

## **Obtenção e Caracterização de Lignina Kraft Utilizando Resíduos Industriais**

*Obtaining And Characterizing Kraft Lignin Using Industrial*

*Obtención Y Caracterización De Lignina Kraft A Partir De Residuos Industriales*

### **Erickson Alex de Lima**

Professor Mestre, UNIFATEB, Brasil

Erickson.lima@unifateb.edu.br

### **Murilo Pereira Moises**

Professor Doutor, UTFPR, Brasil.

murilomoises@utfpr.edu.br

### **Rodrigo Lima**

Professor Doutor, UNIFATEB, Brasil.

ictcc@unifateb.edu.br

### **Kelly Cristiane Iarosz**

Professora Doutora, UNIFATEB, Brasil.

exatas@unifateb.edu.br

### **Fabricio Maestá Bezerra**

Professor Doutor, UTFPR, Brasil.

fabriciom@utfpr.edu.br

**RESUMO**

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de lignina *Kraft* proveniente do licor negro de uma indústria de celulose. Foi coletado o licor negro e realizadas as caracterizações físico-químicas, após estas análises, foi realizada a precipitação ácida com ácido reciclado (ARA), proveniente de baterias de automóveis e, com ácido padrão analítico (APA), para então obter a lignina *Kraft*. A caracterização da lignina, foi composta pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por energia dispersiva (EDS), difração de raio-X (DRX), espalhamento de luz dinâmico (DLS) e potencial Zeta. As análises morfológicas mostraram estruturas irregulares com variados formatos como placas e estruturas esféricas, já com os resultados de DRX pôde-se determinar as fases presentes na estrutura das amostras. Em relação ao DLS, foi possível observar que ocorre a variação dos tamanhos médios ao longo do processo de filtração e centrifugação, devido ao processo de aglutinação destas amostras no processo de separação de fases, e com potencial Zeta foi possível observar que os valores obtidos estão similares aos encontrados em outros estudos. A análise de FTIR, exibiu características das ligações químicas de lignina *Kraft* indicando que foi possível a obtenção desta e que mostram que a utilização do ácido reciclável é viável para o processo, assim assegurando a retirada de dois resíduos que seriam prejudiciais ao ambiente, como o licor negro e o ácido de bateria.

**PALAVRAS-CHAVE:** Licor Negro, Lignina, Resíduos Industriais

**ABSTRACT**

*The objective of this work was to obtain and characterize Kraft lignin from the black liquor of a cellulose industry. The black liquor was collected and the physical-chemical characterizations were carried out, after these analyses, acid precipitation was carried out with recycled acid (ARA), from car batteries, and with analytical standard acid (APA), to then obtain Kraft lignin. The characterization of the lignin was composed by the analysis of spectroscopy in the infrared region with Fourier transform (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (DRX), dynamic light (DLS) and Zeta potential. Morphological analyzes showed irregular structures with different formats, such as plaques and spherical structures. With the results of XRD, it was possible to determine the phases present in the structure of the samples. Regarding the DLS, it was possible to observe that there is a variation in the average sizes throughout the filtration and centrifugation process, due to the agglutination process of these samples in the phase separation process, and with Zeta potential it was possible to observe that the values obtained are similar to those found in other studies. The FTIR analysis showed characteristics of the chemical bonds of Kraft lignin, indicating that it was possible to obtain this and that show that the use of recyclable acid is feasible for the process, thus ensuring the removal of two residues that would be harmful to the environment, such as black liquor and battery acid.*

**KEY-WORDS:** Black Liquor, Lignin, Industrial Waste

**RESUMEN**

*El objetivo de este trabajo fue obtener y caracterizar la lignina Kraft a partir del licor negro de una industria de celulosa. Se recolectó el licor negro y se realizaron las caracterizaciones físico-químicas, luego de estos análisis se realizó la precipitación ácida con ácido reciclado (ARA), proveniente de baterías de automóviles, y con ácido estándar analítico (APA), para luego obtener la lignina Kraft. La caracterización de la lignina estuvo compuesta por el análisis de espectroscopia en la región infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido (SEM) con espectroscopia de dispersión de energía (EDS), difracción de rayos X (DRX), Dispersión dinámica de la luz (DLS) y potencial Zeta. Los análisis morfológicos mostraron estructuras irregulares con diferentes formatos, como placas y estructuras esféricas, con los resultados de DRX fue posible determinar las fases presentes en la estructura de las muestras. En cuanto a la DLS, se pudo observar que existe una variación en los tamaños promedio a lo largo del proceso de filtración y centrifugación, debido al proceso de aglutinación de estas muestras en el proceso de separación de fases, y con el potencial Zeta se pudo observar que los valores obtenidos son similares a los encontrados en otros estudios. Las análisis FTIR mostraron características de los enlaces químicos de la lignina Kraft, indicando que fue posible obtener esta y que demuestran que el uso de ácido reciclable es factible para el proceso, asegurando así la remoción de dos residuos que serían perjudiciales para el medio ambiente, como licor negro y ácido de batería.*

**PALABRAS CLAVE:** Licor Negro, Lignina, Resíduos Industriales

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, devido ao desenvolvimento industrial, os recursos naturais estão sendo cada vez mais consumidos e a preocupação da sua renovação cresce a cada ano. Esse consumo aumentou desde uma simples residência, mercados ou padarias até em grandes indústrias, como é o caso da indústria de papel e celulose devido ao elevado grau de consumo de papel pela população (SOUZA, 2008).

O papel e a celulose são obtidos através do processo denominado *Kraft*. Neste processo, inicialmente a madeira para uso é obtida por meio de florestas replantadas, tanto o eucalipto, quanto o pinus. Assim, a mesma é cortada e levada por caminhões para a indústria. Na indústria, após a madeira ser recepcionada em local apropriado, ela é serrada, lavada, descascada e picada em pequenos pedaços, denominados de cavacos, para facilitar o cozimento no digestor (CARVALHO, 2014).

No digestor, a madeira é cozida em um processo contínuo ou em batelada, promovendo a deslignificação da madeira e gerando a polpa celulósica, em seguida é lavada e depurada para remover as impurezas, retirando o excesso de licor negro de cozimento, e o enviando para a evaporação (SOUZA, 2014). Já a polpa celulósica segue para o processo de branqueamento, para adição de químicos de processo e remoção do licor negro presente na polpa, após isto, a polpa é enviada para as torres de estocagem, aguardando para ser transformada em celulose de mercado ou papel (ALBERTI, 2014)

Devido ao processo *Kraft*, seja pelos produtos ou subprodutos gerados ao longo deste, existe a necessidade da realização de pesquisas e desenvolvimento de tecnologias que busquem, por sua vez, otimizar os processos de obtenção dos subprodutos presentes neste processo industrial. Esse avanço frisa a melhora da destinação destes produtos, permitindo a produção de novos produtos, agregando valor ao resíduo produzido. Além disso, existe a necessidade de cuidar melhor dos recursos, sem ocasionar uma diminuição no consumo das indústrias, sendo uma das alternativas deste processo o tratamento do licor negro *Kraft* (SOUZA, 2019).

