorecendo a volatilização de outros componentes também presentes na amostra que podem causar interferência. Portanto, temperatura operacional para extração do metanol deve ser no mínimo de 64,7°C (temperatura de ebulição).

Dhasmana, Chai e Zhu, (1997) determinaram o tempo para formação do equilíbrio termodinâmico líquido-vapor em solução padrão de metanol em sistema *head space* a 70° C.

Após analisarem as áreas do pico de metanol da solução padrão a cada cinco minutos, encontraram o equilíbrio termodinâmico líquido-vapor após 25 minutos de exposição a 70 °C.

Para a otimização do método de extração do metanol em licor negro por sistema *head space* foram verificados as condições operacionais de temperatura e tempo. Verificou-se que a condição determinante para a extração do metanol em sistema *head space* foi a temperatura. Como a volatilização é um processo endotérmico verificou-se que o aumento da temperatura favoreceu a extração do metanol comparando-se os ensaios avaliados. Foi realizada a análise de variância entre os valores de área dos picos de metanol e temperatura de extração do *head space*, e, a mesma mostrou que existe diferença significativa entre os dados ( $p$  valor  $\leq 0,001$ ). Em seguida, realizou-se a análise de regressão linear. A figura 2.1 mostra o efeito do aumento da temperatura na extração de metanol durante os tempos de 15, 30 e 45 minutos.

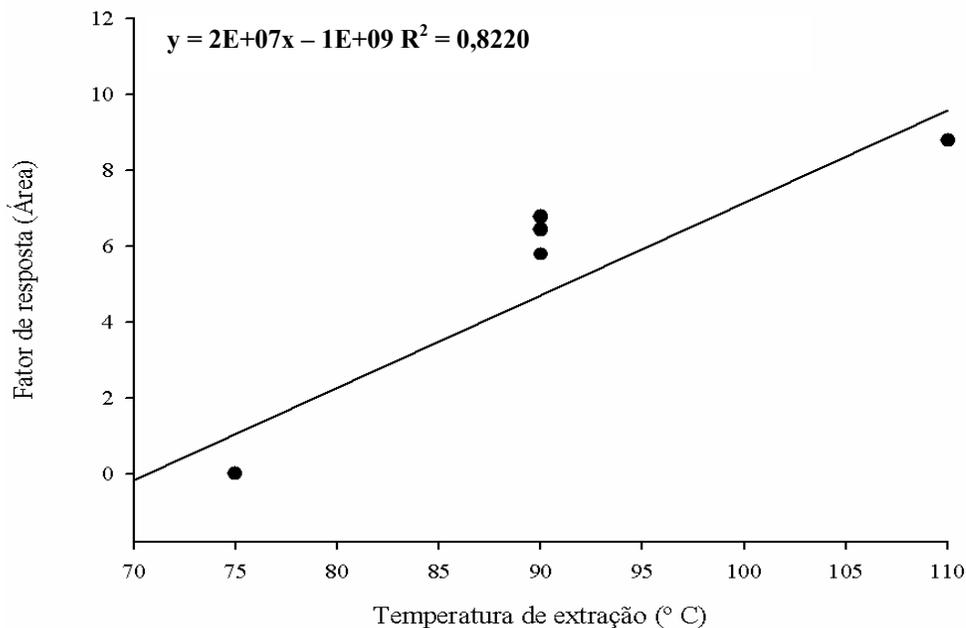


Figura 2.1 – Relação entre as temperaturas de 75 °C, 90 °C e 110 °C e os valores de área dos picos de metanol obtidos pela injeção em triplicata da solução padrão de metanol 500 mg L<sup>-1</sup> durante os tempos de extração 15, 30 e 45 minutos

Observou-se uma relação linear ( $R^2 = 0,8220$ ) entre a temperatura e a área do pico de metanol. Os maiores valores de área foram obtidos pela extração de metanol na temperatura de 110° C. Influência similar entre variável temperatura e a volatilização de metanol foi verificada por Zhu, Chai, Dhasmana, (1997).

A condição de tempo não foi determinante para a extração do metanol em sistema *head space*, mas sim para a formação do equilíbrio termodinâmico líquido-vapor do metanol. Tempos muito longos para a formação do equilíbrio evidenciaram a co-injeção de vapor de água ao sistema. A figura 2.2 mostra o efeito das combinações de temperatura e tempo na extração do metanol e na formação do equilíbrio termodinâmico líquido-vapor em vial *head space* verificadas para a otimização.

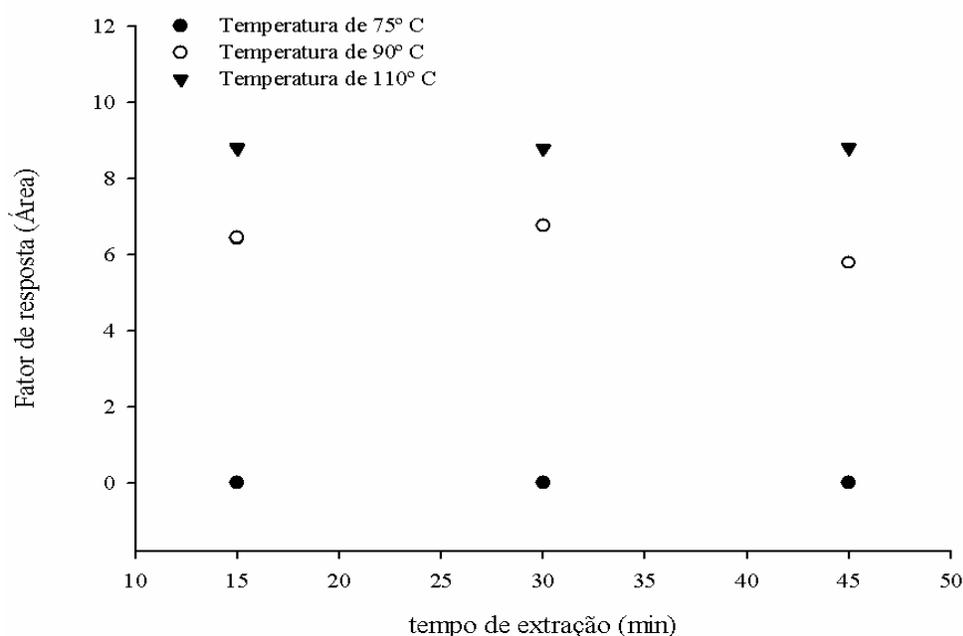


Figura 2.2 – Influência das condições do *head space*, temperatura e tempo na extração do metanol e na formação do equilíbrio termodinâmico líquido-vapor da solução padrão de metanol 500 mg L<sup>-1</sup>. Áreas obtidas correspondem a injeção em triplicata

À temperatura de 75° C e tempos de 15, 30 e 45 minutos não foi detectado pico de metanol. Isso porque as soluções padrão de metanol avaliadas na otimização do método foram preparadas em solução salina 15 % p/p. As partículas iônicas da solução salina interagem com as moléculas de metanol, o que dificulta a volatilização das mesmas e causa um aumento na temperatura de ebulição do metanol.

Em temperatura de 90° C, embora tenham sido detectados picos cromatográficos de metanol, não foi verificada boa resolução dos mesmos. Além disso, observou-se grande variabilidade nos valores das áreas dos picos de metanol. Isso foi justificado pela baixa volatilização do metanol nessa temperatura aliado à co-injeção de vapor de água. Devido à baixa volatilização do metanol nessa temperatura, mesmo tempo longo de extração, como 45 minutos,

não foi suficiente para estabelecer o equilíbrio termodinâmico líquido-vapor do metanol. Destaca-se que o sistema atinge o equilíbrio quando não é observada variação significativa nos valores de área do pico do composto de interesse para tempos consecutivos de extração no *head space*.

À temperatura de 110° C foi verificada a melhor condição para extração do metanol em sistema *head space*. Isso foi determinado pela boa resolução dos picos obtidos nos três tempos de extração e pela formação do equilíbrio termodinâmico líquido-vapor do metanol em pequeno intervalo de tempo (figura 2.2). A figura 2.3 mostra os cromatogramas obtidos para o metanol na temperatura de 110° C durante 15, 30 e 45 minutos de extração.

