

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ÉRICKSON ALEX DE LIMA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA KRAFT UTILIZANDO
RESÍDUOS INDUSTRIAIS**

APUCARANA

2023

ÉRICKSON ALEX DE LIMA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA KRAFT UTILIZANDO
RESÍDUOS INDUSTRIAIS**

**OBTAINING AND CHARACTERIZING KRAFT LIGNIN USING INDUSTRIAL
WASTE**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Ambiental, do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental - PPGEA, da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná, Área de
Concentração: Tecnologia Ambiental
Orientador: Prof. Dr. Fabrício Maestá Bezerra

APUCARANA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina



ERICKSON ALEX DE LIMA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA KRAFT UTILIZANDO RESÍDUOS INDUSTRIAIS

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Data de aprovação: 12 de Dezembro de 2022

Fabricio Maesta Bezerra, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Rodrigo Lima, Doutorado - Faculdade de Telêmaco Borba (Fateb)

Thiago Gentil Ramires, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 31/01/2023.

Dedico este trabalho a Deus!
A minha esposa Patricia e
meu filho Enzo Miguel.
Aos meus pais e avós!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me ajudado a superar todas as dificuldades, ser fonte de inspiração, graças ao Espírito Santo que nos fortalece todos os dias.

Agradeço a minha amada esposa: Patricia Aparecida Ribeiro de Lima pelo amor e compreensão, e ao meu filho Enzo Miguel Riberio de Lima pelo amor e confiança.

Aos meus pais Edson e Simone.

Aos meus avós paternos Nailor (In memoriam) e a amada Dona Lindamir.

Aos meus avós maternos Roseli (In memoriam) e Carlos (In memoriam).

As minhas irmãs e a Leila e ao Jonas.

Aos professores da UTFPR que dedicaram suas inúmeras manhãs e tardes de ensino e aos laboratoristas Jaqueline Gozzi Bordini da UTFPR – Londrina pela paciência e apoio nas práticas laboratoriais.

Em especial ao professor Adriano Borges e aos orientadores que com sua dedicação me auxiliaram na dissertação e em outros projetos de pesquisa, Fabricio Maestá Bezzera e ao Murilo Pereira Moises

Saliento no presente o agradecimento a Natara Duane Borges de Castilhos do IFPR – Telêmaco Borba, pelo apoio no desenvolvimento embrionário desta pesquisa nas instalações do IFPR.

Deixo os meus mais sinceros agradecimentos a Mayara Batista Vidal, a Kelly Cristiane Iarosz a Nathaly Sartor e a UNIFATEB por terem me cedido emprestado o Centro Laboratorial Ivo Neitzel para a realização e conclusão dos testes laboratoriais, sem esse feito, nada disso teria acontecido.

Em especial aos meus amigos e irmãos: Diéury, Marco, pela companhia ao longo das viagens para realização das mais adversas disciplinas de Engenharia de Materiais e pela colaboração, incentivo e amizade em todos os momentos.

A tia Fatima Regina Carvalho Cardoso, pelas inúmeras vezes que passamos em sua casa estudando e sem o seu apoio, este curso não teria acontecido.

A todos que dedicaram seu tempo ajudando fisicamente ou em suas orações ajudaram-me na realização deste sonho e estudo.

Aos colegas de trabalho Luiz F. Filho (Luizão), Lucas Martins, Vinicius Botelho, Clinton Borecki, Everton Ribas e Isaias Taveira pelo apoio nas coletas do licor negro Kraft.

O autor gostaria de agradecer ao Laboratório Multiusuário do Câmpus Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelas análises realizadas e aos Laboratórios Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Câmpus Apucarana - LAMAP

E, por fim, agradeço a mim mesmo, por não ter desistido! As dificuldades sempre existirão, e cabe a cada um de nós, a passar pelas adversidades e se motivar para enfrentar os obstáculos pela busca do conhecimento.

A todos, muito obrigado.

“Fé é assim:
primeiro você coloca o pé,
depois Deus coloca o chão”.
Desconhecido

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo à obtenção e caracterização de lignina Kraft proveniente do licor negro de uma indústria de celulose e papel. Primeiramente, foi realizado a coleta da lignina e posteriormente foi feito as caracterizações físico-químicas da mesma. Após estas análises do licor negro, foi realizado a precipitação acida com reciclado (ARA) e ácido padrão analítico (APA), para então obter a lignina Kraft. A caracterização das amostras de ligninas, foi composta através da realização das análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia dispersiva (EDS), Difração de Raio-x (DRX), Espalhamento de Luz dinâmico (DLS) e potencial Zeta. Com os resultados da caracterização foi possível analisar as principais propriedades das ligninas obtidas. As análises de MEV demonstraram estruturas irregulares com variados formatos como placas e estruturas esféricas. A análise química elementar mostrou que as amostras são similares aos resultados encontrados na literatura, para o *Eucalyptus grandis*. 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 aglutinamento 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. Os dados obtidos foram analisados por meio de Teste de Tukey que indicou que o melhor rendimento da lignina ocorre em pH 2, quando se utilizou APA obteve-se rendimento de $30,51 \pm 0,0024\%$ e $29,71 \pm 0,0054\%$ para o ARA, resultados dentro dos padrões da literatura, por se tratar de um *Eucalyptus grandis* e que mostram que a utilização do ácido reciclável é viável para o processo.

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 pulp and paper industry. First, the collection of lignin was carried out and later the physicochemical characterizations of the same were made. After these analyzes of the black liquor, acid precipitation was carried out with recycled (ARA) and analytical standard acid (APA), to then obtain Kraft lignin. The characterization of the lignin samples was composed by performing analyzes 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 Scattering (DLS) and Zeta potential. With the results of the characterization it was possible to analyze the main properties of the obtained lignins. SEM analyzes showed irregular structures with different formats, such as plates and spherical structures. The elemental chemical analysis showed that the samples are similar to the results found in the literature for *Eucalyptus grandis*. 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. The data obtained were analyzed using the Tukey Test, which indicated that the best lignin yield occurs at pH 2, when APA was used yields of $30.51 \pm 0.0024\%$ and $29.71 \pm 0.0054\%$ for the ARA, results within the standards of the literature, as it is a *Eucalyptus grandis* and which show that the use of recyclable acid is feasible for the process.

Keywords: Black Liquor, Lignin, Industrial Waste.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma simplificado dos resíduos do processo produtivo de papel e celulose.....	17
Figura 2 – Componentes da estrutura da madeira	18
Figura 3 - Componentes da Madeira.....	19
Figura 4 - Áreas de árvores plantadas no Brasil por estado e por gênero.....	20
Figura 5 - Floresta plantada de eucalipto.....	21
Figura 6 - Estrutura de uma cadeia de celulose	22
Figura 7 - Estrutura proposta para lignina de madeira moída do <i>Eucalyptus grandis</i>	24
Figura 8 - Estrutura da parede celular.....	25
Figura 9 - Possíveis produtos formados a partir da lignina	25
Figura 10 - Fluxograma simplificado do processo Kraft	32
Figura 11 - Fluxograma das etapas desenvolvidas no presente trabalho	37
Figura 12 - 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.....	38
Figura 13 - Volume de ácido PA em função do volume de ácido reciclado para o pH 2 do licor negro.....	45
Figura 14 - Volume de ácido PA em função do volume de ácido reciclado para o pH 4 do licor negro.....	46
Figura 15 - Resíduo da filtragem APA pH 2 p80 lavado de A a G.....	47
Figura 16 - Resíduo da centrifugação APA e ARA pH 4 (A e B)	48
Figura 17 - Resíduo da filtragem APA pH 4 P80 lavado de A até E.....	49
Figura 18 - Resíduo da filtragem ARA pH 2 P80 de A até E.....	50
Figura 19 - Resíduo da filtragem ARA pH 4 P80 de A até E.....	50
Figura 20 - Aplicação do resíduo de separação de fases após obtenção da lignina.....	51
Figura 21 - Difratoograma de raio-X dos pós de lignina APA pH 2 P80 lavado x sem lavar.....	55
Figura 22 - Difratoograma de raio-X dos pós de lignina APA pH 2 P250 lavado x sem lavar.....	56
Figura 23 - Difratoograma de raio-X dos pós de lignina APA pH 2 C x pH 4 C	57
Figura 24 – Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier para as amostras ARA em pH 2	58
Figura 25 - Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier para as amostras APA em pH 4	59
Figura 26 - Possíveis grupos funcionais da lignina Kraft.....	60
Figura 27 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina ARA pH 2 P80 sem lavar	61
Figura 28 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina APA pH 2 P250 lavado.....	62
Figura 29 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina APA pH 2 Centrifugado	62
Figura 30 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina ARA pH 4 P250 sem lavar	63
Figura 31 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina APA pH 4 P80 lavado.....	63

Figura 32 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina APA pH 4 Centrifugado	64
---	-----------

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica dos licores negros do processo Kraft.....	34
Tabela 2 - Aplicações da lignina	36
Tabela 3 - Análise química do licor negro.....	43
Tabela 4 - Valores finais da massa de lignina x volume de licor	44
Tabela 5 – Tamanho médio dos pós de lignina	52
Tabela 6 – Potencial Zeta da lignina	53
Tabela 7- Atribuição das fichas catalográficas em relação as amostras de lignina Kraft.	54
Tabela 8 - Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de lignina Kraft.	59
Tabela 9 - Análise química elementar para pós de lignina - EDS.....	64
Tabela 10 – ANOVA Massa em função do Rendimento e Massa em função do Volume de ácido – ARA pH 2	65
Tabela 11 - Valores estatísticos para ARA pH 2	66
Tabela 12 – ANOVA Massa em função do rendimento e massa em função do volume de ácido – ARA pH 4.....	66
Tabela 13 - Valores estatísticos para ARA pH 4	67
Tabela 14 – ANOVA Massa em função do Rendimento e Massa em função do Volume de ácido – APA pH 2.....	67
Tabela 15 - Valores estatísticos para APA pH 2	68
Tabela 16 – ANOVA Massa em função do Rendimento e Massa em função do Volume de ácido – APA pH 4.....	68
Tabela 17 - Valores estatísticos para APA pH 4	69
Tabela 18 – ANOVA pH em função da condutividade e em função da absorbância – ARA pH 2.....	69
Tabela 19 - Valores estatísticos para ARA pH 2	70
Tabela 20 – ANOVA pH em função da condutividade e pH em função da absorbância – ARA pH 4.....	71
Tabela 21 - Valores estatísticos para ARA pH 4	71
Tabela 22 – ANOVA pH em função da condutividade e pH em função da absorbância – APA pH 2.....	72
Tabela 23 - Valores estatísticos para APA pH 2	72
Tabela 24 – ANOVA pH em função da condutividade e pH em função da absorbância – APA pH 4.....	73
Tabela 25 - Valores estatísticos para APA pH 4	73
Tabela 26 – ANOVA DLS em função do potencial Zeta – ARA pH 2	74
Tabela 27 - Valores estatísticos para ARA pH 2	75
Tabela 28 – ANOVA DLS em função do potencial Zeta – ARA pH 4	76
Tabela 29 - Valores estatísticos para ARA pH 4	76
Tabela 30 – ANOVA DLS em função do potencial Zeta – APA pH 2	77
Tabela 31 - Valores estatísticos para APA pH 2	77
Tabela 32 – ANOVA DLS em função do potencial Zeta – APA pH 4	77
Tabela 33 - Valores estatísticos para APA pH 4	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Alumínio
APA	Amostra Padrão Analítico
APA	
Centrifugado	Amostra Acido PA centrifugada
APA P250	
Lavado	Amostra Acido PA filtrada no papel 250 g/m ² lavado
APA P250	
Sem lavar	Amostra Acido PA filtrada no papel 250 g/m ² sem lavar
APA P80	
Lavado	Amostra Acido PA filtrada no papel 80 g/m ² lavado
APA P80	
Sem lavar	Amostra Acido PA filtrada no papel 80 g/m ² sem lavar
ARA	Amostra Reciclado Acido
ARA	
Centrifugado	Amostra Acido Reciclado centrifugada
ARA P250	
Lavado	Amostra Acido Reciclado filtrada no papel 250 g/m ² lavado
ARA P250	
Sem lavar	Amostra Acido Reciclado filtrada no papel 250 g/m ² sem lavar
ARA P80	
Lavado	Amostra Acido Reciclado filtrada no papel 80 g/m ² lavado
ARA P80	
Sem lavar	Amostra Acido Reciclado filtrada no papel 80 g/m ² sem lavar
ATR	Attenuated total reflectance (Refractância Total Atenuada)
C	Carbono
Cl ₂	Cloro livre
ClO ₂	Dióxido de Cloro
CO ₂	Dióxido de carbono
CO ₂ eq.	Dióxido de carbono equivalente
D	Dibenzeno - antraceno
DLS	Dynamic Light Scattering (Espalhamento de Luz Dinâmica)
DRX	Difratograma de raio - X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
FTIR	Fourier Transforme Infrared (Transformada de Fourier no Infravermelho)
H	Hidrogênio
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
IBÁ	Industria Brasileira de Arvores
IR	Infrared (Infravermelho)
LabMult-LD	Laboratório Multiusuários Londrina
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mS/cm	milisiemens/centrimetro
mV	miliVolts
N	Naftaceno-Pentaceno

Na	Metilacetanilida de sódio
Na	Sódio
Na ₂ CO ₃	Carbonato de Sódio
Na ₂ S	Sulfeto de Sódio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
nm	nanômetros
O	Oxigênio
O ₃	Ozônio
P	Pentaceno
P250	Papel filtro 250 g/m ²
P80	Papel filtro 80 g/m ²
PET	Polietileno tereftalato
PF	Polifenilacetileno
pH	potencial hidrogeniônico
PR	Paraná
PVC	Policloreto de vinila
R1	Resíduo 1
R2	Resíduo 2
R3	Resíduo 3
R4	Resíduo 4
R5	Resíduo 5
S	Enxofre
Smelt	Fundido do fundo da Caldeira de Recuperação Kraft Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TAPPI	Associação Técnica da Indústria de Papel e Celulose)
UNIFATEB	Centro Universitário FATEB
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
v/v	volume/volume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVOS GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	GESTÃO DE RESÍDUOS	16
3.1.1	Resíduos da produção de celulose e papel	16
3.2	A MADEIRA	18
3.2.1	Eucalyptus grandis	19
3.2.2	Celulose	22
3.2.3	Lignina	23
3.2.4	Hemicelulose	26
3.2.5	Extrativos	26
3.2.6	Compostos inorgânicos	27
3.3	A INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL	27
3.3.1	O processo Kraft	29
3.3.2	O licor negro	33
3.3.3	Composição do licor negro	33
3.4	APLICAÇÕES DA LIGNINA	35
4	METODOLOGIA	37
4.1	OBTENÇÃO DA LIGNINA KRAFT	37
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	39
4.2.1	Análise química do licor negro	40
4.2.2	Análise de pH do licor negro e pH e condutividade do resíduo da filtração 40	
4.2.3	Análise de cor	40
4.2.4	Espalhamento dinâmico de luz e potencial Zeta	41
4.2.5	Difração de raios-x	41
4.2.6	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier 41	
4.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS	42
4.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43

5.1	ANÁLISE QUÍMICA DO LICOR NEGRO.....	43
5.2	ANALISE DA TITULAÇÃO ÁCIDA PARA OBTENÇÃO DE LIGNINA .	45
5.3	ANALISE DO RESÍDUO DE PROCESSO	46
5.4	ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ E POTENCIAL ZETA	52
5.5	DIFRATOGRAMA DE RAIO-X.....	54
5.6	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	58
5.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EDS	60
5.8	ANÁLISE ESTATÍSTICA	65
6	CONCLUSÃO	79
	REFERÊNCIAS.....	81
	APÊNDICE A - VALORES DE PH, CONDUTIVIDADE E COR DOS RESIDUAIS DE PROCESSO.....	90
	APÊNDICE B - DIFRATÔGRAMA DE LIGNINA KRAFT EM PÓ	96
	APÊNDICE C - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	103
	APÊNDICE D - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV 107	

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, devido ao desenvolvimento industrial, os recursos naturais foram cada vez mais consumidos e a preocupação da sua renovação vem crescendo. 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 através de 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 melhoria 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 a 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 necessária 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 (ASIM et al., 2019; LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014).

No presente estudo buscou-se analisar quais seriam as principais vantagens que possam ocorrer através 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 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.

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 se realizar uma caracterização das 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

2.1 OBJETIVOS GERAL

Caracterizar o licor negro Kraft de *Eucalyptus grandis* para obtenção da lignina Kraft.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o licor negro gerado no processo de fabricação de celulose Kraft, identificando sua composição química e uso da lignina Kraft
- Realizar a acidificação do licor negro com ácido in natura ou padrão analítico e com ácido reciclado para a obtenção de lignina Kraft
- Avaliar o rendimento da lignina após o processo de acidificação, verificando o efeito da variação do pH no processo de acidificação do licor negro Kraft;
- Analisar a estrutura elementar e caracterizar a lignina Kraft após os processos de acidificação;
- Caracterizar o efluente gerado no processo de acidificação do licor negro, avaliando o pH, condutividade e cor.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GESTÃO DE RESÍDUOS

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 do 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.

3.1.1 Resíduos da produção de celulose e papel

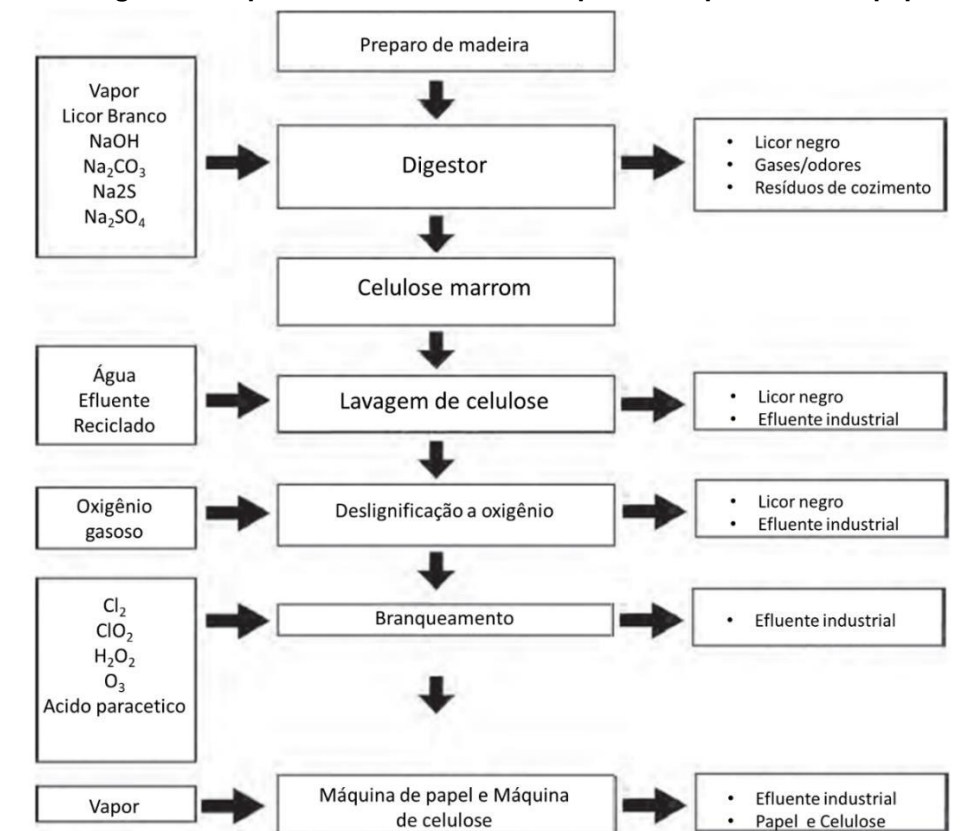
O gerenciamento dos resíduos da produção de celulose e papel é uma questão importante tanto para o meio ambiente quanto para a sustentabilidade da própria empresa. Dia após dia, esta questão vem sendo discutida com grande relevância na gestão de empresas do ramo. A indústria de papel e celulose pode 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).

Para Hewitt et al. (2006) no processo produtivo da celulose e papel existe a geração de diversos compostos produzidos, que podem causar efeitos variados na estação de tratamento de efluentes e ao corpo receptor. Os impactos ambientais dos efluentes foram designados aos produtos químicos introduzidos durante o processo

de fabricação, e aos compostos naturais liberados a partir do cozimento da madeira, lignina presente no licor negro.

No cozimento e digestão da madeira é produzido o licor negro, um resíduo proveniente do processo Kraft, para Brandão (2015) este resíduo é considerado um problema, devido a sua alcalinidade, que pode ocasionar diversos impactos ambientais nas estações de tratamento de efluentes. Na Figura 1, pode-se observar a origem dos resíduos no processo Kraft.

Figura 1 - Fluxograma simplificado dos resíduos do processo produtivo de papel e celulose

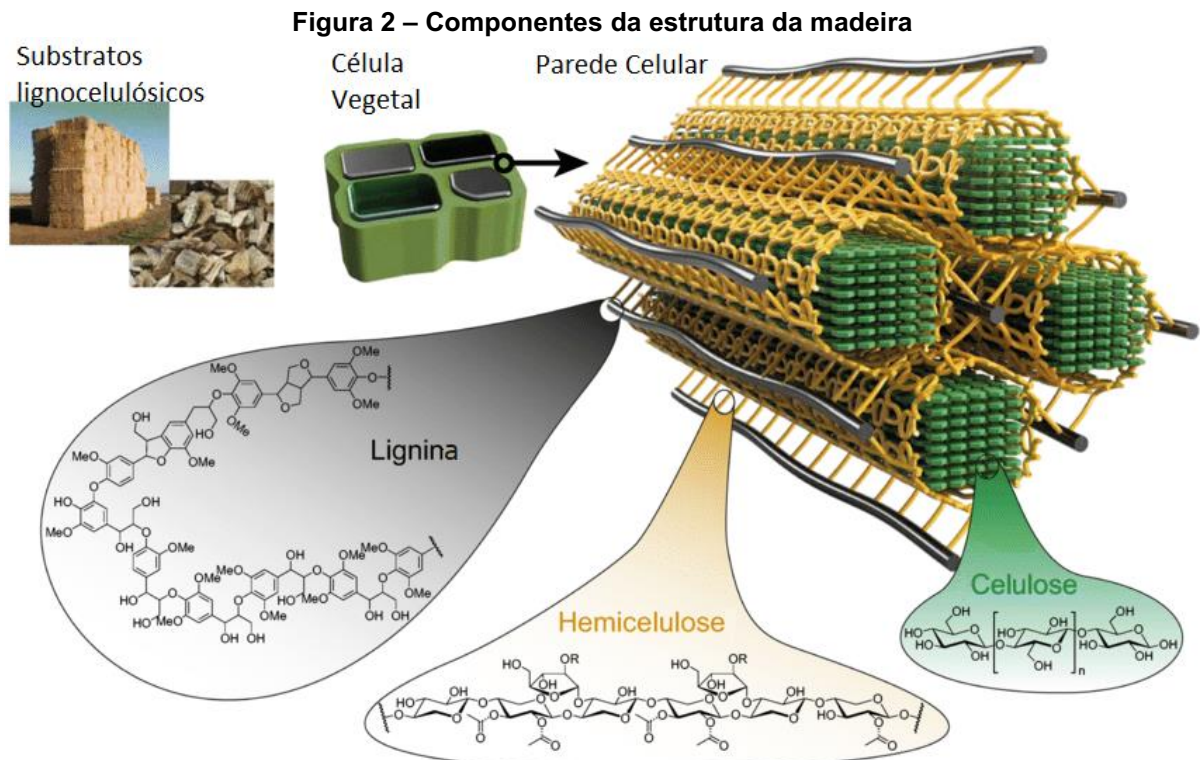


Fonte: Adaptado de Souza, (2008)

De acordo com a Figura 1, as fontes mais significativas de poluição na indústria de celulose e papel são as etapas de cozimento de madeira no digestor, lavagem de celulose, deslignificação e branqueamento e na secagem da celulose ou na formação do papel. A seguir será discorrido sobre as principais características da matéria-prima assim como a indústria de papel e celulose.

3.2 A MADEIRA

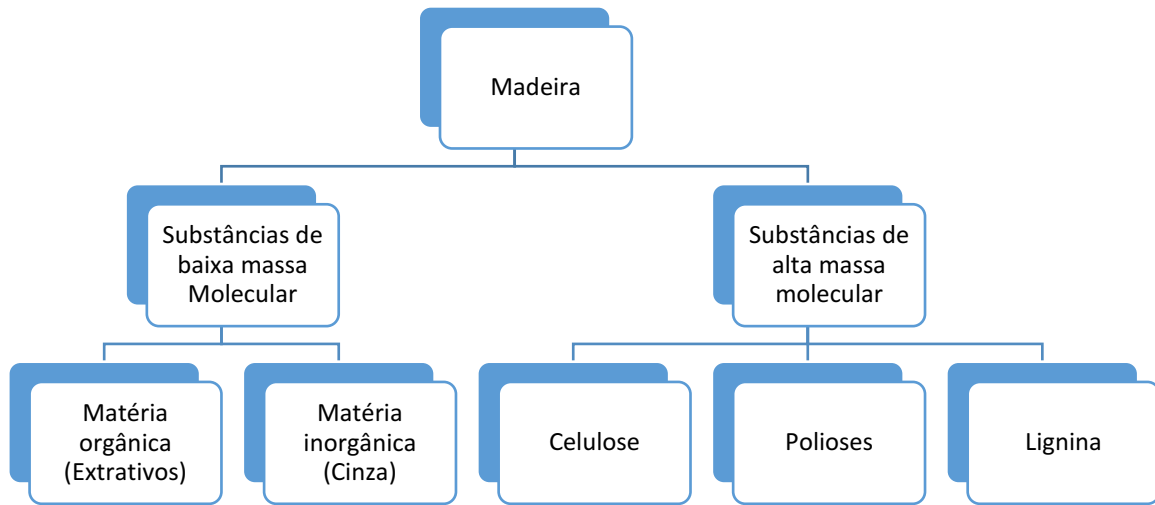
Na Figura 2 é apresentado a estrutura da madeira, a qual é considerada um material quimicamente heterogêneo, sendo composta por uma matriz polimérica de distintos compostos químicos (KOLLMANN, 1959).



Fonte: Brethauer; Shahab; Studer (2020)

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, conforme demonstrado na Figura 3.

Figura 3 - Componentes da Madeira



Fonte: Adaptado de Souza, 2014

Desta maneira, é de muita relevância o conhecimento básico de sua composição, a fim de aperfeiçoar a seleção do uso da matéria-prima, além de promover sua adequada utilização (HON; SHIRAIISHI, 2000). De acordo com Souza (2014) os principais tipos de madeira aplicados no processo de polpação Kraft são as provenientes de *Pinus* e *Eucalyptus*.

3.2.1 *Eucalyptus grandis*

A espécie de árvore *Eucalyptus* apresenta uma grande variedade de espécies, sendo provenientes naturalmente da Austrália (COTTERILL e MACRAE, 1997). No Brasil, este tipo de floresta, de “eucalipto”, foram inseridas com o desígnio de atender, especialmente, as indústrias siderúrgicas e as de celulose e papel (MORI et al., 2005; TSOUMIS, 1991).

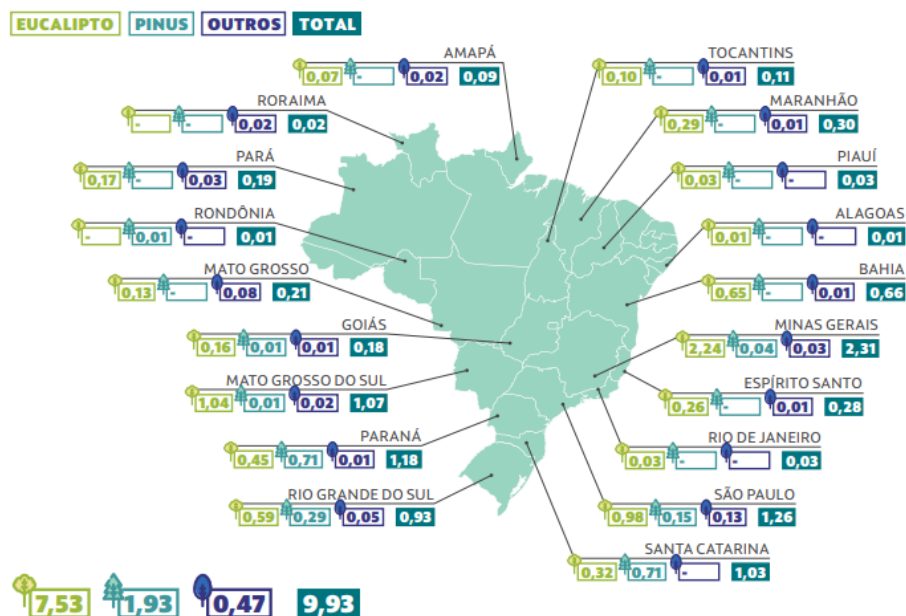
A madeira de *Eucalyptus grandis* possui densidade leve, e é de fácil maleabilidade para ser trabalhada, tem uma textura fina, com cheiro e gostos indistintos, oferecendo precária resistência. Esta madeira proveniente de árvores com crescimento rápido, apresenta alguns problemas de empenamento e rachaduras quando são aplicadas ao processamento das mesmas em serrarias (FERREIRA, 1979).

De acordo com Rizzini (1981), a árvore de *Eucalyptus grandis* apresenta por sua vez uma coloração roseada intensa ou vermelho-pardacento. Assim a madeira proveniente desta planta pode ser avaliada como uma das espécies mais volúveis e recomendadas para uma vasta gama de aplicações (ALZATE, 2004).

Em termos gerais, esta planta proporciona uma densidade entre 0,40 a 0,48 g/cm³, possui fibras celulósicas que são consideradas curtas e com uma grande quantidade, possui teores de lignina maiores que 25% e as quantidades de hemicelulose são consideradas médias (FOELKEL, 2009).

De acordo com Ibá (2022) dentre as áreas plantadas apresentadas na Figura 4, no ano de 2021, em território brasileiro dentre as principais florestas plantadas apresentavam um total de 9,93 milhões de hectares, sendo deste montante cerca de 7,53 milhões de hectares de extensão de árvores plantadas do país estavam ocupados por plantios de árvores de eucalipto, e 1,93 milhão de hectares para florestas de pinus e outras diversas espécies de plantas, tais como, acácia, paricá da amazônia, seringueira e teca somam um total de 475 mil hectares. (IBA, 2022).

Figura 4 - Áreas de árvores plantadas no Brasil por estado e por gênero

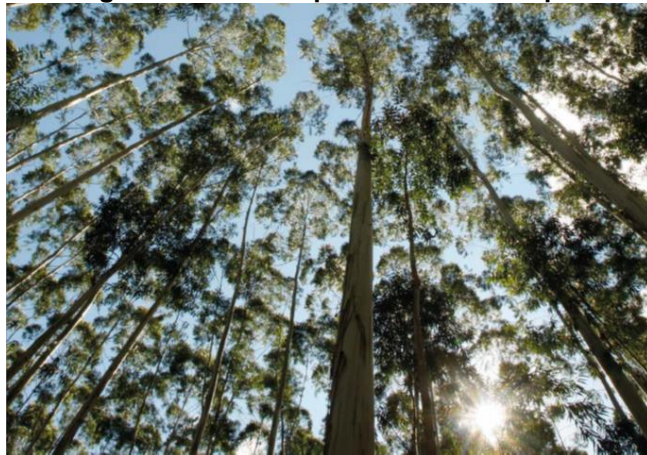


Fonte: Ibá, (2022).

No ano de 2021, o acúmulo de CO₂ equivalente (CO₂ eq) do setor florestal somou 1,79 bilhões de toneladas, de tal forma o setor florestal consegue armazenar cerca de 2,67 bilhões de toneladas de CO₂ equivalente, por ter mais de 6 milhões de hectares de florestas naturais (IBA, 2022).

No Brasil, a espécie de árvore plantada *Eucalyptus grandis*, Figura 5, é uma qualidade de planta em destaque, analisando as altas taxas de produção das florestas plantadas e sua adaptação em todo o território brasileiro (SOUZA et al., 2004). A produtividade das florestas brasileira ao longo do ano de 2021 manteve a sua liderança no ranking global, onde a média de produtividade dos plantios de eucalipto foi de 38,9 m³/ha.ano e 29,7 m³/ha.ano para o pinus (IBÁ, 2022).

Figura 5 - Floresta plantada de eucalipto



Fonte: Ibá, 2019

Para Tomaselli (2000), o uso da árvore de *Eucalyptus grandis* no Brasil está ligada a um extraordinário retorno na silvicultura da espécie, como boa desenvoltura genética, veloz desenvolvimento e propriedades físico-químicas que são desejadas para vários usos em diversos tipos de indústrias. As árvores de *Eucalyptus grandis* tem uma alta produtividade, e apresentam um elevado desenvolvimento volumétrico por hectare, e teores de casca inferiores relação a outras plantas (OLIVETTI NETO, 2002).

As primeiras notícias de plantio de eucaliptos no Brasil, surgiram nos anos 1825 a 1868. Desde os primórdios de seu uso, percebeu-se que esta planta servia para diversas finalidades, tais como: carvão e lenha, dormentes, escoras, postes e vigas, celulose e papel, extração de óleos essenciais, entre outros usos (FORRESTER; SMITH, 2012).

Para Soares (2003), as árvores de *E. grandis* são utilizadas na produção de celulose e papel, como combustível doméstico e industrial, desta maneira são de grande utilização na indústria de painéis de fibra e aglomerado e também em produtos de serralha, devido à sua produtividade e a qualidade da madeira. A fabricação brasileira de polpa celulósica está essencialmente baseada na madeira, sendo o

eucalipto a matéria-prima fundamental. O *Eucalyptus grandis* é uma das espécies de árvores que mais se sobressai como matéria-prima para produção de polpa celulósica no Brasil, pois a mesma oferece resultados de deslignificação, branqueamento e fabricação de papel de forma excelentes, tanto na qualidade final quanto na quantidade de produção (SARTO; SANSIGOLO, 2010).