Tem-se então, uma grande oportunidade e um grande desafio, que é explorar o potencial desse recurso renovável. No entanto, dentro deste processo pode-se destacar que a utilização da lignina para geração de energia deixa de ser uma alternativa, devido à alta funcionalidade que esta macromolécula apresenta. Assim sendo, com a alta demanda do aumento do consumo de energia nos próximos anos, bem como a necessidade de promover aplicações alternativas à resíduos e coprodutos, faz-se necessário uma maior conscientização na obtenção de produtos e insumos biodegradáveis. Dessa forma, deve-se focar em materiais de origem vegetal, como a lignina, e emprega-la na produção de novos produtos com alta tecnologia e agregando valor (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014).

No presente estudo buscou-se analisar quais seriam as principais vantagens que possam ocorrer por meio do licor negro de processo, bem como a utilização de lignina para diversos usos. Para tanto, a utilização da lignina *Kraft* para uso comercial poderá proporcionar maior economia e com uma melhor eficiência dos parâmetros característicos dos equipamentos industriais, para que se tenha uma maior produção de celulose no processo *Kraft*.

No decorrer do desta pesquisa, buscou-se analisar e averiguar o processo de precipitação ácida, utilizando os ácidos APA e ARA para obtenção da lignina *Kraft* oriunda do licor negro de processo de obtenção de celulose e papel, com a finalidade de caracterizar as

amostras de lignina obtidos em forma de pó. Desta maneira a utilização da lignina *Kraft* para uso comercial, poderá proporcionar um processo mais econômico e com uma melhor eficiência dos parâmetros característicos dos equipamentos industriais, para que se tenha uma maior produção de celulose no processo *Kraft*.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é caracterizar o licor negro *Kraft* de *Eucalyptus grandis* para obtenção da lignina *Kraft*. Para que este objetivo seja alcançado deve-se: avaliar o licor negro gerado no processo de fabricação de celulose *Kraft*; identificar sua composição química; realizar a acidificação do licor negro com ácido *in natura* ou padrão analítico e com ácido reciclado para a obtenção de lignina *Kraft*; quantificar o rendimento da lignina após o processo de acidificação, verificando o efeito da variação do pH no processo de acidificação do licor negro *Kraft* e, por fim com o material obtido analisar a estrutura elementar e caracterização da lignina *Kraft* após os processos de acidificação.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Ao longo dos últimos anos o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), definiu inúmeras resoluções para gerenciamento de resíduos, tal fato, está relacionado ao descarte e manejo sustentável de resíduos sólidos conforme a Resolução 313/2002. Resíduos sólidos podem ser definidos como: todas as substâncias prejudiciais ao meio ambiente que não podem ser descartados sem que haja um prévio tratamento adequado para os mesmos, podendo ser eles em estado sólido, líquido e gasoso (CONAMA, 2002). Tem-se vários exemplos de resíduos sólidos que são gerados pelas mais diversas empresas, neste caso iremos tratar, o ácido sulfúrico, presente em baterias chumbo-ácido, que apresentam alto poder de contaminação, mas que podem ser inseridos em outros processos, com uma perspectiva de economia circular e aproveitamento de resíduos como matéria-prima. Neste caso, a utilização do resíduo será no processo de celulose e papel.

O gerenciamento dos resíduos da produção de celulose e papel é uma questão importante tanto para o meio ambiente quanto para a sustentabilidade da própria empresa. Dia após dia, esta questão vem sendo discutida com grande relevância na gestão de empresas do ramo. A indústria de papel e celulose pode gerar impactos potenciais elevados à fauna e a flora nas regiões próximas as plantas fabris, isso faz com que empresas e órgãos ambientais adotem medidas de conservação do uso das matérias-primas, geração de energia, e assim, utilizem tecnologias para controle de emissões hídricas e atmosféricas cada vez mais sofisticadas, visando evitar incidentes e acidentes, que possam ter consequências severas ao meio ambiente e as pessoas (SOUZA, 2008).

A estrutura da madeira, a qual é considerada um material quimicamente heterogêneo, sendo composta por uma matriz polimérica de distintos compostos químicos (KOLLMANN, 1959). De acordo com Sarto e Sansigolo (2010), os principais componentes da madeira são: celulose, lignina, hemicelulose, extrativos e compostos inorgânicos ou (cinzas), os quais são classificados em componentes macromoleculares e de baixa massa molecular. Uma das funções da lignina nas plantas é a mantê-las de pé, fazendo que se tenha sustentação estrutural, assim,

proporciona uma maior resistência mecânica e elasticidade na madeira, pois a lignina é uma molécula muito grande, com estrutura tridimensional e de natureza polimérica (DIAS, 2014).

Segundo Fengel e Wegener (1989), a lignina, tem uma cadeia carbônica complexa, é composta por unidades: fenil, propano, C, O e H, a mesma possui uma cadeia ramificada, a lignina é amorfa. De acordo Llevot (2015), o processo de degradação da lignina *Kraft* gera uma vasta gama de produtos químicos tais como fenóis, cresol, catecóis, além de produtos como vanilina, siringaldeído, coniferaldeído, ácido vanílico, ácido ferúlico através de etapas de oxidação.

Para Watkins (2014), pelo fato da lignina ser considerada como uma matéria-prima natural e renovável, bem como baixo custo de obtenção, a mesma pode ser aplicada em qualquer produto atualmente oriundo de substâncias. De acordo com Wang (2009), a lignina consiste em um material orgânico que pode ser amplamente aplicável em diversos tipos de indústrias de compostos poliméricos devido a suas propriedades físicas e químicas.

O processo de fabricação de celulose e papel consiste em realizar a remoção da celulose presente na estrutura da madeira, separando a mesma dos demais componentes tais como a lignina, por meio de processos de polpação alcalina (SOUZA, 2019). As ligninas são processadas em grande quantidade, em todo o mundo, por indústrias de papel e celulose na forma de subprodutos (MONTEBELLO; BACHA, 2011). Pois a celulose é o produto desejado no processamento, com isso, esse resíduo, tem um alto valor quantitativo em relação ao montante da produção brasileira de celulose e papel (BES, 2015).

Quando obtida a lignina, através do processo de fabricação *Kraft*, a mesma fica presente no licor negro, podendo ser utilizada como fonte geradora de energia através da queima em caldeiras de recuperação química. No entanto, a indústria de papel e celulose de forma geral, não consegue consumir todo o licor negro, uma das opções seria seu emprego em outras aplicações (DIAS, 2014).

Ao longo dos anos, pesquisadores vem realizando experimentos na lignina presente no licor negro com o intuito de promover diversas aplicações. Desta forma, começa-se a ter conhecimento das propriedades físico-químicas da lignina, sendo um líquido complexo e com abundância no planeta, essas pesquisas tem a finalidade de dar destino ao excesso da produção industrial e de tal forma amortizar os impactos ambientais (POTRICH, 2014).