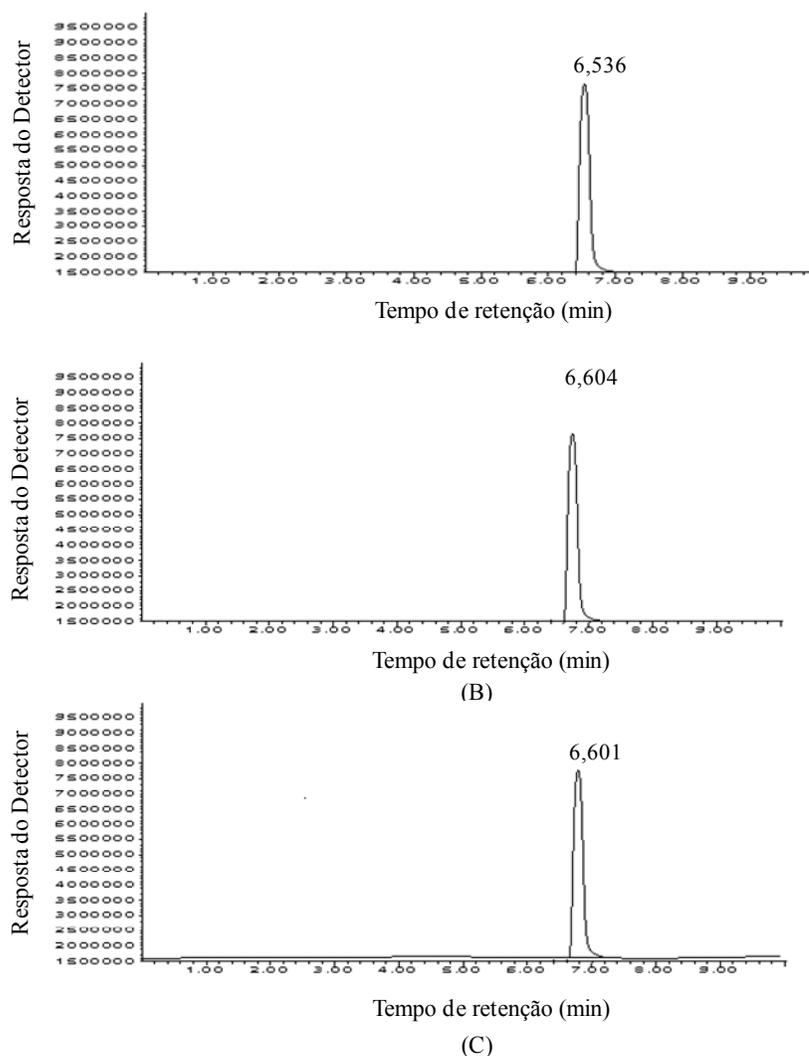


Figura 2.3 – Cromatogra de solução padrão de metanol 500 mg L<sup>-1</sup> obtidos nas condições de *head space* de temperatura e tempo de 110° C e 15 minutos (A), de 110° C e 30 minutos (B) e de 110° C e 45 minutos.

A boa resolução dos picos evidencia que a condição de extração em temperatura de 110° C não provocou efeito significativo da co-injeção de vapor de água junto aos compostos orgânicos nos tempos de 15, 30 e 45 minutos de extração. Por isso pode ser utilizada para extração de metanol em sistema *head space* sem prejuízo do sinal fornecido pelo detector.

A condição de equilíbrio foi determinada pela baixa variação nos valores de área do metanol obtidos entre os tempos de 15, 30 e 45 minutos de extração de metanol com um desvio padrão relativo entre as áreas de 1 %. Isso evidencia que a temperatura de 110° C foi capaz de volatilizar o metanol contido na fase líquida da solução padrão durante os tempos verificados.

A quantificação do metanol pode ser realizada em tempos de extração de 15, 30 e 45 minutos com valores de área que reproduzem a quantidade de metanol contido na solução padrão. Dessa forma, foi definida a melhor condição de extração de metanol em *head space* de 110° C e 15 minutos de extração, sem interferência do efeito de co-injeção e pelo menor tempo de extração.

### 2.3.2 Validação

A linearidade do método foi verificada pelo teste de regressão linear entre a área dos picos de metanol e respectivas concentrações relativas a cada nível. A regressão foi realizada após análise de variância dos dados, a qual mostrou diferença significativa entre os mesmos ( $p$  valor < 0,001). A figura 2.4 mostra o gráfico de linearidade.

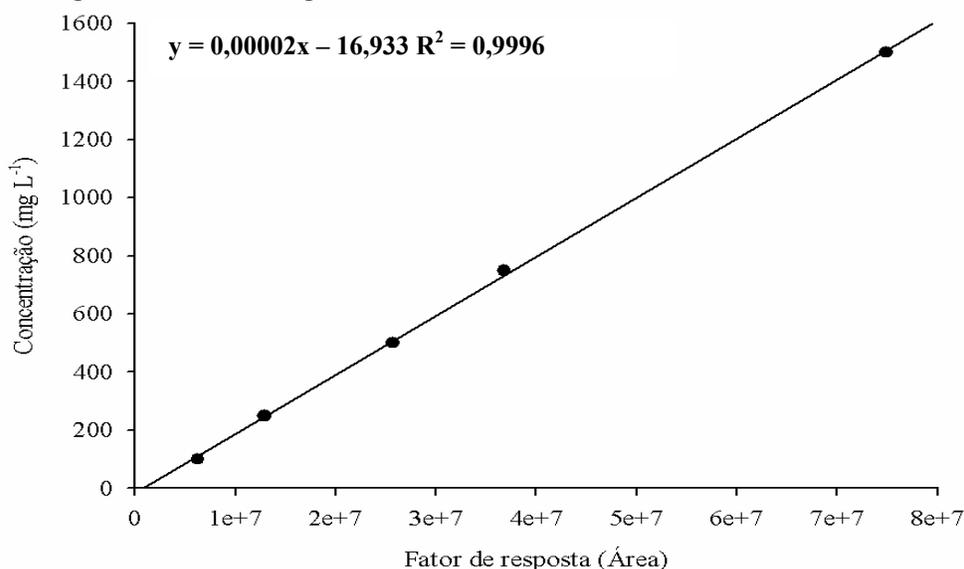


Figura 2.4 – Curva analítica de Metanol - Concentração (mg L<sup>-1</sup>) versus área de metanol obtida no teste de linearidade

O coeficiente de determinação linear determinado,  $R^2 = 0,996$  indica que existe uma resposta linear dos valores de área do detector com valores de concentração na faixa de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  a  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  para o metanol.

O limite de detecção do método foi de  $18,1 \text{ mg L}^{-1}$ , ou seja,  $18,1 \text{ mg L}^{-1}$  é a menor concentração de metanol em licor negro que pode ser detectada pelas condições experimentais estabelecidas, mas não necessariamente quantificada. Já o limite de quantificação do método foi de  $54,9 \text{ mg L}^{-1}$ , ou seja,  $54,9 \text{ mg L}^{-1}$  é a menor concentração de metanol em licor negro que pode ser quantificada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. Portanto, para as condições testadas o valor obtido de LD e LQ demonstra uma boa sensibilidade do método analítico que é capaz de detectar e quantificar baixas concentrações de metanol em licor negro.

A repetibilidade do método foi avaliada através de seis repetições de uma amostra preparada por um único analista, num mesmo laboratório durante um dia de trabalho. Para avaliação da precisão intermediária foi realizada outras seis repetições da mesma amostra mencionada na repetibilidade, mas preparada por outro analista e em dia diferente. Os resultados foram calculados como desvio padrão relativos. Para a repetibilidade o valor de desvio padrão relativo - DPR observado foi de  $0,83\%$  ou seja, a repetibilidade apresentou boa concordância nos resultados entre medidas sucessivas efetuadas sob as condições de mesmo procedimento, mesmo analista, mesmo local e repetições em curto intervalo de tempo.

Da mesma forma, o valor desvio padrão relativo - DPR foi de  $1,24\%$ , para a precisão intermediária a qual apresentou boa concordância entre os resultados obtidos entre as medidas sucessivas com variações de dias diferentes e analistas diferentes. Assim é possível afirmar que o método é preciso dentro da faixa aceitável para a validação de métodos analíticos, pois, os valores dos desvios- padrão relativo – DPR entre as 12 réplicas foram menores que os estipulados em referência (HORWITZ, 1982). A figura 2.5 mostra um cromatograma típico da amostra de licor negro industrial obtido no teste da precisão (repetibilidade e precisão intermediária).

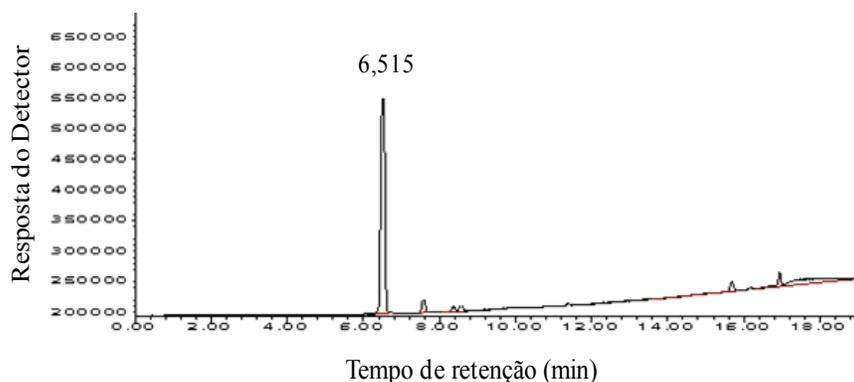


Figura 2.5 – Cromatogra da amostra de licor negro industrial utilizada no teste da precisão. Na figura o pico de metanol corresponde ao tempo de retenção de 6,515

Analisando os valores de recuperação para os três níveis de fortificação na tabela 2.3 observa-se que houve uma boa recuperação. Ainda, para cada um dos níveis, o desvio padrão relativo - DPR nunca foi superior a 10%. É importante observar que a faixa de concentração esperada situa-se na faixa de miligramas por litro ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e de acordo com Horwitz (1982) os valores adequados de recuperação e de desvio padrão relativo - DPR nessa faixa são de 80 a 110% e 11% respectivamente. Desta forma, o método empregado é apropriado (exato) para análise de metanol em licor negro.

Tabela 2.3 – Resultados de recuperação média do teste de exatidão

Amostra	Composto	Recuperação Média (%) e DPR (%)
Matriz Fortificada 1		99,11 ± 4,32
Matriz Fortificada 2	Metanol	100,95 ± 1,63
Matriz Fortificada 3		99,70 ± 2,25

A seletividade do método foi verificada, pois a solução matriz (branco reagente) não apresentou bandas cromatográficas na região do metanol. A figura 2.6 mostra os cromatogramas referentes a esse teste. Além disso, a recuperação média para a solução matriz fortificada ao nível de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de metanol, foi de 98,775 %. Isso comprova que não há interferência significativa e que o método desenvolvido é seletivo e específico para as condições testadas.

