

Uso de Ácido Reciclado para Produção de Lignina *Kraft*

Erickson Alex de Lima

Professor Mestre, UNIFATEB, Brasil.
Erickson.lima@unifateb.edu.br

Rodrigo Lima

Professor Doutor, UNIFATEB, Brasil.
ictcc@unifateb.edu.br

Kelly Cristiane Iarosz

Professora Doutora, UNIFATEB, Brasil.
exatas@unifateb.edu.br

Marco Antonio Cardoso de Souza

Professor Mestre, UNIFATEB, Brasil.
marco.souza@unifateb.edu.br

Bianca Sandrino

Professora Doutora, UNIFATEB, Brasil.
bianca.sandrino@unifateb.edu.br

RESUMO

O presente estudo teve como meta obter e caracterizar lignina *Kraft* a partir do licor negro de uma indústria de celulose. O licor negro foi coletado e submetido a análises físico-químicas. Em seguida, a precipitação ácida foi realizada utilizando ácido reciclado proveniente de baterias de automóveis (ARA) para obtenção da lignina *Kraft*. A caracterização da lignina envolveu técnicas como 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 revelaram estruturas irregulares, incluindo placas e estruturas esféricas. Os resultados de DRX permitiram a identificação das fases presentes na estrutura das amostras. O DLS indicou variação nos tamanhos médios ao longo do processo de filtração e centrifugação, atribuída ao aglutinamento durante a separação de fases. Os valores de potencial Zeta mostraram-se consistentes com estudos anteriores. A análise de FTIR evidenciou características das ligações químicas da lignina *Kraft*, indicando a viabilidade do processo de obtenção, especialmente ao utilizar ácido reciclado, contribuindo para a remoção de dois resíduos ambientalmente prejudiciais: licor negro e ácido de bateria. O rendimento da lignina demonstrou estar conforme o esperado, com uma média de $30,74 \pm 0,0004\%$ para o ácido sulfúrico PA e $29,76 \pm 0,0059\%$ para o ácido sulfúrico recuperado. Esses resultados estão em conformidade com os padrões da literatura, especialmente considerando a utilização de *Eucalyptus grandis*.

PALAVRAS-CHAVE: Licor Negro, Lignina, Resíduos Industriais

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. O aumento desse índice de consumo pode ser constatado desde a observação de 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).

Produtos como 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 etapa de deslignificação da madeira e gerando a polpa celulósica, em seguida esta é lavada e depurada para remover as impurezas, retirando assim 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, etapa na qual visa-se a 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).

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 reciclado de bateria (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 consiste em caracterizar o licor negro *Kraft* de *Eucalyptus grandis* objetivando a obtenção da lignina *Kraft*. Para tanto 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 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

A Figura 1 apresenta um fluxograma com as principais etapas desenvolvidas neste estudo. Inicialmente realizou-se a coleta de aproximadamente 20 litros de licor negro em uma empresa de celulose e papel na região dos Campos Gerais no Paraná, onde o mesmo foi oriundo do processo de polpação alcalina de *Eucalyptus grandis*, visando a obtenção de celulose de eucalipto branqueada.

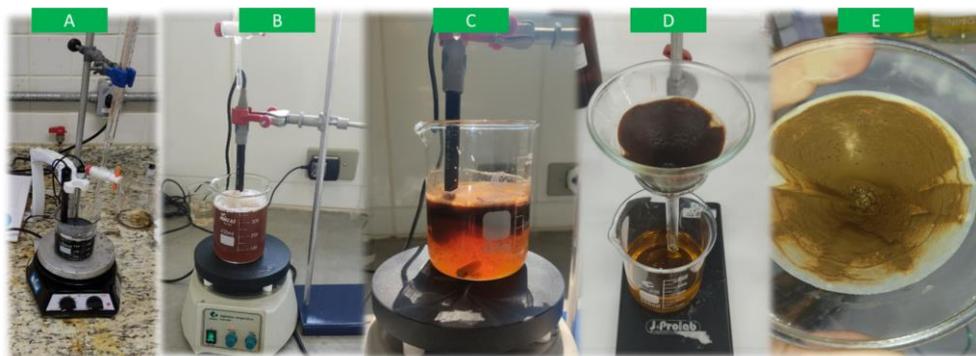
Figura 1 - Fluxograma das etapas desenvolvidas no presente trabalho



Fonte: Os autores, 2023

Para o processo de precipitação empregou-se a metodologia realizada por Silva (2014) e Lopes (2018), sendo feito um processo de recuperação da lignina presente no licor negro do processo *Kraft* através de acidificação em meio aquoso, conforme demonstrado 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.