De tal forma na contemporaneidade, as empresas têm um grande interesse em valorizar a lignina *Kraft* de eucalipto e de pinus, pois existem muitas pesquisas e estudos de grande importância para a aplicação da lignina *Kraft* em diversos setores da indústria como mostram os estudos de Dias (2014).

De acordo com Al-Kaabi et al. (2018), o licor negro é constituído de cerca de 10% a 50% de lignina em massa na suspensão. Ao ano são produzidas cerca de 50 milhões de toneladas de lignina pela indústria de papel e celulose (ADDEPALLY et al., 2019). E de todo o montante de lignina gerado, apenas cerca de 5% está sendo empregada na fabricação de produtos de alto valor agregado, tais como aditivos para adsorção de íons metálicos, compósitos metálicos, surfactantes, dispersantes e ligantes (OLIVEIRA et al., 2017). Sendo que o restante, 95% deste coproduto são queimados em caldeiras para produzir energia para alimentar a própria indústria que o gerou (SANTOS, RODRIGUES e MENDONÇA, 2018).

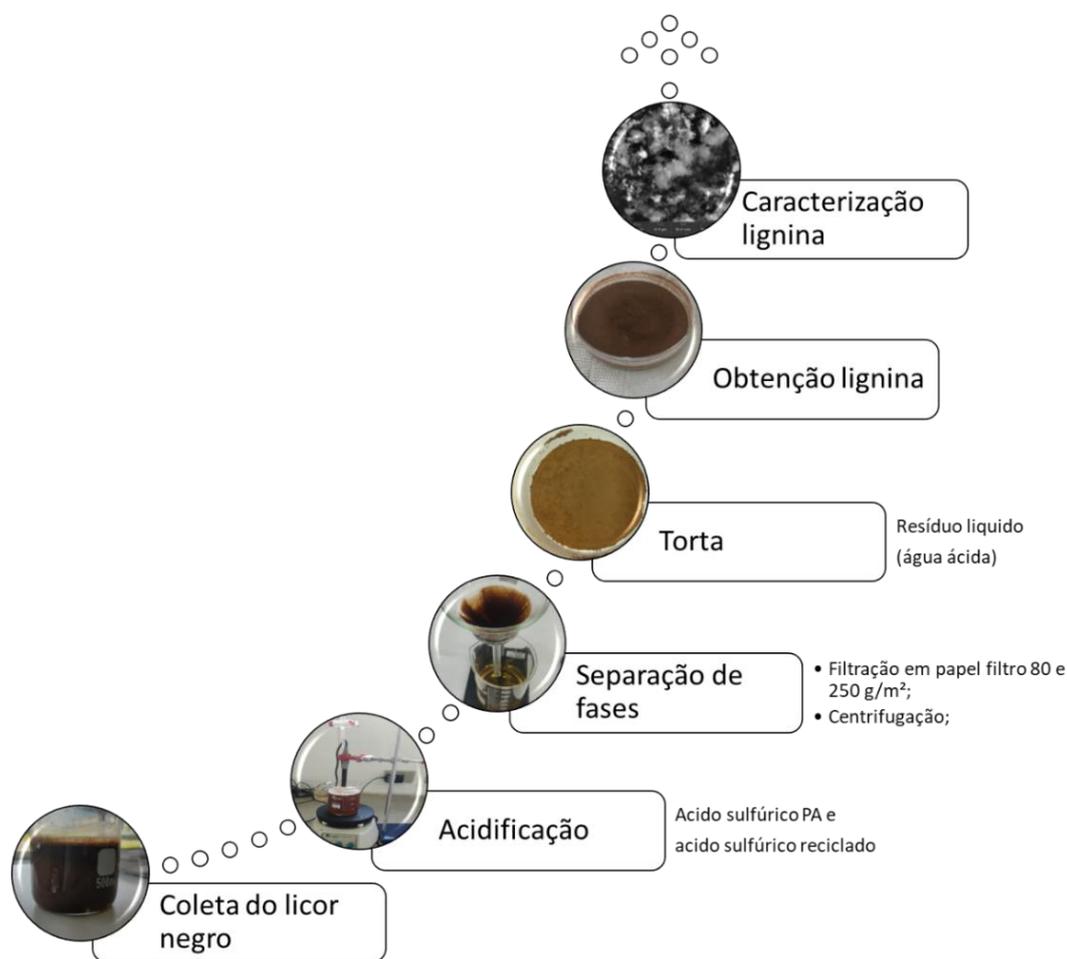
Como mencionado por Jorge (2018), a lignina é uma alternativa muito vantajosa para combinar compostos que possuem propriedades que podem melhorar ainda mais os materiais feitos de celulose e outros polímeros e bio-polímeros. A responsabilidade das biorefinarias

presentes na indústria de celulose é descobrir novas e criativas formas de usar a valiosa matéria-prima, a madeira, ao mesmo tempo em que gerencia os negócios de polpa e subprodutos existentes da forma mais eficiente possível.

#### 4 METODOLOGIA

O fluxograma ilustrado na Figura 1 mostra a metodologia aplicada na execução deste trabalho. O licor negro foi coletado em uma empresa de celulose e papel na região dos Campos Gerais no Paraná, sendo que o mesmo foi oriundo do cozimento de cavacos *Eucalyptus grandis*, para a produção de celulose de eucalipto branqueada. Este licor tem a concentração de  $15,25 \pm 0,0160\%$ , pois os licores provem da saída do digestor contínuo. Sendo que nesse processo foram coletados 20 litros de licor negro para a realização do presente estudo.

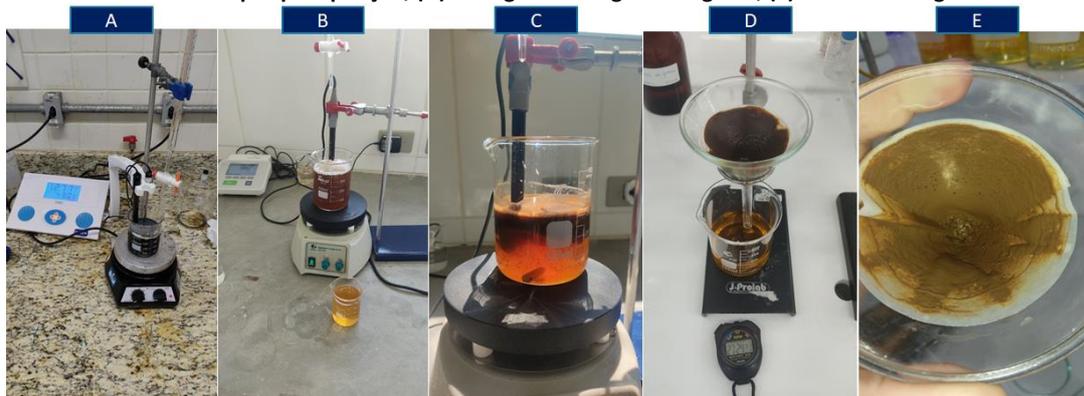
Figura 1 - Fluxograma das etapas desenvolvidas no presente trabalho



Fonte: Os autores, 2023

Para a realização da precipitação do licor negro, baseou-se na metodologia descrita por Silva (2014) e Lopes (2018), sendo feito a recuperação da lignina existente no licor negro por meio da acidificação do meio aquoso, assim obtendo-se a lignina *Kraft* precipitada, como pode ser visto na Figura 2.

