



Densidade de licor negro

Método para altos teores de sólidos

Ana Paula Marcondes *

Maria Luíza Otero D'Almeida **

1. Introdução

O licor negro é um subproduto do processo de cozimento da madeira (1), sendo melhor definido como um sistema complexo de compostos orgânicos e inorgânicos em um meio aquoso alcalino (2, 3).

A composição química do licor negro varia em função do licor branco utilizado, das condições de cozimento e, principalmente, do tipo de madeira usada (4, 5, 3), pois a composição química desta varia de espécie para espécie, de árvore para árvore, ao longo do tronco, entre células vizinhas e, até mesmo, na parede das próprias células (2).

A matéria orgânica presente no licor negro é composta de 70 a 90% de lignina degradada (as álcali-ligninas), sendo o restante matérias orgânicas de sódio ou sulfurosas, e alguns componentes da madeira, principalmente da sua fração, que pertencem aos extrativos (4, 6, 1).

Os compostos inorgânicos são, em sua maioria, provenientes da etapa de polpação e de recuperação do licor negro. Para o licor negro sulfato, tem-se em média os seguintes componentes: Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaOH e NaCl (1).

O licor negro, ao sair do processo de cozimento, apresenta uma concentração que varia entre 15 a 22% de sólidos secos totais - licor negro fraco.

Através de evaporadores, de múltiplo efeito e de contato direto, o licor negro atinge uma concentração de 62 a 68%, podendo ir até 70% ou mais de sólidos secos totais (3) - licor negro forte - que é a concentração ideal para o licor ser queimado dentro da fornalha de recuperação de agentes químicos.

A densidade do licor negro é uma propriedade importante, sendo necessária principalmente para o dimensionamento dos equipamentos utilizados no processo de recuperação dos reagentes químicos nele contidos (7).

A densidade do licor negro depende:

- da sua concentração;
- da temperatura em que ele se encontra;
- da relação entre a matéria orgânica e inorgânica nele presente, sendo que a densidade aumenta com o aumento do teor de inorgânicos para uma mesma concentração e temperatura (8).

2. Densidade de licor negro

O licor negro pode se apresentar à temperatura ambiente na forma líquida, semilíquida ou sólida, dependendo do seu teor de sólidos.

Por outro lado, há vários métodos para a determinação da densidade de líquidos e de sólidos. A escolha de um determinado método depende basicamente de três fatores: do estado da matéria em que a amostra se encontra, das condições em

que se deve trabalhar (a amostra pode ser volátil, higroscópica etc.) e da precisão desejada nos resultados. Para a determinação *on line* da densidade do licor negro normalmente emprega-se métodos baseados em radiações ou refração.

Para amostras de licor na forma líquida e fluida, a determinação da densidade pode ser feita pelo uso de picnômetros ou de densímetros, também chamados de hidrômetros.

O picnômetro é um pequeno balão de vidro, de volume exatamente conhecido e com o qual se mede a relação massa/volume de uma amostra, possibilitando deste modo uma medida direta de sua densidade.

O densímetro ou hidrômetro baseia-se no princípio de Arquimedes. Ele é constituído por uma haste longa e um bulbo. O bulbo contém no seu interior um material pesado (mercúrio ou chumbo) que faz com que o instrumento afunde parcialmente no líquido cuja densidade se quer determinar (9). Uma escala graduada presente na haste do instrumento indica indiretamente o valor da densidade. Cada densímetro apresenta uma faixa de densidade, de acordo com a quantidade de material colocada no interior de seu bulbo. O densímetro é um dispositivo amplamente usado na determinação da densidade de líquidos por ser de fácil operação, porém fornece resultados menos exatos.

Os densímetros mais comuns são os de Baumé e de Twaddell. No caso dos densímetros de Baumé têm-se aqueles destinados a líquidos mais densos que a água

* Ana Paula Marcondes, estagiária durante 1992 do Agrupamento de Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT

** Maria Luíza Otero D'Almeida, pesquisadora do Agrupamento de Celulose e Papel do IPT - SP.

(Baumé pesado) e aos menos densos que a água (Baumé leve). Estes densímetros fornecem os resultados em °Be e °Twad respectivamente. As tabelas 1 e 2 mostram as interconversões entre estas unidades e a densidade expressa em g/cm³.

Para amostras de licor negro na forma semilíquida ou sólida, o uso de picnôme-

tros não se aplica, e o de densímetros se aplica apenas quando se aumenta a temperatura do licor, a fim de torná-lo fluido. Neste caso, a densidade do licor é relativa à temperatura na qual ele se encontrava no exato momento em que se mergulhou nele o densímetro.