Objetivando uma maior eficiência no processo, realizou-se um ajuste do pH das amostras, para obter a quantidade ideal de precipitação. Para este estudo, optou-se pela faixa de pH de 2,0 levando em consideração os estudos realizados por Andrade (2010), que demonstraram eficiente recuperação da lignina nesta mesma faixa de pH, originando fragmentos grandes e complexos, que são retidos de forma mais eficiente no sistema de filtração, além a obtenção de amostras de lignina com maior grau de pureza sem grande formação de materiais inorgânicos e de carboidratos.

Posteriormente efetuou-se um processo de aquecimento do licor negro a uma temperatura média de aproximadamente 60°C antes da etapa de precipitação, facilitando assim a coagulação e a filtração. Após o aquecimento, foi utilizado o ácido reciclado para que houvesse a precipitação da lignina.

Colocou-se uma determinada amostra de licor negro em um béquer de 1000 mL, e manteve-se o mesmo sob agitação e aquecimento contantes e com o auxílio de um eletrodo de pH verificou-se as variações de pH ao longo do processo. Adicionou-se ácido sulfúrico reciclado a cada 1 mL e anotado os valores da variação do pH sofrido pela amostra. O procedimento foi realizado em triplicata. A amostra de lignina após a adição de ácido sulfúrico reciclado foi denominada de ARA.

A precipitação foi realizada utilizando aproximadamente 300 mL de licor negro com a 106 mL de ácido reciclado em uma faixa de pH 2, conforme descrito por Lopes (2018), foram utilizados 44,6 mL de H₂SO₄. Como a realização do ajuste do pH das amostras tornou-se favorável o surgimento de reações de neutralização e condensação das cargas, e compostos como cromóforos (quinonas, ácidos carboxílicos, etc.) foram removidos, após essa etapa e a solução de licor apresentou um aspecto de coloração marrom e formação de coloides indicando assim a precipitação da lignina intermediária.

A amostra de lignina obtida em cada processo de precipitação foi transportada do béquer para um funil de Büchner com o auxílio de papel de filtro para a realização de etapas de filtração e lavagem. Com o emprego de etapas de lavagem da lignina com um litro de água destilada quente, os principais poluentes de origem orgânica e os sais inorgânicos contidos no licor negro são então removidos.

Após a etapa de filtração a vácuo e a lavagem, a fase sólida (lignina) foi separada da fase líquida (resíduos do processo). A lignina *Kraft* foi então guardada em frascos de vidro e uma parte do material foi submetida à caracterização proposta para o presente estudo.

As amostras que sofreram o processo de lavagem foram denominadas de L e as amostras que não sofreram a etapa de lavagem foram denominadas de SL, enquanto que as que passaram por um processo de centrifugação foram denominadas de C

Realizou-se uma análise química da amostra de licor negro e em seguida fez-se as análises dos pós de ligninas. Estes foram caracterizados usando as seguintes análises: microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, 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.

A amostra de licor negro apresentou uma faixa de pH de aproximadamente 13,12±0,0200 e um valor de condutividade de aproximadamente 66,02±0,0400 miliSiemens/cm. A densidade média da amostra de licor negro obtida foi de 1,064±0,0040 g/cm³ para 10 mL da amostra. Pode-se constatar que na amostra de licor coletada para cada 10 mL de licor negro há

cerca de $9,0174 \pm 0,0030$ g de água e $1,6226 \pm 0,0030$ g de sólidos (inorgânicos e orgânicos). No estudo realizado por Lopes (2018), para cada 10 mL de licor o teor de sólidos foi de aproximadamente 1,4791 g.

Assim o presente estudo, pode-se considerar a seguinte informação, de que para cada 300 mL de licor utilizado, obteve-se aproximadamente $319,20 \pm 0,0022$ g de licor negro ao final do processo, considerando para tanto um teor de sólidos de $15,25 \pm 0,0016$ % presentes no licor negro obteve-se cerca de $48,6870 \pm 0,0051$ g de (inorgânicos e orgânicos).

