

**QUANTIFICAÇÃO DE METANOL CELULÓSICO OBTIDO A PARTIR DE LICOR  
NEGRO DE PROCESSOS KRAFT DE POLPAÇÃO**

**Livia Paula Silva Palmeiras Vasconcellos<sup>1\*</sup>, Francides Gomes da Silva Júnior<sup>2</sup>,  
Oscar Bahia Filho<sup>3</sup>**

<sup>1\*</sup> Mestranda em Recursos Florestais, Departamento de Ciências Florestais da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo – Caixa Postal 9 – Brasil -Piracicaba, SP – 13400-970 – e-mail: palmeiras@usp.br

<sup>2</sup> Professor do Departamento de Ciências Florestais da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo – Caixa Postal 9 – Piracicaba, SP – 13400-970 – e-mail: fjr@usp.br

<sup>3</sup>TQW Consultoria  
e- mail: palmeiras@usp.br

## **SUMÁRIO**

O metanol é o principal composto orgânico volátil 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.

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. Este trabalho teve como finalidade quantificar o metanol presente nos licores negros industriais provenientes de processo de polpação kraft convencional de fábricas brasileiras de celulose e papel. Para a quantificação desse álcool um método analítico foi otimizado e validado. Realizou-se ainda, 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: Licor Negro, Metanol, Polpação kraft

## **SUMMARY**

Methanol is the main volatile organic compound 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.

Similarly to reduced sulfur compounds, the formation of methanol occurs during alkaline pulping in digesters but its potential for recovery is unknown. This work aimed at quantifying the methanol present in industrial black liquor from conventional kraft pulping process of 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: Black Liquor, Methanol, Kraft cooking

## INTRODUÇÃO

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 brasileiras 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 brasileiras de celulose e papel.

Nas indústrias brasileiras de polpa celulósica, 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 brasileiras de celulose e papel com foco em biorrefinaria.

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 [1]. A quantidade desse álcool no licor negro é influenciada pelas condições de polpação como tempo, temperatura e número kappa e também pelo tipo de espécie [2]. 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 [1].

Métodos de quantificação de compostos voláteis como o metanol baseiam-se na técnica de cromatografia gasosa em sistema *head space*. Esta técnica representou um ganho em relação às técnicas de extração até então utilizadas para a análise do metanol em licor negro, uma vez que permitiu que esse licor fosse avaliado em sua forma complexa, sem que fosse necessária alguma preparação com reagentes químicos [2].

A técnica de cromatografia gasosa em sistema *head space* (HSGC- head space gas chromatography) baseia-se no princípio de equilíbrio termodinâmico líquido-vapor estabelecido em uma amostra líquida confinada em um frasco sob efeito de temperatura e tempo. A concentração do composto de interesse na fase gasosa é representativa em relação à concentração presente na amostra original (fase líquida). 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. Por isso, para a quantificação do metanol em licor negro kraft de indústrias brasileiras de polpa celulósica foi otimizado e validado método analítico empregando a técnica de cromatografia gasosa em sistema de extração *head space*. Foi realizado ainda estudo da formação do metanol em licor negro durante a polpação das espécies do híbrido de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda*, comumente utilizadas por indústrias brasileiras de celulose e papel.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Material

Para a otimização e validação do método analítico de quantificação de metanol em licor negro foi utilizado metanol (Merck – HPLC High Performance Liquid Chromatography), cloreto de sódio (SYNTH) e amostra de licor negro industrial; a solução padrão de metanol foi preparada em solução salina 15 % de cloreto de sódio; para o estudo da formação do metanol na polpação alcalina foram utilizados licores negros coletados em intervalos de 20 minutos durante cozimentos kraft laboratoriais das espécies do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda*; e, para a quantificação e verificação do potencial do metanol em licor negros industriais foram utilizados licores negros cedidos por 4 unidades industriais brasileiras de celulose e papel também provenientes das espécies do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda*.

## Métodos

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*. Os componentes voláteis foram separados em coluna capilar J & W 624 de 60 m x 0,250 mm x 1,4 µm. 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.

Para a otimização de método de determinação de metanol via sistema *head space* foi verificado a influência 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*. A técnica 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 tempo e temperatura determinados. 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 foram avaliados pelos critérios sugeridos por [3].