**Figura 2 - Etapas de obtenção da lignina Kraft (A) Licor negro Kraft, (B) Lignina durante a acidificação, (C) Lignina obtida após precipitação, (D) Filtragem e lavagem da lignina, (E) Retirada da lignina.**



Fonte: Os autores, 2023

Para que este processo funcione com uma maior eficiência, é de suma importância rastrear a distribuição da precipitação de lignina, começando com o ajuste do pH, para obter a quantidade ideal de precipitação. Portanto, uma faixa de pH de 2,0 foi escolhida como a condição ideal para a recuperação da lignina presente no licor negro, essa escolha foi feita levando em consideração os estudos de Andrade (2010), que mostram que a recuperação da lignina é maior quando o pH atinge 2, pois são formados fragmentos grandes e complexos, que são retidos de forma mais eficiente no sistema de filtração. Nesta faixa de pH, a pureza também é maior devido à menor proporção de materiais inorgânicos e carboidratos.

Outro fator importante, consiste em aquecer o licor negro a aproximadamente 60°C antes de iniciar a etapa de precipitação, este aquecimento facilita a coagulação e, portanto, a etapa de filtração subsequente. Após o aquecimento, foi utilizado o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) diluído a uma concentração de 20% (v/v) e comparado com o ácido reciclado para que houvesse a precipitação.

Ao iniciar o processo foi colocado o licor negro em um béquer de 1000 mL, sob agitação e aquecimento e deixado um eletrodo de pH para monitorar as variações de pH ao longo do processo. O ácido sulfúrico foi adicionado a cada 1 mL verificado o processo de mistura e anotado os valores da variação do pH. A mistura foi mantida sob agitação constante, durante todo o experimento. O procedimento foi realizado em triplicata.

A precipitação foi realizada utilizando 300 mL de licor negro com a adição de 43 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> PA, e 106 mL de ácido reciclado para a obtenção do valor final de pH 2, conforme Lopes (2018), foi necessário 44,6 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Como o ajuste do pH favorece as reações de neutralização e condensação das cargas, os cromóforos (quinonas, ácidos carboxílicos, etc.) presentes na solução são removidos e a solução apresenta um aspecto coloidal marrom mais claro, indicando a precipitação da lignina intermediária.

A lignina *Kraft* de cada precipitação foi transferida do béquer para um funil de Büchner com papel de filtro para as etapas de filtração e lavagem. Ao se realizar a lavagem da lignina com um litro de água destilada quente, os poluentes orgânicos e os sais inorgânicos contidos no licor negro são removidos.

Após filtração a vácuo e a lavagem com água destilada quente, a fase sólida (lignina) é separada da fase líquida (resíduos). A lignina *Kraft* foi então armazenada em recipientes de vidro e uma parte do material foi submetida à caracterização proposta para o presente estudo.

Inicialmente realizou-se uma análise química do licor negro e em seguida fez-se as análises dos pós de ligninas. Sendo que, os mesmos foram obtidos por meio da precipitação ácida. Estes foram caracterizados utilizando as seguintes análises: difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia por energia dispersiva e tamanho de partícula foi realizado por Espalhamento de Luz Dinâmico, potencial Zeta, e a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

O licor negro total obtido apresentou o pH de  $13,12 \pm 0,0200$  e condutividade  $66,02 \pm 0,0400$  miliSiemens/cm. A densidade média do licor negro obtida foi de  $1,064 \pm 0,0040$  g/cm<sup>3</sup> para 10 mL da amostra. Observou-se que no licor coletado para cada 10 mL de licor negro há  $9,0174 \pm 0,0030$  g de água e  $1,6226 \pm 0,0030$  g de sólidos (inorgânicos e orgânicos). No estudo de Lopes (2018), para cada 10 mL de licor o teor de sólidos foi de 1,4791 g.

Desta forma, para a obtenção da lignina *Kraft* no presente trabalho, pode-se considerar a seguinte informação, para cada 300 mL de licor, obteve-se  $319,20 \pm 0,0022$  g de licor negro, assim nesta proporção considerando o teor de sólidos de  $15,25 \pm 0,0016$  % presentes no licor negro obteve-se  $48,6870 \pm 0,0051$  g de (inorgânicos e orgânicos).

O rendimento médio no processo de recuperação da lignina *Kraft*, presente no licor negro coletado, pode ser observado na Tabela 1. De acordo com Andrade (2010), os valores obtidos no presente estudo, estão de acordo com os valores praticados em unidades industriais.

Tabela 1 - Valores finais da massa de lignina em função do volume de licor

Nome amostra	ARA pH 2 P250	ARA pH 2 C	APA pH 2 P250	APA pH 2 C
Soma em (g)	43,2000	43,4500	44,8900	44,8500
Média em (g)	14,4000	14,4800	14,9600	14,9500
Desvio Padrão $\sigma$ ( $\pm$ )	0,2623	0,2850	0,0208	0,0651
Rendimento Médio (%)	29,58	29,76	30,74	30,71
Desvio Padrão $\sigma$ ( $\pm$ )	0,0054	0,0059	0,0004	0,0013
Massa x Volume ácido (%)	13,5800	13,6600	34,8000	34,7700
Desvio Padrão $\sigma$ ( $\pm$ )	0,0025	0,0027	0,0002	0,0006
Volume de ácido em (ml)	106,0000	106,0000	43,0000	43,0000