O rendimento médio apresentado no processo de recuperação da lignina *Kraft* no licor negro coletado, pode ser verificado 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	Média em (g)	Desvio Padrão σ (\pm)	Rendimento Médio (%)	Desvio Padrão σ (\pm)	Massa x Volume ácido (%)	Desvio Padrão σ (\pm)	Volume de ácido em (ml)
ARA pH2 P80 SL	14,39	0,2354	29,57	0,0048	13,58	0,0022	106
ARA pH2 P80 L	14,47	0,2223	29,73	0,0046	13,65	0,0021	106
ARA pH2 C	14,48	0,2850	29,76	0,0059	13,66	0,0027	106

Fonte: Os autores, 2023

O melhor rendimento médio foi observado para as amostras de ARA pH 2 C, com o valor médio obtido de $29,76 \pm 0,0059\%$, ou $14,48 \pm 0,2850$ g. Estes foram os valores obtidos ao calcular a razão de substâncias orgânicas e inorgânicas em relação à fração total de sólidos do licor negro.

Anotou-se os valores de pH a cada 1 mL dosado empregando a etapa de agitação constante, após a adição de 106 mL de ácido sulfúrico reciclado para a amostra ARA, ambas para pH final $2 \pm 0,0500$.

Os rendimentos obtidos ao decorrer do presente estudo, se encontram favoráveis e semelhantes para com os propostos por Lopes (2018), que obteve aproximadamente 30,25% de precipitação de lignina utilizando licor negro de eucalipto em pH 2 juntamente de H_2SO_4 à $60^\circ C$, bem como para com os resultados obtidos por Andrade (2010), onde o teor de lignina precipitado do licor negro de pinus variou entre 30% a 50%, para diferentes faixas de pH analisadas.

Em relação ao diâmetro das partículas baseou-se os resultados com os tamanhos das partículas de ligninas obtidas através do DLS, onde o maior tamanho médio observado foi de cerca de $2.747,67 \pm 562,88$ nm para a amostra ARA pH 2 C. Já o menor foi de aproximadamente $852,73 \pm 100,74$ nm para a amostra ARA pH 2 P80 SL. Sendo os mesmos similares para com os obtidos por Pavaneli (2020)

Os valores medidos de potencial Zeta e o diâmetro das partículas para as ligninas produzidas na faixa de pH 2 são demonstrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Potencial Zeta da lignina

Nome amostra	Média Potencial Zeta [mV]	Desvio Padrão σ (\pm)	Média Diâmetro hidrodinâmico [nm]	Desvio Padrão σ (\pm)
ARA pH2 P80 SL	- 22,50	0,2646	852,73	100,74
ARA pH2 P80 L	- 23,53	0,2309	1.282,03	157,50
ARA pH2 C	- 23,17	1,2741	2.747,67	562,88

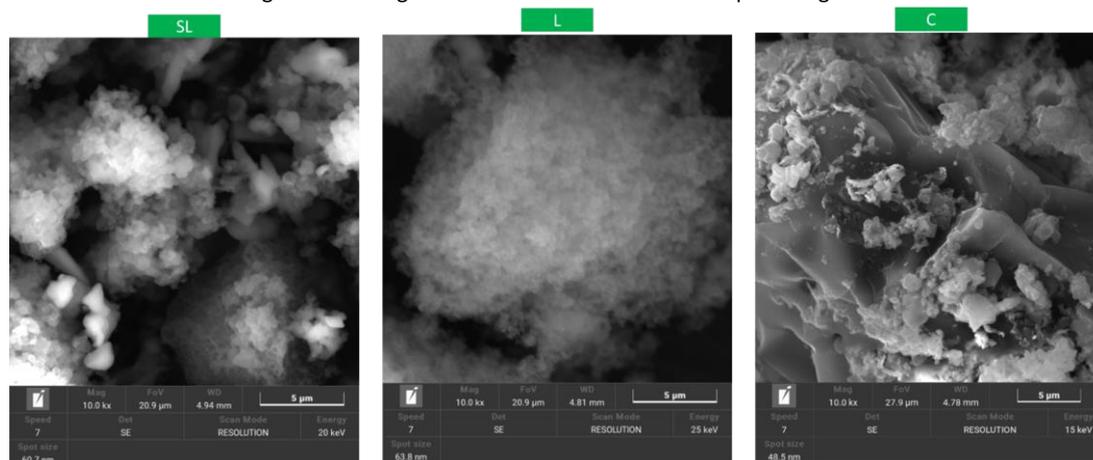
Fonte: Os autores, 2023

Os valores presentes na Tabela 2, verificam que o sistema possui estabilidade coloidal moderada. Enquanto que os valores observados na literatura para pós de lignina variaram na faixa de -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 elevou-se e pode-se verificar que a mobilidade eletroforetica da lignina, está relacionada a maior carga negativa de sua superfície, conforme descrito por Frangville *et al.*, (2012).