Alguns trabalhos significativos reali-

zados nos últimos anos envolvendo a propriedade densidade foram os de:

- *Hultin* (8), que mostrou, através de diagramas, a importância da influência do teor de sólidos totais do licor sobre sua densidade. Ele empregou em seu trabalho uma temperatura de referência de 90°C, baseado no fato de que a recuperação do licor negro é feita ao redor desta temperatura e que nela o licor concentrado escoava mais facilmente.

A partir dos diagramas *Hultin* chegou às seguintes fórmulas, que permitem determinar indiretamente a densidade do licor negro:

a) para teor de sólidos (TS) entre 10 e 25%:

$$TS = 1,77 (d^{90} - 0,963);$$

b) para teor de sólidos entre 50 e 65%:

$$TS = 1,46 (d^{90} - 0,920).$$

- *Koorse* (11), que estudou a correlação entre o teor de sólidos, a temperatura e a densidade de licores negros de bambu, bagaço de cana e eucalipto, chegando à seguinte equação geral:

$$d = 1,012 + 0,763 \cdot C - 0,00047 \cdot T - 0,486 \cdot 10^{-3} \cdot C \cdot T,$$

sendo que *d* é a densidade (g/cm³), *T* é a temperatura (°C) e *C* é a fração de sólidos no licor.

- *Assumpção* (12), tomando como base a equação de *Koorse* e medidas experimentais feitas em amostras industriais, estudou uma regressão polinomial pelo método dos mínimos quadrados, chegando à seguinte equação para licores com até 50% de sólidos:

$$d = 0,743 \cdot 10^{-2} \cdot TS - 0,185 \cdot 10^{-4} \cdot TS \cdot T + 0,972,$$

sendo *TS* a porcentagem em peso de sólidos na amostra e *T* a temperatura (°C).

Assumpção também verificou, assim como *Koorse*, que o teor de sólidos do licor exerce uma influência maior do que a temperatura sobre a densidade.

- *Foelkel e col.* (13) exploraram bem a propriedade densidade em trabalho onde procuraram determinar algumas das principais características do licor negro sulfato de eucalipto. Lá, as densidades de licores negros, com teores de sólidos

Tabela 1 : Relação entre densidade e graus Baumé para densidades inferiores a unidade (10)

Densidade	Graus Baumé									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,60	103,33	99,51	95,81	92,22	88,75	85,38	82,12	78,95	75,88	72,90
0,70	70,00	67,18	64,44	61,78	59,19	56,67	54,21	51,82	49,49	47,22
0,80	45,00	42,84	40,73	38,78	36,67	34,71	32,79	30,92	29,09	27,30
0,90	25,56	23,86	22,17	20,54	18,94	17,37	15,83	14,33	12,86	11,41
1,00	10,00	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Tabela 2 : Relação entre densidade e graus Baumé e Twaddell para densidades superiores à unidade (10)

Densidade	°Be	°Twad	Densidade	°Be	°Twad	Densidade	°Be	°Twad
1,00	0,00	0	1,27	30,83	54	1,54	50,84	108
1,01	1,44	2	1,28	31,72	56	1,55	51,45	110
1,02	2,84	4	1,29	32,60	58	1,56	52,05	112
1,03	4,22	6	1,30	33,46	60	1,57	52,64	114
1,04	5,58	8	1,31	34,31	62	1,58	53,23	116
1,05	6,91	10	1,32	35,15	64	1,59	53,80	118
1,06	8,21	12	1,33	35,98	66	1,60	54,38	120
1,07	9,49	14	1,34	36,79	68	1,61	54,94	122
1,08	10,74	16	1,35	37,59	70	1,62	55,49	124
1,09	11,97	18	1,36	38,38	72	1,63	56,04	126
1,10	13,18	20	1,37	39,16	74	1,64	56,58	128
1,11	14,37	22	1,38	39,93	76	1,65	57,12	130
1,12	15,54	24	1,39	40,68	78	1,66	57,65	132
1,13	16,68	26	1,40	41,43	80	1,67	58,17	134
1,14	17,81	28	1,41	42,16	82	1,68	58,69	136
1,15	18,91	30	1,42	42,89	84	1,69	59,20	138
1,16	20,00	32	1,43	43,60	86	1,70	59,71	140
1,17	21,07	34	1,44	44,31	88	1,71	60,20	142
1,18	22,12	36	1,45	45,00	90	1,72	60,70	144
1,19	23,15	38	1,46	45,68	92	1,73	61,18	146
1,20	24,17	40	1,47	46,36	94	1,74	61,67	148
1,21	25,16	42	1,48	47,03	96	1,75	62,14	150
1,22	26,15	44	1,49	47,68	98	1,76	62,61	152
1,23	27,11	46	1,50	48,33	100	1,77	63,08	154
1,24	28,06	48	1,51	48,97	102	1,78	63,54	156
1,25	29,00	50	1,52	49,60	104	1,79	63,99	158
1,26	29,92	52	1,53	50,23	106	1,80	64,44	160

variando de 10 a 60%, foram determinadas a várias temperaturas, utilizando-se densímetros. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 3.