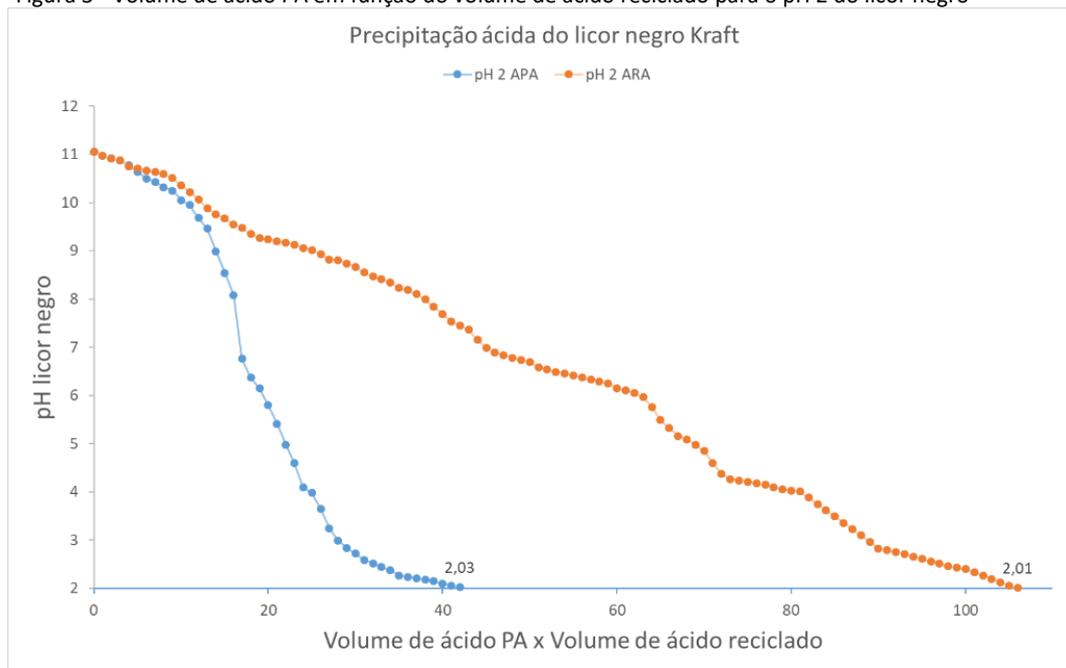
Fonte: Os autores, 2023

Para as amostras de ARA pH 2 centrifugado o rendimento foi em média de  $29,76 \pm 0,0059$ %, ou  $14,48 \pm 0,2850$  g. Já para as amostras de ácido sulfúrico padrão analítico, obteve-se um rendimento médio de  $30,74 \pm 0,0004$ % ou  $14,96 \pm 0,0208$ g para as amostras APA pH 2 P250. Estes foram os valores obtidos ao calcular a razão de substâncias orgânicas e inorgânicas em relação à fração total de sólidos do licor negro.

Na Figura 3 é demonstrada as relações entre o volume de ácido em função da alteração do pH da solução contendo licor negro, assim podemos observar que conforme foi-se adicionando ácido sulfúrico PA e ácido sulfúrico reciclado, o valor do pH foi sendo alterado, e ao logo do processo de acidificação, a lignina foi formando pequenos flocos e assim facilitando o processo de precipitação.

Foi anotado os valores de pH a cada mL dosado com agitação constante, após a adição de 43 mL de ácido, para a amostra APA e 106 mL de ácido sulfúrico reciclado para a amostra ARA, ambas para pH final  $2 \pm 0,0500$ , conforme a Figura 3.

Figura 3 - Volume de ácido PA em função do volume de ácido reciclado para o pH 2 do licor negro



Fonte: Os autores, 2023

Os rendimentos encontrados no presente trabalho são semelhantes aos propostos por Lopes (2018), que obteve 30,25% de precipitação de lignina a partir do licor negro de eucalipto, utilizando  $H_2SO_4$  na temperatura de 60°C em pH 2, e os resultados mostrados por Andrade (2010), o teor de lignina precipitado do licor negro de pinus variou de 30% a 50%, em diferentes faixas de pH.

As análises referentes ao diâmetro das partículas foram realizadas para as ligninas Kraft com ácido sulfúrico PA e reciclado, baseado no tamanho das partículas de ligninas obtidas através do DLS. Sendo que o maior tamanho médio das partículas foi de 2.747,67±562,88 nm para a amostra ARA pH 2 Centrifugado. Enquanto que o menor tamanho médio de partículas foi de 661,43±72,15 nm para a amostra ARA pH 2 P250. Os valores encontrados são similares aos mostrados por Pavaneli (2020)

Os valores medidos de potencial Zeta e o diâmetro das partículas em pH 2 para as ligninas produzidas estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Potencial Zeta da lignina

pH	Nome amostra	Média Potencial Zeta [mV]	Desvio Padrão $\sigma$ ( $\pm$ )	Média Diâmetro hidrodinâmico [nm]	Desvio Padrão $\sigma$ ( $\pm$ )
2,00	ARA pH 2 P250	-16,10	0,1000	661,43	72,15
2,00	ARA pH 2 C	-23,17	1,2741	2.747,67	562,88
2,00	APA pH 2 P250	-20,37	0,6807	1.558,13	293,85
2,00	APA pH 2 C	-25,07	0,0577	1.269,00	60,85

Fonte: Os autores, 2023

Os valores obtidos e indicados na Tabela 2, demonstram que o sistema possui estabilidade coloidal moderada. Os valores observados na literatura para pós de lignina variaram entre -25 à -60 mV, para pH superiores a 4 (FRANGVILLE et al., 2012 e LIEVONEN et al., 2016).

O potencial Zeta de todas as amostras de lignina *Kraft* com a adição de ácido sulfúrico padrão analítico aumentou, pode-se observar que a mobilidade eletroforetica da lignina, está relacionada a maior carga negativa de sua superfície, conforme descrito por Frangville et al., (2012).

Após o processo de filtração da lignina iniciou os testes de caracterização física, foram realizadas as análises dos difratogramas de raio-X, que consiste em estudar as estruturas cristalinas dos pós de lignina, na Tabela 3, com a finalidade de determinação das fases presentes nestes materiais utilizando o banco de dados da base X'Pert High Score Plus (X'Pert High Score, 2001).

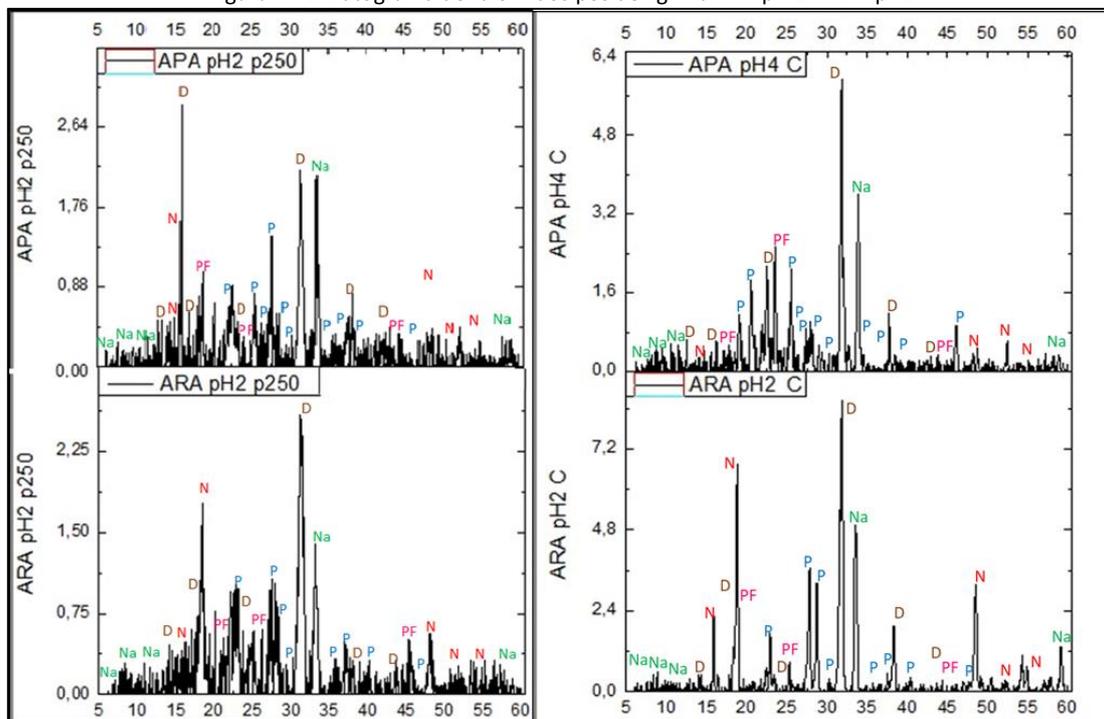
Tabela 3- Atribuição das fichas catalográficas em relação as amostras de lignina *Kraft*.