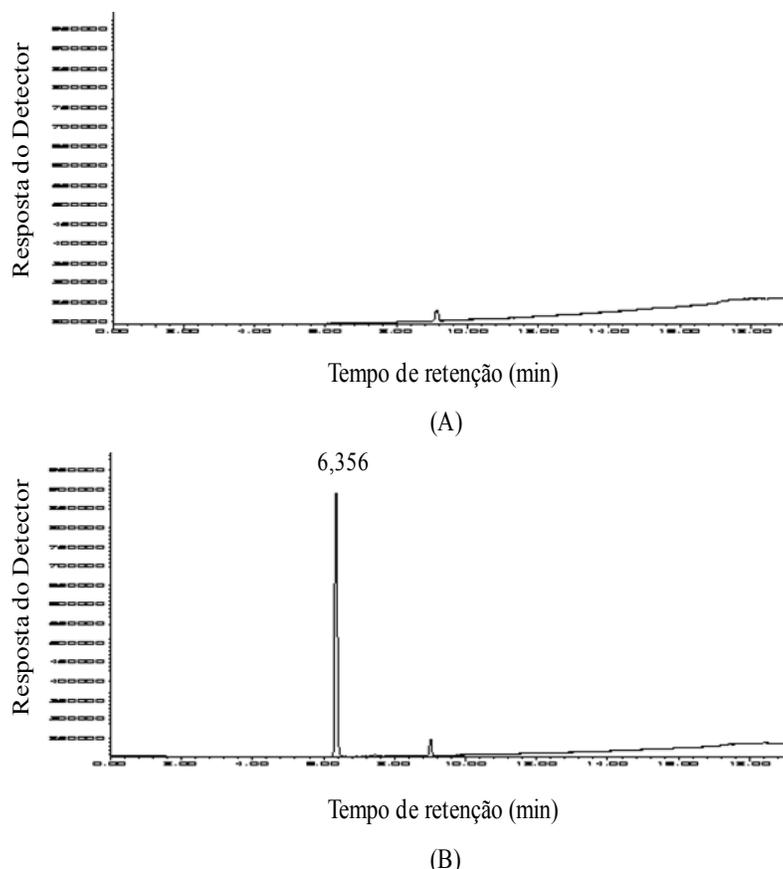


Figura 2.6 – Cromatogramas da solução matriz da amostra, isenta de metanol (A) e da solução matriz fortificada  $500 \text{ mg L}^{-1}$  (B) obtidos no teste da seletividade. Em (B) o pico de metanol corresponde ao tempo de retenção de 6,356

A adequabilidade do sistema foi verificada pela estabilidade do equipamento, pelas condições de operação analítica e estabilidade do metanol. Essa avaliação compreendeu um período de 48 horas e foi determinada por injeções aleatórias de solução padrão.

Os resultados dos desvios-padrão relativos dessas injeções variaram de 1,37 a 3,09 %, ou seja, o metanol, o equipamento e as condições de operação analítica constituem um sistema que é estável no tempo testado sob condições de refrigeração da amostra de licor negro. Portanto, para análises de rotina, as soluções padrão e amostras podem ser estocadas por 48 horas sem que haja perda na quantificação gerando resultados confiáveis e reprodutíveis.

O método otimizado e validado neste estudo objetivou-se a análise de metanol em licor negro, mas como esse álcool também é encontrado em condensados da evaporação do licor negro e métodos para essa determinação também são escassos, foram realizadas algumas injeções de amostras de condensado a fim de avaliar a aplicabilidade do método nessa matriz.

Os resultados apresentaram boa concordância e boa resolução para picos referente ao metanol. Os cromatogramas podem ser visualizados na figura 2.7.

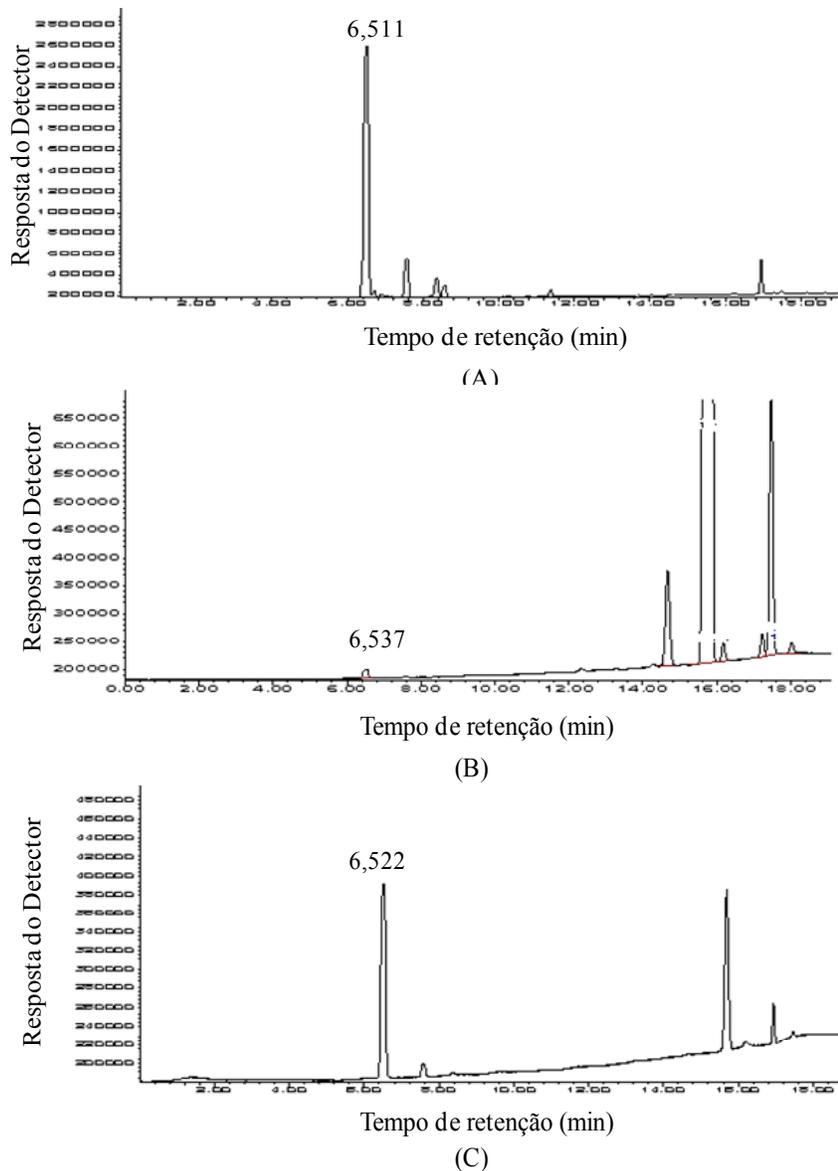


Figura 2.7 – Cromatogramas das amostras de condensado da alimentação da torre de destilação (A), após a torre de destilação (B) e que não vão para a torre de destilação (C). Na figura o pico de metanol corresponde ao tempo de retenção de 6,511 (A), 6,537 (B) e 6,522 (C)

Nas amostras de condensado da alimentação da torre de destilação foi encontrado a maior quantidade de metanol,  $3999 \text{ mg L}^{-1}$ . Nas amostras de condensado após torre de destilação como previsto, foi detectada baixa concentração de metanol,  $29 \text{ mg L}^{-1}$ , uma vez que a finalidade da torre de destilação é separar o metanol contido no condensado; embora esse valor esteja dentro do

limite de detecção do método,  $18,1 \text{ mg L}^{-1}$ , está abaixo do limite de quantificação que é  $54,9 \text{ mg L}^{-1}$  e isso diminui a precisão na quantificação nessa amostra. Nas amostras de condensado que não vão para a torre de destilação foi encontrado  $334 \text{ mg L}^{-1}$  de metanol.

O método mostrou-se reprodutível também para as amostras de condensado sendo necessário apenas o ajuste do teor de sólidos nos mesmos visto que estes possuem baixas quantidades de sólidos inorgânicos. Sugerem-se mais estudos sobre o metanol contido também nos condensados uma vez que este apresenta grande potencial para recuperação.

## 2.4 Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que a condição experimental de *head space* de temperatura de  $110^\circ \text{ C}$  e tempo de 15 minutos otimizada neste estudo, mostrou-se adequada para determinação e quantificação de metanol em licores negros e também com potencial para amostras de condensados pela técnica de cromatografia em fase gasosa utilizando sistema *head-space*. O emprego desta metodologia possibilitará uma avaliação precisa do potencial de produção de metanol em unidades fabris de polpa celulósica.

## Referências

BOUABIDI, A. Critical analysis of several analytical method validation strategies in the framework of the fit for purpose concept. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, 2009.in press doi: 10.1016/j.chroma.2009.08.051

CALLEJÓN, A.G. Optimization and validation of headspace sorptive extraction for the analysis of volatile compounds in wine vinegars . **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1204, p.93-103, 2009.

CHAI, X.S.; DHASMANA, B.; ZHU, J.Y. **Formation of volatile organic compounds (VOC's) During Pulping** Atlanta: Institute of Paper Science and Technology, 1998. 26p. IPST( Technical Paper Series, 709).

DHASMANA, B.; CHAI, X. S.; ZHU, J.Y. **Determination of voc contents in kraft-mill streams using headspace gas chromatography** Atlanta: Institute of Paper Science and Technology, 1997. 26p. (IPST Technical Paper Series, 647).

DROZD, J.; NOVAK, J. Headspace gas analysis by gas chromatography. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 11, 141-165 p. Feb., 1979. Chromatography Reviews.