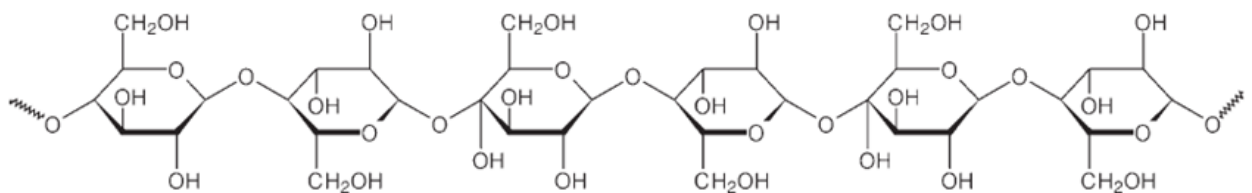
3.2.2 Celulose

A celulose é o polímero mais farto, renovável e natural do planeta, pois a sua estrutura básica é oriunda das plantas, assim sendo a celulose corresponde a aproximadamente 40 a 45% da massa da madeira (SJÖSTRÖM, 1993).

A composição química da celulose é dada por átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio (SMOOK, 1989). Devido a esta característica, de acordo com Mimms (1993), pessoa massa molecular da cadeia estrutural da celulose é alta e a sua formação é linear, esta cadeia tende a desenvolver as interações de hidrogênio entre as moléculas.

De acordo com Souza (2014) a estrutura da celulose é composta com diversas cadeias de D-glucose. Podemos observar a estrutura de uma cadeia celulósica na Figura 6, as ligações de hidrogênio localizados na celulose podem ser intramoleculares ou intermoleculares, assim os grupos hidroxilas presentes nas moléculas de celulose desenvolvem tais ligações que fazem com que a mesma fique estabilizada (DAMASIO, 2015).

Figura 6 - Estrutura de uma cadeia de celulose



Fonte: ALDO, 2007

A estrutura da celulose é formada por microfibrilas e possui certa organização entre si, essas ligações intermoleculares formam uma camada maior chamada fibrilas que, por sua vez, as fibrilas organizadas de modo que formam as fibras celulósicas. As fibras celulósicas são formadas por duas regiões, a região cristalina, onde as

microfibrilas são extremamente organizadas e a região amorfa, onde as mesmas são menos organizadas (SJÖSTRÖM, 1993).

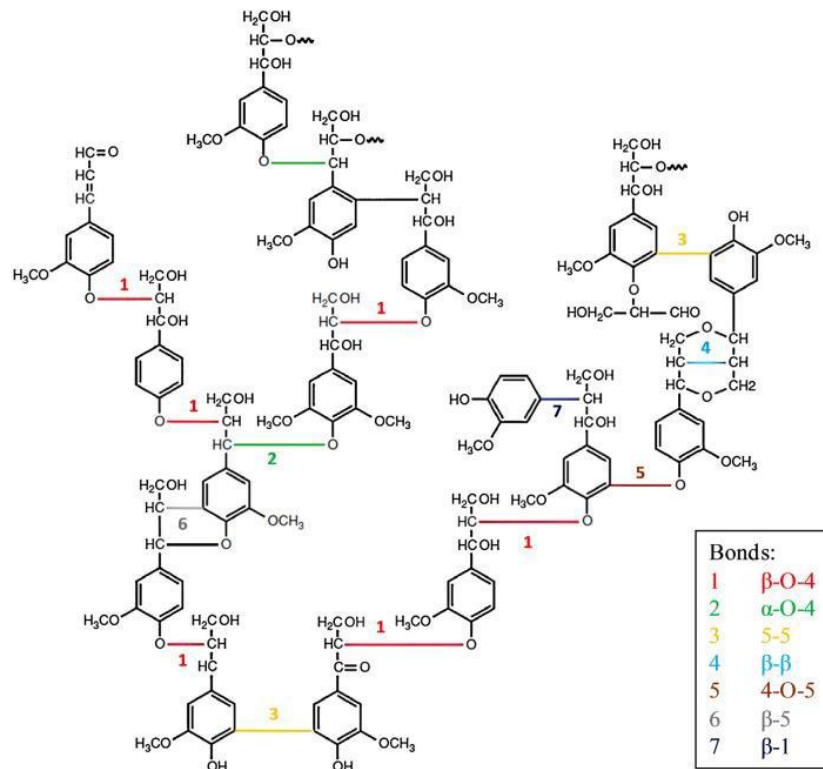
3.2.3 *Lignina*

A lignina consiste em um dos principais constituintes da madeira, representando aproximadamente cerca de 15 a 30% dos tecidos vegetais, a mesma possui composições variadas de acordo com características da árvore tais como a sua natureza, idade, condições de crescimento (CARVALHO, 2014). Desta forma, a mesma pode variar respeitosamente dependendo da natureza da árvore em que se esteja extraindo a lignina (DUVAL; LAWOKO, 2014).

De acordo com Souza (2014), a lignina foi descoberta por Payen no ano de 1838 enquanto realizava processos com ácido sulfúrico para tratamento da madeira. 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, Figura 7, 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.

Figura 7 - Estrutura proposta para lignina de madeira moída do *Eucalyptus grandis*

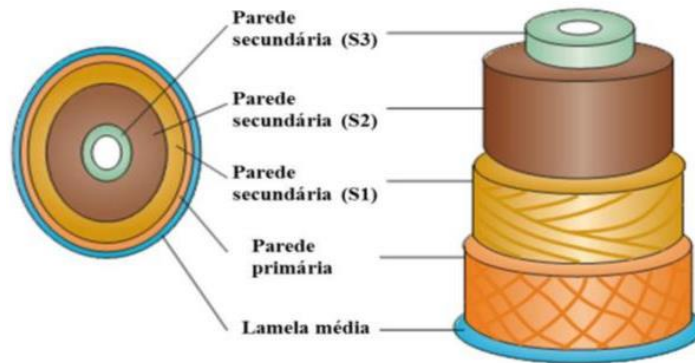


Fonte: Oliveira 2016

Analisando quimicamente as estruturas presentes na lignina, pode-se concluir que a mesma pode ser classificada como um polímero aromático, além de apresentar uma característica heterogênea impossibilitando desta maneira uma constituição exata de sua estrutura, pois a mesma não apresenta repetição de um composto básico da mesma forma que a celulose (CARVALHO, 2014).

De acordo com Bes (2015), para que ocorra a extração da lignina existem diferentes tipos e processos, porém nenhum destes processos consegue obter a lignina como ela é encontrada estruturalmente no vegetal. Isso ocorre, devido ao processamento, pois este faz com que se tenha interferências entre a extração e a estrutura química da lignina in situ, na lamela média (Figura 8) consiste o local com maior concentração de lignina.

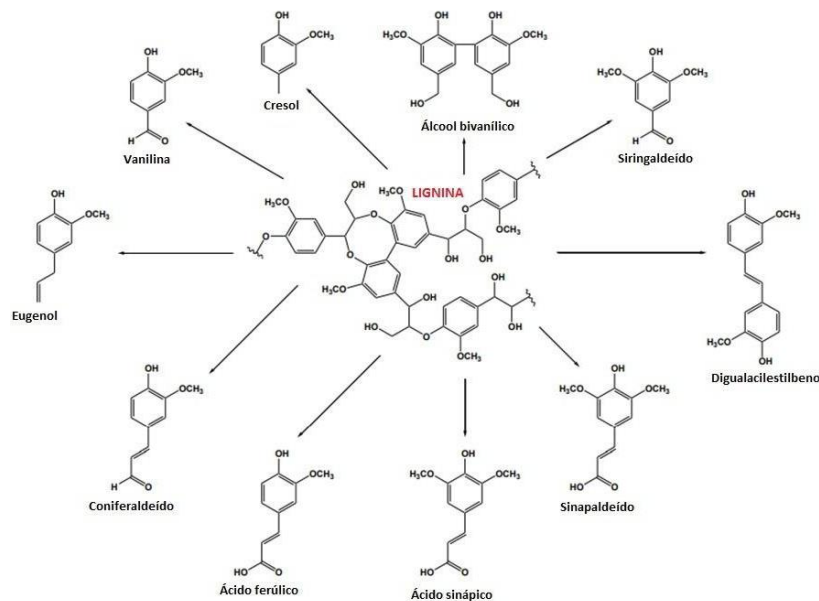
Figura 8 - Estrutura da parede celular



Fonte: Oliveira, (2017).

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, Figura 9.

Figura 9 - Possíveis produtos formados a partir da lignina



Fonte: Siqueira, (2018)

Desta maneira, os produtos obtidos através do processo de degradação da lignina são por sua vez dependentes da biomassa de partida do processo (VARANASI, 2013).

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.

3.2.4 *Hemicelulose*

De acordo com D'Almeida (1988) a massa da madeira é mista, contendo de 20 a 30% de hemiceluloses. A hemicelulose é constituída por uma composição amorfa e ramificada, de tal modo que a mesma atua como um suporte para as microfibrilas celulósicas e ainda está presente de 25 a 35% nas microfibrilas, entretanto, este percentual pode variar substancialmente entre as árvores e espécies de plantas (SJÖSTRÖM, 1993).

As hemiceluloses apresentam um maior grau de complexidade que a estrutura da celulose, sendo considerada como um polímero quimicamente heterogêneo, formados por combinações de ramificações de monossacarídeos amorfos, e está intensamente ligada a celulose (SOUZA, 2014). Para Carvalho (2014) entre as hemiceluloses, se destacam algumas ramificações como as: pentoses, as hexoses, e os ácidos urônicos.

3.2.5 *Extrativos*

Os extrativos incluem uma ampla quantidade de componentes presentes na madeira, apesar dos extrativos estarem em pequena quantidade, pois existe uma gama muito grande de compostos presentes nos extrativos (D'ALMEIDA, 1988). Em árvores, como o eucalipto, representam de 2-4% da massa seca e nas árvores como o pinus de 5-8%. Os extrativos são solúveis em água e em solventes orgânicos e os mesmos são responsáveis por algumas propriedades da madeira, como: a cor, o cheiro, o gosto, a resistência natural a fungos e insetos, e a outras propriedades (KLOCK, 2005).

D'Almeida (1988) ainda aponta que os extrativos desempenham várias formas de influência na fabricação de polpa celulósicas e em papéis, como diminuir o rendimento da produção, quando em contato com os agentes químicos do licor de cozimento, assim dificultando a penetração do licor branco na madeira.

Alguns extrativos podem deixar a polpa celulósica mais escura e mais difícil de ser branqueada. Na produção de papéis, os extrativos podem causar problemas de incrustação no circuito de massa, conhecidos como pitch, e os sticks podem chegar na formação de folha e causar manchas, prejudicando o produto final. Já os extrativos de natureza ácida, ou os que desenvolvem complexos com os metais, podem causar sérios danos de corrosão em equipamentos ao longo do processo (D'ALMEIDA, 1988).

3.2.6 Compostos inorgânicos

Os compostos inorgânicos são os constituintes presentes em menor quantidade da estrutura da madeira (SOUZA, 2014). Dentre os principais componentes inorgânicos, pode-se destacar: o cálcio, o magnésio, o potássio, os carbonatos, os fosfatos, os silicatos e os sulfatos (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL & WEGENER, 1989). Os compostos inorgânicos podem oferecer uma grande variação da quantidade de material inorgânico presente nas árvores, correspondendo entre 0,1% a 5,0% em relação a massa da madeira (D'ALMEIDA, 1988).

Alguns problemas podem aparecer ao longo do processo, devido ao alto teor de compostos orgânicos presentes na madeira, gerando problemas no processo de polpação e na recuperação do licor negro, onde os silicatos podem dificultar a polpação e os íons de ferro e manganês podem gerar problemas nas reações de branqueamento da polpa (MACDONALD; FRANKLIN, 1969).

3.3 A INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

A necessidade de se registrar informações vem desde os primórdios das civilizações, por volta de 3000 a.C., foi desenvolvido o papiro, fabricado através do uso de gramíneas presentes nas margens do rio Nilo (ALBERTI, 2014). Em 105 d.C.

o papel foi desenvolvido pelos chineses, e aperfeiçoado seu método de obtenção por volta do século XIV pelos europeus.

A indústria papelreira é um dos setores mais formidáveis da economia nacional, sendo constituído por distintas fabricas de papéis, celulose e de artefatos de papéis. O Brasil tem certo destaque global, por ser um dos maiores fabricantes mundiais de celulose e também essas indústrias são fundamentais para que ocorra o consumo da madeira oriundas da silvicultura (BIAZUS; HORA; LEITE, 2013).

De acordo com o EPE (2022), no ano de 2018, o Brasil se tornou o segundo maior fabricante global de celulose, atrás somente dos Estados Unidos da América. A produção do ano de 2021, foi de 21,1 milhões de toneladas de celulose produzidas para o mercado, correspondendo a 11,3% da produção global. E na fabricação de papel, o Brasil segue em oitavo lugar no ranking mundial de produtores, com 10,2 milhões de toneladas, correspondente a 2,5% da produção global.

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).

3.3.1 O processo Kraft

O processo de fabricação de polpa celulósica alcalina Kraft foi criado por Dahl no ano de 1879 (CARDOSO, 2006). O processo de polpação Kraft ou processo Sulfato é uma modificação do processo soda que consiste em um modo de espaçar as fibras da madeira utilizando produtos químicos (licor branco) dentro de um digestor.

Neste processo adiciona-se vapor e os cavacos de madeira geralmente oriundos de Pinus ou Eucalipto, dependendo da região de fabricação, junto com o licor branco que é uma solução constituída basicamente de soda e sulfeto de sódio dentro do digestor (SOUZA, 2014).

Quando o digestor está totalmente cheio com os cavacos e licor branco utiliza-se de uma determinada pressão e inicia-se uma elevação da temperatura de cozimento até que a mesma atinja um valor ideal para se realizar o processo de polpação alcalina (SOUZA, 2019). Este método de polpação é atualmente o mais utilizado no mundo devido ao fato de que até hoje não se tenha encontrado outro que possibilite um bom rendimento de polpa produzida e que possua a mesma qualidade de produto final (CARDOSO, 2006).

De acordo Cardoso (2006), o processamento da madeira, na FLORESTA (item 1 da Figura 10), é iniciado através de centros de pesquisas florestais para melhoramento genético das plantas através da micropropagação in vitro, depois da realização destas mudanças genéticas, as plantas são destinadas a viveiros para um melhor cultivo das mudas e garantia de uma boa qualidade para reflorestamento. Após este processo as mudas vão para as florestas onde ficam por aproximadamente 5 a 7 anos (eucalipto) e 12 a 16 anos (pinus) até a realização do corte da madeira e após este processamento são destinadas para os polos industriais, como matéria prima.

Conforme as explicações de Alberti (2014), o PREPARO DE MADEIRA (item 2 da Figura 10) é responsável por abrigar a madeira da floresta e processá-las, onde

são serradas, descascadas e picadas em cavacos, para facilitar as reações de cozimento no digestor.

Para Cardoso (2006), após a madeira estar em formato de cavacos, os mesmos são destinados para o VASO DE IMPREGNAÇÃO (item 3 da Figura 10), onde ocorre a adição de químicos de processo (licor branco e vapor pré-aquecido), para facilitar o desprendimento de ar dos cavacos e melhorar o cozimento no DIGESTOR.

No DIGESTOR (item 4 da Figura 10) acontece o cozimento dos cavacos de madeira e o licor branco e vapor, de modo que, o licor penetra pelos poros da estrutura dos cavacos, pois assim facilita uma maior remoção de lignina da madeira, assim separando a mesma da celulose (SOUZA, 2014).

Para Alberti (2014), o DIGESTOR por sua vez é descarregado transportando a polpa celulósica através de bombas até a fase da LAVAGEM (item 5 da Figura 10), onde é feita a lavagem da polpa, de modo que a mesma saia com menor teor de licor negro presente na polpa, já na DEPURAÇÃO (item 6 da Figura 10), onde é extraído o material que não foi cozido totalmente, assim o aceite deste processo é encaminhado até os estágios da DESLIGNIFICAÇÃO (item 7 da Figura 10).

Na deslignificação ocorre o processo de purificação que consiste em alterar e solubilizar a lignina, presente na polpa celulósica e outros compostos orgânicos-clorados indesejados para que ocorra o branqueamento da polpa (CARDOSO, 2006). No BRANQUEAMENTO (item 8 da Figura 10) ocorre a adição de produtos químicos que auxiliam no objetivo de se ter uma polpa branca com propriedades visuais e uma alvura ideal para CELULOSE MERCADO (item 9 da Figura 10) e papeis branqueados, está polpa segue para as torres de estocagem, assim podendo ser direcionado para a MAQUINA DE CELULOSE (item 10 da Figura 10) ou para a máquina de papel (ALBERTI, 2014).

Após a produção da celulose em fardos ou do papel em bobina, eles seguem para a EXPEDIÇÃO (item 11 da Figura 10) prontos para envio para os clientes, sendo eles advindos do Eucalyptus, a estes materiais apresentam uma menor resistência, alta maciez e boa absorção, ideais para produção de papéis de imprimir e escrever, papel cartão, de fins sanitários (papel higiênico, toalhas de papel, guardanapos), entre outros itens (CNI, 2012). Das espécies de Eucalyptus utilizadas, as mais tradicionais podem ser representadas pelo *E. grandis*, *E. saligna*, *E. urophylla* e pelo híbrido de *E. urophylla* x *E. grandis* (MENEGAZZO, 2012).

O ciclo do licor negro no processo Kraft, segue a descrição feita por Carvalho (2019), em que o LICOR NEGRO FRACO contendo de 12 a 18% de teor de sólidos, após o cozimento (item 12 da Figura 10), é destinado para ser concentrado na EVAPORAÇÃO (item 13 da Figura 10), assim após ser evaporado o LICOR NEGRO CONCENTRADO (item 14 da Figura 10), passa a ter um teor de sólidos de 80%, para então ser queimado na CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO (item 15 da Figura 10).

O licor negro do processo Kraft, deve se ter uma concentração mínima de 58% do teor de sólidos, para que se tenha um fator de segurança para que aconteça a queima de licor negro em caldeiras de recuperação, por isso que abaixo desse valor, ocorre o risco de explosão, quando em contato do licor negro com o leito da caldeira (MARTINELLI, 2008).

Para Potrich (2014), o licor negro gera energia e recupera químicos na caldeira de recuperação, após a queima deste licor negro, é gerado um fundido, presente no fundo da caldeira denominado de smelt, este segue para a caustificação, de modo que é adicionado água, e se obtém o licor verde.

Essa solução alcalina, segue para o FILTRO DE LICOR VERDE (item 16 da Figura 10), então é realizado o processo de filtração, com o intuito de remover as impurezas não queimadas na caldeira de recuperação e subsequentemente acontece a reação com CaO em um equipamento denominado de APAGADOR DE CAL (item 17 da Figura 10) (MARTINELLI, 2020).

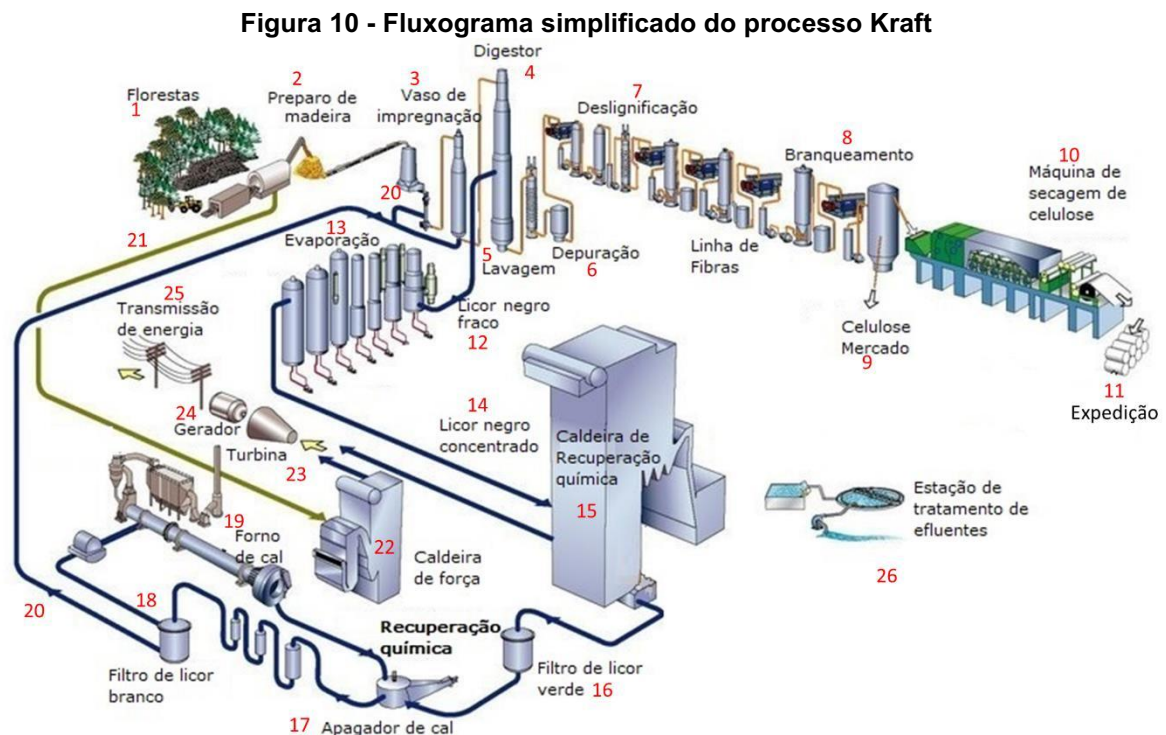
Os componentes do licor branco são o NaOH, e Na₂S, e a lama de cal, que é composta por CaCO₃ (CARVALHO, 2019). A lama de cal, é separada do licor branco após a etapa de filtragem no FILTRO DE LICOR BRANCO (item 18 da Figura 10), em filtros de discos rotativos e pressurizados. O licor branco filtrado é armazenado no tanque de licor branco e posteriormente bombeado para o digestor para realizar novos cozimentos.

Após a lama de cal (CaCO₃) ser separada no processo de filtração, a mesma alimenta o FORNO DE CAL (item 19 da Figura 10), que serve para converter a lama em cal (CaO). Esta por sua vez, é conduzida por roscas dosadoras para o APAGADOR DE CAL (item 17 da Figura 10) para preparação do licor branco de cozimento (item 20 da Figura 10) (MARTINELLI, 2020).

Os finos e palitos, juntamente com as cascas (item 21 da Figura 10), que são rejeitos do provenientes do PREPARO DA MADEIRA (item 2 da Figura 10), são destinados para a CALDEIRA DE FORÇA (item 22 da Figura 10), onde são queimados

para a geração de vapor (ALBERTI, 2014). De acordo com Martinelli (2020), o vapor produzido alimenta a TURBINA (item 23 da Figura 10), assim o GERADOR (item 24 da Figura 10), faz a conversão da energia mecânica em de energia elétrica, então a mesma é disponibilizada na rede elétrica (item 25 da Figura 10), para uso na indústria e o excedente é vendido para o mercado.

Ao longo do processo de fabricação de celulose e papel é gerado efluentes em todas as suas etapas produtivas, e os principais problemas desses, são os poluentes tóxicos, o alto conteúdo de compostos orgânico-clorados e a sua coloração marrom-escura, este resíduo é destinado as ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE EFLUENTES (item 26 da Figura 10), Souza (2019).



Fonte: Wetterlund et al., (2013).

De acordo com Vakkilainen (2004), para a produção de 1 tonalada de celulose, é gerado em torno de 10 toneladas de licor negro fraco, o que representa a 1,5 toneladas de licor negro, que serão processados na recuperação química.

3.3.2 O licor negro

Segundo Sosa (2007) em resultado da produção de celulose Kraft gera-se um subproduto denominado de licor negro, o qual contém a lignina dissolvida, somada aos reagentes químicos utilizados no processo de cozimento. Os compostos químicos presentes no licor negro provêm de duas fontes diferentes: da madeira e do licor branco de cozimento. Os materiais orgânicos derivados da madeira são originários dos extrativos, da lignina e principalmente hemiceluloses e parte da celulose (POTRICH, 2014).

Os componentes inorgânicos presentes no licor negro, o qual é gerado a partir do processo Kraft, provem do licor branco e de uma das poucas quantidades de inorgânicos que contém na madeira (MARINS, 2012). Quando se compara licores de diversas espécies de madeira, entre folhosas e coníferas, existem algumas diferenças entre a natureza do licor negro por causa das reações que ocorrem em cada processo, e isso muda devido ao tipo de polpação utilizado (SENAI-CETCEP, 2007).

Para Andrade (2010), existe uma grande oferta de lignina presente no licor negro e, com isso, tem se buscado a aplicação e obtenção de novos materiais e combustíveis, assim gerando melhoramentos ambientais e econômicos para as fabricantes de papel e celulose.

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 (DE 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).

3.3.3 Composição do licor negro

A composição química do licor negro depende do tipo de matéria-prima utilizada, além das condições de operação, podendo ser de fibra longa (pinus), fibra

curta (eucalipto). De qualquer forma, o licor negro pode ser considerado uma solução aquosa complexa para qualquer tipo de madeira e condições de operação (CARDOSO, DOMINGOS e PASSOS, 2008).

O licor negro é constituído por uma vasta quantidade de componentes orgânicos e inorgânicos (VAKKILAINEN, 2004). Segundo Anzaldo (2007), o licor negro do processo Kraft contém de 15% a 18% de sólidos dissolvidos em sua composição.

A Tabela 1 mostra a composição típica dos licores negros do processo Kraft de madeiras folhosas e coníferas.

Tabela 1 - Composição típica dos licores negros do processo Kraft

Componente	Composição (% em peso)	
	Conífera	Folhosa
Lignina	45	38
Ácidos xilosacáricos	1	5
Ácidos glucosacáricos	14	4
Hidroxiácidos	7	15
Ácido fórmico	6	6
Ácido acético	4	14
Resina e ácido graxos	7	6
Terebintina	1	0
Outros	15	12

Fonte: Adaptado de ANZALDO, J (2007)

O nome licor negro está relacionado com a lignina, substância presente que confere a cor escura (VAKKILAINEN, 2004).. A lignina constitui de 35% a 40% dos sólidos secos, como já indicado na Tabela 1. Portanto, a composição da matéria orgânica e inorgânica, bem como o teor de água, depende de uma série de variáveis, como:

- Tipo de madeira;
- Licor branco para cozimento;
- Alcançar rendimento de cozimento;
- Capacidade do evaporador;
- Eficiência da caustificação;

Para Cardoso, Domingos e Passos (2008), líquidos com altas concentrações de lignina e polissacarídeos tendem a ter alta viscosidade, porque esses dois

compostos podem se agregar para formar moléculas amorfas e macromoléculas com altas massas molares.

A análise da composição do líquido, juntamente com a avaliação do poder calorífico superior, da concentração de sólidos secos e da quantidade de componentes inertes ou cinzas, permite avaliar a inflamabilidade do líquido e, portanto, determinar a eficiência energética da fábrica de celulose (VAKKILAINEN, 2004). Em resumo, uma análise precisa dessa eficiência requer as seguintes informações do licor negro:

- Poder calorífico;
- Composição;
- Densidade;
- Ponto de Ebulição;
- Condutividade Térmica;
- Viscosidade;
- Tensão superficial.

Devido à grande parte inorgânica, alta concentração de umidade, baixo poder calorífico e alto teor de cinzas, o licor negro é um dos combustíveis com menor poder calorífico no meio industrial (VAKKILAINEN, 2004; JORGE, 2018).

3.4 APLICAÇÕES DA LIGNINA

Devido à estrutura da lignina ser rica em compostos aromáticos, muitas aplicações industriais podem ser desenvolvidas, uma vez que ela não apenas fornece benzeno (normalmente derivado do petróleo) como também outros derivados que podem ser utilizados como insumos nas indústrias químicas. Dentre os quais pode-se destacar a produção de: fenol, ácido acético e vanilina, obtenção de óleos com características semelhantes ao petróleo, produção de resinas fenol-formaldeído, dispersantes, emulsificantes, sequestrantes de metais, adesivos, aglomerantes, obtenção de gás de síntese utilizado na produção de metanol (SCHUCHARDT et al., 2001).

De acordo com Bacovsky (2013), a lignina pode ser utilizada como matéria-prima para uso em diferentes casos, assim suas aplicações vão desde polímeros a

baterias. De acordo com Hamaguchi (2013), o gargalo de uma planta de celulose e papel é a caldeira de recuperação, assim retirando parte do licor negro para outros processos, como é o caso da produção de lignina Kraft, pode se ter um aumento de capacidade de produção da caldeira de recuperação.

Para novos mercados pode ser utilizado a lignina com ou sem a modificação química da mesma, assim a lignina Kraft pode ser usada nas mais diversas aplicações, conforme pode ser observada na Tabela 2 (FIGUEIREDO, 2018).

Tabela 2 - Aplicações da lignina

Aplicação	Fonte
Adesivos	(JORGE, 2018)
Baterias	(FIGUEIREDO <i>et al.</i> , 2018)
Biocombustíveis	(JORGE, 2018 e VAKKILAINEN, 2016)
Bio-polímero	(JORGE, 2018)
Blendas poliméricas	(LEBO <i>et al.</i> , 2001)
Borracha	(DIAS <i>et al.</i> , 2017)
Carbono ativado	(HAO, 2016)
Complemento ao combustível fóssil	(LIEDBERG e GERDIN, 2011)
Dispersantes	(JORGE, 2018)
Eletrodos e super capacitores	(JEON <i>et al.</i> , 2015)
Fenóis	(LIEDBERG e GERDIN, 2011)
Fibras de carbono	(BRAUN <i>et al.</i> , 2005; LIN <i>et al.</i> , 2012 e SILVA, 2014)
Nanotecnologia	(GRAÇA <i>et al.</i> , 2012; KAI <i>et al.</i> , 2016 e LU <i>et al.</i> , 2012);
Negro de fumo	(JORGE, 2018)
PET	(JORGE, 2018)
Polipropileno	(GREGOROVÁ <i>et al.</i> , 2005)
Poliuretano	(CHRISTOPHER, 2012)
Resinas a base de PVC	(BACOVSKY <i>et al.</i> , 2013)
Termoplásticos	(DIAS <i>et al.</i> , 2017)

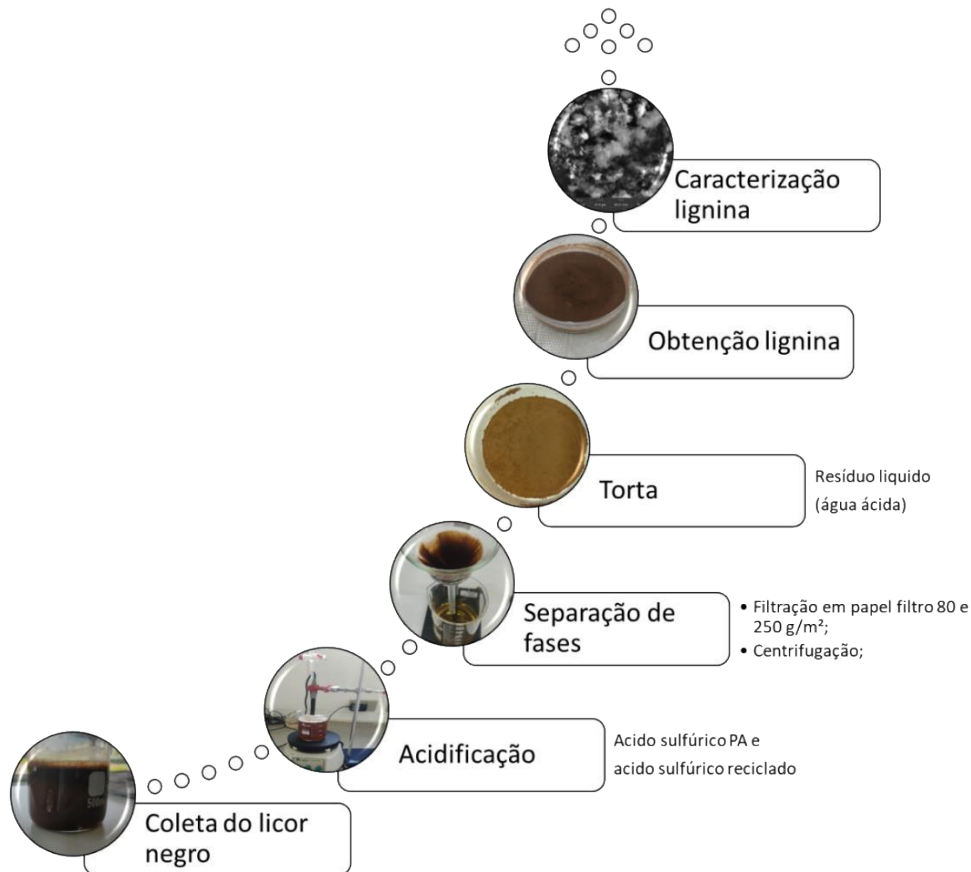
Fonte: Autoria própria, 2022

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 11 mostra a metodologia aplicada na execução deste trabalho.

Figura 11 - Fluxograma das etapas desenvolvidas no presente trabalho



Fonte: Autoria própria (2022).

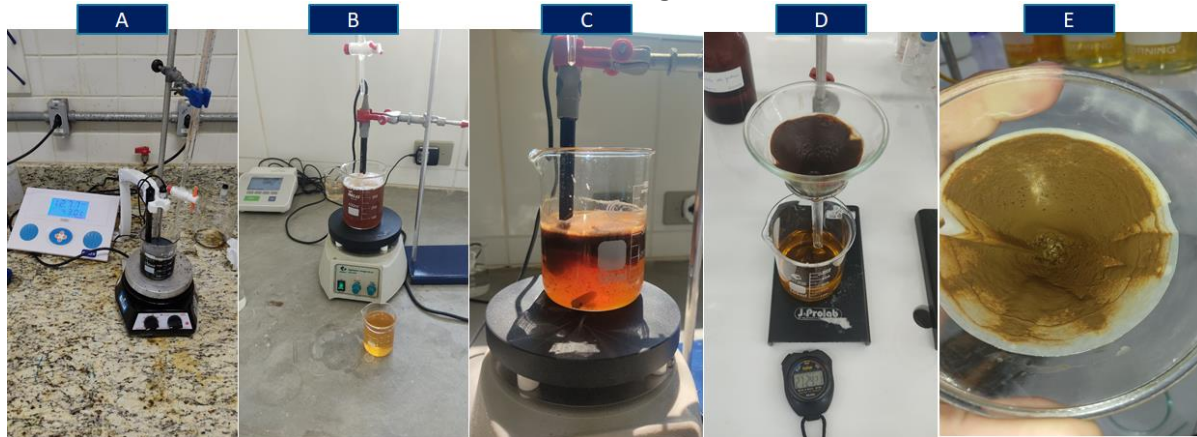
4.1 OBTENÇÃO DA LIGNINA KRAFT

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.

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 12.