Para o estudo de formação do metanol durante a polpação alcalina, foi realizada a caracterização das madeiras das espécies do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda* quanto a densidade básica ((FOELKEL, BRASIL, BARRICHELO, 1972), 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:  $H (\%) = 100 - (\text{teor de lignina} + \text{teor de extrativos totais})$ . Os licores provenientes do processo de polpação kraft convencional para obtenção de polpa celulósicas com número kappa (Tappi T-236 cm – 85) de  $17 \pm 2$  para a espécie de eucalipto e de  $80 \pm 2$  para a espécie de pinus; tanto nos licores dos cozimentos laboratoriais quanto nos licores industriais foram realizadas também as análises de metanol (de acordo com o método validado), teor de matéria orgânica (TAPPI Methods T - 625 cm – 85) e lignina dissolvida em todos os licores coletados nos cozimentos.

A análise de lignina dissolvida consiste na diluição da amostra de licor negro (1000 vezes) seguida da leitura da absorbância dessa amostra diluída em aparelho espectrofotômetro UV, em comprimento de onda de 280 nm; a quantidade de lignina dissolvida é expressa em g L<sup>-1</sup> pela expressão:  $Lignina (g L^{-1}) = 0,043 \times abs(280 \text{ nm}) \times 1000$ .

Os resultados obtidos na otimização do método e no estudo de formação do metanol durante a polpação alcalina foram avaliados pelo teste de variância ( $p \leq 0,001$ ) e quando observada diferença estatística foi realizado teste de regressão linear.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

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 temperaturas 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.

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  $110^\circ\text{C}$ . Influência similar entre variável temperatura e a volatilização de metanol foi verificada por [2].

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.

À temperatura de  $75^\circ\text{C}$  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  $90^\circ\text{C}$ , 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  $110^\circ\text{C}$  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. 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  $110^\circ\text{C}$  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  $110^\circ\text{C}$  e 15 minutos de extração, sem interferência do efeito de co-injeção e pelo menor tempo de extração.

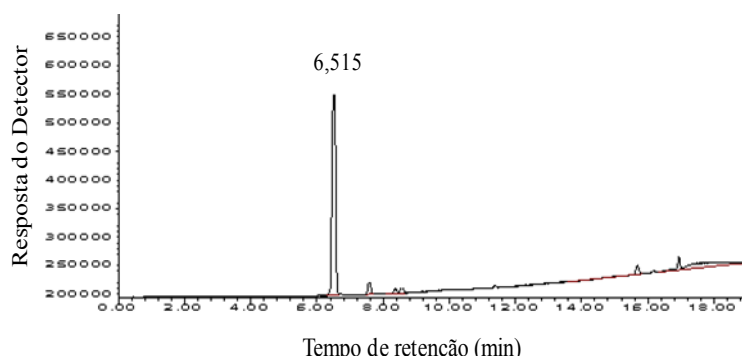
A linearidade do método foi verificada pelo teste de regressão linear entre a área dos picos de metanol e respectivas concentrações relativas a cada nível. A regressão foi realizada após análise de variância dos dados, a qual mostrou diferença significativa entre os mesmos ( $p$  valor  $< 0,001$ ).

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 [3]. A figura 1 mostra um cromatograma típico da amostra de licor negro industrial obtido no teste da precisão (repetibilidade e precisão intermediária).



**Figura 1. cromatograma da amostra de licor negro industrial utilizada no teste da precisão.**

Analisando os valores de recuperação para os três níveis de fortificação na tabela 1 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 [3] 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 1. 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. 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.

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.