FEINBERG, M. Validation of analytical methods based on accuracy profiles . **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1158, p.174-183, 2007.

GOWIK, P. The validation of methods for regulatory purposes in the control of residues . **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, 2009.in press doi: 10.1016/j.chroma.2009.06.059

Horwitz, W. – Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. **Analytical Chemistry**, v. 54, n.1, p. 67A-76A, 1982.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION (ICH), VALIDATION OF ANALYTICAL PROCEDURES: TEXT AND METHODOLOGY Q2 (R1). Disponível em: < <http://www.ich.org> >. Acesso em: 02 nov. 2009.

ZHU, J.Y.; CHAI, X.S.; **Volatile Organic Compounds (VOCs) in Kraft Mill Streams – Parte III: Vapor – Liquid Phase Equilibrium Partitioning of Methanol in Black Liquors**. Atlanta: Institute of Paper Science and Technology, 1998. 16 p. (Relatório Técnico do Projeto F01708)

ZHU, J.Y. **Understanding methanol formation in pulp mills**. Atlanta: Institute of Paper Science and Technology, 1999. 18p. (IPST Technical Paper Series, 788.)

ZHU, J.Y.; CHAI, X. S.; DHASMANA, B. **The Behaviors of VOC's in Kraft Mills Part I: Measurement Methods for the Quantification of the Contents and Vapor-Liquid Phase Partitioning of VOC's**. Atlanta: Institute of Paper Science and Technology, 1997. 21p. (IPST Technical Paper Series, 682.)

### 3 FORMAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO METANOL CONTIDO EM LICOR NEGRO KRAFT

#### Resumo

Este trabalho teve como objetivo o estudo da formação de metanol em licor negro durante a polpação alcalina e a quantificação do metanol contido em licor negro de fábricas brasileiras de celulose e papel. Os licores industriais foram obtidos por processos de polpação kraft convencional das espécies do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, de *Pinus taeda* e da mistura das espécies do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e de *Pinus taeda*. Para o estudo da formação de metanol foram realizados cozimentos laboratoriais individuais com as madeiras do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e de *Pinus taeda*; durante os cozimentos, foram coletadas amostras de licores negros para quantificação do metanol e caracterização química. Nos licores industriais, além da quantificação do metanol, também foi realizada a caracterização química dos licores. Os resultados mostraram que nos cozimentos laboratoriais, a quantidade de metanol formada foi influenciada pela intensidade da deslignificação e aumentou durante o tempo de cozimento para as duas espécies avaliadas. A quantidade de metanol formada durante a polpação foi maior em licor negro da espécie do híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, 1580 mg L<sup>-1</sup>. Nas amostras de licores negros industriais também foi verificada a influência da deslignificação na quantidade de metanol determinada. A maior concentração de metanol foi verificada nos licores negros provenientes da a polpação da mistura das espécies do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda*, 1410 mg L<sup>-1</sup>. Com base nos resultados obtidos foi estimada a quantidade de metanol em kg t<sup>-1</sup> de madeira gerada nos processos industriais de produção de polpa celulósica de fábricas brasileiras.

Palavras-chave: Metanol; Licor negro; Cozimento kraft; *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*; *Pinus taeda*

#### Abstract

This work aimed to study the formation of methanol in black liquor during alkaline pulping and quantification of methanol contained in black liquor in Brazilian pulp and paper mills. The industrial liquor was obtained by conventional kraft pulping processes from the hybrid of the species of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, from *Pinus taeda* and from mixture of chips from the hybrid of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* and *Pinus taeda*. To study

the formation of methanol, individual laboratorial cookings of woods from the hybrid *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* and *Pinus taeda* were performed; during cooking, black liquors samples were collected to quantify the methanol and to assess its chemical characterization. In the industrial black liquor, in addition to quantifying methanol, the chemical characterization of was performed. Results showed that, in laboratorial cooking, the amount of methanol formed was influenced by the extent of delignification and increased during the cooking time for both species evaluated. The amount of methanol formed during the pulping process was higher in black liquor from the hybrid *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, 1580 mg L<sup>-1</sup>. Samples of industrial black liquor were also analyzed and the influence of delignification on the amount of methanol was observed. The highest concentration of methanol was found in black liquor in the pulping porcess of the mixture of hybrid *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* and *Pinus taeda*, 1410 mg L<sup>-1</sup>. Based on the results, we estimated the amount of methanol in kg t<sup>-1</sup> of wood generated in the industrial process of cellulosic pulp production in Brazilian mills.

Keywords: Methanol; Black liquor; Kraft cooking; *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, *Pinus taeda*

### 3.1 Introdução

O metanol contido no licor negro é formado durante a polpação alcalina através das reações de desmetilação da lignina, pelos íons hidroxila (OH<sup>-</sup>), e das reações de hidrólise dos ácidos 4-O-metilglicurônicos das xilanas, responsáveis por formar os ácidos hexenurônicos na polpa. (ZHU et al, 1999).

A quantidade de metanol formado no licor negro é influenciada pelas condições de polpação como tempo, temperatura e número kappa e também pelo tipo de espécie (CHAI, DHASMANA, JHU, 1998).

No segmento de celulose e papel existe um esforço direcionado pelos tecnologistas do setor na tentativa de melhorar o desempenho do processo kraft para a produção de polpa celulósica. Isso sugere modificações no processo e nas matérias primas nas unidades fabris, por exemplo, as modificações conceituais nos digestores e utilização de materiais genéticos híbridos que têm proporcionado aumentos modestos nos rendimentos de produção.

Destaca-se que essas modificações impactam diretamente nas condições de polpação do processo, exigindo maiores ou menores temperaturas, tempos e cargas alcalinas. Lembra-se ainda

que, estudos sobre o comportamento e a formação de metanol durante a polpação frente a essas variações são pouco frequentes.

Para que se estabeleça uma integração favorável entre o processo de produção de polpa celulósica e o de recuperação do metanol sob os preceitos de biorrefinaria mencionado no capítulo anterior é importante conhecer o quanto as novas tecnologias influenciam na quantidade de metanol formada durante a polpação alcalina. Para isso, faz necessário compreender as variáveis que determinam a concentração desse álcool no licor negro.

Este trabalho objetivou-se estudar a formação e o comportamento do metanol ao longo do processo de polpação kraft. Foram simulados cozimentos laboratoriais das espécies do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e de *Pinus taeda* com coletas de licor durante os cozimentos para monitoramento do metanol e caracterização química dos licores e posteriormente comparação com licores industriais.

## **3.2 Desenvolvimento**

### **3.2.1 Material**

#### **3.2.1.1 Amostras laboratoriais de licores negros**

Para obtenção das amostras laboratoriais de licores negros foram realizados cozimentos kraft convencionais com dois materiais distintos, sendo eles: *Pinus taeda* e híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* provenientes de plantio comercial do estado do Paraná, Brasil.

#### **3.2.1.2 Amostras industriais de licores negros**

As amostras industriais de licores negros utilizadas neste estudo foram cedidas pelas unidades industriais brasileiras de celulose e papel, a saber: Unidade 1, Unidade 2, Unidade 3 e Unidade 4. A tabela 3.1 mostra o ponto de amostragem e parâmetros de identificação das amostras de licores negros industriais.

Tabela 3.1 - Pontos de amostragem e parâmetros de identificação das amostras de licores negros industriais

Digestor	Tipo de digestor	Matéria prima	Ponto de amostragem
Digestor 1	descontínuo	<i>Pinus taeda</i>	extração
Digestor 2	descontínuo	<i>Pinus taeda</i>	extração
Digestor 3	contínuo	<i>Pinus taeda</i>	extração
Digestor 4	contínuo	<i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus urophylla</i>	extração
Digestor 5	contínuo	70 % <i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus urophylla</i> + 30 % <i>Pinus taeda</i>	extração
Digestor 6	descontínuo	<i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus urophylla</i>	extração

### 3.2.2 Métodos

#### 3.2.2.1 Classificação dos cavacos

Os cavacos foram classificados em conjunto de peneiras dotado de movimento vibratório visando a classificação por espessura, sendo removidos os cavacos muito pequenos (finos) e cavacos de tamanho grande (over-size). Foram selecionados cavacos com espessura de 4 a 6 mm.

#### 3.2.2.2 Densidade básica dos cavacos

A densidade básica dos cavacos foi determinada pelo método do máximo teor de umidade (FOELKEL, BRASIL, BARRICHELO, 1972).

#### 3.2.2.3 Composição química da madeira

As amostras de cavacos de *Pinus taeda* e do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* foram reduzidas à serragem em moinho laboratorial e devidamente acondicionadas visando determinações químicas conforme metodologia TAPPI T 264 cm – 97.

Para cada material foram determinados o teor de extrativos totais (ABTCP M3/69) e o teor de lignina klason (TAPPI T222 om – 98); o teor de holocelulose (H) foi obtido por diferença segundo a expressão:

$$H(\%) = 100 - (\text{teor de lignina} + \text{teor de extrativos totais})$$

### 3.2.2.4 Polpação

Para o estudo da formação e do comportamento do metanol no licor negro durante a polpação alcalina foram realizados em laboratório 4 cozimentos kraft convencionais para *Pinus taeda* e 4 cozimentos kraft convencionais para o híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* em digestor de circulação forçada, modelo TSI, com dois vasos com capacidade de 10 L litros cada. Esses cozimentos foram conduzidos visando à obtenção de polpas branqueáveis do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* com número kappa  $17 \pm 2$  e de polpas não branqueáveis de *Pinus taeda* com número kappa  $80 \pm 2$ . Durante os cozimento realizou-se a coleta de licor negro a cada 20 minutos para posterior caracterização.