Figura 12 - 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: Autoria própria (2022)

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 (H₂SO₄) 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 H₂SO₄ 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 H₂SO₄.

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.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

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 (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e tamanho de partícula foi realizado por Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS), potencial Zeta, e a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Foram analisados os resíduos da filtração e centrifugação, sendo os parâmetros analisados: pH, condutividade e cor. Estas análises foram necessárias para verificar em qual etapa do processo esses resíduos poderiam serem devolvidos para reutilização dos compostos químicos no processo Kraft.

4.2.1 *Análise química do licor negro*

Após a coleta, foram realizadas análises e o processo de acidificação e precipitação da lignina presente no licor negro coletado na indústria, laboratórios do Complexo Laboratorial Professor Ivo Neitzel da UNIFATEB, no Instituto Federal de Telêmaco Borba, Colégio Estadual Wolf Klabin de Telêmaco Borba, na UTFPR nos Campus de Apucarana e Londrina.

As amostras foram analisadas conforme os parâmetros e metodologia, descritos nas normas TAPPI Methods – T650 om-89 para o Teor de sólidos totais, e TAPPI Methods – T625 cm-85 para Teor de matéria orgânica e inorgânica, conforme descrito por Segura (2012).

4.2.2 *Análise de pH do licor negro e pH e condutividade do resíduo da filtração*

Inicialmente os valores de pH de todas as amostras de licor negro, foram padronizados antes da titulação ácida, o valor de referência do pH a 25°C, medido foi de pH 11,80, após o aquecimento para 60°C este valor reduziu para pH 11,10. Após este processo, iniciou-se a titulação do ácido sulfúrico PA e ácido sulfúrico reciclado.

Para determinação do pH e de condutividade, foram coletadas amostras de licor negro da indústria de papel e da celulose e, posteriormente realizou-se a análise dos resíduos deste processo após a separação de fases, utilizando-se um medidor de pH /condutivímetro da marca Knick modelo Portavo 907.

4.2.3 *Análise de cor*

Para determinação da cor, foram realizadas análises dos resíduos do processo após a separação de fases (filtração ou centrifugação). Sendo que neste processo foram gerados 5 resíduos de lavagem para as amostras lavadas, denominados: R1, R2, R3, R4 e R5. Para esta análise utilizando-se o calorímetro da marca Hach modelo DR890.

4.2.4 *Espalhamento dinâmico de luz e potencial Zeta*

O DLS é uma técnica que pode determinar o tamanho médio, distribuição de tamanho médio de partículas e o potencial Zeta em uma dispersão (SOARES et al., 2017). Para determinar o tamanho hidrodinâmico das partículas, essa técnica mede a luz espalhada passando por uma solução coloidal e analisa a modulação da intensidade da luz espalhada ao longo do tempo (TOMASZEWSKA et al., 2013).

O potencial Zeta é uma medida indireta da carga da superfície da partícula e sua repulsão eletrostática, cuja magnitude pode ser usada para avaliar a estabilidade coloidal e a tendência de aglomeração. O potencial negativo típico indica que a superfície da lignina está carregada negativamente, possivelmente devido à presença de grupos hidroxila ou orientação externa (FRANGVILLE et al., 2012)

A estabilidade coloidal das dispersões de lignina acidificada com ácido sulfúrico PA e ácido sulfúrico reciclado foram avaliadas por potencial Zeta, pH 2 e 4. As medições de DLS foram feitas em uma faixa de medição 0,3 nm a 10 μ m (diâmetro de partícula), com ângulo de medição a 90° e potencial Zeta foram realizadas com as faixas de medição com ± 1000 mV, o equipamento possui uma fonte de iluminação com Diodo de Laser semiconductor, potência de 40 mW e 658 nm no comprimento de onda, no Laboratório Multiusuário (LabMult-LD) da UTFPR no Campus de Londrina, utilizando o aparelho LITESIZER 500 – Anton Paar.

4.2.5 *Difração de raios-x*

A análise de difração de raios-X foi realizada em um difratômetro Shimadzu XRD - 7000 operado a 30 kV e 30 mA, com tubo de Cu K α ($\lambda = 0.154$ nm) e filtro de Ni. A aquisição de dados foi realizada no intervalo de 2 θ variando de 5 a 90° a uma velocidade de 0,02° s⁻¹, no laboratório multiusuário da UTFPR no Campus de Londrina.

4.2.6 *Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier*

As análises foram realizadas utilizando um equipamento FTIR da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, possuindo como acessório de Reflectância Total

Atenuada (ATR PIKE, modelo GladiATR Monoreflexão com Prisma de Diamante) aplicando para tanto a transformada de Fourier para o infravermelho médio, em um intervalo de 400 a 5.000 cm^{-1} .

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS

Para realizar as leituras utilizou-se o Microscópio de Varredura modelo Vega 4 da marca Tescan, pertencente ao Laboratório Multiusuário do Campus Londrina (LabMult-LD) da UTFPR.

Este equipamento realizou também as análises químicas elementares por EDS ao varrer toda a amostra. O material foi preparado pela deposição de uma pequena quantidade de lignina secas sobre uma fita de carbono.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística tem como objetivo, verificar se existe desvios matematicamente consideráveis no presente trabalho em relação as variáveis estudadas, analisando: a média, desvio padrão, análise de variância (ANOVA) e o Teste de Tukey para tais verificações as informações foram obtidas por meio do Microsoft Excel 2016. Foram avaliadas a lignina em pó, utilizando valores da massa obtida após acidificação, relação da massa em função do volume, rendimento em relação a variação do pH e do ácido sulfúrico, tanto o ARA quanto o APA, DLS e potencial Zeta. Já para o efluente de processo após a filtração foi analisado o pH, condutividade e cor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE QUÍMICA DO LICOR NEGRO

Os valores obtidos são referentes as propriedades químicas do licor negro, constam na Tabela 3.

Tabela 3 - Análise química do licor negro

Análises	Resultado	Desvio Padrão σ (\pm)
pH	13,12	0,0200
Condutividade (mS/cm)	66,02	0,0400
Teor de sólidos (%)	15,25	0,0160
Teor de orgânicos (%)	46,50	0,0140
Teor de inorgânicos (%)	53,50	0,0150

Fonte: Autoria própria (2022)

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/cm³ 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 4. De acordo com Andrade (2010), os valores obtidos no presente estudo, estão de acordo com os valores praticados em unidades industriais.

Tabela 4 - Valores finais da massa de lignina x volume de licor

pH	Nome amostra	Soma em (g)	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)
2	ARA P80 - Sem lavar	43,18	14,39	0,2354	29,57%	0,0048	13,58	0,0022	106
2	ARA P80 - Lavado	43,42	14,47	0,2223	29,73%	0,0046	13,65	0,0021	106
2	ARA P250 - Sem Lavar	43,71	14,57	0,3061	29,93%	0,0063	13,75	0,0029	106
2	ARA P250 - Lavado	43,20	14,40	0,2623	29,58%	0,0054	13,58	0,0025	106
2	ARA - Centrifugado	43,45	14,48	0,2850	29,76%	0,0059	13,66	0,0027	106
4	ARA P80 - Sem lavar	31,81	10,60	0,4394	21,78%	0,0090	13,09	0,0041	81
4	ARA P80 - Lavado	30,88	10,29	0,1041	21,15%	0,0021	12,71	0,0010	81
4	ARA P250 - Sem Lavar	31,70	10,57	0,2779	21,71%	0,0057	13,05	0,0026	81
4	ARA P250 - Lavado	31,84	10,61	0,1680	21,80%	0,0035	13,10	0,0016	81
4	ARA - Centrifugado	31,61	10,54	0,3798	21,65%	0,0078	13,01	0,0036	81
2	APA P80 - Sem lavar	44,01	14,67	0,2381	30,13%	0,0049	34,11	0,0022	43
2	APA P80 - Lavado	44,15	14,72	0,1332	30,23%	0,0027	34,22	0,0013	43
2	APA P250 - Sem Lavar	44,90	14,97	0,1210	30,75%	0,0025	34,81	0,0011	43
2	APA P250 - Lavado	44,89	14,96	0,0208	30,74%	0,0004	34,80	0,0002	43
2	APA - Centrifugado	44,85	14,95	0,0651	30,71%	0,0013	34,77	0,0006	43
4	APA P80 - Sem lavar	31,81	10,60	0,0757	21,78%	0,0016	33,14	0,0007	32
4	APA P80 - Lavado	31,91	10,64	0,2775	21,85%	0,0057	33,24	0,0026	32
4	APA P250 - Sem Lavar	31,94	10,65	0,0651	21,87%	0,0013	33,27	0,0006	32
4	APA P250 - Lavado	31,64	10,55	0,2930	21,67%	0,0060	32,96	0,0028	32
4	APA - Centrifugado	31,51	10,50	0,2250	21,58%	0,0046	32,82	0,0021	32

Fonte: Autoria própria (2022).

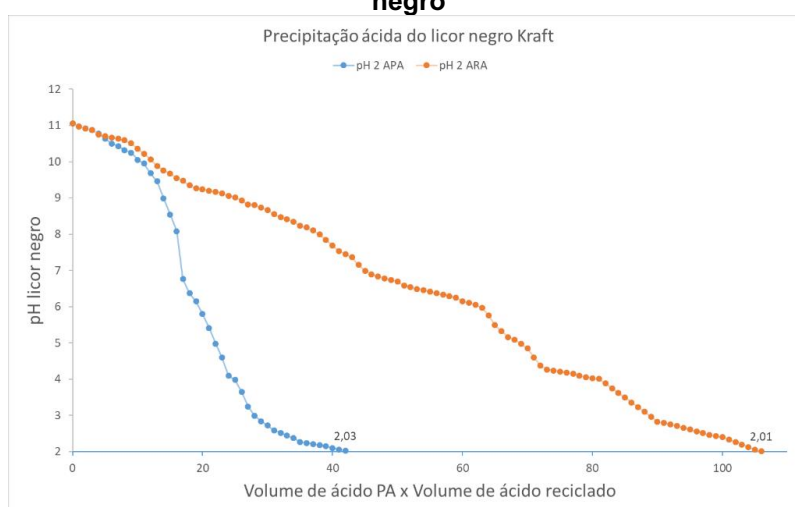
Para as amostras de pH 2 – ARA foi em média de $29,71 \pm 0,0054\%$, em gramas ($14,46 \pm 0,2622$ g), para as amostras ARA pH 4 obteve-se o resultado médio de $21,62\% \pm 0,0056$ em gramas ($10,52 \pm 0,2738$ g). Já para as amostras de ácido sulfúrico padrão analítico, obteve-se uma média de $30,51 \pm 0,0024\%$ em gramas ($14,85 \pm 0,1156$ g) para as amostras APA pH 2 e para as amostras APA pH 4 o resultado foi de $21,75 \pm 0,0038\%$ e em gramas ($10,59 \pm 0,1873$ 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.

5.2 ANALISE DA TITULAÇÃO ÁCIDA PARA OBTENÇÃO DE LIGNINA

Nas Figuras 13 e 14 são demonstradas 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 13.

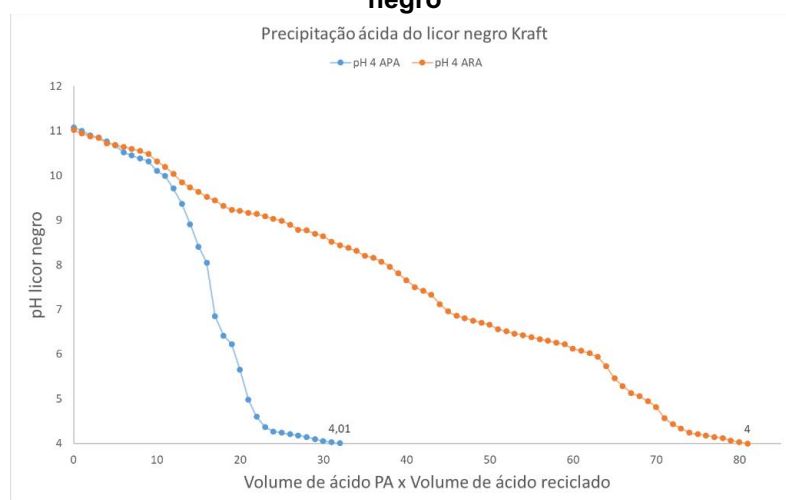
Figura 13 - Volume de ácido PA em função do volume de ácido reciclado para o pH 2 do licor negro



Fonte: Autoria própria (2022)

Na Figura 14, é demonstrado os valores do consumo de ácido para obtenção do pH $4 \pm 0,0400$. Foi anotado os valores de pH a cada mL dosado com agitação constante, após a adição de 32 mL de ácido sulfúrico PA e 81 mL de ácido sulfúrico reciclado.

Figura 14 - Volume de ácido PA em função do volume de ácido reciclado para o pH 4 do licor negro



Fonte: Autoria própria (2022)

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 $60^\circ C$, 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.

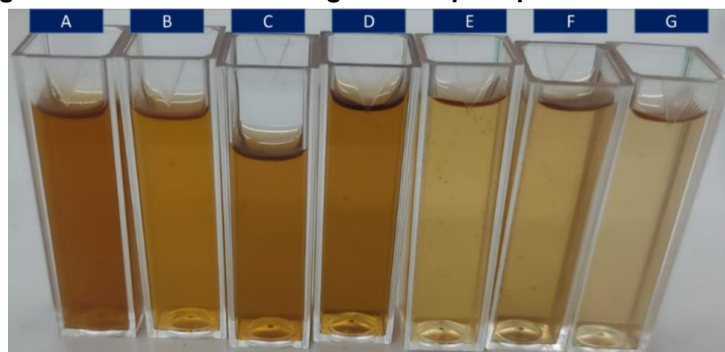
5.3 ANALISE DO RESÍDUO DE PROCESSO

Após a filtração e centrifugação, obteve-se um resíduo de processo. Desse resíduo, foram analisadas algumas características de processo tais como: pH, condutividade e cor. Após a separação de fases, onde pode-se analisar o residual APA pH 2 P80 – Lavado apresentando de pH do (R1) era de $1,71 \pm 0,0200$ para $2,95 \pm 0,0300$ (R5), e a condutividade da amostra, apresentou um valor médio de $54,46 \pm 0,0630$ mS/cm da primeira até a quinta lavagem (Resíduo de Lavagem

denominados - R1 a R5) para um valor de $2,95 \pm 0,0075$ mS/cm, para o residual APA pH 2 P250 – Lavado apresentando um valor médio de pH de $1,83 \pm 0,0225$ (R1) para $2,96 \pm 0,0307$ (R5) e a condutividade de para o primeiro resíduo (R1) é de $58,30 \pm 0,0732$ mS/cm até a quinta lavagem (R5), assim obtendo um valor de $3,23 \pm 0,0877$ mS/cm, isso representa, que quanto mais lavar a lignina no processo de separação de fases, ocorre a minimização dos inorgânicos presentes no processo. A mudança da condutividade quando se inicia o processo de lavagem ocorre em todas as amostras lavadas, porém decidiu-se colocar as imagens que obtiveram os melhores resultados de lavagem, analisando o valor correspondente da condutividade das amostras.

Na Figura 15, pode-se observar os resíduos de processo da filtração e da centrifugação, denominados na Figura 12 de “A” até “G”. No item “A”, pode ser observado o resíduo sem lavagem, ele possui uma coloração mais escura, em relação as demais amostras, no item “B”, é demonstrado uma cubeta de vidro com o efluente após a primeira lavagem com água desmineralizada, os itens “C” e “D”, referem-se as amostras após o processo de centrifugação tanto para APA pH 2 Centrifugado “D” e ARA pH 2 Centrifugado “C”, o item “E” é após a terceira lavagem, a sexta cubeta de vidro item “F” é após a quarta lavagem, já o item “G” é quinta lavagem do processo, isso representa que quanto mais lavar a lignina no processo de filtração e centrifugação, ocorre a mudança de cor do residual de processo, assim minimizando o número de material orgânico presente no efluente gerado na filtração e centrifugação.

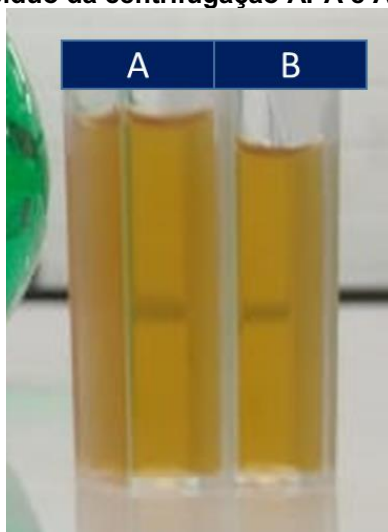
Figura 15 - Resíduo da filtração APA pH 2 p80 lavado de A a G



Fonte: Autoria própria (2022)

Os valores das amostras centrifugadas, para o APA pH 2 C e ARA pH 2 C, obteve-se um valor médio para o pH $2,18 \pm 0,0020$ e $2,10 \pm 0,0020$ e um valor médio medido de condutividade de $52,60 \pm 0,0062$ mS/cm e $53,80 \pm 0,0065$ mS/cm respectivamente. Assim pode-se observar os valores das amostras centrifugadas, para o APA pH 4 C e ARA pH 4 C, obteve-se o valor médio para o pH $4,25 \pm 0,0020$ e $4,07 \pm 0,0020$ uma condutividade de $44,60 \pm 0,0061$ mS/cm e $45,75 \pm 0,0040$ mS/cm, pode se observar na Figura 16 as amostras de APA pH 4 C “A” e ARA pH 4 C e “B”.

Figura 16 - Resíduo da centrifugação APA e ARA pH 4 (A e B)



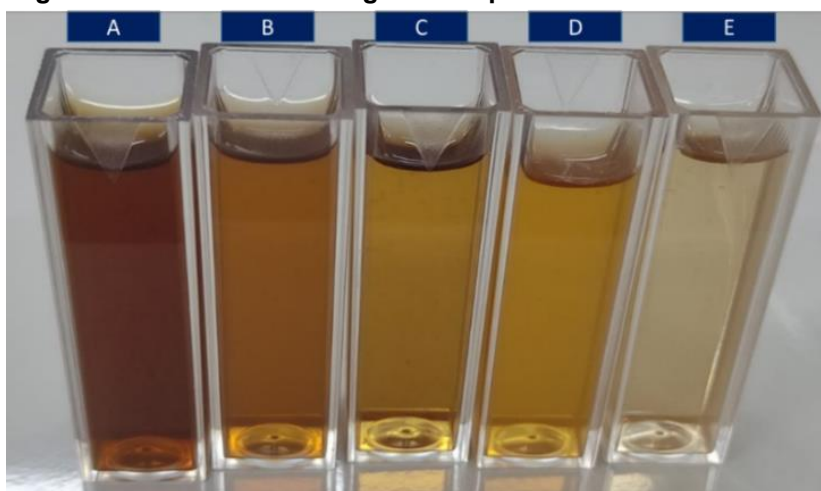
Fonte: Autoria própria (2022)

Após a separação de fases, em que foi analisado as variações de pH, condutividade e cor do residual APA pH 4 P80 – Lavado apresentando um valor médio medido de pH de $3,915 \pm 0,0200$ (R1) para $4,62 \pm 0,0200$ (R5), e a condutividade obteve-se um valor médio de $53,60 \pm 0,0741$ mS/cm no primeiro resíduo de processo, após a quinta lavagem obteve-se um valor de $1,70 \pm 0,0787$ mS/cm, para o residual APA pH 4 P250 – Lavado apresentou um pH médio inicial médio no primeiro resíduo de $4,03 \pm 0,0200$ para $4,56 \pm 0,0200$ após a quinta lavagem, já a condutividade teve um valor médio inicial de $52,40 \pm 0,0291$ mS/cm após a quinta lavagem obtendo um valor médio medido de $1,80 \pm 0,0340$ mS/cm.

Nas Figuras 17, 18 e 19, pode-se observar os efluentes residuais após o processo de separação de fases, centrifugação e filtração. Sendo que na amostra “A”, pode ser observado o efluente sem lavagem (R1), ele possui uma coloração mais

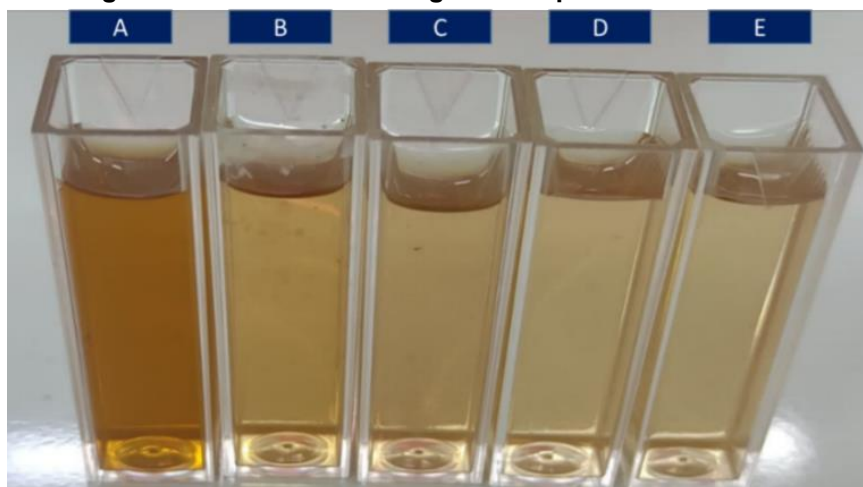
escura, em relação as demais amostras. Enquanto no efluente presente na amostra “E” é mais límpida. A amostra “B” está presente o efluente após a primeira lavagem com água desmineralizada (R2); Na amostra “C” é pode-se verificar o efluente, após a segunda lavagem com água desmineralizada (R3). Na amostra “D” se tem o efluente, após a terceira lavagem com água desmineralizada (R4). Por fim, a amostra “E”, se tem o efluente após a quarta lavagem com água desmineralizada (R5), em que percebe-se a diferença de coloração entre as amostras, como já mencionado.

Figura 17 - Resíduo da filtração APA pH 4 P80 lavado de A até E



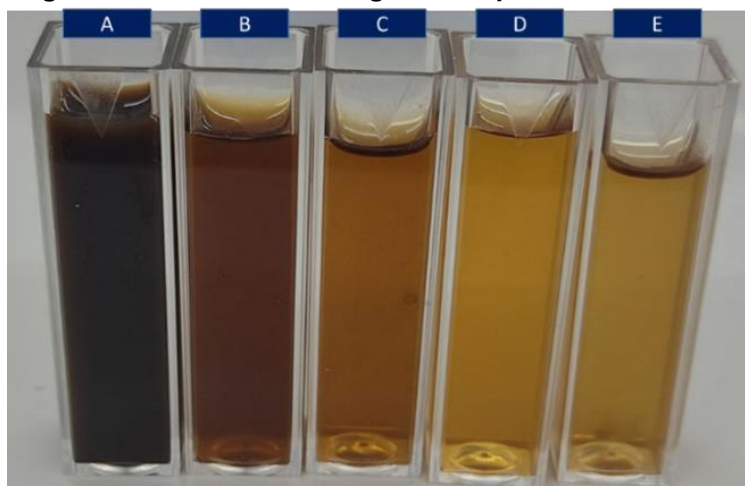
Fonte: A autoria própria (2022)

Pode-se observar os valores de pH, condutividade e cor dos resíduos de processo da amostra ARA pH 2 P80 – Lavado, esta apresentou valor de pH médio de $2,23 \pm 0,0300$ (R1) para $2,71 \pm 0,0300$ (R5), a condutividade inicial do processo era de $55,90 \pm 0,0306$ mS/cm para o resíduo de processo 1 (R1) até a quinta lavagem para um valor de $2,20 \pm 0,0491$ mS/cm (R5), para o residual ARA pH 2 P250 – Lavado apresentou um valor médio de pH de $2,03 \pm 0,0200$ (R1) para $2,81 \pm 0,0200$ (R5), e a condutividade de $53,70 \pm 0,0404$ mS/cm (R1) até a quinta lavagem obtendo $2,40 \pm 0,0427$ mS/cm (R5).

Figura 18 - Resíduo da filtração ARA pH 2 P80 de A até E

Fonte: Autoria própria (2022)

Pode-se analisar as variações do valor medido médio de pH $3,86 \pm 0,0200$ (R1) para $4,62 \pm 0,0200$ (R5) de condutividade do residual ARA pH 4 P80 – Lavado, apresentando um valor de $52,35 \pm 0,0885$ mS/cm até a quinta lavagem para um valor de $1,60 \pm 0,0731$ mS/cm, para o residual ARA pH 4 P250 – Lavado, com valor inicial de pH de $3,80 \pm 0,0400$ para $4,82 \pm 0,0400$, já a condutividade inicial no efluente no (R1) de $55,20 \pm 0,1497$ mS/cm até (R5) obtendo $1,98 \pm 0,1024$ mS/cm.

Figura 19 - Resíduo da filtração ARA pH 4 P80 de A até E

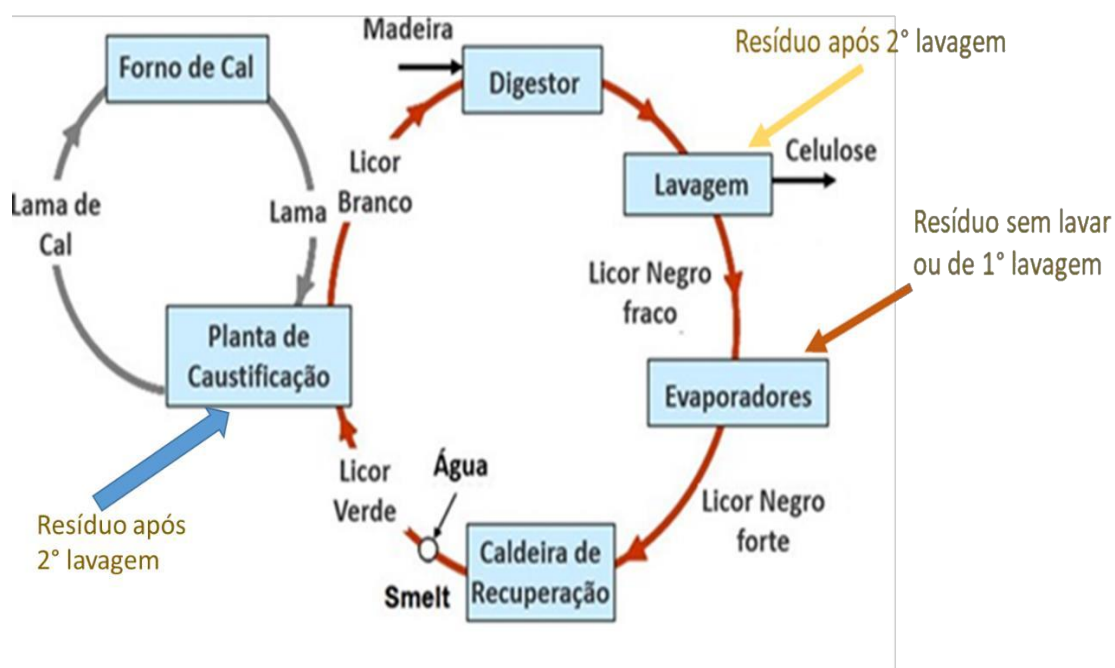
Fonte: Autoria própria (2022)

Caso seja necessário, fazer mais de uma lavagem neste filtrado de lignina, este residual poderá ser destinado para a planta de celulose, onde ocorrerá a lavagem da celulose, conforme a Figura 20. Esse filtrado apresenta uma baixa condutividade e

apresenta coloração menor que a da polpa celulósica a ser lavada. Desta forma poderá ser feito em contra lavagem nos filtros lavadores presentes na planta de celulose. Tal afirmação pode ser comparada com o trabalho realizado por Johnson (2013), que mostra que os condensados já tratados podem ser reutilizados na compensação de água na área da caustificação e na limpeza de polpa marrom na área da linha de fibras.

O residual de processo 1, será devolvido para a planta de evaporação, conforme a Figura 20. Isso pode ocorrer devido a presença de materiais inorgânicos no processo, em que o mesmo será evaporado e reaproveitado na caldeira de recuperação e será gerado o smelt. De acordo com Simão (2014), este efluente proveniente do processo de lavagem pode ser utilizado na planta de caustificação, pois é uma planta que tem a necessidade de um volume excedente de condensado, para uma melhor destinação do mesmo.

Figura 20 - Aplicação do resíduo de separação de fases após obtenção da lignina



Fonte: Adaptado de Jorge, (2022)

Os valores encontrados para todas as amostras para pH, condutividade e cor, no presente trabalho estão de acordo com a literatura, Carvalho (2015). Além disso, Souza, (2019) relata a diminuição da coloração do efluente de celulose e papel em

seu estudo, assim o tratamento após filtragem se faz válido para o presente trabalho. As Tabelas contendo os valores médios de pH, condutividade e cor do presente tópico encontram-se no Apêndice A.

5.4 ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ E POTENCIAL ZETA

A Tabela 5 mostra o diâmetro médio hidrodinâmico para cada uma das amostras após o processo de filtração da lignina.

Tabela 5 – Tamanho médio dos pós de lignina

pH	Nome amostra	Média Diâmetro hidrodinâmico [nm]	Desvio Padrão σ (\pm)
2,00	ARA P80 - Sem lavar	852,73	100,74
2,00	ARA P80 – Lavado	1.282,03	157,50
2,00	ARA P250 - Sem Lavar	597,40	116,77
2,00	ARA P250 – Lavado	661,43	72,15
2,00	ARA - Centrifugado	2.747,67	562,88
4,00	ARA P80 - Sem lavar	1.037,33	61,42
4,00	ARA P80 – Lavado	460,87	58,71
4,00	ARA P250 - Sem Lavar	881,93	86,14
4,00	ARA P250 – Lavado	550,30	72,62
4,00	ARA - Centrifugado	497,17	96,01
2,00	APA P80 - Sem lavar	1.183,23	76,22
2,00	APA P80 – Lavado	502,47	47,12
2,00	APA P250 - Sem Lavar	1.558,13	293,85
2,00	APA P250 – Lavado	1.269,00	60,85
2,00	APA – Centrifugado	454,17	15,25
4,00	APA P80 - Sem lavar	1.244,80	28,16
4,00	APA P80 – Lavado	3.291,67	1.369,32
4,00	APA P250 - Sem Lavar	1.738,97	211,58
4,00	APA P250 – Lavado	1.164,97	158,81
4,00	APA – Centrifugado	848,70	121,38

Fonte: Autoria própria (2022)

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 $3.291,67 \pm 1.369,32$ nm para a amostra APA pH 4 P80 – Lavado. Enquanto que o menor tamanho médio de partículas foi de $454,17 \pm 15,25$ nm para a amostra APA

pH 2 Centrifugado. Os valores encontrados entre 400 e 700 nm, são similares aos mostrados por Pavaneli (2020)

Os valores medidos de potencial Zeta em pH 2 e 4 para as ligninas produzidas estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Potencial Zeta da lignina

pH	Nome amostra	Média Potencial Zeta [mV]	Desvio Padrão σ (\pm)	Média Mobilidade eletroforética [$\mu\text{m}^*\text{cm}/\text{Vs}$]	Desvio Padrão σ (\pm)
2,00	ARA P80 - Sem lavar	-22,50	0,2646	-1,7529	0,0218
2,00	ARA P80 - Lavado	-23,53	0,2309	-1,8338	0,0187
2,00	ARA P250 - Sem Lavar	-19,73	0,5033	-1,5390	0,0393
2,00	ARA P250 - Lavado	-16,10	0,1000	-1,2538	0,0051
2,00	ARA - Centrifugado	-23,17	1,2741	-1,8048	0,0965
4,00	ARA P80 - Sem lavar	-19,70	0,6000	-1,5364	0,0468
4,00	ARA P80 - Lavado	-26,93	0,1528	-2,0993	0,0126
4,00	ARA P250 - Sem Lavar	-24,97	0,0577	-1,9462	0,0069
4,00	ARA P250 - Lavado	-26,17	0,9452	-2,0395	0,0722
4,00	ARA - Centrifugado	-25,23	0,5859	-1,9656	0,0445
2,00	APA P80 - Sem lavar	-20,48	0,1893	-1,5964	0,0144
2,00	APA P80 - Lavado	-20,77	0,4163	-1,6191	0,0298
2,00	APA P250 - Sem Lavar	-20,50	0,3606	-1,5964	0,0272
2,00	APA P250 - Lavado	-20,37	0,6807	-1,5886	0,0528
2,00	APA - Centrifugado	-25,07	0,0577	-1,9545	0,0049
4,00	APA P80 - Sem lavar	-22,07	0,4041	-1,7192	0,0290
4,00	APA P80 - Lavado	-26,53	0,9609	-2,0666	0,0772
4,00	APA P250 - Sem Lavar	-24,73	0,2309	-1,9274	0,0202
4,00	APA P250 - Lavado	-27,40	0,4359	-2,1349	0,0374
4,00	APA - Centrifugado	-25,18	0,0520	-1,9620	0,0044

Fonte: Autoria própria (2022)

Os valores obtidos e indicados na Tabela 6, 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 (CHEN et al., 2018; FRANGVILLE et al., 2012 e LIEVONEN et al., 2016).

O potencial Zeta de todas as amostras de lignina Kraft aumentou com o pH de 2 para 4, pode-se observar que a mobilidade eletroforética da lignina, está relacionada a maior carga negativa de sua superfície, conforme descrito por Frangville et al., (2012).

5.5 DIFRATOGRAMA DE RAIÓ-X

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 7, 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).

