

CARACTERIZAÇÃO DO LICOR NEGRO DE EUCALIPTO DE INDÚSTRIAS BRASILEIRAS

Marcelo Cardoso¹, Cláudia Regina de Souza Gonçalves¹, Éder Domingos de Oliveira¹ e Maria Laura de Azevedo Passos¹

¹ Brasil. Departamento de Engenharia Química/Escola de Engenharia - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Fax: 5531-238-1789, Tel.: 5531-238-1780 – mcardoso@deq.ufmg.br

Resumo

A caracterização do licor negro de eucalipto, avaliada neste trabalho, consiste na determinação experimental da composição química do licor por análise elementar, e do levantamento dos principais parâmetros que influenciam a sua viscosidade, tais como: razão orgânico/inorgânico, concentração e massa molar da lignina presente no licor. Neste trabalho, são apresentados a metodologia desenvolvida para o levantamento destes parâmetros, bem como, os resultados obtidos na caracterização de licores provenientes das unidades industriais do centro leste do Brasil. Frente aos resultados obtidos, conclui-se que o licor negro de eucalipto, proveniente destas unidades industriais, possuem teores mais elevados de sódio, potássio, cloro, de matéria orgânica e lignina e menor massa molar de lignina quando comparados com licores provenientes de unidades industriais sediadas fora do Brasil.

Palavras-chaves: Licor Negro, Análise Elementar, Lignina, *Eucalyptus grandis*, Indústria de Celulose.

Introdução

A etapa de recuperação do licor negro pode ser melhor otimizada quando alimenta-se a caldeira de recuperação com o licor mais concentrado (> 75% de sólidos), haja visto a redução na emissão de gases poluentes e o aumento da eficiência e segurança do processo. Entretanto, a altas concentrações de sólidos, este licor torna-se viscoso e pegajoso, incrustando-se nas paredes dos equipamentos, mesmo em temperaturas próximas a 100°C. Tal comportamento, decorrente das suas características de fluido pseudoplástico-tixotrópico, limita a operação das unidades industriais à faixa de 72 a 75% de sólidos.

Zaman e Fricke (1) investigaram a influência da composição química do licor negro de pinho em sua viscosidade e concluíram que as propriedades reológicas deste licor são dependentes, principalmente, da concentração e massa molar de lignina, da razão entre a massa dos compostos orgânicos e a dos inorgânicos e da concentração de íons sódio. Estes resultados têm colaborado para o desenvolvimento de novas tecnologias de processamento do licor negro concentrado, tais como: a do tratamento térmico, Kaila e Polowski (2), e a adição de sais ao licor, Roberts et. al. (3). Tais técnicas reduzem a viscosidade do licor negro de pinho em concentrações de sólidos superiores a 80%, possibilitando, assim, o processamento deste a concentrações de sólidos mais elevadas. Como estas novas tecnologias foram ou estão sendo desenvolvidas para o licor negro proveniente da polpação química do pinho, a sua aplicação ao licor procedente do eucalipto pode ser, em alguns casos, inviável como já demonstrado por Cardoso (4) e Kupidowski et al. (5).

Portanto, faz-se necessário caracterizar as propriedades físico-químicas do licor negro de eucalipto antes da análise da viabilidade do uso dessas novas técnicas nas indústrias que

operam com este tipo de madeira. Os dados existentes na literatura sobre as propriedades físico-químicas do licor negro concentram-se, quase na sua totalidade, no licor de pinho. Tal fato justifica o objetivo deste trabalho quanto à caracterização do licor negro de eucalipto.

Metodologia

Para a caracterização química do licor negro das indústrias brasileiras, foram utilizadas amostras coletadas nas unidades industriais e com concentrações de 13-17; 43-46 e 71-75% de sólidos totais. Embora a composição química e o conteúdo de material orgânico sejam parâmetros frequentemente avaliados na indústria, quer em seus laboratórios ou em centro de pesquisas associados às mesmas, optou-se, neste trabalho, por determinar a composição química das amostras de licor negro pela técnica de análise elementar. A identificação e a composição dos elementos sódio, potássio, enxofre e cloro foram realizados seguindo as normas da TAPPI (6). A composição do carbono, do nitrogênio e do hidrogênio foi determinada, injetando-se as amostras no analisador elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN) (Perkin Elmer, modelo 2400).