Em cada cozimento foram utilizados 1000 g de cavacos absolutamente secos (a.s). As condições utilizadas nos cozimentos estão expressas na tabela 3.2

Tabela 3.2 – Parâmetros e condições dos cozimentos

Parâmetros	Condições de Cozimentos	
	<i>Pinus taeda</i>	<i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus urophylla</i>
Álcali ativo, (% como NaOH)	18,5	19,4
Sulfidez, %	20	30
Relação Licor – Madeira, L/kg	5:1	4,5
Temperatura Máxima, °C	170	165
Tempo de aquecimento, min	90	60
Tempo de cozimento, min	75	80

Ao final de cada cozimento os cavacos obtidos foram lavados exaustivamente com água corrente à temperatura ambiente para que fosse removido o licor negro. Em seguida, os cavacos foram desfibrados em desfibrador laboratorial Regmed MD 3000.

Para remoção e quantificação dos rejeitos, as polpas celulósicas obtidas foram depuradas. Os rejeitos foram coletados e secos à estufa  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3$  até peso constante. As polpas foram centrifugadas e acondicionadas em sacos de polietileno e armazenadas sob refrigeração para ensaios posteriores.

### 3.2.2.5 Parâmetros determinados na polpa

As polpas obtidas em cada cozimento foram analisadas de acordo com os parâmetros descritos na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Parâmetros determinados nas polpas celulósicas de *Pinus taeda* e do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* após polpação alcalina

Parâmetros	Norma
Rendimento Bruto	Relação entre o peso a.s de celulose e peso a.s de madeira
Rendimento Depurado	Relação entre o peso a.s de celulose depurada e peso a.s de madeira
Teor de rejeitos	Relação entre o peso a.s de rejeitos e peso a.s de madeira
Número kappa	Tappi T-236 cm - 85
Ácidos Hexenurônicos	CHAI et al, 2001.

### 3.2.2.6 Parâmetros determinados nos licores negros

Os licores negros industriais e os licores negros obtidos durante os cozimentos laboratoriais foram analisados de acordo com os parâmetros descritos na tabela 3.4 a seguir.

Tabela 3.4 – Parâmetros determinados nos licores de *Pinus taeda* e do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* coletados durante o cozimento

Parâmetros	Norma
Metanol	Método descrito no Capítulo anterior, pág 31 em 2.2.2.3
Lignina dissolvida, g L <sup>-1</sup>	Metodologia descrita em APÊNDICE
Teor de sólidos totais	TAPPI Methods T- 650 om – 89
Teor de matéria orgânica	TAPPI Methods T - 625 cm – 85
Teor de matéria inorgânica	TAPPI Methods T - 625 cm – 85
Álcali residual, g L <sup>-1</sup>	TAPPI Methods T - 625 cm – 85

### 3.2.2.7 Análise estatística

Os parâmetros de caracterização dos licores negros utilizados neste trabalho foram avaliados pela análise de variância e análise de regressão linear utilizando a correlação de *Pearson* através do aplicativo estatístico SAS – Statistical Analysis System (SAS Institute Inc).

## 3.3 Resultados e Discussão

### 3.3.1 Caracterização da madeira

A densidade básica é um fator muito importante na produção de polpa celulósica, influencia diretamente o processo de polpação. Para a indústria de celulose e papel, uma avaliação adequada da densidade básica fornece indicações bastante precisas sobre a impregnação dos cavacos e o rendimento do processo e geralmente está associada às características de qualidade e de resistências físico-mecânicas das polpas (QUEIROZ et al., 2004).

A avaliação da densidade básica dos cavacos mostrou que o híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* possui densidade básica um pouco maior do que o *Pinus taeda*, 0,431 g cm<sup>-3</sup> e 0,405 g cm<sup>-3</sup> nessa ordem. Esses resultados estão de acordo aos mencionados em outros trabalhos. Barrichelo et al. (1977) avaliou diferentes procedências de *Pinus taeda* com 9 anos de idade da região de Telêmaco Borba-PR e encontrou uma amplitude de resultados entre

0,354 a 0,404 g cm<sup>-3</sup>. Gomes, (2009) reportou valor de 0,427 g cm<sup>-3</sup> para a espécie de *Pinus taeda* com 9 anos de idade da mesma região. Para o híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* Almeida (2003) encontrou o valor de densidade de 0,499 g cm<sup>-3</sup>; Queiroz (2003) encontrou valor de 0,447 g cm<sup>-3</sup> para a mesma espécie.

Assim como a densidade básica, a composição química da madeira exerce grande influência sobre os processos químicos de polpação. Ela influencia no consumo de reagentes, na quantidade de sólidos gerados, no rendimento e qualidade da polpa celulósica. Fornece também indicativos que favorecem a interpretação do comportamento da madeira no processo de polpação (ALENCAR, 2009).

Os resultados das análises químicas das madeiras de *Pinus taeda* e do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* encontram-se apresentadas na tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Composição química das madeiras de *Pinus taeda*, do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e desvio padrão relativo

Componentes Químicos	<i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus urophylla</i>	<i>Pinus taeda</i>
Extrativos totais (%)	3,67 ± 1,73	4,50 ± 0,07
Lignina total (%)	28,66 ± 1,38	30,42 ± 4,9
Lignina insolúvel (%)	24,74 ± 1,79	29,68 ± 4,61
Lignina solúvel (%)	3,92 ± 3,32	0,74 ± 34,20
Holocelulose (%)	67,67 ± 0,49	65,08 ± 2,57

A madeira de *Pinus taeda* apresentou maiores teores de lignina total e de extrativos do que a madeira do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. Os extrativos e lignina são considerados componentes indesejáveis no processo de produção de celulose e suas determinações são indicativos que podem propiciar indiretamente estimativas sobre o rendimento do processo e consumo de reagentes na polpação (BASSA, 2002).

Vasconcelos (2005) verificou teores semelhantes para madeira de *Pinus taeda*, 29,74 % de lignina total e 4,50 % de extrativos. Gomes, (2009) encontrou resultados de 28,88 % para lignina total e de 3,32 % para extrativos também para a espécie de *Pinus taeda*.

Para madeira do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* também foram encontrados resultados similares aos deste trabalho. Almeida (2003) ao estudar dois híbridos de

*Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* encontrou teores de lignina e extrativos de 28,81 %, 2,30 % e 29,33 %, 3,02 %. Bassa (2006) verificou 28,54 % de lignina total e 2,50 % de extrativos em madeira do híbrido de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla*.

O teor de holocelulose dos materiais avaliados foi maior para o híbrido de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla*. Autores têm demonstrado uma relação positiva entre o teor de holocelulose e o rendimento do processo Kraft de polpação (DUARTE, 2007). Bassa (2006) encontrou teores de holocelulose de 66,44 % para madeira de *Pinus taeda* e de 68% para o híbrido de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla*.

A consonância entre os resultados que foram determinados e os descritos em literatura tanto para densidade básica quanto para composição química mostram que as madeiras utilizadas neste estudo podem ser consideradas típicas de plantios de espécies de *Pinus taeda* e do híbrido de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla*.

Os resultados de densidade básica e de composição química obtidos também indicam que a madeira do híbrido de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* deve apresentar melhor desempenho frente ao processo de polpação do que a de *Pinus taeda* por ter apresentado características desejáveis de densidade e composição química para produção de polpa celulósica.

### **3.3.2 Parâmetros determinados nos cozimentos**

Nos processos químicos de produção de celulose, nos quais ocorre a inter-relação entre as variáveis de deslignificação, a temperatura máxima de cozimento e a carga alcalina são de grande importância, pois, afetam diretamente a taxa de remoção da lignina e a qualidade do produto final (CARDOSO et al, 2002).

Verifica-se pela tabela 3.6 que, para os materiais avaliados, foram necessários teores distintos de álcali ativo e fator H para atingir os números kappa propostos no estudo.

Tabela 3.6 Parâmetros determinados nos cozimentos Kraft convencionais de *Pinus taeda* e do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*

Parâmetros	<i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus urophylla</i>	<i>Pinus taeda</i>
AA (% como NaOH)	19,40	18,50
Fator H	891	1238
Número kappa	17,00	79,00
Rendimento bruto (%)	58,38	58,05
Rendimento depurado (%)	56,66	54,87
Rejeitos (%)	1,73	3,18
Ácidos hexenurônicos ( $\mu$ mol g <sup>-1</sup> )	62,00	44,32

Mesmo com intensa deslignificação (número kappa 17), o cozimento do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* apresentou maior rendimento em polpa celulósica, 56,66 % de rendimento depurado. Isso pode ser atribuído à natureza reativa da lignina de madeira de folhosa que exige condições menos agressivas na deslignificação. Segundo Bugajer et al (1979) apud Bassa (2006) o fator H utilizado para o eucalipto nos processos de produção de polpa celulósica é cerca de 30 a 50 % menor que o utilizado para coníferas. Além disso, a composição química do híbrido apresentou menor de extrativo e maior teor de holocelulose.

O rendimento em polpa é uma característica muito importante em uma fábrica de celulose e papel, reflete no consumo específico de madeira para produção de polpa celulósica e também na geração de sólidos dissolvidos no licor de cozimento, que é queimado em caldeira de recuperação. Quanto menor o rendimento, maior é a geração de sólidos o que pode ocasionar redução da capacidade de produção de polpa celulósica em função da limitação da capacidade de operação da caldeira. Esses fatores influenciam muito no custo de produção de uma fábrica.