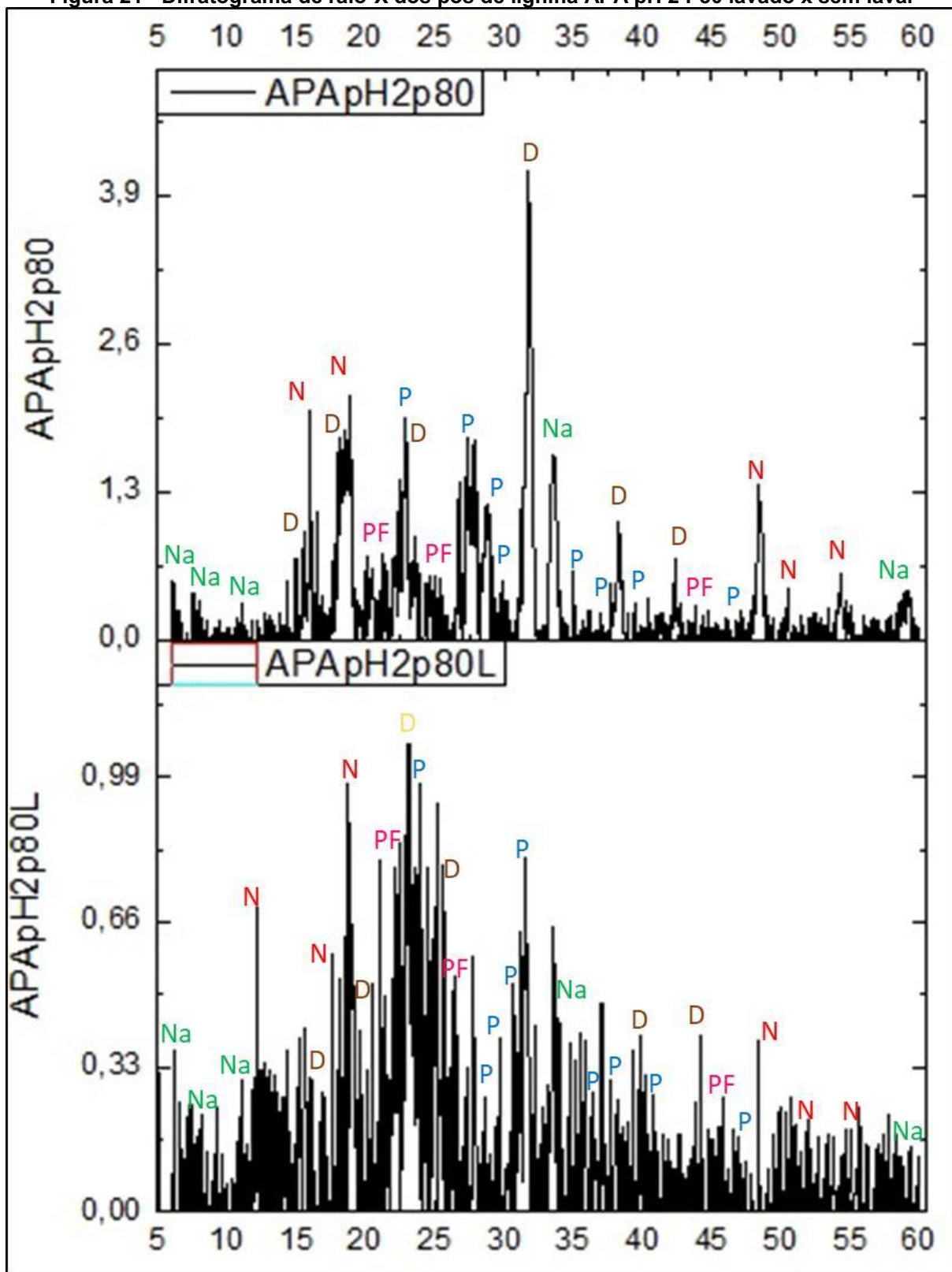
Tabela 7- Atribuição das fichas catalográficas em relação as amostras de lignina Kraft.

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: Autoria própria (2022)

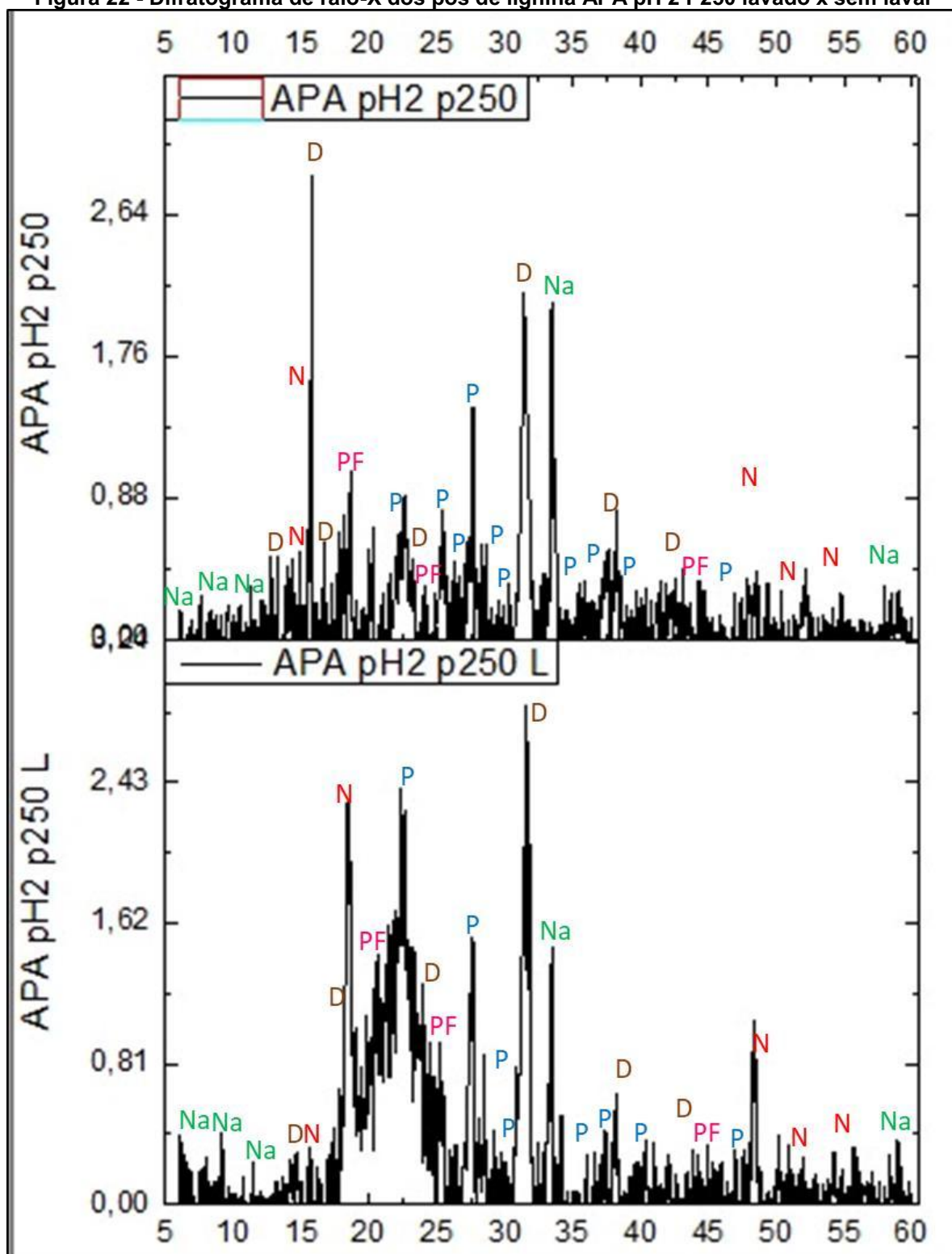
Para as amostras APA pH 2 P80 e P250 lavado e sem lavar, aparecem picos mais fortes em distintos valores de 2θ , como pode ser verificado na Figura 21 e na Figura 22. Destaca-se a existência de dois picos, um com maior amplitude a 22° e outro com menor intensidade a 19° , atribuídos à lignina amorfa. 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 21 - Difratograma de raio-X dos pós de lignina APA pH 2 P80 lavado x sem lavar



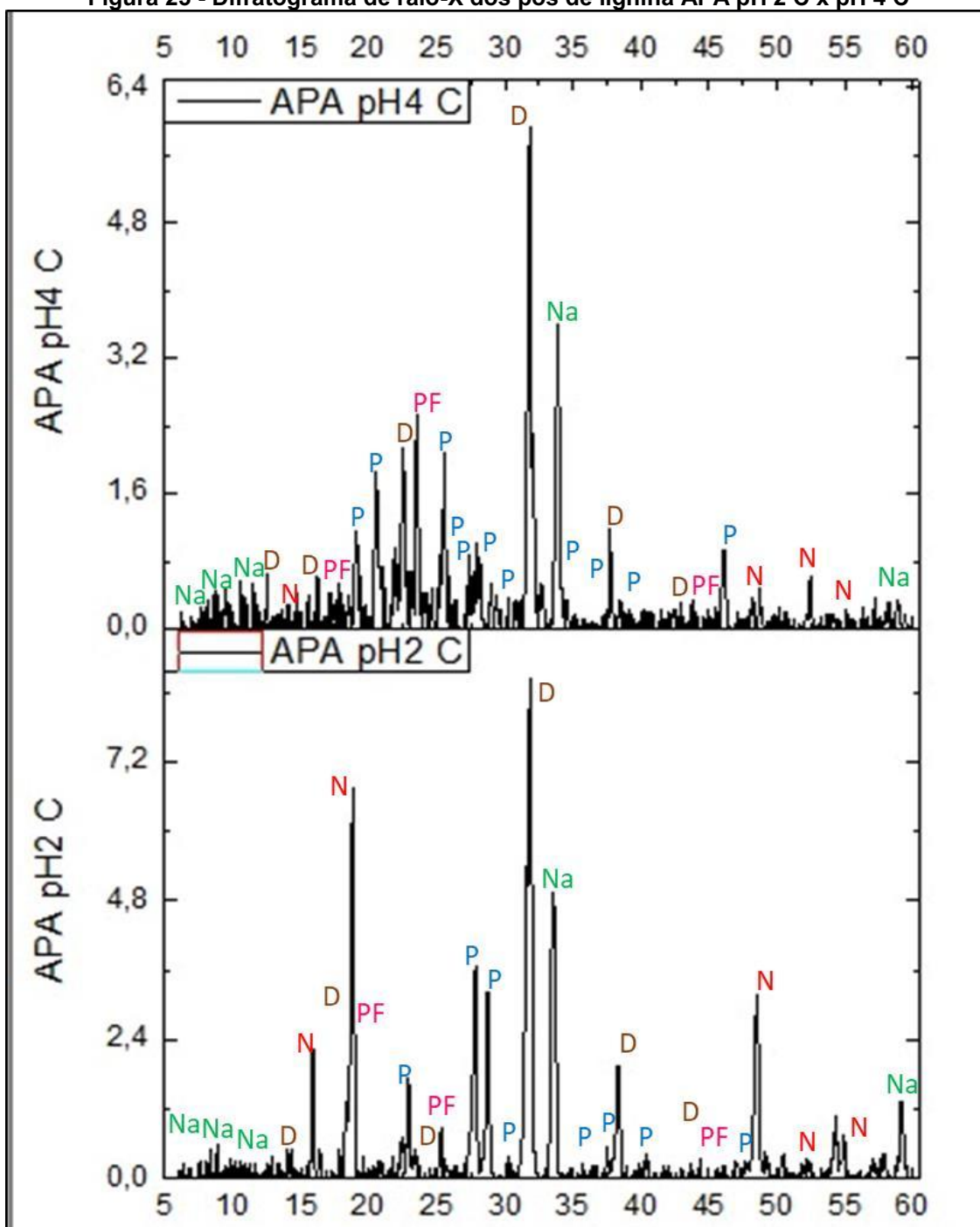
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 22 - Difratoograma de raio-X dos pós de lignina APA pH 2 P250 lavado x sem lavar



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 23 - Difratoograma de raio-X dos pós de lignina APA pH 2 C x pH 4 C



Fonte: Autoria própria (2022)

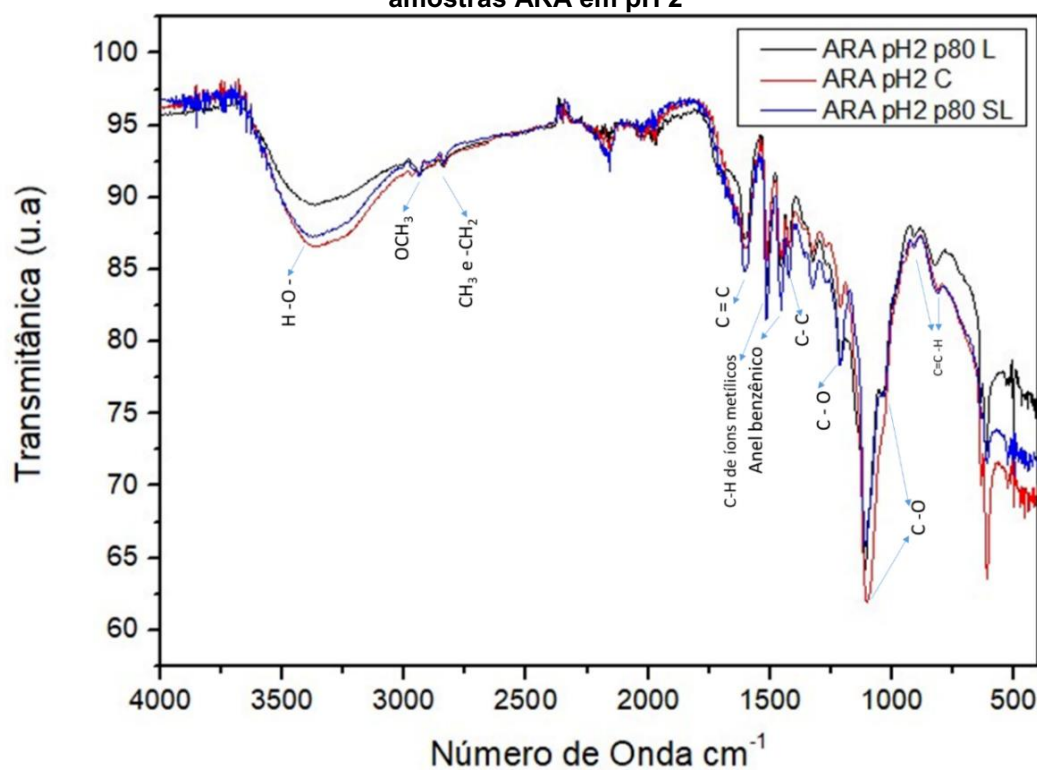
Para as amostras de lignina APA pH 2 e pH 4 C, Figura 23, foram encontrados valores de 2θ , próximos a 32° e 19° , sendo os picos com maior intensidade para as amostras em questão. No trabalho de Pompeu (2017) e Talabi (2020), foram

encontrados valores similares para a lignina. No Apêndice B são apresentados os difratogramas obtidos na pesquisa em questão.

5.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Pode-se observar na Figura 24 os espectros de infravermelho das amostras ARA pH 2 P80 lavado e sem lavar e a centrifugada.

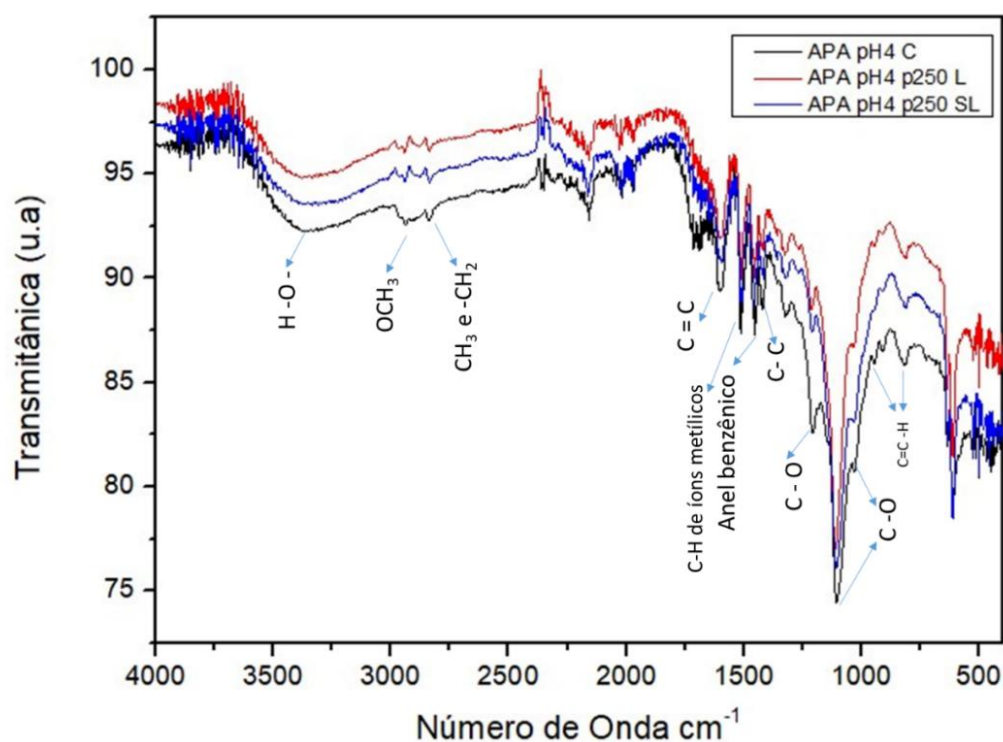
Figura 24 – Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier para as amostras ARA em pH 2



Fonte: Autoria própria (2022)

Podemos observar na Figura 25 os espectros de infravermelho das amostras APA pH 4 P250 Lavado e sem lavar e a centrifugada.

Figura 25 - Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier para as amostras APA em pH 4



Fonte: Autoria própria (2022)

Os sinais das ligações referentes as bandas observadas nas Figuras 24 e 25 são apresentadas na Tabela 8.

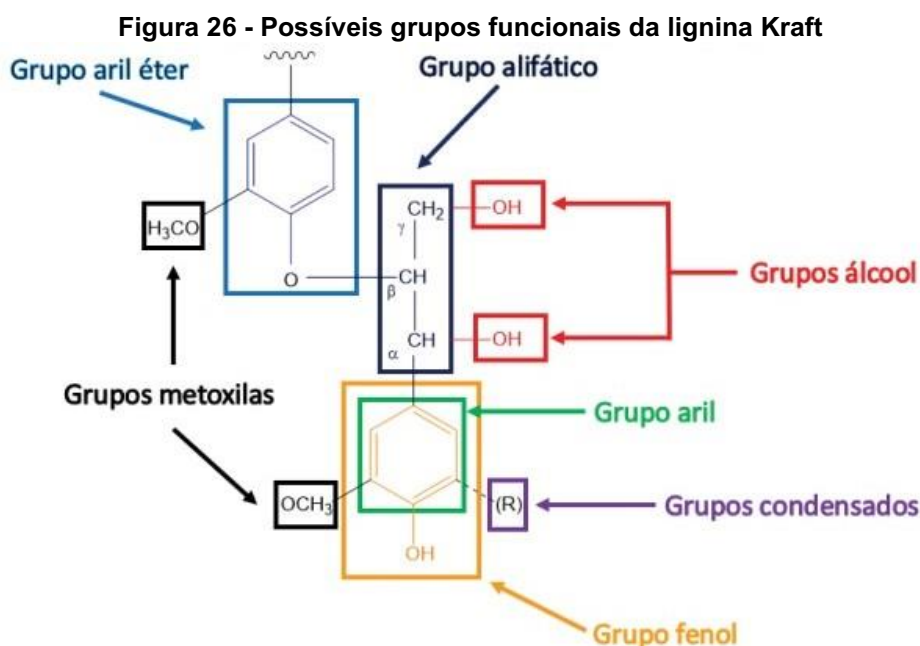
Tabela 8 - Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de lignina Kraft.

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: Autoria própria (2022)

Os resultados obtidos observados na Tabela 8, 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, tanto para pH 2 quanto para pH 4, esperadas por sua vez para a estrutura da lignina, conforme pode ser observado na Figura 26.



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

No Apêndice C tem-se os espectrogramas obtidos na pesquisa em questão.

5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EDS

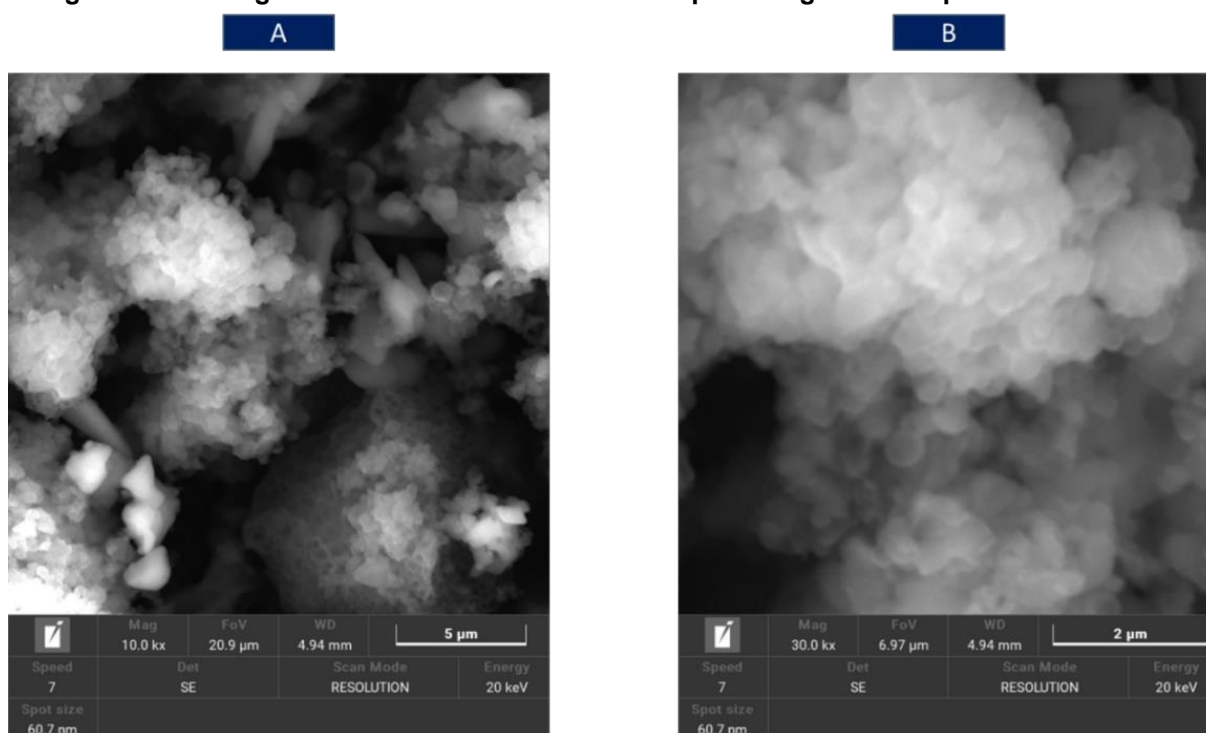
Através da análise de microscopia eletrônica de varredura, para as amostras de lignina, acidificadas até pH 2, é possível notar que as amostras sem lavar, Figura 27, ficaram mais dispersas e desaglomeradas, quando comparadas com a amostra lavada. A Figura 28 mostra uma aglomeração das partículas de lignina. Em ambos os casos observa-se a formação de estruturas esféricas.

No entanto, para as amostras centrifugadas, Figura 29, pode-se observar a formação de estruturas na forma de placas. Esses resultados, são similares aos apresentados no trabalho de Lopes (2018), em que observou-se a presença de partículas esféricas e compactadas em agregados na sua superfície.

Para as amostras de pH 4, tanto a APA e quanto a amostra ARA, pode se observar a formação morfológica de estruturas no formato de placas, para as amostras sem lavar, Figura 30. Enquanto que as amostras lavadas, Figura 31, apresentam-se mais dispersas, sendo possível verificar a presença de poros do material.

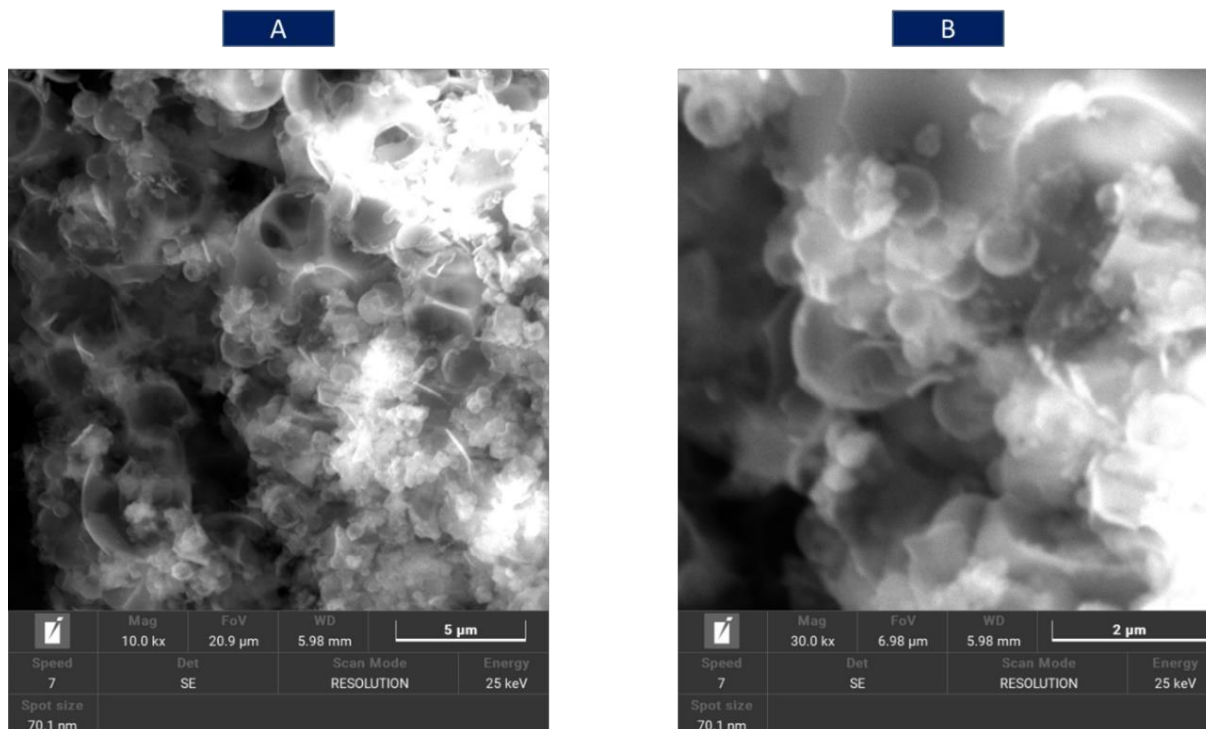
Por fim, as amostras centrifugadas, Figura 32, observou-se aglomerados dispersos da lignina com formato esféricos. No trabalho de Hu et al. (2014) observa-se que a lignina possui superfície e estruturas irregulares, como foi notado neste trabalho.

Figura 27 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina ARA pH 2 P80 sem lavar



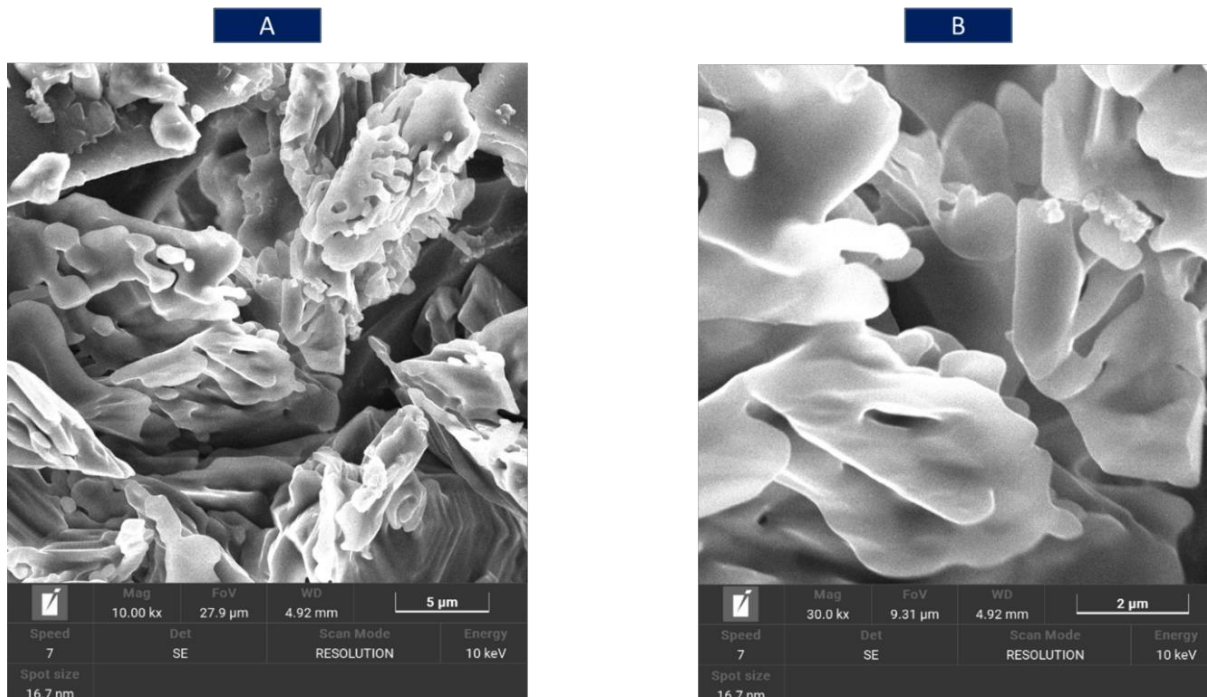
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 28 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina APA pH 2 P250 lavado



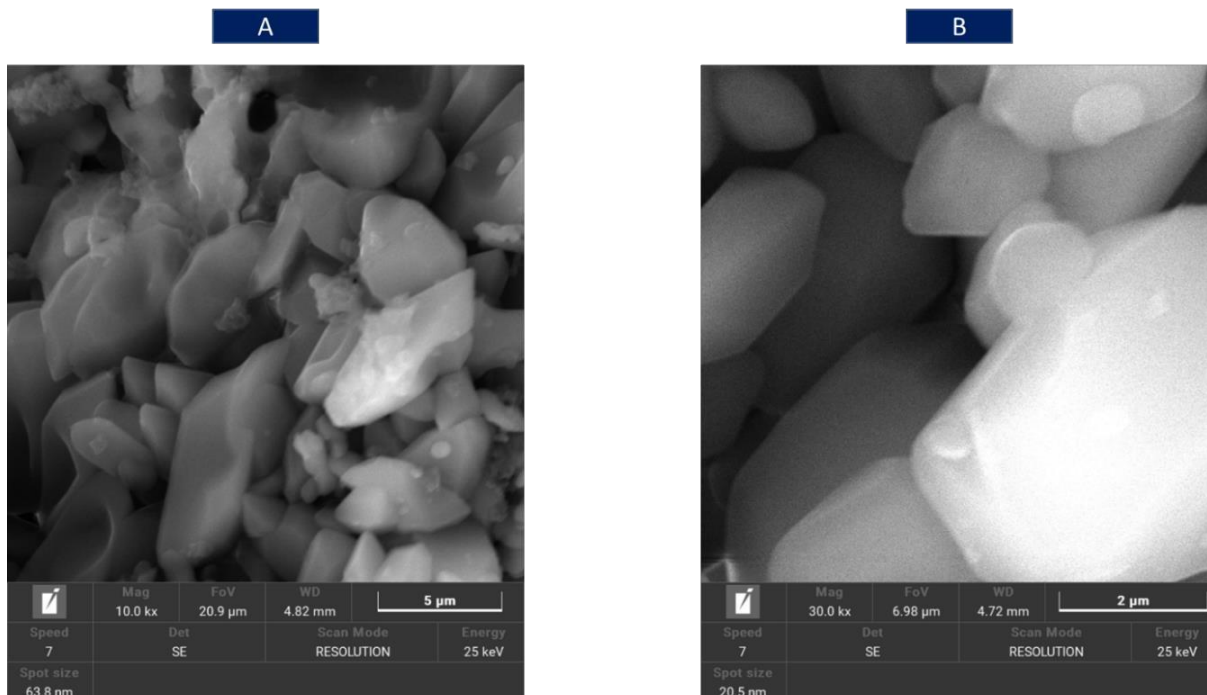
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 29 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina APA pH 2 Centrifugado



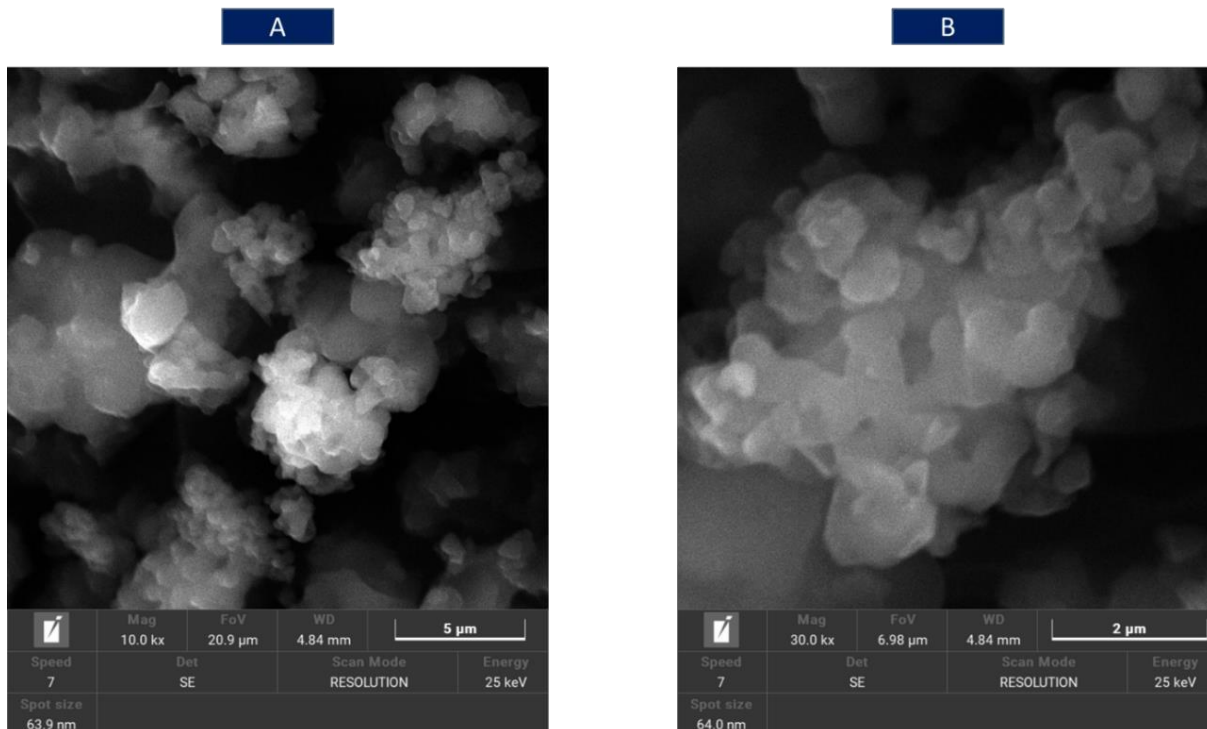
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 30 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina ARA pH 4 P250 sem lavar



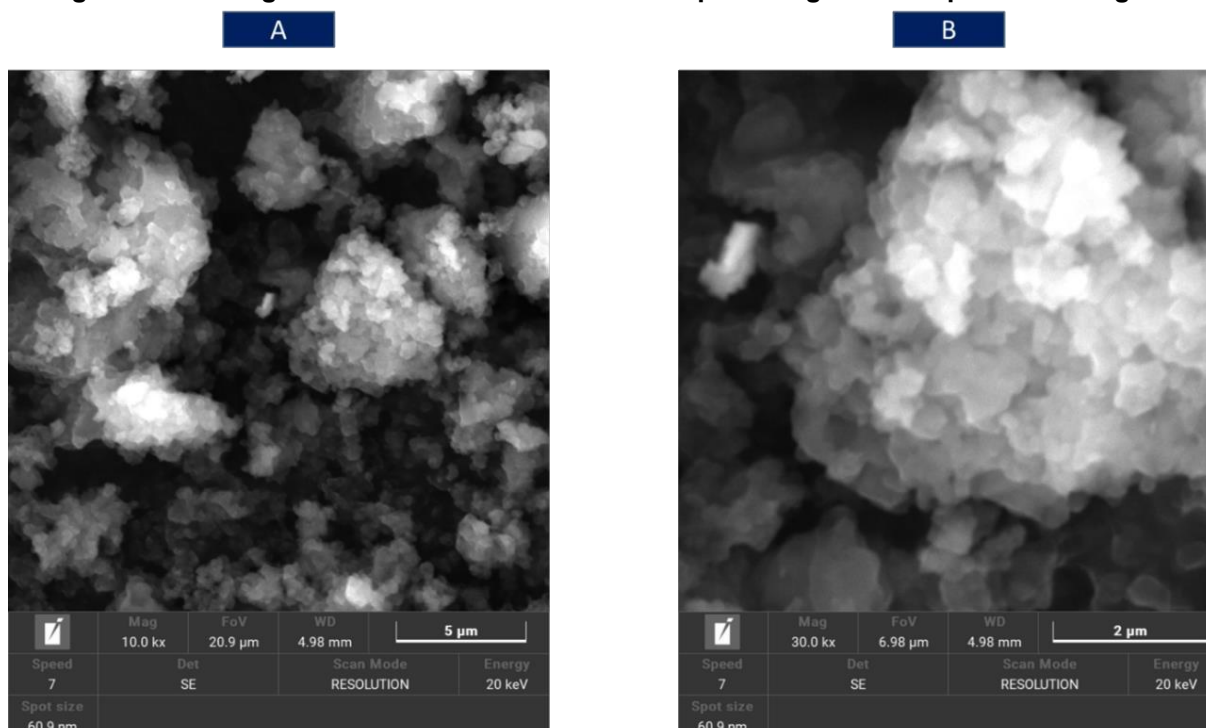
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 31 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina APA pH 4 P80 lavado



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 32 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina APA pH 4 Centrifugado



Fonte: Autoria própria (2022)

Na Tabela 9, observa-se que a maior porcentagem encontrada é do elemento Carbono (C) com 65,98% m/m para o pH 2 e 66,05% m/m para o pH 4. Em segundo lugar, tem-se o Oxigênio (O) que apresentou 31,41% m/m para o pH 2 e 31,42% m/m para o pH 4. 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, como pode ser observado na Figura 7.