Quanto à determinação da concentração e da massa molar de lignina presente no licor, é importante enfatizar que fez-se necessário, primeiro, precipitar a lignina das amostras do licor negro proveniente das unidades industriais brasileiras. Utilizou-se, para tal, o método de precipitação da lignina proposto por Kim et. al. (7). A Figura 1 apresenta o fluxograma esquemático das etapas envolvidas neste método. Ressalta-se que, segundo a literatura, este método para precipitar a lignina é o mais eficiente devido ao seu alto rendimento, cerca de 75 a 85% da massa de lignina presente no licor é precipitada, e devido ao alto grau de pureza da lignina no produto precipitado (cerca de 1,5 a 2,5% em massa de impurezas).

O método proposto por Kim et al. (7) consiste em quatro etapas básicas, a saber:

- a preparação da amostra de licor negro por meio de filtração, para a retirada de impurezas grosseiras e materiais fibrosos;
- a precipitação da lignina através da acidificação do licor com solução de ácido sulfúrico 1N até se atingir um pH próximo de 2. Esta precipitação é intercalada com sub-etapas envolvendo a filtração e sucessivas lavagens da torta obtida com uma solução de NaOH, água deionizada e *n*-pentano;
- a purificação da lignina obtida. Nessa etapa a lignina é lavada com solução de hidróxido de sódio 1N e água deionizada para reduzir os componentes contendo enxofre. Já a sua purificação se processa por meio da extração com *n*-pentano, visando eliminar os compostos orgânicos de baixa massa molar;
- a secagem da lignina. Antes e após a extração com *n*-pentano é necessário secar o produto obtido. Embora recomenda-se o uso de um liofilizador, secou-se o produto rico em lignina com uma pistola de vácuo contendo clorofórmio.

As amostras de ligninas foram analisadas pela técnica de espectrofotometria de infravermelho e seus espectros comparados com os apresentados por Moraes (8) para a lignina "in situ", ou seja, aquela lignina encontrada nas árvores de eucalipto. Esta comparação vem assegurar que o material precipitado seja de fato lignina.