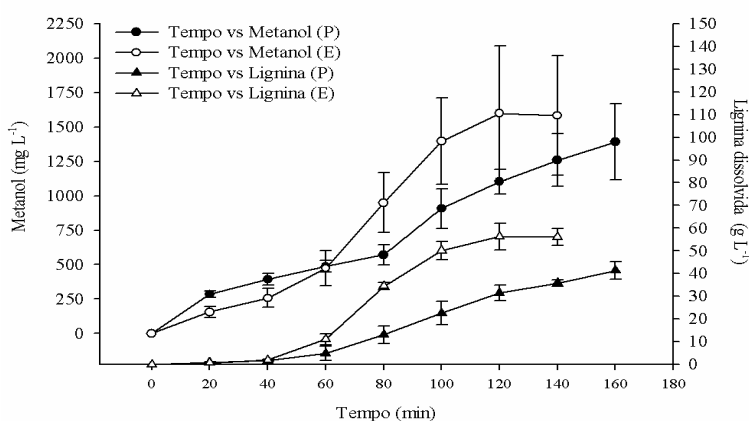
O método otimizado e validado neste estudo mostrou-se reproduzível também para as amostras de condensado. Em amostra de condensado provenientes da alimentação torre de destilação de indústria brasileira que separam o metanol para queimar em caldeira de força foram encontrados concentração de metanol de 3999 mg L<sup>-1</sup> ; já em amostra após a torre de destilação foram encontradas baixa concentração de metanol, 29 mg L<sup>-1</sup>.

No estudo de formação do metanol, a caracterização das madeiras de *Pinus taeda* e do híbrido de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* utilizadas quanto à densidade básica e composição química mostrou que as mesmas podem ser consideradas típicas de plantios brasileiros dessas espécies pela consonância entre os resultados que foram determinados e os descritos em literatura. A densidade da madeira de *Pinus taeda* foi de 0,405 g cm<sup>-3</sup> e do híbrido de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* foi de 0,431 g cm<sup>-3</sup>. A composição química dos materiais está apresentada na tabela 2.

**Tabela 2. composição química das madeiras de *Pinus taeda*, do híbrido de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* e desvio padrão relativo**

| Componentes Químicos  | <i>Eucalyptus grandis x 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       |

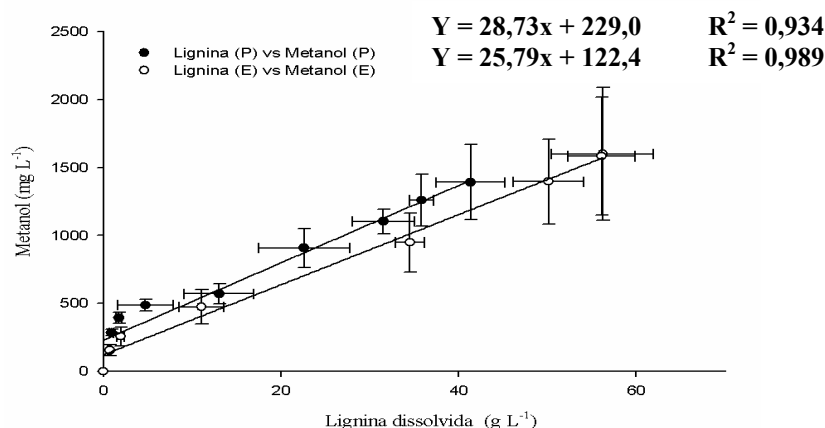
Na formação e no comportamento do metanol, a influência das condições de polpação alcalina parece estar associada à deslignificação durante o cozimento. Isso porque a composição química do licor negro varia com as espécies de madeira e com a taxa de deslignificação [4]. Nos licores dos cozimentos laboratoriais foi traçado o perfil do metanol e da lignina dissolvida durante os cozimentos; observou-se 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* (figura 2).



**Figura 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**

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.



**Figura 3. 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.**

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. 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.

Quando avaliada a quantidade de metanol nos licores industriais, verificou-se que 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.

**Tabela 3. 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>**

Verifica-se na tabela 3 que a intensa deslignificação, durante o cozimento kraft determinou a maior formação de metanol nos licor negro industriais. 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.

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 fábricas, 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.

### Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que a condição experimental de *head space* de temperatura de 110° 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 fábricas de polpa celulósica. Permitem concluir também 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; e, 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

- 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*, (IPST Technical Paper Series, 788), 18p. (1999).
- 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*, (IPST Technical Paper Series, 682), 21p. (1997).
- Horwitz, W. – Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. *Analytical Chemistry*, volume 54, (n.1), p. 67A-76A, (1982).
- 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, volume 37, (n. 84): p. 405-413, (2009).