Tabela 9 - Análise química elementar para pós de lignina - EDS

Elemento	Amostras em % m/m			
	ARA pH 2	ARA pH 4	APA pH 2	APA pH 4
C	65,98	66,05	65,98	66,05
O	31,41	31,42	31,41	31,42
Na	0,21	0,22	0,21	0,22
Al	0,34	0,27	0,34	0,27
S	2,06	2,04	2,06	2,04

Fonte: Autoria própria (2022)

O aparecimento de outros compostos inorgânicos na lignina, sódio, enxofre e alumínio (Na, S e Al) acontece devido ao processo de fabricação Kraft. Estes

resultados são similares aos encontrados por Vaz Junior et al. (2020). No Apêndice D, foram colocadas as micrografias totais da pesquisa em realizada.

5.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística foi realizada com intervalo de confiança para o teste de significância de 95%, aplicando teste de Tukey. Na Tabela 10 é exibida a análise de variância para a massa em relação ao rendimento e para a massa em relação ao volume utilizando ARA em pH 2. Nesta, é apresentado os valores do grau de liberdade, soma quadrática, média quadrática, F e o P-valor.

Tabela 10 – ANOVA Massa em função do Rendimento e Massa em função do Volume de ácido – ARA pH 2

Fonte	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	P-valor
Amostra	4,0000	0,0222	0,0056	0,2387	0,9142
Coluna	2,0000	2030,2099	1015,1050	43656,9393	1,09227E-52
Interação	8,0000	0,0406	0,0051	0,2183	
Erro	30,0000	0,6976	0,0233		
Total	44	2030,970274			

Fonte: Autoria própria (2022)

Na Tabela 11, pode ser observado o valor médio, desvio padrão, variância e Teste de Tukey para a massa, rendimento e Massa volume para o ARA pH 2.

Tabela 11 - Valores estatísticos para ARA pH 2

	Nome amostra	ARA pH 2 P80 - Sem lavar	ARA pH 2 P80 - Lavado	ARA pH 2 P250 - Sem Lavar	ARA pH 2 P250 - Lavado	ARA pH 2 - Centrifugado
Massa (g)	Valor médio	14,3933	14,4733	14,5700	14,400 0	14,4867
	Desvio Padrão	0,2354	0,2223	0,3061	0,2623	0,2850
	Variância	0,0554	0,0494	0,0937	0,0688	0,0812
	Teste Tukey	a	a	a	a	a
Rendimento	Valor médio	29,57%	29,73%	29,93%	29,58%	29,76%
	Desvio Padrão	0,4809%	0,4567%	0,6288%	0,5388 %	0,5855%
	Variância	0,0023%	0,0021%	0,0040%	0,0029 %	0,0034%
	Teste Tukey	a	a	a	a	a
Massa em função do volume titulado	Valor médio	13,58%	13,65%	13,75%	13,58%	13,67%
	Desvio Padrão	0,2221%	0,2098%	0,2888%	0,2475 %	0,2689%
	Variância	0,0004%	0,0004%	0,0008%	0,0006 %	0,0007%
	Teste Tukey	a	a	a	a	a

Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar as amostras utilizando ARA em pH 2, Tabela 11, percebe-se que as amostras P80 – sem lavar e centrifugada não diferem entre si, mas apresentam diferença significativa em relação as outras amostras em relação aos parâmetros: massa, rendimento e massa em função do volume titulado. Na Tabela 12 é exibida a ANOVA utilizando ARA em pH 4.

Tabela 12 – ANOVA Massa em função do rendimento e massa em função do volume de ácido – ARA pH 4

Fonte	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	P-valor
Amostra	4,0000	0,0737	0,0184	0,6089	0,6594
Coluna	2,0000	1074,4238	537,2119	17.757,1744	7,85707E-47
Interação	8,0000	0,1348	0,0168	0,5569	0,8040
Erro	30,0000	0,9076	0,0303		
Total	44	1075,5398			

Fonte: Autoria própria (2022)

Na Tabela 13, pode ser observado o valor médio, desvio padrão, variância e Teste de Tukey para as amostras tratadas utilizando ARA em pH 4.

Tabela 13 - Valores estatísticos para ARA pH 4

	Nome amostra	ARA pH 4 P80 - Sem lavar	ARA pH 4 P80 – Lavado	ARA pH 4 P250 - Sem Lavar	ARA pH 4 P250 - Lavado	ARA pH 4 - Centrifugado
Massa (g)	Valor médio	10,6033	10,2933	10,5667	10,6133	10,5367
	Desvio Padrão	0,4394	0,1041	0,2779	0,1680	0,3798
	Variância	0,1930	0,0108	0,0772	0,0282	0,1423
	Teste Tukey	a	b	a	a	a
Rendimento	Valor médio	21,7826%	21,1458%	21,7826%	21,8031%	21,6456%
	Desvio Padrão	0,90%	0,21%	0,57%	0,35%	0,78%
	Variância	0,0081	0,0005	0,0033	0,0012	0,0061
	Teste Tukey	a	b	a	a	a
Massa em função do volume titulado	Valor médio	10,0031%	9,7107%	9,9686%	10,0126%	9,9403%
	Desvio Padrão	0,4145%	0,0982%	0,2622%	0,1585%	0,3583%
	Variância	0,0017%	0,00001%	0,000069%	0,0002%	0,0013%
	Teste Tukey	a	b	a	a	a

Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar as amostras utilizando ARA em pH 4, Tabela 13, percebe-se que as amostras P80 - Sem lavar, P250 - Sem Lavar e P250 – Lavado apresentam os melhores resultados e não apresentam diferença significativa entre si como aponta o Teste de Tukey

Na Tabela 14 é exibida a ANOVA para a massa em função do rendimento e para massa em função do volume para o APA em pH 2. Nela é apresentado os valores do grau de liberdade, soma quadrática, média quadrática, F e o P-valor.

Tabela 14 – ANOVA Massa em função do Rendimento e Massa em função do Volume de ácido – APA pH 2

Fonte	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	P-valor
Amostra	4,0000	0,0925	0,0231	3,7003	0,0145
Coluna	2,0000	2140,9712	1070,4856	171.220,6497	1,37232E-61
Interação	8,0000	0,1693	0,0212	3,3846	0,0070
Erro	30,0000	0,1876	0,0063		
Total	44	2141,4205			

Fonte: Autoria própria (2022)

Na Tabela 15, pode ser observado o valor médio, desvio padrão, variância e Teste de Tukey para as amostras quando se utilizou o APA em pH 2.

Tabela 15 - Valores estatísticos para APA pH 2

Nome amostra	APA pH 2 P80 - Sem lavar	APA pH 2 P80 – Lavado	APA pH 2 P250 - Sem Lavar	APA pH 2 P250 – Lavado	APA pH 2 – Centrifugado	
Massa (g)	Valor médio	14,67	14,7167	14,9667	14,9633	14,9533
	Desvio Padrão	0,2381	0,1332	0,1210	0,0208	0,0651
	Variância	0,0567	0,0177	0,0146	0,0004	0,0042
	Teste Tukey	b	b	a	a	a
Rendimento	Valor médio	30,1400%	30,2300%	30,1400%	30,7400%	30,7200%
	Desvio Padrão	0,4900%	0,2700%	0,2500%	0,0400%	0,1300%
	Variância	0,0024%	0,0008%	0,0006%	0,0000%	0,0002%
	Teste Tukey	b	b	b	a	a
Massa em função do volume titulado	Valor médio	13,8400%	13,8800%	14,1200%	14,1200%	14,1100%
	Desvio Padrão	0,2200%	0,1300%	0,1100%	0,0200%	0,0600%
	Variância	0,0005%	0,0002%	0,0001%	0,0002%	0,00004%
	Teste Tukey	b	b	a	a	a

Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar as amostras utilizando APA em pH 2, Tabela 15, as amostras P250 lavado e a amostra centrifugada apresentam os melhores resultados, elas diferem significativamente das outras amostras como pode ser visto no Teste de Tukey, mas são iguais entre si.

Na Tabela 16 é exibida a ANOVA para massa em função do rendimento e massa em função do volume para APA pH 4. Nesta é apresentado os valores do grau de liberdade, soma quadrática, média quadrática, F e o P-valor.

Tabela 16 – ANOVA Massa em função do Rendimento e Massa em função do Volume de ácido – APA pH 4

Fonte	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	P-valor
Amostra	4,0000	0,0158	0,0040	0,2655	0,8978
Coluna	2,0000	1087,6700	543,8350	36.485,7926	1,61003E-51
Interação	8,0000	0,0290	0,0036	0,2428	0,9790
Erro	30,0000	0,4472	0,0149		
Total	44	1088,1619			

Fonte: Autoria própria (2022)

Na Tabela 17, pode ser observado o valor médio, desvio padrão, variância e Teste de Tukey para a massa em função do rendimento e massa volume para as amostras utilizando APA em pH 2.

Tabela 17 - Valores estatísticos para APA pH 4

	Nome amostra	APA pH 4 P80 - Sem lavar	APA pH 4 P80 – Lavado	APA pH 4 P250 - Sem Lavar	APA pH 4 P250 - Lavado	APA pH 4 - Centrifugado
Massa (g)	Valor médio	10,6033	10,6367	10,6467	10,5467	10,5033
	Desvio Padrão	0,0757	0,2775	0,0651	0,293	0,225
	Variância	0,0057	0,077	0,0042	0,0858	0,0506
	Teste Tukey	a	a	a	a	a
Rendimento	Valor médio	21,7826%	21,8511%	21,7826%	21,6662%	21,5772%
	Desvio Padrão	0,1600%	0,5700%	0,1300%	0,6000%	0,4600%
	Variância	0,0002%	0,0033%	0,0002%	0,0036%	0,0021%
	Teste Tukey	a	a	a	a	a
Massa em função do volume titulado	Valor médio	10,0031%	10,0346%	10,0440%	9,9497%	9,9088%
	Desvio Padrão	0,0714%	0,2618%	0,0614%	0,2764%	0,2123%
	Variância	0,0001%	0,0007%	0,00004%	0,00076%	0,0005%
	Teste Tukey	a	a	a	a	a

Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar as amostras utilizando APA em pH 4, Tabela 17, não existe diferença significativa entre elas, pois o p-valor é maior que 0,05.

Na Tabela 18 é exibida a análise de variância para o pH em função da condutividade e pH em função da absorbância para as amostras utilizando ARA em pH 2, nela é apresentado os valores do grau de liberdade, soma quadrática, média quadrática, F e o p-valor.

Tabela 18 – ANOVA pH em função da condutividade e em função da absorbância – ARA pH 2

Fonte	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	P-valor
Amostra	4,0000	9,5391	2,3848	460,5986	0,0000
Coluna	2,0000	27788,7359	13894,3680	2.683.572,0773	1,62418E-79
Interação	8,0000	10,7624	1,3453	259,8320	0,00002
Erro	30,0000	0,1553	0,0052		
Total	44,0000	27809,19275			

Fonte: Autoria própria (2022)

Na Tabela 19, pode ser observado o valor médio, desvio padrão, variância e Teste de Tukey para pH em função da condutividade e pH em função da absorbância para as amostras utilizando ARA em pH 2.

Tabela 19 - Valores estatísticos para ARA pH 2

Nome amostra	ARA pH 2 P80 - Sem lavar	ARA pH 2 P80 – Lavado	ARA pH 2 P250 - Sem Lavar	ARA pH 2 P250 – Lavado	ARA pH 2 – Centrifugado	
pH	Valor médio	1,9300	2,2300	1,9800	2,0300	2,1000
	Desvio Padrão	0,0300	0,0300	0,0300	0,0200	0,0200
	Variância	0,0009	0,0016	0,0009	0,0004	0,0004
	Teste Tukey	b	b	b	b	a
Condutividade (mS/cm)	Valor médio	55,6200	55,9000	53,1000	53,7000	53,8000
	Desvio Padrão	0,0900	0,0306	0,2410	0,0404	0,0650
	Variância	0,0081000	0,0009364	0,058081	0,0016322	0,0042250
	Teste Tukey	b	b	b	b	a
Absorbância	Valor médio	1,6800	1,6200	1,2020	1,4710	0,8800
	Desvio Padrão	0,0110	0,0025	0,0021	0,0127	0,0140
	Variância	0,0001210	0,0000062	0,000004	0,0001613	0,0001960
	Teste Tukey	b	b	b	b	a

Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar as amostras utilizando ARA em pH 2, Tabela 19, a amostra que apresentou melhores resultados, é amostra centrifugada. Devido ao fato da mesma possuir os melhores parâmetros: pH $2,10 \pm 0,02$; condutividade $53,8000 \pm 0,0650$ mS/cm e cor $0,88 \pm 0,0140$ e estes serem diferentes significativamente entre si de acordo com o Teste de Tukey.

De tal modo, pode ser explicado que para correção do pH do efluente a ser tratado, se deve consumir menos produtos químicos, assim gerando menos poluição. Esta amostra que demonstra a condutividade é elevada devido a presença de sais inorgânicos e organoclorados presentes no licor negro Kraft, quanto menor o valor é melhor, devido aos tratamentos químicos que se deve aplicar para minimização dos parâmetros de processo, porém a absorvância que apresenta a menor coloração das amostras analisadas, deste modo é a melhor amostra de efluente para ser tratada e destinada de forma correta sem agredir ao meio-ambiente

Na Tabela 20 é exibida a ANOVA para pH em função da condutividade e pH em função da absorvância para as amostras ARA em pH 4, nela é apresentado os valores do grau de liberdade, soma quadrática, média quadrática, F e o p-valor.

Tabela 20 – ANOVA pH em função da condutividade e pH em função da absorvância – ARA pH 4

Fonte	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	P-valor
Amostra	4,0000	123,8622	30,9656	9309,5640	6,1734E-46
Coluna	2,0000	26199,5862	13099,7931	3.938.354,9763	5,14779E-82
Interação	8,0000	257,5428	32,1929	9678,5414	0,000017
Erro	30,0000	0,0998	0,0033		
Total	44,0000	26581,0910			

Fonte: Autoria própria (2022)

Na Tabela 21, pode ser observado o valor médio, desvio padrão, variância e Teste de Tukey para pH em função da condutividade e pH em função da absorvância para as amostras ARA em pH 4.

Tabela 21 - Valores estatísticos para ARA pH 4

	Nome amostra	ARA pH 4 P80 - Sem lavar	ARA pH 4 P80 - Lavado	ARA pH 4 P250 - Sem Lavar	ARA pH 4 P250 - Lavado	ARA pH 4 - Centrifugado
pH	Valor médio	4,0400	3,8600	4,0700	3,8000	4,0700
	Desvio Padrão	0,0200	0,0200	0,0200	0,0100	0,0200
	Variância	0,0004	0,0004	0,0004	0,0001	0,0004
	Teste Tukey	b	b	b	b	a
Condutividade (mS/cm)	Valor médio	58,6300	52,3500	57,6600	55,2000	44,6000
	Desvio Padrão	0,0870	0,0885	0,0595	0,1497	0,0610
	Variância	0,0076	0,0078	0,0035	0,0224	0,0037
	Teste Tukey	b	b	b	b	a
Absorvância	Valor médio	1,175	1,3683	0,933	1,2700	0,96
	Desvio Padrão	0,0065	0,0088	0,0169	0,0095	0,0150
	Variância	8,46e-05	1,71e-04	1,61e-03	4,14e-03	8,10e-05
	Teste Tukey	b	b	b	b	a

Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar as amostras utilizando ARA em pH 4, a amostra que apresentou melhores resultados, é amostra centrifugada. Devido ao fato da mesma possuir os melhores parâmetros: pH $4,07 \pm 0,02$; condutividade $44,6000 \pm 0,0650$ mS/cm e cor $0,96 \pm 0,0150$.

Pode-se concluir que todas as amostras obtidas em relação ao parâmetro pH, condutividade e absorvância, possui uma variância significativa para as amostras P80

- Sem lavar, P80 – Lavado, P250 - Sem Lavar e P250 - Lavado em relação a amostra centrifugada, pois o p-valor é menor que 0,05.

Na Tabela 22 é exibida a ANOVA pH em função da condutividade e pH em função da absorvância para APA pH 2, nela é apresentado os valores do grau de liberdade, soma quadrática, média quadrática, F e o p-valor, para esta amostra a diferença mínima significativa calculada é de 0,0950.

Tabela 22 – ANOVA pH em função da condutividade e pH em função da absorvância – APA pH 2

Fonte	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	P-valor
Amostra	4,0000	16,3823	4,0956	2161,4979	5,7137E-09
Coluna	2,0000	28184,7957	14092,3979	7.437.482,3973	3,71507E-86
Interação	8,0000	41,4098	5,1762	2731,8331	0,000021
Erro	30,0000	0,0568	0,0019		
Total	44,0000	28242,6446			

Fonte: Autoria própria (2022)

Na Tabela 23, pode ser observado o valor médio, desvio padrão, variância e Teste de Tukey para pH em função da condutividade e pH em função da absorvância para o APA pH 2.

Tabela 23 - Valores estatísticos para APA pH 2

	Nome amostra	APA pH 2 P80 - Sem lavar	APA pH 2 P80 - Lavado	APA pH 2 P250 - Sem Lavar	APA pH 2 P250 - Lavado	APA pH 2 - Centrifugado
pH	Valor médio	2,0200	1,7100	1,9700	1,8300	2,1800
	Desvio Padrão	0,0300	0,0200	0,0257	0,0225	0,0200
	Variância	0,0009	0,0004	0,0007	0,0004	0,0004
	Teste Tukey	b	b	b	b	a
Condutividade (mS/cm)	Valor médio	53,6000	54,4600	53,6000	58,3000	52,6000
	Desvio Padrão	0,0652	0,0630	0,0877	0,0732	0,0620
	Variância	0,0042	0,0039	0,0076	0,0053	0,0038
	Teste Tukey	b	b	b	b	a
Absorvância	Valor médio	1,2200	1,1830	1,3670	0,9250	0,8700
	Desvio Padrão	0,0118	0,0096	0,0076	0,0107	0,0120
	Variância	0,0001	0,00001	0,00005	0,00012	0,00014
	Teste Tukey	b	b	b	b	a

Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar as amostras APA pH 2, a amostra que apresentou melhores resultados, é amostra centrifugada. Devido ao fato da mesma possuir os melhores parâmetros: pH $2,18 \pm 0,02$; condutividade $52,6000 \pm 0,0620$ mS/cm e cor $0,87 \pm 0,0120$.

Pode-se concluir que todas as amostras obtidas em relação ao parâmetro pH, condutividade e absorvância, possui uma variância significativa para as amostras P80 - Sem lavar, P80 – Lavado, P250 - Sem Lavar e P250 - Lavado em relação a amostra centrifugada, pois o p-valor é menor que 0,05.

Na Tabela 24 é exibida a ANOVA para pH em função da condutividade e pH em função da absorvância para APA pH 4, nela é apresentado os valores do grau de liberdade, soma quadrática, média quadrática, F e o P-valor.

Tabela 24 – ANOVA pH em função da condutividade e pH em função da absorvância – APA pH 4

Fonte	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	P-valor
Amostra	4,0000	65,6213	16,4053	10594,4908	1,85527E-26
Coluna	2,0000	24818,9315	12409,4657	8.013.976,1422	1,21237E-86
Interação	8,0000	127,5988	15,9499	10300,3423	2,12114E-49
Erro	30,0000	0,0465	0,0015		
Total	44,0000	25012,1981			

Fonte: Autoria própria (2022)

Na Tabela 25, pode ser observado o valor médio, desvio padrão, variância e Teste de Tukey para a pH em função da condutividade e pH em função da absorvância para o APA pH 4.

Tabela 25 - Valores estatísticos para APA pH 4

	Nome amostra	APA pH 4 P80 - Sem lavar	APA pH 4 P80 - Lavado	APA pH 4 P250 - Sem Lavar	APA pH 4 P250 - Lavado	APA pH 4 - Centrifugado
pH	Valor médio	4,0400	3,9150	4,0200	3,8000	4,2500
	Desvio Padrão	0,0200	0,0240	0,0200	0,0500	0,0200
	Variância	0,0004	0,0004	0,0004	0,0025	0,0004
	Teste Tukey	b	b	b	b	a
Condutividade (mS/cm)	Valor médio	53,8000	53,6000	56,4500	52,4000	45,7500
	Desvio Padrão	0,0892	0,0741	0,0447	0,0291	0,0400
	Variância	0,0055	0,0055	0,0020	0,0008	0,0016
	Teste Tukey	b	b	b	b	a
Absorvância	Valor médio	1,1700	1,4665	0,9880	1,6630	0,9800
	Desvio Padrão	0,0092	0,0131	0,0402	0,0644	0,0090
	Variância	0,0001	0,0002	0,0016	0,0041	0,0001
	Teste Tukey	b	b	a	b	a

Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar as amostras APA pH 4, a amostra que apresentou melhores resultados, é amostra centrifugada. Devido ao fato da mesma possuir os melhores parâmetros: pH $4,25 \pm 0,0200$; condutividade $45,7500 \pm 0,0400$ mS/cm e cor $0,9800 \pm 0,0090$.

Pode-se observar que as amostras, de APA em pH 4, centrifugada em relação ao pH teve desempenho médio significativamente superior as amostras P80 - Sem lavar, P80 – Lavado e P250 - Sem Lavar e P250 – Lavado,

Pode-se concluir que todas as amostras, obtidas em referente a variável a condutividade existe uma variância significativa em relação a amostra centrifugada. Para a absorvância, a amostra centrifugada apresenta variância significativa em relação a P80 - Sem lavar, P80 – Lavado e, P250 – Lavado e não possui variância significativa da amostra centrifugada em relação a amostra P250 - Sem Lavar

Na Tabela 26 é exibida a análise de variância para DLS comparando com o potencial Zeta para ARA pH 2, nela é apresentado os valores do grau de liberdade, soma quadrática, média quadrática, F e o p-valor.

Tabela 26 – ANOVA DLS em função do potencial Zeta – ARA pH 2

Fonte	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	P-valor
Amostra	4,0000	4.738.411,8087	1.184.602,9522	31,9615	1,97971E-8
Coluna	1,0000	11.704.879,1070	11.704.879,1070	315,8071	1,0174E-13
Interação	4,0000	4.777.060,9513	1.194.265,2378	32,2222	0,00001
Erro	20,0000	741.267,5467	37.063,3773		
Total	29	2.1961.619,41			

Fonte: Autoria própria (2022)

Na Tabela 19, pode ser observado o valor médio, desvio padrão, variância e Teste de Tukey para o DLS em função do potencial Zeta para o ARA pH 2 os valores médios da amostra e o seu desvio padrão.

Tabela 27 - Valores estatísticos para ARA pH 2

	Nome amostra	ARA pH 2 P80 - Sem lavar	ARA pH 2 P80 – Lavado	ARA pH 2 P250 - Sem Lavar	ARA pH 2 P250 - Lavado	ARA pH 2 - Centrifugado
Diâmetro Hidrodinâmico (nm)	Valor médio	852,7333	1.282,0333	597,4000	661,4333	2.747,6667
	Desvio Padrão	100,7419	157,4962	116,7721	72,1510	562,8821
	Variância	10.148,9233	24.805,0433	13.635,73	5.205,763 ₃	316.836,303
	Teste Tukey	b	a	b	b	b
Potencial Zeta (mV)	Valor médio	- 22,5000	- 23,5333	- 19,7333	- 16,1000	- 23,1667
	Desvio Padrão	0,2646	0,2309	0,5033	0,1000	1,2741
	Variância	0,0700	0,0533	0,2533	0,0100	1,6233
	Teste Tukey	b	a	b	b	b

Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar as amostras utilizando ARA em pH 2, a amostra que apresentou melhores resultados, é amostra P80 lavado. Devido ao fato da mesma possuir os melhores parâmetros: diâmetro hidrodinâmico $1.282,0333 \pm 157,4962$ nm e potencial Zeta $-23,5333 \pm 0,2309$ mV.

Pode-se concluir que todas as amostras obtidas em relação ao parâmetro potencial Zeta e ao diâmetro hidrodinâmico, possui uma variância significativa para as amostras em relação a amostra P80 lavado, pois o p-valor é menor que 0,05.

Devido ao fato da mesma possuir o maior valor médio de potencial Zeta, este valor serve para avaliar a estabilidade coloidal e a tendência de aglomeração das partículas, quanto maior ele for, maior a tendência de as partículas ficarem juntas, e por consequência ocorre a formação de partículas maiores no processo filtragem ou centrifugação.

Na Tabela 28 é exibida a ANOVA para DLS em função do potencial Zeta para as amostras utilizando ARA em pH 4, nela é apresentado os valores do grau de liberdade, soma quadrática, média quadrática, F e o p-valor.

Tabela 28 – ANOVA DLS em função do potencial Zeta – ARA pH 4

Fonte	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	P-valor
Amostra	4,0000	407.442,2953	101.860,5738	34,9628	9,1641E-09
Coluna	2,0000	3.782.028,1080	3.782.028,1080	1.298,1512	1,14726E-19
Interação	8,0000	392.399,1353	98.099,7838	33,6720	1,26714E-08
Erro	30,0000	58.267,9133	2.913,3957		
Total	29	4.640.137,4520			

Fonte: Autoria própria (2022)

Na Tabela 29, pode ser observado o valor médio, desvio padrão, variância e Teste de Tukey para o DLS em função do potencial Zeta para o ARA pH 4.

Tabela 29 - Valores estatísticos para ARA pH 4

	Nome amostra	ARA pH 4 P80 - Sem lavar	ARA pH 4 P80 - Lavado	ARA pH 4 P250 - Sem Lavar	ARA pH 4 P250 - Lavado	ARA pH 4 - Centrifugado
Diâmetro Hidrodinâmico (nm)	Valor médio	1.037,33	460,8667	881,9333	550,3000	497,1667
	Desvio Padrão	61,4194	58,7103	86,1432	72,6250	96,0106
	Variância	3.772,34	3.446,9033	7.420,653	5.274,3900	9.218,0433
	Teste Tukey	b	a	b	b	a
Potencial Zeta (mV)	Valor médio	-19,7000	-26,9333	-24,9667	-26,1667	-25,2333
	Desvio Padrão	0,6000	0,1528	0,0577	0,9452	0,5859
	Variância	0,3600	0,0233	0,0033	0,8933	0,3433
	Teste Tukey	b	a	b	a	b

Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar as amostras utilizando ARA em pH 4, a amostra que apresentou melhores resultados, é amostra P80 lavado. Esta amostra teve desempenho médio significativamente superior em relação ao diâmetro hidrodinâmico para as amostras P80 - Sem lavar, P250 - Sem Lavar e P250 - Lavado e que não houve diferença entre Centrifugado e P80 lavado. No entanto, quando se analisa o potencial Zeta essa se difere da amostra centrifugada, mostrando-se melhor ao analisar os dois parâmetros juntamente.

Na Tabela 30 é exibida a ANOVA para DLS em função do potencial Zeta para APA pH 2, nela é apresentado os valores do grau de liberdade, soma quadrática, média quadrática, F e o P-valor.

Tabela 30 – ANOVA DLS em função do potencial Zeta – APA pH 2

Fonte	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	P-valor
Amostra	4,00	1.451.980,69	362.995,17	36,92	5,71371E-09
Coluna	1,00	7.724.200,95	7.724.200,95	785,65	1,58418E-17
Interação	4,00	1.436.180,74	359.045,18	36,52	6,2839E-09
Erro	20,00	196.632,70	9.831,63		
Total	29,00	10.808.995,07			

Fonte: Autoria própria (2022)

Na Tabela 31, pode ser observado o valor médio, desvio padrão, variância e Teste de Tukey para o DLS em função do potencial Zeta para o APA pH 2.

Tabela 31 - Valores estatísticos para APA pH 2

	Nome amostra	APA pH 2	APA pH 2	APA pH 2	APA pH 2	APA pH 2 - Centrifugado
		P80 - Sem lavar	P80 - Lavado	P250 - Sem Lavar	P250 - Lavado	
Diâmetro	Valor médio	1.183,2333	502,4667	1.558,1333	1.269,0000	454,1667
Hidrodinamico (nm)	Desvio Padrão	76,2208	47,1169	293,8543	60,8537	15,2454
	Variância	5.809,6133	2.220,0033	86.350,3333	3.703,1700	232,4233
	Teste Tukey	b	b	b	b	a
Potencial Zeta (mV)	Valor médio	- 20,4833	- 20,7667	- 20,5000	- 20,3667	- 25,0667
	Desvio Padrão	0,1893	0,4163	0,3606	0,6807	0,0577
	Variância	0,0358	0,1733	0,1300	0,4633	0,0033
	Teste Tukey	b	b	b	b	a

Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar as amostras utilizando APA em pH 2, a amostra que apresentou melhores resultados, foi a amostra centrifugado como pode ser visto na Tabela 31 e esta amostra se difere significativamente das outras amostras como indica o Teste de Tukey.

Na Tabela 32 é exibida a ANOVA para DLS em função do potencial Zeta para APA pH 4, nela é apresentado os valores do grau de liberdade, soma quadrática, média quadrática, F e o p-valor.

Tabela 32 – ANOVA DLS em função do potencial Zeta – APA pH 4

Fonte	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	P-valor
Amostra	4,0000	5.609.240,4070	1.402.310,1018	7,1526	0,000957056
Coluna	1,0000	21.243.751,6501	21.243.751,6501	108,3563	1,60447E-09
Interação	4,0000	5.623.423,9937	1.405.855,9984	7,1707	0,000943765
Erro	20,0000	3.921.093,6454	196.054,6823		
Total	29,0000	36.397.509,6962			

Fonte: Autoria própria (2022)

Na Tabela 33, pode ser observado o valor médio, desvio padrão, variância e Teste de Tukey para o DLS em função do potencial Zeta para o as amostras utilizando APA em pH 4.

Tabela 33 - Valores estatísticos para APA pH 4

	Nome amostra	APA pH 4 P80 - Sem lavar	APA pH 4 P80 - Lavado	APA pH 4 P250 - Sem Lavar	APA pH 4 P250 - Lavado	APA pH 4 - Centrifugado
Diâmetro Hidrodinamico (nm)	Valor médio	1244,8000	3291,6667	1738,9667	1164,966	848,7000
	Desvio Padrão	28,1645	1369,3175	211,5815	158,8128	121,3823
	Variância	793,2400	1875030,33	44766,7433	25221,5033	14733,6700
	Teste Tukey	b	b	b	a	b
Potencial Zeta (mV)	Valor médio	-22,0667	-26,5333	-24,7333	-27,4000	-25,1833
	Desvio Padrão	0,4041	0,9609	0,2309	0,4359	0,0520
	Variância	0,1633	0,9233	0,0533	0,1900	0,0027
	Teste Tukey	b	b	b	a	b

Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar as amostras APA em pH 4, a amostra que apresentou melhores resultados, é amostra P250 – Lavado. Devido ao fato da mesma possuir os melhores parâmetros: diâmetro hidrodinâmico $1164,966 \pm 158,8128$ nm e potencial Zeta - $27,40 \pm 0,4359$ mV

Pode-se concluir que todas as amostras obtidas em relação ao parâmetro potencial Zeta e ao diâmetro hidrodinâmico, possui uma variância significativa para as amostras em relação a amostra P250 – Lavado, pois o p-valor é menor que 0,05.

Após validação estatística constatou que as amostras centrifugadas, obtiveram um melhor resultado na questão ambiental, devido as mesmas apresentarem um valor próximo aos parâmetros ambientais.