O conteúdo dos ácidos hexenurônicos foi menor nas polpas celulósicas do cozimento de *Pinus taeda*, 44,32  $\mu$  mol g<sup>-1</sup>. Esse resultado confirma observações encontradas na literatura a respeito do menor conteúdo de ácidos hexenurônicos em polpa de madeira de conífera quando comparada a polpa de madeira de folhosa.

Os ácidos hexenurônicos são formados durante a polpação alcalina pela modificação dos ácidos 4-O-metilglicurônicos presentes nas xilanas. Esses ácidos são muito influenciados pelas condições de sulfidez, álcali ativo e temperatura. A medida que são formados, sob condições de

alcalinidade e temperatura alta, os ácidos hexenurônicos podem eventualmente ser degradados pela dissolução das xilanas (DANIEL et al, 2003) (VUORINEN et al, 1999).

Autores citam que a presença dos ácidos hexenurônicos na polpa protege as xilanas contra reação de despolimerização terminal e preserva o rendimento em etapas alcalinas. Entretanto, a formação desses ácidos não é desejável, especialmente em polpa branqueável, já que os mesmos consomem reagente químico de branqueamento e causam reversão de alvura. Esses autores citam ainda que polpas de madeira de conífera contem menor quantidade de xilana, e, portanto, menor quantidade de ácidos hexenurônicos se comparada à polpa de madeira de folhosa (COSTA, MOUNTEER, COLODETTE, 2001).

A menor quantidade dos ácidos hexenurônicos nas polpas obtidas do cozimento a partir de *Pinus taeda*, pode ser justificada pelo menor teor de xilanas na composição da madeira, e pelas condições de alcalinidade e temperatura alta do cozimento. Essas condições podem ter favorecido a degradação das xilanas durante o cozimento contribuindo para o menor conteúdo dos ácidos hexenurônicos e também menor rendimento em polpa celulósica.

### **3.3.3 Formação de metanol durante o processo de polpação**

A formação de metanol no licor negro é influenciada pelo tipo de espécie e pelas condições de polpação alcalina como tempo, temperatura e número kappa (CHAI, DHASMANA, ZHU, 1998).

A influência da espécie de madeira na formação do metanol se deve à composição química das hemiceluloses e da lignina da madeira. Madeiras de folhosas tendem a formar maior quantidade de metanol se comparadas à madeiras de coníferas durante processos de polpação alcalina. Isso porque os mecanismos de formação do metanol em licor negro ocorrem pelas reações de hidrólise dos ácidos 4-O-metilglicurônicos das xilanas e pelas reações de desmetilação da lignina pelos íons hidroxilas (OH<sup>-</sup>) (deslignificação) (ZHU et al, 1999). Destaca-se que em madeiras de folhosas as xilanas constituem 15 a 30 % das hemiceluloses e os grupos metoxílicos constituem 22 % da lignina enquanto que nas coníferas esta proporção é de 5 a 10 % de xilanas nas hemiceluloses e de 16 % de grupos metoxílicos na lignina. (STRONJOM, 1993).

Maiores quantidades de metanol em licores negros kraft provenientes de madeira de folhosa foram reportados por Wilson, Johanson, Hrutfiord apud Chai, Dhasmana, Zhu, (1998) quando comparado à quantidade de metanol formada em licores negros kraft de madeira de

conífera. Nos processos de produção de polpa celulósica, as condições de tempo, temperatura e número kappa, que influenciam a formação do metanol, refletem diretamente na deslignificação da madeira. Nos licores avaliados, o impacto dessas condições na deslignificação foi verificado pelos conteúdos de sólidos orgânicos, e lignina dissolvida durante o tempo de cozimento para ambas as espécies.

Foi realizada a análise de variância entre os valores de lignina dissolvida, sólidos orgânicos e tempo de cozimento ( $p$  valor  $\leq 0,001$ ). A análise de regressão linear mostrou que o teor de sólidos orgânicos e a lignina dissolvida nos licores apresentaram boa correlação com o tempo de cozimento para as espécies de pinus e eucalipto. Para a espécie de *Pinus taeda*, os coeficientes de determinação,  $R^2$ , do teor de sólidos orgânicos e da lignina com o tempo de cozimento foram de 0,937 e 0,916 e para a espécie do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* foram de 0,895 e 0,900 nesta ordem. Observou-se aumento gradativo no teor de sólidos orgânicos e na lignina dissolvida nos licores ao longo dos tempos de cozimento. Os maiores conteúdos de sólidos orgânicos e de lignina dissolvida foram determinados nos licores do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* provenientes do cozimento para polpa celulósica com maior nível de deslignificação, número kappa 17. O teor de sólidos orgânicos no licor representa a dissolução dos constituintes da madeira, provocada pela deslignificação durante o cozimento.

Na formação e no comportamento do metanol, a influência das condições de polpação alcalina também parece estar associada à deslignificação durante o cozimento. Isso porque a composição química do licor negro varia com as espécies de madeira e com a taxa de deslignificação (SJODAHL, 2006 apud LONGUE JR, et al, 2009).

Chai, Dhasmana, Zhu, (1998) realizaram estudos com espécies de bétula (folhosa) e de pinus (conífera); eles verificaram que, nas mesmas condições de polpação, para obtenção de polpa branqueável, as polpas da espécie de bétula atingiram número kappa de 14 enquanto que as de pinus atingiram número kappa de 28; a quantidade de metanol formada foi maior para a espécie de bétula do que para a espécie de pinus.

Para avaliar o efeito da deslignificação na formação do metanol em licores negros foi determinado o perfil deste e da lignina dissolvida durante a polpação alcalina nos licores coletados durante os cozimentos, figura 3.2.

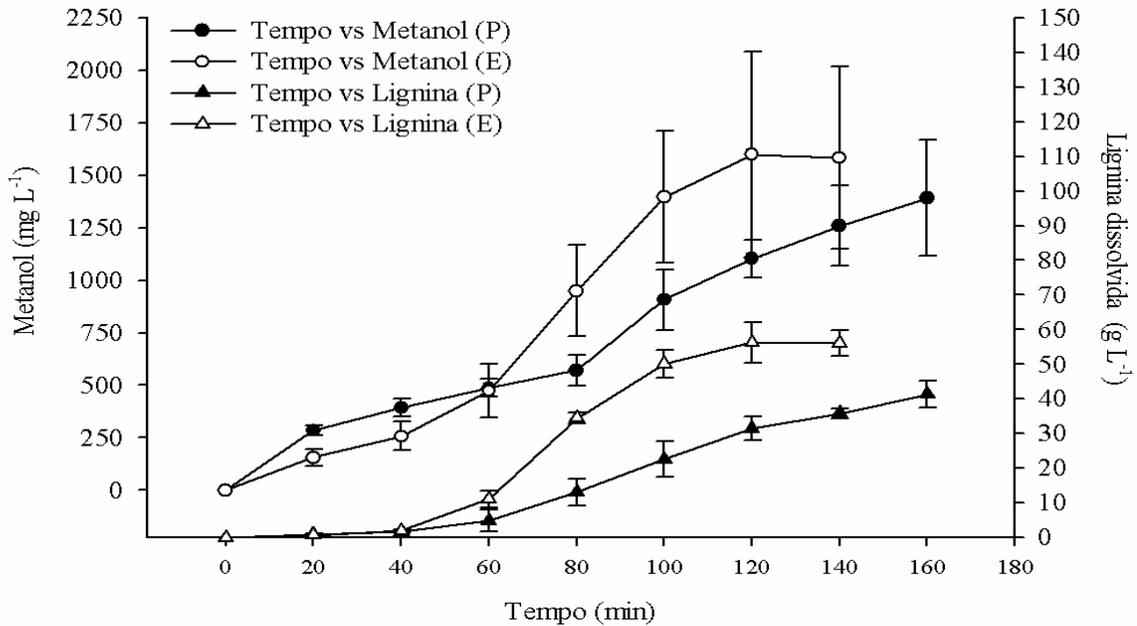


Figura 3.2 – Perfil de comportamento do metanol e lignina dissolvida nos licores negros de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* (E) e de *Pinus taeda* (P) durante a polpação Kraft convencional

É possível observar na figura 3.2 uma similaridade nos perfis de teor de metanol em função do tempo e da concentração de lignina dissolvida em função do tempo para os licores negros provenientes da madeira do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e de *Pinus taeda*. Observou-se que não houve diferença entre os perfis de concentração de metanol entre os licores negros formados pelos processos de polpação para polpa branqueável (eucalipto) e não branqueável (pinus). Destaca-se que os perfis de comportamento do metanol encontrados por Chai, Dhasmana, Zhu, (1998) em licores negros de polpação das espécies de bétula e pinus obtidos em condições de polpação para polpa branqueável foram semelhantes.

O perfil da figura 3.2 para lignina dissolvida pode ser comparado às três fases de deslignificação da madeira durante o cozimento. No início do processo de polpação kraft, mesmo em baixas temperaturas na fase de deslignificação inicial (baixo fator H), tão logo o licor branco com alta alcalinidade (NaOH e Na<sub>2</sub>S) entra em contato com os constituintes da madeira iniciam-se as reações de degradação, sendo removidas principalmente as estruturas mais acessíveis e frágeis da lignina, extrativos, carboidratos e hemiceluloses. Nessa fase, (~ 60 minutos) a quantidade lignina dissolvida não é muito expressiva, mas nem por isso desprezível e as reações de hidrólise nas xilanas já se iniciam. À medida que o tempo e a temperatura aumentam, aumentam também as reações de deslignificação da lignina e de hidrólise nas xilanas. O desenrolar dessas reações favorece a formação do metanol.