Após a etapa de filtração realizou-se os testes de caracterização física, utilizando a análise de microscopia eletrônica de varredura, para as amostras de lignina, acidificadas até pH 2, sendo possível observar que as amostras representadas na Figura 3 (L) apresentou mais dispersas e desaglomeradas em pequenos formatos esféricos, já amostra da Figura 3 (SL) demonstrou uma morfologia de partículas esféricas aglutinadas de lignina. Em ambos os casos se observa a formação de estruturas esféricas. No entanto, para as amostras centrifugadas, na Figura 3 (C), 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 agregados na sua superfície.

Figura 3 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina



Fonte: Os autores, 2023

Na Tabela 3, 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 3 - Análise química elementar para pós de lignina – EDS % em (m/m)

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

As análises dos difratogramas de raio-X, que consiste em verificar as estruturas cristalinas presentes nos pós de lignina obtidos, a 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).

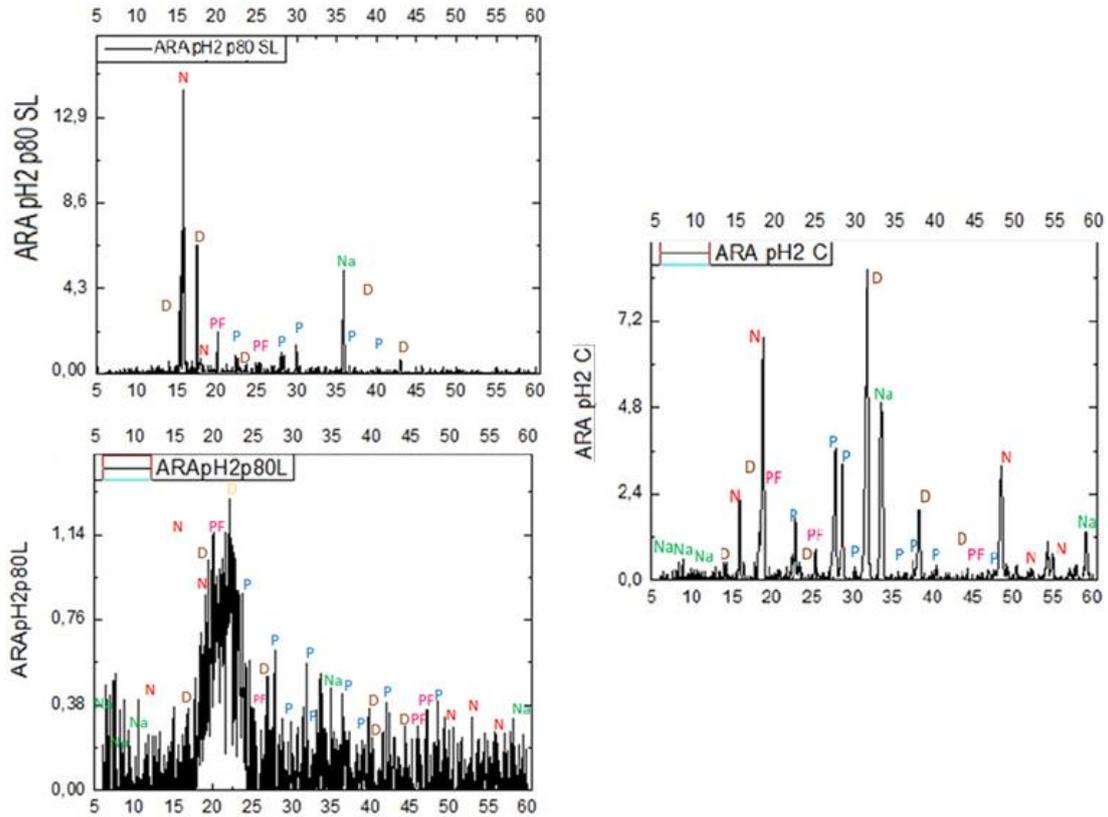
Tabela 4- Atribuição das fichas catalográficas em relação as amostras de lignina *Kraft*.