Identificação	Nome do composto	Composição química	Ficha catalográfica
D	Dibenzeno-antraceno	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	00-041-1649
N	Naftaceno-Pentaceno	C <sub>40</sub> H <sub>26</sub>	00-048-2327
Na	Metilacetanilida de sódio	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Na	00-021-1914
P	Pentaceno	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	00-048-2326
PF	Polifenilacetileno	(C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>	00-020-1862

Fonte: Os autores, 2023

Para as amostras APA pH 2 P250 e ARA pH 2 P250, aparecem picos mais fortes em distintos valores de 2θ, como pode ser verificado na Figura 4. Destaca-se a existência de dois picos, um com maior amplitude a 33° e outro com menor intensidade a 19°, atribuídos à lignina amorfa. Tais valores são similares aos demonstrados na literatura, conforme exposto por Lopes, Carneiro, Andrade e Potulski (2017), Goudarzi et al (2014), Kubo et al. (2003) e Ansari e Gaikar (2013).

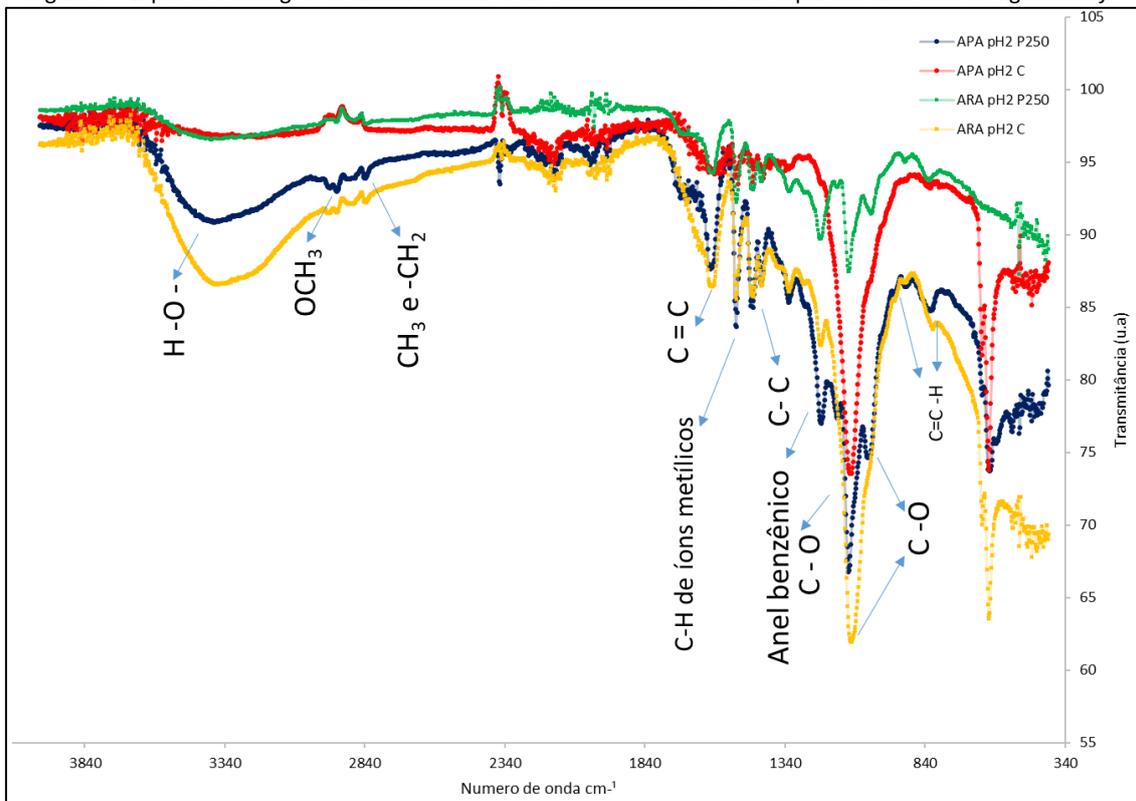
Figura 4 - Difratograma de raio-X dos pós de lignina APA pH 2 x ARA pH2



Fonte: Os autores, 2023

Para as amostras APA pH 2 C e ARA pH 2 C, Figura 4, foram encontrados valores de  $2\theta$ , próximos a  $32^\circ$  e  $19^\circ$ , sendo os picos com maior intensidade para as amostras em questão. No trabalho de Pompeu (2017) e Talabi (2020), foram encontrados valores similares para a lignina. Pode-se observar na Figura 5 os espectros de infravermelho das amostras ARA pH 2 P80 lavado e sem lavar e a centrifugada.

Figura 5 – Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier para as amostras de lignina Kraft



Fonte: Os autores, 2023

Os sinais das ligações referentes as bandas observadas nas Figuras 5 são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de lignina Kraft.