A maior remoção de lignina ocorreu na fase de deslignificação principal da polpação kraft. Aproximadamente acima dos 140 °C durante parte do cozimento propriamente dito quando já é atingida a temperatura máxima do cozimento (FOEKEL, 2009). Na figura 3.2 essa fase iniciou-se em 60 minutos para eucalipto e em 90 minutos para pinus. As reações de hidrólise das 4-O-metilglicouranoxilanas das hemiceluloses também são mais intensas nessa fase (TORNGREM, GELLERSTEDT apud VENTORIM, 2004).

Ao final do cozimento a deslignificação é lenta e pouco efetiva, pouca lignina é removida porque a lignina residual na polpa neste momento é muito difícil de ser degradada (lignina condensada). Outra explicação para pouca reatividade da lignina é a formação de complexos lignina-carboidratos, principalmente entre lignina e a cadeia de xilanas e suas ramificações (PIMENTA et al, 2007).

Os íons ativos e dominantes no licor de cozimento kraft, responsáveis pela deslignificação, para produção de celulose são os íons hidroxilas (OH<sup>-</sup>) e os íons hidrosulfetos (HS<sup>-</sup>). Os íons hidroxilas são responsáveis por formar o metanol pelas suas reações com a lignina (desmetilação) e com os ácidos 4-O-metilglicurônicos das xilanas (hidrólise). Esses íons presentes no licor de cozimento provém da solução de hidróxido de sódio (NaOH) e do íon sulfeto (S<sup>2-</sup>) da solução de sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), utilizadas como reagentes no cozimento kraft. Segundo FOEKEL, (2009), o íon sulfeto em si não tem papel importante na deslignificação, apenas se constitui na fonte contínua dos íons capazes de atuar na deslignificação que são a hidroxila e o hidrosulfeto à medida que são consumidos durante o cozimento. Dessa forma, a intensidade da deslignificação durante a polpação, impacta diretamente na quantidade dos íons hidroxilas repostos no licor e disponíveis para realizar mais reações de hidrólise e de desmetilação que formam o metanol.

Foi realizada a análise de variância entre os valores de metanol e lignina dissolvida e a mesma mostrou que existe diferença significativa entre os dados (p valor  $\leq 0,001$ ). Em seguida, realizou-se análise de regressão sendo o modelo linear o que apontou melhor ajuste. A análise de regressão linear mostrou que o metanol formado durante o processo de polpação kraft é função crescente da lignina dissolvida para as espécies do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e de *Pinus taeda*, figura 3.3.

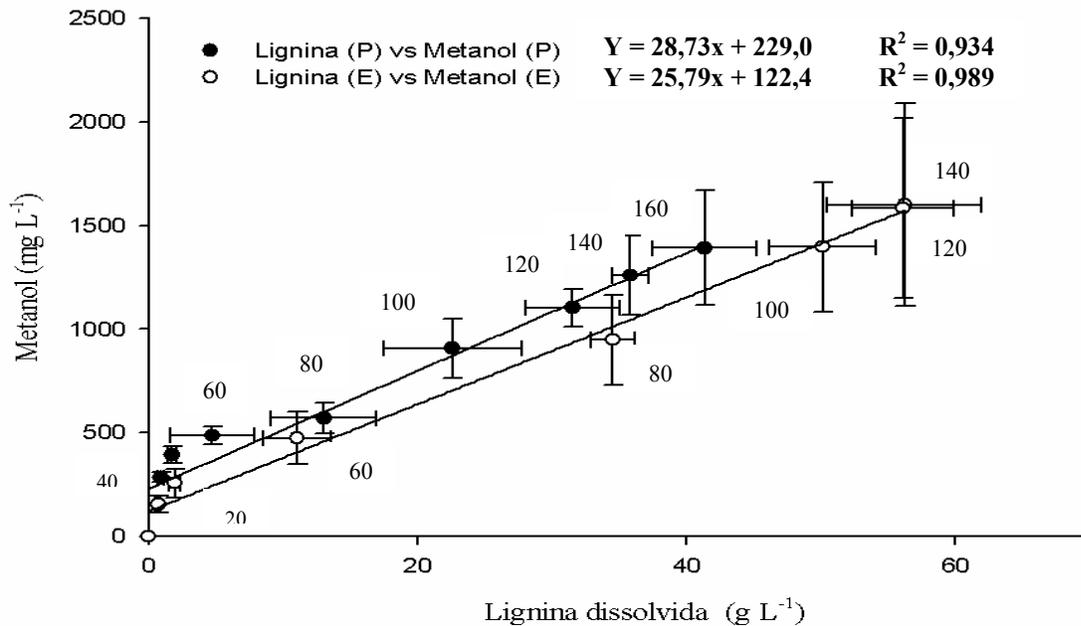


Figura 3.2 – Regressão linear entre metanol e lignina dissolvida dos licores negros de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* (E) e de *Pinus taeda* (P) durante a polpação Kraft convencional. Os números 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 e 160 correspondem aos tempos de coleta em minutos para os dois cozimentos

A formação do metanol aumenta durante as fases da deslignificação da madeira com o aumento da lignina dissolvida, quanto maior a quantidade de lignina dissolvida no licor negro, maior foi a intensidade de deslignificação, e maior é a quantidade de metanol formada.

Ao avaliar o coeficiente angular das curvas de regressão para as duas espécies é possível observar que a taxa de formação de metanol no licor negro é maior durante a deslignificação da madeira de *Pinus taeda*. O coeficiente angular das retas de regressão entre metanol e lignina dissolvida nos licores de *Pinus taeda* e do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* foram de 28,73 e de 25,79 respectivamente.

É possível inferir que a maior taxa de formação do metanol em licor negro durante a polpação da espécie de *Pinus taeda* é influenciada pelas reações de hidrólise das xilanas, pois a lignina de madeira de conífera é de difícil remoção o que dificulta as reações de deslignificação da lignina responsável por formar o metanol. Em estudos sobre balanço de massas do metanol durante a polpação de espécie de pinus, Zhu et al (1999), considerando erro de medição em seus estudos, observaram que a formação de metanol a partir das xilanas de espécie de pinus contribui com cerca de 75 % do total do metanol formado e cerca de 20 % devem ser formados como resultado das reações de desmetilação da lignina.

Madeira de conífera exige condições de deslignificação mais severas se comparada à madeira de folhosa em processos de produção de polpa celulósica. Isso pode ser verificado no rendimento em polpa celulósica do processo, que é menor em cozimentos para madeira de conífera do que em cozimentos para madeira de folhosa. A perda de rendimento no processo de produção de polpa celulósica é causada pela degradação dos carboidratos em condições de alcalinidade e temperatura alta (FOEKEL2009).

Sob esses aspectos, as reações de hidrólise das xilanas pelos íons hidroxila parecem ser favorecidas na formação do metanol durante cozimentos com madeira de conífera. Estudo sobre balanço de massas durante a polpação de espécie de eucalipto se faz necessário para melhor compreensão deste efeito.

Apesar da maior taxa de formação do metanol nos licor negro da espécie de *Pinus taeda*, quando comparada a quantidade de metanol formada entre as duas espécies durante a deslignificação, foi observado que a polpação kraft da madeira do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* produziu maior quantidade de metanol do que a polpação kraft da madeira de *Pinus taeda*.

As polpas do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. e de *Pinus taeda* atingiram níveis de deslignificação correspondente a número kappa de 17 e de 79 respectivamente. O menor número kappa atingido no cozimento da espécie de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* sugere um maior consumo de íons hidroxilas durante a deslignificação nas reações que formam metanol.

### **3.3.4 Quantificação de Metanol em licor negro kraft industrial**

A quantidade de metanol formada durante o processo de polpação é influenciada pela intensidade de deslignificação. Entretanto, o potencial de geração de metanol dos processos de polpação está diretamente relacionado à capacidade de produção de polpa celulósica de uma unidade industrial, pois, essa capacidade determina o volume de metanol gerado.

Os resultados referentes à análise de metanol em licores negros procedentes de unidades industriais brasileiras de celulose e papel, bem como o grau de deslignificação dos processos de produção de polpa celulósica que geraram esses licores encontram-se na tabela 3.7. Nesta tabela, a quantidade de metanol é expressa em termos de massa (kg) por tonelada de polpa e madeira

secas considerando o rendimento do processo de polpação e a capacidade produtiva nas distintas unidades e digestores.

Tabela 3.7 Especificações dos processos de polpação industrial kraft das amostras de licor negro avaliadas neste estudo

Amostra de licor negro	Número kappa	Concentração de metanol (mg L <sup>-1</sup> )	Massa de metanol (kg t <sup>-1</sup> polpa)	Massa de metanol (kg t <sup>-1</sup> madeira)
Digestor 1	50	389,35	2,17	1,09
Digestor 2	100	332,87	1,16	0,93
Digestor 3	90	734,03	3,23	2,06
Digestor 4	100	644,22	2,39	1,80
Digestor 5	22	1410,44	7,09	3,95
Digestor 6	120	627,25	2,74	1,75

\*densidade do metanol: 0,7918 g cm<sup>-3</sup>

Conforme discutido no tópico anterior, a intensa deslignificação, durante o cozimento kraft determinou a maior formação de metanol em de licor. O conteúdo de lignina dissolvida nos licores negros variou de 44 g L<sup>-1</sup> na amostra de licor negro do digestor 2, a 62 g L<sup>-1</sup> na amostra de licor negro do digestor 5. Verifica-se na tabela 3.7 que a amostra de licor negro do digestor 5 apresentou a maior concentração de metanol, 1410,439 mg L<sup>-1</sup>. Essa amostra foi proveniente da polpação alcalina para obtenção de polpa celulósica com número kappa 22 pelo cozimento da mistura das espécies do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. e de *Pinus taeda*. Entretanto, os resultados em massa (kg) de metanol mostram como a capacidade produtiva do digestor determina a potencialidade de geração de metanol celulósico pelo processo de polpação alcalina em unidades produtoras de polpa celulósica.