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

Fonte: Os autores, 2023

Para as amostras ARA pH 2 (SL, L), verificou-se o surgimento de picos mais intensos em valores distintos de 2θ , como pode ser verificado na Figura 4. Destaca-se a existência de dois picos, um com maior amplitude a 33° para as amostras ARA pH 2 (C), 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 - Difratoograma de raio-X dos pós de lignina com adição de ácido reciclado (ARA)

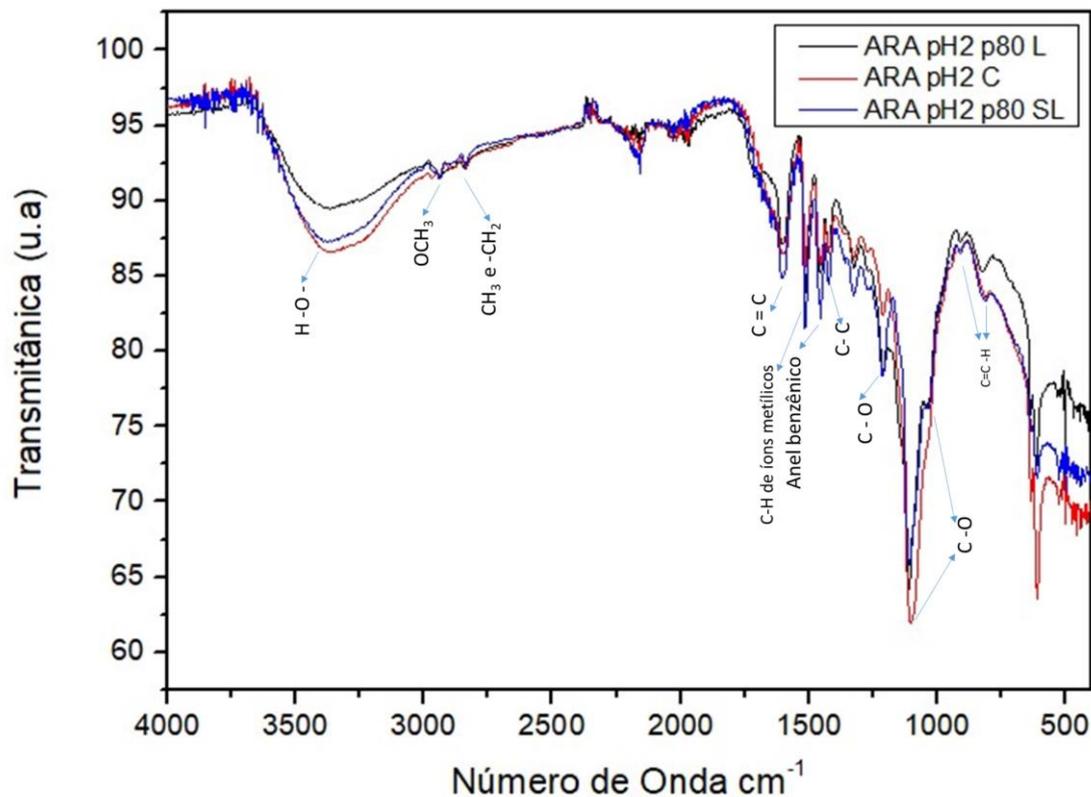


Fonte: Os autores, 2023

Para as amostras ARA pH 2 C e L, Figura 4, foram encontrados valores de 2θ , nas faixas de 32° e 19° , sendo estes os picos mais intensos para as amostras analisadas. Estes resultados obtidos são corroborados para com os obtidos por Pompeu (2017) e Talabi (2020).

A Figura 5 apresenta os espectros de infravermelho das amostras ARA pH 2 SL, L e C.

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.