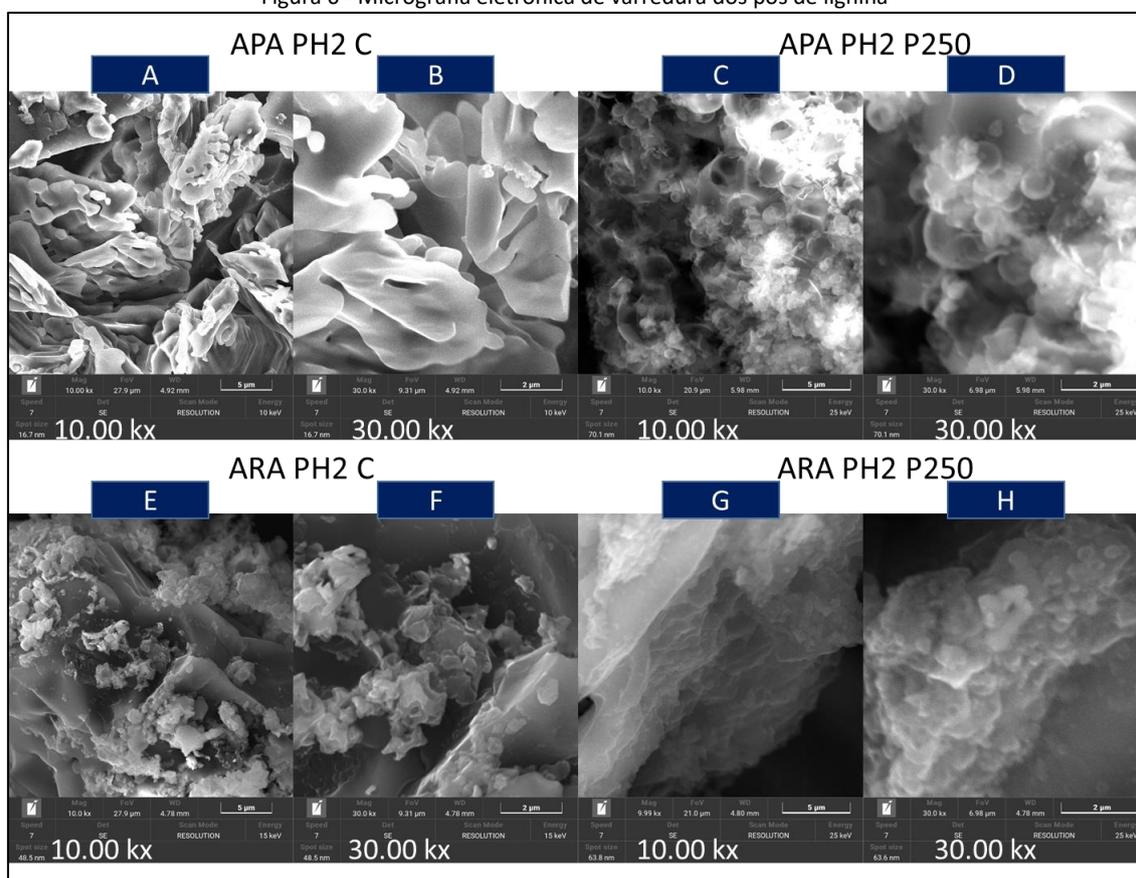
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação química
3410	H-O-
2940	-OCH <sub>3</sub>
2835	CH <sub>3</sub> - e -CH <sub>2</sub> -
1605	C=C
1465	C-H de grupos metílicos
1415	C-C de anéis aromático
1210	C=O
1120	C=O
1022	C-H e C=O
907	C-H e C=O
850	C=C-H

Fonte: Os autores, 2023

Os resultados obtidos observados na Tabela 4, são corroborados para com valores aproximados encontrados para análises de FTIR realizadas por Silva (2013), Silva (2014), Damaceno (2016), Lopes (2018), Souza (2019) e Vaz Junior et al. (2020). Estes resultados comprovam a presença de ligações químicas entre elementos de carbono, hidrogênio e oxigênio, tanto para as amostras APA e ARA, para pH 2 esperadas por sua vez para a estrutura da lignina.

Através da análise de microscopia eletrônica de varredura, para as amostras de lignina, acidificadas até pH 2, é possível notar que as amostras representadas na Figura 6 (C; D; G;H) ficaram mais dispersas e desaglomeradas, quando comparadas com a amostra da Figura 6 (A, B e E e F) mostra uma aglomeração das partículas de lignina. Em ambos os casos observa-se a formação de estruturas esféricas. No entanto, para as amostras centrifugadas, Figura 6 (A, B e E e F), pode-se observar a formação de estruturas na forma de placas. Esses resultados, são similares aos apresentados no trabalho de Lopes (2018), em que se observou a presença de partículas esféricas e compactadas em aglomerados na sua superfície.

Figura 6 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina



Fonte: Os autores, 2023

Na Tabela 5, observa-se que a maior porcentagem encontrada é do elemento Carbono (C) com 65,98% em (m/m), tem-se o Oxigênio (O) que apresentou 31,41% em (m/m). A presença destes compostos está relacionada com os grupos hidroxila e éteres presentes na estrutura química da lignina, uma vez que essa apresenta alta quantidade destes.

Tabela 5 - Análise química elementar para pós de lignina – EDS % em (m/m)

Elemento	ARA pH 2	APA pH 2
C	65,98	65,98
O	31,41	31,41
Na	0,21	0,21
Al	0,34	0,34
S	2,06	2,06

Fonte: Os autores, 2023

O aparecimento de outros compostos inorgânicos na lignina, sódio, enxofre e alumínio (Na, S e Al) são decorrentes ao processo de fabricação *Kraft*, sendo estes resultados são similares aos encontrados por Vaz Junior et al. (2020).

## 5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, pode-se observar que o processo de acidificação do licor negro *Kraft*, foi possível tanto com ácido sulfúrico PA, como com o ácido sulfúrico recuperado, apontado como uma alternativa mais limpa para o processo.

Foi possível obter a lignina utilizando tanto o ácido sulfúrico PA como o ácido reciclado do processo de bateria. Assim os objetivos iniciais do trabalho foram atingidos. O processo de acidificação com ácido recuperado deve ser estudado com mais profundidade, para que se possa obter mais referências, assim podendo auxiliar no processo do uso do eletrólito reciclado de bateria dando um destino final para ele no processo de fabricação de celulose.

O rendimento da lignina está dentro do esperado, pois constatou-se um rendimento médio de  $30,74 \pm 0,0004\%$  para o APA e  $29,76 \pm 0,0059\%$ , para o ARA, resultados dentro dos padrões da literatura, por se tratar de um *Eucalyptus grandis*. Além disso, o resultado indica que não há diferença significativa no rendimento da lignina, quando se usa ácido PA ou reciclado, tornando viável e poluindo menos o ambiente, uma vez que o ácido reciclado se mostrou eficiente para o processo.

As análises de FTIR, análise elementar, DRX, MEV, DLS e Potencial Zeta utilizadas para caracterizar a lignina *Kraft* mostraram que os parâmetros estavam de acordo com o encontrado na literatura. Isso mostra que o produto obtido pode ser utilizado, reinserido, no processo, sem que cause prejuízo. Esses parâmetros são importantes uma vez que podem influenciar diretamente o produto obtido.

Os valores obtidos neste trabalho, revelam que a metodologia utilizada para a obtenção da lignina *Kraft* utilizando o licor negro residual do processo *Kraft* é eficiente. Ainda mais que as técnicas de caracterização conforme já discriminadas no presente estão em conforme a literatura aqui exemplificada.

## AGRADECIMENTOS

Pesquisa desenvolvida com o auxílio do LAMAP – Laboratórios Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Câmpus Apucarana e Câmpus Londrina.

## REFERENCIAS

ADDEPALLY, U.; GANDHAM, V.; PALETY, K. K.; KANAKARAJU, Y. Lignin-Based Carbon Nanomaterial: The Future Scope. **Materials Performance and Characterization**, 8(3), 401-420, 2019

ALBERTI, T. A. **Redução na variação de pH em torres de estocagem de polpa**. Monografia de Conclusão de Curso em Bacharelado em Engenharia Química com Ênfase em Celulose e Papel pela FATEB, Telêmaco Borba, Paraná, 2014.