Perante este quadro, o trabalho em questão objetiva divulgar o procedimento desenvolvido e, atualmente, utilizado pelo IPT para medir a densidade de lico-

de 50 a 73%. Para cada licor analisado foram efetuadas vinte determinações de densidade. Observou-se não haver variação significativa entre as paralelas de uma mesma amostra, para um grau de confiança de 95% (tabela 4).

Um programa interlaboratorial seria necessário, no entanto, para concluir os estudos estatísticos efetuados e para obter certos parâmetros, como por exemplo o da reprodutibilidade de resultados quando se aplica esta metodologia.

Tabela 3 : Valores de densidade a várias temperaturas e teores de sólidos (13)

Temperatura	Teor de Sólidos					
	10	20	30	40	50	60
20	1,055	1,112	1,169	1,245	---	---
30	1,052	1,107	1,164	1,240	---	---
40	1,050	1,103	1,158	1,234	1,294	---
50	1,045	1,098	1,152	1,227	1,283	---
60	1,041	1,095	1,148	1,221	1,279	---
70	1,035	1,089	1,142	1,214	1,274	1,340
80	1,029	1,084	1,134	1,206	1,268	1,332
90	1,024	1,080	1,123	1,201	1,248	1,312
100	---	1,077	1,116	1,192	1,247	1,296

3. Metodologia IPT

Nos trabalhos mencionados, pouco é falado sobre os detalhes que envolveram a medição da densidade dos licores negros com altos teores de sólidos, mas nota-se certa diversidade no tratamento deste assunto.

Figura 1: Kit densidade



Tabela 4 : Resultados

Teor de Sólidos em %	Densidade em g/cm ³
56	1,2910
66	1,4344
72	1,4615

res negros com altos teores de sólidos.

O procedimento IPT, que se encontra descrito de forma detalhada no apêndice deste trabalho, envolve o uso de um conjunto formado por três cubas de vidro de 10 ml de capacidade cada e por um óleo padrão de densidade conhecida (figura 1). Tal procedimento consiste na determinação do volume que uma certa massa do licor negro ocupa na cuba de vidro, o que possibilita a determinação da densidade do mesmo através da relação massa/volume.

Na verificação da aplicabilidade da metodologia IPT foram usados três licores negros, provenientes da polpação sulfato de eucalipto, com teores de sólidos conhecidos e distintos e dentro da faixa

4. Referências bibliográficas

(1) SPIELBAUER, T.M.; ADAMS, T.N. Flow and pressure drop characteristics of black liquor nozzles. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 73, n. 9, p. 169-174, Sept., 1990.

(2) REDKO, B.V.P.; SILVA, O.F. **Observações sobre a concentração da lixívia negra de eucalipto**. São Paulo : IPT/Centro Técnico de Celulose e Papel, s.d. 15P.

(3) VENTAKESH, V.; NGUYEN, X.N. Evaporation and concentration of black liquor. In: HOUGH, G.W. (5) **Chemical recovery in the alkaline pulping processes**. Atlanta : Tappi Press, 1985. 312P. p. 15-18.

(4) SISTEMA de recuperação de álcalis no processo sulfato. In: RECUPE-RAÇÃO DE REAJUSTES EM PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE PASTAS CELULÓSICAS. **Ciclo de Palestras** São Paulo : INT/CTCP, 1978. 36P.

(5) SWARTZ, J.N.; MUHONEN, J.M.; LaMARCHE, L.J. et alii. Alkaline pulping. In: MACDONALD, R.G. (ed.). **The pulping of wood**. 2ed. New York : Tappi, 1969. 769P. v. 1, cap. 9, p. 504-507. (Pulp and Paper Manufacture).

(6) SODERHJELM, L. (6) Characterization of kraft black liquor with respect to evaporation and combustion. Helsinki: FPPRI, 1988. 60P. Thesis (Dr. Technol.) Helsinki University of Technology : Laboratory of Pulping Technology. Espoo, 1989.

(7) D'ALMEIDA, M.L.O. (Coord.) **Celulose e Papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2ed. São Paulo : SENAI/IPT, 1982. v. 1.

(8) HULTIN, S.O. Physical properties of finnish sulphite liquors and black liquors. In: SYMPOSIUM ON RECOVERY OF PULPING CHEMI-

CALS, Helsinki, 1968. **Proceedings**. Helsinki : EKONO, 1968. 794P. p.167-173.

(9) WINCHESTER, G. Specific gravity. In: **ENCYCLOPEDIA AMERICANA. CONNECTICUT** : Americana Co., 1979. v. 25, p. 463-464.

(10) WEAST, R.C. (Ed.). **Handbook of chemistry and physics**. 57ed. Cleveland : CRC Press, 1976.