Já na questão de rendimento e massa das amostras os melhores resultados obtidos foram ARA pH 2 P250 Sem lavar e APA pH 2 P250 Sem lavar devido a maior massa obtida em cada amostra.

6 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 doado pela empresa Antares, 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 $30,51 \pm 0,0024\%$ para o APA e $29,71 \pm 0,0054\%$ 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 meio ambiente, utilizando o ácido reciclado.

As micrografias eletrônicas de varreduras de todas as amostras apresentaram estruturas micrométricas, de morfologia irregular, sendo observado algumas placas e em formatos esféricos que foram notados em na maior parte das amostras de lignina Kraft, conforme descrito na literatura.

As análises de FTIR, análise elementar, DRX, 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.

Em relação ao pH, condutividade e absorvância, acontece as variações devido ao processo ocorre de forma de batelada, assim não é possível garantir a estabilidade e minimização dos distribuídos de processo, para a obtenção da lignina Kraft, visto que o foco do presente trabalho consiste na obtenção da lignina Kraft através do licor negro Kraft.

Durante a fase de análise dos dados, foi possível identificar grandes diferenças nos valores obtidos para algumas variáveis. Essa dispersão pode ser resultado de um desvio no processo da lignina Kraft.

REFERÊNCIAS

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

ALZATE, S. B. A. **Caracterização da madeira de árvores de clones de *Eucalyptus grandis*, *E. saligna* e *E. grandis* x *urophylla***. 2004. 133 p. Tese (Doutorado), Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004

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

ASIM, N.; BADIEI, M.; ALGHOUL, M. A.; MOHAMMAD, M.; FUDHOLI, A.; AKHTARUZZAMAN, M.; AMIN, N.; SOPIAN, K. Biomass and Industrial Wastes as Resource Materials for Aerogel Preparation: opportunities, challenges, and research directions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 58, n. 38, p. 17621-17645, 23 ago. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02661>.

BACOVSKY, D; LUDWICZEK, N; OGNISSANTO, M; WÖRGETTER, M. Status of Advanced Biofuels Demonstration Facilities. **Relatório para IEA Bioenergy Task 39**, pág 29-30, 2013.

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

BIAZUS, A.; HORA, A. B.; LEITE, B. G. P. Papel e Celulose: O potencial de investimento nos setores florestal, de celulose e de papel. *In: TORRES, E.; PUGA, F.; MEIRELLES, B. **Perspectivas do Investimento 2010-2013***. 1° edição, Rio de Janeiro: BNDES, p. 108–143, 2013.

BRANDÃO, A.B.B. **O Uso do Licor negro Como Fonte de Energia Para Uma Indústria de Polpa e Papel**. 2015. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Industrial Madeireira) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

BRAUN, J. L.; HOLTMAN, K. M.; KADLA, J. F. Lignin Based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of Kraft lignin, **Carbon**, v. 43, p. 385-394, 2005.

BRETHAUER, S; SHAHAB, R. L.; STUDER, M. H.; Impacts of biofilms on the conversion of cellulose. **Applied Microbiology And Biotechnology**, [S.L.], v. 104, n. 12, p. 5201-5212, 26 abr. 2020. Springer Science and Business Media LLC.

CARDOSO, G., 2006, **Fabricação de Celulose**. Vol. 1, Ed: Senai. Curitiba – PR

CARDOSO, M. A.; DOMINGOS, E. O. A.; PASSOS, M.L. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. **Editora Elsevier**, 2008.

CARVALHO, D. L.; SOUZA, M. A. C.; ZEMPULSKI, D. A. Utilização do método eletrofloculação para tratamento de efluentes industriais. **Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades**, v. 3, p. 14-28, 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.

CARVALHO, D.L. **Estudo da viabilidade do uso de lama de cal proveniente da indústria de papel em massa cerâmica**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais pela UEPG, Ponta Grossa, Paraná. 2019

CHEN, L.; ZHOU, X.; SHI, Y.; *et al.* Green synthesis of lignin nanoparticle in aqueous hydrotropic solution toward broadening the window for its processing and application. **Chemical Engineering Journal**, v. 346, p. 217–225, 2018.

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

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA (CNI). Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA). **Florestas plantadas: oportunidades e desafios da indústria brasileira de celulose e papel no caminho da sustentabilidade**. Brasília, 57 p., 2012.

COTTERILL, P.; MACRAE, S. Improving Eucalyptus pulp and paper quality using genetic selection and good organization. **Tappi Journal**. v. 80, n. 6, p. 82-89, 1997

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2° 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.

DAMASIO, R. A. P. **Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC)**. 2015. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015

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.

EPE. **A indústria de Papel e Celulose no Brasil e no Mundo**. 2022. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-650/Pulp%20and%20paper_EPE+IEA_Portugu%C3%AAs_2022_01_25_IBA.pdf. Acesso em: 27 nov. 2022.

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

FERREIRA, M. **Escolha de Espécies de Eucalipto**. Instituto de pesquisas e estudos florestais – IPEF, v. 47, p.1-30, 1979

FIGUEIREDO, P. *et al.* Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications. **Editora Elsevier. Progress in Materials Science**. Vol 93, pag 233-269, 2018.

FOELKEL, C. Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos Eucaliptos. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. 2009. 111 p.

FORRESTER, D. I.; SMITH, R. G. B. Faster growth of *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus pilularis* in mixed-species stands than monocultures. **Forest Ecology and Management**, v. 286, p.81-86, 2012

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

GOBBI, A. C. L. Tratamento de água oleosa por eletrofloculação. 2013. 112 f. Dissertação (Mestrado em Energia) –Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.

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.

GRAÇA, M.P.; RUDNITSKAYA, A.; FARIA, F.A.; EVTUGUIN, D.V.; GOMES, M.T.; OLIVEIRA, J.A.; COSTA, L.C. Electrochemical impedance study of the lignin-derived conducting polymer. *Electrochimica Acta*, 1,76:69-76, 2012

GREGOROVÁ, A.; CIBULKOVÁ, Z.; KOSÍKOVÁ, B.; SIMON, P. Stabilization effect of lignin in polypropylene and recycled polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 553-558, 2005.

HAMAGUCHI, M. **Additional revenue opportunities in pulp mills and their impacts on the Kraft process**. Tese Doutorado. Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland, 2013

HEWITT, L. M.; KOVACS, T. G.; DUBÉ, M. G.; MACLATCHY, D. L.; MARTEL, P. H.; MCMASTER, M. E.; PAICE, M. G.; PARROTT, J. L.; HEUVEL, M. R. V. D.; KRAAK, G. J. V. D. Altered reproduction in fish exposed to pulp and paper mill effluents: roles of individual compounds and mill operating conditions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 27 (3): p. 682-697, 2008.

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

HON, D. N. S.; SHIRAIISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry**. 2^o edição. Marcel Dekker: New York, 2000

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório Anual IBÁ 2021**. Disponível em: <https://www.iba.org/publicacoes/relatorios>. Acesso em Dezembro de 2021. IBÁ, 2021.

JEON, J. W.; ZHANG, L.; LUTKENHAUS, J. L.; LASKAR, D. D.; LEMMON, J. P.; CHOI, D.; NANDASIRI, M.I.; HASHMI, A.; XU, J.; MOTKURI, R. K.; FERNANDEZ, C.A.; LIU, J. TUCKER, M.P.; MCGRAIL, P.B.; YANG, B.; NUNE, S.K. Controlling porosity in lignin-derived nanoporous carbon for supercapacitor applications. **ChemSusChem**. 8(3), 428-432, 2015.

JOHNSON, L. P.; LIN, B. “Foul condensate stripping”, **TAPPI**, 2013.

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.

KAI, D.; TAN, M. J.; CHEE, P. L.; CHUA, Y. K.; YAP, Y. L.; LOH, X. J. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. **Green Chemistry**, 18(5), 1175-1200, 2016.

KLOCK *et al.* **Química da madeira**, 3ª Edição, 2005.

KOLLMANN, F. F. P. **Tecnología 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.

LEBO, S. E.; GARGULAK, J. D.; MCNALLY, T. J. Lignin. *In*: KIRK – **OTHMER encyclopedia of chemical technology**. New York: Wiley- Interscience, v. 15, p. 1-32, 2001.

LIEDBERG, A; GERDIN, S. Increased production and new revenue streams. **Products & Solutions**, Karin Gustafsson, 2011

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.

LIN, S.; DENCE, C. Methods in chemistry of lignin. **Springer-Verlag**, Berlim. 578 pp. 2015.

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 acida 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

LU, Q.; ZHU, M.; ZU, Y.; LIU, W.; YANG, L.; ZHANG, Y.; ZHAO, X.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; LI, W. Comparative antioxidant activity of nanoscale lignin prepared by a supercritical antisolvent (SAS) process with non-nanoscale lignin. **Food Chemistry**, 135(1), 63–67, 2012.

MACDONALD, R. G.; FRANKLIN, J. N. **Pulp and Paper Manufacture**: The Pulping of wood. Second edition. New York, N.Y.: McGraw-Hill, 1969

MARINS, G. **Caracterização do licor negro de eucalipto para avaliação do potencial de incrustação em evaporadores**. 2012. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

MENEGAZZO, M. L. **Características morfológicas de celuloses branqueadas de Pinus e Eucalyptus em analisador óptico automático de fibras**. 2012. 70 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2012.

MIMMS, A. Kraft pulping, a compilation of notes. 2º edição. Atlanta: **TAPPI PRESS**, 1993.

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

MORI, C. L. S. O.; LIMA J. T.; MORI, F. A.; TRUGILHO, P. F.; GONCALEZ, J. C. Caracterização da cor da madeira de clones de híbridos de Eucalyptus spp. **Cerne**, v. 11, n. 2, p. 137-146, 2005.

NARITA, C. K. C. Y. **Síntese de carvão ativado a partir de resíduos de tecido de algodão**. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2022.

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. **Percursos Acadêmicos**, 7 (14), 2017

OLIVEIRA, C. Tirolla. Estudos de separação de lignina do licor negro Kraft em diferentes condições experimentais: caracterização e fracionamento. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba. 2016

OLIVEIRA, G. L. **Caracterização estrutural do complexo lignina-carboidratoácidos fenólicos da parede celular no caule de Euterpe oleracea Mart (Arecaceae)**. 2017. 84 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

OLIVETTI NETO, A. Qualidade de cavacos de eucalipto para obtenção de celulose Kraft. *In: Congresso Iberoamericano de investigación en celulosa y papel*. Rio de Janeiro, 2002

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

PEREIRA, J. A.; BÁNKUTI, S. S. Estrutura de Mercado e Estratégia: um estudo na indústria brasileira de baterias automotivas. **Revista Ibero-Americana de Estratégia**, [S.L.], v. 15, n. 01, p. 97-115, 1 mar. 2016. <http://dx.doi.org/10.5585/riae.v15i1.2265>.

POMPÊU, G. C. **Estudo do conteúdo calorífico de ligninas extraídas de diferentes fontes de biomassa vegetal**. 2019. 54 f. - Dissertação (Doutorado em Biocombustíveis) - Programa de Pós- Graduação em Ciências e Tecnologia do Biocombustível, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 2019.

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.

RIZZINI, C. T. **Árvores e madeiras úteis do Brasil** – manual de dendrologia. 2º edição. Ed. E. Blucher: São Paulo, 1981.

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.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

SENAI-CETCEP. TMP- **Tecnologia de Matérias primas**, 08 - Evaporação. Apostila, Curso de técnico em celulose e papel, Centro de Tecnologia em Celulose e Papel, Telêmaco Borba - Paraná, 2007

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.

SIMÃO, G. **Study of improving a foul condensate treatment of pulp production**. 62 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade da madeira; Tecnologia de celulose e papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

- SIQUEIRA, L. A. M. **Aromáticos renováveis a partir da pirólise flash da lignina Kraft**. 2018. 56f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química do Petróleo) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2018.
- SJÖSTRÖM, E. Wood chemistry: fundamentals and applications. 2° edition. **Elsevier**: San Diego, 1993.
- SMOOK, G. A. Handbook for pulp & paper technologists. 6° edition. Atlanta: **TAPPI Press**, 1989.
- SOARES, T. S.; CARVALHO, R. M. M. A.; VALE, A. B. Avaliação econômica de um povoamento de *Eucalyptus grandis* destinado a multiprodutos. **Revista Árvore**, v. 27, n. 5, p. 689-694, 2003
- SOSA, I. R. H. **Sistemas multiagentes para controle inteligente da caldeira de recuperação**. 2007. 177 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) –Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- SOUZA, A. H. C. B. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Papel e Celulose** (Série P+ L). São Paulo: CETESB, 2008. 50 p
- SOUZA, C. R.; ROSSI, L. M. B.; AZEVEDO, C. P.; LIMA, R. M. B. Comportamento da Acacia mangium e de clones de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* em plantios experimentais na Amazônia Central. **Scientia Forestalis**, n. 65, p. 95-101, jun. 2004
- 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. **Estudo de perovisquita baseada em titânio para aplicação em fotocatalise heterogênea**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2019
- 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
- TOMASZEWSKA, E. *et al.* Detection Limits of DLS and UV-Vis Spectroscopy in Characterization of Polydisperse Nanoparticles Colloids. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 1–10, 2013.

TSOUMIS G. 1991. **Science and technology of wood. Structure, properties, utilization.** New York: Van Nostrand Reinhold. 494p

VAKKILAINEN, E. K. **Kraft Recovery Boilers – Principle and Practices.** 2004

VARANASI, P.; SINGH, P.; AUER, M.; ADAMS, Paul D.; SIMMONS, B. A.; SINGH, S. Survey of renewable chemicals produced from lignocellulosic biomass during ionic liquid pretreatment. **Biotechnology for Biofuels** [s. l.], v. 6, n. 14, p. 1- 9, jan. 2013.

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.

WASTOWSKI, A. D. **Química da madeira.** Rio de Janeiro, RJ: Interciência, 1 ed., 2018, 584 p.

WATKINS, D.; NURUDDIN, M.; HOSUR, M.; TCHERBI-NARTEH, A.; JEELANI, S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, v.4, n.1, p. 26-32, 2015.

WETTERLUND, E.; PETTERSSON, K.; MOSSBERG, J.; TORÉN, J.; HOFFSTEDT, C.; SCHENK, A.; BERGLIN, N.; LUNDMARK, R.; LUNDGREN, J.; LEDUC, S.; KINDERMANN, G. Optimal Localisation of Next Generation Biofuel Production in Sweden. **f3 Report** . f3 2013:8. (2013).

X³PERT HighScore. **Philips Analytical B. V., version 1**, The Netherland, 2001.

ZARBIN, A.J.C. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, Volume 30, n° 6, 1469-1479, 2007

**APÊNDICE A - VALORES DE PH, CONDUTIVIDADE E COR DOS RESIDUAIS DE
PROCESSO**

Tabela A 1 - Análise dos resíduos de processo de separação de fases APA pH 2 lavado x sem lavar

pH	Nome amostra	Variável	Média R1	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$	Média R2	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$	Média R3	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$	Média R4	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$	Média R5	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$
2	APA P80 - Sem lavar	pH	2,0200	0,0300								
2	APA P80 - Sem lavar	Condutividade (mS/cm)	53,6000	0,0652								
2	APA P80 - Sem lavar	Absorbância (nm)	1,2200	0,0118								
2	APA P80 – Lavado	pH	1,7100	0,0200	2,0300	0,0300	2,3400	0,0300	2,6300	0,0300	2,9500	0,0300
2	APA P80 – Lavado	Condutividade (mS/cm)	54,4600	0,0063	31,3300	0,0070	9,8500	0,0080	5,2750	0,0085	2,95	0,0075
2	APA P80 – Lavado	Absorbância (nm)	1,1830	0,0096	0,70700	0,0012	0,548	0,0016	0,3720	0,0017	0,214	0,0015
2	APA P250 - Sem Lavar	pH	1,9700	0,0257								
2	APA P250 - Sem Lavar	Condutividade (mS/cm)	53,6000	0,0877								
2	APA P250 - Sem Lavar	Absorbância (nm)	1,3670	0,0076								
2	APA P250 – Lavado	pH	1,8300	0,0225	1,85	0,0298	2,25	0,0308	2,78	0,0305	2,96	0,0307
2	APA P250 – Lavado	Condutividade (mS/cm)	58,3000	0,0732	43,70	0,0688	12,40	0,0832	5,20	0,0814	3,23	0,0877
2	APA P250 – Lavado	Absorbância (nm)	0,9250	0,0107	0,658	0,0112	0,52	0,0106	0,214	0,0107	0,173	0,0104

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela A 2 - Análise dos resíduos de processo de separação de fases APA pH 4 lavado x sem lavar

pH	Nome amostra	Variável	Média R1	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$	Média R2	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$	Média R3	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$	Média R4	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$	Média R5	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$
4	APA P80 - Sem lavar	pH	4,0400	0,0200								
4	APA P80 - Sem lavar	Condutividade (mS/cm)	53,8000	0,0892								
4	APA P80 - Sem lavar	Absorbância (nm)	1,1700	0,0092								
4	APA P80 – Lavado	pH	3,9150	0,0200	4,0850	0,0200	4,2900	0,0200	4,4400	0,0200	4,6200	0,0200
4	APA P80 – Lavado	Condutividade (mS/cm)	53,6000	0,0741	30,8500	0,0816	14,8500	0,0778	4,4500	0,0797	1,7000	0,0787
4	APA P80 – Lavado	Absorbância (nm)	1,4665	0,0131	0,9655	0,0111	0,7800	0,0121	0,5725	0,0116	0,4330	0,0119
4	APA P250 - Sem Lavar	pH	4,0200	0,0200								
4	APA P250 - Sem Lavar	Condutividade (mS/cm)	56,4500	0,0447								
4	APA P250 - Sem Lavar	Absorbância (nm)	0,9880	0,0402								
4	APA P250 - Lavado	pH	3,8000	0,0500	4,0700	0,0100	4,2800	0,0100	4,3900	0,0100	4,5600	0,0100
4	APA P250 - Lavado	Condutividade (mS/cm)	52,4000	0,0291	29,1000	0,0369	13,8000	0,0330	4,2400	0,0349	1,8000	0,0340
4	APA P250 - Lavado	Absorbância (nm)	1,6630	0,0244	0,9550	0,0230	0,6870	0,0240	0,5300	0,0254	0,4110	0,0250

Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela A 3 - Análise dos resíduos de processo de separação de fases ARA pH 2 lavado x sem lavar

pH	Nome amostra	Variável	Média R1	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$	Média R2	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$	Média R3	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$	Média R4	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$	Média R5	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$
2	ARA P80 - Sem lavar	pH	1,9300	0,0300								
2	ARA P80 - Sem lavar	Condutividade (mS/cm)	55,6200	0,0900								
2	ARA P80 - Sem lavar	Absorbância (nm)	1,6800	0,0110								
2	ARA P80 – Lavado	pH	2,2300	0,0300	2,2700	0,0300	2,4800	0,0300	2,5600	0,0300	2,7100	0,0300
2	ARA P80 – Lavado	Condutividade (mS/cm)	55,9000	0,0306	41,9000	0,0403	14,6000	0,0454	6,3000	0,0501	2,2000	0,0491
2	ARA P80 – Lavado	Absorbância (nm)	1,6200	0,0025	0,9800	0,0180	0,7320	0,0021	0,4940	0,0019	0,2710	0,0026
2	ARA P250 - Sem Lavar	pH	1,9800	0,0300								
2	ARA P250 - Sem Lavar	Condutividade (mS/cm)	53,1000	0,2410								
2	ARA P250 - Sem Lavar	Absorbância (nm)	1,2020	0,0021								
2	ARA P250 - Lavado	pH	2,0300	0,0200	2,0700	0,0200	2,2800	0,0300	2,4900	0,0200	2,8100	0,0200
2	ARA P250 - Lavado	Condutividade (mS/cm)	53,7000	0,0404	39,7000	0,0402	12,4000	0,0403	6,5000	0,0452	2,4000	0,0427
2	ARA P250 - Lavado	Absorbância (nm)	1,4710	0,0127	0,9480	0,0073	0,7820	0,0094	0,5620	0,0087	0,2990	0,0093

Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela A 4 - Análise dos resíduos de processo de separação de fases ARA pH 4 lavado x sem lavar

pH	Nome amostra	Variável	Média R1	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$	Média R2	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$	Média R3	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$	Média R4	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$	Média R5	Desvio Padrão $\sigma (\pm)$
4	ARA P80 - Sem lavar	pH	4,0400	0,0200								
4	ARA P80 - Sem lavar	Condutividade (mS/cm)	58,6300	0,0870								
4	ARA P80 - Sem lavar	Absorbância (nm)	1,1750	0,0065								
4	ARA P80 - Lavado	pH	3,8600	0,0200	4,0925	0,0200	4,2950	0,0200	4,6100	0,0200	4,7200	0,0200
4	ARA P80 - Lavado	Condutividade (mS/cm)	52,3500	0,0885	28,5100	0,0737	18,9100	0,0761	4,6700	0,0701	1,6000	0,0731
4	ARA P80 - Lavado	Absorbância (nm)	1,3683	0,0088	0,9708	0,0096	0,8265	0,0091	0,6322	0,0094	0,4990	0,0093
4	ARA P250 - Sem Lavar	pH	4,0700	0,0200								
4	ARA P250 - Sem Lavar	Condutividade (mS/cm)	57,6600	0,0595								
4	ARA P250 - Sem Lavar	Absorbância (nm)	0,9330	0,0169								
4	ARA P250 - Lavado	pH	3,8000	0,0400	4,1000	0,0300	4,3000	0,0400	4,6800	0,0300	4,8200	0,0400
4	ARA P250 - Lavado	Condutividade (mS/cm)	55,2000	0,1497	32,6000	0,0740	15,9000	0,1118	4,6500	0,0930	1,9800	0,1024
4	ARA P250 - Lavado	Absorbância (nm)	1,2700	0,0095	0,9760	0,0120	0,8730	0,0111	0,6920	0,0119	0,4750	0,0116

Fonte: Autoria própria (2022).

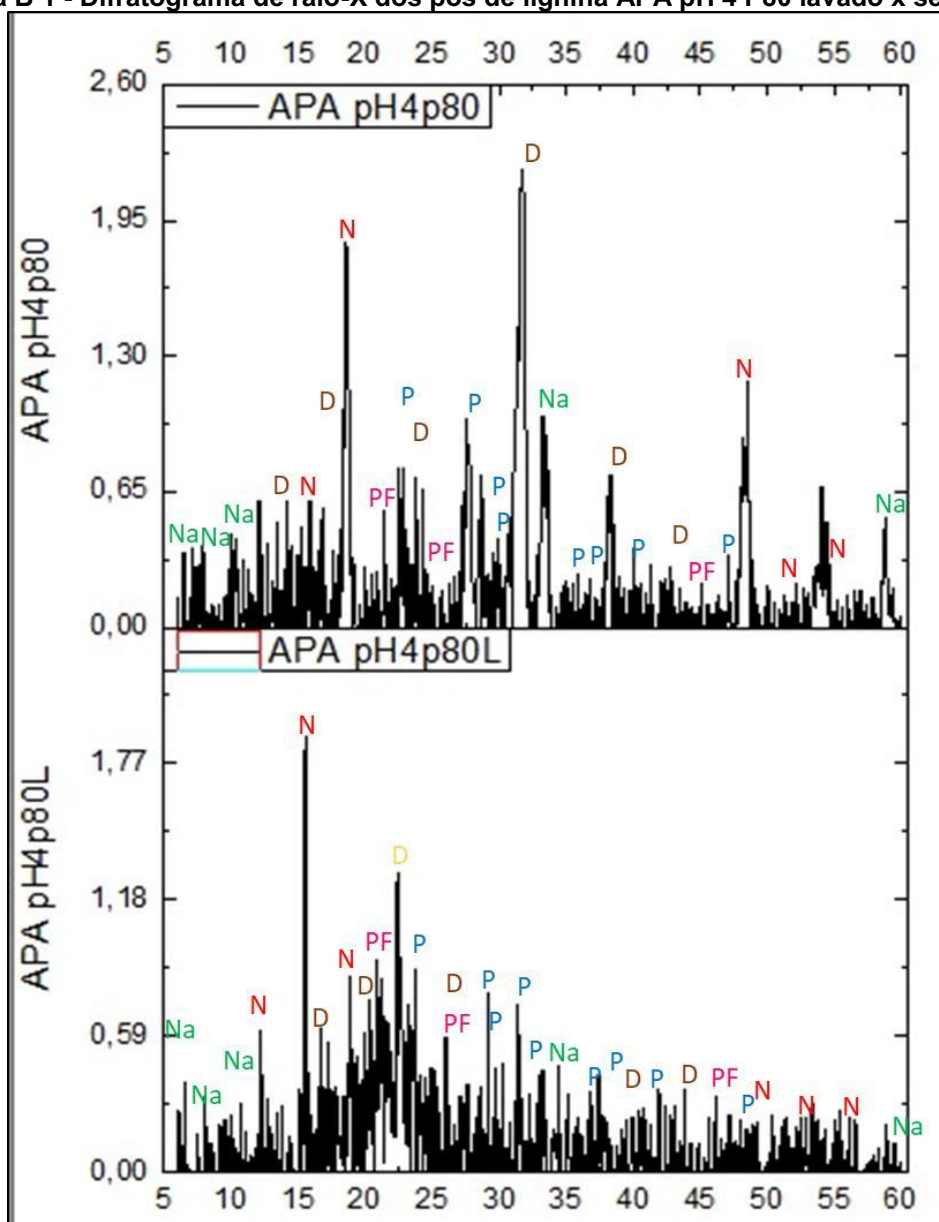
Tabela A 5 - Análise dos resíduos de processo de centrifugação – APA X ARA

pH	Nome amostra	Variável	Média R1	Desvio Padrão σ (\pm)
2	ARA - Centrifugado	pH	2,1000	0,0200
2	ARA - Centrifugado	Condutividade (mS/cm)	53,8000	0,0650
2	ARA - Centrifugado	Absorbância (nm)	0,8800	0,0140
2	APA - Centrifugado	pH	2,1800	0,0200
2	APA - Centrifugado	Condutividade (mS/cm)	52,6000	0,0620
2	APA - Centrifugado	Absorbância (nm)	0,8700	0,0120
4	ARA - Centrifugado	pH	4,2500	0,0200
4	ARA - Centrifugado	Condutividade (mS/cm)	45,7500	0,0400
4	ARA - Centrifugado	Absorbância (nm)	0,9800	0,0090
4	APA - Centrifugado	pH	4,2500	0,0200
4	APA - Centrifugado	Condutividade (mS/cm)	45,7500	0,0400
4	APA - Centrifugado	Absorbância (nm)	0,9800	0,0090

Fonte: Autoria própria (2022).

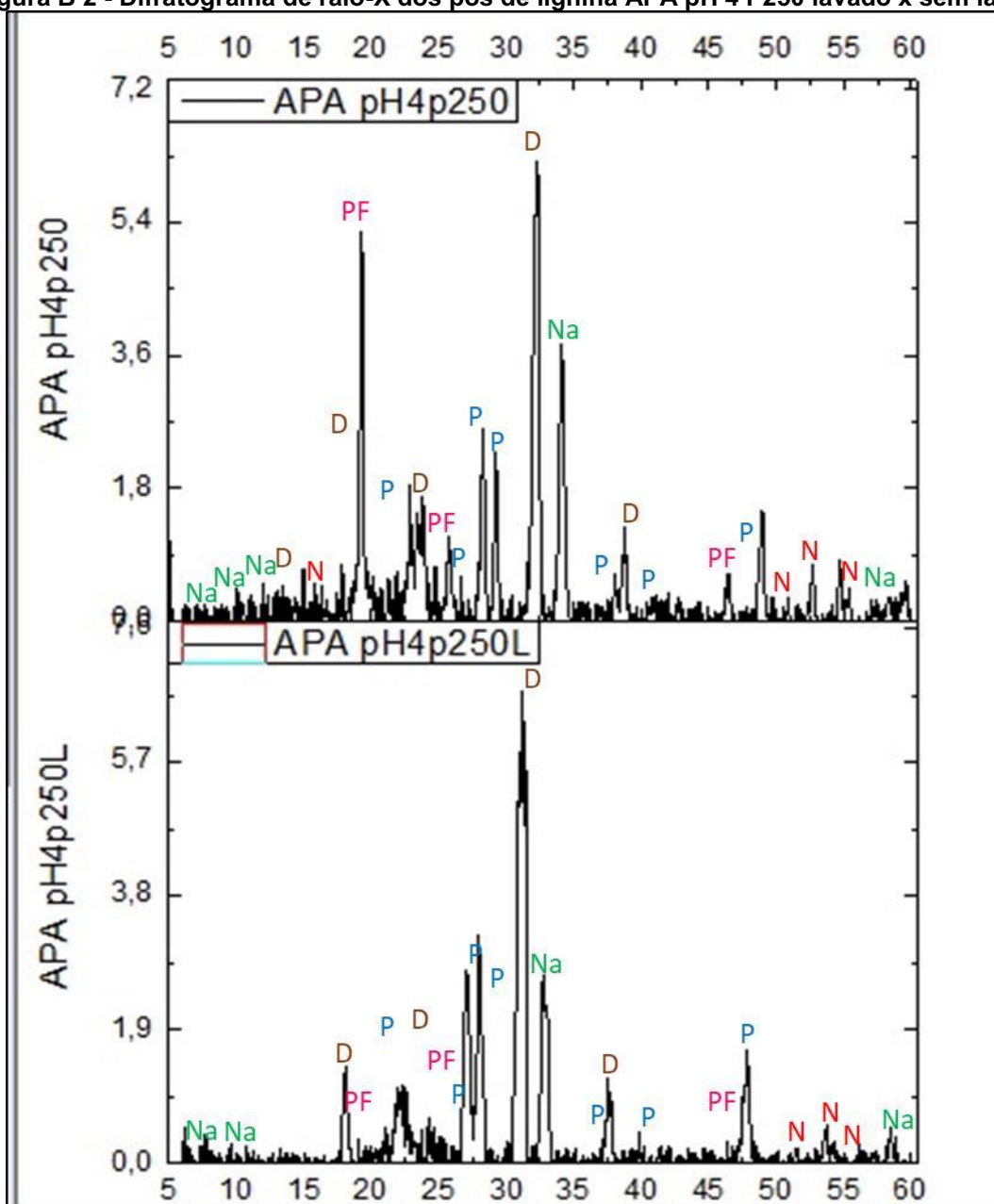
APÊNDICE B - DIFRATÔGRAMA DE LIGNINA KRAFT EM PÓ

Figura B 1 - Difratoograma de raio-X dos pós de lignina APA pH 4 P80 lavado x sem lavar



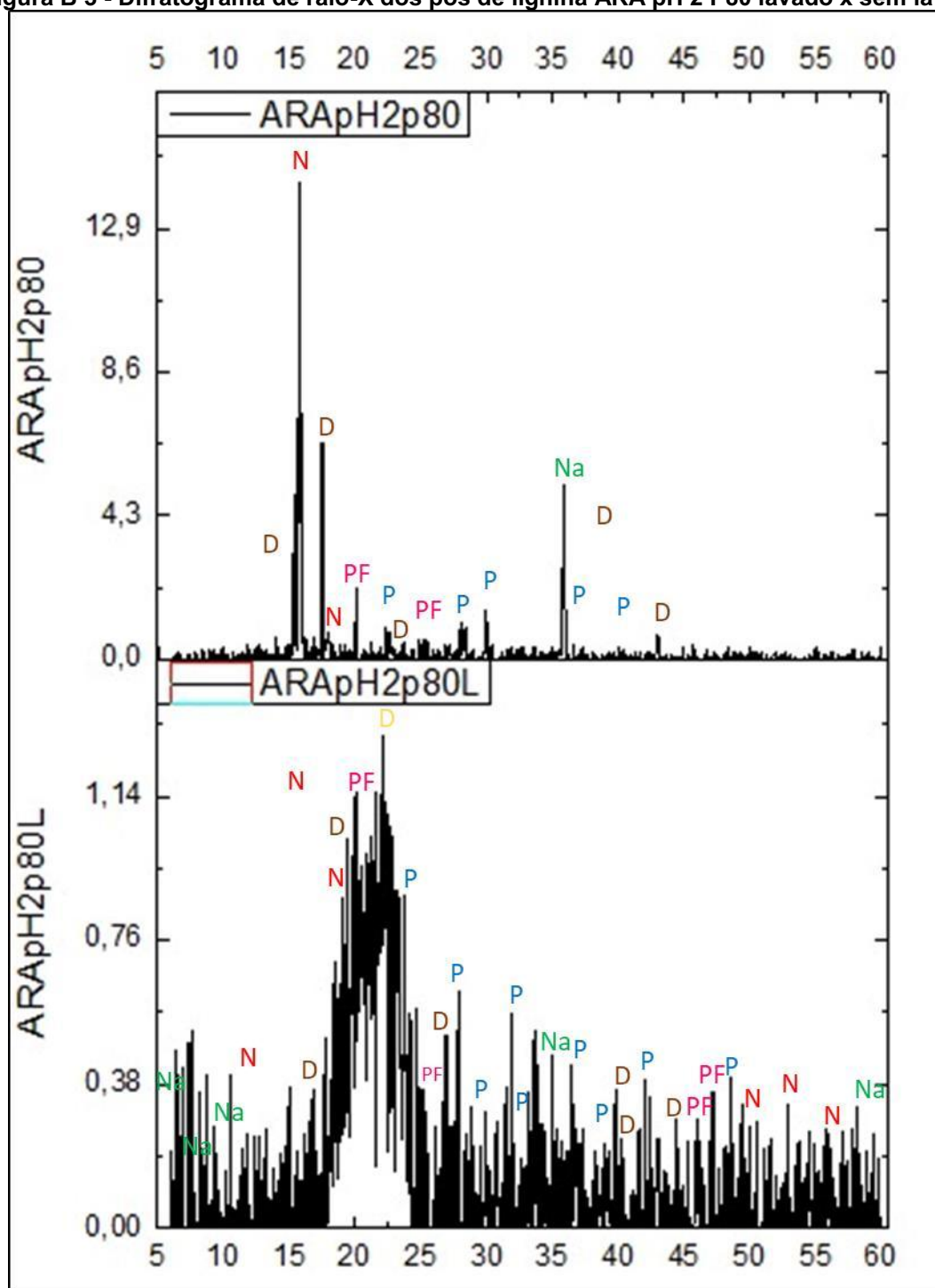
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura B 2 - Difratoograma de raio-X dos pós de lignina APA pH 4 P250 lavado x sem lavar