Ao avaliar a quantidade em massa de metanol gerada em licor negro nas unidades fabris, observa-se que os processos de polpação kraft apresentam diferentes potenciais de recuperação de metanol celulósico. O volume anual potencialmente disponível desse álcool para recuperação é de 9 mil m<sup>3</sup> considerando a capacidade de produção de polpa celulósica, o consumo específico de madeira e concentração de metanol nos respectivos licores negros de todas as unidades.

### 3.4 Considerações finais

Espera-se que este estudo contribua para os avanços dos estudos sobre a viabilidade de utilização do metanol celulósico formado durante a polpação alcalina como um bioproduto em unidades produtoras de polpa celulósica.

Sugere-se para trabalhos futuros, o estudo do metanol contido em condensados da evaporação de licores negros, visto que, em testes realizados neste trabalho, essas matrizes apresentaram alta concentração desse álcool; que seja realizado um balanço de massas do metanol em todo processo de produção de polpa celulósica incluindo a etapa de evaporação do licor negro, para definição do ponto potencial na linha de processo para a recuperação do metanol bem como, o estudo dos custos de implantação da planta de metanol; sugere-se ainda, a verificação da influência do uso de aditivos químicos na formação do metanol durante a polpação kraft, pois o uso desses aditivos tem despertado grande interesse no setor de celulose e papel e há relatos na literatura mencionam maior produção de metanol em polpação de madeira de conífera na presença de catalisadores.

### 3.5 Conclusões

Os resultados obtidos nesse trabalho permitem concluir que o metanol formado durante a produção de polpa celulósica não é degradado durante o processo, aumenta durante o tempo de cozimento e é função da lignina dissolvida no licor negro. Esse comportamento é similar em condições de polpação alcalina para obtenção de polpa do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* com número kappa 17 e de *Pinus taeda* com número kappa 79.

Maiores concentrações de metanol são formadas durante a polpação kraft da espécie do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* do que durante a polpação kraft da espécie de *Pinus taeda*; no entanto, a taxa de formação do metanol durante o cozimento é maior para a espécie de *Pinus taeda*. Nos processos industriais de produção de polpa celulósica, o potencial de geração de metanol foi influenciado pela capacidade produtiva do digestor e variou de 0,93 a 3,95 kg t<sup>-1</sup> de madeira.

## Referências

- ALENCAR, G.S.B. **Qualidade da Madeira de espécies do gênero acácia plantadas no Brasil**. 2009. 132 p. Tese (Doutorado na área de Sivicultura) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.
- ALMEIDA, F.S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-solids para madeira de eucalipto**. 2003. 114p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.
- BASSA, A. **Processo de polpação Kraft convencional e modificado com madeiras de *Eucalyptus grandis* e híbrido (*Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*)**. 2002.103 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.
- BASSA, A.G.M.C. **Misturas de madeiras de *Eucalyptus globulos* e *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft através do processo Lo-sólids®**. 2006.168 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.
- BARRICHELO, L.E.G.; KAGEYAMA, P.Y.; SPELTZ, R. M.; BONISH, H.S; BRITO, J.O.; FERREIRA, M. Estudos de procedências de *Pinus taeda* visando aproveitamento industrial. **IPEF**, Piracicaba, n.15, p. 1-14, 1997.
- BUCHERT, J., TELEMAN, A., HARJUNPÄÄ, V., TENKANEN, M., VIIKARI, L. and VUORINEN, T. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. **Tappi Journal**, v.78, n.11, p.125-130, 1995.
- CARDOSO, V.C.; FRIZZO, S. M. B. ; ROSA, C. A. B.; Foekel, C. E. B.; ASSIS, T. F. Otimização das condições do cozimento Kraft de *Eucalyptus glóbulos* em função do teor de lignina na madeira. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, ABTCP, 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2002. p. 1-19.
- EUCALYPTUS ONLINE BOOK E NEWSLETTER. Disponível em: [http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT15\\_ImpregnacaoCavacos.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT15_ImpregnacaoCavacos.pdf). Acesso em: 17 mar.2010.
- COSTA, M.M.; MOUNTEER, A.H.; COLODETTE, J.L. Ácidos hexenurônicos parte I: origem, quantificação, reatividade e comportamento durante a polpação Kraft. **O Papel**, São Paulo, v. 57, n.5, p. 75-85, maio 2001.

CHAI, X.S.; DHASMANA, B.; ZHU, J.Y. Formation of volatile organic compounds (VOCs) during pulping. **Journal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v.25, n.7, p.256-262, 1998.

CHAI, X. S.; ZHU, J.Y.; L. I.J. A simple and rapid methos to determine hexenuronic acid groups in chemical pulp. **Jounal of Pulp and Paper Science**, Montreal, v.27.n.5, p.165 – 169, 1998.

COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 3., 2007, Belo Horizonte. **Proceeding...** Belo Horizonte: ICEP, 2007. p.1-14.

DANIEL, I.G.; PASCOAL NETO, C.; EVTUGUIN, D.V.; SILVESTE, A.J.D. Conteúdo de ácidos hexenurônicos em polpas Kraft de Eucalyptus glóbulos: variação com as condições de polpação e efeito na branqueabilidade ECF. **O PAPEL**, São Paulo, v.64, n.7, p.4-12, jul.2003.

DUARTE, F.A.S. **Avaliação da madeira de *Betula pendula*, *Eucalyptus glóbulos* e de híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* destinados à produção de polpa celulósica Kraft**. 2007. 101 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

EUCALYPTUS ONLINE BOOK E NEWSLETTER. Disponível em:  
[http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT16\\_IndividualizacaoFibras.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT16_IndividualizacaoFibras.pdf). Acesso em: 06 dez. 2009.

FOEKEL, C.E B.; BRASIL, M.A.M.; BARRICHELO, L.E.G. Métodos para determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. **O Papel**, São Paulo, v. 33, n. 8, p. 57-61, ago. 1972.

LONGUE JR, D.; COLODETTE, J.L.; GOMES, F.J.B.; ANDRADE, M.F. Efeito dos sólidos dissolvidos da madeira no desempenho do processo kraft. **Scientia Floestalis**, Piracicaba, v.37, n. 84, p. 405-413, 2009.

PIMENTA, L.R.; GOMIDE< J.L.; COLODETTE, J.L.; SHIN, N.H Comportamento dos componentes químicos da madeira de eucalipto na polpação lo-solids. In: INERNATIONAL QUEIROZ< S. C. S.; GOMIDE, J. L. Efeito das características anatômicas e químicas na densidade básica da madeira de clones de *Eucalyptus urophylla*. **O Papel**, São Paulo, v.64, n.5, p 79-84. Jun.2003.

QUEIROZ, S C.S.; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C. Influência da densidade básica da madeira na qualidade da polpa Kraft de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maidemx *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. **Revista Árvore**, Viçosa, v.28, n. 6, p. 901-909, 2004.

QUÍMICA E DERIVADOS ONLINE (QD). Disponível em:  
[www.quimica.com.br/revista/qd459/biodesel4.htm](http://www.quimica.com.br/revista/qd459/biodesel4.htm). Acesso em: 20 maio 2008

REVISTA BIODIESEL (RB). Disponível em:  
<http://www.revistabiodiesel.com.br/edicoes/edicao10.html>. Acesso em: 20 maio 2008.

SILVA J.F.J.L.; GOMIDE, L.J.; COLODETTE, L. J.; FILHO, O.C.A. Efeito da redução da sulfidez, com adição de aq, nas emissões poluentes e na qualidade da polpa kraft de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34., 2001, São Paulo. Disponível em: <<http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc078.pdf>>

SJOSTROM, E. **Wood Chemistry fundamentals and applications**. Filand:Academic Press. 1981. p.129-131.

VASCONCELOS, F.S.R. **Avaliação do processo super Bacth TM de polpação de *Pinus taeda***. 2005. 105 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

VAN HEININGEN, A. Converting a kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery. **Pulp and Paper Canada**, Quebec, v. 107, n. 6, p.38-43p, 2006.

VENTORIM, G. **Estudo das reações da lignina e dos ácidos hexenurônicos em polpa kraft de eucalipto com oxigênio, dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio**. Viçosa, 2004. 187p. Tese (Doutorado em Silvicultura) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

VUORINEN, T.; TELEMANN, A.; FAGERSTRÖM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington, v.1, p.43-52.

ZHU, J.Y.; LIU, P.H.; YOON, S.H.; CHAI, X.S.; THOMAS, J.T. **Understanding methanol formation in pulp mills**. Atlanta: Institute of Paper Science and Technology, 1999. 18p. (IPST Technical Paper Series, 788.).

**APÊNDICE**

**Determinação de Lignina dissolvida em licor negro**

Laboratório de Química, Celulose e Energia “Prof. George Luiz Barrichelo”

Departamento de Ciências Florestais

Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

Universidade de São Paulo

- I - Diluir 0,1 mL da amostra de licor negro em 100 mL de água deionizada.
- II - Realizar a leitura da absorbância da amostra diluída em aparelho espectrofotômetro UV, em comprimento de onda de 280 nm
- III - Calcular a “quantidade de lignina dissolvida” em licor negro pela expressão:

$$\text{Lignina (g L}^{-1}\text{)} = 0,043 \times \text{abs (280 nm)} \times 1000$$