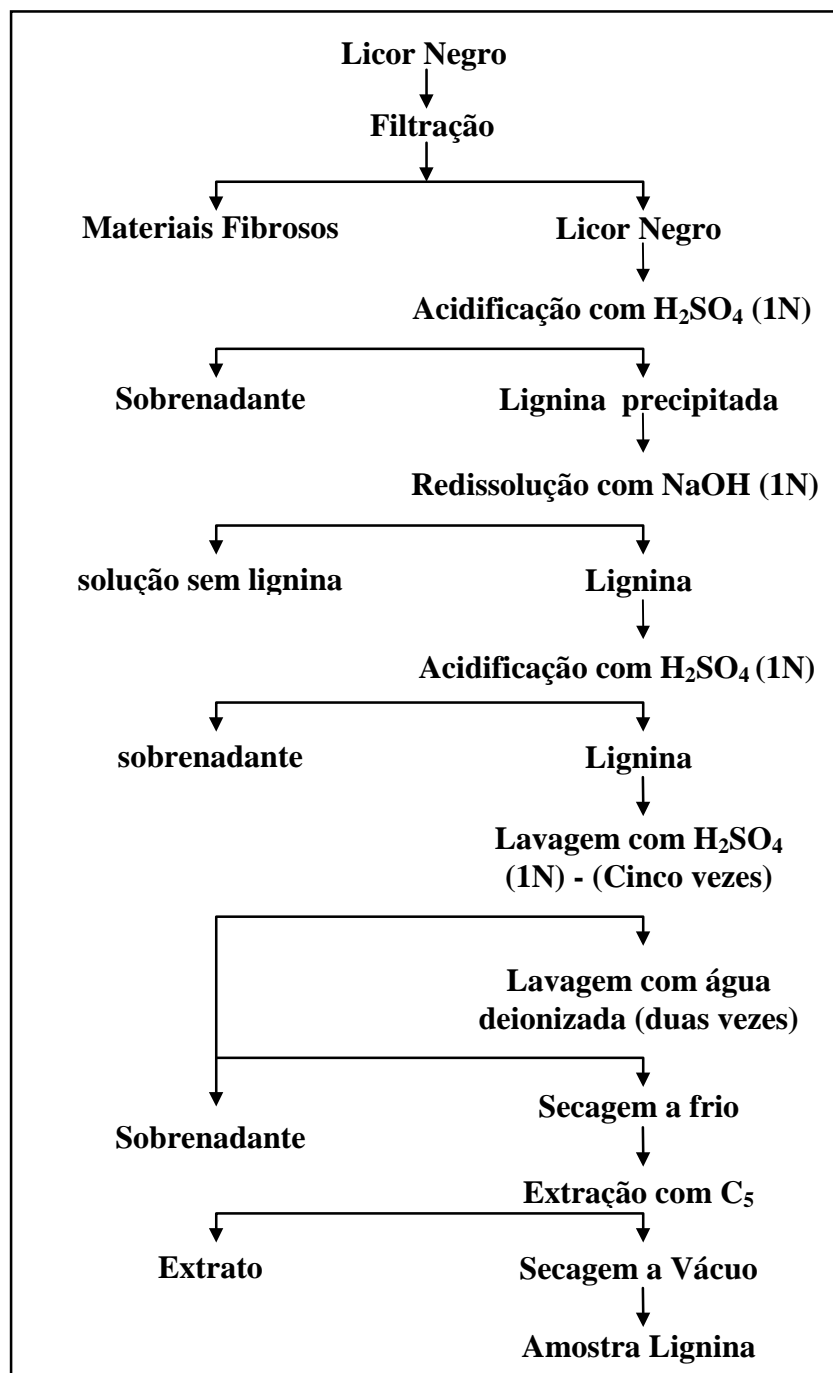


Figura 1: Esquema das etapas utilizadas na precipitação da lignina, Kim et al. (8).

Determinou-se a concentração da lignina no licor negro dividindo-se a massa da lignina precipitada pela massa da amostra de licor negro seco utilizada na etapa de precipitação. Para a determinação da massa molar de lignina, utilizou-se a técnica de cromatografia líquida a alta pressão HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) com colunas GPC (Gel Permeation Chromatography). Como fase móvel foi selecionado o tetraidrofurano (THF). Esta técnica consiste em passar a fase móvel (THF) e as amostras de lignina em colunas preenchidas com um sólido inerte, a separação das moléculas se processa pela diferença dos volumes hidrodinâmicos dos componentes da mistura. Moléculas de lignina maiores (maior massa molar) apresentam um tempo menor de permeação nas colunas. Pode-se, portanto, relacionar esse tempo de permeação nas colunas com a massa molar de lignina, Schmidl et. al. (9).

Resultados e Discussão

Os resultados referentes à análise elementar do licor negro de eucalipto procedente das unidades industriais brasileiras encontram-se na Tabela 1. Nesta tabela, a composição elementar é expressa em termos do percentual da massa do elemento (carbono, hidrogênio, nitrogênio, sódio, potássio, enxofre e cloro) pela massa de sólidos secos presentes no licor. Estes dados, obtidos a partir de, no mínimo, uma série de três experimentos, apresentam desvios médios inferiores a 5%.

Tabela 1. Especificação da composição química elementar e do número Kappa para licores negros provenientes do processo “Kraft” e de procedência distinta.