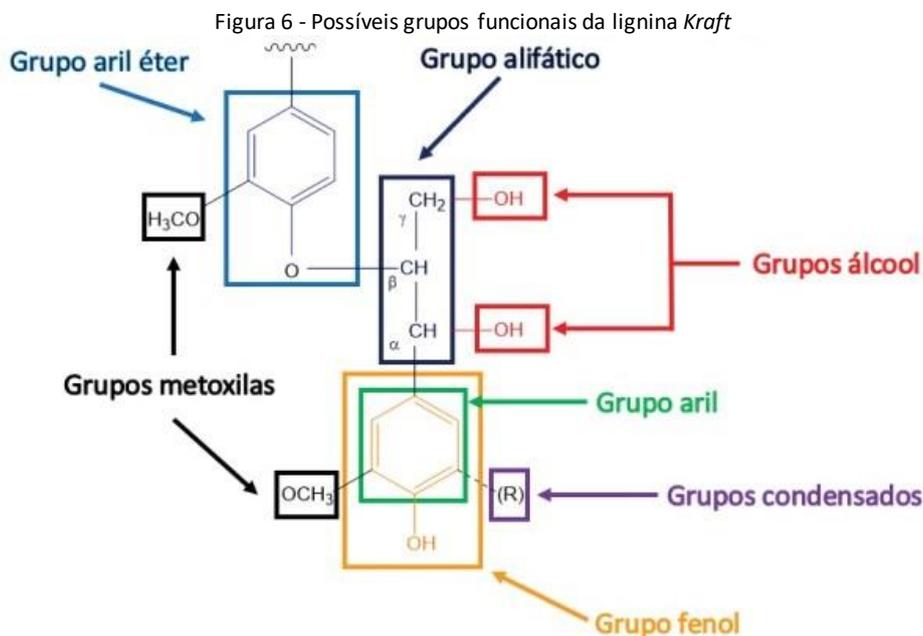
Tabela 5 - Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de lignina *Kraft*.

Número de onda (cm ⁻¹)	Ligação química
3410	H-O-
2940	-OCH ₃
2835	CH ₃ - e -CH ₂ -
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 por sua vez corroborados para com valores aproximados encontrados para análises de FTIR obtidas 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, conforme são esperadas por sua vez para a estrutura da lignina, conforme pode ser observado na Figura 6.



Fonte: Adaptado de (HEITNER *et al.*, 2010 e WASTOWSKI, 2018)

Assim pode-se constatar que os resultados obtidos neste estudo comprovam a presença de ligações químicas entre elementos de carbono, hidrogênio e oxigênio, para as amostras ARA, na faixa de pH 2 esperadas para a estrutura da lignina Kraft.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho pode-se observar que o processo de acidificação do licor negro Kraft pode utilizar ácido sulfúrico reciclado, o que é considerado uma alternativa mais limpa a este processo.

A lignina pode ser obtida utilizando o ácido reciclado do processo de bateria, atingindo assim os objetivos originalmente propostos. O processo de obtenção de lignina Kraft com ácido reciclado deve ser estudado mais profundamente, a fim de obter mais referências que possam auxiliar na reciclagem do eletrólito da bateria até seu destino final no processo de fabricação de celulose.

Os rendimentos de lignina ficaram dentro das expectativas, pois os rendimentos médios foi de $29,76 \pm 0,0059\%$, para a amostra ARA atendendo aos padrões da literatura para *E. grandis*, assim o ácido reciclado se mostrou eficaz para o processo.

O FTIR, análise elementar, DRX, MEV, DLS e análise de potencial Zeta utilizadas para caracterizar a lignina Kraft mostraram que os parâmetros são consistentes com os da literatura. Isso mostra que o produto obtido pode ser utilizado, reinserido durante o processo sem causar danos. Esses parâmetros são importantes porque podem influenciar diretamente no produto obtido.

Os valores obtidos neste trabalho demonstram a eficácia do método de obtenção de lignina *Kraft* utilizando o licor negro remanescente no processo *Kraft*. Mais importante ainda, as técnicas de caracterização aqui descritas são consistentes com a literatura aqui exemplificada.

AGRADECIMENTOS

Pesquisa desenvolvida com o auxílio do LAMAP – Laboratórios Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana e Campus Londrina e do Centro Universitário UNIFATEB.

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.

HEITNER, C.; DIMMEL, D.; SCHMIDT, J. Lignin and Lignans: Advances in Chemistry. **CRC Pres Taylor & Francis Goup (LCC)**, Estados Unidos, Florida, Boca Raton. 2010

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`PERT HighScore. **Philips Analytical B. V., version 1**, The Netherland, 2001.