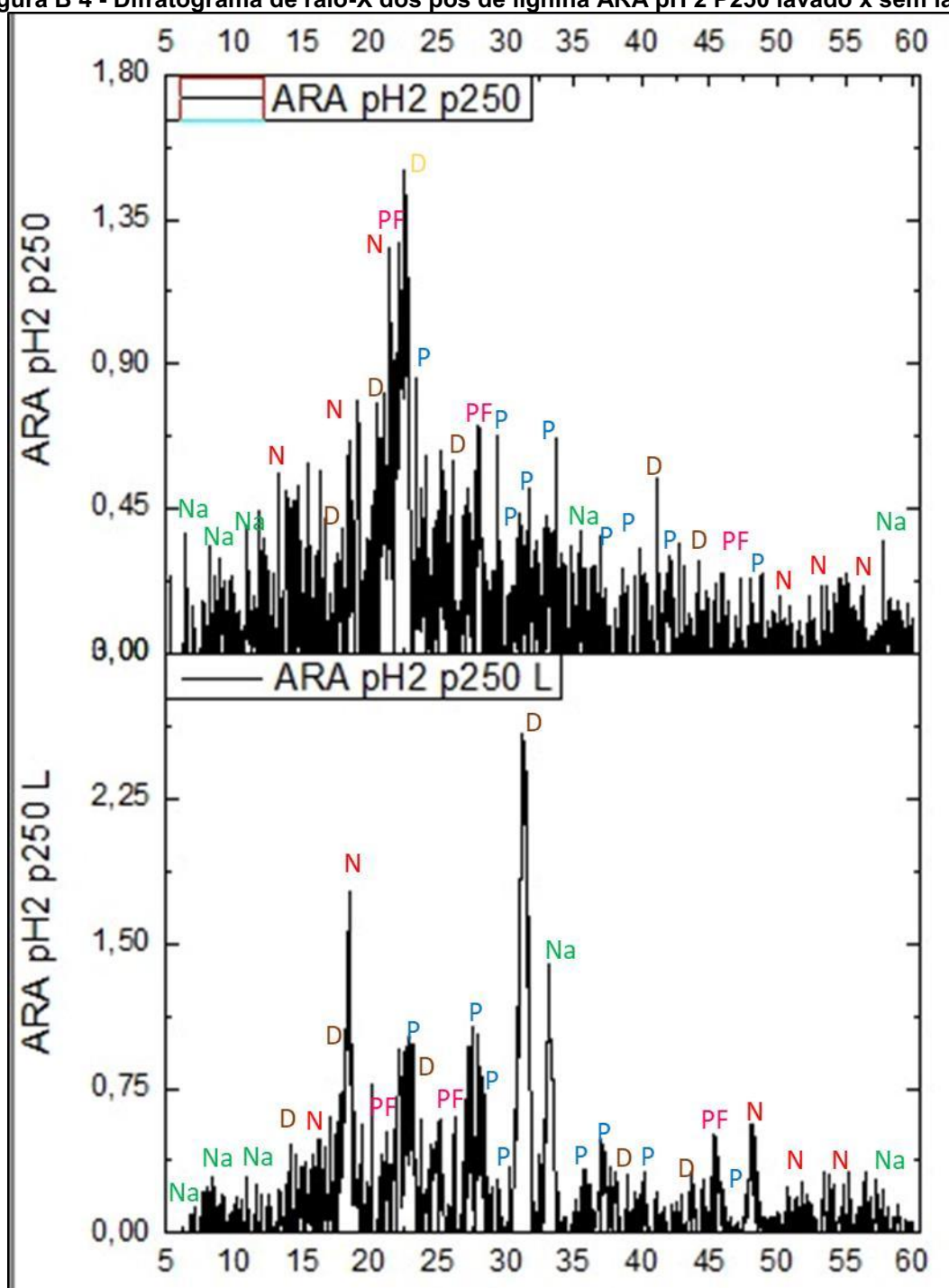
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura B 3 - Difratoograma de raio-X dos pós de lignina ARA pH 2 P80 lavado x sem lavar



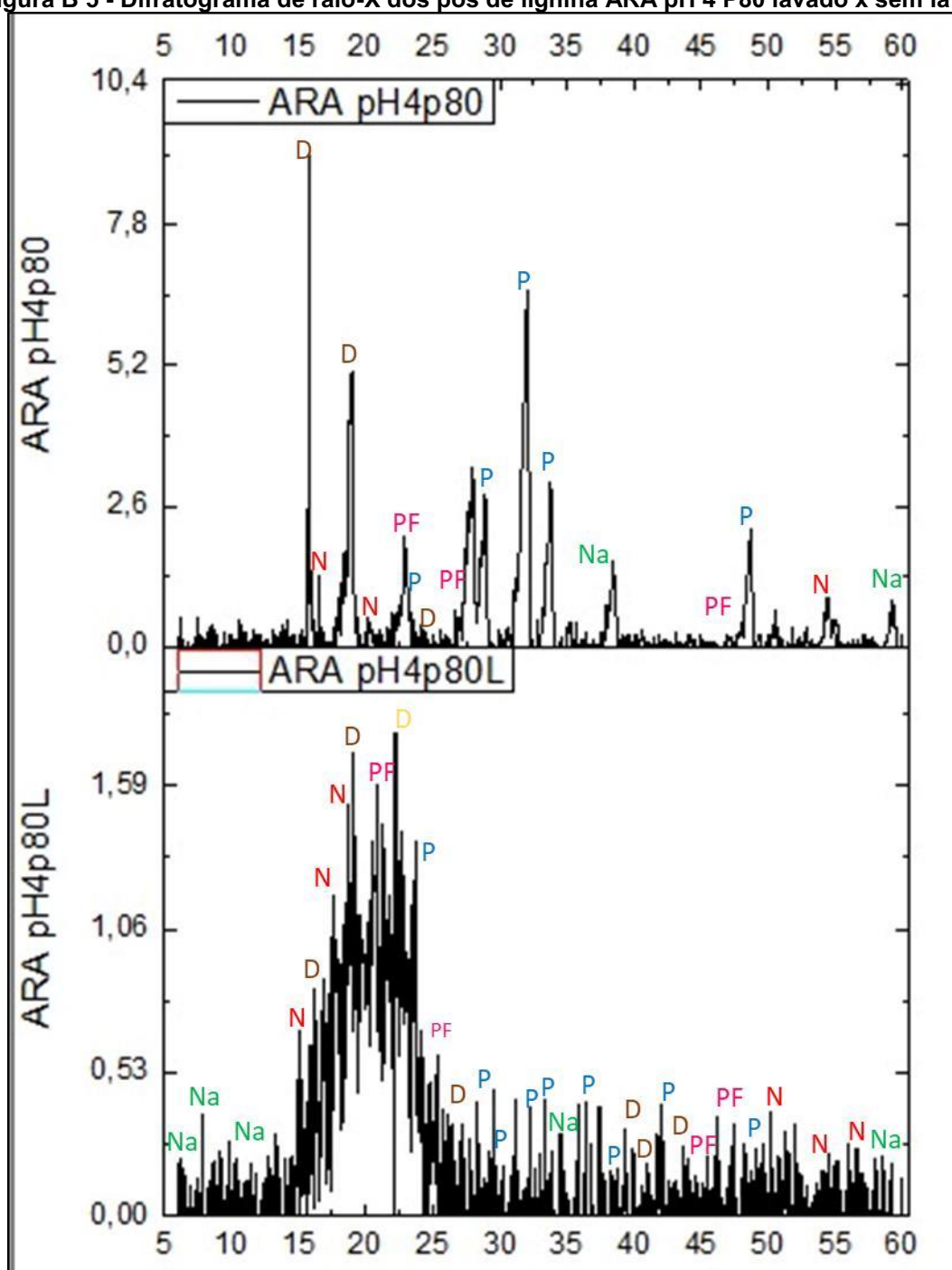
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura B 4 - Difratoograma de raio-X dos pós de lignina ARA pH 2 P250 lavado x sem lavar



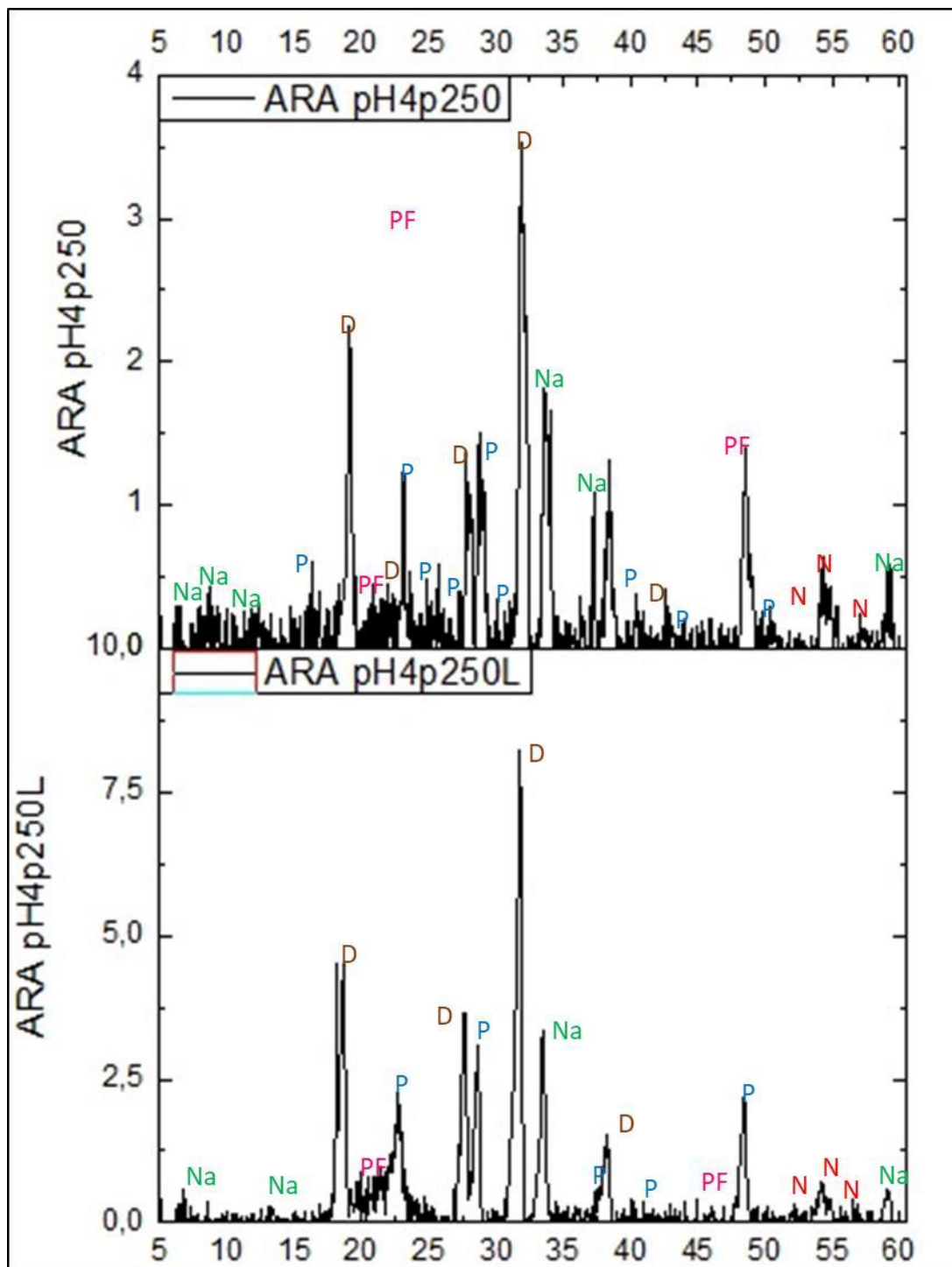
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura B 5 - Difratoograma de raio-X dos pós de lignina ARA pH 4 P80 lavado x sem lavar



Fonte: Autoria própria (2022)

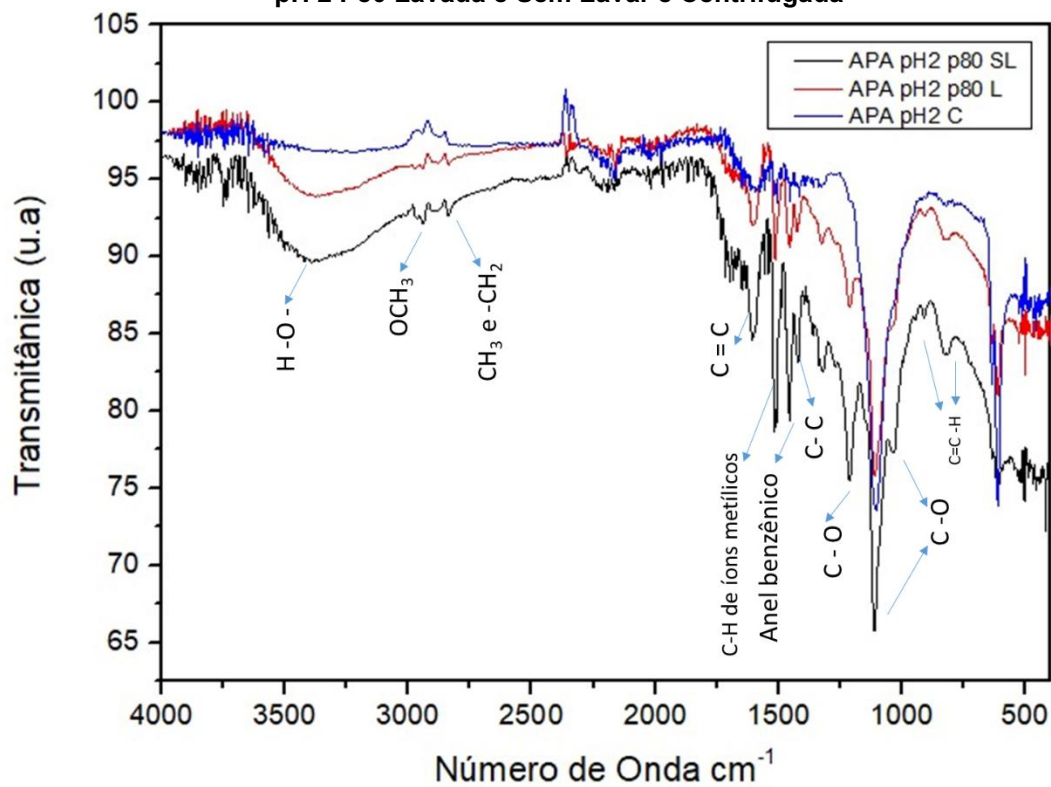
Figura B 6 - Difratoograma de raio-X dos pós de lignina ARA pH 4 P250 lavado x sem lavar



Fonte: Autoria própria (2022)

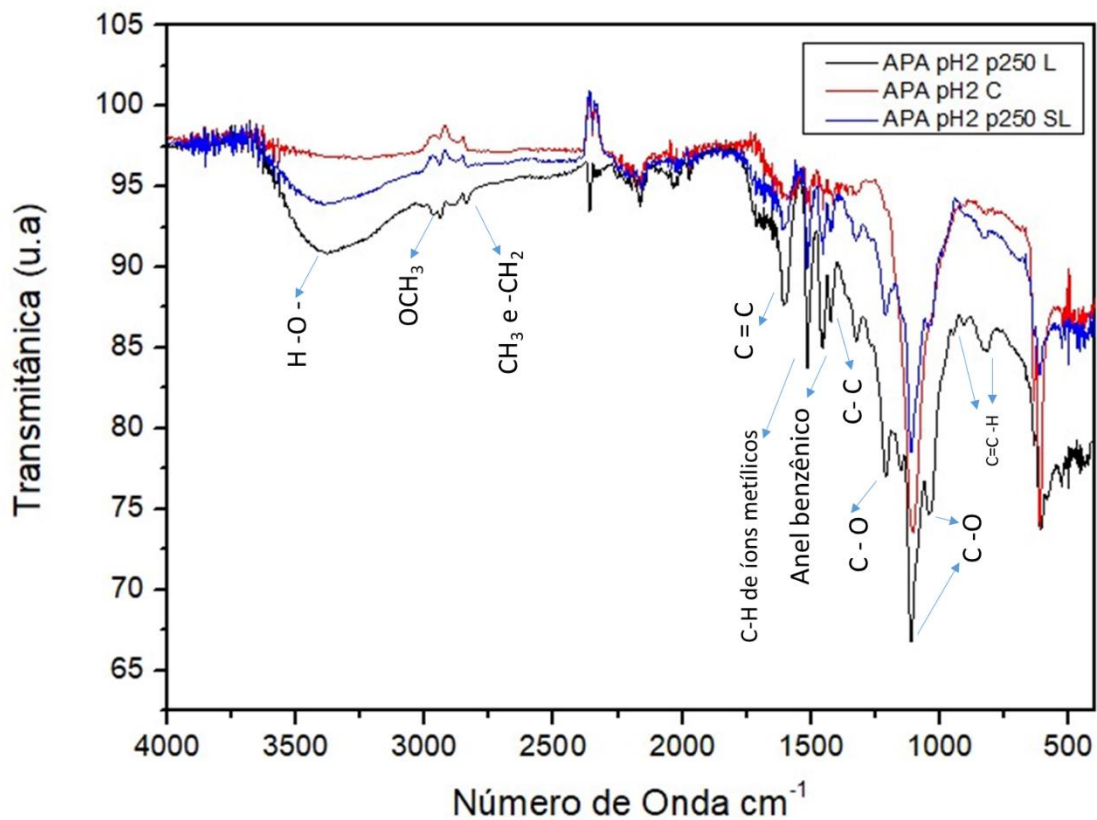
**APÊNDICE C - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM
TRANSFORMADA DE FOURIER**

Figura C 1 - Sobreposição de espectros de infravermelho em escala de absorbância para APA pH 2 P80 Lavada e Sem Lavar e Centrifugada



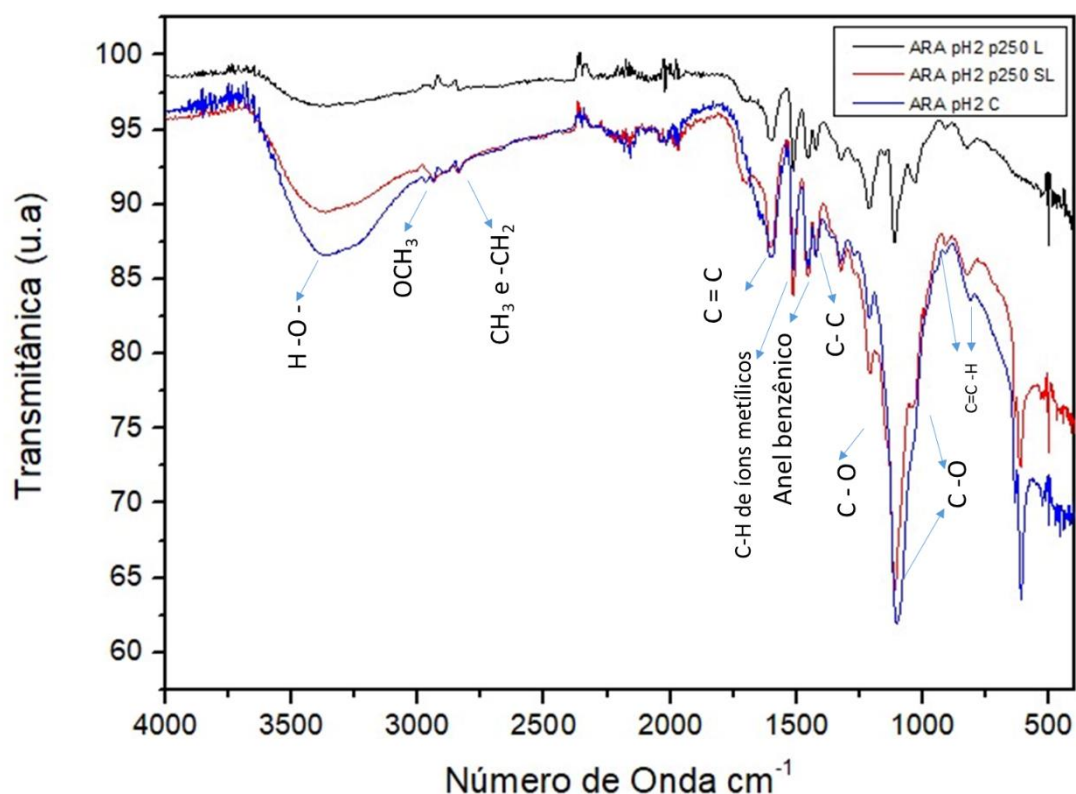
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura C 2 - Sobreposição de espectros de infravermelho em escala de absorbância para APA pH 2 P250 Lavada e Sem Lavar e Centrifugada



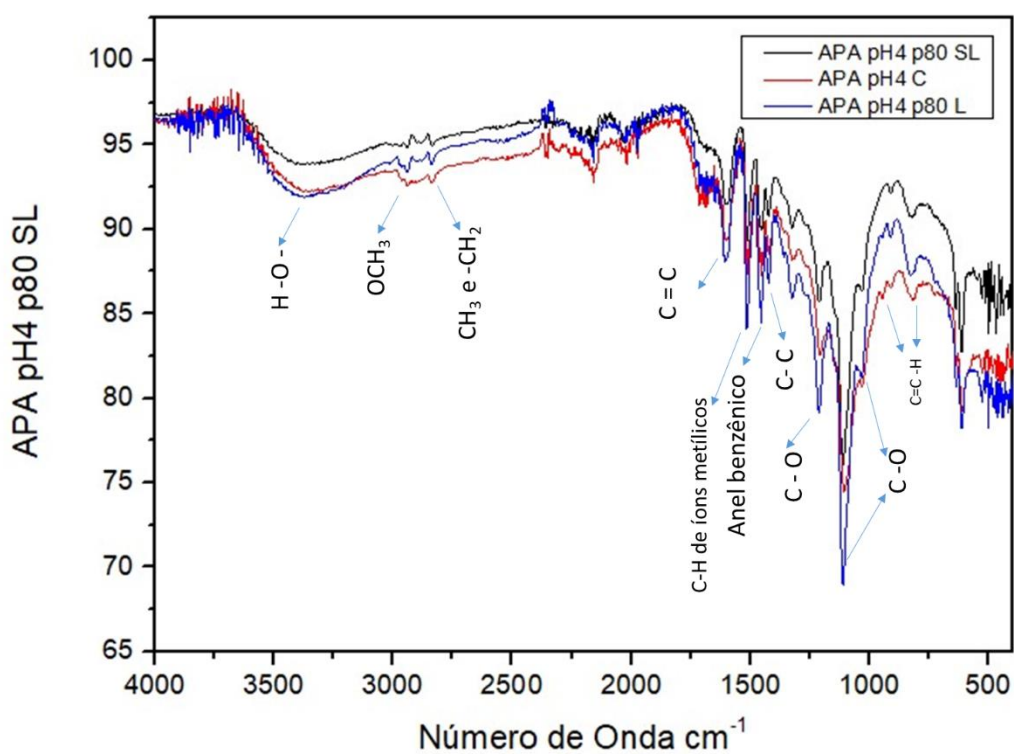
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura C 3 - Sobreposição de espectros de infravermelho em escala de absorbância para ARA pH 2 P250 Lavada e Sem Lavar e Centrifugada



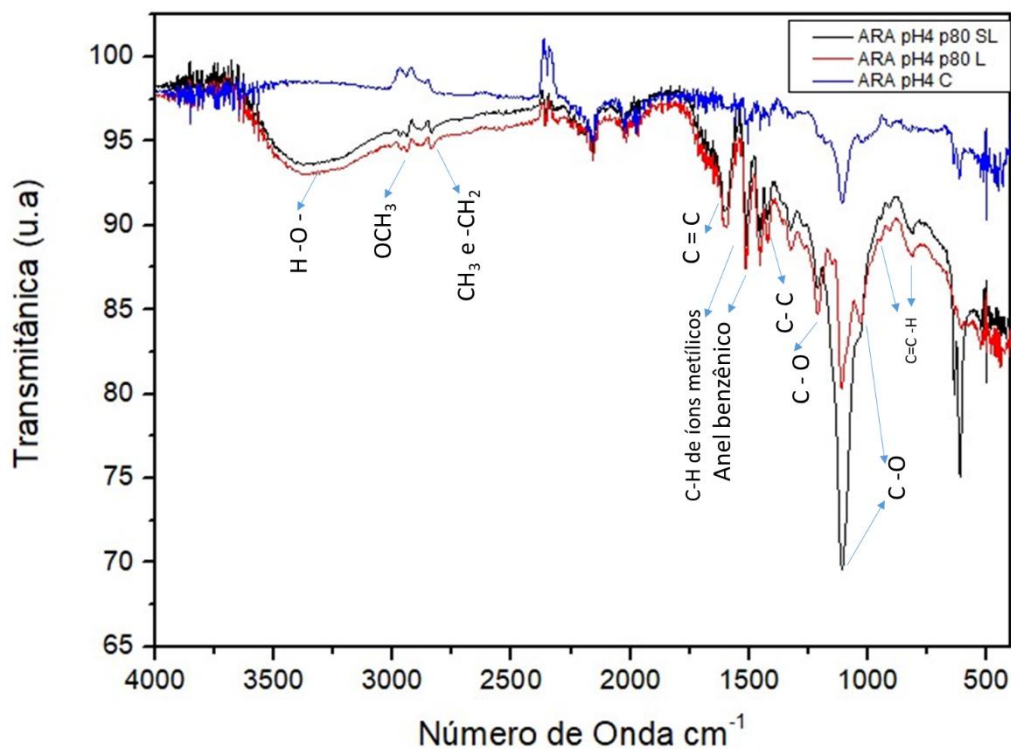
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura C 4 - Sobreposição de espectros de infravermelho em escala de absorbância para APA pH 4 P80 Lavada e Sem Lavar e Centrifugada



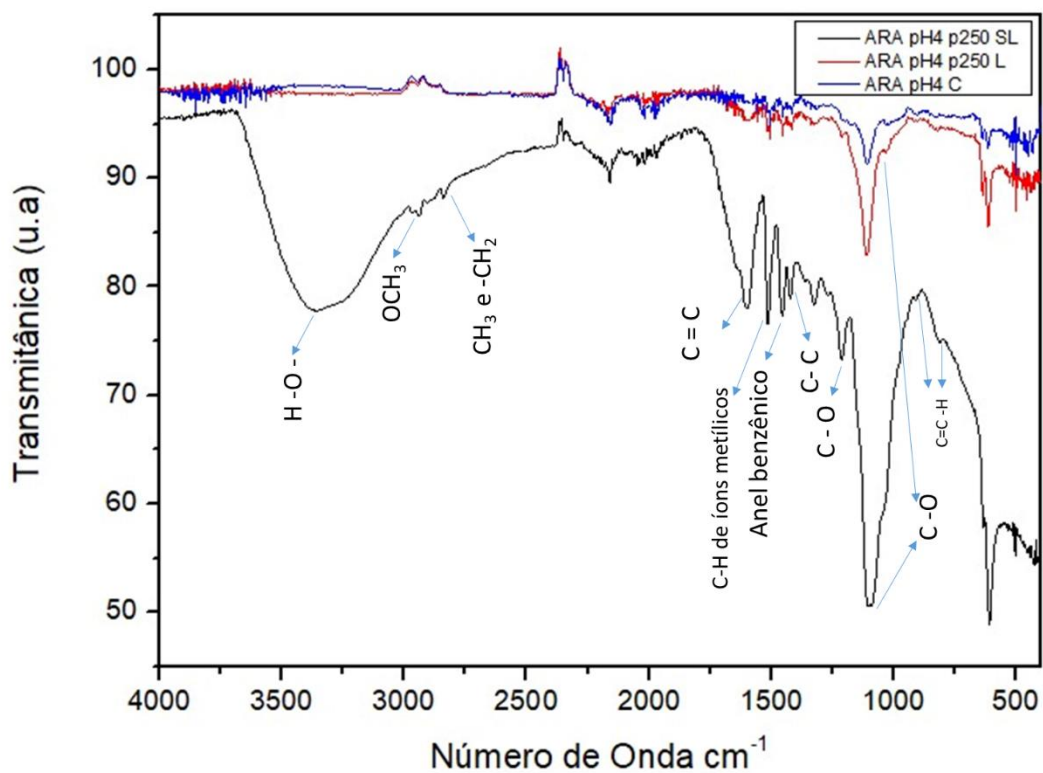
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura C 5 - Sobreposição de espectros de infravermelho em escala de absorvância para ARA pH 4 P80 Lavada e Sem Lavar e Centrifugada



Fonte: Autoria própria (2022)

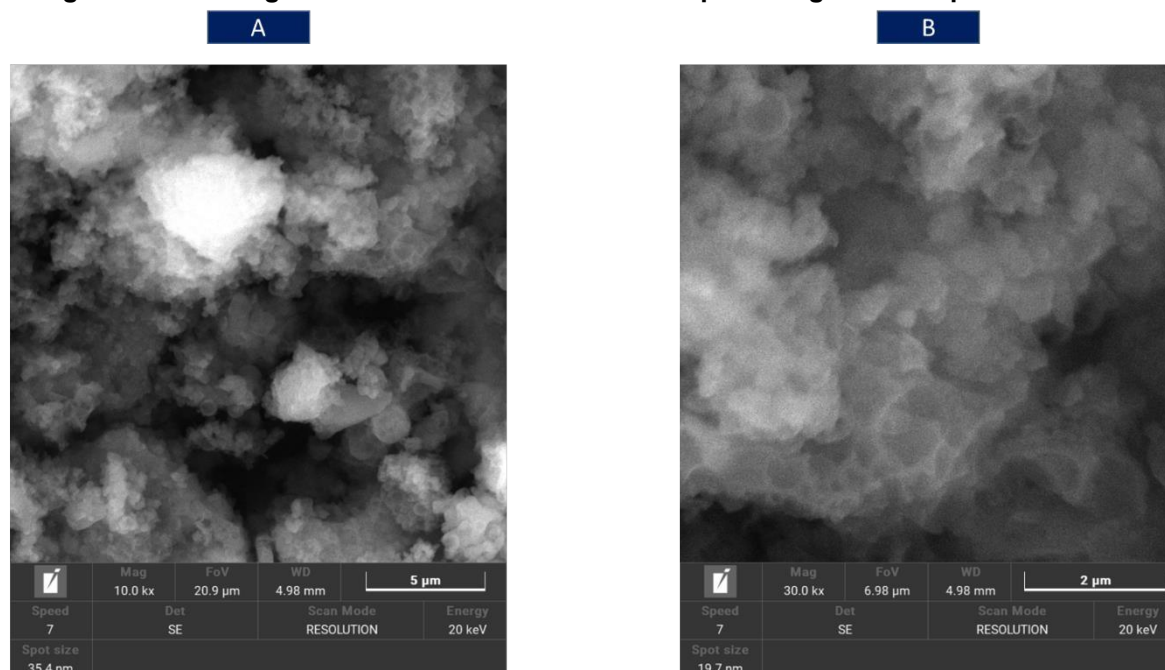
Figura C 6 - Sobreposição de espectros de infravermelho em escala de absorvância para ARA pH 4 P250 Lavada e Sem Lavar e Centrifugada



Fonte: Autoria própria (2022)

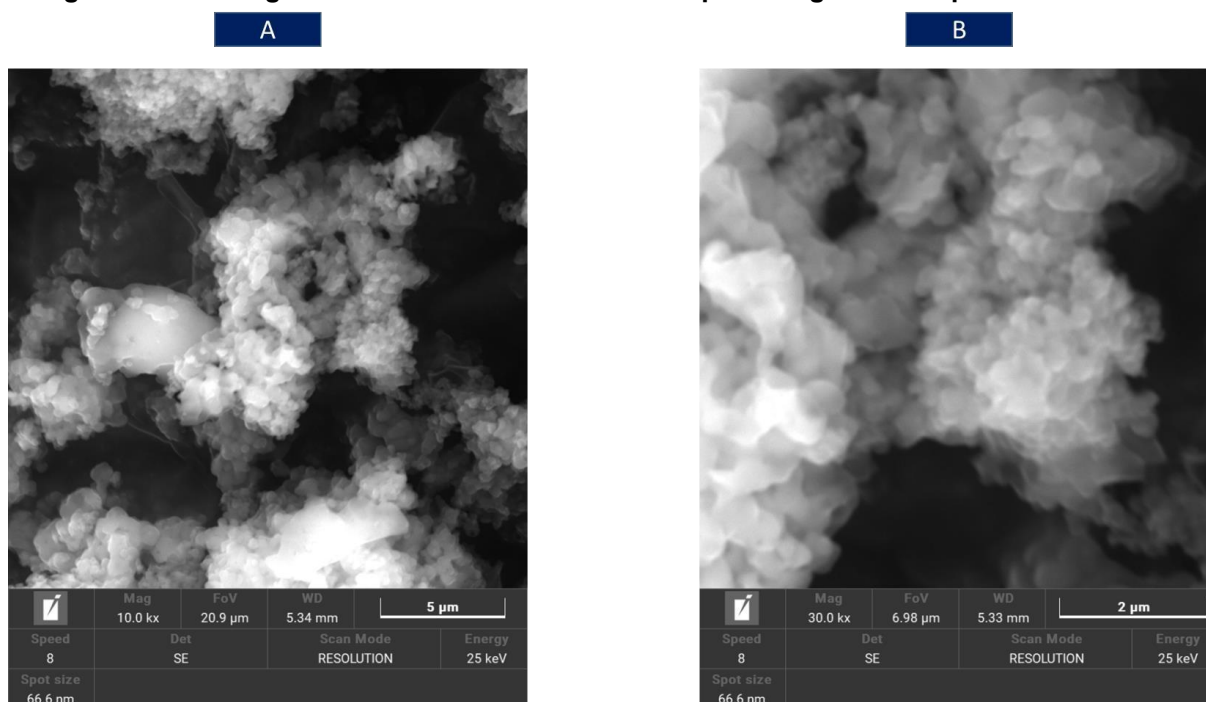
APÊNDICE D - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

Figura D 1 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina APA pH2 P80 lavado