Licor (tipo de madeira processada)	Localização da indústria	Número Kappa	Composição elementar (%)						
			C	H	N	Na	K	S	Cl
“softwood”	Escandinávia	27	35,8	3,6	0,06	19,6	1,8	4,6	0,5
“softwood”	Escandinávia	26	34,6	3,3	0,07	19,8	1,4	5,2	0,5
“softwood”	Escandinávia	25	34,6	3,4	0,07	17,2	3,2	5,4	0,3
“softwood”	Escandinávia	24	33,9	3,3	0,07	19,6	3,2	5,7	0,3
“hardwood”	Escandinávia	19	33,2	3,3	0,08	20,8	2,6	5,2	0,3
“hardwood/ <i>Eucalyptus</i> ”	América do Norte	13	37,3	3,6	0,09	17,3	1,8	3,4	1,6
“hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i> ’	Brasil/Fábrica A	17	33,9	3,6	0,01	22,6	1,8	3,7	4,5
“hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i> ’	Brasil/Fábrica B	17	35,4	3,7	-	20,9	1,1	3,0	4,3
“hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i> ’	Brasil/Fábrica C	17	29,5	3,6	-	18,6	1,2	4,4	2,6
“hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i> ’	Brasil/Fábrica D	17	34,8	3,4	0,04	18,4	1,0	3,6	3,2

Na Tabela 1, apresentam-se, também, os dados da composição química elementar de outros licores de procedência distinta. Estes últimos dados foram apresentados por Whitty et. al. (10).

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

O espectro de absorção na região do infravermelho para a lignina precipitada, apresentado na Figura 2, mostrou-se similar àqueles obtidos por Moraes (8) da lignina “in situ” da espécie *Eucalyptus grandis*. Tal resultado veio confirmar que, de fato, o material precipitado do licor é lignina.

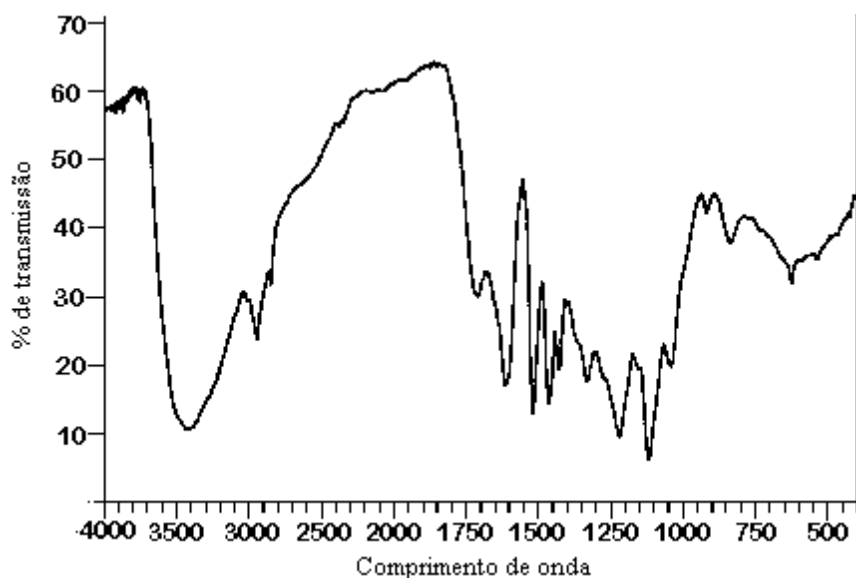


Figura 2: Espectro de absorção na região do infravermelho para a lignina precipitada do licor negro da fábrica B a 73% de sólidos secos.

Quanto à determinação da massa molar, o cromatograma, apresentado na Figura 3, compara o tempo de permeação da lignina com aqueles obtidos para os padrões de poliestireno, os quais possuem as seguintes massas molares: 2500, 5000, 9000, 17500, 30000, 50000 e 382000 Da. Por comparação destes tempos, pôde-se, por meio de um programa computacional, obter a massa molar média (M_w) da lignina proveniente do licor negro das unidades industriais brasileiras (Tabela 2).