(11) KOORSE, G.M.; VEERAMANI, H. Engineering properties of spent pulping liquors: specific gravity of bamboo, bagasse, and eucalyptus kraft black liquors. **Indian Pulp Paper**, Sarahanpur, v. 31, n. 1, p. 21-23, June/July, 1976.

(12) ASSUMPÇÃO, R.M.V.; LIMA, A.F.; JORDÃO, M.C.S. et alii. Engineering properties of kraft black liquor from eucalyptus species. In: **CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL**, 16., São Paulo, 1983. **Anais** São Paulo : ABTCP, 1983. 4V. v. 3, p. 643-659.

(13) ZVINAKEVICIUS, C.; PAULA SANTOS, F.; FOELKEL, C.E.B. Characteristics of kraft black liquor from eucalyptus. In: **CONGRESSO ANUAL LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL**, 12., São Paulo, 1979. **Anais** São Paulo : ABCP, 1979. p. 35-39.

Anexo

Determinação de Densidade de Licor Negro com Altos Teores de Sólidos

(Procedimento IPT)

1. Objetivo

1.1 Determinar a densidade de licor negro à temperatura de 20°C.

1.2 Esta norma se aplica a licores negros com teor de sólidos acima de 40%.

2. Definições

2.1 Licor Negro é um subproduto do processo de cozimento da madeira, sendo melhor definido como um sistema complexo de compostos orgânicos e inorgânicos em um meio aquoso alcalino.

2.2 Densidade é uma propriedade física que expressa a massa por unidade de volume de uma substância. No sistema CGS, ela é expressa em g/cm³.

3. Aparelhagem

3.1 Cubas de vidro, de 10 ml de capacidade.

3.2 Banho de água, com temperatura controlada por volta de 95°C.

3.3 Termômetro com escala graduada de 0 a 100°C.

3.4 Balança analítica com precisão de 0,1 mg.

3.5 Estufa provida de circulação de ar e capaz de manter a temperatura a (105 ± 3)°C.

3.6 Bagueta de vidro.

3.7 Dessecador.

4. Reagentes

4.1 Solução sulfocrômica.

4.2 Água destilada.

4.3 Óleo padrão número 78 do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT).

5. Preparação da Amostra

5.1 Aquecer a amostra do licor negro em banho-maria até esta se apresentar liqüefeita.

Nota 1: Nesta operação, o recipiente que contém o licor deve ser mantido semifechado, para que a perda de água e, conseqüentemente, a variação no teor de sólidos do licor sejam insignificantes.

5.2 Homogenizar bem o licor antes de tomar as alíquotas para a análise.

5.3 Efetuar a análise do teor de sólidos do licor negro.

6. Procedimento

6.1 Lavar as cubas de vidro com solução sulfocrômica e, a seguir, com água destilada. Deixá-las secando em estufa durante 15 minutos, em seguida esfriá-las em um dessecador por 30 minutos e pesá-las (massa W₁).

6.2 Encher totalmente as cápsulas com o óleo padrão e pesar novamente (massa W₃). A temperatura do óleo deve estar a 20°C.

6.3 Lavar novamente as cubas, secá-las em estufa e esfriá-las em dessecador, conforme item 6.1.

6.4 Transferir alíquotas do licor negro aquecido para as cubas de vidro, preenchendo-as até a metade; se necessário, fazer a operação com a ajuda de uma bagueta. Deixar esfriar em ambiente climatizado à temperatura de 20°C e pesar (massa W₂).

Nota 2: A alteração do teor de sólidos do licor contido na cuba de vidro, devido à evaporação de água durante o esfriamento, não é significativa

6.5 Completar o volume total das cápsulas com o óleo, que deve estar a 20°C, e anotar o novo peso (massa W₄).

6.6 Fazer no mínimo três determinações.

7. Resultados

7.1 Dados experimentais.

Os valores observados são tabelados convenientemente como segue na tabela 5

onde: W₁ massa da cápsula

W₂ massa da cápsula mais licor negro

W₃ massa da cápsula mais óleo

W₄ massa da cápsula mais licor negro e óleo

7.2 Cálculo

Calcular a densidade aparente pela fórmula:

$$d_{LN}^{20} = \frac{W_2 - W_1}{(W_3 - W_1) - (W_4 - W_2)} \times d_{\text{óleo}}^{20}$$

onde: d_{LN}²⁰ = densidade aparente do licor negro a 20°C, em g/cm³

Nota 3: Quando não se dispõe de ambiente climatizado, as operações descritas no item 6 podem ser realizadas à temperatura ambiente. Porém, ao expressar o valor da densidade deve-se especificar a temperatura na qual ela foi medida.

Tabela 5

Cápsula de vidro	W1	W2	W3	W4	d _{LN}
1					
2					
3					