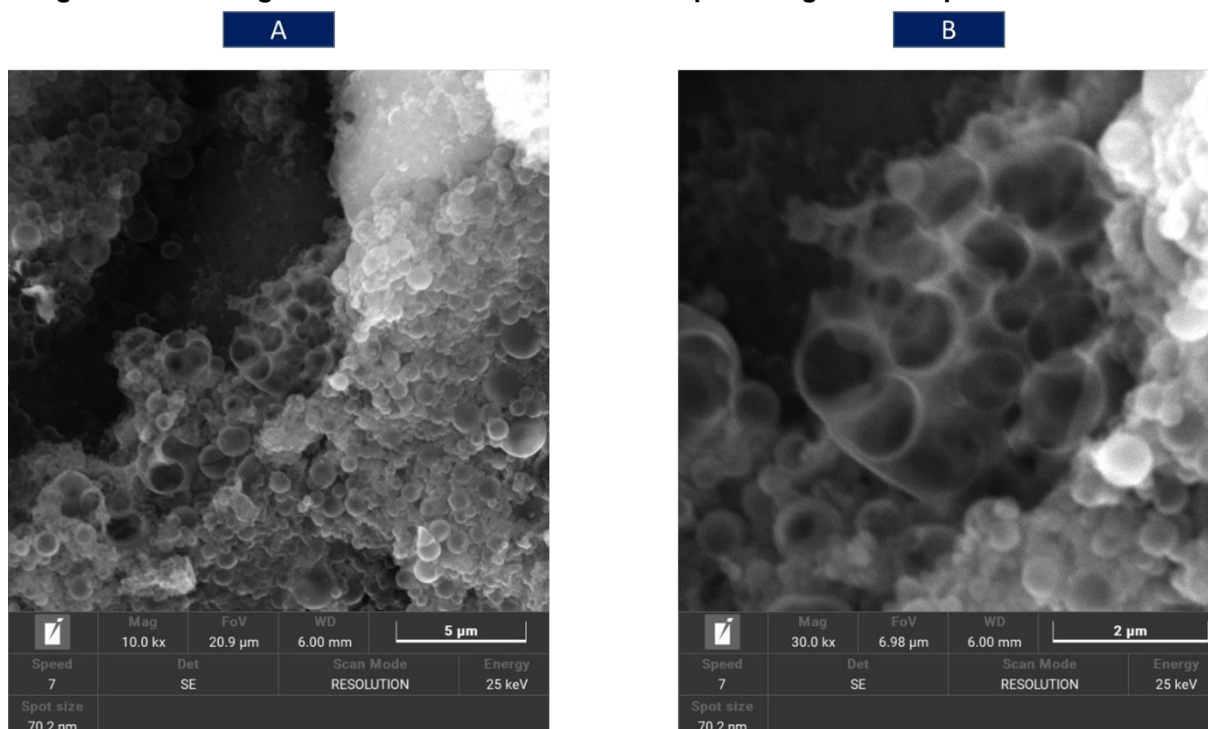
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura D 2 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina APA pH2 P80 sem lavar



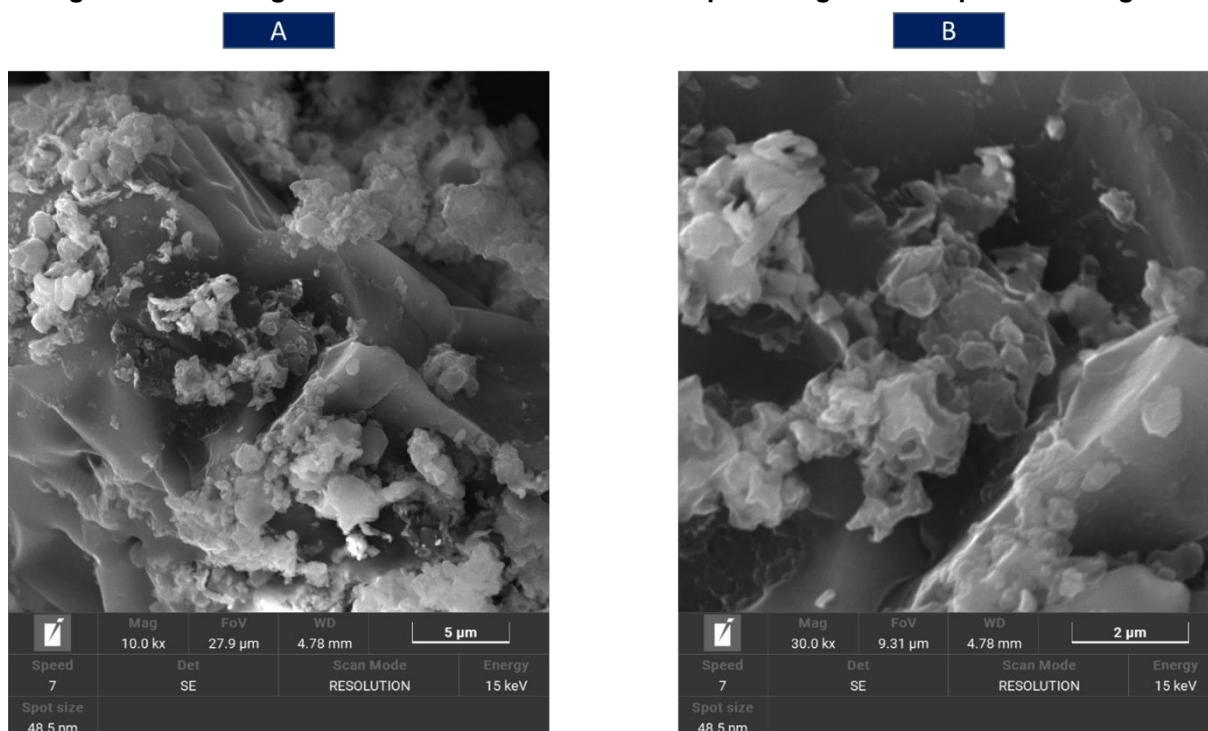
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura D 3 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina APA pH2 P250 sem lavar



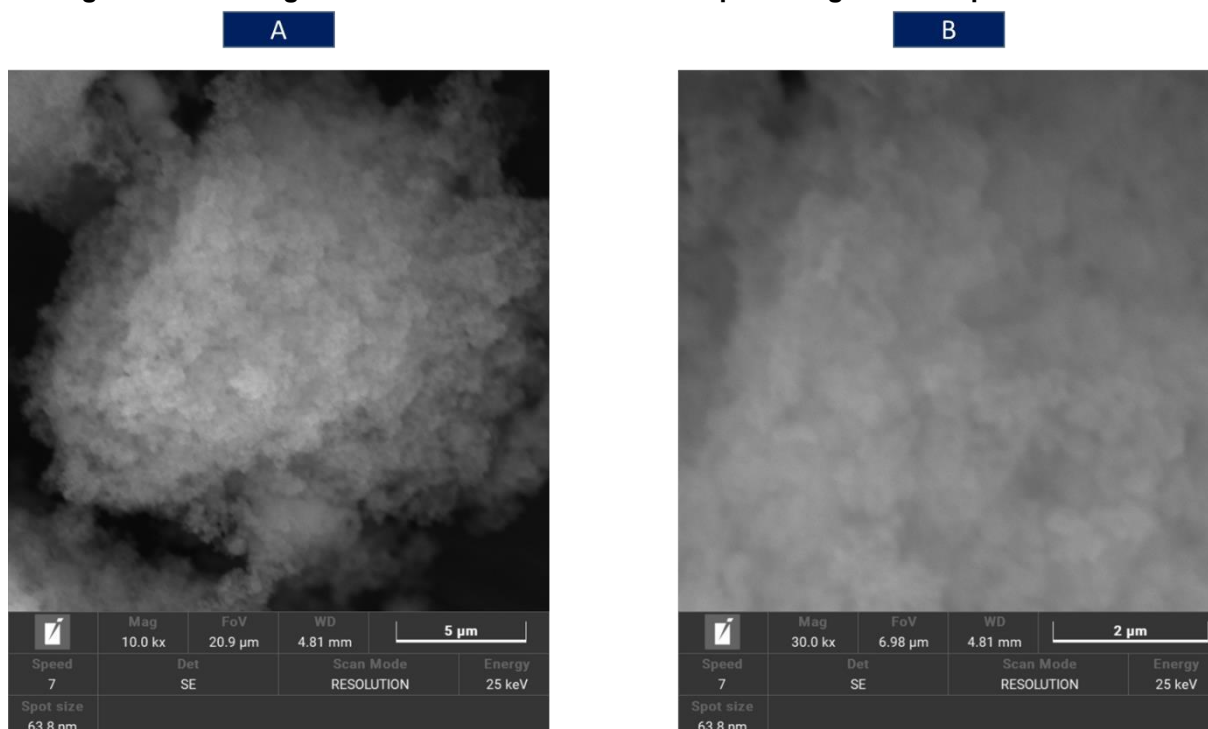
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura D 4 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina ARA pH2 Centrifugado



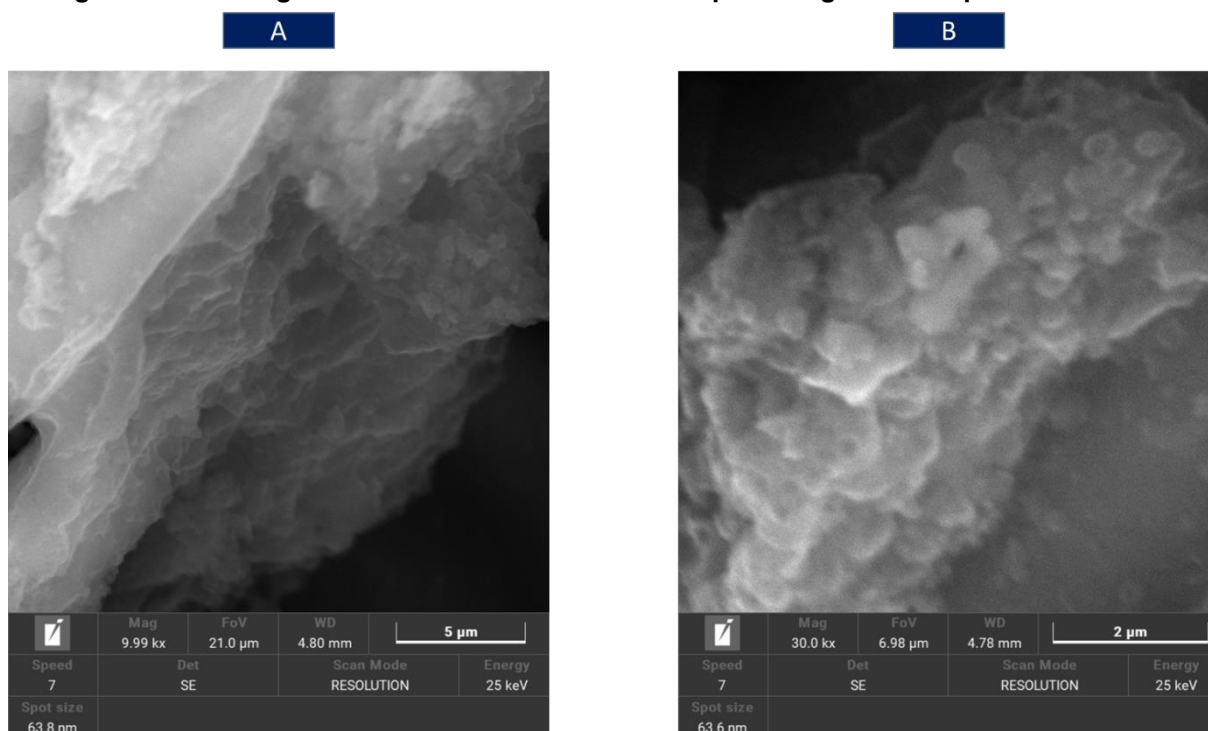
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura D 5 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina ARA pH2 P80 lavado



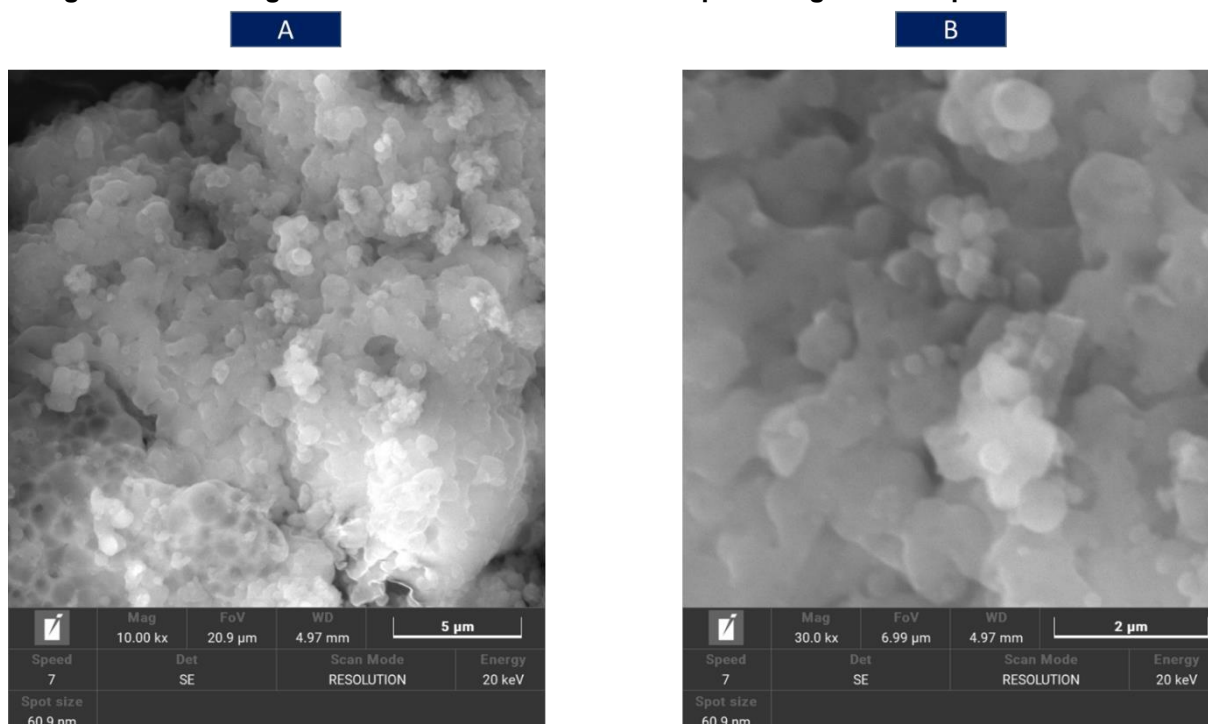
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura D 6 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina ARA pH2 P250 lavado



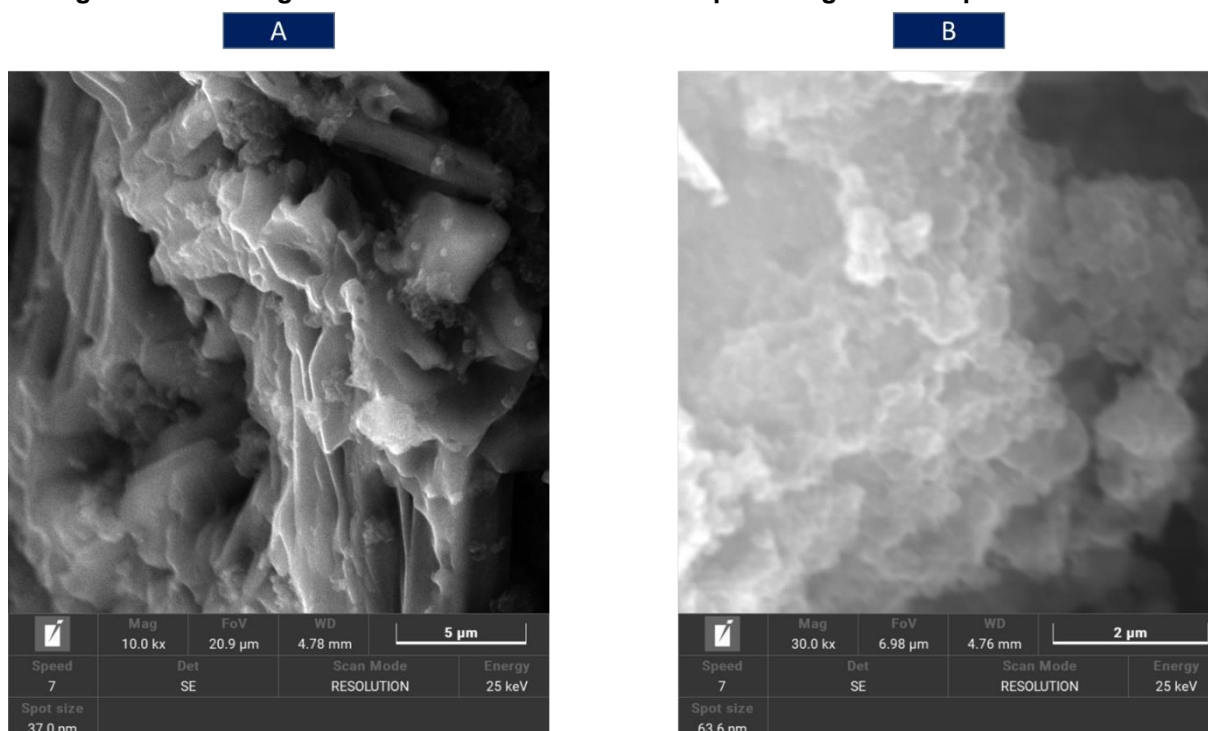
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura D 7 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina APA pH4 P80 sem lavar



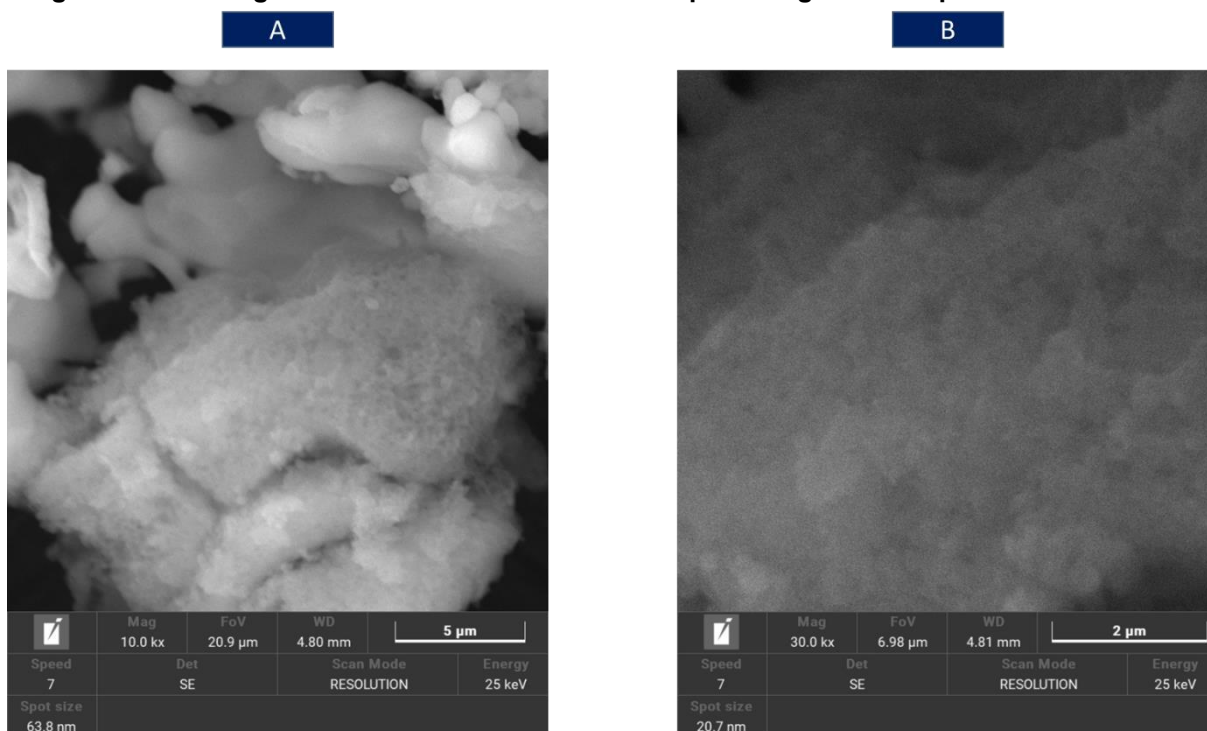
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura D 8 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina APA pH4 P250 lavado



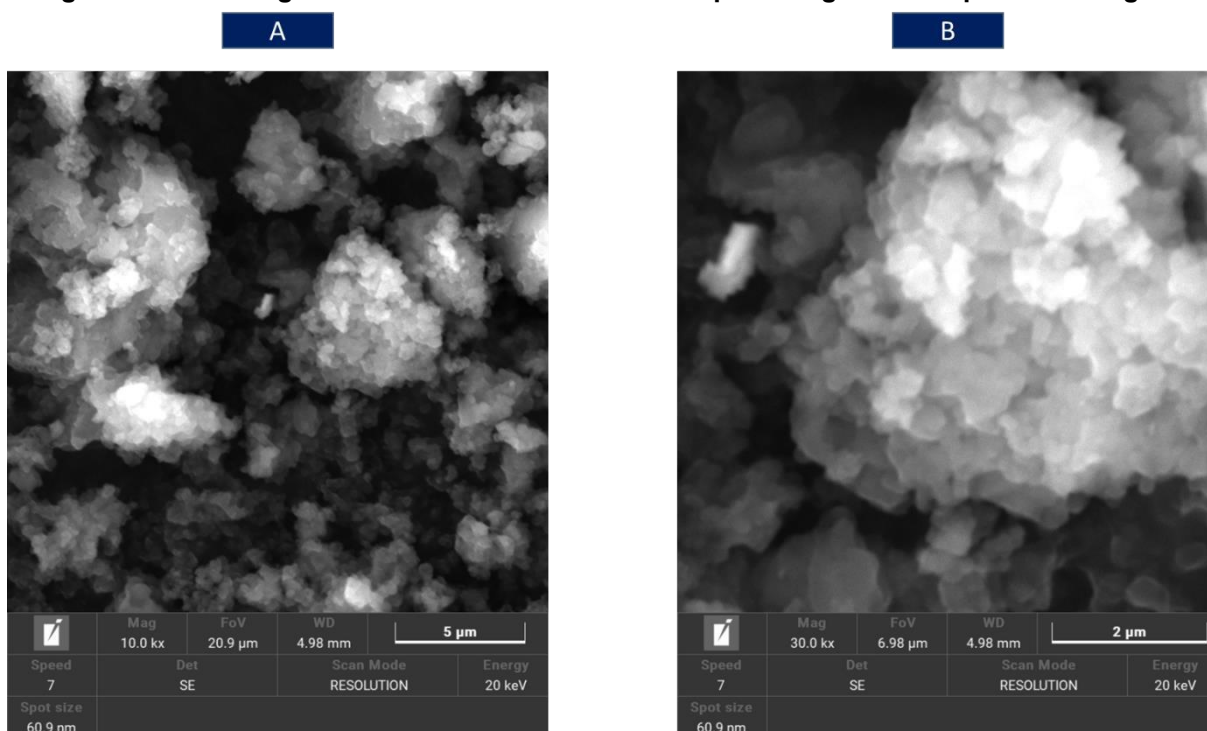
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura C 9 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina APA pH4 P250 sem lavar



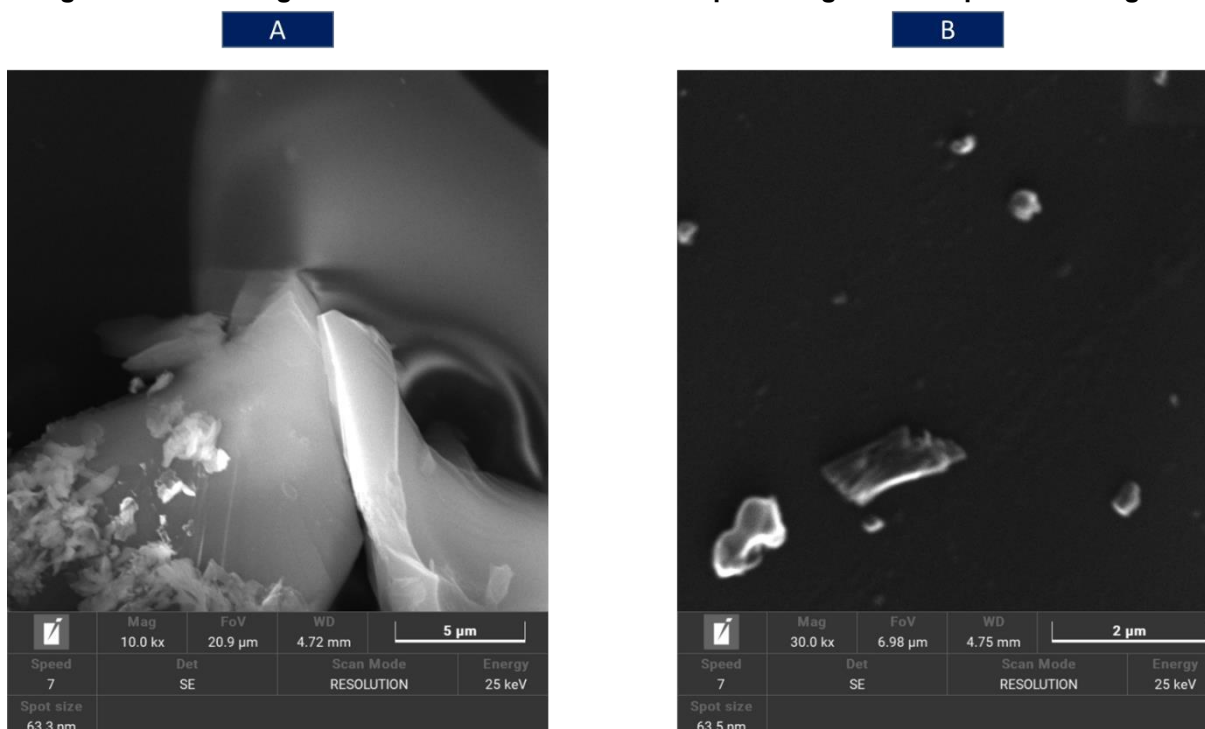
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura D 10 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina APA pH4 Centrifugado



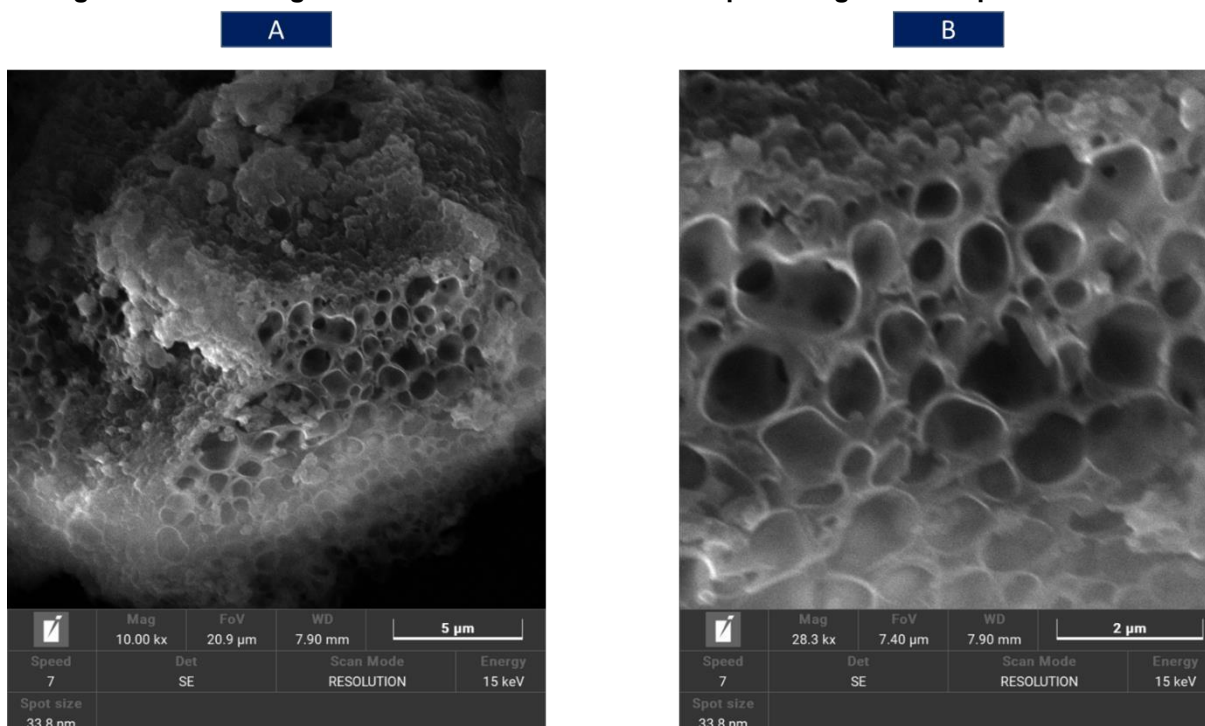
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura D 11 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina ARA pH4 Centrifugado



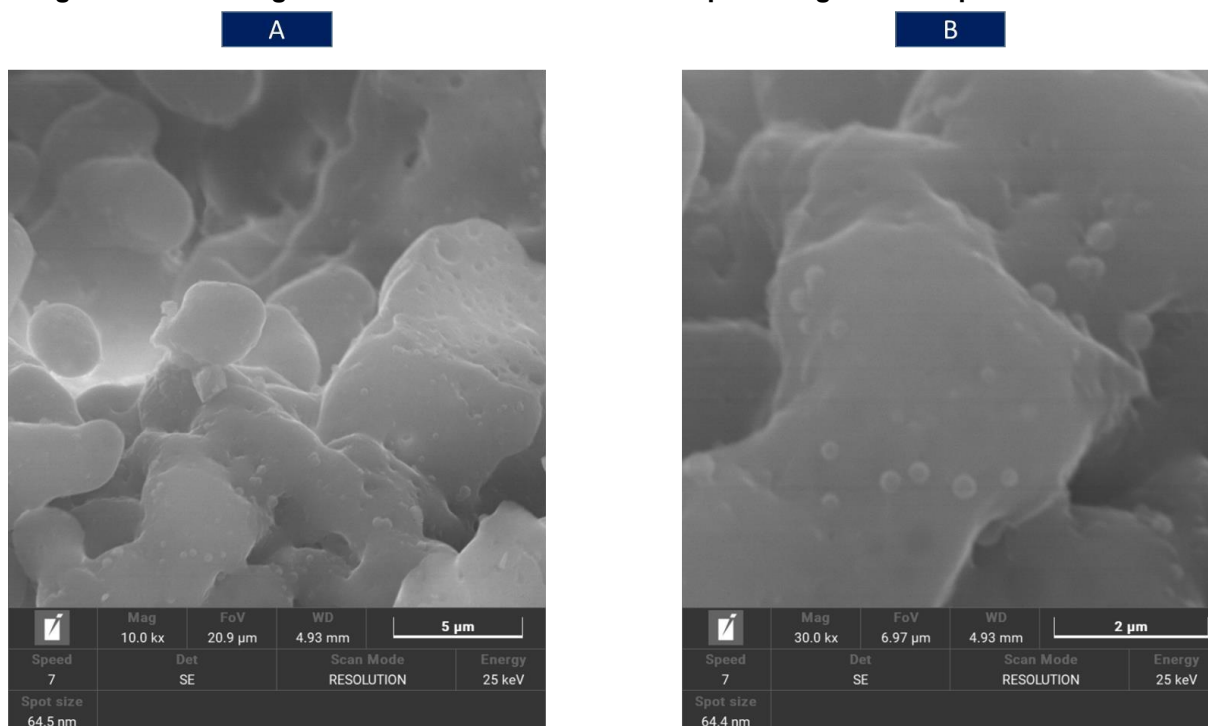
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura D 12 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina ARA pH4 P80 lavado



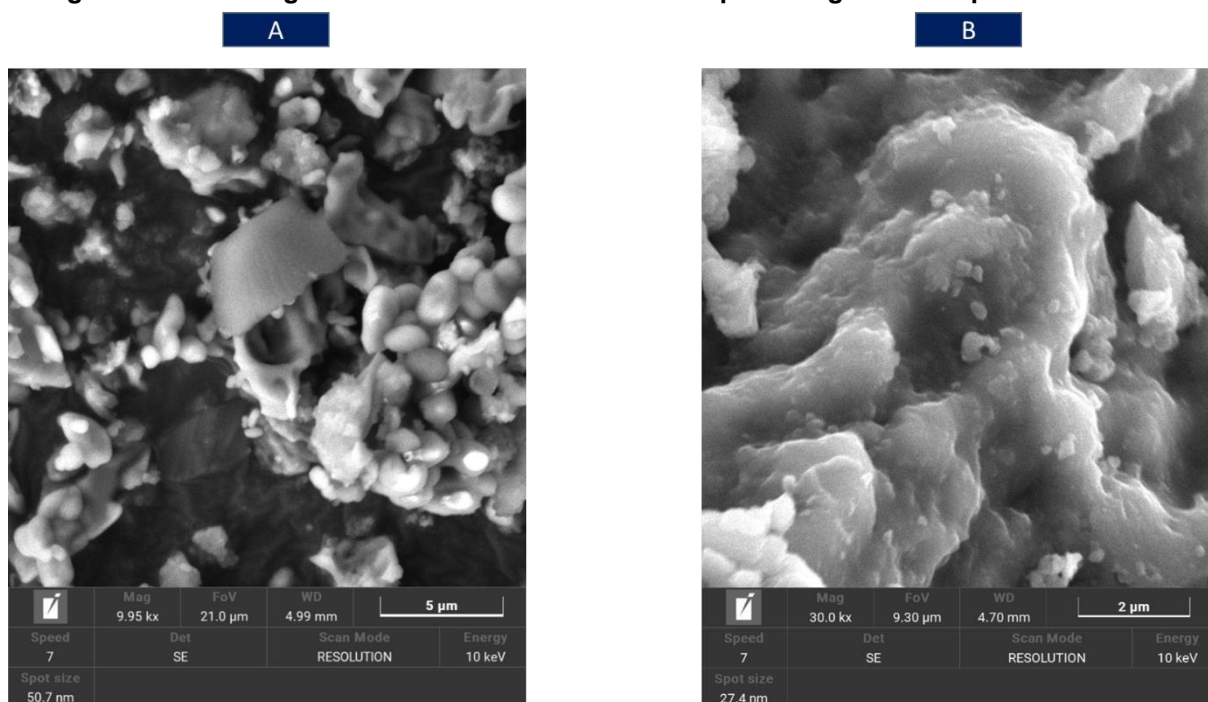
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura D 13 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina ARA pH4 P80 sem lavar



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura D 14 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de lignina ARA pH4 P250 lavado



Fonte: Autoria própria (2022)