Tabela 2. Concentração e massa molar da lignina para licores negros provenientes das indústrias de distintas procedências distinta, Schmidl et. al. (9) e de unidades industriais brasileiras.

Licor (tipo de madeira processada)	Localização da indústria	Concentração de lignina (%)	Massa molar de lignina (M_w) Da
"hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i> "	Brasil / Fábrica A	45,5	800
"hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i> "	Brasil / Fábrica B	40,0	1639
"hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i> "	Brasil / Fábrica C	43,8	1396
"hardwood/ <i>Eucalyptus grandis</i> "	Brasil / Fábrica D	42,4	1020
"softwood"	Escandinávia	39,5	2728

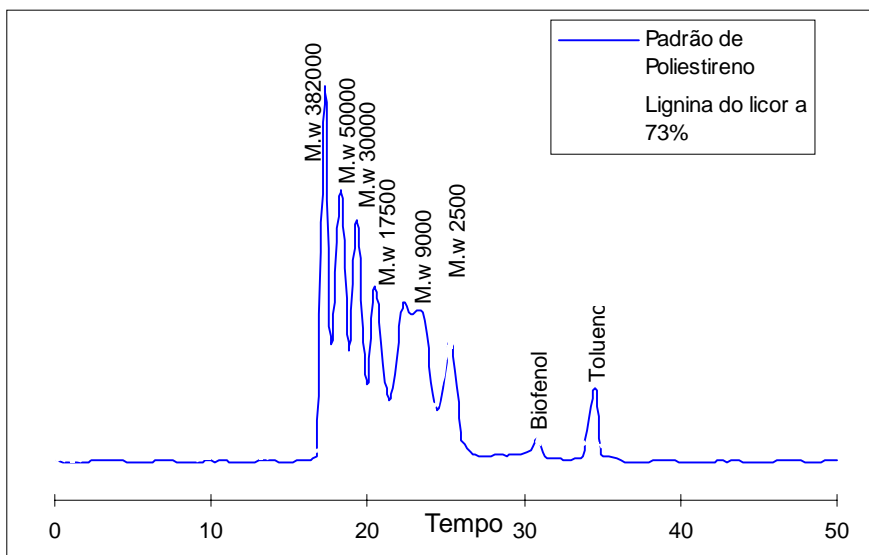


Figura 3: Cromatograma típico da massa molar de lignina presente no licor negro de eucalipto da amostra da fabrica B com 73% de sólidos secos.

Comparando-se os resultados da composição química do licor negro das unidades brasileiras com os demais apresentados na Tabela 1, observa-se que o licor negro do Brasil apresenta um número Kappa menor, uma elevada concentração de cloro e de sódio e uma baixa concentração de enxofre.

O baixo valor do número Kappa é uma característica da madeira do tipo “hardwood”, enquanto, as altas concentrações do íon sódio, segundo Zaman e Fricke (1), são o principal fator para a definição das propriedades reológicas do licor. Sabe-se da literatura, Zaman e Fricke (1), que os íons sódio são os responsáveis pela quebra das moléculas de lignina e, por consequente, pela diminuição da sua massa molar em soluções aquosas. Quanto aos resultados da massa molar da lignina, conclui-se que os valores obtidos para o licor de eucalipto da espécie *Eucalyptus grandis* são menores que os licores de pinho. O baixo valor da massa molar da lignina proveniente do eucalipto é explicado pela fácil deslignificação deste tipo de madeira e pelo alto teor de sódio presente no licor.