AL-KAABI, Z.; PRADHAN, R.; THEVATHASAN, N.; ARKU, P.; GORDON, A.; DUTTA, A. Beneficiation of renewable industrial wastes from paper and pulp processing. *AIMS Energy*, 6(5), 880–907, 2018

ANDRADE, A. S. **Utilização de micropartículas de lignina Kraft combinadas com amido anfótero visando o aumento das propriedades do papel embalagem**. 2010. 196 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ANSARI, K. B.; GAIKAR, V. G. Green hydrotropic extraction technology for delignification of sugarcane bagasse by using alkybenzene sulfonates as hydrotropes. *Chemical Engineering Science*, p. 157-166, 2013.

ANZALDO, J. **Lignina organosolv de Eucalyptus dunniimaiden, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira**. Tese (Conclusão do programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal) da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007

BES, K. **Extração e caracterização da lignina proveniente da produção de etanol de 2ª geração a partir de Arundo e Arroz**. 2015. 49 p. Trabalho de graduação (Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitarista) - Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015

CARVALHO, D.L. **Estudo da melhor granulometria do cavaco para produção de celulose**. Monografia de Conclusão de Curso em Engenharia Química pela Faculdade de Telêmaco Borba, Telêmaco Borba, PR, 2014.

CONAMA, Resolução nº 313, de 29 de Outubro de 2002, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA; “Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais”; publicada no Diário Oficial da União em 22/11/2002; Brasília, DF

D’ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2ª edição, volume 1. São Paulo: SENAI-IPT, 1988

DAMACENO, A. J. **Caracterização da lignina extraída de bagaço de variedades de cana-de-açúcar e desenvolvimento de eletrodo modificado**. 2016. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista, São J. do Rio Preto, 2016.

DIAS, L. M. S. **Síntese e caracterização de adesivos de lignina Kraft de eucalipto**. 2014. 71 f. Dissertação (Mestrado), Pós graduação em Ciência e Tecnologia da madeira - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood. Chemistry, **Ultrastructure and Reactions**. New York, ed. Walter De Gruyter Incorporated, p. 132–181. 1989.

FRANGVILLE, C.; RUTKEVIČIUS, M.; RICHTER, A. P.; *et al.* Fabrication of environmentally biodegradable lignin nanoparticles. *ChemPhysChem*, v. 13, n. 18, p. 4235–4243, 2012.

GOUDARZI, A.; LIN, L. T.; KO, F. K. X-Ray diffraction analysis of Kraft lignins and lignin-derived carbon nanofibers. *Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine*, v. 5, 2014.

JORGE, I. F. **Estudo sobre a extração de lignina do licor negro, seu impacto no processo de recuperação e geração de energia e seu potencial uso em novas aplicações**. 2018. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Energias Renováveis) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

KOLLMANN, F. F. P. **Tecnologia de la madera y sus aplicaciones**. Madrid. Tomo I. Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencias y Servicio de la Madera, 1959.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*, 39(7), 1266-1290, 2014.

LIEVONEN, M.; VALLE-DELGADO, J. J.; MATTINEN, M. L.; *et al.* A simple process for lignin nanoparticle preparation. *Green Chemistry*, v. 18, n. 5, p. 1416– 1422, 2016.

LLEVOT, A.; GRAU, E.; CARLOTTI, S.; GRELIER, S.; CRAMAIL, H. From Lignin-derived Aromatic Compounds to Novel Biobased Polymers. *Macromolecular rapid communications*, v. 37, n. 1, p. 9-28, 2016.

LOPES, M. S.; CARNEIRO, M. E.; ANDRADE, A.S.; POTULSKI, D.C. Hidrólise ácida para produção de nano lignina em pó. *Biofix Scientific Journal*, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 41-47, 15 dez. 2017. Universidade Federal do Paraná.  
<http://dx.doi.org/10.5380/biofix.v3i1.56180>.

LOPES, M. S. **Obtenção e caracterização de ligninas e nanopartículas de lignina klason e Kraft**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Curitiba, 2018

MONTEBELLO, A. E. S.; BACHA, C. J. C. O setor de celulose e papel na economia brasileira. *O Papel*, v. 72, n. 4, p. 47–50, 2011

OLIVEIRA, C. P. M.; PIMENTA, G. H. A.; SILVA, M. R.; RAMOS, M. M. M.; DO CARMO SIQUEIRA, M.; DA FONSECA, Y. A. Extração da lignina presente no licor negro para adsorção de íons de metais pesados. *Percurso Acadêmico*, 7 (14), 2017

PAVANELI, G. **Produção e caracterização de nanopartículas de lignina extraída de Eucalipto pelo processo Lignoboost™**. 2020. 97 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química. Defesa : Curitiba, 2020

POTRICH, L. B. **Modelagem da queima do carbono na caldeira de recuperação 2 da Klabin Monte Alegre por rede neural artificial**. 2014. 52 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2014.

SANTOS, N. S. D., RODRIGUES, J. K. G.; MENDONÇA, A. M. G. D. **Effect of the addition of Kraft lignin from eucalyptus wood in the rheology of a CAP 50/70**. *Matéria* (Rio de Janeiro), 23(3), 2018.

SARTO, C.; SANSIGOLO, C. A. Cinética da remoção dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação Kraft. *Acta Scientiarum Technology*, v. 32, n. 3, p. 227-235, 2010.

SILVA, A. B. M. **Estudo da corrosão dos aços 1020, inoxidáveis 304L e dúplex SAF 2205 em planta de evaporação do licor de cozimento do Processo KRAFT em indústria de celulose e papel**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Estadual de Ponta Grossa. 2013

SILVA, F. S. **Obtenção de fibra de carbono a partir da lignina do bagaço de cana-de-açúcar**. 2014. 212 f. Mestrado (Dissertação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SOUZA, A. H. C. B. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Papel e Celulose** (Série P+ L). São Paulo: CETESB, 2008. 50 p

SOUZA, M. A. C.; Lima, E. A.; TAVEIRA, I. E. S. . Análise Comparativa entre a Fotocatálise Heterogênea e a Eletrofloculação para o Tratamento de Efluentes de Celulose e Papel. *In: III Simpósio Brasileiro Online de Gestão Urbana*, 2019, Tupã. Meio Ambiente. Tupã: ANAP, 2019. v. 1. p. 124-138.

SOUZA, M.A.C. **Substituição da antraquinona por surfactantes na polpação**. **Monografia de Conclusão de Curso em Engenharia Química pela Faculdade de Telêmaco Borba**, Telêmaco Borba, PR, 2014.

TALABI, S. I. **Synthesis and graphitization of phenolic resins for carbon-containing refractory applications**. 2020. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020

VAZ JUNIOR, S.; MAGALHAES, W. L. E.; COLNAGO, L. A.; LEAL, W. G. de O. **Metodologia de caracterização físico-química de lignina Kraft**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2020. 27 p.

WANG, M.; LEITCH, M.; (CHARLES) XU, C. Synthesis of phenol–formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. *European Polymer Journal*, v. 45, n. 12, p. 3380-3388, 2009.

X<sup>PERT</sup> HighScore. **Philips Analytical B. V., version 1**, The Netherland, 2001.