Quanto à razão de orgânico/inorgânico de 1,94 para o licor de *Eucalyptus grandis*, verifica-se que esta razão é superior ao licor negro proveniente das madeiras de pinho (1,33), o mesmo acontecendo para a concentração de lignina presente no licor (Tabela 2). Este elevado percentual de matéria orgânica no licor negro de eucalipto pode ser explicado, não só pelo baixo valor do número Kappa, mas, também, pelas diferenças estruturais da madeira do tipo “hardwood” e a do tipo “softwood”. De acordo com Mac Donald e Franklin (11), a madeira “hardwood” deslignifica-se mais facilmente durante o seu cozimento. Isto se deve à sua estrutura interna, a qual apresenta:

(i) um maior número de vasos abertos, os quais vêm facilitar a penetração e o fluxo de licor de cozimento no interior dos cavacos de madeira na etapa de polpação, Britt (12). Ressalta-se que, na madeira do tipo “softwood”, estes vasos encontram-se resinados e obstruídos, dificultando a penetração do licor de cozimento no interior dos cavacos para a retirada da lignina;

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

Conclusão

Com base na composição química e na concentração e na massa molar de lignina presente no licor, conclui-se que o licor negro de eucalipto das indústrias brasileiras difere, principalmente, dos licores negros provenientes do pinho, por possuir teores mais elevados de sódio, potássio, cloro e menor massa molar de lignina. Tais resultados subsidiarão à otimização da etapa de recuperação, na busca de novas técnicas de concentração e queima do licor de eucalipto.

Agradecimentos

Os autores agradecem os órgãos de fomento à pesquisa brasileira (FAPEMIG, Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais e CNPq, Conselho Nacional de Pesquisa) pelo suporte financeiro e a aluna de iniciação científica Suzana Chaves Kupidlowski e ao professor Fernando Carazza, pela disponibilidade de material e de dados técnicos relevantes.

Referências

1. Zaman, A.A. e Fricke, A.L.. "Effects of Pulping Conditions and Black Liquor on Viscosity of Softwood Kraft Black Liquors: Predictive Models", *Tappi Journal*, vol.78, num.10, pp.107-118. (1995)
2. Kaila, J. e Polowski, S. "State of the Art Trends in Black Liquor Evaporator and Concentrator Technology", *Anais do 30º Congresso Anual Brasileiro de Celulose e Papel*, pp.675-684, São Paulo (1997)
3. Roberts, J.E., Khan S.A. e Spontak R.J. "Controlled Black Liquor Viscosity Reduction Through Salting-in", *AIChE Journal*, vol.42, num.8, pp.2319 (1996)
4. Cardoso, M. "Análise da Unidade de Recuperação do Licor Negro de Eucalipto no Processo "Kraft", Avaliando Alternativas de Processamento", Tese de Doutorado do Departamento de Sistemas Químicos e Informática da Faculdade de Engenharia Química - FEQ da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, (1998)
5. Kupidlowski, S.C., Cardoso, M., Passos, M.L.A. e Carazza, F. "Characterization of Eucalyptus Kraft Black Liquor", *Proceedings of the Fifth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and their Wood Components*, Curitiba, pp.76-84 (1997)
6. TAPPI, norma técnica T625 cm-85, "Analysis of Soda and Sulfate Black Liquor," 1990.
7. Kim, H., Hill, M.K. e Fricke, A.L.. "Preparation of Kraft Lignin from Black Liquor", *Tappi Journal*, vol.70, num.12, pp.112-116 (1987)
8. Moraes, S.A.L. "Contribuição ao Estudo Químico de Ligninas de Eucalyptus Grandis", Tese de Doutorado do Departamento de Química - ICEX da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG (1987)
9. Schmidl, W., Dong, D. E Fricke, A.L. "Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Kraft Lignins," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol.197, pp.21-30 (1990)
10. Whitty, K., Backman R., Forssén, M., Hupa, M., Rainio, J. e Sorvari, V. "Liquor to Liquor Differences in Combustion and Gasification Processes: Pyrolysis Behaviour and Char Reactivity," *Journal of Pulp and Paper Science*, vol.23, num.3, pp.J119-J127 (1997)
11. Macdonald, R.G. e Franklin, J.N. "The Pulping of Wood," in *Pulp and Paper Manufacture*, 2 ed., vol.1, McGraw-Hill, New York (1969)
12. Britt, K.W., *Handbook of Pulp and Paper Technology*, pp.1-537, Van Nostrand Reinhold, New York, (1964)